

# コニカカラーQAペーパー<sup>®</sup> タイプA5の開発

## The Development of Konica QA Paper Type A5

梶原 真  
西嶋豊喜  
水倉 登  
感材生産本部 第一開発センター

コニカカラーQAペーパー タイプA2

この写真の内容についてはお問い合わせ下さい

現在

この写真の内容についてはお問い合わせ下さい

200年後(推定)

24 C 60%RH

コニカカラーQAペーパー タイプA5

この写真の内容についてはお問い合わせ下さい

現在

この写真の内容についてはお問い合わせ下さい

200年後(推定)

24 C 60%RH

### Abstract:

With undermentioned new technologies, we succeeded in the development of Konica Color QA Paper Type A5 (QAA5) that features excellent color reproduction, outstanding dye image stability and better printing characteristics.

New technologies introduced in QAA5 are new generation color couplers, BFS (Bi-Functional Stabilizing) technology and new silver halide emulsion technology; A-EXR (Advanced-Excellent Response) grains.

The dyes formed from new generation couplers have superior spectral absorption resulting in greatly reduced unwanted absorption, and also assure greater dye image stability, especially under dark storage conditions.

BSF technology improves light fastness of dye image with quenching the excited singlet oxygen and radical species induced by light absorption.

Through A-EXR grain technology, latent image formation resulting from silver halide particle exposure is concentrated at particular locations. Silver halide emulsion produced through A-EXR grain technology offers such better exposure features as excellent reciprocity characteristics.

Kajiwara, Makoto  
Nishijima, Toyoki  
Mizukura, Noboru  
Development Center Section No.1  
Photographic Products  
Manufacturing Headquarters

## 1

## はじめに

カラー写真に対するニーズは、美しいプリントをより安く、より早く、安定に入手でき、いつまでも美しく保存できることであると言えよう。1988年に導入された迅速処理QAシステムによって早く、安定にカラープリントを得ることが可能になってきた今日では、更に高画質への要望が高まっている。つまり、より美しく、そしてその美しさがいつまでも変わらないカラープリントが望まれていると云えるであろう。このことは「美しさ」とその美しさを保持していく「丈夫さ」が要求されることになるが、従来の技術ではこの「美しさ」と「丈夫さ」はジレンマとなり、高水準で両立させることは極めて難しい課題であった。

1991年に開発したQAシステム適合の新カラーペーパー；コニカカラー-QAペーパータイプA5(QAA5)では、高彩度でかつ忠実な色再現(美しさ)とともに従来のカラーペーパーの2倍以上という卓越した色素画像堅牢性(丈夫さ)を実現した。

従来技術では打破できなかったジレンマの克服は、(1)新世代カプラー群、(2)新耐光性向上技術；BFS(Bi-Functional Stabilizing)技術及び(3)A-EXR(Advanced-Excellent Response)粒子採用の新ハロゲン化銀乳剤技術等の新技术導入により可能となった。

## 2

## 新世代カプラー群

## (1) 新マゼンタカプラー

忠実な色再現を追求していく上で、不可欠となる発色色素の不要な分光吸収の徹底的な低減を可能にした新骨格構造マゼンタカプラーである(Table 1, Fig.1)。特に赤、紫色等の再現性の向上へ大きく寄与する。Fig.2はQAペーパーを使用したときのカラープリント上の赤色(Macbeth Color Checker)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。QAA5を使用したときには、現在市場において高い評価を受けているコニカカラー-QAペーパータイプA2(QAA2)から一層オリジナル色の色相に近づけることができ、より忠実な再現ができるようになる。

カラープリントを長期間保存したとき、主としてプリント中の残存マゼンタカプラーの分解反応物に起因すると考えられる未発色(白い)部分の黄変が発生する。カラープリントの美しさを著しく損なってきたこの黄ばみ(Yellow stain)の発生は、新マゼンタカプラーの採用により顕著に抑制できるようになった(Fig.3)。

この新マゼンタカプラーは従来マゼンタカプラーとして用いられてきたピラゾロン骨格化合物から一新したピラゾロトリアゾール系化合物である。

ピラゾロトリアゾール系のマゼンタカプラーは、1967年に不要な二次吸収のないマゼンタカプラーとして、Bailey<sup>1)</sup>らにより見いだされ、1980年代になりカラーネガフィルム用として実用化された。しかしながら従来のピラゾロ

Table 1 Structures of new generation couplers

	New generation Coupler (QAA5)	Current Coupler (QAA2)
Yellow		
Magenta		
Cyan		

X : Active-site substituent group  
R, R<sup>1</sup> : Ballast group

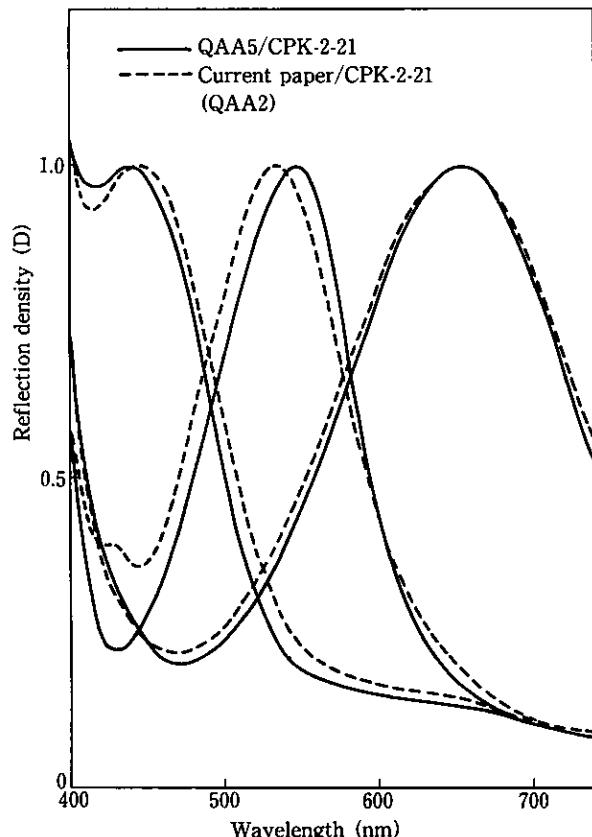


Fig. 1 Spectral absorption of dyes of QAA5

トリアゾール系マゼンタカプラーは、生成した発色色素の光に対する安定性が悪いためカラーペーパーでの採用は極めて困難であった。我々は新骨格カプラーのカラーペーパーでの実用化に向けて必須要件となる光への安定性(耐光性)を高めるための化合物設計に着手した。その結果、ピラゾロトリアゾール系マゼンタカプラーより生成する発色色素(1)の光に対する安定性

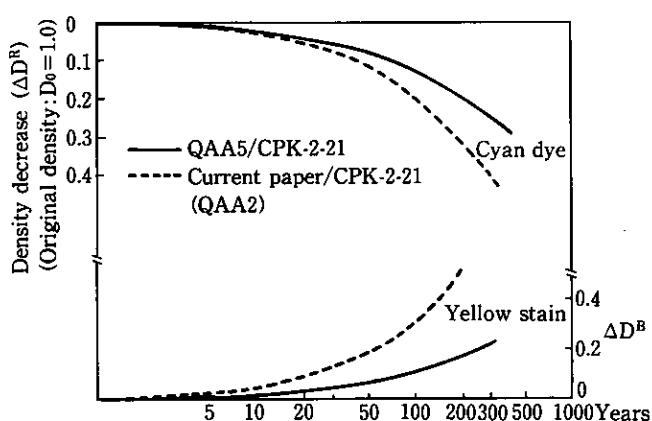
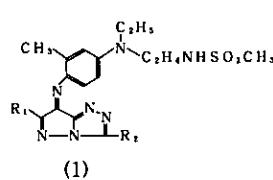


Fig. 3 Predicted dye image life under dark storage conditions (at 24°C, 60% R.H.)

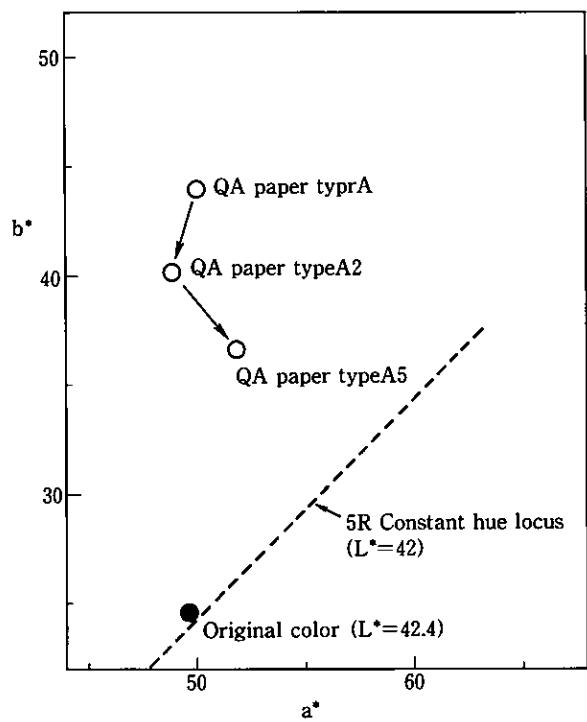


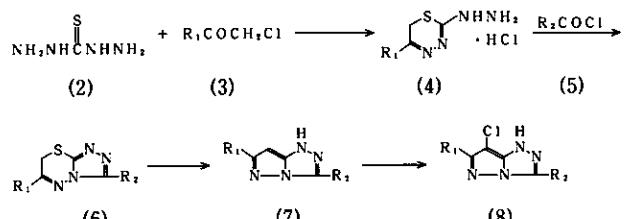
Fig. 2 Red color reproduction with QA paper

は、置換基R1に大きく依存することが判明した。

光安定性  $R_1 : -CH_3$ (1級) <  $-CH(CH_3)_2$

(2級) <  $-C(CH_3)_3$ (3級)

次いで、 $R_1$ に効率よくtert-ブチル基を導入する合成ルートの探索を行ない、いくつかの可能性のあるルートを見いだし<sup>2)3)</sup>、詳細な検討の結果反応工程数及び各工程の収率などを考慮してScheme 1のルートを採用した。



Scheme 1

## (2) 新シアンカプラー

新シアンカプラーから形成される色素は熱、湿気に対する堅牢性が非常に優れている(Fig.3)。通常カラープリントを長期間保存した場合に赤茶けたプリントになってしまいが、これは従来のシアン色素が他の色素に比べ退色しやすいことによるものであり、新シアンカプラーの採用によりこのカラーバランスの崩れが大幅に改善され、美しい色を保つことができるようになった。また発色色素の分光吸収特性は、不要吸収が従来の色素から少なくなり、緑、青が鮮やかに再現される(Fig.1)。

### (3) 新イエローカプラー

シャープカットな分光吸収を有する発色色素を形成するイエローカプラーである。レモンイエローは従来カラープリントでは再現が難しいといわれていた明るいグリーンが鮮やかに再現できるようになった(Fig.1)。

3

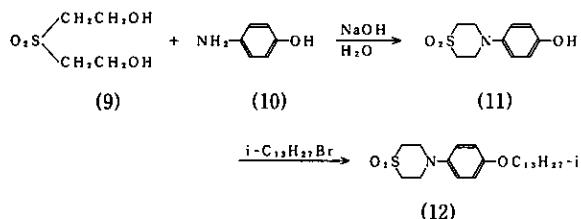
BFS技術

QAA5には、画像安定化技術として上記の新世代カプラーの採用による暗所保存性改良に加え、耐光性をさらに高める技術としてBFS技術が用いられている。この技術によって新世代カプラーの実用化が可能となり、鮮やかな画像を長期にわたって保存できるようになった。BFS技術とは、光による発色色素の退色を複数の退色防止技術の相乗効果によって安定性を改良する技術である。

Fig.4にマゼンタ色素の光吸収により発生する一重項酸素による退色機構を示すが、一般に光による退色の防止技術としては、一重項酸素クエンチャーやラジカルトラップ剤、二次酸化防止剤及び紫外線吸収剤の使用などが知られている<sup>4)</sup>。

QAA5の退色防止技術の開発にあたり数百種の安定化剤を検討し、これらの化合物のいくつかは併用時に相乗効果の大きい組合せの化合物群に分けられることが判明した。すなわち高効率の一重項酸素クエンチャーとラジカルトラップ剤の組合せが見い出されたのである。この相乗効果を積極的に活用できるように化合物設計し、更に発色色素に効率よく作用できるように高密度充填技術を合わせて採用している。

数多くの安定化剤の探索のなかで、特に化合物(12)が光による退色の防止に大きく貢献している。この化合物は、原料として繊維の加工剤として広く用いられている bis- $\beta$ -ヒドロキシエチルスルホン(9)を用い、Scheme 2 のルートで収率よく合成できることを見いたした。

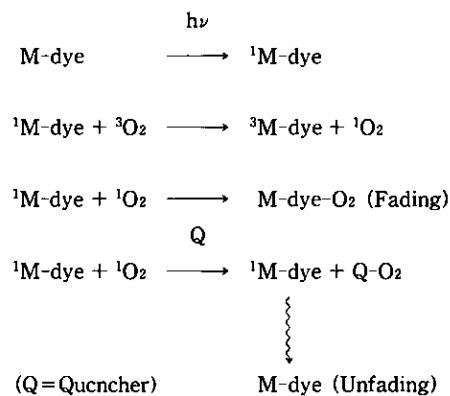


**Scheme 2**

4

A-EXR粒子技術

従来のQAペーパーに使用してきたEXR粒子<sup>5)</sup>を一新して、A-EXR粒子を導入した。新たな分光増感技術と精密に制御されたハロゲン化銀粒子成長技術によって実現したこのハロゲン化銀粒子は、EXR粒子の特長を踏襲する



**Fig.4 Mechanism of light induced fading magenta dye by singlet oxygen**

とともに、露光時に潜像形成過程をコントロールすることが可能となった。

潜像形成は機構について現在では、GurneyとMott説を基本として理解されている。ハロゲン化銀粒子が光を吸収すると、粒子内に光電子と正孔が発生する。光電子は粒子の中を動き回ることができ、電子トラップに捕獲される(電子過程)、次いで格子間銀イオンが引き寄せられ結合して銀核を生成する(イオン過程)。これを繰り返して、ある大きさ以上の銀核になると現像核として作用する潜像中心が形成される。効率よい潜像形成とは生成した光電子をできるかぎり無駄なく使うことといえる。光電子は粒子内を移動して、適当な電子トラップ(感光核)へと捕獲されるまで、ある程度以上の寿命が必要となる。これ以前に正孔と再結合してしまうと潜像形成に寄与することなく、せっかく発生した光電子が無駄になってしまふ。つまり潜像形成効率を高めるためには、光電子の寿命をある程度保持することが必須となる。Fig.5はマイクロ波光伝導法により光電子の寿命を測定した結果を示したもので、A-EXR粒子では従来のハロゲン化銀粒子に比べ、光電子の寿命が伸び、より有効に潜像が形成されることを示唆している。このようにA-EXR粒子の採用により潜像形成過程がコントロールできるようになり、高感度化を達成するとともに、相反則不軌特性、露光時温湿度依存性等の種々の露光時特性が一層向上できた。これら露光時特性の改善は、カラープリントの高品質化に不可欠であるプリント時の安定性を高めると同時に、多様化するカラーペーパーの使用方法や取り扱い方への対応を可能にする。

Fig.6は、カラーペーパー感度の露光照度(露光時間)依存性を示したものである(露光時間=0.08秒でのQAA2感度を基準とした相対感度)。QAA5では高速プリンターでプリントする場合のような数十ミリ秒という非常に短い露光時間から、大伸ばしにする場合のような数分以上の長い露光時間までの感度変動が大幅に改善されている。この

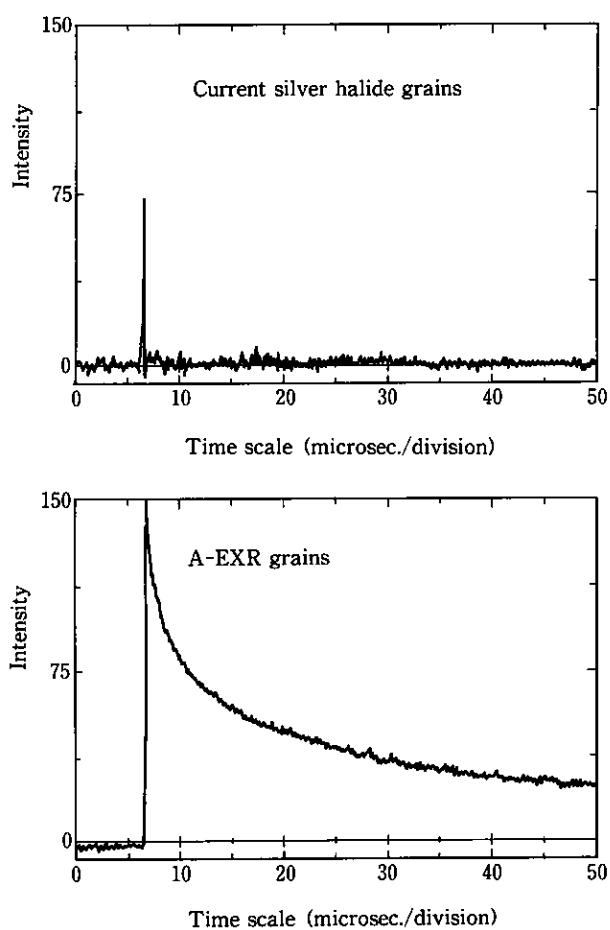


Fig. 5 Microwave photoconductivity signal decay.

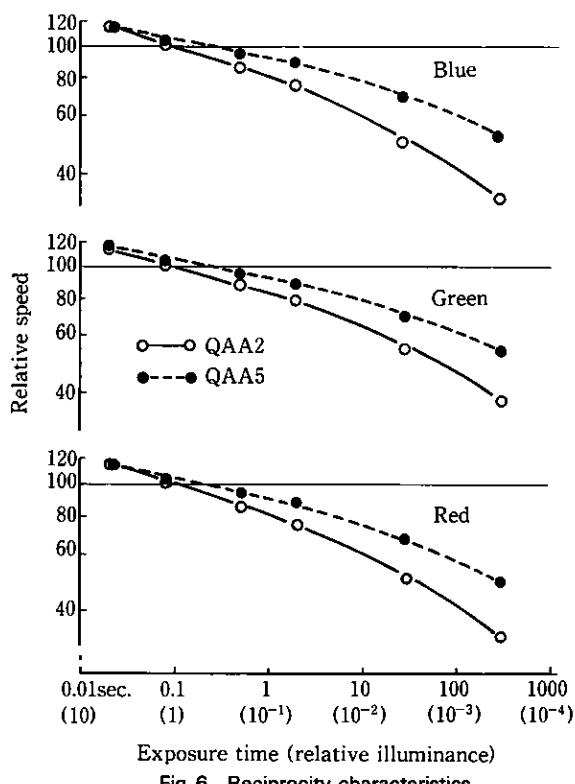


Fig. 6 Reciprocity characteristics

ような優れた相反則特性により、低照度でも従来のカラーペーパーに比べ高感度が維持できる。

## 5

### 処理性の向上・その他

QAペーパーは、迅速処理プロセス適合用に開発されたカラーペーパーであるが、最近は更に処理時間の短縮化が進められるとともに環境適性の観点から処理補充液の低減が求められてきている。この迅速化と低補充化を可能にするために、QAA5ではハロゲン化銀の小粒子化やバインダー低減などによる写真構成層の薄膜化により現像性及び処理後の乾燥性を向上させた。更に低補充化で問題となる処理後の着色物質残存に起因するプリント汚染を改善するため、色素や染料など着色物質の減量や処理時高分解性化合物への変更を行なった。この他にも未使用ペーパーの保存安定性を従来のペーパーから一段と高め、更にQAA2の優れた物理特性(プレッシャー耐性、スクランチ耐性)や処理安定性などを受け継ぎ、より高品質安定化を達成した。

## 6

### まとめ

我々は、1984年に「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を世に送り出した。その後、迅速処理適合のQAペーパーを開発してきたが、その間も忠実で鮮やかな色の美しい写真を、いつまでも美しいまま記録保存するというカラー写真本来の役割を追求し続けてきた。今回開発したコニカカラーQAペーパータイプA5では卓越した色再現によって、これまでより一層色鮮やかな美しいカラープリントが得られるとともに、あの「100年プリント」から更に2倍以上の色素画像堅牢性をも実現することができた。

主要技術である新世代カプラー群等は、大きな特長を有する反面、実用化を阻むいくつかの高い障壁があった。これらを克服する技術、施策については紙面の関係もあり、今回の報告では割愛したが、これらの障害を打破できたのは関連部門の多くの方々の御協力御指導によるものであり深く感謝する次第である。

#### ●参考文献

- 1) 特公昭47-27411
- 2) 特開昭63-99063
- 3) 特開昭61-260072
- 4) 金子 豊, 杉田修一, 朝武真由美: S.P.S.E. 第3回画像保存シンポジウム予稿集、50(1990)
- 5) 梶原 真, 小松義昌: Konica Tech.Rep., 1, 138(1988)