

カラー処理における環境対応

—フレンディー NPS-808SQA 用処理剤の開発—

Development of Processing Chemicals for the Friendly NPS-808SQA System

石川 政雄*
Ishikawa, Masao

石田 賢治*
Ishida, Kenji

佐竹 亘*
Satake, Wataru

The Konica Friendly NPS-808SQA color minilab system is a new and unique compact counter-type printer-processor capable of making up to 8x10" prints. This system has become a best-selling product in the minilab industry, and the processing chemicals developed for this system represent the state of the art in user-friendly, environmentally sound color chemistry. Reported here is the new technology used in Friendly SQA processing chemicals.

1 はじめに

1986年にコニカが無水洗処理を導入して以来急激にミニラボが成長し、1991年ではカラーペーパー市場の約40%を占有するに至っており、ミニラボ市場の確保が今後一段と激しさを増してくると予想される。

一方、ミニラボにおける最近の特徴としては1) 暗いお店には人が集まらず、明るくて、きれいなお店に人が集まり易い、2) 家賃が高い等の理由により比較的狭いお店が多い、3) 主婦や若い女性を中心としたパートタイマー化がすすんでいる、4) ミニラボを導入するお店が増え、過当競争に入っている等が上げられる。これらの市場の問題を解決したミニラボ機器やケミカルの開発がミニラボ市場で生き残る唯一の方法だと考えられる。

2 ミニラボ処理の問題点と重要技術

2.1 ミニラボ処理の問題点

ミニラボ処理においては以下の問題点があげられる。

- (1) 写真用処理液の溶解作業が煩雑でプリント作業に支障を与えるという問題である。例えば、1日当たり5本のカラーフィルムを処理しているお店では2.1回/日の写真用処理液の溶解作業があり、その度にプリント作業をストップして写真用処理液を溶解しなければならないという問題がある。
- (2) 写真用処理液の回収が非常に大変だということである。例えば、1日当たり50本のカラーフィルムを処理しているお店では、月に462L(20Lタンクで24本分)の写真用処理液がでるために廃液業者に引き渡すまでお店に保管しなければならず、また廃液業者専用の20Lタンクへの移し替えと移動が必要になるなど非常に重労働であり、女性では取り扱えない。しかも廃液回収費は平均的なミニラボ店では月3万円もかかり、非常にコスト高になっている。

- (3) 写真用処理液は一般的に濃厚化された処理液としてプラスチック製のボトルに入れられ、ユーザーに供給されているが、最近多くの自治体が環境上の問題からプラスチック製のボトルを回収しない傾向にある。また、ミニラボ店ではお店が狭い為に出来るだけ使用済みのプラスチック製のボトルの容量を小さくしたい要望が強いが、プラスチック製のボトルは硬くて頑丈な為につぶして容量を小さくすることが困難である。

さらには、写真用処理液の臭気問題やきれいなお店作りのための自動現像機のコンパクト化の課題等がある。

2.2 ミニラボ処理の重要技術

第1に写真用処理液の溶解作業を少なくするためには写真用処理液の徹底した低補充化とその技術開発が必要であり、第2に廃液を少なくするか全く廃液を出させないためには写真用処理液の低補充化や廃液処理技術の開発が必要になる。また、第3にはプラスチック製のボトルをなくしていくためには折り畳みが自由にできて容量が極端に小さく出来、しかも焼却炉を傷めず、有害ガスが発生しないような写真用処理液用の包材の開発が必要である。さらには、自動現像機のコンパクト化のためには処理の迅速化技術の開発や写真用処理液の臭気フリー化にはアンモニアや酢酸等の揮発成分の除去が必要になるが、フレンディー NPS-808SQA 用処理剤にはこれらの技術がほとんど組み込まれた、まさにユーザーにフレンディーな写真用処理剤である。

3 フレンディー用処理剤の技術内容

フレンディー用処理剤に組み込まれた重要技術のうち迅速化及び低補充化技術の重要技術である発色現像主薬の高濃度化技術、廃液処理技術及びプラスチックボトルフリー化技術について以下に説明する。

3.1 発色現像主薬の高濃度化技術

フレンディー NPS-8 型の重要な命題は、自動現像機

*感材生産本部 第1開発センター

のカウンタータイプ化¹⁾と処理液の低補充化を同時に満足するシステムを実現することである。

自動現像機のカウンタータイプ化は従来の自動現像機と違って、プリントオペレーターの作業性やお店の空間性を広くしたいという人間工学的な視点から設計されたものであるが、ここに1つの問題があった。それは従来の縦型の自動現像機の処理時間を変えないでそのままカウンタータイプにすると Fig.1 に示した様に縦型の現行タイプに較べて設置面積が増大することである。設置面積を増やさずにしかもカウンタータイプ化を実現する唯一の方法は処理時間を短縮化(処理の迅速化)することである。処理を迅速化するには感光材料中の処理液の拡散速度や処理液成分と感光材料中の銀や発色剤との反応速度を速めることが重要であり、一般的には処理液のpHを上げたり、あるいは処理温度や処理液中の写真用処理成分濃度を上げたりする方法が知られており、中でも処理温度のアップや処理剤成分の高濃度化が一般的である。一方処理液の低補充化は処理液中の処理剤成分濃度をある一定濃度に保つ必要性から補充量が低くなればなる程補充液中の処理剤濃度を高くする必要がある。

従って、処理の迅速化と低補充化を実現するには処理剤の高濃度化技術の開発が重要であるが、特にカラーペー

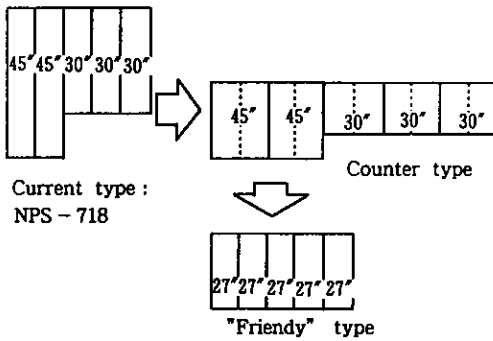


Fig. 1 Rapid processing

パー用発色現像液に使用されているパラフェニレンジアミン系発色現像主薬 (CD-3: Color Developing Agent No. 3) は他の処理剤成分に較べて溶解性が著しく悪い為 CD-3の高濃度化が処理の迅速化と低補充化にとって非常に重要な技術である。

Fig.2 にはカラーペーパー用発色現像補充液の補充量が少なくなる程、また処理時間が短くなればなる程発色現像補充液中の発色現像主薬 (CD-3) 濃度を高くしなければならないことを示しており (NPS-808 用処理剤は発色現像時間が25秒で補充量はカラーペーパー 1 m² 当たり 116 mL)、Fig.3 には発色現像補充液の pH により発色

現像主薬 (CD-3) の溶解性が違い、一般的に使用されている発色現像補充液の pH (10~11) 領域が最も発色現像主薬の溶解性が悪く、9g/l が限界であることを示している。発色現像補充液の pH を高 pH 側又は低 pH 側にすることで発色現像主薬の溶解性は改善されるが、通常のカラートリシステムでは、カラーペーパー用発色現像液の pH は約 10 で最適の発色色素が得られるように設計されているために、発色現像補充液の pH を低 pH にしたり極端な高 pH にすることは出来ない。しかも発色現像液の pH を高 pH ないしは低 pH にすると自動現像機のラックやギア等に CD-3 の結晶が析出し、機器の故障や写真性能に影響を与えるという問題がある。

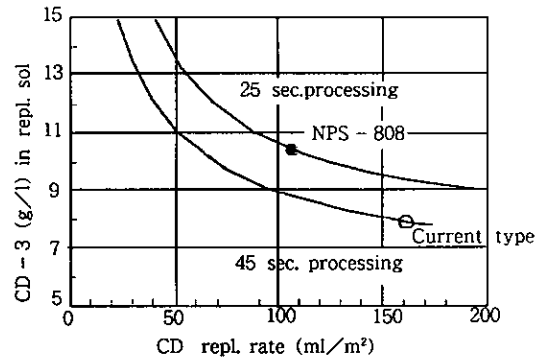


Fig. 2 Relation between CD-3 concentration in repl. sol. and CD repl. rate

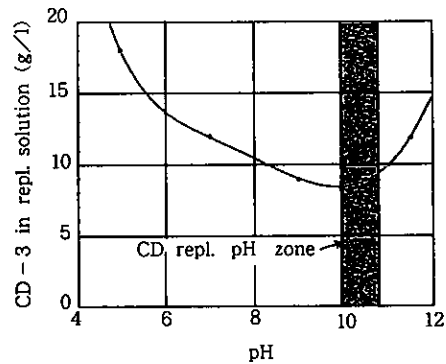


Fig. 3 CD repl. pH and solubility

従って、処理の迅速化と発色現像補充液の低補充化という2つの命題の解決の為に、発色現像主薬 (CD-3) の高濃度化技術の開発が必須であり、新たに SSA (Super Solubilizing Agent) を見出した。SSA を使用することで CD-3 を高濃度化できるばかりでなく、同時に自動現像機のラックやギアへの CD-3 結晶の析出をも解決した。その機構は SSA が親水性基と疎水性基を有しており、疎

水性の発色現像主薬の表面に配向し、発色現像主薬を安定に分散させている為と考えられる。

3.2 廃液ゼロフローシステム

廃液に対するお店のニーズは、狭いお店の中に廃液業者が回収にくるまで廃液タンクを保管するスペースがとられ、しかも廃液タンクは20Lもあって非常に重く、汚く、そして臭い“なんとかして欲しい”というものであり、しかも廃液回収費の高騰によるお店の利益への圧迫などから廃液処理技術の開発が求められている。そして'95年12月末には写真用処理廃液の海洋投棄が全面禁止される状況の中でコニカが'92年廃液処理装置(ACR-40)²⁾を開発した。しかし、ACR-40で生成した蒸留液は、Table 1に示すように従来の処理液では下水道法規制値をクリアできず、全てのミニラボで下水道に廃棄できないことが判明し、蒸留液の再利用化と下水道法規制のクリア化の技術開発を行った。

3.2.1 蒸留液の再利用化

ミニラボでは写真用補充液を調製する際に、濃縮された補充液に溶解水を加えてある一定量の補充液に仕上げる作業が行われるが、多くのミニラボでは設置場所により溶解水の確保が大変な場合が多く、補充液を調製する際の溶解水として写真用廃液の蒸留液を再利用することを検討した。

蒸留液には、処理液の主成分のうち低温で揮発する成分が多く含まれており、そのほとんどが酢酸、ホルムアルデヒド、亜硫酸塩、アンモニア及びグリコール系化合物等であり、いずれも補充液の溶解水として再利用した場合に写真性能に影響を与える為に、それらの成分を

Table 1 Zero flow system : Needs and response

	Sewer regulations	Condensate solution
pH	5.7 ~ 8.7	9.48
I ₂ expenditure	220 ppm or less	3000 ppm

除去した処理剤の開発が必要になる。しかし、亜硫酸塩やアンモニアは発色現像液以外に少量混入しても写真性能上問題はなく、さらには発色現像液は極微量な成分の影響で写真性能に重大な変化を生じることから、蒸留液は発色現像補充液以外の処理液の溶解水として使用し、酢酸、ホルムアルデヒド及び揮発しやすいグリコール系化合物を処理剤から除去することにした。

酢酸はP-2(漂白定着液)やN-2(漂白液)にバッファ剤として使用されている。従って、酢酸と同じバッファ効果を有し、しかも揮発しにくい化合物の選択がポイントとなるが、多数の化合物の中から無揮発性の、良好なバッファ能を有する有機酸を見出し、脱酢酸を達成した。ホルムアルデヒドはカラー処理においては色素画像の安定化のために使用されており、脱ホルムアルデヒドを実現するためには色素画像を安定化し、更に揮発しにくい化合物の選択が重要になるが、何百種類の化合物の中から新Stabilizing agent³⁾を見出し、実用化するこ

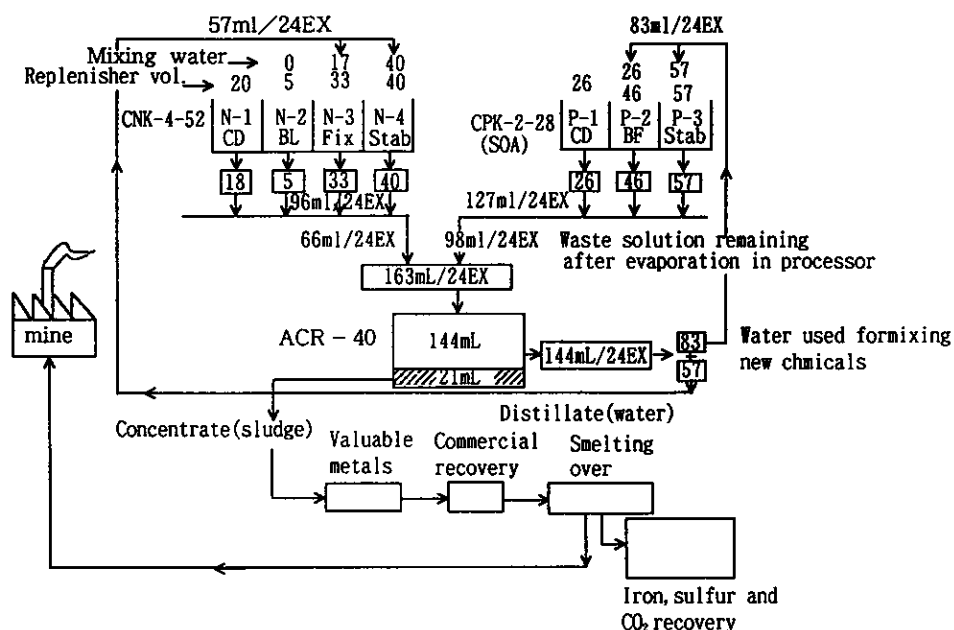


Fig. 4 Zero flow system

とができた。グリコール系化合物は主に発色現像液の可溶化剤として使用されているが、可溶化効果があり、しかも揮発しにくい化合物に変更することで蒸留液への混入を防止し、発色現像補充液以外の補充液の溶解水として再利用化することを可能にした。Fig.4は廃液のゼロフローシステムを示してある。

3.2.2 下水道法規制のクリアー技術

従来の処理剤から酢酸、ホルムアルデヒド及び揮発性のグリコール系化合物を除去した処理剤の蒸留液組成はTable 2に示すように沃素消費量が従来の処理剤より大幅に低下しているものの、pHと沃素消費量が下水道法規制値をオーバーしており、そのため新たにAC-160（アクアクリーンコントローラー）を開発し、下水道法規制値をクリアーすることができた。AC-160はpH調整剤と酸化剤の2成分で構成されており、蒸留液を廃棄する際は2DLタンクに溜まった蒸留液に1分包（160g）添加後、5時間後に下水道に廃棄する方法である。この方法の導入により、お店での蒸留液の取扱い方法が容易になり、ゼロフローシステムの導入が容易になった。

3.3 プラスチックボトルフリー化

水産庁の海洋の浮遊物の調査結果によれば、浮遊物の2/3がプラスチックであり、鯨やイルカ、亀の死因の大半がプラスチックの誤飲であることから、ヨーロッパを中心にプラスチックの規制、例えばデポジット制度の導入や課税制度、グリーンドット制度等の規制が強まってきている。一方、国内においても多くの自治体がプラスチックボトルの回収を拒否する動きや容積の問題と相まってプラスチックボトルのフリー化が重要になってきている。当社はフレンディーNPS-8型に初めてエコパックを導入し、プラスチックボトルをフリーにした。

3.3.1 エコパックの特徴

エコパックには以下の特徴がある。

- 1) 折り畳めるためにプラスチック容量が大幅に減少でき、従来の容量の1/50になる。
- 2) プラスチック重量が約1/6に減少する。
- 3) プラスチックボトルの燃焼時の有害ガスの発生が少なく、燃焼熱が1/7と低い為に炉を傷めることが少なくなる。

等従来のプラスチックボトルに較べて大幅にユーザーにフレンディーな設計になっている。

Table 2 Composition of distillate

	distillate (current)	distillate (NPS-808)	distillate + AC-160 (after 5 hours)	sewer regulation
pH	9.48	9.0 ~ 9.3	6.5 ~ 7.5	5.7 ~ 8.7
COD		300 ppm or less	300 ppm or less	
BOD	1000 ppm	600 ppm or less	600 ppm or less	600 ppm or less
Inorganic carbon	600 ppm or less	600 ppm or less	600 ppm or less	
SO ₃	2000 ppm or less	1000 ppm or less	100 ppm or less	
I ₂ consumption	3000 ppm	400 ~ 1200 ppm	220 ppm or less	220 ppm or less
NH ₃	500 ~ 1500 ppm	500 ~ 1500 ppm	500 ppm ~ 1500 ppm	

Table 3 Eco Pac : Composition and function of material layers

Exterior	Moisture permeability	Gas barrier	Sealing	Puncture proofing	Chemical proofing	Printable surface
PET						○
NY	○			○		
EvOH		○				
NY	○			○		
LLDPE	○		○		○	
*SPE						
LLDPE	○		○		○	

* adhesire layer

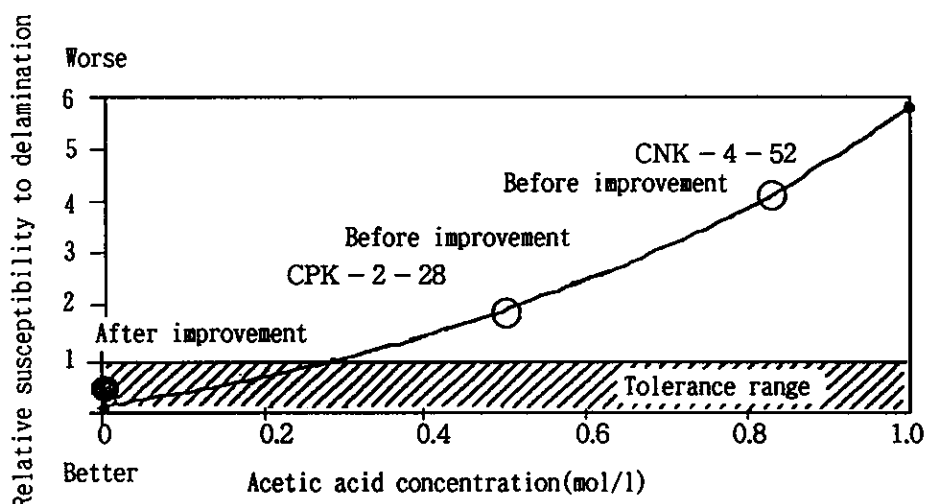


Fig. 5 Acetic acidity and delamination of standing pouch

3.3.2 エコパックの特性と機能

エコパックに必要な特性は水分透過率が低いこと、ガスバリアー性がよいこと、シール性やピンホール性、耐薬品性そして印刷性に優れている事などが挙げられる。これらの特性はTable 3に示した層構成により達成されている。外側は印刷性をよくする為にPETが使用され、ナイロンは透湿性やピンホール性の点から、そしてPE(ポリエチレン)は透湿性、シール性及び耐薬品性の為に使用されており、更にガスバリアー性を上げるための材が使用されている。

3.3.3 エコパックと処理剤組成

エコパックを製品化する上での問題点は、従来から処理剤に使用されていた酢酸がエコパックのシール層に拡散し、シール層を破壊するために剥離しやすくなることである。この問題は処理剤から酢酸を除去することにより解決でき、脱酢酸は廃液処理や臭気の軽減の上からも必須の技術であり、フレンドリー用処理剤の重要技術の一つである。

酢酸濃度とエコパックの剥離との関係を模式的に示したものがFig.5である。

4 まとめ

フレンドリーNPS-8型用処理剤は世界最高速の迅速処理(従来の2/3以下の処理時間)を達成し、迅速化によりカウンタータイプでコンパクトなフレンドリーNPS-8型の導入を可能にただでなく、低補充化の達成や処理剤の臭気の軽減が行われている。又、廃液処理の蒸留液の再利用化や下水道への廃棄を可能にする等廃液ゼロフロー化のための処理技術も組み込まれている。そして、写真処理剤用包材からプラスチックボトルをフリーにするなど環境問題とお店のニーズに徹底的に応えたフレンドリーNPS-8型用処理剤を開発することができた。

●参考文献

- 1) 宇野光彦：“超迅速、低補充、廃液ゼロフローミニラボシステム”，写真工業，51(2)，37(1993)
- 2) 五嶋伸隆，樽松雅行，湯沢聡：“写真廃液処理技術の開発”，Konica Tec. Rep., 5, 42(1992)
- 3) 萩原茂枝子，高林直樹，小林弘明：“カラー処理における無公害化”，Konica Tec. Rep., 5, 35(1992)