

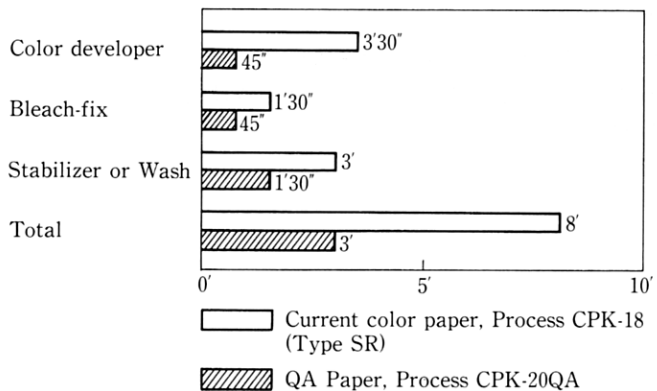
コニカカラーQAペーパー及び QAケミカルの開発

The Development of Konica Color QA Paper and Konica Color QA Chemical

梶原 眞
小松義昌
感材生産本部
第1開発センター

Kajiwara, Makoto
Komatsu, Yoshimasa
Development Center Section No.1
Photo Production Headquarters

Processing times



Abstract:

Konica Color QA Paper Type A is specially designed for greatly reduced processing times and features excellent color reproduction, especially of greens, yellows, and blues. The key technologies of QA Paper are EXR grain technology and Q couplers. (1) EXR grains have superior spectral sensitivity designed for excellent response to the spectral absorption characteristics of color negative film dyes. (2) Q couplers feature not only quick dye forming for quick access, but improved spectral absorption of dyes with sharp-cutting spectrophotometric curves.

The key technology of Konica Color QA Chemicals (CPK-20QA) is the new preservative system, which includes hydroxylamine derivatives, low concentrations of sulfite salt, and a Redox Potential Control Compound (RPCC). Combined with QA Paper, Konica offers third generation color paper processing with quick access, high process stability, high environmental protection, and increased mixability.

カラーペーパー及びその処理プロセスに望まれる性能は、より美しいプリントをより早く、より安定に、より使いやすく、より安く得られることであろう。特に、美しいカラープリントを早く安定に得るといふ願望は、非常に強いものである。

1988年に開発されたコニカカラーQAペーパータイプAとコニカカラーQAケミカルプロセスCPK-20QAは、この願望を実現するものである。

QAペーパーをQAケミカルにて処理することにより、従来の処理時間の1/2以下という短時間で、卓越した色再現をはじめとし極めて高画質のカラープリントが得られる。更に、QAケミカルは高い処理安定性と低公害性をも可能にした。

以下、QAペーパーとQAケミカルについて、それらの特徴と技術を紹介する。

1 QAペーパーの開発

1.1 はじめに

カラーペーパーの迅速処理化は、Fig.1に示されているように処理時間を対数にとると、ほぼ直線的に短縮されてきている。最近では、1986年コダックから発表された2001ペーパーとRA-4ケミカルによって、一挙に処理時間が短縮された。処理時間の短縮化、及びそれともなう装置のコンパクト化による省スペースは現像所のニーズに応えるものであり、また、より早いプリントの仕上りは、撮影した写真を早く見たいというユーザーの願望に応えるものである。

しかし、ユーザーに満足してもらうためには、より早くだけではなく、より美しい写真でなければならない。すなわち迅速処理可能であるとともに、高画質のカラーペーパーが望まれるわけである。美しいプリントを実現するために、プリント用感光材料に求められる最も重要な特性のひとつに色再現性がある。この色再現に関する我々の調査結果から、カラープリント上の数多くの色のなかで、ユーザーは緑系と青系の色の再現に対して最も

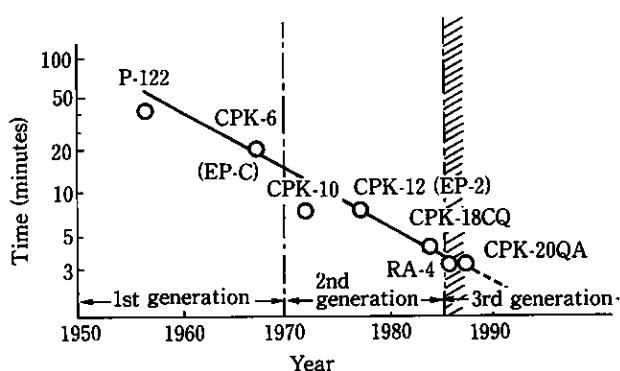


Fig. 1 Progress of color paper processing time

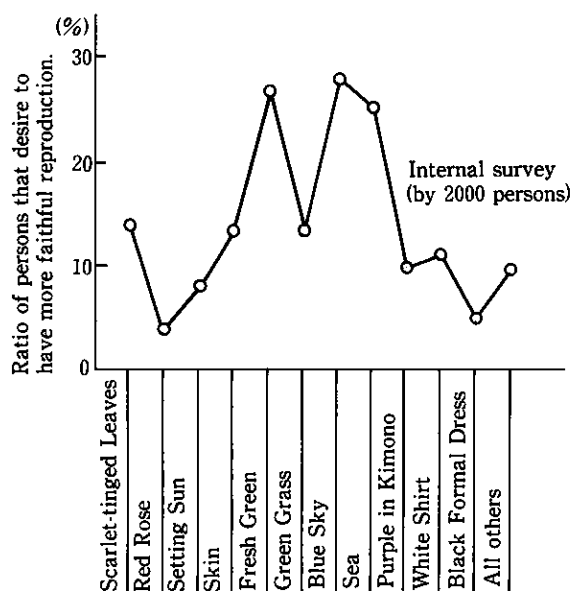


Fig. 2 Colors in color prints desired to have more faithful reproduction.

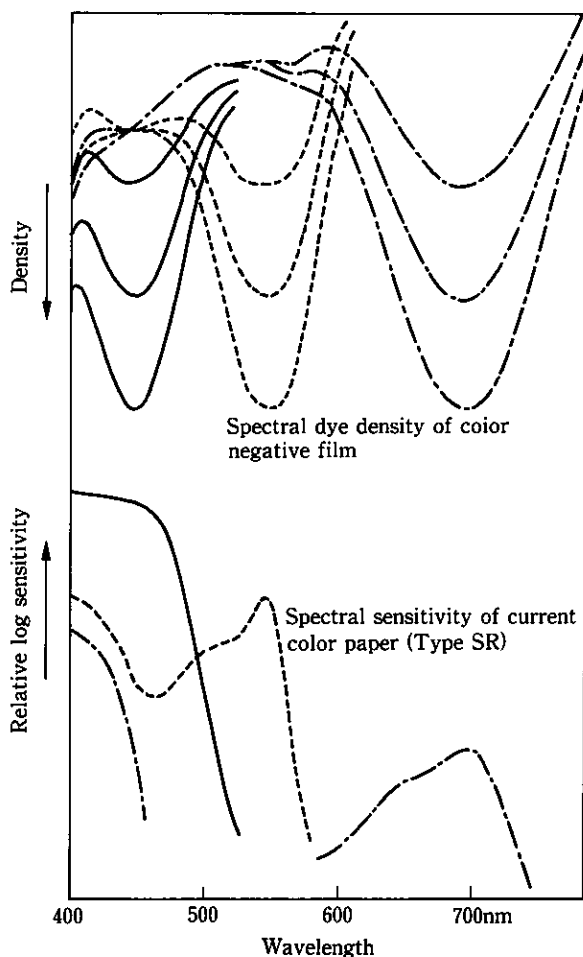


Fig. 3 Relation between spectral sensitivity of color paper and spectral dye density of color negative film.

不満が多いこと、すなわち緑色、及び青色の再現性向上を強く望んでいることが判明した (Fig.2)。

また、色再現性に対して、カラーネガフィルムの発色色素の分光吸収特性とカラーペーパーの分光感度の関係が重要な影響を持つことが知られているので、我々は現行のネガフィルムの発色色素の分光吸収特性とカラーペーパーの分光感度の関係が色再現におよぼす影響をコンピュータシミュレーションによって解析した。その結果、ネガフィルムの発色色素濃度変化に対して応答すべきではないカラーペーパーの感光層が応答してしまうとか、ネガフィルムの発色色素の分光吸収の重心波長とその色素に対して応答すべきカラーペーパーの分光感度の重心波長がずれているため応答量が減少するなどのネガフィルムの発色色素の分光吸収特性に対するカラーペーパーの分光感度の応答精度の悪さがカラープリントでの色再現性の低下の要因になっており、特に緑色の再現を悪くしていることが解明された。

これらの調査、解析結果を基にしてコニカカラーQAペーパータイプAを開発した。卓越した色再現をはじめとして、多くの優れた特徴を有する迅速処理適合カラーペーパーであるQAペーパーの開発は、EXR粒子技術、及びQカラーを主要技術とし、その他に高分解性染料等の新素材や新しい分散技術の導入により達成された。

1.2 EXR(Excellent Response)粒子技術

(1)高画質化 (色再現向上)

EXR粒子は、カラーネガフィルムの持っている画像情報をより正確に受け取るためにネガフィルムの発色色素の分光吸収特性に対して、高精度に応答するように設計された分光感度を有している。通常、ネガフィルムのイエロー色素、マゼンタ色素、及びシアン色素の各濃度変化に対してカラーペーパーの青感層、緑感層、及び赤感層が主に応答する。Fig.3には現行カラーペーパーの代表として、市場において高い評価の実績があるコニカカラーPCペーパータイプSRの分光感度とネガフィルムの発色

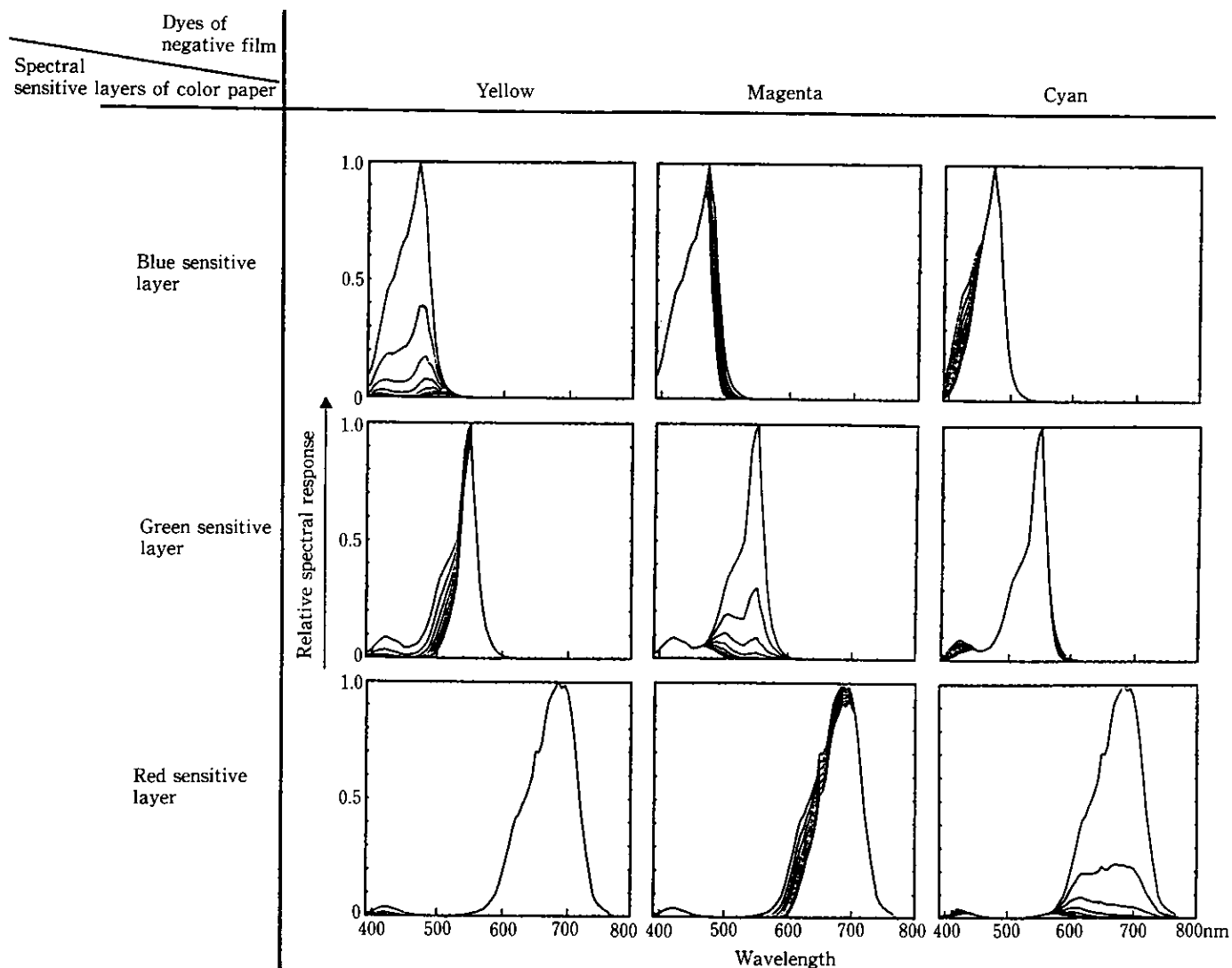


Fig.4 Influence of dye density of negative film to sensitive layers in color paper.

色素の分光吸収特性の関係を示した。理想的には、ネガフィルム発色色素濃度の変化に対して、応答すべき感光層のみ高精度に反応し、他感光層は反応すべきではない。しかし実際には、不必要な反応があるなど反応精度が十分とはいえない。Fig.4は、イエロー、マゼンタ、シアン各色素濃度を変化させたカラーネガフィルムを通して露光したときのタイプSRペーパーの各感光層の相対応答量の変化をコンピューターシミュレーションによって得た結果を示している。ネガフィルムのマゼンタ色素濃度変化に対してカラーペーパーの緑感層のみが高精度に反応することが望まれる。しかしながら、Fig.4から緑感層にマゼンタ色素とは反応しない短波側の分光感度があり、青感層や赤感層にマゼンタ色素に対する不要な反応があることがわかる。イエロー色素やシアン色素に対しても、各感光層に同様の望まれざる反応がみられる。このようなネガフィルムの発色色素に対してカラーペーパーの分光感度の反応が不完全なことは、不要な色素が生成するなどのためカラープリントでの色再現性を低下させてしまう。我々は、これらのシミュレーション結果を基に、可能な限りの最適分光感度設計に挑んだ。その結果、カラーペーパーの分光感度、特に青感層の分光感度の画期的な修正をEXR粒子によって実現した (Fig.5)。

このEXR粒子技術と後述するQカップラーおよび新しい分散技術によって、QAペーパーは卓越した色再現性を達成した。Fig.6は、QAペーパーを使用したときのカラープリント上の再現色を色度図 [CIE1976 ($L^*a^*b^*$), 空間座標] に示したものである。QAペーパーを使用したときの

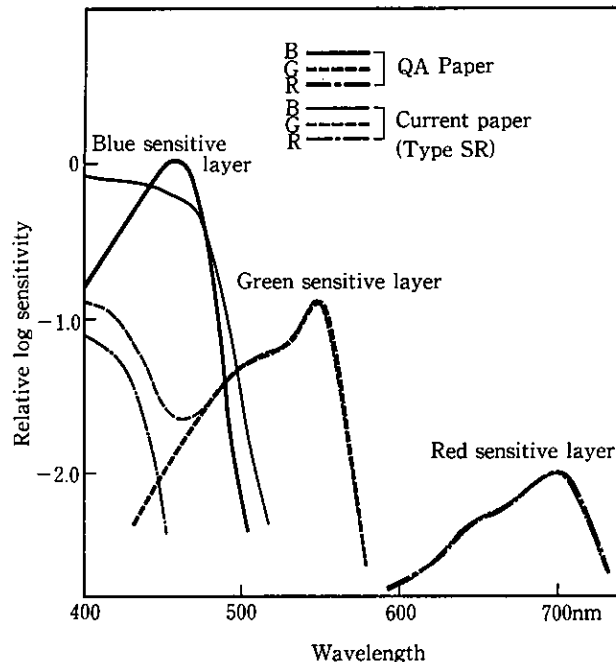


Fig.5 Spectral sensitivity of Konica Color QA Paper type A.

- Original colors
- Colors reproduced on current color paper (Type SR)
- × Colors reproduced on QA Paper

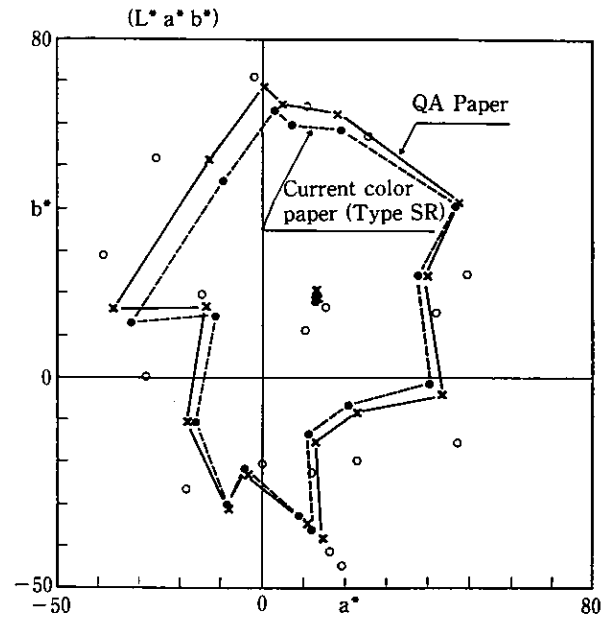


Fig.6 Color reproduction with Konica Color QA Paper type A. —chromaticity diagram—

再現色は、タイプSRペーパーを使用したときに比べ、ほとんどの色がオリジナル色に近づき、特に緑、黄、及び青の再現性向上が顕著である。タイプSRペーパーは、発売から約4年経ち、この間、豊かな階調性等から、その優れた画質については、極めて高い評価を得てきている。そして更にQAペーパーによって、より鮮やかに、より自然な色再現が達成でき、一層優れた画質のカラープリントが実現された。

(2)迅速処理性

コニカカラーPCペーパータイプSRをはじめとして現在、各社の主力カラーペーパーは、すべて臭化銀主体のハロゲン化銀粒子を使用している。これに対して、QAペーパーのEXR粒子は、塩化銀主体ハロゲン化銀粒子である。塩化銀主体ハロゲン化銀粒子は、臭化銀主体に比べ、現像速度が飛躍的に速くなる。コニカカラーQAケミカルプロセスCPK-20QAなどの迅速処理プロセスでは、発色現像時間が45秒と従来のCPK-18プロセスに比較して、一挙に約1/5に短縮されたが、この迅速処理プロセスにQAペーパーが適合できる主要因のひとつが塩化銀主体ハロゲン化銀粒子の採用にある。しかし、これまで塩化銀主体ハロゲン化銀は、かぶりが発生し易い、低感度、および安定性が悪いなどの理由から実用化が阻まれていた。我々は、精密な制御可能な乳剤製造装置を駆使し、極めてクリーンな塩化銀主体ハロゲン化銀粒子を製造し、精妙に

コントロールされた化学増感を施すことによって、前記問題を克服した。

1.3 Q(Quick)カプラー

Qカプラーは、高発色性と発色色素のシャープカットな分光吸収特性の両立を目的として開発されたカプラーである。発色現像時間の大幅な短縮のためには、ハロゲン化銀の現像速度の向上とともに、カプラー発色速度の向上も必須となり、カプラーアニオン生成効率の最適化のため分子設計されたQカプラーを採用した。また、Qカプラーと分散技術の改良によって、発色色素の分光吸収特性は、不要な吸収が少なくシャープカット化され、色再現性の向上にも寄与している。(Fig.7)。

1.4 迅速処理適合への設計

迅速処理プロセス適合のため、カラーペーパーとして解決しなければならないこととして、前記の発色現像速度の画期的な向上のほかにも、処理後残存物の問題がある。カラーペーパーの写真構成層中には、現像処理まではその存在が必要であるが、処理後には不要になる(残存することによって画質に悪影響をおよぼす)化合物が何種か添加されている。処理プロセスの時間が大幅に短縮されることは、これらの化合物がカラーペーパー中から溶出、もしくは分解消失するための時間も大幅に短くなることを意味し、不要残存物の問題が深刻となる。例

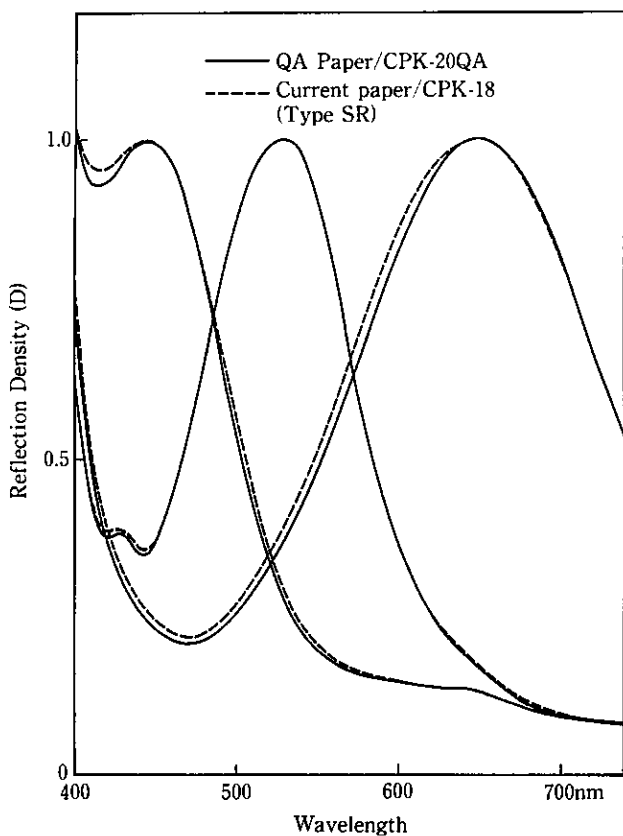


Fig. 7 Spectral absorption of dyes of QA paper.

えば、不要な着色物が少量でも残存した場合、カラープリント品質上重要な「白さ」が損なわれ、品質が著しく低下する。すなわち、カラーペーパーの写真構成層中の役割の終了した化合物の排除にも迅速性が必要となるわけである。我々は、この問題に対しても開発時に素材の選択や写真構成層の構築などに周到な配慮をして設計した。例えば、前記のEXR粒子開発に用いられた新增感色素の選択においても最終画像への残存性が考慮され、またイラジエーション、及びハレーション防止用染料も処理液中にて高分解性の化合物を新たに開発、導入して迅速処理適性を高めた。

1.5 100年プリントの継承

Fig.8に示したように、QAペーパーの色素画像安定性は、100年プリントとして知られるコニカカラーPCペーパータイプSRと同等である。また、QAペーパーは、高感度、豊かな階調性および輝くような白さなどタイプSRペーパーと同等の優れた性能を有している。

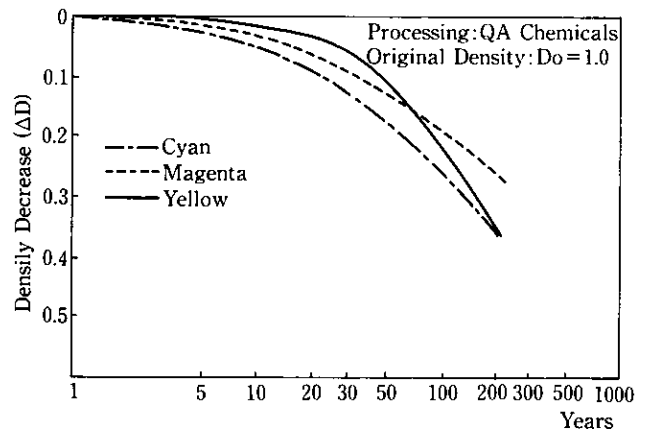


Fig. 8 Predicted dye image life under dark storage conditions. (at 24°C/75°F, 60% R.H.)

更に、優れた物理特性(プレッシャー耐性、スクラッチ耐性)、潜像安定性および未使用ペーパーの保存性等によるタイプSRペーパーの取り扱い性の善さもそのまま受け継いでいる。

1.6 まとめ

- (1)カラーネガフィルムの発色色素の分光吸収特性に対して忠実に応答できるように設計された分光感度を有し、且つ現像速度が極めて速いEXR粒子を開発した。
- (2)色素形成速度が速く、形成された色素の分光吸収特性の優れたQカプラーを開発した。
- (3)コニカカラーQAペーパー タイプAは、コニカカラーQAケミカルプロセスCPK-20QA、またはプロセスRA-4(コダック)もしくはそれと同等のケミカルで処理することにより画期的な現像時間の短縮を実現した。
- (4)QAペーパーは、緑、黄、及び青、特に緑色の再現性を向上させ、より鮮やかに、より自然なカラープリントを実現した。

QAペーパーは、従来のカラーペーパーに用いられていた臭化銀主体ハロゲン化銀に代えて塩化銀主体ハロゲン化銀を採用することによって大幅な処理時間短縮を可能にした。今後、QAペーパーに代表される塩化銀主体ハロゲン化銀カラーペーパーが、臭化銀主体ハロゲン化銀カラーペーパーにかわって、一般市場の標準カラーペーパーになるであろう。塩化銀主体ハロゲン化銀カラーペーパーとその処理システムは、まだ黎明期にあり、これから更に飛躍的な性能向上が期待される。臭化銀主体ハロゲン化銀カラーペーパーにおいて、それが市場に導入されたときからのたゆまぬ技術改良の積み重ねにより、処理時間の短縮など大きく性能向上がなされてきたように、塩化銀主体ハロゲン化銀カラーペーパーにおいても一層の処理時間短縮化による超迅速化など大きな技術革新が成し遂げられていく可能性が高い。今後とも更に美しいカラープリントが超迅速に使いやすく安定に、そして安く得られるカラーペーパーを開発していくつもりである。

2 コニカカラーQAケミカル

2.1 はじめに

2年前にコダックが2001ペーパーをベースにした超迅速処理RA-4プロセスを発表したが、1988年4月に当社は独自技術を組み込みRA-4コンパティブルなコニカカラーQAケミカルを市場に導入した。コダックの過去30年にわたるカラーペーパー処理時間の変遷を見てみると、RA-4迅速処理は一連のトレンド通りに開発されてきた製品であることが伺える。今回の迅速処理の中で最もドラマチックに迅速化された処理工程は発色現像であり、従来のEP-2処理では発色現像処理時間が3分30秒であったものが約1/5の45秒に短縮化されている。このため処理の一番の特徴は発色現像にあり、以下コニカカラーQAペーパー用発色現像液の研究の中で開発された技術について述べていく。

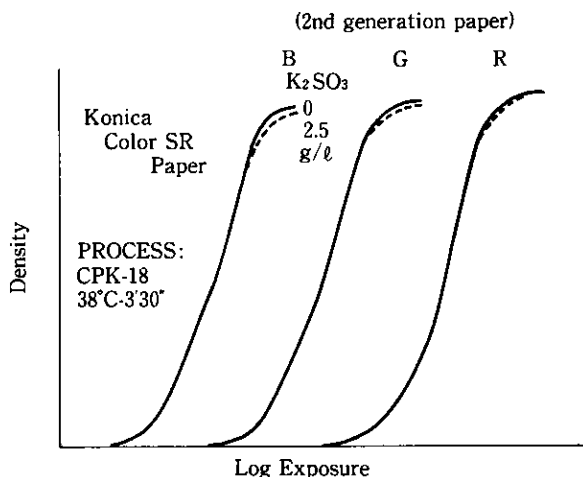


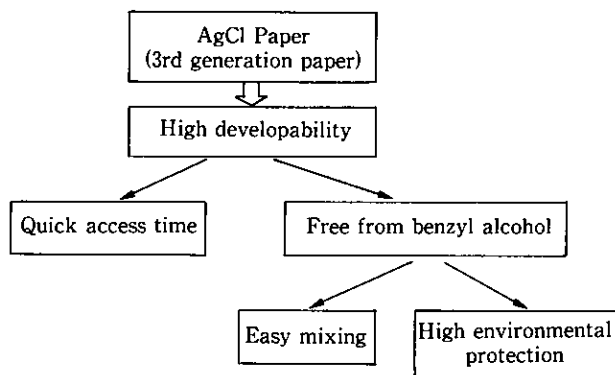
Fig. 9 Effect of sulfite on Konica Color SR Paper

2.2 技術の概要

2.2.1 塩化銀主体ハロゲン化銀ペーパーの処理特性

前述の塩化銀主体ハロゲン化銀ペーパー（コニカカラーQAペーパー）の開発により超迅速処理が可能となっただけでなく、その高い現像活性度の故に発色現像液に従来現像促進剤として不可欠であったベンジルアルコールの除去も可能になった。これにより調薬時間の大幅な短縮、低公害化、タールの減少など現像所の作業性が向上しミニラボでも取り扱い易い処理剤になった。

Table.1 Superiority of AgCl paper



しかしながら塩化銀主体ハロゲン化銀乳剤の大きな問題点は従来発色現像液に保恒剤として常識的に用いられてきた亜硫酸塩とヒドロキシルアミンが使えない点にある。例えば Fig.9~10 に示す様に発色現像液中の亜硫酸カリウムを0~2.5 g/Lの常識的な範囲で添加量を変化させ現像すると、従来の臭化銀主体の塩臭化銀乳剤ではほとんど影響がないにもかかわらず、塩化銀主体乳剤は大幅な色素濃度の低下が生じる。このことはヒドロキシルアミンについてもほぼ同じ挙動を示し、銀現像速度に比べベカップリング速度が遅いことに寄っているものと思われる。このため塩化銀主体ハロゲン化銀ペーパーの現像を可能にするにはこれら亜硫酸塩やヒドロキシルアミ

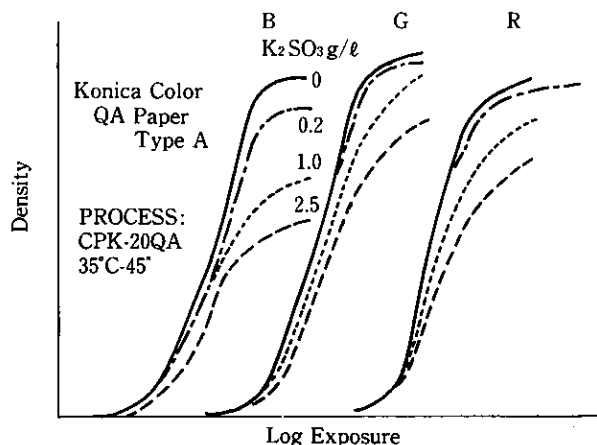


Fig. 10 Effect of sulfite on Konica Color QA Paper

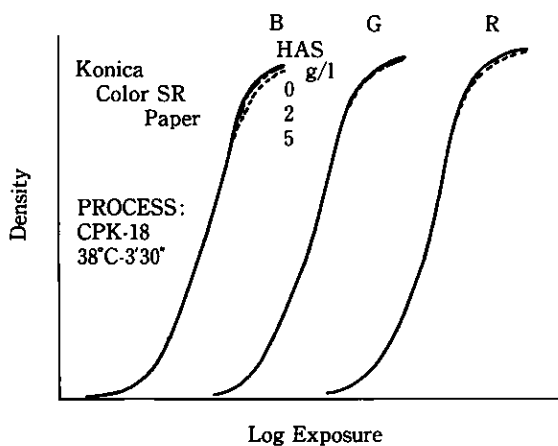


Fig. 11 Effect of hydroxylamine on Konica Color SR Paper

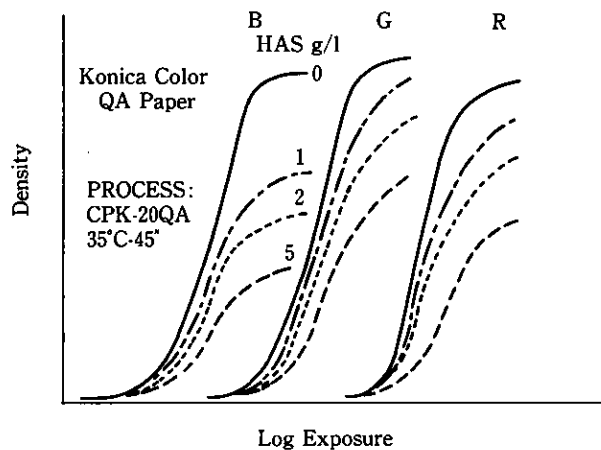


Fig. 12 Effect of hydroxylamine on Konica Color QA Paper

Table 2 New color developer preservation system needed

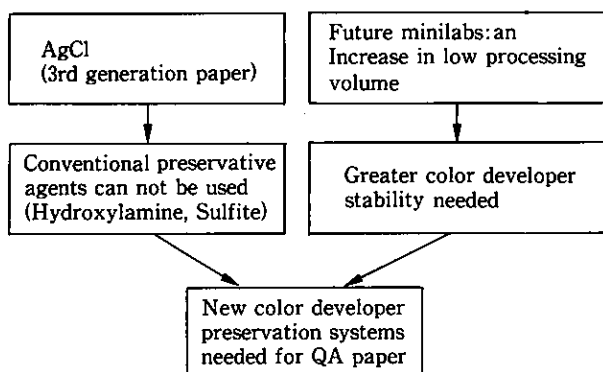
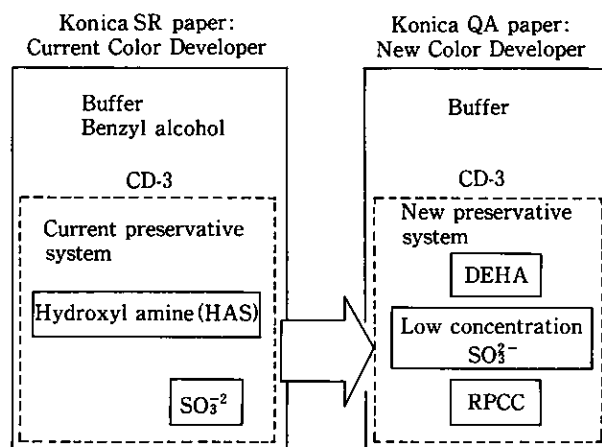


Table 3 Current and new paper color developers



ンに替わる十分な酸化防止能力を有していて、かつ塩化銀主体ペーパーの銀現像性の低い保恒剤を開発することが必須であった。さらに近年のカラー処理の動向を見ると著しいミニラボ化が進行しており、このためミニラボに適した処理つまり低処理量でも耐えうる処理液が要求されている。このため発色現像液の保恒性は従来より向上させることも要望されていた。

2.2.2 保恒技術の開発

ヒドロキシルアミン誘導体に着目しその保恒に対する効果と写真特性への影響を検討した。これによりヒドロキシルアミンのN位に置換するアルキル基が大きくなるに従い現像性への影響は小さくなり、同様に保恒性能もヒドロキシルアミンを除くと一般的にアルキル基が大きくなるに従い向上することが分かった。発色現像した際の現像銀量と色素濃度の関係からヒドロキシルアミン誘導体の銀現像性により発色阻害を生じていることが分かった。これらの検討によりジエチルヒドロキシルアミンを使用することでほぼヒドロキシルアミンと同等の保恒性が得られ、現像性への影響も微少に抑えることができ

た。さらにヒドロキシルアミン誘導体を検討する中でN位に置換したアルキル基にアルコキシ基を導入することで特に長期保存時の保恒性を向上させることが可能であることが分かった。例えばジエチルヒドロキシルアミンのエチル基にメトキシ基を導入しメトキシエチル基にした場合には保存初期の液着色は若干劣るものの3倍近い期間にわたりその保恒能力を維持できる。

また亜硫酸塩は0.1 g/L以下ではタール発生を防止する効果がなくなり、また前述した如く逆に亜硫酸塩が高い濃度では塩化銀主体の感光材料の現像性に影響を与えてしまうために0.1~0.2 g/Lの低濃度の亜硫酸塩を使うことが必要である。この低濃度の亜硫酸塩とヒドロキシルアミン誘導体を使うことで現像性に影響を及ぼさず発色現像液にある程度の保恒性を達成することが可能となった。我々はさらに保恒性を向上すべく検討を行った結果、RPCC (Redox Potential Control Compound) を見出した。このRPCCを前記技術と組合せて使うこと

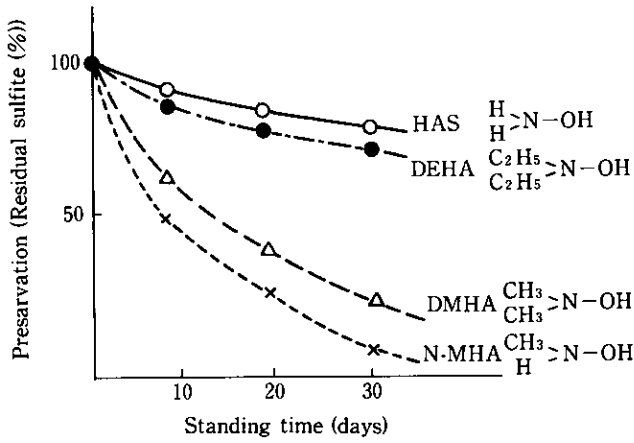


Fig.13 Preservative effect of hydroxylamine derivatives

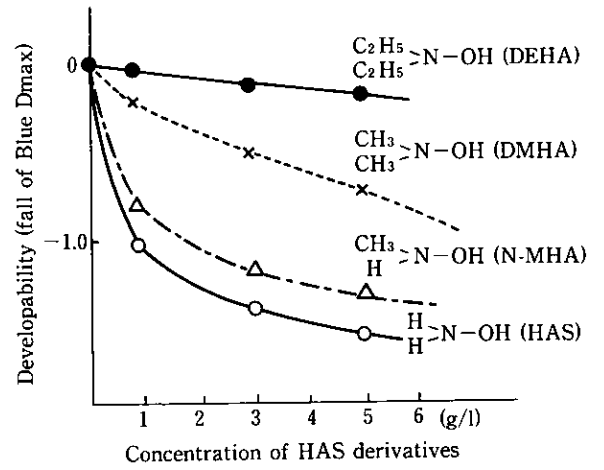


Fig. 14 Effect of hydroxylamine derivatives on Konica QA Paper developability

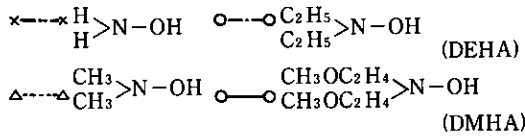
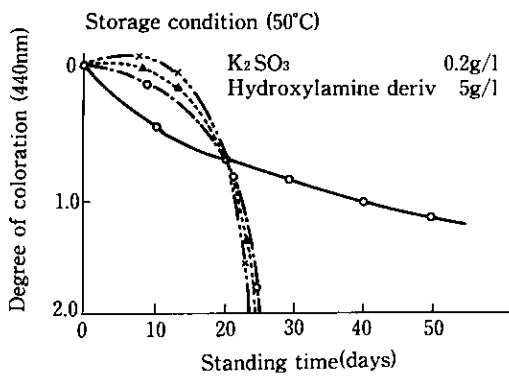


Fig. 15 Effect of DMHA

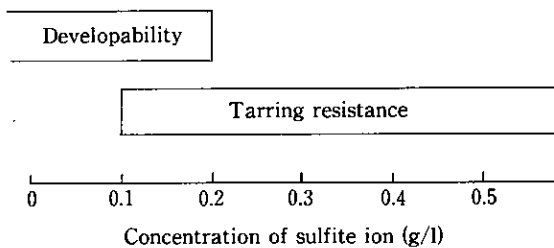
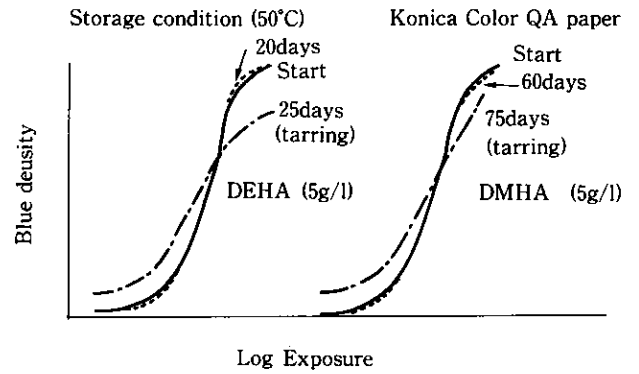


Fig. 16 Effect of low concentration SO_3^{2-} on photographic properties and tarring

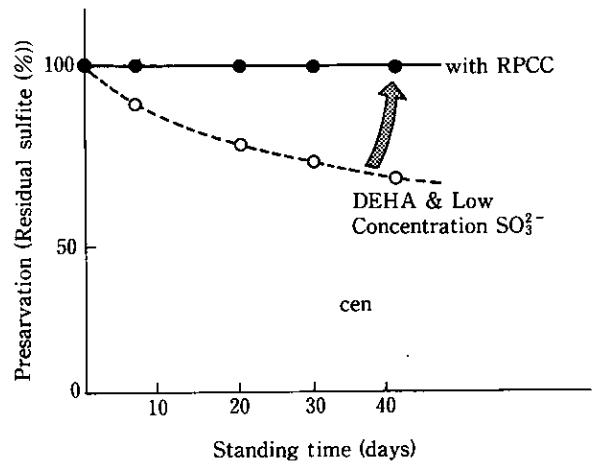


Fig. 17 Discovery of Redox Potential Control Compound for Preservation

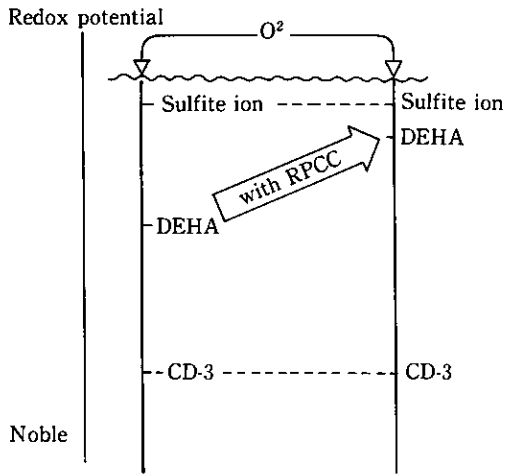


Fig. 18 Mechanism of RPCC

でFig.17に示す様に発色現像液の保恒性をさらに向上できる。このRPCCは発色現像液に添加することにより保恒剤としてのヒドロキシルアミン誘導体の酸化還元電位を還元力を強める方向に変化させ、結果として亜硫酸イオンやカラー現像主薬 (CD-3) の酸化防止を行なう役目を果たしている。この技術を組合せて使用することにより従来型の発色現像液 (EP-2) よりも保恒性は優れたものになり、経時保存した際の亜硫酸塩の減少率も向上し結果として写真特性的にも動きが少なく安定したものに改良された。

CPK-20QAの発色現像液開発の中で上記の様な技術が開発され、これらの種々の技術に基づいて設計されたCPK-20QAは従来のEP-2と比べ約1/2に補充量が減少されており、全ての性能(1)迅速処理性 (8'30"→3')、(2)処理安定性、(3)公害性、(4)調薬の容易性、(5)低補充 (コスト) 等に於いて従来のEP-2より優れた処理剤となっている。

2.3 まとめ

CPK-20QAケミカル開発の背景には2年前に発表されたコダックのRA-4があることは否めないが、ユーザーに迅速性、安定性、低公害性、取扱い性のいずれも優れた処理を提供するのが写真メーカーでケミカルを担当する部門の使命と考え技術開発を行ってきた。その結果、前述の様な種々の新技術が開発されこれらを組み入れた製品を市場に導入することができた。

こうした新しい世代ともいべき新製品が写真市場に導入されたわけであるが、今後ともさらに迅速で安定性にも優れ公害も出さないケミカルをシステムとして開発していかなければならず、これにより新しい市場も創造されていくものと思われる。

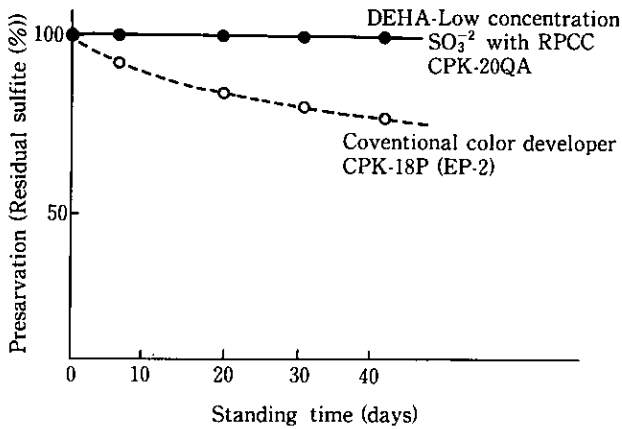


Fig. 19 Comparison of color developer preservative abilities

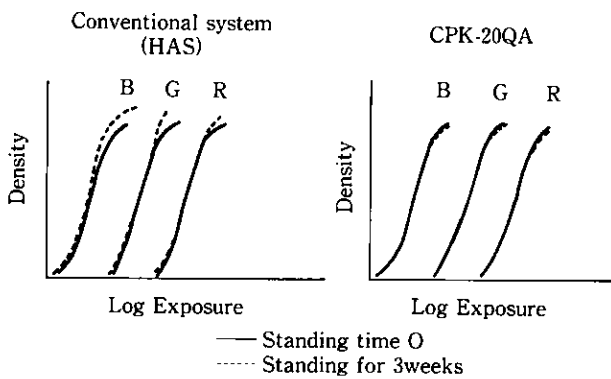


Fig. 20 Storage stability of color developers