

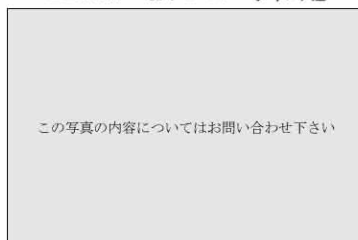
# コニカカラーQAペーパー タイプA5の開発

## The Development of Konica QA Paper Type A5

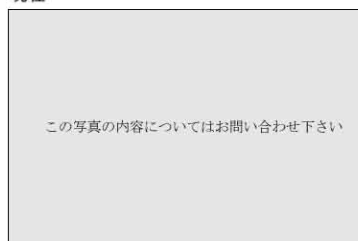
梶原 眞  
西嶋豊喜  
水倉 登  
感材生産本部 第一開発センター

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

コニカカラーQAペーパー タイプA2



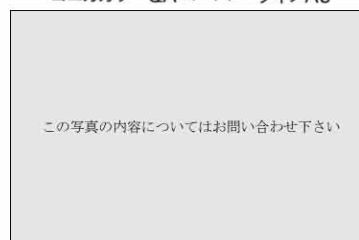
現在



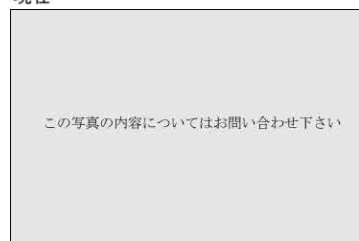
200年後(推定)

24 C 60%RH

コニカカラーQAペーパー タイプA5



現在



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.

# 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早く、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い表わせるであろう。

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きている。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)新世代カップラー群、(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術導入により可能となった。

# 2

## 新世代カップラー群

### (1) 新マゼンタカップラー

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ップラーである(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での赤色(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ッ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、新マゼンタカッ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)。

この新マゼンタカップラーは従来マゼンタカッ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ップラーは、1967年に不要な二次吸収のないマゼンタカップラーとして、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' : Ballast group

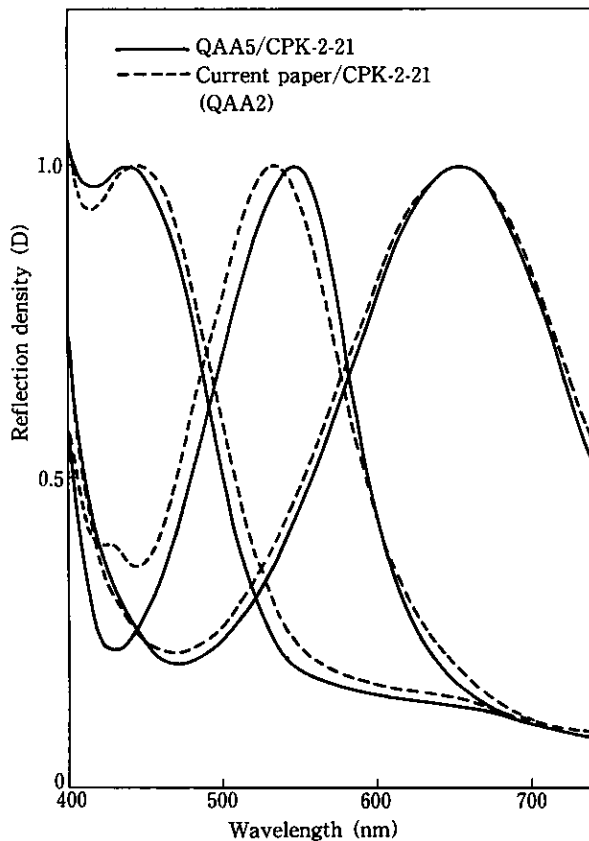


Fig. 1 Spectral absorption of dyes of QAA5

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

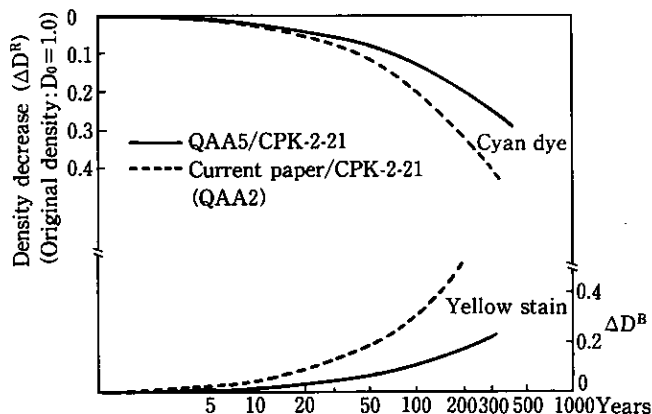
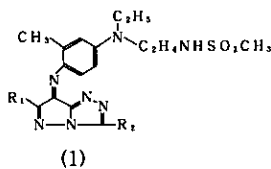


Fig. 3 Predicted dye image life under dark storage conditions (at 24°C, 60%R.H.)

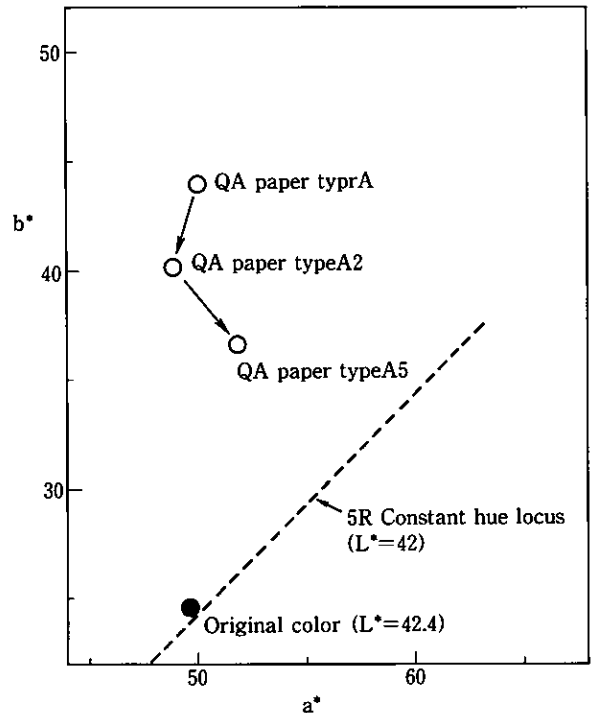
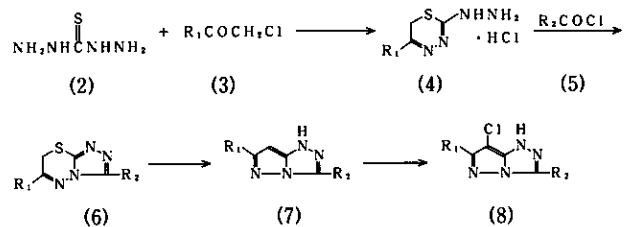


Fig. 2 Red color reproduction with QA paper

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<sub>1</sub>: -CH<sub>3</sub>(1級) < -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2級) < -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3級)

次いで、R<sub>1</sub>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Scheme1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うが、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)。



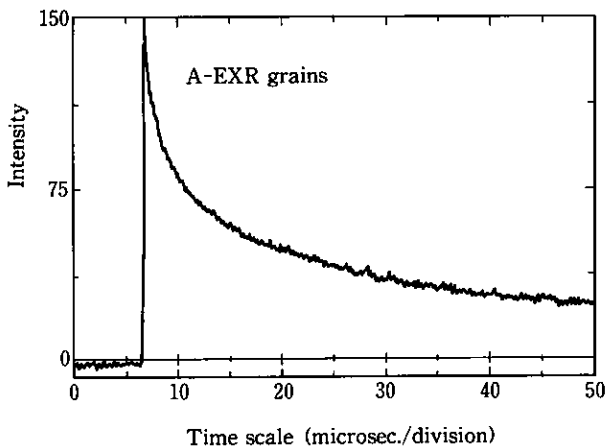
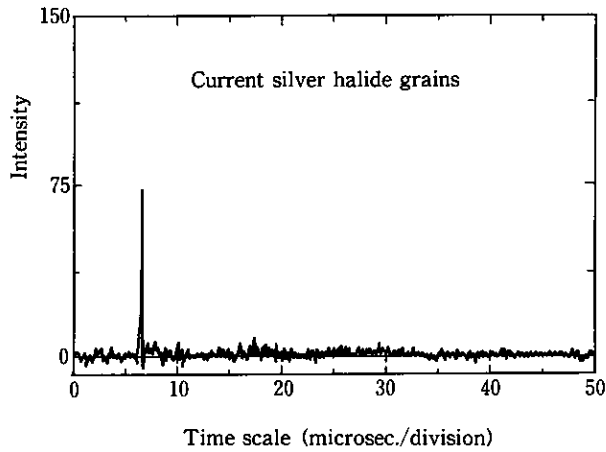


Fig. 5 Microwave photoconductivity signal decay.

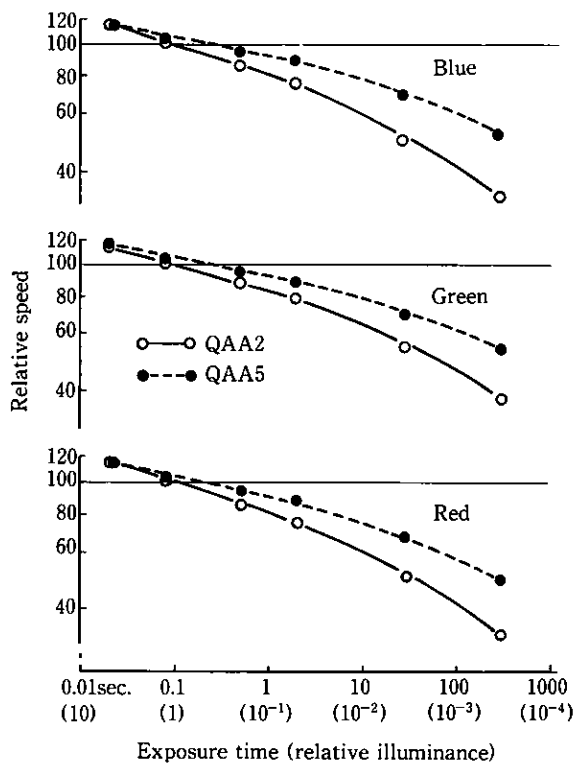


Fig. 6 Reciprocity characteristics

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、最近で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、スクラッチ耐性)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害があった。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)