

カラー写真用超迅速ケミカルの開発

- QD-21 搭載超迅速HQAケミカルの開発 -
The Development of Quick Access Chemicals for the QD-21 System

小林 弘明* 萩原 茂枝子*
Kobayashi, Hiroaki Hagiwara, Moeko

We developed HQA chemicals which shorten the color photo processing time one-third of current processing time. The quickest process minilab system in the world can finish printing the order on site not to keep waiting customer. We designed the robust process system under change factors in markets by means of development stability and matching for auto development machine and replenishment systems. The important technologies of digital minilab QD-21 are digital exposure devices and HQA chemicals system.

1 はじめに

近年カラー写真処理の市場でも、デジタルカメラの普及に連動して、デジタル化の波が大きくなっている。

従来の同時プリントの需要だけでなく、さまざまなメディアからの写真出力としてミニラボが位置づけられるようになってきた。このような状況で、カラー写真処理も、スピードが以前に増して要求され、また専門のオペレータがいなくても簡単に処理できることが要望されている。

他社に先駆けて、98年10月から発売されたデジタルミニラボQD21はこのような流れを加速させるものであり、デジタル露光技術と迅速処理HQAケミカルを搭載したものである。

HQAケミカルではDry to Dryでフィルムが4分22秒、プリントが1分19秒という迅速処理を実現した。従来の迅速処理の標準現像C-41RA（フィルム）が約12分、RA-4（プリント）が約4分であることと比べると、大幅な迅速化を達成していることがわかる。

以下で、このような迅速処理を可能にしたHQAケミカルの基本技術を報告する。

2 カラーネガフィルム処理の迅速化技術

2.1 発色現像工程の迅速化技術

カラーフィルムの画像は、発色現像主薬（CD-4）が潜像核をもつハロゲン化銀によって酸化され、その酸化体がカブラーとカップリングし、色素となることで得られる。この発色現像処理で律速になるのは、ハロゲン化銀との反応過程であることがわかっている。反応速度は活性化エネルギーと反応物の濃度で決まってくるが、乳剤層中の反応なので、CD-4のバルクからの拡散速度にも依存している。すなわち拡散速度と反応速度を向上させるには、CD-4濃度を上げてゆけばいいことがわかる。しかしながら、CD-4の濃度が高くなると、潜像核を持たないハロゲン化銀とも反応するようになり、いわゆるカブリが発生する問題がある。

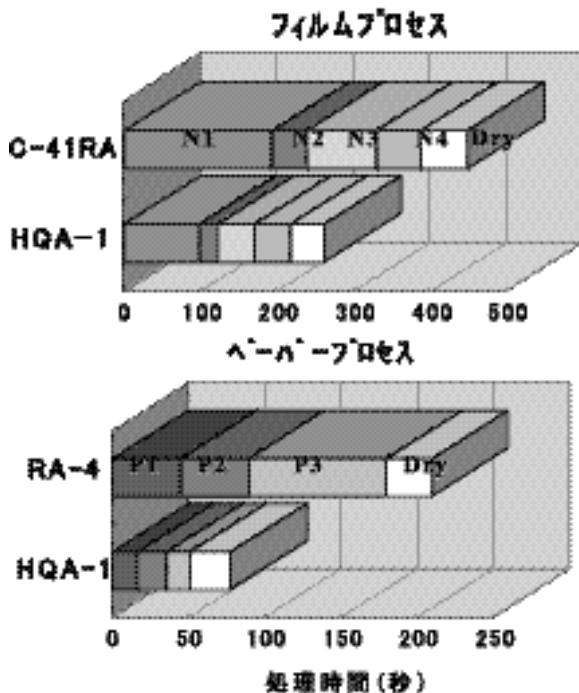


Fig. 1 Rapid Processing of HQA Chemicals

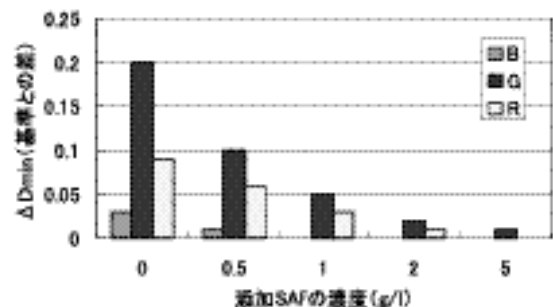


Fig. 2 The Antifogging Effect of SAF

* C I カンパニー PF事業部 PF開発センター

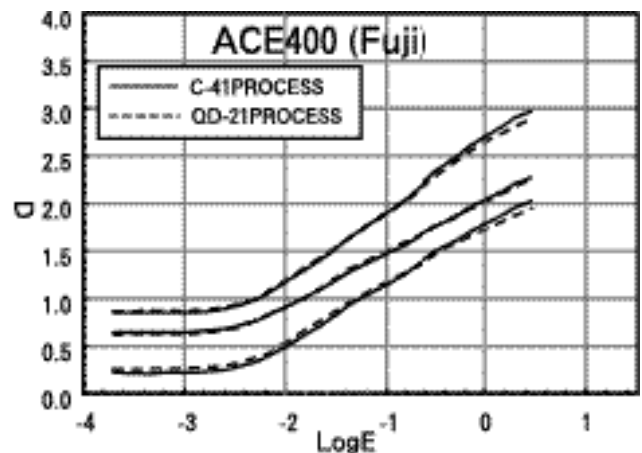
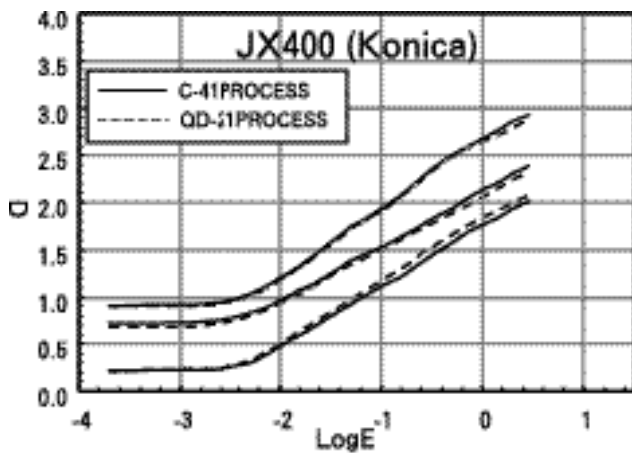


Fig. 3 Sensitometry of HQA process

さらにフィルムは上層(Reg)から下層(Pan)になるに従って、CD-4の拡散が遅れ、各層での反応速度が異なり、目標の階調(C-41処理での階調)に発色させるためには、上層での反応を抑制する化合物等で、コントロールしなければならない。

HQAケミカルでは、主薬濃度を約2倍にすることで、迅速性を確保し、現像カブリと階調の調整を処方からと処理タンク内の攪拌、温度等で行った。さまざまな要因を調整することで、階調性を維持した上で、迅速処理(CD工程では1分40秒、従来は3分15秒)を実現させているが、キー技術は物理溶解現像に起因するカブリを防止する抑制剤(SAF)の組み込みである(Fig. 2)。この高分子系の抑制剤は、ハロゲン化銀に吸着して現像活性化エネルギーを、物理溶解現像が起こらないところまで、下げると考えている。

下層(Cyan)はCD-4の供給が遅れる傾向であり、発色濃度の低下が発生しやすい。これを防止するため、アルカリ度のアップで下層(Cyan)の反応速度を向上させている。

これらの技術によって、1分40秒処理で各社の感材で、標準処理C-41の階調とほぼ同等のものが得られるようになっている。(Fig. 3)

次に、迅速性とともにも求められているのは、処理品質の安定化である。特にカラーネガフィルムの現像は、処理されるフィルムの種類、1日の処理本数、処理タンクでの蒸発等で、変動を受けやすい。これらの市場での変動要因は、コントロールできないものであり、処理液の設計では、これらの市場での処理条件の変動があっても、現像レベルの変動少ない口パストネスがある処理を開発する必要がある。

つまり、ハロゲン化銀乳剤層でのCD-4とハロゲン化銀との反応速度が、処理液のCD-4濃度で大きく変動することがわかっている。処理液中のCD-4濃度は、蒸発、

処理感材の種類、空気酸化での劣化等で変動するが、特に処理量が少ないミニラボでは、蒸発による処理液の濃縮や希釈の影響と空気酸化による影響が大きい。さらに主薬の保恒剤であるヒドロキシルアミンの分解物(アンモニア)でカブリが発生する問題があった。HQAケミカルでは、反応速度がCD-4の拡散律速にならないように処理液のCD-4の濃度を高く設計することと、ヒドロキシルアミンの誘導体を採用することで、分解物によるカブリがないような処理液設計ができた。またヒドロキシルアミンは劇物指定されていて、これをフリー化し、環境面でも大幅な改善となった。

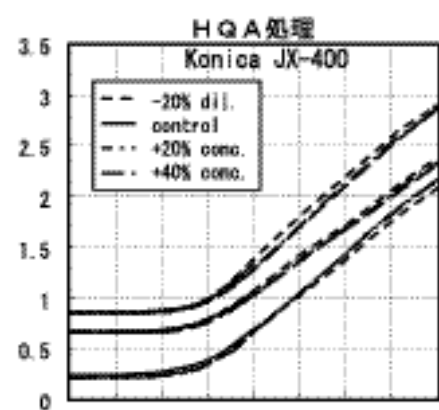
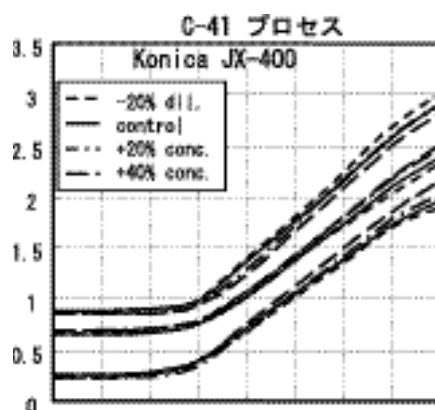


Fig. 4 The Stability of Development

2.2 漂白工程の迅速化

漂白工程は、発色反応をストップさせることと、現像銀の酸化を行う。したがって迅速化には、発色反応を止めるために、膜中のpHを効率よく下げるとともに、酸化剤との反応速度をアップさせねばならない。膜中のpHを効率よく下げるためには、低pHバッファが必要であり、従来酢酸やコハク酸、マレイン酸が使われている。ところがこれらの化合物は酸化剤であるアミノポリカルボン酸の第2鉄錯塩とキレート交換して、酸化力を弱めてしまう。したがって、第二鉄とのキレート安定度が低いもので、低pHバッファのある酸として、マレイン酸を選択し、さらに漂白液のpHも大幅に下げること、発色反応のストップ性を落とすことなく、漂白力

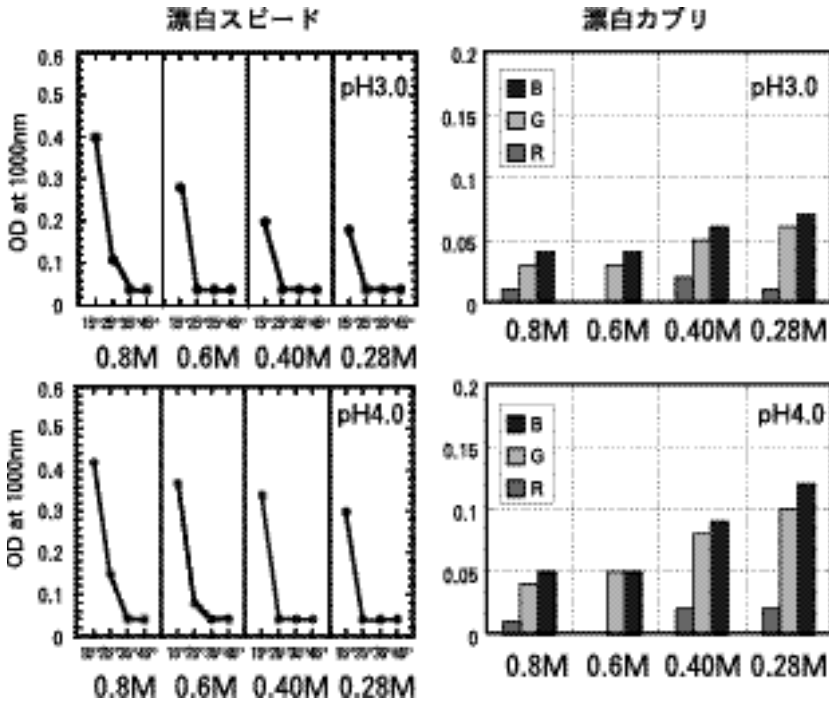


Fig. 5 Low pH Bleach

を向上させる処方を開発した。通常、処理槽の漂白液のpHを下げるためには、持ちこまれるCD液によるpHアップを見込んだ補充液のpH設計をしなければならない。そのような補充液システムでは、低pH化すると、補充液に析出が発生すが、HQAケミカルは錠剤システムであり、処理槽に直接投入するようになっており、このような低pHでの処理が可能になっている。

Fig. 5は脱銀スピードとおよび漂白かぶり が漂白液のpHとバッファー濃度でどのような依存を持つかを示したものである。横軸は漂白時間であり、縦軸は漂白スピードの場合は残留銀の吸収である。漂白液のpHをpH3まで下げると、バッファー濃度を下げても漂白カブリが大きくアップしないことがわかる。なおこの実験でのバッファーの種類はコハク酸とマレイン酸を2:1の比で調合している。

2.3 定着工程の迅速化

定着工程は、チオ硫酸塩によってハロゲン化銀を乳剤膜外に溶出させる工程である。ハロゲン化銀はFig. 6のように増感色素が凝集して吸着されている。定着反応はこの凝集した増感色素を解凝集しながらハロゲン化銀を溶解するプロセスである。またカラーネガフィルムは沃臭化銀乳剤であり、定着反応もまず臭化銀が溶解し、そのあとで沃化銀が溶解する順序となる。ところで、増感



Fig. 6 The Fixing Process

色素の吸着も沃化銀のほうがはるかに強く、定着の迅速化での律速になる。この段階(ヨウ化銀の定着)での吸収は、凝集した増感色素のものであり、色素の解凝集を行うことで、吸収は消える。したがって定着工程の迅速化は、ヨウ化銀に凝集吸着した増感色素を解凝集することが必要であることがわかる。

HQAケミカルではSFA-1によって、解凝集を促進している。Fig.7は処理後のフィルムのスペクトルであるが、促進剤がないと凝集したCyanの増感色素の吸収が残ることがわかる。いっぽうSFA-1を添加すると45秒という迅速処理でも吸収がほぼ取れていることがわかる。またHQAケミカルではSFA-1を漂白液にも添加して、膜中への拡散を早めることで解凝集をより完全に行っている。

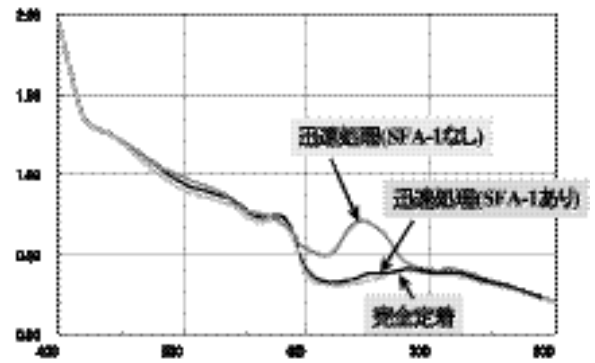


Fig. 7 Reaggregation of SFA-1

2.4 安定工程の迅速化技術

S T A B (安定)工程では、フィルム膜中から定着成分等の不用成分を洗い流し、色素画像の安定化を行う。HQAケミカルでは、若干の残留銀があるフィルムの場合でも、色素の変化がない設計を行っている。

Fig. 8は、処理したフィルムを強制劣化条件(65度55%)で、暗所保存したときの色素の変動をみたものである。

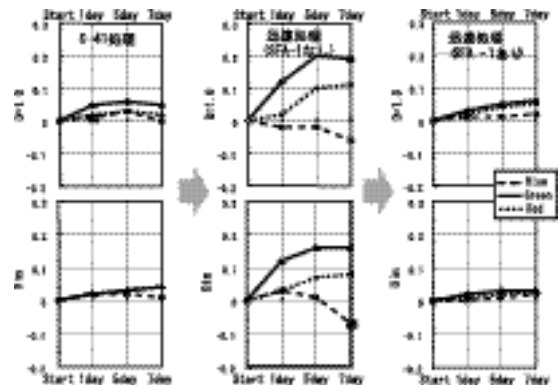


Fig. 8 Image Stability

C-41処理はSTAB時間が1分30秒、迅速処理は50秒である。時間が経過するとMagentaのステインが発生したり、Yellowの退色が早くなるが、SFA-1を用いることで、Mのステインの発生を抑え、退色もC-41処理と同等にすることができる。これは、SFA-1が残留銀がある場合でも、残留銀に吸着し、不活性化するためである。

3 カラーペーパー処理の迅速化技術

発色現像工程、漂白定着工程については、自動現像機の攪拌の効率を向上させたり、温度をアップさせることでカラーペーパーの迅速処理を可能にしている。

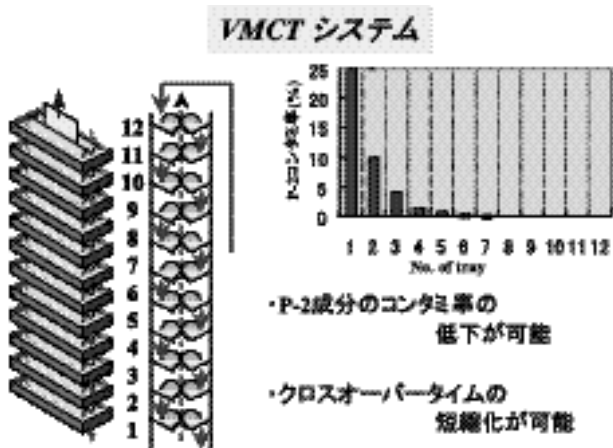


Fig. 9 VMCT system

HQAケミカルでは、安定化処理の迅速化技術として、VMCTシステム (Vertical Multi Cascade Tray-washing) を開発した。

これは、Fig. 9に示されるように、12段の対向ローラーでペーパーから不用成分を除去する機構で、多段にすることで、上流側での安定液が収斂状態でBF成分の濃度を低く抑えることができる。従来の3～4槽タンク処理では、ペーパーを処理することでBF成分が持ち込まれたり、感材からの溶出染料によって処理液中の濃度がアップする。これによって、感材からの不要成分の拡散が遅れることがわかっている。そこで、タンク容量をできるだけ小さくして、しかも多段にすることで、洗い出し効果を向上させ、迅速処理が可能になった。さらにローラーのニップ力による洗い出し促進も行っているシステムである。

Fig.10はローラーニップによるCD-4の洗い出し効果を示したもので、ニップ力を上げると感材中の残留CD-3濃度が低下することが分かる。ローラー対の数が増えるとCD-3濃度が低下するのは、主として多段カスケードによる濃度勾配による洗い出し促進の効果である。

迅速処理での画像保存性の評価は、40KLuxのキセノンランプを照射しての強制劣化条件で行っている。洗い

出しが不足すると、残留CD-3に起因するステインが発生するが、HQAケミカルのVMCTシステムでは良好な洗い出しが達成でき、ステインの発生も問題のないレベルに抑えられている。

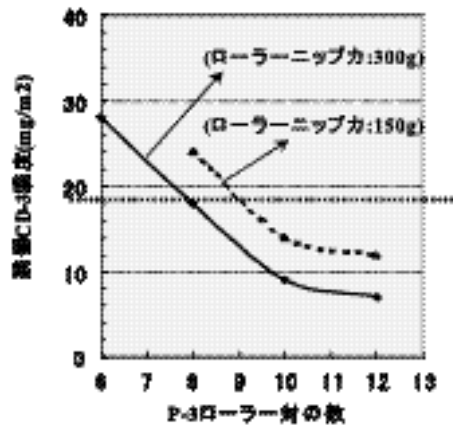


Fig.10 Effect of Roller Nip

4 錠剤ケミカルの開発

94年にエコジェットケミカルを発売して、補充液の取り扱いを容易し、さらに低補充化等の環境適性を大幅に改善してきた。

HQAケミカルでは、錠剤のカートリッジを個々のケミカル種ごとではなく、一体タイプのものを開発した。これによって、交換頻度も低下し、取り扱いも向上した。また廃液量も、従来のエコジェットケミカルに対して、同等以上の設計にしている。

5 まとめ

HQAケミカルによる迅速処理で、注文を受けてからお客様に待ち時間を意識させることのないプリントサービスが可能となった。

HQAケミカルは、処方として現像安定性の向上、低処理量耐性の向上で様々な使われ方に対応可能になった。また一体型錠剤カートリッジ等操作が簡略化され、メンテナンスの頻度も下げることができ、デジタルミニラボのメリットを最大限に、生かす処理システムとなっている。

参考文献

- (1) 小星重治：写真工業,6,80 (1999)
- (2) 栗本哲也、今村潤一：Konica Tec.Rep.,12,137 (1999)
- (3) 萩原茂枝子、高林直樹、小林弘明：
Konica Tec.Rep.,5,35 (1992)