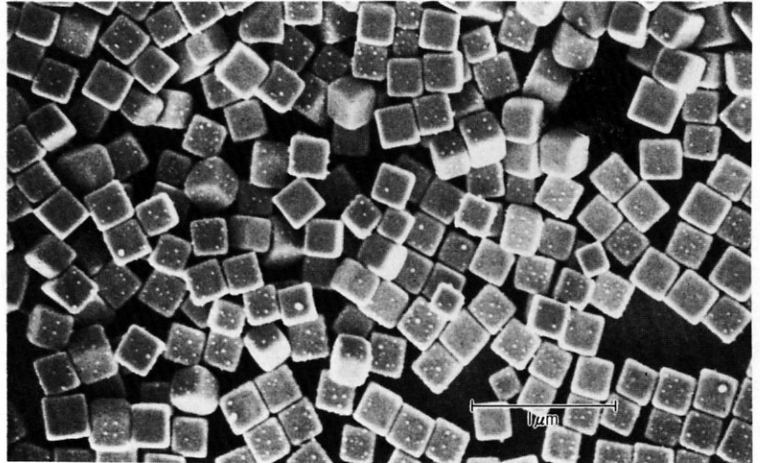


# 超硬調迅速処理技術

## Ultra-high Contrast Rapid Access Technology — Konica RST System —

萬戸秀利  
神 国夫  
感材生産本部  
第2開発センター



### Abstract:

The Konica RST system is a new development system which adopts Konica's technology of selective development and its newly developed ISG technology to achieve both the high contrast of lith development and the rapid processing and processing stability of rapid access development. The RST system is coming to dominate the field of photographic development. In this report, we give the background of the system's development, explain the technical theory of selective development and ISG technology, including observations concerning tetrazolium compounds, and, finally, outline the features of the system.

Manto, Hidetoshi

Jin, Kunio

Development Center Section No. 2

Photo Production Headquarters

# 1

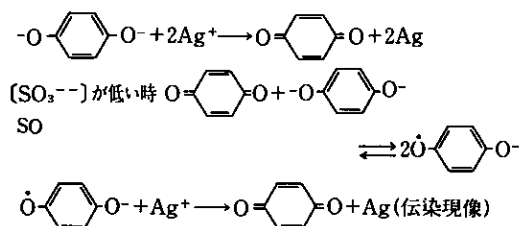
## はじめに

写真製版感材の現像処理には、長い間、リス現像液および一部の目的でラピッドアクセス現像液が使われてきた。リス現像液の場合、伝染現像という特有の現像効果によって超硬調な高品質画像が得られるが、反面、不安定であり、現像が遅いといった問題がある。一方、ラピッドアクセス現像液の場合も同様で、文字通り、迅速であり、また安定であるが、硬調な高品質画像が得られないという問題がある。

これに対して、今から、およそ12年前に伝染現像とは全く異なるが、伝染現像と同じくらい超硬調な画像が得られ、しかも、ラピッドアクセス現像と同じくらい迅速かつ安定であるという、全く新しい理想的な硬調化技術が当社で開発された。我々はこの技術を「選択現像」技術と名付けた。昭和57年に、我々は、この選択現像技術を抜き文字品質等の写真性能の向上が強く望まれていた明室感材へ応用し、高品質明室システム「サクラロイアルクリアライトシステム」を開発した。このシステムは、写真性能は無論のこと、処理スピードや処理安定性等で多くの顧客に受け入れられ、返しシステムの明室化に重要な役割を果たしてきたと考えられている。その後、昭和47年に提案された「サクラUPシステム」(UPとは、Uni Processingの略で、種々の感材が同一処理条件で処理できることを意味する)の開発思想を忠実に継承し、より使い易い現像システムへの拡充が試みられた。その結果、選択現像技術を撮影感材に拡大応用することによって、撮影感材と明室感材が一台の自動現像機、一種類の処理液、同一の処理条件で処理でき、かつ、最高品質が得られる「サクラロイアルトータルシステム」が昭和59年に開発された。更に、昭和62年に選択現像技術に新に開発されたISG技術を組み合わせることによって、「サクラロイアルトータルシステム」を発展拡張した「コニカRSTシステム」が開発され、現在に至っている。

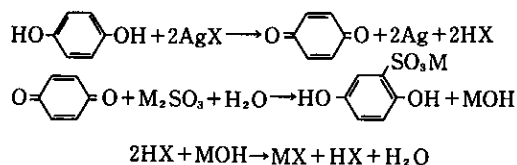
本稿では選択現像技術、ISG技術、テトラゾリウム化合物について解説するとともにコニカRSTシステムを紹介する。

リス現像液は、ヒドロキノンを経主薬に用い、通常の現像液に比べて遊離の亜硫酸イオン濃度が極端に低いアルカリ液であるという特徴がある。リス現像システムでは、極めて硬調な写真画像を得ることができる。この現像機構はいまだ明らかにされていないが、J.A.C. Yule(1945年)は、写真感光材料の露光部で現像が開始されると、ヒドロキノンはキノンに変化し、このキノンはヒドロキノンと反応して極めて高い還元力があるセミキノンを生成し、さらに、自己触媒的な連鎖反応によって多量のセミキノンが生成して伝染的に現像が進行すると考えている。この反応式は次のように示される。



このようにリス現像システムは、超硬調な画像を得るのに好適な現像システムであるが、ヒドロキノンは、ラピッドアクセス用現像液で用いられているフェニドンやメトールより現像スピードが遅く、酸化防止剤として作用する亜硫酸イオン濃度が極端に低いため空気酸化を受けやすく、更に、処理疲労を受けやすいという欠点がある。これらの欠点を改良するための提案は、長期間にわたり数多くなされた。例えば、現像スピードを早める方法として、現像液のpH値を高くすることや現像温度を上げることが有効であるが、空気酸化を更に促進するため好ましくない。また現像促進剤の利用も有効であるが、一般的にコントラストを低下させるため実用化はむずかしい。空気酸化を抑制する方法として、多くの酸化防止剤が提案されているが通常の現像液には遠く及ばないし、別の方法として、例えばサクラヒーローシステムのように、現像補充液を空気酸化疲労と処理疲労に分離し、かつ機器の力を借りる方法によるものでもコントロールトリップによる管理に頼らざるを得ないのが現状である。

ラピッドアクセスシステム：特別に設計されたラピッドアクセス用フィルムとラピッドアクセス用現像液を用いて写真画像を得る現像システムである。ラピッドアクセス用現像液は、ヒドロキノンに加えてフェニドンやメトールを現像主薬として用い、亜硫酸イオン濃度がリス現像液より極めて高いアルカリ液であるという特徴がある。ラピッドアクセスの現像反応は次のように進む、



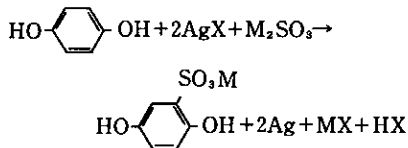
# 2

## 選択現像技術開発の背景

写真製版用に用いられているリス現像システムとラピッドアクセスシステムは、最も普及している現像システムであるが、更に新しい現像システムの開発が望まれていた。そこで、これら二つの現像システムの特徴を考察し、あるべき現像システム像を考えると次のようになる。

リス現像システム：特別に設計されたリスフィルムとリス現像液を用いて写真画像を得る現像システムである。

全体の反応は次のように示される。



すなわち、写真感光材料の露光部で現象が開始すると、ハイドロキノン<sup>1</sup>はキノンに変化し、このキノンは亜硫酸イオンと反応してハイドロキノンスルホネートを生成する。このようにラピッドアクセスシステムでは、リス現象システムのように多量のセミキノンを蓄積することが出来ないため、超硬調な写真画像が得られない。しかし、フェニドンをを用いているため現象スピードは早く、亜硫酸イオン濃度が高いため空気酸化を受けにくく、さらに、処理疲労の影響を受けにくいという利点がある。硬調な写真画像を得るための提案は、リス現象システムの改良と同様に数多いが、実用化の状況をみれば著しく有効な方法はなく、極めて難しい問題であると推定される。

以上のように、二つの現象システムは、素晴らしい利点と未解決で明確な欠点をもっている。それ故、各々の利点、すなわち、リス現象システムの超硬調性、ラピッドアクセスシステムの現象スピード、耐酸性及び耐処理疲労性を有し、更に、昭和47年に当社が提案した「UP」思想や環境適性等にも配慮した現象システムの商品化が望まれていた。このような現象システムの開発は、技術的に高い困難度を伴っていたが我々は全力をあげて技術開発に取り組んできた。

### 3

## 選択現象の硬調化技術

コニカ株式会社は、システム開発のシナリオに基づいて新しい現象システムの開発に取り組んできた。そして、極めて硬調な写真画像が得られる新規の画像形成方法の開発に成功した。

新規の画像形成方法は、テトラゾリウム塩を含有させた写真感光材料を露光し、現象主薬としてハイドロキノンとフェニドンをを用い、亜硫酸イオン濃度が高く、かつヘテロ環化合物を含有した現象液で現象すると超硬調な写真画像が得られるという画期的な現象システムであり、この画像形成方法を「選択現象」と命名した。

選択現象技術は、昭和50年に特許出願申請を<sup>2)</sup>しており、例えば、特開昭52-18317、同53-95628、同53-95629<sup>3)</sup>等で開示されており、更に多数の特許を出願申請している。国内では、日本印刷学会の第69回<sup>4)</sup>及び第77回<sup>5)</sup>の研究発表会、印刷雑誌(昭和58年5月号)、日本印刷学会誌論文集(昭和60年7月第24巻)で紹介した。

### 3.1 選択現象と他の現象システムの比較

選択現象を他の現象システムと比較すると表1のようになる。

表1 現象システムの構成比較

Table 1 Comparison of development systems

	選択現象	リス現象	ラピッドアクセス
写真感光材料	ハロゲン化銀 テトラゾリウム化合物	ハロゲン化銀 AgCl>50 モル% P. A. O.*	ハロゲン化銀 AgCl>50 モル%
現象剤	PQ型 高(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) R' Z C-R'	ハイドロキノン 低(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	PQ型 高(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

\*ポリアルキレンオキシサイド

写真感光材料として、用いられるハロゲン化銀は、選択現象では特別の制限はなく、他の現象システムでは、一般に塩化銀含有率が50モル%以上の微結晶が用いられている。硬調化剤としては、選択現象では種々のテトラゾリウム化合物を用い、リス現象では一般に種々のポリアルキレンオキシサイドが用いられ、ラピッドアクセスでは、特別に有効でかつ一般的な化合物はない。

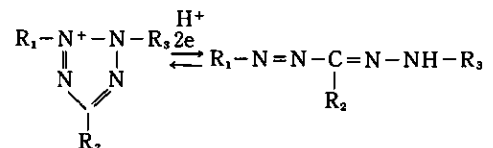
現象剤として、選択現象は、ラピッドアクセスと同様にPQ型の現象主薬と多量の亜硫酸イオンを含み、更に特別のヘテロ環化合物を含有している。リス現象は、ハイドロキノン単独の現象主薬と少量の亜硫酸イオンを含んでいる。

以上の比較から、選択現象は、カブリが少なくかつラピッドアクセス型で超硬調な写真画像が得られる可能性を有するシステムであることが推定できる。

### 3.2 選択現象の硬調化機構

#### 3.2.1 テトラゾリウム化合物の特性

テトラゾリウム化合物は、次のように反応することが知られている。



すなわち、テトラゾリウム塩は、還元されてホルマザン色素に変化し、ホルマザンは酸化されてテトラゾリウム塩になる。

一方、この化合物の酸化還元電位は、およそ-80mVであり、現象液の電位と近似し、ハロゲン化銀の電位より低い。これは、テトラゾリウム化合物が、ハロゲン化銀に対しては還元剤として、現象主薬に対しては酸化剤として作用する可能性を示唆している。それ故、硬調化の機構を考える場合、潜像の酸化や現象主薬との反応を考察することが重要であると考えられる。

### 3. 2. 2 硬調化機構 (仮説)

現像の活性化エネルギーを求める実験を行った。乳剤として、金-イオウ増感した微粒子塩臭化銀乳剤を用い、安定剤、増感色素、硬膜剤等を加え、更にテトラゾリウム化合物有りの乳剤には、2,3,5-トリフェニル-2H-テトラゾリウムクロライド(TTC)を $2 \times 10^{-3}$ モル/モルAgXを加えてフィルムを作製した。このフィルムに露光を与え、pH10.4で5-ニトロインダゾールを含有したPQ現像液で処理した。現像速度の尺度として、銀が15%現像されるのに必要な時間の逆数を取り、アレニウスプロットをして図1を得た。図1から、現像反応のみかけの活性化エネルギーは、TTC化合物有りの場合12Kcal/molであり、TTC化合物無しの場合15Kcal/molであった。

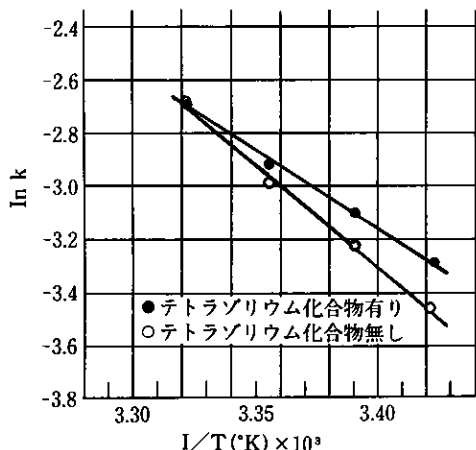


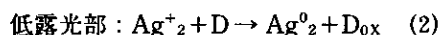
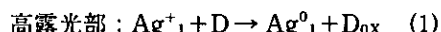
図1 現像の活性化エネルギー  
Fig.1 The activation energy of development.

次に潜像酸化の実験を行った。前記と同様の方法で調製したフィルムに露光を与えた後、 $5 \times 10^{-4}$ モル/lのTTC水溶液 (pH6.0)に2時間/20°C浸漬した後、PQ現像液で処理し、図2を得た。特性曲線(2)Bは、TTC水溶液に浸漬後、更にメタノールと水混合液に25分/20°C浸漬後にPQ現像して得た。図2から、TTCは、現像を抑制するが潜像を漂白していないことが推定される。

現像液にTTCを添加すると、現像主薬は消費される。また、現像液のpHは比較的低く、亜硫酸塩は高濃度であることから、リス現像のようにセミキノンが硬調化に関与している可能性は低いと推定した。

以上から、選択現像の硬調機構は、以下の通りであると推測した。

露光を与えた写真感光材料を現像処理すると



の反応を生じる。ここで $\text{Ag}^+$ と $\text{Ag}^+$ はハロゲン化銀であり、Dは現像主薬、 $\text{D}_{\text{ox}}$ は現像主薬の酸化物を示す。高露

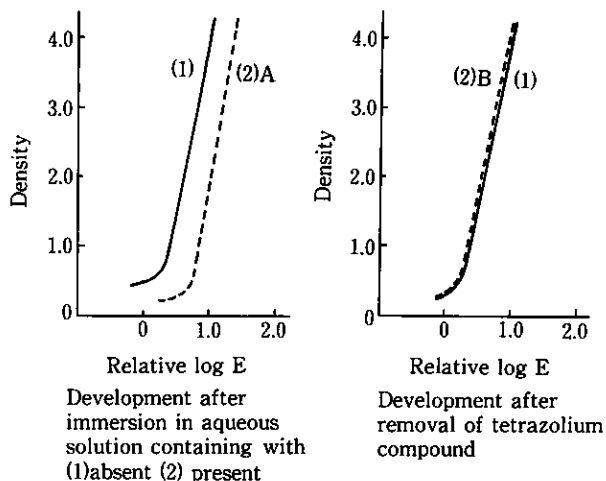


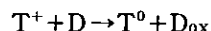
図2 テトラゾリウム化合物の潜像漂白テスト

Fig.2 Bleaching of latent image by tetrazolium compound.

光部の反応速度 $d\text{Ag}^0_1/dt$ は低露光部の反応速度 $d\text{Ag}^0_2/dt$ より速い。(1)式と(2)式の反応速度は、次のように示される。

$$d\text{Ag}^0_1/dt > d\text{Ag}^0_2/dt$$

テトラゾリウム化合物は、現像主薬を酸化してホルマザンになる。



ここで、(3)式の反応速度 $d\text{T}^0/dt$ が高露光部の反応速度より遅く、低露光部の反応速度より速ければ、

$$d\text{Ag}^0_1/dt > d\text{T}^0/dt > d\text{Ag}^0_2/dt$$

と示すことができ、高露光部の現像スピード低下はほとんどなく、低露光部の現像は選択的に抑制される。特性曲線で示せば図3のようになり、リス現像に匹敵する超硬調な写真画像が得られることになる。

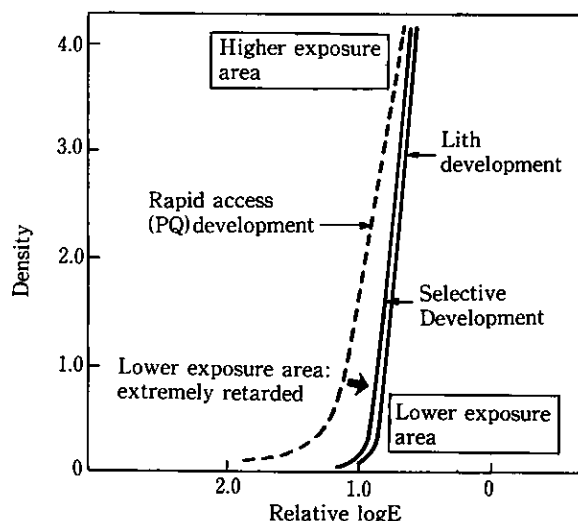


図3 選択現像の硬調化特性

Fig.3 High contrast characteristic of Selective Development.

### 3.3 テトラゾリウム化合物の置換基効果

選択現像の超硬調化は、テトラゾリウム化合物に依存している。現像機構の仮説によれば、化合物の種類によって作用効果は異なることになる。次にトリフェニルテトラゾリウム化合物の置換基効果を試験した二、三の結果を報告する。

写真乳剤として、平均粒径約 $0.25\mu\text{m}$ の塩臭化銀乳剤(塩化銀含有率65モル%)を金-イオン増感し、安定剤、増感色素、硬膜剤等を加え、更に $2 \times 10^{-3}$ モル/(モルAgX)のテトラゾリウム化合物を加えて試料を作製した。試料に露光を与えた後、亜硫酸塩0.3モル/l、5-ニトロインダゾール等を含有するpH 10.4のPQ現像液で処理した。テトラゾリウム化合物の種類と得られた結果を図4、図5、図6に示した。

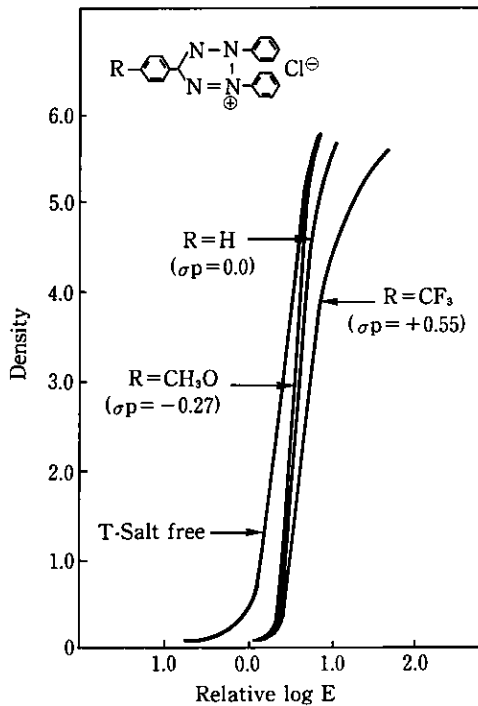


図4 テトラゾリウム化合物の置換基効果(1)  
Fig.4 Influence of substituents of tetrazolium compound (1)

図4は、テトラゾリウムクロライドの2-位及び3-位を無置換のフェニル基に固定し、5-位のフェニル基上のパラ位に置換基を導入した結果である。置換基の硬調化作用は、 $\text{CH}_3\text{O} > \text{H} > \text{CF}_3$ の順であり、置換基の種類は異なった作用効果を示した。ハメットの $\sigma_p$ 値からみると、電子吸引力より電子供与性の置換基が、より硬調化させている。

図5は、2-位及び3-位をメチルフェニル基に固定し、5-位のフェニル基上のパラ位に置換基を導入した結果である。置換基の硬調化作用は、 $\text{H} > \text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3 > \text{F}$ の順であり、ハメットの $\sigma_p$ 値と明確な相関性を持っているとは

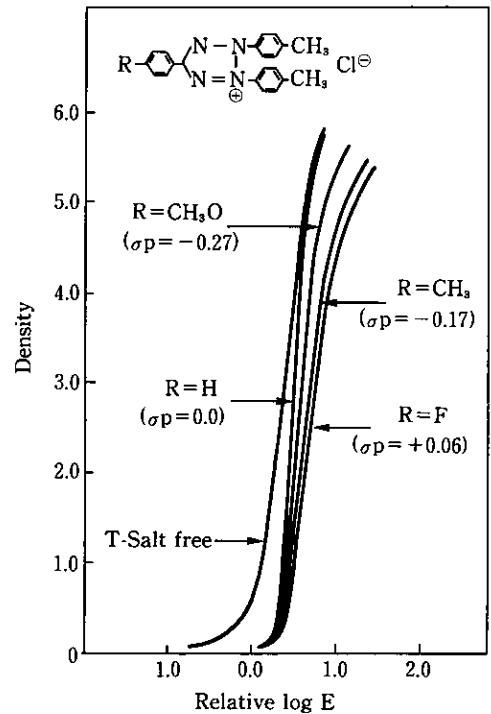


図5 テトラゾリウム化合物の置換基効果(2)  
Fig.5 Influence of substituents of tetrazolium compound (2)

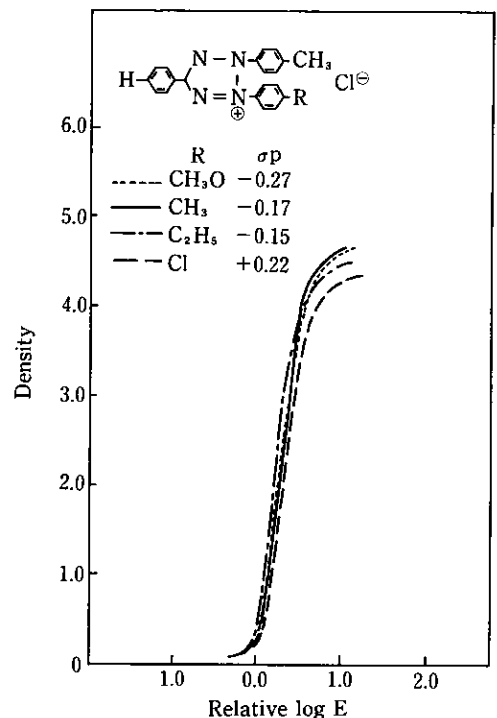


図6 テトラゾリウム化合物の置換基効果(3)  
Fig.6 Influence of substituents of tetrazolium compound (3)

いえない。

図6は、2-位をパラメチルフェニル基、5-位を無置換フェニル基に固定し、3-位のフェニル基上のパラ位に置

置換基を導入した結果である。置換基のハメット $\sigma$ 値と硬調化効果に明確な相関性があるとはいえないが、電子吸引性のC $\delta$ 基よりは電子供与性基の方が硬調化する傾向があるといえよう。

テトラゾリウム化合物の2-位、3-位及び5-位の置換基が写真特性の硬調性に与える影響をみてきたが、傾向として、電子吸引性基よりも電子供与性基のグループの中に、硬調作用を強く示す化合物があると推察されると同時にハメットの $\sigma$ 値だけで説明することは困難であった。

更に、前記と同様の方法で、テトラゾリウム化合物の2-位及び3-位のフェニル基のパラ位を対にして置換基を導入した結果を図7に示した。置換基の硬調化作用は、 $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3 > \text{H} > \text{isoC}_3\text{H}_7$ の順であり、ハメットの $\sigma$ 値での説明は困難であった。テトラゾリウム化合物による硬調化機構を考えるうえで、この化合物と現像主薬の反応速度が重要であるとの仮説に基づいて、図7で示された化合物を用いて分光光度法により反応速度を求めた。テトラゾリウム化合物は、現像主薬によって還元された可視部に吸収を持つ化合物が生成するので、500nmの吸光度を測定して得られた結果を図8に示した。テトラゾリウム化合物の還元される速度は、 $\text{isoC}_3\text{H}_7 > \text{H} > \text{CH}_3$ の順に遅くなった。置換基効果としてハメットの $\sigma$ 値からみると、イソプロピル基はメチル基に近い電子供与性基であるにもかかわらず還元速度は著しく速い。また、前記のように、硬調化作用は、 $\text{isoC}_3\text{H}_7 < \text{H} < \text{CH}_3$ の順に大きく

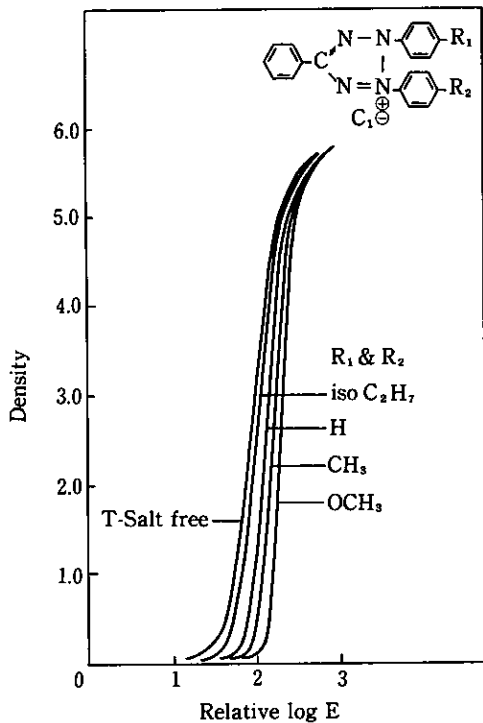


図7 テトラゾリウム化合物の置換基効果(4)  
Fig.7 Influence of substituents of tetrazolium compound (4)

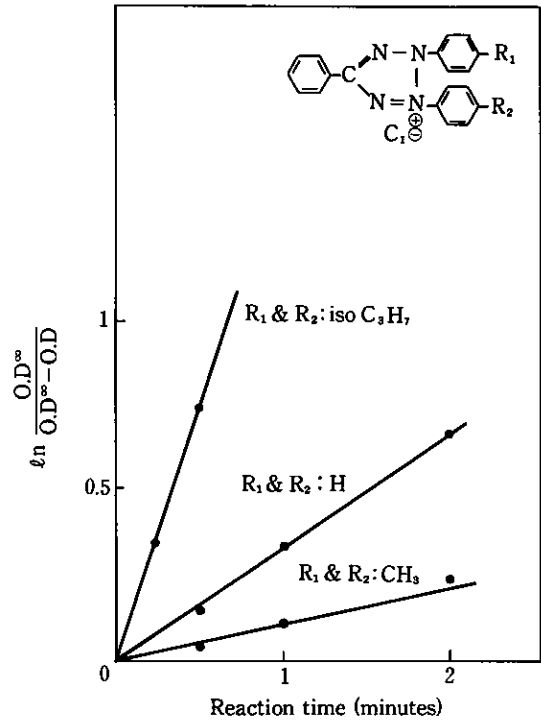


図8 現像液中におけるテトラゾリウム化合物の反応速度

Fig.8 Reaction of phenidone-hydroquinone with tetrazolium compounds at pH 10.4  
[phenidone] =  $3 \times 10^{-3}$  mol/l [hydroquinone] =  $1.4 \times 10^{-1}$  mol/l [tetrazolium compound] =  $3 \times 10^{-3}$  mol/l

なっており、現像主薬との反応速度と硬調化効果は相関している。

テトラゾリウム化合物と現像主薬の適切な反応速度に関する知見は不十分であるが、前記の結果は、硬調化作用を最大にする適切な速度があることを示唆していると推察できる。そして、テトラゾリウム化合物に関するこれまでの知見は、今後の進歩の可能性を高いものにしたと考えられる。

## 4

### コニカRSTシステムを達成した技術

#### 4.1 撮影感材の技術

コニカRSTシステムは、前記選択現像技術に新に開発されたISG技術 (Auto-Initiated Sensitizing Grain Technology)を組合せることによって達成された。ISG技術とは、次に挙げる技術のハイブリッド技術である。

(1) 硬調増感、分光増感に最適の単分散ハロゲン化銀粒子技術：既に述べたように、テトラゾリウム塩の種類によって現像抑制の程度が大きく変る。その程度は、使用されるハロゲン化銀粒子によって変る。この点に着目してハロゲン化銀粒子の表面近傍の微細構造、組成、表面/

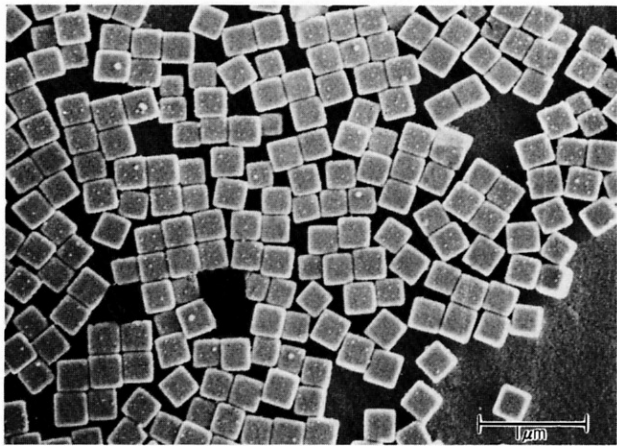


図9 ハロゲン化銀粒子(RHG)の電子顕微鏡写真15,000倍  
Fig.9 Electromicrograph of silver halide grains. (RHG) × 1,500

内部感度のバランス、粒子内部構造などを検討し、現像抑制の少ない、しかも分光増感効率の高い単分散、cubic ハロゲン化銀粒子を開発した(図9参照)

(2) 現像抑制が少なく超硬調効果を発揮するよう設計されたテトラゾリウム化合物技術: 前述のようにテトラゾリウム化合物の種類によって、現像抑制効果および硬調化効果は大きく変る。有機電子論的観点、反応速度論的観点、酸化還元電位などの観点により検討し最適設計されたテトラゾリウム化合物を開発した。

(3) テトラゾリウム化合物の硬調化助剤の使用技術: 前述の選択現像機構によると、現像途中でテトラゾリウム化合物がフィルム層より現像液中へ拡散してしまうと硬調化効果が弱くなってしまふ。この点に着目してテトラゾリウム化合物の拡散を制御し、現像抑制が小さく、硬調化効果を強化した硬調化助剤の使用技術を開発した。選択現像とISG技術の関係を概念的に図10に示す。

#### 4.2 新明室感材の技術

従来、長波光で露光する場合、ピンホール、貼込み跡が、短波光で露光する場合に比較して少なくなることが知られていた。しかしながら、明室感材ゆえに(セーフライト性のために)、長波光を利用することは困難であった。このジレンマを解決したものが新明室感材である。

(1) 超微粒子ハロゲン化銀及び増感技術: 約 $0.08\mu\text{m}$ の塩臭化銀粒子及び増感技術により、高感度にもかかわらずセーフライト性を維持することを可能にした。

(2) 長波光有効利用技術: 新明室感材の分光感度とプリンターの発光分布の関係を最適設計し、それに適した特殊フィルターを探索し長波光を有効利用できるようにした。その概略を図11に示す。

上記(1)(2)の技術に光散乱コントロール技術などを組合せ、選択現像技術を適用し、抜き文字品質を劣化させることなくピンホール、貼り跡を大幅に改良した。その様

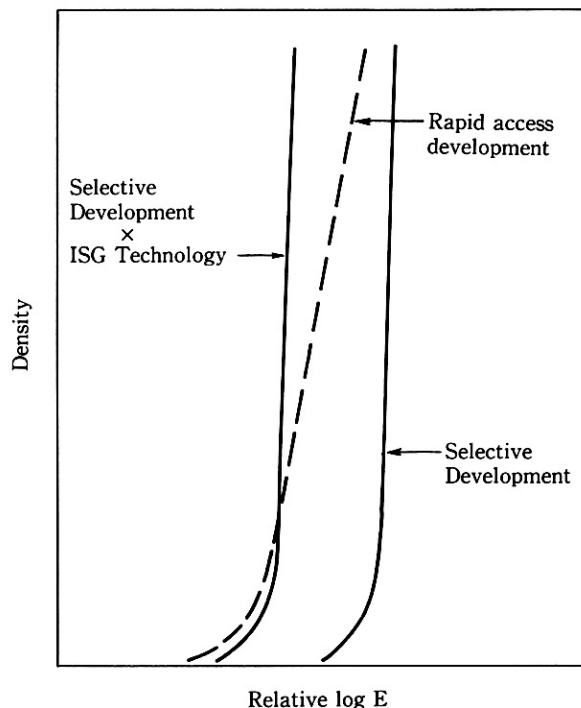


図10 ISG技術  
Fig.10 ISG Technology

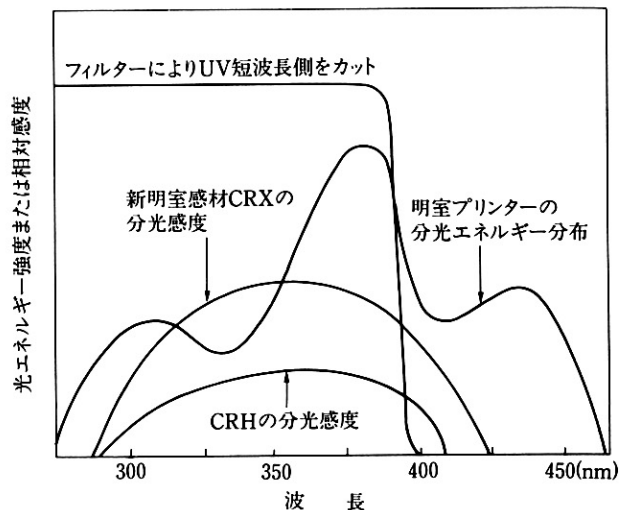


図11 新明室感材の分光感度とプリンターの発光分布

Fig.11 Spectral sensitivity of new daylight film and emission spectrum of printer

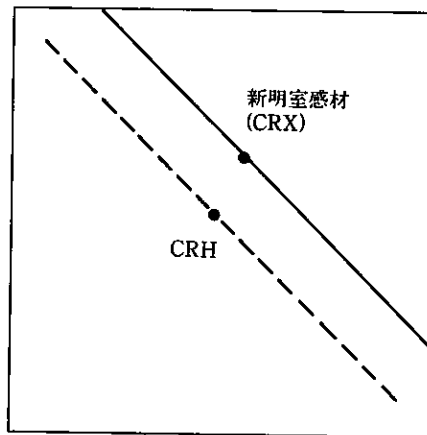
子を図12に示す。

## 5 コニカRSTシステムの概要

### 5.1 システム開発の基本思想

昭和47年にUPシステムを提案して以来、リス現像システムの品質向上、安定性および環境への配慮等によりシステムを拡張し、昭和57年には画期的な選択現像技術を応用したロイヤル明室システムを開発し、更に、昭和59年に撮影フィルムを同一条件で処理可能にしたロイヤルトータルシステムを開発した。このシステムは、高品質、高安定性、迅速処理性および環境適性等は無論のこと、UPシステムの一貫した思想のもとに設計されたものである。RSTシステムは、このロイヤルトータルシステムの開発思想を引き継ぎ、その「使いやすさ」をさらに一段と高めたものである。

良  
↑  
ピンホール・貼り跡



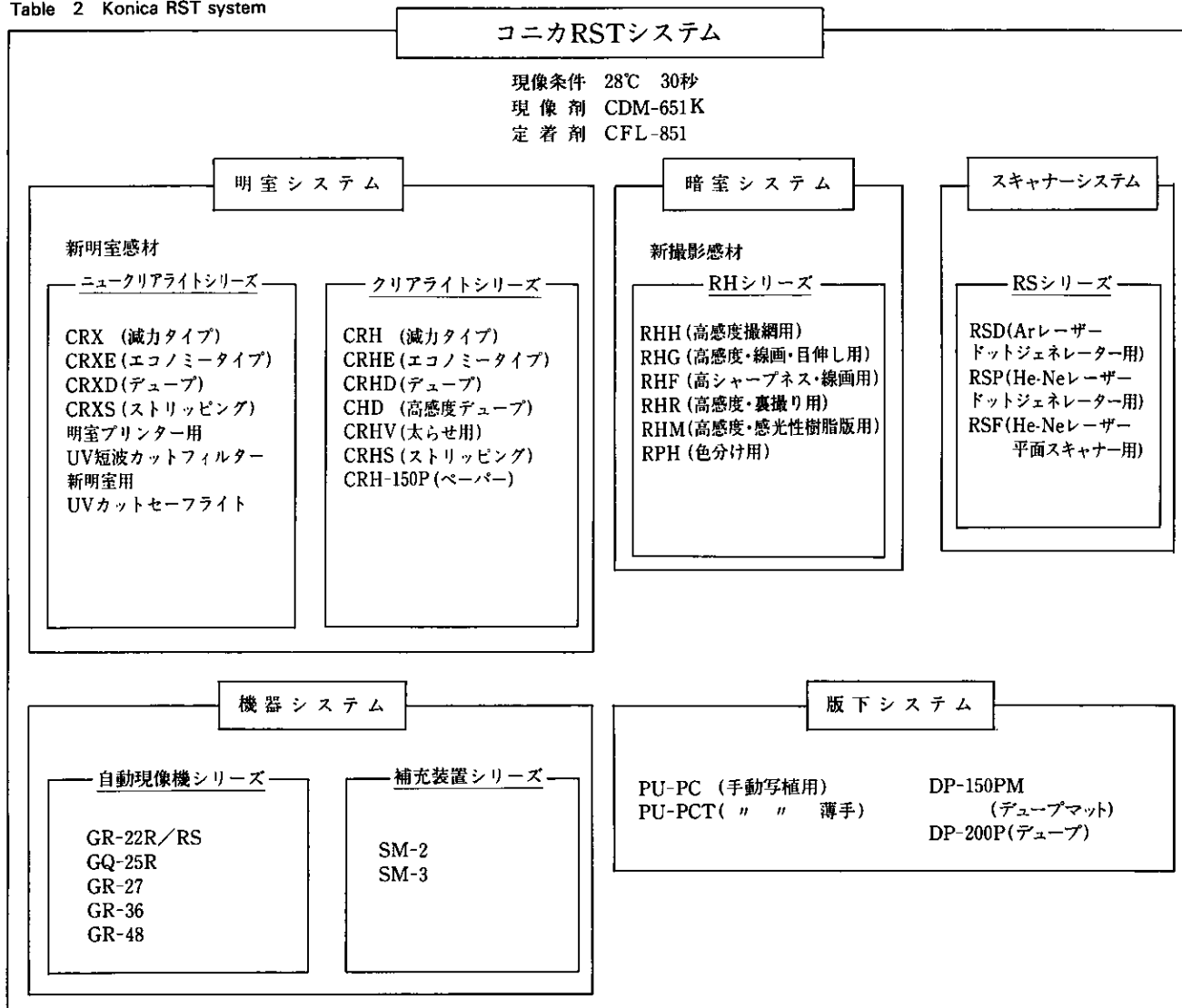
抜き文字品質 → 良

図12 新明室感材の抜き文字品質とピンホール、貼込み跡

Fig. 12 Pinholes and paste-up mark vs quality of letters on screen tint back of new daylight film.

表2 コニカRSTシステム

Table 2 Konica RST system





## 5.2 システムを構成する商品群

コニカRSTシステムの商品群を表2に示す。撮影感材、明室返し感材、スキャナ感材、写植版下感材、処理剤、自動現像機等を豊富に品揃えしている。

## 5.3 システムの特徴

コニカRSTシステムの特徴を表3に示した。選択現像技術にISG技術を組合せることによって、リス現像に近似した低温処理と高品質を実現し、更に、環境への配慮とトータルコスト低減を可能にした。また、撮影感材と返し感材は、全く同一条件で処理可能であり、かつ全処理時間はラピッドアクセス同等、特別な補充装置を使用せずに6ヶ月以上の長期間にわたって高品質の性能を安定して得ることができる。

## 5.4 むすび

コニカRSTシステムは、当社独自の選択現像技術にISG技術を組合わせ、ロイアルトータルシステムを一段と発展拡張したものである。今後とも、UPシステムの思想を一貫して採用し、高品質、高安定性、迅速処理性および環境適性への配慮等を目標にして技術開発を進めRSTシステムの発展拡張を図ってゆく所存である。

表3 コニカRSTシステムの特徴

Table 3 Characteristics of Konica RST System

	システム	リス現像	ラピッドアクセス現像
現像温度	28°C	27°C	38°C
Dry to Dry (現像時間のみ)	100秒 (30秒)	300秒 (100秒)	100秒 (30秒)
搬送速度	1,500mm/min	500mm/min	1,500mm/min
自動現像機	(GQ25R) GR27	(GQ25S) GL27	GR27
品質	◎	◎	△
迅速性	◎	×	◎
安定性	◎	×	◎
簡便性	◎	×	◎

### (参考文献)

- 1) J.A.C. Yule: J. Franklin Inst., 239, 221 (1945)
- 2) 小西六、特開昭52-18317  
小西六、特開昭53-95628  
小西六、特開昭53-95629等
- 3) 藤原、森藤、神、羽生：第69回'82日本印刷学会秋期研究発表会  
佐藤、神、羽生：第77回'86日本印刷学会秋期研究発表会
- 4) 森藤：印刷雑誌'83 (Vol.66).5 p39
- 5) 神：日本印刷学会誌論文集昭和62年7月第24巻第4号p306