

# コニカカラーQA ペーパータイプ A7 の開発

Development of Konica Color QA Paper Type A7

三好正信\*

Miyoshi, Masanobu

Konica Color QA Paper Type A7 was designed especially for unsurpassed whiteness so that more brilliant color images. In addition, it also features excellent tone and color reproduction, greater stability in printing or processing characteristics, and much better fitness to the global environmental protection.

Outstanding whiteness was achieved by newly developed EFB(Enhanced Fluorescent Brightening) technology. New H-EXR (Hyper Excellent Response) grains contributes to richer gradation from highlights through shadows, superb latent image stability and higher processing stability. New P<sup>2</sup> & R<sup>2</sup>-Emulsion technology was developed to achieve the environmentally friendly characteristics of QAA7.

## 1 はじめに

1987年のCI導入により誕生した新生コニカは、昨年(1997年)は10歳を向かえ、これを期に「感動創造」をコニカの新たなビジョンと定めた。この理念に沿い、「信頼感と魅力のある商品で、お客様に満足を」を我々開発部門のビジョンとし、美しいカラープリントを、誰にでも、何処でも、何時でも入手でき、そしてその美しさをいつまでも保てること、を目標に開発を進めてきた。

コニカでは、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を導入し、「美しいカラープリントを、いつまでも美しく」という願望を叶えた<sup>1)</sup>。また、1988年には塩化銀主体のハロゲン化銀粒子(EXR粒子)を採用したQAペーパーとQAケミカルを導入し、発色現像時間が従来の1/5、総処理時間が半分以下という、画期的な迅速処理を実現した。更に、1991年に開発したコニカカラーQAペーパータイプA5では、百年プリントの優れた色再現性と画像保存性を更に発展させ<sup>2)</sup>、また、1993年に導入したコニカカラーQAペーパータイプA6(QAA6)では、迅速低補充処理を初めとする過酷な使用条件も考慮した品質安定化、及び環境適性の向上を達成した<sup>3)</sup>。

しかしながら、環境ISO等に象徴される環境保護の重要性の高まり、デジタル技術、及び非銀塩カラープリント技術の伸長等、市場環境は急速に変化しつつあり、カラー写真材料に対する要望も更に厳しくなってきた。

コニカカラーQAペーパータイプA7(QAA7)では、新規蛍光増白剤増強技術、新タイプのハロゲン化銀乳剤技術等により、白地の大幅な向上を初めとする高画質化、取り扱い容易性、環境適性の向上を実現した。以下に、その開発の狙い、特徴、及び技術について紹介する。

\* 感材生産本部 感材開発統括部 第一開発センター

## 2 開発の狙い

### 2.1 カラープリントの画質向上

銀塩写真の最も大きな特徴の一つは、その高画質にある。中でも反射画像であるカラープリントにおいては、ベース濃度、即ちいわゆる「白地」がその画質を決定する極めて重要な因子となる。

オリジナルシーンの輝度再現を考えた場合、反射型プリントでは原理的にハイライト領域の輝度比が圧縮されて再現されてしまう宿命がある。この事は古典的な調子再現理論からも容易に理解される。オリジナルシーンの正確な輝度再現に対する、最適な透明陽画、及び反射型プリントの調子再現の関係はFig.1に示される<sup>4)</sup>。Fig.1において、透明陽画における最適な調子再現曲線(c)の形状は正確な輝度再現(破線d)に極めて近似しているが、反射型プリントの最適調子再現曲線(b)はハイライト領域で大きく湾曲し、輝度比が圧縮されて再現されている。

上記の事情に加えて、ヒトの目は高強度領域、即ちハイライト領域において識別性が高くなると言われており、ハイライトの画像再現性、及びその下地となる白地性は極めて重要となる。ここでは、単に見た目に白いだけでなく、ベース濃度が低い、明るい白さが求められる。

しかしながら、Fig.2に示す様に、近年のカラーペーパーの現像処理は、環境保全、低コスト化、及びプリント納期短縮のため、低補充化、超迅速化、再生処理等が更に進んでいる。これらの処理では、乳剤層中の増感色素や染料等の着色物質のプリント中への残存や処理液への蓄積、及び現像主薬の酸化等に起因する処理液の経時着色等による白地劣化を引き起こし易い。この様な厳しい処理条件でも優れた白地が得られることが望まれている。

QAA7では上記の如く更に過酷となった処理条件でも安定して高画質が得られるよう、QAA6から一段と白地

を向上させ、加えてハイライトからシャドーまでの滑らかな階調特性を持たせる設計とした。

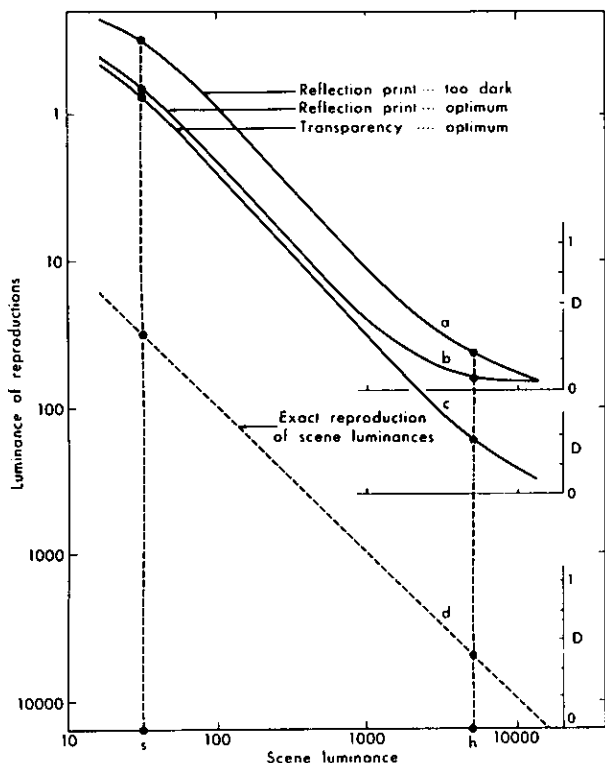


Fig. 1 Comparison of the luminances of a transparency and reflection-type prints viewed in a normally lighted room<sup>4)</sup>.

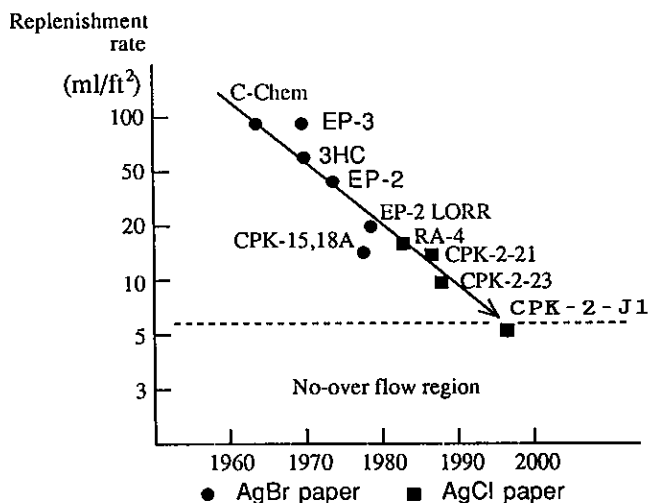


Fig. 2 Trend of replenishment rate of color paper process.

## 2.2 取り扱い容易性、及び環境適性の向上

銀塩写真の弱みの一つは現像処理プロセスの複雑さに代表される取り扱いにあらう。銀塩の特長である高画質を維持しつつ、取り扱い性を容易にし、地球環境にもより優しいシステムとすれば、より多くのユーザーが美しいカラープリントを楽しむことが出来るであろう。

取り扱い容易性の観点からは、現像処理の更なる迅速化、簡易化への適性向上、処理条件変動への安定性向上、及びプリント時の安定性向上、例えば環境（温度、湿度）、露光時間、露光終了から処理までの時間変動等に対する安定性向上等が更に望まれている。

また、環境適性は QAA 7 の大きな特徴の一つとなっている。コニカの各事業場は 1997 年に環境 ISO (14001) の認証を得た。QAA 7 は上記環境 ISO にも対応したコニカ環境方針に沿って開発された代表的な製品のひとつであり、環境に対し極めて優しい設計となっている。

ここでいう環境適性としては、感光材料自体の環境安全性だけでなく、原材料の調達に始まり、感光材料の製造、現像処理プロセス、及び包装材料や処理薬品等の廃材、廃液に至るまで、製品の全サイクルに亘っての環境保全性、安全性が求められている。

QAA 7 の開発においては、これらの達成のために、単に製品の設計だけでなく、製品を構成する各パーツ、及びそれを組み立てる生産技術も含めた総合的な安定性、環境適性向上の技術開発、及び設計を行った。

## 3 コニカカラー QA ペーパータイプ A 7 の特徴

我々は、以上述べた市場ニーズを背景に、下記の特徴を有する QAA 7 を開発した。

- (1) 比類のない白地性
- (2) ハイライトからシャドーまでの豊かで滑らかな階調
- (3) すっきりしたハイライト、自然な肌色再現
- (4) 忠実で鮮やかな色再現性
- (5) 超迅速処理、低補充処理への適合性の更なる向上
- (6) 潜像安定性を初めとするプリント時の安定性の向上
- (7) 強い圧力マーク耐性の継承
- (8) 世界最高レベルの画像保存性の継承
- (9) 環境に優しい設計

## 4 コニカカラー QA ペーパータイプ A 7 の技術

上記の QAA 7 の特徴を達成するため、新たに導入された技術に付いて以下に述べる。

### 4.1 EFB (蛍光増白効果増強) 技術

白地を改良する手段としては、カブリを抑える、乳剤層の着色を減らす、処理液への着色物の蓄積を抑える、蛍光増白効果を使う、等の方法が知られている。

このうち、最も顕著な効果を有する方法の一つは蛍光増白効果を用いる手段である。蛍光増白剤は、紫外線を吸収して可視光を発することにより増白効果を発揮するが、同じメカニズムにより、静電気スパークによる紫外線によっても発光する。即ち、一般に蛍光増白効果を強くすると、静電気によるカブリが発生し易くなるという問題がある<sup>5)</sup>。

QAA 7 では、アルカリ拡散性の蛍光増白剤と媒染効果を有する水溶性ポリマーとの組み合わせによる新たな蛍

光増白効果増強技術（EFB 技術）を開発し、上記ジレンマを克服することに成功した。

Fig. 3 には、蛍光増白効果と静電気カブリ耐性の関係を示す。蛍光増白剤を通常の方法で用いた場合と、EFB 技術とで比較して示す。

従来の方法では蛍光増白効果を強くすると静電気カブリが増加するため、その効果の適用には限界があった。これに対し、EFB 技術では、蛍光増白効果が大幅に増加する一方で、静電気によるカブリは逆に減少させることができた。

QAA 7 では画期的な上記 EFB 技術と、低ステイン乳剤技術の組み合わせにより、これまでのカラーペーパーが到達し得なかったレベルの白さを実現した (Fig. 4)。

#### 4.2 H-EXR 粒子技術

新たなハロゲン化銀粒子形成技術と化学増感技術により、従来の Super A-EXR 粒子<sup>3)</sup> の特性を大幅に向上させた H-EXR (Hyper Excellent Response) 粒子を導入した。

ハロゲン化銀乳剤の感光過程は、一般に次の様に理解されている。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。光電子は粒子中を移動して電子トラップに捕獲され (電子過程)、次いで格子間銀イオンが引き寄せられて銀核を形成する (イオン過程)。これが繰り返されることにより、現像可能な大きさに達した銀核は潜像と呼ばれる。この潜像形成の過程が効率よく行われると、写真感度が向上し、好ましい写真特性を示すことになる。

しかしながら、現在のカラーペーパーに一般的に使われている高塩化銀タイプ粒子では、格子間銀イオン濃度が低いことが知られており、このことは上記の潜像形成過程におけるイオン過程に対し不利に働き、潜像形成過程が効率的に行われにくいと言われている。これを克服する為には、電子トラップや正孔トラップを粒子中に効果的に組み込むことが必要であり、ハロゲン化銀粒子中へ遷移金属錯体をドーピングする方法等が検討されてきた。

しかしながら、上記方法においても、一般には相反則不軌特性と潜像安定性のジレンマに陥ることが多く、QAA 6 で導入した Super EXR 粒子技術において初めてその両立に成功し<sup>3)</sup>、同時にデジタルプリントシステムへの適合技術 (超高照度露光適性) も確立した。QAA 7 では、Super EXR 粒子技術を更に発展させ、電子トラップ、および正孔トラップの深さと分布をより精密に制御することにより、更に安定な潜像形成が可能となった Hyper-EXR 粒子を開発し、実用化した。

この結果、潜像安定性の大幅な向上のみならず、高感度で、かつ相反則不軌特性、および露光時の温度、湿度変動に対する安定性も向上した。更に、後述の P<sup>2</sup> & R<sup>2</sup> 乳剤技術を初めとする他の新技術との組み合わせにより、豊かで滑らかな階調性、および超迅速処理適性、低補充処理適性等の更なる向上を可能にした (Fig. 5)。

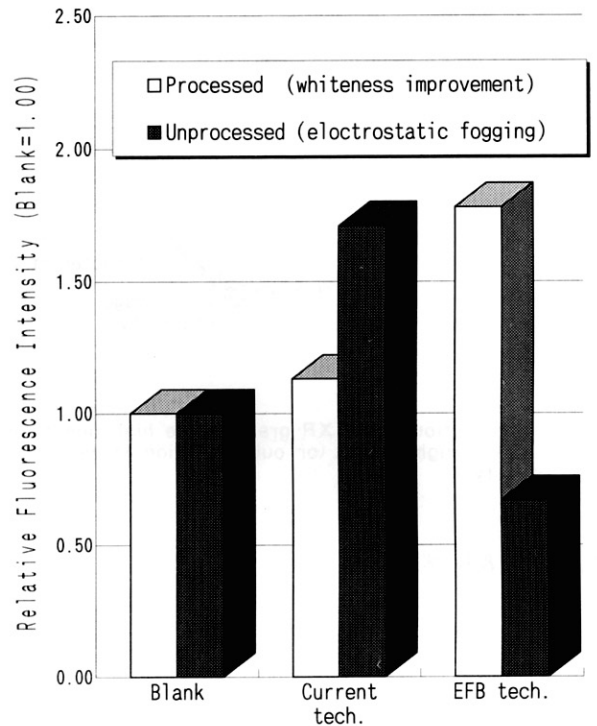


Fig. 3 Comparison of fluorescence intensity of processed and unprocessed sample, "Current tech." means increased fluorescent brightener amount in emulsion by the current technology.

<conditions>	excitation	measurement
unprocessed	360nm	440nm
processed	403nm	440nm

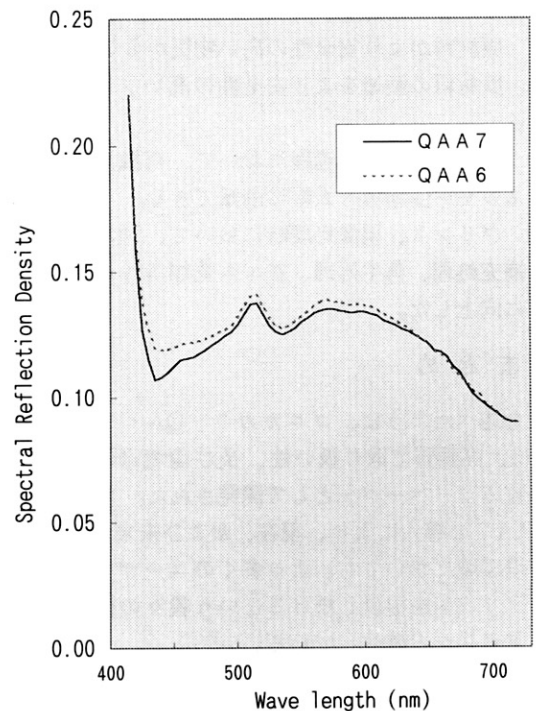


Fig. 4 Reflection density of unexposed-processed Sample of QAA7 and QAA6

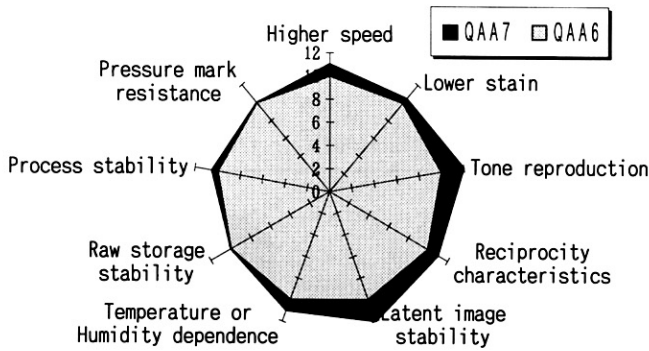


Fig. 5 Contribution of H-EXR grain to the high quality of QAA7. Higher mark (or outer position) shows better quality.

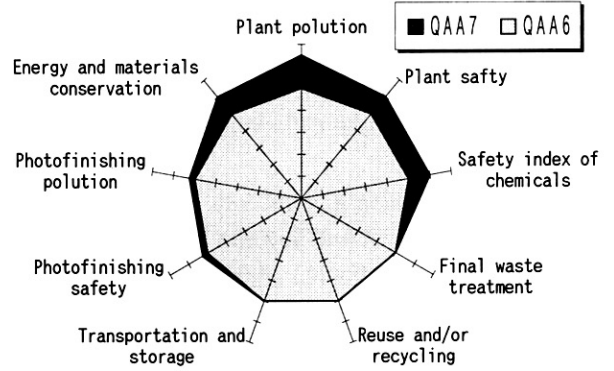


Fig. 6 Environmental advances in QAA7

### 4.3 P<sup>2</sup> & R<sup>2</sup> 乳剤技術

前記の通り、QAA7の開発においては、コニカ環境方針に沿い、環境に対し極めて優しい設計とする事を重要な開発目標の一つとした。

この環境目標の達成のため、新たにP<sup>2</sup> & R<sup>2</sup> (Pollution Prevention & Risk Reduction) 乳剤技術を開発した。これにより、原材料調達から、感光材料の製造、現像処理、及び処理薬品等の廃液処理に至るまで、ほぼ全過程において環境適性を向上させ、大幅な環境適性向上を達成することができた。(Fig. 6)

P<sup>2</sup> & R<sup>2</sup> 乳剤技術は、特に環境適性の向上を目指して開発された総合乳剤技術であり、その特徴は以下の様にまとめることができる。

- (1) 原材料がより安全性の高い物質からなる。
- (2) 原材料の製造をより安全性の高いプロセスとできる。
- (3) 感光材料の製造過程において、有機溶媒、及びエネルギー使用量を大幅に削減できる。
- (4) プリント、現像処理時において、環境に優しい低補充処理、再生処理、省エネ乾燥等への適性がさらに向上した。

### 5 まとめ

以上述べたように、コニカカラーQAペーパータイプA7は、高画質で取り扱い性、及び環境適性にも優れた高品質カラーペーパーとして開発された。

QAA7の導入により、現在、および未来の変化の激しい市場環境においても、より多くのユーザーに美しいカラープリントを提供し続けるという我々の使命を、また一つ実現したと確信している。

### ●参考文献

- 1) 小野寺薫：写真工業，6，85 (1984)。
- 2) 梶原真、西嶋豊喜、水倉登：Konica Tech. Rep.，5，25 (1992)。
- 3) 木田修二、大矢行男：ibid.，7，32 (1994)。
- 4) C. E. K. Mees and T. H. James (ed), The Theory of the Photographic Process, 3rd ed. Macmillan, New York, 1966, Chap. 22.
- 5) 特開昭57-71050等