

# コニカカラーQAペーパータイプA6の開発

Development of Konica QA Paper Type A6

木田修二\* 大矢行男\*  
Kida, Syuji Ohya, Yukio

Konica Color QA Paper Type A6(QAA6) is specially designed for keeping constant print quality and achieving comprehensive environmental protection.

The key technologies of QAA6 are new silver halide emulsion technology; Super A-EXR (Advanced-Excellent Response) grains and a new yellow coupler.

Through Super A-EXR grain technology, a stable latent image can be formed efficiently. Silver halide emulsion produced through Super A-EXR grain technology offers high photographic speed and extremely low reciprocity law failure.

A new yellow coupler gives superior spectral absorption dye as well as high coupling reactivity at rapid access processing with low replenishment rates.

## 1 はじめに

コニカは、1984年に「百年プリント」として知られるコニカPCペーパータイプSRを世に送り出した。これにより従来のカラーペーパーの画像保存性を飛躍的に向上させ、高画質のカラープリントの美しさをいつまでも残しておきたいという願望を世界で初めて叶えた。<sup>1)</sup>また1988年から導入したQAペーパーとQAケミカルにおいて、塩化銀主体のハロゲン化銀粒子（EXR粒子）の採用により発色現像時間を従来の1/5、総処理時間を半分以下という画期的な迅速処理を国内で初めて達成した。<sup>2)</sup>更に1991年に開発したコニカカラーQAペーパータイプA5（QAA5）において、百年プリントで開発した画像の高安定化技術を更に発展させ、高色再現性と高画像安定性の両立を達成し、これにより美しいプリントをより安く、より早く、安定に入手でき、更にいつまでも美しく保存できるようになった。<sup>3)</sup>

近年、ミニラボの急激な伸長に伴ってペーパーの使用条件はますます多様化、過酷化している。また、世界的な環境保護機運の高まりに伴い、1995年までに写真処理液の海洋投棄を禁止することが決定されている。これに呼応して処理廃液の極少化を目指した補充液の大幅な低減が進んでいる。このような背景の中、我々は様々な使用条件や処理条件でも安定した品質が得られ、優れた白地および画像保存性を有し、かつ迅速低補充処理に適合したコニカカラーQAペーパータイプA6（QAA6）を開発したので、その開発のねらい、特徴及び技術について紹介する。

## 2 開発のねらい

### 2.1 プリント品質の一層の安定化

カラーペーパーの写真性能は目ざましい向上を果たし

\*感材生産本部 第一開発センター

ているが、最終的なプリントの品質はカラーペーパーの使用条件や保存安定性によって大きく変動し、そのために備えている写真性能を十分に発揮できないことがある。そこでQAA6ではプリント品質を一層安定化させるため、使用条件の変動耐性、生試料保存性および処理条件の変動耐性の向上を開発の重点項目に取り上げた。特に使用条件の変動として露光終了から現像開始までの所要時間が広範囲に広がっているという問題があり（Fig.1）、極短時間から長時間までの潜像安定性が求められている。

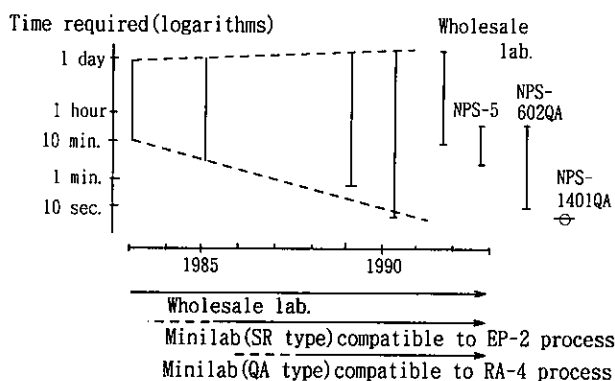


Fig. 1 The trend of the time between printing and developing interval

### 2.2 環境適性の向上

環境問題から実質的に廃液の出ない低補充システムに適合したカラーペーパーの開発が必須となっている。このような超低補充の処理ではカラーペーパーからの溶出物が著しく濃縮化し、種々の問題が発生する。現像処理抑制物質の蓄積による現像性の低下や増感色素、染料などの着色物質の高濃度の蓄積による白地の劣化が問題となる。従って超低補充処理への適合性を付与させるためには現像性の向上や着色物質の残色ステインの減少が必要となる。

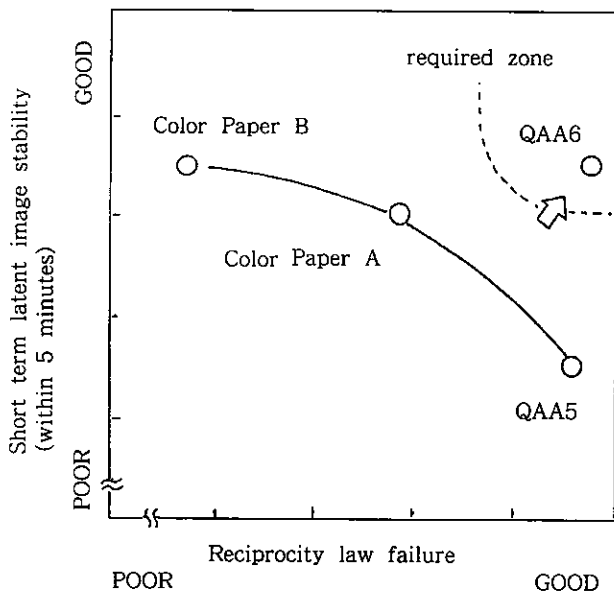


Fig. 2 Schematic diagram of the trade off between reciprocity law failure characteristics and short term latent image stability

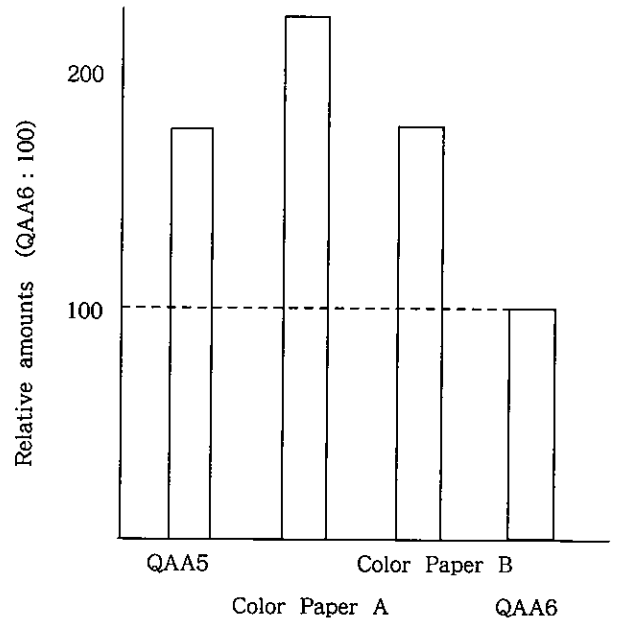


Fig. 3 Coated amounts of blue sensitizing dyes in various types of color papers

### 3 コニカカラー Q A ペーパータイプ A 6 の特徴

上記のような開発ニーズを背景に QAA6 を開発し、多くの新技術を導入して次のような特徴を達成した。

- (1) 極短時間から長時間までの潜像安定性を達成し、ミラボ適性が大幅に向上。
- (2) 生試料保存性が向上し市場品質を安定化。
- (3) QAA5 から白地が一層向上し最高レベルを確保。
- (4) 廃液を極少化し得る超低補充処理に耐える処理特性を実現。
- (5) 超迅速処理に対する適合性を有する。
- (6) 世界最高レベルの画像保存性の継承。
- (7) 忠実な優れた色再現能力の継承。
- (8) ハイライトからシャドウまでの優れた描写性。
- (9) 強い圧力マークやスリキズ耐性。

### 4 コニカカラー Q A ペーパータイプ A 6 の技術

QAA6 の性能上の特徴を達成するために導入された各種技術の中で、特徴的な 2 つを取り上げ以下に説明する。

#### 4.1 スーパー A-E X R 粒子技術

新たに開発した化学増感技術と精密に制御されたハロゲン化銀成長技術により、QAA5 に使用してきた A-EXR 粒子を更に発展させた Super Advanced Excellent Response 粒子を導入した。

結晶成長したハロゲン化銀粒子には化学増感と呼ばれる熟成工程により感光核が形成される。この粒子が光を吸収すると結晶内に光電子と正孔が発生し、光電子は粒

子内を移動して感光核にトラップされる。次いで格子間銀イオンと結合して金属銀を生成し、これを繰り返し金属銀が複数集まった現像可能な潜像が形成される。生成した光電子を効率よく利用することが潜像形成効率の向上すなわち写真感度の向上をもたらす。塩化銀粒子においては、光電子のトラップが数多く存在するため、現像可能な潜像が形成されにくく、また現像可能な潜像であっても現像までに破壊されやすい性質を有していた。高塩化銀粒子において潜像形成効率がよく、強く安定な潜像を形成することが必要であった。スーパー A-EXR 粒子では精密に制御されたハロゲン化銀粒子成長技術と新たに導入した化学増感技術により、感光核の数およびトラップの強さをコントロールし、光電子を効率よくトラップする感光核を設計・形成することが可能になった。A-EXR 粒子の正孔寿命の制御に加えて感光核の電子トラップ性を最適にコントロールすることにより一段と潜像形成過程が制御できるようになり、高感度化はもとより相反則不軌特性、露光時の温湿度等の環境条件の変化への耐性、潜像安定性の一層の向上を達成できた。Fig.2 は各製品の初期潜像安定性と相反則不軌特性のレベルを模式的に示したものであり、QAA6 で初めて初期潜像安定性と相反則不軌特性の両立が可能となった。

加えて、高感度化したスーパー A-EXR 粒子により増感色素の大幅な低減が可能になり (Fig.3)、様々な処理条件でもプリント品質上重要な良好な「白地」を実現できた。

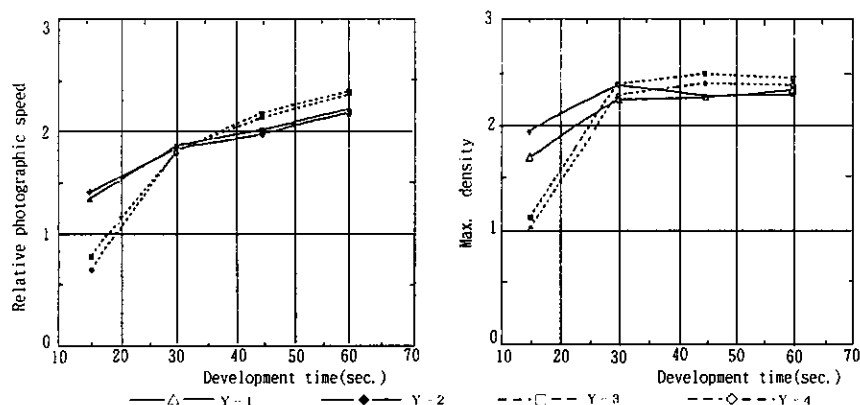


Fig. 4 Development characteristics of different types of Yellow couplers photographic speed and Dmax along with development time of CPK-2-20

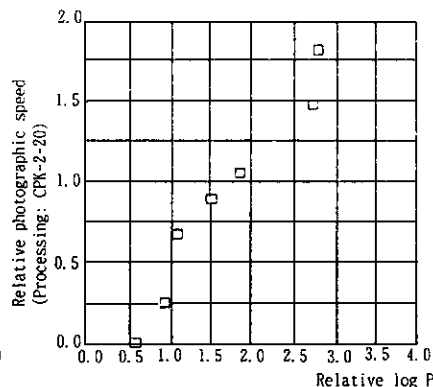


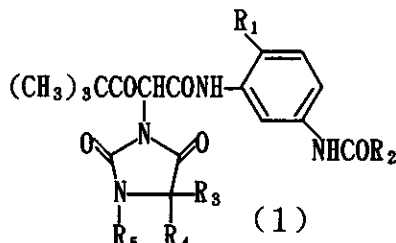
Fig. 5 The dependence of photographic activity of some different couplers on the log P value of those

#### 4.2 新イエローカプラー

当社はアニライド部の2位の置換基を従来の塩素原子からアルコキシ基に変更することによりその電子的な効果と水素結合の効果によりシャープ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を他社に先駆けて開発した。<sup>4)</sup>このカプラーは印刷インクに近い色調が得られることから、まず検版用システムであるコニカコンセンサスIIにおいて実用化された。<sup>5)</sup>次いでカラープリントの色再現のより一層の向上を目指して1991年に発売したコニカカラーQAペーパータイプA5に導入した。これによりレモンイエローや従来カラープリントでは再現が難しいとさ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。<sup>6)</sup>更に我々は、この優れた分光吸収特性に加えて、迅速低補充処理下でも良好な発色性を有するカプラーの開発に取り組み、これにより実質的に廃液の出ない低補充処理に対する適合性を付与させることが可能となった。

青感性層は層構成中最下層にあるため現像進行上律速となる。まず青感性層に含有されるイエローカプラーの現像時間変化に対する応答性を明らかにするために現像進行に伴う発色濃度および感度の変化を追跡した (Fig.4)。現像初期段階から比較的感度や最大発色濃度(Dm)が出ているが現像時間が伸びてもその増加は余り大きくないもの(Y-1, Y-2)と現像初期段階では余り感度やDmは出ていないが45"経過時点ではY-1やY-2よりも大きな値を示すもの(Y-3, Y-4)があることが明らかになった。迅速低補充処理においても十分な発色性を与えるためには、現像初期段階からの高い発色現像進行性と現像終了時の高い発色性を示すことが必要であることから、現像初期段階での進行性を遅らせるカプラーに起因する要因の解析を行った。カプラーの各種特性値を詳細に解析し

た結果、分配係数と短時間処理での感度との間に高い相関が見られることがわかった (Fig.5)。この知見から、現像初期段階の進行性を遅らせずかつ反応活性を劣化させないことにより、迅速低補充処理下でも高い発色性を有するカプラー(1)を開発することができた。



#### 5 まとめ

QAA6は上述した特徴に加えて原材料→生産→流通→ユーザー→廃棄・リサイクルという流れの中のすべての段階における環境適性に目を向けて製品開発に取り組んだ。その結果、低補充処理適性の達成の他に、使用素材の安全性の向上、処理液に溶出する有害物の減少、省エネ・省資源化等、大幅な環境適性の向上を達成できた。

#### ●参考文献

- 1) 小野寺薫: 写真工業, 42(6), 4, 85-88(1984)
- 2) 梶原真, 小松義昌: Konica Tech. Rep., 1, 138(1988)
- 3) 梶原真, 西嶋豊喜, 水倉登: Konica Tech. Rep., 5, 25(1992)
- 4) M.Turuta, N.Mizukura, S.Nakagawa: USP 4992360
- 5) 大川内進, 宮岡一芳, 細井美幸, 中林宏光: Konica Tech. Rep., 3, 31(1990)
- 6) A.Tomotake, M.Tomotake, T.Kubota, N.Mizukura: Abstracts from SPSE's 43rd Annual Conference, 1990