

■ 要旨

人類の誕生から長い間、画像を記録する方法は絵画しかなかった。およそ180年前に銀塩を利用した写真が発明され、見たものをそのままの形で記録できるようになった。

最初は撮影した原版をそのまま観察する方式であったが、比較的初期のうちに撮影原版から印画紙にプリントを作成して観察する方式へ変更になり、その後の主流となっていった。写真の技術開発はヨーロッパを中心に進んだ。アメリカでも発明から間もない時期から工業化が始まった。欧州から日本への写真の伝播は比較的早かったが、感光材料の工業化が日本で起こったのは40年ほど経った1880年代に入ってからであった。

19世紀後半になって、カラー写真を作成する方法が模索されたが、現在の我々が知っている形のカラー写真が完成したのは1940年代の第二次世界大戦中のことであった。戦後になり日本のメーカーがカラー写真に参入した。当初は欧米のメーカーの技術を後追いつることから始まった。しかし日本人の粘り強い開発への取り組み、部門をまたいで協力し合うチームワークの良さ、日本国内の複数メーカー間の良きライバル関係、1970年代の国内の写真需要の急増などの結果、急激に欧米メーカーをキャッチアップ、1980年代半ばからは世界をリードするような技術開発を成し遂げた。

銀塩写真感光材料は、白黒写真感光材料、カラー写真感光材料、映画用写真感光材料などの他に、印刷などの工業用、レントゲンフィルムのような医療用まで多岐にわたる。今回の技術系統化調査では、一般のユーザーになじみの深い、カラープリントを作成するためのカラー印画紙について取り上げた。同時にカラー印画紙にいたるプリント材料の歴史の調査も行い、カラープリントにいたる技術の進歩の歴史を俯瞰した。

カラー印画紙の技術開発の歴史は、ユーザーにいかにも美しい画像を、早く届け、しかも長い間色褪せずそれを保持させるかということを追求めてきた歴史であるということが出来る。技術用語で言うと、①色再現性、②画像堅牢性、③迅速処理性の向上が主要な課題であった。これらの向上のために、支持体、ハロゲン化銀乳剤、層構成、カップラーや退色防止剤などの有機素材、また現像処理液や現像機器において種々の技術が開発された。本調査報告では、これらの技術の開発経緯について、素材ごとに取り上げて解説を行った。

これらの技術開発の結果、銀塩カラー印画紙が開発されてから70年余りの間に、①色再現性においては、色が付いた画像という程度の彩度の低いものから、被写体にかなり忠実で鮮やかな再現が出来るカラー画像に進歩した。②画像保存性においては、暗所保存で律速になるシアン色素画像が1970年から1990年の20年間だけで16倍堅牢になった。光に対する堅牢性は最も弱いマゼンタ色素画像が1942年から1992年の50年間で400倍以上堅牢性が向上した。③現像処理においては、42分要していたものが最速のミニラボ(1999)では52秒と、およそ1/50に短縮された。また感光材料に塗布する銀の量も1942年から2000年の60年間で1/10に減少した。

カラー印画紙の開発過程で培われた技術は、他の分野にそのまま転用できるわけではないが、色再現性、画像保存性などは、インクジェット等のプリント材料にも共通して必要な性能である。また、デジタルミニラボで開発された画像処理技術は、現在のデジタルカメラやスマートフォン、デジタルプリンター等の顔抽出や画質向上にも活かされている。

銀塩の写真は1990年代後半からのデジタルカメラの普及により、2000年頃から急速に市場が縮小して来ている。それに呼応して写真感光材料の製造を行っているメーカーの数も少なくなっているため、現時点でこれらの技術開発の歴史を振り返って纏めておく事は重要と考える。

この報告が、分野は違ってもこれからの技術者の開発の参考になれば幸いである。

■ Abstract

Over most of human civilization, painting was the only means of recording images. However, that changed some 180 years ago with the invention of silver-halide photography which enabled humankind to record true-to-life images.

The earliest photographs were directly etched onto photographic plates, but in a relatively short amount of time other methods emerged, which would go on to become the norm, whereby images were transferred from photographic plates and printed onto photographic paper. Initially, Europe was at the center of developments in photographic technology, with America also commercializing photography soon after its invention. Whereas photography itself found its way from Europe to Japan relatively early on, commercialization of light-sensitive photographic materials didn't start until the 1880s, around 40 years after the advent of the technology.

Although photography experts had been seeking ways to create color photos beginning in the late 19th century, the type of color photography that we are all familiar with today didn't come into being until the 1940s, during the Second World War. After the war, Japanese manufacturers set their sights on the color photography market, and embarked on efforts to catch up with the technology of European and U.S. manufacturers. Consequently, Japanese manufacturers rapidly gained ground on European and U.S. manufacturers thanks to tenacious development efforts on the part of Japanese engineers, effective teamwork across different sectors, constructive rivalries among numerous domestic manufacturers, and surging Japanese demand for photography-related products in the 1970s. By the mid-1980s, Japan's efforts to develop the technology led to its becoming the worldwide leader of the industry.

Light-sensitive silver halide photographic materials offer a wide range of applications, including uses in media for black-and-white/color photography and photographic light-sensitive materials for cinematography, commercial uses in the printing industry and other sectors, and applications such as x-rays films in the field of medicine. This study of historical developments in technology looks at the color photographic paper for making color prints, familiar to consumers. At the same time, we look at the history of photo printing materials that paved the way for the development of color photographic paper, and overview historical progress that led the way to today's color prints.

Our findings show that the history of technological developments with respect to paper for color photography is one of engineers seeking solutions that would deliver consumers beautiful images quickly, and provide them with photos resistant to fading over long periods of time. In technical terms, three factors posed significant challenges: 1) color reproducibility, 2) image durability, and 3) speed of photo developing. To bring about improvements in those areas, engineers came up with a string of technologies in the areas of paper support, silver halide emulsion, layer structures, couplers and anti-fading agents and other organic materials, and also with respect to photo developing solutions and equipment. This study describes efforts taken with respect to individual materials in terms of stages in the development of such technologies.

In a mere 70 years following the advent of silver halide-based paper for color photography, development efforts delivered several results: 1) With respect to color fidelity, manufacturers successfully came up with the technology for color photos that vividly and faithfully depicted subject matter, from the previous technology that delivered photos with low saturation levels and unsatisfactory color. 2) With respect to image durability, in just 20 years, from 1970 to 1990, researchers improved storage longevity sixteen-fold with respect to the life of cyan image pigmentation under dark storage conditions. Meanwhile, over the span of 50 years, from 1942 to 1992, researchers brought about a 400-fold or greater increase in the longevity of magenta dye, which is the least robust dye on exposure to light. 3) With respect to the photo developing process, researchers successfully reduced the time it takes to develop photos fifty-fold, from the previous 42 minutes to just 52 seconds with the fastest minilab systems (1999). Over 60 years, from 1942 to 2000, development efforts also brought about a ten-fold decrease in the amount of silver coating on color photographic paper.

Although efforts to develop photographic paper for color prints did not directly result in other new technologies, other forms of print media like ink-jet did benefit from the increased performance of such paper with respect to attributes such as color reproduction and image longevity. Also, image processing technologies developed for digital minilabs now play a role in face detection and image quality enhancing technologies used in digital cameras, smart-phones and digital-printers.

The market for silver halide photography has been rapidly diminishing since around the year 2000 amid the growing prevalence of digital cameras beginning in the mid-1990s. This has led to a scenario of increasingly fewer manufacturers who produce light-sensitive photographic materials. By looking back on the history of these sorts of technological developments from our current vantage point, it is hoped that this study will provide some measure of support in future efforts to develop new technologies.

■ Profile

梅本 眞 *Makoto Umemoto*

国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

昭和51年3月 北海道大学理学部高分子学科卒業
昭和53年3月 北海道大学大学院理学研究科高分子学専攻修士課程修了
昭和53年4月 富士写真フイルム株式会社入社、足柄研究所でカラー印画紙の開発研究に従事
昭和60年4月 足柄研究所評価部門でカラー写真感光材料・現像処理剤・ミニラボの商品化評価に従事
平成12年6月 Fuji Photo Film B.V.(オランダ)に外向、同社研究所でカラー写真感光材料商品化評価、市場サービスに従事
平成16年9月 足柄工場品質保証部へ異動、カラー撮影材料の品質保証を統括
平成18年10月 足柄工場環境安全部で環境関連の基礎研究に従事
平成22年11月 同社を定年退職
平成22年12月～富士フイルム研修センター非常勤講師
平成25年4月 国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

■ Contents

1. はじめに	69
2. ネガ・ポジ方式のカラー画像の形成原理	70
3. カラー印画紙の層構造と主要技術	74
4. カラー印画紙に至るプリント材料の歴史	78
5. 日本における印画紙の歴史	91
6. 20世紀後半のカラー印画紙における技術開発	95
7. カラー印画紙現像処理の変遷	114
8. その他の銀塩カラープリント材料	129
9. カラー印画紙に関連した出来事	130
10. あとがきと謝辞	133
カラー化以前の印画紙技術系統図	134
カラー印画紙の技術系統図	135
日本の写真感光材料メーカーの変遷	136
カラー印画紙(一般用)・処理剤・処理機器の開発史	137
銀塩カラー印画紙関連 産業技術史資料 所在確認	139

1 | はじめに

人類はその始まりから伝達、記録、宗教的な意味などの目的で絵を描いてきた。およそ15,000年前といわれるラスコー洞窟やアルタミラ洞窟の壁画には始まり、宗教絵画を経て、中世以降の王侯貴族の肖像画のように写実的な絵画へと移行していったが、写真が発明されるまでは目で見たとをそのまま記録する事は出来なかった。

最初の写真は1825年のフランス人ニエプスのヘリオグラフィーであるといわれている。これにより絵画以外の方法で正確に残せるようになった。その後、フランス人のダゲールによる銀塩写真の発明（1839年）以降、銀塩写真感光材料はさまざまな形で発展しながら180年にわたり利用され続けている。

複製作成や引伸ばしが可能なネガ・ポジ法が開発されてからは、白黒写真でもカラー写真でもこの方式が主流となっている。カラーネガについては、本事業の平成23年度「カラーネガフィルムの技術系統化調査」（久米主任調査員）として纏められているが、今回はそれと対をなし、ネガから最終的に観察するプリントを作るカラー印画紙について調査を行った。

カラー感光材料を製造していた会社は世界的にも限られており、カラー印画紙ではコダック（米）、アグファ（独）、フェラニア（伊；後に3M（米）が買収）、富士フイルム（日）、小西六（日）、三菱（日）、オリエンタル（日）などが主な会社であった。日本の会社が多数存在していたことは特筆すべきことである。

カラーネガの開発は高感化と色再現性の追及であったが、カラー印画紙では①色再現性、②画像堅牢性、③迅速処理性の向上が主要な課題であった。これらの観点で、カラー印画紙の技術開発におけるパラダイムとして挙げられるのは、(1) オイルプロテクト型カプラー、(2) カプラーの2当量化、(3) 副吸収の少ない新規骨格カプラー、(4) ポリエチレンラミネート支持体、(5) ミニラボ処理、(6) 塩化銀乳剤などである。

1942年から1980年代前半までの開発のメインプレーヤーはコダックであり、日本のメーカーは技術のキャッチアップに終始せざるを得なかった。しかしいったん追いつくと、熾烈な技術開発競争の結果、次第に世界をリードするようになった。特に(2)の一部、(3)、(5)では日本が世界に先駆けて開発を行い、

その後のスタンダードになり、初期のカラー印画紙および周辺技術から比べると飛躍的に性能が向上した。本報告ではこれら技術開発の歴史について、あまり難解にならないように留意しながら記述した。

銀塩の写真は1990年代後半からのデジタル化カメラの普及により、2000年頃から急速に市場が縮小し、カラーネガは2012年にはピーク時の3%に、カラー印画紙もインクジェットや昇華型プリンターの出現、デジタルファイルでの写真送付に押され、ピーク時の23%まで減少している。感光材料の製造を行っているメーカーも数少なくなっているため、現時点で日本が主導した技術開発の歴史を纏めておくことは、銀塩感光材料以外の分野にも参考になると考えられる。

本報告の構成は、第2章でネガ・ポジ方式の画像形成原理を説明し、第3章でカラー印画紙の層構成と主要技術の概説を行う。第4章では銀塩写真の発明から今日のカラー印画紙へ至る世界的なプリント材料の歴史について解説した。第5章で日本への写真の渡来から国産初のカラー印画紙の誕生、戦後のカラー写真の普及について解説した。第6章では20世紀後半のカラー印画紙における技術開発の歴史を、カラー印画紙に使われる要素別に纏めた。第7章ではカラー印画紙の歴史を語る上で欠くことのできないプリント機器や現像処理・処理機器の進歩、さらにはミニラボの登場と普及について説明した。第8章ではカラー印画紙のバリエーション、第9章ではカラー印画紙に関連した出来事について触れた。

本報告では「写真とともに百年」（小西六写真工業株式会社（編）、昭和48年3月25日発行）、「富士フイルム50年の歩み」（富士写真フイルム株式会社（編）、昭和59年10月20日発行）、「改訂 写真工学の基礎 - 銀塩写真編 -」（日本写真学会（編）、コロナ社、1998年10月16日発行）、「総天然色への一世紀」（石川英輔著、青土社、1997年8月25日発行）、「フィルムとカメラの世界史 技術革新と企業」（リーズ・V・ジェンキンズ著、中岡哲郎・高松亨・中岡俊介訳、平凡社（1998）発行）を参考文献として随所に活用させていただいた。

2 | ネガ・ポジ方式のカラー画像の形成原理

銀塩写真は光により感光性のハロゲン化銀乳剤粒子に、潜像と呼ばれる目に見えない微細な現像の中心となる核を形成し、現像処理によってこれを増幅することで、可視化された画像を得るシステムである。この章ではネガ・ポジ方式の写真の原理を、基本となる白黒写真について解説し、そのあとカラーネガ・印画紙系の画像形成原理について解説する。

2.1 白黒写真

ハロゲン化銀写真感光材料の原点は白黒写真から始まった。ここでは白黒写真がどのようにして元の被写体を再現しているのかについて解説する。

2.1.1 白黒写真の原理

白黒写真は被写体を金属銀により白黒（+グレー）で再現する方法であり、写真の初期から現在まで使用されている。この原理について説明する。

白黒写真は支持体の上にハロゲン化銀をゼラチンで分散して塗布してある。ハロゲン化銀そのものは紫外光～青色光にしか感度を持たないため、人間の目に見える波長の光（可視光）をすべて感じるようにするために、緑色光や赤色光の光を吸収する増感色素という有機化合物を、ハロゲン化銀乳剤の表面に吸着してある。増感色素は光を吸収し、その光電子をハロゲン化銀に伝えることによりハロゲン化銀が感光する。

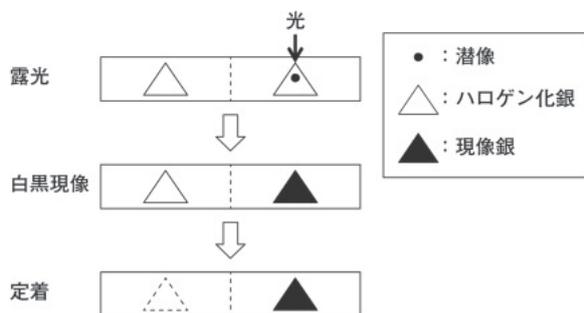


図 2.1 白黒写真の原理

図 2.1 に白黒写真の画像が出来る原理を示した。白黒ネガを使って撮影すると、反射率の高い場所（明るい部分）を撮影した部分のハロゲン化銀には光が多く当たり（図の右半分）、反射率の低い場所（暗い部分）の場合には、殆ど光が当たらない（図の左半分）。光

が当たった部分のハロゲン化銀の表面には微小な銀核（潜像と呼ばれ、Ag 原子 4 個で現像可能となる）が形成される。

白黒写真の現像処理は、現像と定着、水洗の工程からなっている。撮影されたネガを現像すると、銀核を触媒として現像主薬がハロゲン化銀を還元し、金属銀となる（現像主薬は酸化物になる）。この銀はフィラメント状であるため、黒く見える。光が当たらなかった部分は銀核が出来ていないので、この反応が起こらずハロゲン化銀のまま残る。

次に定着の工程では使用されずに残ったハロゲン化銀が溶解され、ネガの膜から除去される。これを水洗して残った処理液成分を取り除いて乾燥させると、白黒が反転したネガフィルムが得られる。

各種の色が付いた被写体の場合は、その反射率に応じて露光量が変わるため黒と白の中間、すなわち濃度の異なるグレーとして表現される（実際にはネガの各波長の光に対する感度も影響する）。

2.1.2 白黒ネガ・印画紙系の画像再現原理

上述のようにして作成された白黒ネガを通して白黒印画紙に光を当てると、元の画像が明るい部分のネガは黒いので透過光量が少なく、印画紙に当たる光量が少いため、現像したときに明るく（白く）なる。逆に暗い部分はネガが透明なので、印画紙上にたくさんの光があたり、現像後は黒く再現される。色のついた

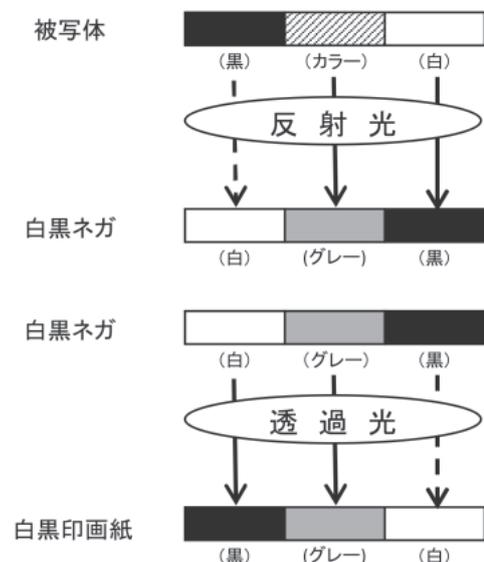


図 2.2 白黒ネガ／印画紙の画像再現原理
(上) 白黒ネガ、(下) ネガから印画紙へのプリント

部分もネガ上での濃度の逆のグレー画像（ネガで濃い場合は薄く、薄い場合は濃い）が得られる。このようにして、一度ネガ上で反転した輝度（白→黒）が印画紙上で再び反転され（黒→白）、元の被写体と同じ濃度が再現されることになる。

2.2 カラー写真

人間が目で見ている画像はカラーであり、写真をカラーで表現したいという欲求は古くからあった。このため種々の方法でカラー画像を作成する方法が研究され（4章参照）、現在の形の減色法を利用したハロゲン化銀カラー感光材料に行きついた。ここでは現在のカラー写真の原理について解説する。

2.2.1 カラー写真の原理

カラー写真は人間の目に見える色をそのままに再現するために、光の3原色（赤、緑、青）に感じて、それに対応する色の3原色（シアン、マゼンタ、黄）で画像を作成する方法である。このカラー写真の原理（図2.3）について説明する。

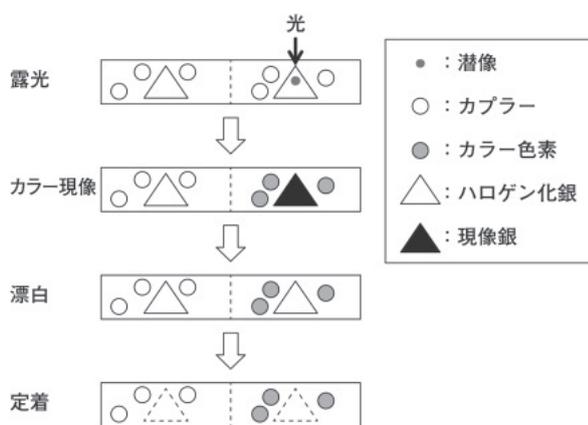


図 2.3 カラー写真の画像形成原理

カラー写真の系では、カプラーと呼ばれる色素になる化合物を油に溶かした物を、ハロゲン化銀と一緒にゼラチンで支持体上に塗布してある。カラーの現像工程はカラー現像、漂白、定着、水洗の4つの工程で構成されている。

白黒写真と同じように、光が当たった所に潜像が形成されるが、カラー現像によりこの部分のハロゲン化銀は金属銀となる。この時に同時に生成した現像主薬の酸化物が膜中を移動し、近傍に存在するカプラーとカップリング反応をおこし、色素が出来る。

カラー写真では黒い金属銀は不要なので、次の漂白工程以降で除去される。まず漂白工程で金属銀は酸化されて元のハロゲン化銀に戻る。

引き続きおこなわれる定着工程では、もともと光が当たらずハロゲン化銀のままであった部分と、漂白工程で出来たハロゲン化銀の両方が溶解されフィルム膜から除去される。これにより色素だけが残りカラー画像が形成される。

2.2.2 加色法と減色法

(1) 物が見える原理

人間の目に見える物体には2種類ある。一つはテレビやネオンサインなど自ら発光している物体である。人間は直接その色の光を目でとらえている。

一方でほとんどの場合は見えている物体それ自体は光を発しておらず、光（太陽光、電球、蛍光灯などの白色光）が物体に当たり、反射した光が観察者の目に届いている。これは、窓のない部屋を締め切り、明りを消すと真っ暗になり何も見えなくなることで理解できる（光がなければ反射光も来ない）。

この時、物体はある波長の光を反射し、ある波長の光を吸収する。例えば、赤色の物はその物体が赤色の光を反射し、赤色以外の光を吸収しているため赤く見えるのである。すべての波長の光を反射する物は白く見え、すべての波長の光を吸収する物は黒く見える。

(2) 加色法

テレビのディスプレイやパソコンのモニターを拡大すると、赤 (R)・緑 (G)・青 (B) の3つの光で構成されているのが分かる。この3種類の光 (R/G/B) を「光の三原色」といい、人間の目は3つの色の組み合わせで全ての色を感じることが出来る。

図2.4の上が加色法の原理である。真っ暗な所で赤い光 (R) を出し、これに緑の光 (G) を加えると黄の光 (Y) になる ($R+G=Y$)。同様に赤 (R) と青 (B) ではマゼンタ (M) 色の光に ($R+B=M$)、緑 (G) と青 (B) ではシアン (C) 色の光になる。R/G/B全ての光を足し合わせると白色光 ($W=$ 白と言っても実際は透明) となる。太陽光や蛍光灯、電球の光が透明に見える（白熱球はやや黄色いが）のは、B/G/R全ての波長の光が含まれているためである。このように光を足し合わせて他の色の光を作るので「加色法」と呼ばれており、「光の三原色」は「加色法の三原色」とも呼ばれている。

(3) 減色法

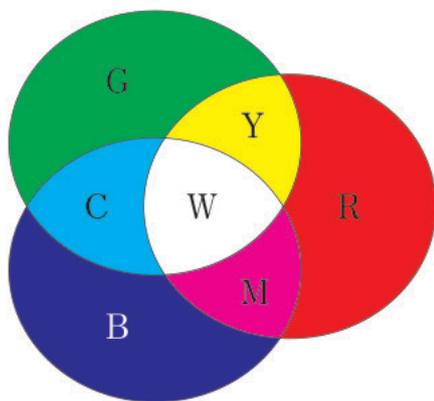
(1) で述べたように物体の反射色を見ている場合は、白色光が物体に当たり、ある波長の光が吸収されて残りの色の光が反射されることで、物に色がついて見える。白色光から光を取り除いていくことから減色法と呼ばれる。

R/G/Bの全ての色の光が含まれていると白色光であるが、青色光(B)が含まれていない(白色光を反射する時にB光が吸収される)と黄色(Y)になる。同様に緑色光(G)が含まれないとマゼンタ色(M)に、赤色光(R)と取り除くとシアン色(C)になる。このようにして出来た3つの色(Y/M/C)は、「色の三原色」「絵具の三原色」「減色法の三原色」と呼ばれる。青色(B)と黄色(Y)、緑色(G)とマゼンタ色(M)、赤色(R)とシアン色(C)はそれぞれ補色の関係という。

図24の下は減色法の原理で、減色法の色を混ぜると、黄(Y)とマゼンタ(M)で赤(R)、マゼンタ(M)とシアン(C)で青(B)、黄色(Y)とシアン(C)で緑(G)になる。三色全部を混合すると黒(K)になる。

カラー写真では減色法が使われている。カラーネガで一度補色にして、プリントを作る時に再度補色にし、補色の補色つまり元の色に戻している。

加色法



減色法

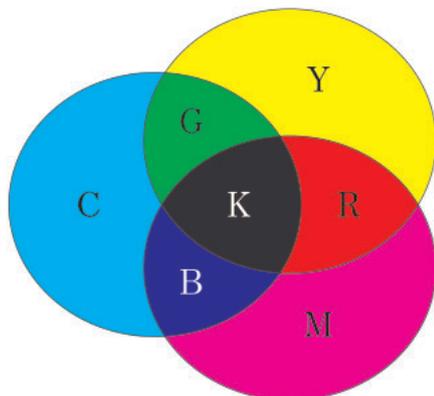


図24 (上) 加色法の原理、(下) 減色法の原理

2.2.3 ネガ・カラー印画紙の色再現原理

カラーのネガ・印画紙システムの場合には、濃度だけではなく色も反転させて(ネガで捕色にし、ポジで元の色に戻す)元の画像を再現している。この原理について説明する(図25)。

カラー写真の場合は、光の三原色(赤・緑・青)に対応して、夫々の波長の光に感光性を持たせた三層で構成されている(実際には保護層や、層と層の間に設けられる中間層など多数の層により構成されている)。

図25上にカラーネガでの画像形成過程を示した。赤色(R)の被写体をカラーネガで撮影すると、ネガの赤色感光層(RL)が感光し、発色現象により補色のシアン色素(C)が形成される。この時赤色の光には青色(B)や緑色(G)の成分が含まれないため、青色感光層や緑色感光層は感光せず無色のままととなる。従って赤の被写体を撮影したカラーネガは現像後シアン色になる(実際はカラードカプラーによるオレンジ色の着色がある¹⁾)。

次にネガからプリントを作る場合を考える(図25下)。上述のシアン色に発色したネガフィルムを通してカラー印画紙に光を当てると、シアン色は緑色(G)と青色(B)の光で構成されているので、カラー印画紙の緑色感光層と青色感光層が発色して、それぞれマゼンタ(M)と黄色(Y)の色素を形成するので、出来上がったカラープリントでは赤色(R)に見え、元の被写体の赤色(R)が再現される。

同様に緑色光ではネガの緑色感光層(GL)が感光し、現像後マゼンタ(M)に発色し、プリントすると青色感光層と赤色感光層が感光し、それぞれシアン(C)と黄色(Y)が発色して緑色(G)になる。

青色光ではネガの青色感光層(BL)が感光しイエロー(Y)に発色し、カラー印画紙上では赤色感光層と緑色感光層が発色してシアン(C)とマゼンタ(M)で青(B)となり、元の被写体の色に戻る。

黒い物(BK)は光を反射しないので何れの層も発色せず透明となり(実際はオレンジ色)、白色光は青・緑・青の「光の三原色」を全て含むため、全部の感光層が発色して黒になる。これをプリントするとネガの透明部はプリントで黒く、ネガの黒い部分はプリント上で白く再現される。

このように、カラーネガ・カラー印画紙の系では補色の色素像を使って濃度・色共に一度反転させ、プリント時に再度反転させることで、元の被写体の色・濃度を再現している。

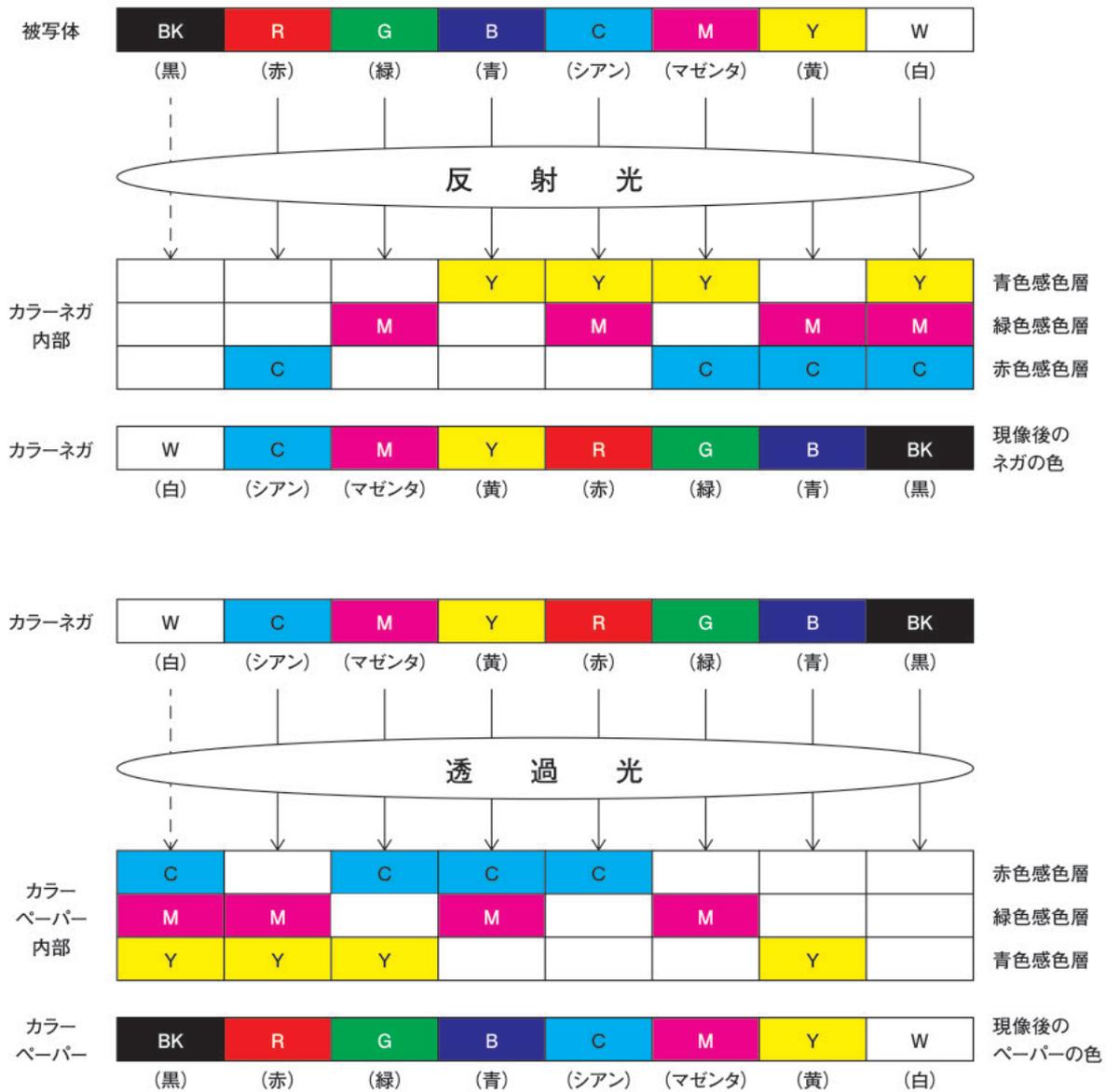


図 2.5 (上) カラーネガの撮影と現像、(下) カラーネガからカラー印画紙へのプリント

引用文献

1) 久米裕二：「カラーネガフィルムの技術系統化調

査」、技術の系統化調査報告、17、284、国立科学博物館（2012）

3 | カラー印画紙の層構造と主要技術

この章では現在のカラー印画紙の層構造を解説し、印画紙を作るのに使用されている各種の技術について概略を説明する。

3.1 カラー印画紙の層構造

現在の一般的なカラー印画紙は、支持体の上に乳剤層や中間層、保護層合わせて計7層が約10 μ mの厚さで塗布されている。各層はゼラチン膜で出来ており、乳剤層にはハロゲン化銀（塩化銀の粒子）とカプラー（現像時に現像主薬の酸化物（以下 T⁺）と結合して色素になる有機化合物）等の油性素材が、中間層にはカプラー以外の機能性素材（油性）が含まれている。油性素材は水系のゼラチン水溶液中にはうまく分散しないので、一度高粘度の油に溶解し、界面活性剤とゼラチン水溶液と共に乳化分散した乳化物（Oil in Water Emulsion）として添加する。また、ゼラチンは水溶性であるので、現像する時に膜が溶け出さないように硬膜剤でゼラチンを架橋させてある。

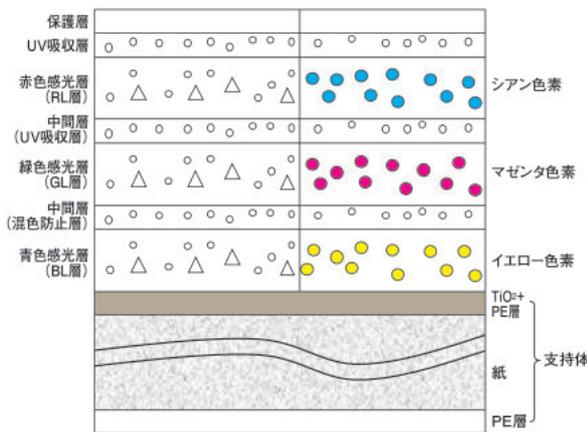


図 3.1 カラー印画紙の層構成 (左) 現像前、(右) 現像後

以下図 3.1 に従って、現在のカラー印画紙の構造の詳細を支持体側から順次解説する。

支持体は両面をポリエチレン（以下 PE）でラミネートされた紙で、厚みは約 220 μ m である。乳剤層側の PE には、反射材として酸化チタン（TiO₂）が混練されている。

1 層目（支持体に隣接して塗設されている層）は青色感光層（以下 BL 層）であり、この層の中には青色の光に感度を持つハロゲン化銀乳剤が入っているが、これは青色の光を吸収する有機化合物（分光増感色

素）を乳剤表面に吸着させることにより達成されている。同時にこの層には、黄色の色素になるイエローカプラー（以下 Y-Cp）の乳化物も入っている。青色光が当たった部分は、現像によりイエロー色素が形成される（図 3.1 右半分）。

2 層目（BMC 層）は中間層と呼ばれ、この層自体にはハロゲン化銀乳剤は入っていないが、層間の色の混じりを防止する混色防止剤の乳化物が入っている。

3 層目は GL 層で、緑色の光に感じるように分光増感されたハロゲン化銀乳剤と、マゼンタカプラー（以下 M-Cp）の乳化物がゼラチンで塗設されている。露光現像後はマゼンタ色素となる。

4 層目（GMC 層）は 2 層目と同じ様に中間層であるが、この層には混色防止剤の入った乳化物が塗設されている。

5 層目は赤色感光層（以下 RL 層）で、赤色に分光増感されたハロゲン化銀とシアンカプラー（以下 C-Cp）の乳化物とゼラチンで構成されていて、現像後はシアン色素になる。

6 層目（PCu 層）は中間層で、UV 吸収剤の乳化物が含まれる。

7 層目（PCo 層）の最上層は保護層で、ゼラチン単独で出来ているが、必要に応じてマット材等他の素材を添加する場合もある。

1、3、5 層目の青色感光層／緑色感光層／赤色感光層の乳化物には、カプラー以外にプリントになった後に色素が色褪せするのを防止する褪せ防止剤なども含まれている。このほか、紫外線吸収剤（以下 UV 吸収剤）をいくつかの層の乳化物に入れる場合も多い。

3.2 カラー印画紙の主要技術

カラー印画紙は僅か 200 μ m 程の厚さの中に、紙支持体、ハロゲン化銀乳剤、3 種のカプラー、分散用のオイル、各種のカブリ防止剤、褪せ防止剤、紫外線吸収剤、イラジエーション防止染料など数多くの素材が含まれている。この節ではこれら主要素材の概略について解説する。

3.2.1 支持体

カラー印画紙にはポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体が用いられている。印画紙用の原紙は一般紙に比べ高い白色度と平滑性が求められる。表面のポ

リエチレン層には反射および白色度向上の目的で、酸化チタンが8~15%含まれている。酸化チタンには3種類の結晶系（ルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型）があるが、印画紙用支持体の乳剤層側ポリエチレンには安定性と白色度、シャープネスを考慮してルチル型の酸化チタンが使用されている。ポリエチレン中の酸化チタンの量は多ければ多いほどシャープネスが良化するが、ポリエチレン層のひび割れの問題があり、添加量には物理的・経済的な限度がある。

この他に現像後のカラー印画紙の白地を好ましい白にするために、酸化チタンと共に青色もしくは青紫色の顔料が微量表面PE中に混煉されている。

カラー印画紙には光沢（グロッシー）・絹目（シルク）・無光沢（マット）・半光沢（ラスター）等の面種があるが、表面ポリエチレンラミネートする時の冷却ローラーにこれらの模様が予め刻まれており、面種を作り分けている。また裏面のポリエチレンのラミネート前の紙支持体裏面にメーカーのロゴマークなどが印刷されている場合が多い。

3.2.2 ハロゲン化銀乳剤 (Silver Halide Emulsion)

現在のカラー印画紙用のハロゲン化銀乳剤としては、塩化銀 (AgCl) が使われている。初期には臭化銀 (AgBr) が、その後長い間塩臭化銀 (AgBrCl) が使用されたが、処理の迅速化に伴い現像の早い（溶解度が高い）塩化銀に変更された。

ハロゲン化銀乳剤は、硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液をゼラチン水溶液中で反応させ、ハロゲン化銀の結晶を生成する。結晶生成温度のまま時間を置き、結晶成長を行い粒子成長させることで感度を上げる物理熟成や、硫黄化合物等を吸着させることにより感度を上げる化学増感を行う。ただし、カラー印画紙はカラーフィルムのようにカメラに装填して撮影に供するわけではなく、現像所で強い光で一定条件の下で露光される（プリンターという露光機を用いる）ので、ネガほど高い感度は必要なくISO感度で一桁とされている。

また、ハロゲン化銀そのものは紫外光~青色光の短波長側にしか吸収を持っていないため、人間の目に見える可視光（400~700nm）領域全てに感度を持たせるため、分光増感と呼ばれる感光波長の長波化が行われる。BL/GL/RLの乳剤層に使われるハロゲン化銀乳剤は、それぞれ青色光（大きく言うと400~500nm）/緑色光（同500~600nm）/赤色光（同600~700nm）に吸収を持つ分光増感色素をハロゲン化銀乳剤表面に吸着させてある。増感色素はそれぞれの

波長の光を吸収し、光電子がハロゲン化銀粒子に移動することで目的の波長に感光ようになる。

ハロゲン化銀乳剤の調製方法によって、出来上がった写真の階調（コントラスト：与えた光の量に対する濃度の関係）が変化する。カラーネガはどのような光の状況下でも撮影できるようにするため、かなり軟調（低コントラスト）で広いラチチュードに設計されている。カラー印画紙はその軟調なネガからプリントを作成した時に、元の被写体のコントラストにするため、かなり硬調に設計されている。

ハロゲン化銀に光が当たると現像の開始点となる潜像が形成される。この潜像形成過程を図3.2で解説する。光がハロゲン化銀に吸収されると、価電子帯にある電子が伝導体に励起され、ハロゲン化銀表面の感光核にトラップされる（電子過程）。これに続き、ハロゲン化銀結晶中の格子間銀イオンが、感光核にトラップされた電子と結び付き、電気的に中和されて銀原子となる（イオン過程）。この電子過程とイオン過程を繰り返し、銀原子2個、3個、4個と成長していく。一般的には銀原子4個になると現像可能になるといわれている。この現像可能な核を潜像と呼び、それ以下の物を亜潜像と呼ぶ。この潜像形成プロセスでは、熱エネルギーによって逆方向への反応が起こり、効率的に潜像形成がなされない現象も発生する（下記①相反則特性参照）。

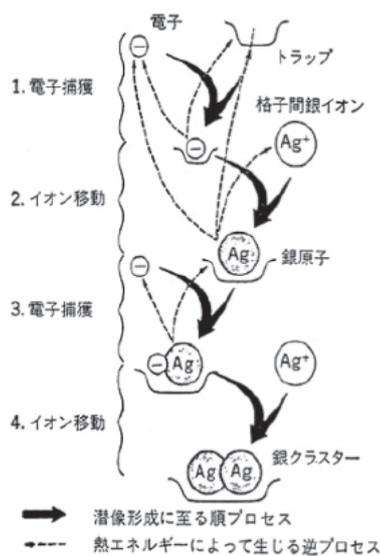


図 3.2 潜像の形成過程¹⁾

ハロゲン化銀乳剤の開発では感度や階調といった写真性能の他に、以下のような性能がポイントとなる。

- ①相反則特性：サービスサイズなどの小サイズのプリントは、自動プリンターで高照度・短時間露光

される。一方大伸ばしではこれより低照度で長時間露光される。露光量（照度×露光時間）が同じであれば同じ性能（感度など）が出るという関係が成り立つのが相反則であるが、実際には低照度でも高照度でも効率的に潜像が形成されないため、相反則は成立しない（相反則不軌という）。低照度では亜潜像と内部電子トラップによる光電子捕獲競争により、潜像まで成長出来ない非効率が起こる。これの改良には金・硫黄による化学増感を強化するか、イリジウム錯体などのドーパントを添加することで防止する。高照度露光ではハロゲン化銀に光が当たって亜潜像が数多く出来るため、それぞれの核が効率的に潜像に成長出来ない現象（亜潜像分散）が起こる。これを防止するためには、電子を一時的に捕獲し再び放出する一時トラップとしてイリジウム錯体等のドーパントを乳剤調製時に添加するのが有効である。

②圧力性：露光前あるいは露光後の感光材料に圧力が加わり（折り曲げ、擦り傷、押し傷など）、写真感度やカプリーが変動（増感／減感）する現象である。圧力減感は粒子内部に既に存在している構造欠陥が、圧力変形により変化し電子トラップとして成長してしまう事が原因と考えられる。通常、金・硫黄増感の強化で改良される。反対に増感の場合は圧力変形により発生した圧力電子でカプリー核が出来るのが原因と言われており、化学増感を控える必要がある。

3.2.3 カプラー

カラー印画紙のBL/GL/RLの3つの感色層には、それぞれイエロー／マゼンタ／シアンカプラーの乳化物が入っている。光が当たったハロゲン化銀が現像される時に発生した現像主薬の酸化物（T⁺）と結合して、それぞれの色の色素となる。カラー写真の色再現性を向上させるためには、カラーネガではカラードカプラー²⁾のように種々の工夫がなされている。しかし、カラー印画紙ではカラードカプラーが使えない（発色に使われなかった分のカラードカプラーが現像後に残留するため、カラープリントの白地が着色する）ため、これらの発色色素の色自体を改良させる研究がなされてきた（詳細は6章参照）。開発のポイントは、いかに副吸収の少ない色素を開発するかという点にある。

カラープリントはアルバムに長期間保存されたり、光の当たる場所に展示されたりすることにより、有機化合物である色素画像が褪色してしまう。このため、

色再現性と並んで重要なのが色素画像の保存性（耐候性）である。イエローの色素は加水分解で分解しやすく（酸化分解するという研究²⁾もある）、マゼンタは光褪色、シアンは熱分解が主な褪色の原因³⁾と考えられていたので、それぞれの対策が行われたカプラーが開発された。また発色しなかったカプラーが、熱や光で分解することにより着色生成物を生じ、白地が黄変する（ステイン）のを低く抑えることも、カプラーの分子設計にあたり重要なポイントである。

3.2.4 褪色防止剤

カプラーは色再現性と色素画像保存性を重視して設計してあるが、それだけでは不十分の場合もあり、カプラー以外に褪色防止を目的とする有機化合物を多数使用して画像の劣化を防いでいる。

マゼンタ色素の光褪色防止の目的で使われているのが紫外線吸収剤（UV吸収剤）である。カラー印画紙のGL層（3層目）の上に位置する層に乳化物の形で入れられており、紫外線で分解しやすいマゼンタ色素のフィルターとして機能している。

これ以外に色素の種類によっては作用機構によって、ラジカル捕捉剤や一重項酸素消光剤といった、異なる種類の安定化剤が多数使用されている（詳細は6章参照）。これらの素材はいずれも油溶性素材なので、乳剤層に使われる場合はカプラーと共に、中間層に使われる場合はその素材のみの乳化物として各層に添加されている。

3.2.5 分散用高沸点溶媒

前述のように、カプラーやその他の機能性素材は乳化物（Oil in Water Emulsion）として添加されている。乳化物は油溶性の素材を、酢酸エチルなどの低沸点溶媒の助けを借りて高沸点溶媒に溶解したものを、界面活性剤、ゼラチン水溶液と一緒に、ホモジナイザー等で混合（乳化分散）して作成する。これにより油溶性素材は、ゼラチン水溶液の中に細かく分散された高沸点溶媒の中に溶解した形で、支持体上に塗布する際のゼラチン水溶液に添加出来るようになる。

この乳化物で使用する分散用高沸点溶媒の種類により、色素の発色性（色素になる効率）や吸収波長（色相）や、画像保存性にも影響を与える。このため高沸点溶媒もこれらの性能を考慮して選択されている。

3.2.6 その他の技術

シート状あるいはロール状に加工されたカラー印画紙を使用する際に起こる、静電気の剥離帯電によるス

タッチマーク（静電気のスパークで感光材料が感光してしまう現象）の防止のために、各種の界面活性剤を添加する場合もある。

また、カラー印画紙には塗布する時に、数種類の水溶性染料が入れているため、カラー印画紙の現像前の色は青／青紫／黄緑色等に着色している。この染料はイラジエーション防止染料とよばれ、カラーネガから露光する際にゼラチン層中で光が散乱して、画像がぼけてしまう現象（イラジエーション）を防ぐ目的で添加されている。

中間層の乳化物には混色防止剤が入っているが、これの役割を図 3.3 の BL 層と GL 層の関係で説明する。青色光で露光した場合、現像時に BL 層の乳剤がハロゲン化銀から金属銀に還元されるとともに、現像主薬が酸化し周囲のイエローカプラーと結合してイエロー色素が生成する。この時上図のように混色防止剤がないと、BL 層で発生した現像主薬の酸化物 (T^+) が緑色感光層（以下 GL 層）へ泳いでいき、感光していない GL 層まで発色してしまう。一方下図の混色防止剤がある場合は、BL 層からの T^+ が中間層の混色防止剤にとらえられ、GL 層に到達しなくなるため不要な発色が防止出来ている。このように、中間層に混色防止剤を入れておくことで、感光層間でおこる T^+ の移動による不要な発色を防止し、色の濁りを防止している。

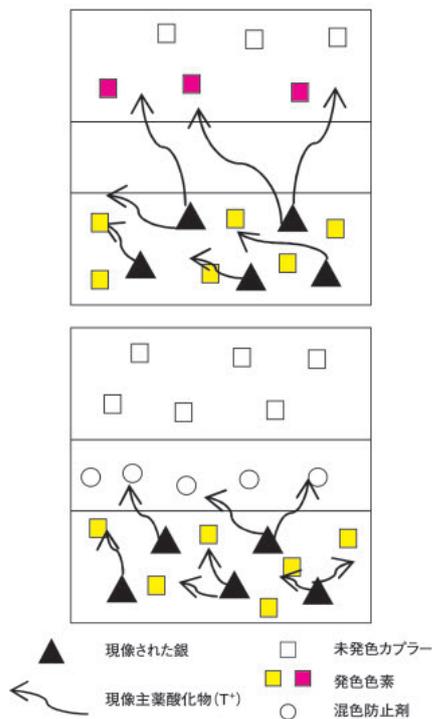


図 3.3 層間混色防止の原理（上）混色防止剤なし、
（下）混色防止剤あり

基本的にはここまで述べてきたような種々の無機・有機化学の技術で出来ている。しかし、これ以外にも好ましい階調（コントラスト）設計のためにハロゲン化銀乳剤の作り方を工夫する事も必要である。さらに、色再現は現物に忠実であればよいわけではなく、例えば白地や肌色などは人種によっても好み異なるため、好ましい色再現の設計（カプラー設計と乳剤による階調設計）、シャープネス向上など種々の技術が必要である。そして画像形成のためには現像処理が必要で、現像液の設計も重要になってくる。このように、カラー感光材料は化学、物理学、色彩学、心理学の技術といった非常に多くの技術により緻密な設計のもとに出来上がっている。

【参考文献】

- 1) 大石恭史：「写真感光材料の発展と今後の展望」、化学工学、49（9）、26（1985）
- 2) 久米裕二：「カラーネガフィルムの技術系統化調査」、技術の系統化調査報告、17、284、国立科学博物館（2012）

4 | カラー印画紙に至るプリント材料の歴史

この章では、写真が考案された黎明期から、ネガ・ポジ方式のハロゲン化銀写真感光材料へと変遷し、さらにフルカラーの写真感光材料に至る歴史をプリント材料の面から記述した。

4.1 写真の黎明期

黎明期には各種の画像記録方法が考案され、性能も飛躍的に向上していった。初期には撮影した原版を観察していたが、次第に撮影材料と観察材料が異なるネガ・ポジ方式に移行していく。

4.1.1 最初の写真：ヘリオグラフィイー (Héliography)

世界最古の写真と考えられているのは、1825年にフランス人のジョセフ・ニセフォール・ニエプス (Josef Nicéphore Niépce) によって開発されたヘリオグラフィイーである¹⁾。

これは銀メッキした金属板の上に、骨油に溶かしたユダヤ・アスファルトを感光物として塗布したもので、原画をこの金属板に重ねて光に当てると、光が当たった部分が硬化し、その後未硬化部分を石油等で洗い流すことにより、ポジ画像（陽画像）が出来るという原理であった。



図 4.1 ジョセフ・ニセフォール・ニエプス²⁾

この技術により、画家などが忠実なスケッチをするのに用いたカメラ・オブスクラ（ラテン語で「暗い部屋」をの意味。レンズと鏡がついた暗箱。図 4.2）で見た像が固定できるようになった。しかし、感度が著しく低いために露光に長大な時間がかかる（例えば外光の下で8時間必要）のであまり実用的な物ではなかった。

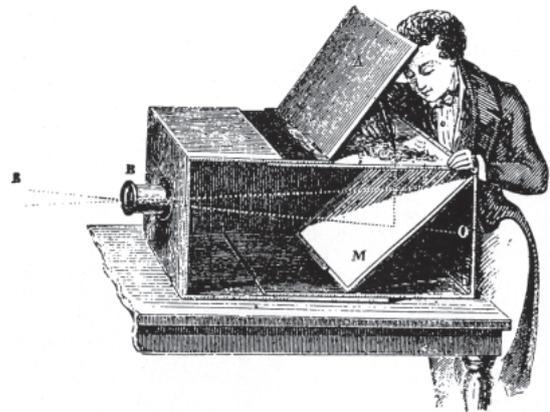


図 4.2 カメラ・オブスクラ³⁾

4.1.2 最初の銀塩写真：

ダゲレオタイプ (Daguerreotype)

ニエプスは1829年からフランス人のルイ・ジャック・マンデ・ダゲール (Louis Jcques Mandé Daguerre) と共同で、銀化合物を使用する写真技術開発を進めたが1833急逝した。ダゲールはその後も研究を続け、銀板写真の撮影方法（ダゲレオタイプ）について1839年1月のフランスアカデミーでの報告書に記載し、次いで8月には公開の場で発表を行った⁴⁾。



図 4.3 ルイ・ジャック・マンデ・ダゲール²⁾

ダゲレオタイプは、①銀メッキされた銅板を、カメラ内で露光する直前にヨウ素蒸気で処理し、感光性を与える（ヨウ化銀の生成）。②カメラ内で露光する。③板を水銀蒸気で処理して、露光で生成された潜像を銀と水銀のアマルガムに変換することで像を得る（現像に相当）。④チオ硫酸ナトリウム（ハイポ）の水溶液に浸し（当初は濃厚食塩水を使用）、光に当たらなかったヨウ化銀を溶かして除去する（定着）。以上の

4つの工程により直接ポジ像（陽画像）を得るものである。

初期のダゲレオタイプは感度が低く、露光に20-30分の時間を要するもので、肖像写真向けではなかった。感光面と観察面が同じであるため左右が反転した像であり、画像が水銀アマルガムで出来ているために、物理的（摩擦に弱い）にも化学的にも強固な画像ではなかった⁵⁾。

しかし、この技術が発表されるとシャープでグラデーションが良いことから、ヨーロッパでは熱狂的な反響を呼び、1839年秋にはアメリカに伝わり欧米で急速に普及し始めた。露光前後に化学的な作業を行う必要があるため、1840年頃には早くも専門知識を持ったダゲレオタイプの職業写真家が現れ始めた。

また、銀メッキされた銅板、写真用化学薬品や器具（図4.4上）、カメラ箱などを製造する写真工業も始まり、欠点を克服するための改良がしきりに行われた。カメラ箱では左右反転像を解消するために、反転プリズムや鏡を導入したカメラが開発された。また、感度が低く露光時間が長い事に関しては、集光能力を高めたレンズが開発されたり、大きな凹面鏡（画像反転と集光が兼用できる）を利用したりする工夫がなされた。上述のようにダゲレオタイプは摩擦に弱いため、専用のケース（ガラスの入った小箱：図4.4下右）が生産され、これに入れて保管するようになった。さらに、長い間日光に照らされてじっとしていなければいけない客に風を送る扇風機や、頭を支える器具（ヘッドレスト：図4.4下左）といった、現代では笑い話になるような器具も販売されていた。

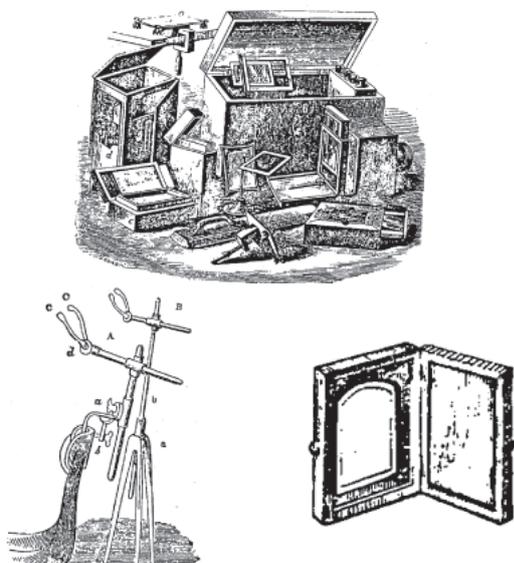


図4.4 (上) 銀板写真のための器具類、(下左) 頭支え（ヘッドレスト）、(下右) 専用ケース³⁾

4.1.3 最初のネガ・ポジ方式ネガ：カロタイプ

ヘリオグラフィやダゲレオタイプは、撮影した像を定着した金属板そのものが観賞用であり、複数の写真を作るためには必要枚数の撮影が必要であった。これを解消したのがイギリスのウィリアム・ヘンリー・フォックス・タルボット（William Henry Fox Talbot）による最初のネガ・ポジ法写真、カロタイプである。彼は1835年に硝酸銀溶液に浸漬して乾燥させた紙を、食塩水溶液に浸すことで作った塩化銀を感光性物質として用いた感光紙を開発した（食塩紙）。これを発展させ、ヨウ化カリウム溶液を使う事でヨウ化銀に変更、1840年には没食子酸を用いた現像法（潜像の増感）を発明しカロタイプと名付け、1841年2月発表した。感度も飛躍的に上昇し1分程度での肖像写真撮影も可能になった⁴⁾。出来上がる画像はネガ像であり、このようにして作成したネガのベース（紙）を蠟で処理して透明性を高め、食塩紙（4.1.4参照）に焼き付け、焼き出し銀によるポジ画像を得ることに成功した。この技術が後のネガ・ポジ方式の銀塩写真の基礎となった。

カロタイプ-食塩紙で密着印画や引伸ばし印画が作られたが、ネガのベースの透明性が不高くないためダゲレオタイプに比べ不鮮明なプリント画像であること、特許を広く公開しなかったことなどからあまり普及せず、1850年代まで依然としてダゲレオタイプが併用されていた。



図4.5 ウィリアム・ヘンリー・フォックス・タルボット¹⁾

4.1.4 最初のネガ・ポジ方式印画紙：食塩紙

タルボットはカロタイプの発明の少し前（1835）に食塩紙（Salted Paper）を開発していた。

これは紙に薄い食塩水をしみこませ、乾燥してから硝酸銀溶液を塗布する事によって作られた塩化銀を感光性物質として利用しているもので、表面に木の葉等に乗せてその影を焼きつけるフォトジェニック・ド

ローイング (Photogenic Drawing) に用いられた。上記の製法では紙の繊維の奥まで塩化銀が形成され印画が滲むため、澱粉やゼラチン等のサイズ剤 (滲み防止剤) が用いられるようになった⁵⁾。

カロタイプが発明されると、食塩紙はそのプリント材料として使われるようになったので、最初のネガ・ポジ法の印画紙といえることができる。食塩紙の画像は保存性を高めるため金調色 (銀画像の表面を金で覆うことにより保存性を高める手法) される場合が多かった。食塩紙は 1860 年代まで使用された。

4.1.5 最初のバインダー使用印画紙：鶏卵紙

鶏卵紙は 1850 年フランス人のルイ・デジレ・ブランカール・エブラール (Louis D. Blanquart Evrard) により発明された。当初はカロタイプの紙ネガの欠点 (紙支持体であるために像が滲む) を改良するネガとして開発されたが、翌 1851 年にスコット・アーチャーがコロジオン湿板法を開発 (4.1.6 参照) したため、鶏卵紙は印画紙として使われるようになった。現存する 19 世紀後半の写真の大半が鶏卵紙であるように、その後 40 年余りにわたって主流として使用されることになった⁵⁾。

鶏卵紙は食塩を溶解した卵白液を紙に塗り、乾燥後硝酸銀の水溶液で処理したもので、塩化銀が表面に形成される。食塩紙と異なり卵白をバインダーとして使用しているため、ハロゲン化銀が表面に形成されるので滲みが少ないのが特徴である。これにネガを密着し、太陽光で焼き付けて金属銀の像を得たのち、水洗を十分行いチオ硫酸ナトリウム (ハイポ) 水溶液で定着し、不要なハロゲン化銀を溶解除去する。この印画の色調は茶褐色で、保存性のために金調色等が施される場合が多かった。

鶏卵紙は印画紙として主流になったが、卵白液を紙に塗布するだけなので製造に暗室設備の必要がなく、1860 年前後から工業的に製造されるようになった³⁾。ただし、それ自身には感光性が無いため、プリントを作る直前に写真家自身が硝酸銀水溶液に浸して作成する必要があった。

4.1.6 最初のバインダー使用ネガ：コロジオン湿板ネガ

1846 年に硝化綿 (硝酸と硫酸の混合物で原綿を処理した物) が爆発性を持つことが発見され、これが硫酸エーテルに溶解することがその後見出された。透明で粘着性のある溶解硝化綿にコロジオン (ギリシャ語で「付着する」の意味) の名がつけられた。

イギリス人のフレデリック・スコット・アーチャー (Frederik Scott Archer) はコロジオンをバインダーとして使用し、透明なガラス板に塗ったコロジオン湿板を 1849 年頃発明、1851 年の「ケミスト」誌に湿式コロジオン-ガラス乾板写真法として発表した³⁾。



図 4.6 フレデリック・スコット・アーチャー²⁾

この湿式コロジオン写真は、①ヨウ化物を分散したコロジオンを塗ったガラス板を、カメラ内で露光する直前に硝酸銀で処理してヨウ化銀を作る。②露光して潜像を作る。③没食子酸や鉄 (II) 塩等の還元剤で現像することで、金属銀のネガ像を得る。④現像後の写真板をチオ硫酸ナトリウム水溶液で定着し不要なハロゲン化銀を溶解除去することによって、光に当たった部分を銀像とする方法である。現在の銀塩フィルムの感度表記で表すと、ISO=0.1 程度だったといわれる。このネガからの陽画プリント作成には主に鶏卵紙が用いられた^{4) 5)}。

コロジオン湿板は名前の由来の通り、乾かないように処理する必要があり (乾くと感度が下がる)、ガラスなので壊れやすい等の短所もあったが、ガラス板が支持体で透明性に優れているため鮮明な像が得られる、ポジ像を何枚でも作れるという長所があった。しかし、鶏卵紙同様に写真家が撮影直前に化学処理を行い、感光性を持たせる必要があった。1865 年には、コロジオンをバインダーとして、塩化銀を紙に塗布した塩化銀セロイジン焼き出し印画紙 (Celloidin Paper) も考案されている⁵⁾。

4.1.7 過渡期の産物：コロジオン直接陽画法

多くの写真家が直ちに新技術のコロジオン湿板写真法を受け入れられたわけではなく、最初は中間形態であるコロジオン直接陽画法が採用された。これらはアンプロタイプとティンタイプ、フェロタイプで、いずれもダゲレオタイプと同じように撮影板を現像処理後

に直接観察する直接陽画法である³⁾。

アンプロタイプは、出来上がったコロジオンネガの裏に黒い布を敷いてポジ像(光の当たった所は銀像で白っぽく、当たらなかった部分は透明なので黒く見える)として見る物であった。

ティンタイプは黒く塗ったブリキの薄板の上にコロジオンを塗ったもので、ガラス板でないため安くて壊れにくいのが特徴であった。ティンタイプは1880年代になりゼラチン乾板が普及するまで広く利用された。フェロタイプは鉄の薄板を用いたものである。

4.1.8 初の乾式のゼラチン使用ネガ：ゼラチン乾板

1871年イギリス人の医者リチャード・リーチ・マドックス(Richard Leach Maddox)は、臭化銀をゼラチンに分散した乳剤が開発し、これをガラス板に塗布し乾燥してから撮影に使用する乾板(Dry plate)を発明した(British Journal of Photographyに発表)³⁾。



図 4.7 リチャード・リーチ・マドックス²⁾

このゼラチン乾板は、湿式のコロジオンネガに比べるとコントラストも高く、乾燥しても感光性の劣化も少なく、撮影時に化学処理するための薬品や暗室を持ち歩く必要も無いなど数々の利点があった。1873年にはマドックス以外の何人かのイギリス人がゼラチン乳剤の製造に乗り出し、当初はコロジオンネガより低かった感度も高くなった。

乾板は工場で大量に製造できるため、写真家はカメラに入れて撮影するだけで良くなり、写真材料の生産から撮影までに大変革をもたらした。

4.1.9 ゼラチン焼き出し印画紙：P.O.P. (Printing-out Paper)

1865年にイギリスのシンプソン(G.W.Simpson)は塩化銀コロジオンの焼き出し印画紙P.O.P.(Printing-out Paper)を考案し、1868年にアリストタイプ(Aristotypie)

の名称でドイツのオーベルネッテル(J.B.Overnettel)が生産し発売したが商業的にはあまり成功しなかった³⁾。

1882年にイギリスの光化学者アブナー(Captain W. De W.Abney)により、塩化銀のゼラチン乳剤を紙支持体に塗布した塩化銀ゼラチン焼き出し印画紙がPhotographic Journalに発表された。太陽光などの強力な光で露光することで生ずる焼き出し銀によって画像を得た後(いわゆる日光写真で化学的な現像を必要としない)、ハイポによる定着と水洗で安定した画像を得る物で、ゼラチン焼き出し印画紙(セロジオン焼き出し印画紙と区別するため、Gelatin printing-out paper)と呼ばれた⁵⁾。

1886年にドイツのリーゼガング(Liesegang)によりAristotypeとして工業的に製造され、市場に導入された。1891年にはイルフォード社(Ilford)の前身のブリティッシュ・ワークス社(Britania works)も製造を始め、1892年にはイーストマン・コダック社(Eastman Kodak)も“ソリオ(Solio)”の名称で市場に参入した^{3) 6)}。

4.1.10 その他の印画方式

19世紀中頃には銀塩を利用した写真の他に、各種の印画方法が研究され実用化された。

1855年にポアトヴァン(Alphones Louise Poitvin)は、タルボットが1852年に発見した重クロム酸・ゼラチン膜の光硬化性を利用し、ゼラチン膜に顔料を加え、硬化した部分に残る顔料で像を形成するカーボン印画法を発明した²⁾。

また、1858年にポアンシー(John Pouncy)は重クロム酸塩とアラビアゴムを用いるゴム印画法を発明した。これらの顔料の画像を、コロジオン膜や紙に転写する方法を1860年にファジル(Fagiel)が発明し、スワン(J.W.Swan=Edisonと炭素フィラメント電球を共同発明)がこれを発展させて1864年にカーボン印画法を開発した。

これらとは別方法で、1842年にイギリスのハーシェル(Sir John Herschel)はクエン酸鉄塩を利用して、鉄塩の青色の画像を形成するサイノタイプ(Cyanotype)を考案した。1873年にイギリス人のウィリス(William Willis)により、鉄塩の感光性を利用して白金の像を残すプラチナ印画法(Platinotype)が開発された。また、1890年頃レイノルド(Alleyne Reynold)によりパラジウムを用いたパラジウム印画法(Palladiotype)が開発された。プラチナ印画、パラジウム印画は温黒調の深みのある画像で保存性も良いので、近年の写真家にも再評価されるようになった⁵⁾。

4.2 近代写真材料へ

塩化銀や臭化銀のゼラチン乳剤にたどり着いたのが銀塩写真の黎明期であるが、その後化学的な現像法が発明され現在のハロゲン化銀の白黒プリント材料へ進化していった。

4.2.1 最初のゼラチン現像印画紙：プロマイド紙

1874年にイギリス人のモーズレー (Peter Mawdsley) は、1871年にマドックスが発明した臭化銀乳剤を、紙に塗布するとネガにも印画紙にも応用できることを提案し、プロマイド紙を作った⁶⁾。臭化銀ゼラチン印画紙 (ゼラチン・プロマイド紙) を露光して潜像を作った後、シュウ酸第一鉄を用いて化学的に現像する方法が1880年にスワンにより考案された。

ゼラチン乾板同様にバインダーにゼラチンを使うことで、保護コロイドの役割を果たし感光性の劣化が少ないため、感光性を持った印画紙の工場生産が可能になった。また、ゼラチン乳剤中の過剰塩類が水洗で除かれているため感度が高く、引伸ばし印画にも用いられた。P.O.P.と異なり現像が必要なことから現像紙D.O.P. (Developing-out Paper) と呼ばれた。

4.2.2 密着用ゼラチン現像印画紙：ガスライト紙

オーストリア人のエデル (Josef Maria Eder) とイタリア人のピッツィエリ (Giuseppe Pizzighelli) は1881年に塩化銀ゼラチン印画紙 (クロライド紙) を発表し、1882年に工業的に生産した⁶⁾。

これはゼラチン・プロマイド紙よりは感度が低かったが、太陽光などの強い光で露光する必要のある焼き出し印画紙と異なり、ガス灯程度の明かりで露光できることから、ガスライト紙 (Gaslight Paper) と呼ばれ、密着用印画紙として使用された。この名前はガス灯が使われなくなっても長く使用された⁴⁾。1894年にはアメリカのNepela社により“Velox”の名前で発売された (Nepela社は1900年にコダックに買収され、コダックがVeloxを販売した)⁶⁾。

ゼラチン現像紙は感度が高いので室内で焼き付けが可能なことや、印画作成前の硝酸銀処理が不要など様々な利点があったが、次のような理由で写真家からは簡単に受け入れられず普及には時間がかかった。感度が高いため不用意に光に晒すと感光してしまう (焼き出し紙では殆ど問題にならない)、焼き出し紙は露光しながら像の出来具合を判別できたが、現像紙では現像してみないと露光が正しかったかどうかわからない

ことなどである。ゼラチン現像印画紙のようなインバージョンは、往々にして既存技術とのせめぎ合いが普及の障害になる場合がある。

印画紙の主流が鶏卵紙からゼラチン焼き出し紙に代わっていったのが1880年代末、さらにゼラチン現像紙に次第に置き換わっていくのは1890年代半ばのことである。

4.2.3 普及型ゼラチン現像印画紙：クロロプロマイド紙

エデルは1883年に塩化銀と臭化銀の割合がほぼ半々のクロロプロマイド紙を発表した。これはガスライト紙とプロマイド紙との中間的な感度 (ガスライト紙より高く、プロマイド紙より低い) であり、密着・引伸ばしの両方に使え、色調が良いことで印画紙の以降の主流となった⁶⁾。1880年から1895年頃にはドイツ、フランス、イギリス、アメリカ等ではこれらの印画紙の製造を含む感光材料工業が飛躍的に発展した⁷⁾。塩臭化銀はその後カラー印画紙の時代になっても塩臭化銀が使用され、1986年のコダックによる塩化銀への変更まで約100年にわたり続いた。

4.3 カラー写真材料の始まり

1802年にヤング (Thomas Young) が人間の目には三つの受光体 (錐体) があることを提唱し、1850年ヘルムホルツ (Hermann von Helmholtz) がこれらの三つの受光体が青 (B)、緑 (G)、赤 (R) に対応しており、三つの強度バランスで脳が色々な色を感じることが出来るという理論に発展させた (ヤング-ヘルムホルツの3原色説)。

人間の目で見える可視光域 (およそ400~700nm) の光の色を、写真の上で表現する試みは19世紀半ばから種々検討されてきた。最終的には1914年にフィッシャー (Dr. Rudolf Fischer) により考案され、1935年にコダックにより実用化された発色現像法によるカラー写真が主流となった。

4.3.1 カラー画像の記録の始まり (直接法カラー写真)

直接法とは被写体からの反射光スペクトルを、そのまま記録し再現する方法である。

(1) 直接記録法

1840年にハーシェルはプリズムで分解した赤・緑・青の光を、食塩紙に記録することが出来るというアイデアを発表した。色を短時間見ることが出来た

が、黒化してしまうため色像を固定することには成功しなかった。その後 1850 年前後にベクレル (Edmond Bequerel)、1850-60 年代にサンビクトール (Nièpce de Saint-Victor) によりダゲレオタイプに色を記録するという試み (Heliochrome) がなされたが、やはり色を定着することが出来なかった^{8) 9)}。

さらに 1851 年、ヒル (Levi L.Hill) が直接カラー法ヒロタイプ (Hillotype) でカラー画像の固定を発表したが、詳細の開示を拒んだことや、再現がうまく出来なかったことからパテント師呼ばわりされた。子孫によって開示された情報を元にした近年 (2007) の研究の結果、ヒルは何色かを表現することが出来たであろうことが証明された^{10) 11)}。

(2) リップマン干渉法 (物理的方法)

これらの試みとは全く違ったアプローチを試みたのがリップマン (Jonas Ferdinand Gabriel Lippmann) である。彼は 1891 年に光の干渉を利用した物理的方法によるカラー画像の再現に成功した (リップマン干渉法)⁸⁾。図 4.8 にリップマン干渉法の原理を示す。

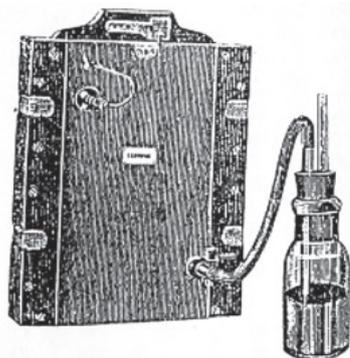
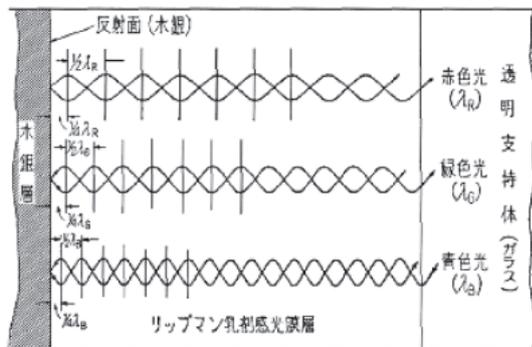


図 4.8 リップマン干渉法によるカラー画像再現の原理 (上)¹²⁾と写真撮影機 (下)²⁾

超微粒子のパンクロ塩化銀乳剤を塗布したガラス乾板の乳剤面を水銀に接触させ、ガラス側から露光すると入力方向からの光と、水銀面で反射した光は強め合う部分と打ち消し合う部分が出て、強め合う部分で

は乳剤層の深さ方向に、波長により異なる位置に干渉縞ができ乳剤を感光させる。現像後、同様に水銀を乳剤面に密着して観察すると、色がついた画像が見える仕組みである。光の波長そのものを記録するユニークな仕組みである。優れたアイデアであったが、観察位置がずれると色が見えない、感度が著しく低い、水銀使用も障害となり普及しなかった。しかし、この技術はリップマン型ホログラムとして残っている。

4.3.2 間接法カラー写真

間接法は被写体の色 (スペクトル) をいくつかの波長域に分解して記録したネガを作り、これから作った分解ポジを重ねて色再現する手法である。

(1) 加色法カラー写真

1855 年マックスウェル (James Clerk Maxwell) は可視光域を 3 つの波長域 (400-500nm の青紫色光、500-600nm 緑色光、600-700nm の赤色光) に分解して撮影し、現像後の画像を重ね合わせて元の画像を再現する方法を考案した。1861 年にこれを実証するため、3 種類の無機塩の水溶液を 2 枚のガラス板の間に封じ込めた 3 色分解フィルターを使って被写体を撮影し、ガラス乾板製の色分解画像 (白黒の銀画像) を作成した。これを分解時と同じフィルターをかけた映写機で白色スクリーンに投影して、元の被写体を再現することに成功した。ただし、マックスウェルが用いたフィルターは色純度が低く、乾板の乳剤も可視光全波長域に感光するパンクロマチックではなかったので、きわめて色再現性は悪い物であった。

その後 B/G/R の微小な 3 色フィルターを並べた上に感光材料を塗布し、フィルター側から露光するモザイクスクリーン方式も開発された。1904 年にフランスのリュミエール兄弟 (Auguste and Louis Lumière) はじゃがいもでんぷん微粒子を 3 色に染め分けランダムに配置したフィルターを用いたオートクローム乾板を考案した。

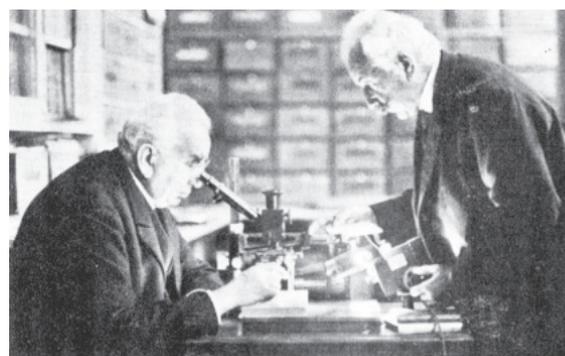


図 4.9 リュミエール兄弟 (左) 兄オーギュスト、(右) 弟ルイ²⁾

1916年にはアグファ社（Agfa：1867年創業の染料メーカーが起源で、1890年代から写真事業に乗り出した）から着色したアラビアゴムのモザイクスクリーンを用いたアグファカラー乾板（Agfa Farben Platten）が発売された。これらの方式は画期的であったが、フィルターが感光材料に組み込まれているため、感度の損失と解像力の低下がデメリットであった。

これらは1935年にコダックが乳剤層を3層同時塗布した減色法のカラーフィルムを発売するまで、1度の露光でカラー画像が得られる唯一の写真システムであった。これと前後して、ジョリーカラースクリーン法（1896）、デュフェイカラー（1908）など類似のモザイクスクリーンシステムが多数発売された²⁾。

(2) 減色法カラー写真

減色法は被写体からカメラに届く光を分解して、その際に用いたフィルターの補色にあたる色材（顔料など）でポジ像を作成し、これを重ね合わせることでよりカラー写真を得る方法である。発色現像方式のプリント材料が普及するまで、各種の方法が開発された。

1855年にフランス人のポアトヴァンが、重クロム酸の感光性を利用した写真作成法であるカーボン印画法を発明した。この手法を応用して1862年世界で最初にカラープリント作成法の基本原理を考案したのが、フランス人のデュコ・デュ・オーロン（Louis Ducos du Hauron）であるが、技術は1869年まで発表されなかった。



図 4.10 デュ・オーロン²⁾

3色分解撮影を行い、黒色銀の分解ネガを作成するまでは加色法と同じである。カーボン印画法によるカラープリントは図 4.11 のように作成される。①炭素粉をゼラチン液に混ぜ、紙の上に塗布し乾燥したカーボンティッシュを作成する。②重クロム酸水溶液に浸して乾燥すると感光性が得られる。③ネガを密着させて露光

すると光が当たった部分が硬化する。④感光しなかった部分を温水で洗い流す。⑤出来上がった像を別の紙に転写することで画像を得る。炭素粉の代わりに顔料を用いると単色カラーの画像が出来上がるが、青色分解ネガからの露光にイエロー顔料、緑色分解はマゼンタ顔料、赤色分解にはシアン顔料を用いて画像を作り、3色を順次転写すればフルカラーのプリントが出来る。

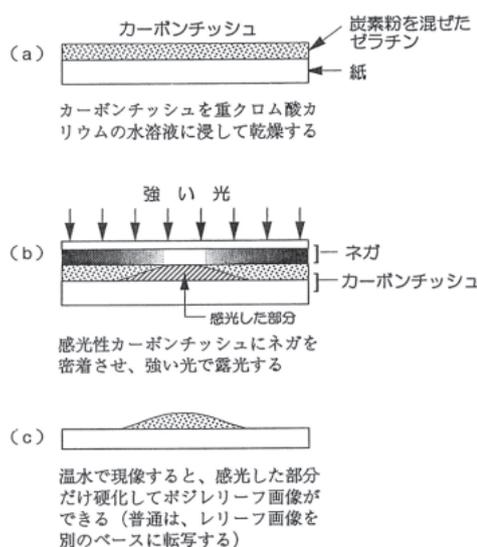


図 4.11 カーボン印画法²⁾

カーボン印画法を発展させた方式として、各種の印画方法が考案された。

① インビビジョン法（転染法）

図 4.12 に示したインビビジョン法は、カーボン印画法と類似しているが、複数のカラープリントを作る事が出来るのが特徴である。重クロム酸ゼラチンを塗布したマトリックスフィルムは、光を当てると硬化するので、得られたゼラチンレリーフを色素で染色し、ゼラチンを塗布した転写用紙に密着させてカラー画像を転写する。3色を順次重ねて転写すればカラープリントが出来上がる。カーボン印画法では像そのものを転写するのに対し、インビビジョン法では色素だけを転写するので、染色-転写を繰り返すことで複数のプリントを作る事が出来る。

また、この他にハロゲン化銀を用いたマトリックスフィルムを、特殊な現像液で現像する「硬化現像法」や、重クロム酸塩液で処理する事でゼラチンを硬化させる「漂白硬化レリーフ法」も発明された。コダックが1935年に発表した「ウォッシュオフレリーフ法」も「漂白硬化レリーフ法」の一種、同じくコダックが1946年に発表した「ダイトランスファー法」は「硬化現像法」である。

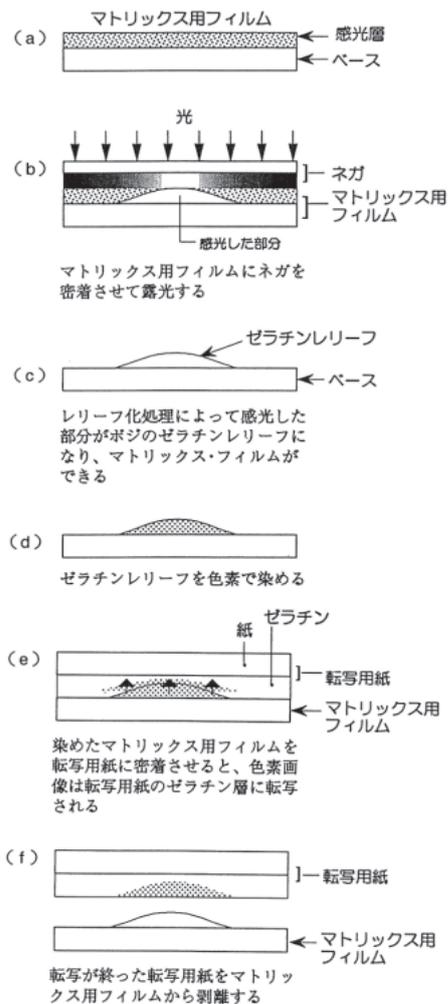


図 4.12 インビジョン法²⁾

②調色法

ゼラチンレリーフを染色するのではなく、銀画像その物を着色物質に変える「化学調色法」と、銀画像を漂白してから染料で染める「染料調色法」があった。後者は染料が自由に選べるため広く普及した。

③重膜法

イエロー／マゼンタ／シアン画像の膜を作って、3枚重ね合わせることでカラー画像を作成する方法である。小西六が1941年に発売した「さくら発色転現紙」もこの一つである。図4.13に示すようにそれぞれ黄（イエロー）・紅（マゼンタ）・青（シアン）に発色する3種の印画紙から構成されている。

青色光分解ネガをイエロー発色印画紙に、緑色光分解ネガをマゼンタ発色印画紙に、赤色光分解ネガをシアン発色印画紙にそれぞれプリント現像し、コロジオン塗布したガラス乾板にシアン画像を密着させて紙を剥離、乳剤層のみを転写する。さらにマゼンタ／イエローの順に転写、最後にゼラチン塗布した紙支持体を圧着し乾燥、ガラスから剥離することでプリントが得られる。



図 4.13 さくら発色転現紙²⁾

(3) 3色分解露光の簡易化

加色法も減色法も撮影時にフィルターを変えた3回の露光が必要である。これを簡単に行うため種々の方法が提案された。

①ワンショットカメラ

1873年にヘルマン・フォーゲル (Hermann W. Vogel) により分光増感が発見され、青色以外に緑光領域に感度をもたらす事が出来るようになった。1895年には内部にミラーを配置してレンズからの光を3つに分け、それぞれに異なる波長域の色のフィルターをかけて、一度の露光で3枚の感光材料に露光する、ワンショットカメラと呼ばれる特殊カメラが各種開発された。デュ・オーロンはこのカメラの開発者でもあった²⁾。

その頃の感光材料は、まだ赤色領域が不完全にしか記録できなかったが、1904年にパングロマチック乾板が発売され、これにより可視光全域を記録することが可能になった。

ワンショットカメラの技術は後に1950年頃まで使われたテクニカラー方式カメラに活かされた。図4.14にワンショットカメラの一つであるバトラーカメラの外観と構造を示した。構造図の右側のレンズから入った光は、最初の斜め45度に配置された半透鏡で一部が上方に反射され、赤色のフィルターを通してフィルムに露光される。残りの光は半透鏡を通り抜け、その奥にある2枚目の半透鏡で上方に反射され、青色フィルターを通してフィルムに露光される。さらにこの鏡を透過した光は直進し、緑のフィルターを通してフィルムにあたる。このようにして3つの分解ネガの像の大きさを同じにするため、光路長は等しくなるように設計されている。しかし半透鏡に厚みがあるため、裏面からも光が反射してネガに二重像が出来るのが問題であった。これを解決するために第1鏡の裏にシアン色、第2鏡の裏に黄色のフィルターが塗布されていた。さらに光を鏡で3方向に分割し、それぞれ異なる色のフィルターを前置したフィルムに露光するため、

カメラが大きくなること、レンズから入った光が3つに分割されるため光が弱まり、長い露光時間が必要であるという事も欠点であった。

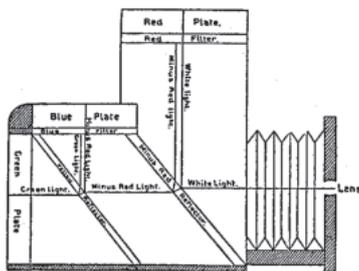
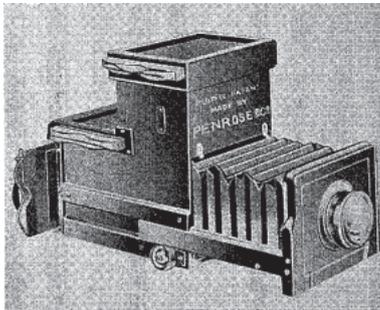


図 4.14 ワンショットカメラの一例 (バターカメラ)
(上) 外観図、(下) 構造図²⁾

② レンチキュラー法

感光材料では、フィルムベース表面をカマボコ形のレンズ (レンチキュラーレンズ) に加工し、撮影時に専用の3色フィルターをかけて撮影するレンチキュラー法が考案された (1909年英国特許、R.Berthon)。この方式は後にコダック (1928年) やアグファ (1933年) の映画用フィルムとして実用化された。

(4) カラーフィルムの原型 トライパックとバイパック

減色法カラー写真を発明したデュ・オーロンは、1868年頃普通のカメラを使い、1回の露光で3原色の分解ネガを作成できるトライパックを考案した。図 4.15 上にトライパックの図を示したが、露光する側から順に青色光に感光するレギュラーフィルム、その下に黄色フィルター、青色光と緑色光に感光するオルソフィルム、次に赤色フィルター、一番下に全ての波長の光に感光するパンクロフィルムを置き、両側をガラスで挟んで密着させて普通の1枚のフィルムのようにカメラに装填して撮影する。露光した後、3枚のフィルムに戻して現像すると、レギュラーフィルムは青色フィルターネガ、オルソネガは緑フィルターネガ、パンクロフィルムは赤フィルターネガになる。

トライパックは特殊なカメラが不要で、簡便に3色

分解ネガが作れる優れた方法であったが、致命的な欠点もあった。視覚的なシャープネス (画像の鮮鋭度) に最も効果のあるシアン画像であるが、それを作成するための赤フィルターネガが最下層にあるため、上のフィルムやフィルターで光が散乱し像がぼける事であった。このためトライパックはカラー写真の主流にはなり得なかったが、3層の乳剤層がベースの上に重ねて塗布されている現在のカラーフィルムの構造の原型になった²⁾。

トライパックのレギュラーフィルムと黄色フィルターを除いたバイパックも発明された (図 4.15 下)。この方式では完全なカラー写真は出来ないが、プリント時に黄色みを強くしてやれば疑似的なフルカラー写真が出来上がる。この方式はフィルムの使用量が2/3で済むため、後にフィルム使用量の多いカラー映画で使用されるようになった。

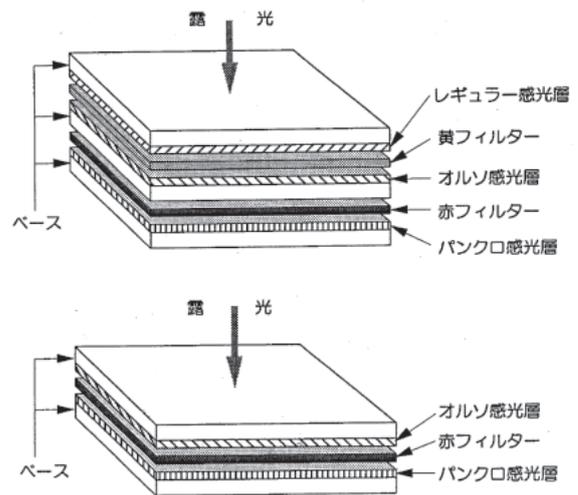


図 4.15 トライパック (上)、バイパック (下)²⁾

1930年頃から1950年代までカラー映画の主流であった3色分解テクニカラー方式は、図 4.16 に示すようにワンショットカメラで2方向に光を分割し、片方では緑フィルターをかけたパンクロフィルムを配置しマゼンタ版ネガを作成、他方にはマゼンタフィルターを通してレギュラーフィルムとパンクロフィルムの乳剤面を合わせたバイパックを配置して、イエロー版とシアン版を作成した。

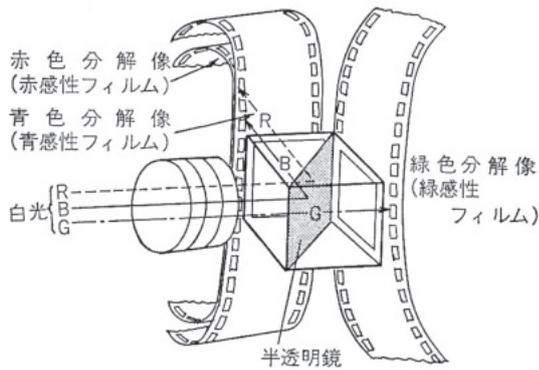


図 4.16 3色分解テクニカラー方式²⁾

4.3.3 最初の多層カラー感光材料：コダクローム

発色現像法を用いて色素画像を形成する減色法のカラー写真の基本原理は、1914年にフィッシャー (Dr. Rudolf Fischer) により考案・発表された。



図 4.17 ルドルフ・フィッシャー²⁾

最初に発色現像法を用いたカラー画像が実用化されたのは、1935年にコダック社が市販した16mm映画用カラーリバーサルフィルム、コダクローム (Kodachrome) であった。発明者は音楽家志望で、趣味で写真の研究を行っていたマニス (Leopold Damrosch Mannes) とゴドウスキー (Leopold Godowsky Jr.) であった。

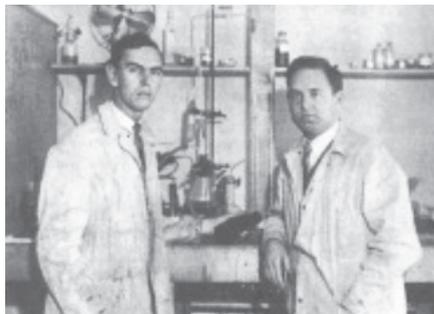


図 4.18 マニス (左) とゴドウスキー・Jr (右)²⁾

二人は高校性だった1917年に加色法の映画を見て

画質の改良を志し、独力で技術開発を進めた。最終的には二人の技術に興味を示したコダック社の支援を受け、1930年からは社員として開発を行い商品化にこぎつけた。最初は16mm映画用フィルムが発売され、翌年以降8mm映画用、35mmスライド用、1938年にはプロ用カットフィルムが展開された¹³⁾。

この最初の多層カラー感光材料コダクロームは、フィルムベースに赤色感色層、緑色感色層、青色感色層を重ねて塗布した初めてのカラー感光材料であった。これは直接ポジ像が得られる感光材料 (反転フィルム) で、外型現像方式であった。処理時間は28ステップ3.5時間と非常に長かったが、その後複雑な処理工程が改良され、後のコダクローム型リバーサルフィルムの現像の原型となった。

外型現像はフィルム中にはカプラーを含まない感光材料を、カプラーの入った現像液で1層づつ現像していく方式である。その原理を主要ステップを追って説明すると、①「白黒現像」で光の当たった部分を銀像に変える、②「水洗」、③支持体側から「赤露光」してRLの未現像粒子を露光、④水溶性シアンカプラーの入った「カラー現像 (シアン)」を行いシアン画像を形成、⑤「水洗」、⑥乳剤面側から「青露光」してBLの未現像粒子を露光、⑦イエローカプラーの入った「カラー現像 (イエロー)」でイエロー画像を形成、⑧「水洗」、⑨露光と同じ役割を果たすかぶらせ剤とマゼンタカプラーの入った「カラー現像 (マゼンタ)」でGLの未現像銀を和らけると同時にマゼンタ画像を形成、⑩「水洗」、⑪「漂白」⑫「定着」⑬「水洗」でフルカラーの画像を作成する。

コダクローム型の多層カラー感光材料は、日本でも1940年に小西六写真工業によって「さくら天然色フィルム」が発売され、翌1941年6月には発売された。これはコダック、アグファ (後述) に次ぐ世界で3番目、しかもコダックの発売からわずか5年後のことであった。

同じ1941年には富士写真フィルムが「富士発色フィルム」として発表したのが、第二次世界大戦中であり、発売するに至らなかった。

4.3.4 最初の内型カラー感光材料：

アグファカラー・ノイ

アグファ社は1916年のモザイクスクリーン方式や、1933年のレンチキュラー方式でカラー感光材料に参入していたが、より簡便な内型カラー感光材料の研究を行っていた。カプラーを感光材料に内蔵すると、カラー現像が1回で済むので、現像プロセスが簡単で短

くなるというメリットがある。内型の反転カラー現像は、①「白黒現像」で光の当たった部分を銀像に変える、②「水洗」、③「白色露光」またはかぶらせ剤の入った「かぶらせ浴」で未現像粒子を露光（かぶらせる）、④「水洗」、⑤「漂白」、⑥「定着」、⑦「水洗」で画像を作成する。外型に比べカラー現像が1回で済むという、非常に大きいメリットがある。カプラー内蔵型感光材料開発のポイントは、カプラーが現像処理中に隣接層や現像液に溶出して色が濁るのをいかに防ぐかということにある。

アグファ社はもともと1867年に作曲家メンデルスゾーンの子と、もう一人によって設立されたアニリン染料製造会社（社名はAktien-Gesellschaft für Anilin-factoren. Agfaはその頭文字）が原点である。シュナイダー（W.Schneider）等は隣接層への混色を解決するために、染料開発で培った化学技術に応用し、カプラーに直鎖アルキル基からなる耐拡散性部分と、スルホン酸基やカルボキシル基等の水溶性基を併せ持つ、親水性耐拡散性カプラー（所謂アグファ型カプラー）を1935年に発明した^{6) 7) 14)}。

コダクローム発売の翌年の1936年10月、親水性耐拡散性カプラーを感光材料に内蔵した35mm反転フィルムを「アグファカラー・ノイ」(Agfacolor Neu)の名称で発表、市場導入した。このフィルムは1936年夏のベルリンオリンピックでテスト使用された。翌年には映画用16mmフィルムも発売された。内型（カプラー内蔵型）の現像は外型に比べ簡便で、処理時間は160分であった。1942年イタリアのフェラニア社（Ferrania）も、このアグファ型内型カラーリバーサルフィルムを発売した（おそらくアグファ社の技術供与を受けていたものと思われる）。コダック、アグファ、コニカに次ぐ4社目のカラーフィルム発売メーカーであった。

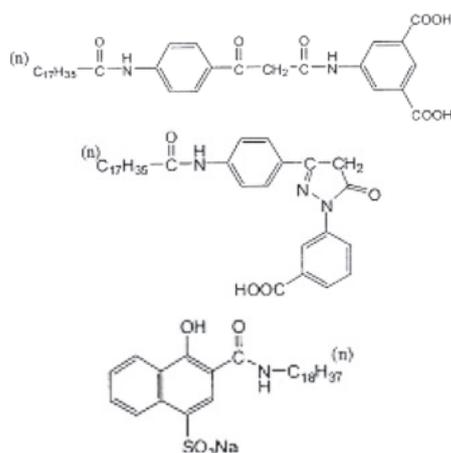


図 4.19 アグファが最初に導入した親水性耐拡散性カプラーの構造式¹⁴⁾ 上から Y/M/C

4.4 ネガ・ポジ方式カラー感光材料

カラー感光材料は、最初は直接ポジ方式（反転フィルム）であったが、複製の作りやすさ、引伸ばし可能、現像の簡便さなどの利点から、白黒の場合と同じようにネガ・ポジ方式が主流となっていく。

4.4.1 ネガ・ポジ方式内型カラー感光材料

シュナイダーはアグファカラー・ノイに引き続き、カプラー内蔵型の特徴が発揮できるカラーネガ・ポジ方式の映画用カラーフィルムの開発に注力した。1939年映画用フィルムのテスト生産が開始され、最初のネガ・ポジ方式のPR映画が製作された。その後、色再現性や感度に改良が加えられ、1941年に長編劇映画「ご婦人方は外交上手（Die Frauen sind doch bessere Diplomaten）」が完成、第二次世界大戦終了までに13本の劇映画が製作された^{6) 7) 14)}。

4.4.2 内型カラー印画紙

アグファ社は1937年からカラー印画紙の研究も開始し、バライタ紙（紙の表面に白色度向上のために硫酸バリウムを塗布したもの）の上に、下から赤色感光性乳剤層（RL）-ゼラチン中間層-緑色感光性乳剤層（GL）-黄色フィルター層（YF）-青色感光性乳剤層（BL）-紫外線吸収剤を含む保護層の順に塗布しカラー印画紙を開発した。このカラー印画紙は1941年に少量の生産が始まり、1942年に独写真技術協会で発表されたが、第二次世界大戦中であり一般市場向けに販売されることはなく、政府・軍用に使用されただけであった¹⁴⁾。

4.4.3 オイルプロテクト型カラー感光材料

コダクロームの翌年発表されたアグファ社のカプラー内蔵型感光材料「アグファカラー・ノイ」は、コダック社技術陣に冷水を浴びせた。処理が簡便、ネガ・ポジ方式に利用しやすいなど、内型感光材料の優位性は目に見えていたので、アグファ社に特許ライセンス供与を打診したが不調に終わった。

そこで1937年後半からカプラー内蔵型感光材料の独自開発を始めた。そして、カプラーをフタル酸エステルやリン酸エステルなどの高沸点溶剤と、酢酸ブチル等の低沸点溶剤の混合溶剤に溶解した溶液を、界面活性剤を含むゼラチン水溶液に加え、激しく攪拌することで乳化分散を行うという方法を1940年頃に開発した。このようにして作られた乳化分散物を用いてカ

プラーを感光材料に内蔵する方法を「オイル・プロテクト法」と呼び、この技術を使ったネガ感光材料「コダカラー (Kodacolor)・ネガ」と「コダカラー印画紙」を1942年に市場導入した¹⁴⁾。

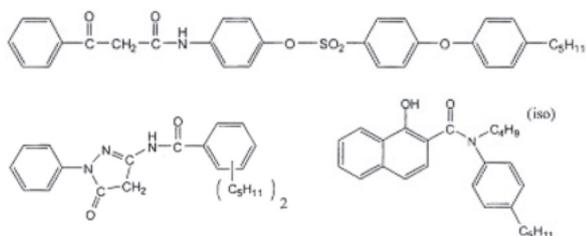


図 4.20 コダック型カプラーの構造式¹⁴⁾
上：Y、下左：M、下右：C

4.5 カラー写真の普及

アグファ、コダックにより第二次世界中に発明された内型のカラー感光材料は、戦後すぐには普及せず、多くの後発メーカーは開発の容易な外型反転フィルムから参入を開始した。続いて内型ネガ・ポジ感材に移行するが、戦勝国によるアグファ社の技術開示により、まずアグファ型から内型カラー感光材料の開発が始まった。その後カプラー骨格が自由に選べるコダック型オイルプロテクトタイプへと移行していく。この開発競争中には多くの日本メーカーが含まれていて、先行メーカーとの技術開発競争により性能が向上し、カラー写真の普及に貢献した。

4.5.1 後続メーカーの参入

多層カラー感光材料はアグファとコダックにより開発が進められたが、第二次世界大戦後多くの後続メーカーが追随した。内型のカラー感光材料は外型に比べて現像が簡便（外型ではカラー現像が3回の所が1回で済む）で、有利であることはわかっていたが、4.3.4で述べた様にカプラーの溶出による色濁りを防止する技術が非常に難しかった。このため最初は白黒感材の技術が活かせ、開発し易いコダクローム型の外型反転フィルムから開発が始まった。1947年にイタリアのフェラニア社が生産を再開（アグファ型）、ベルギーのゲバルト社がゲバカラーフィルム（アグファ型）を導入、1948年には東ドイツのアグファ社、富士写真フィルムとイルフォード社 (Ilford：英) が、1949年には小西六写真工業とダイナクローム社 (Dynachrome：米、後の3M) が外型反転カラーフィルムを市場導入した。

4.5.2 アグファ型内型カラー感材の導入

1936年に市場導入されたアグファ型の内型カラー感光材料は、第二次世界大戦前は同社からライセンスを受けたアグファアンスコ社 (AgfaAnso：米) とフェラニア社 (Ferrania：伊) が製造していた。戦後、敗戦国となった枢軸国の各種の技術が公開された（所謂PBレポート）。写真工業においてもアグファカラーの感光材料技術が公開、特許制約が緩和されたため、世界中の十数社によってこのタイプの感材開発と市場導入が行われた¹⁴⁾。

日本ではアグファ方式のカラーネガ・カラー印画紙は1953年にオリエンタル写真工業が市場導入した。初期のカラー感光材料は非常に貴重であったため、当然高価であった。当時の小学校教員の初任給が¥5,050という時に、35mm20枚取りのフィルムが¥550、手札サイズ（後のEサイズ相当＝現在のLサイズより一回り小さめ）のプリントが1枚¥150という記録が残っている²⁾。オリエンタル社に続き小西六写真工業が1957年に、富士写真フィルムが1958年に、三菱製紙が1965年にカラーネガ・カラー印画紙を市場導入した。

4.5.3 コダック型内型カラー感材の普及

アグファ型の親水性耐拡散カプラーは、親水性と耐拡散性を併せ持たなければいけないため、使用できるカプラーの骨格が限定されており、色相や画像保存性等の改良が難しかった。一方1942年にコダックが市場導入したオイル・プロテクト型カプラーは、高沸点オイルに溶解する油溶性素材なら容易に組み込めるため、カプラー骨格の選択の幅が広がり、色の鮮やかさ、画像保存性の良さといったカプラーそのものの性能だけでなく、褪色防止剤等の機能性素材も同時に油滴中に組み込める等のメリットがあった。このためアグファ型からコダック型へ移行していくのは必然的な流れであった。

カラー写真の処理は、白黒感材の現像に比べると、内型であっても複雑で正確な現像操作を必要としたため、初期には感材メーカーが現像処理を引き受け、現像代金込みでフィルムを販売していた。しかし、1954年に米連邦政府が独占禁止政策の一環として、コダック社に感光材料販売と現像処理の分離を命じた。このことにより現像専門のカラー現像所が設立され、コダック社の現像処理が解放ないしライセンス供与され、他社がコダック処理適性のある感材の開発に乗り出すきっかけとなった¹⁵⁾。

さらにはコダックのオイルプロテクト型の特許が期

限切れになったため、各社がコダック型に切り替え始めた。3Mは1969年に一般用カラーネガを、1970年にカラー印画紙をコダック型オイル・プロテクト型に変更した。日本では富士フィルムが印画紙を1969年、ネガを1971年に変更、コニカは印画紙を1970年に、ネガを1971年にコダック型に変更した。印画紙のみの製造メーカーも、オリエンタルが1971年、三菱が1972年にアグファ型からコダック型に切り替えた。各社がカラー印画紙とその処理をコダック型に揃えたため、これ以降コダック型が「デファクト・スタンダード」となった。

このため、独自の感材・処理を継続していたアグファも、ついに1978年にネガ、1982年に印画紙をコダック型に変更した。コダック型オイル・プロテクト方式が主流になった後は、コダック処理出来ることが前提で各社の技術開発競争が行われた。

この後、カラー印画紙においては主に、①色再現性、②画像堅牢性、③迅速処理性に重点が置かれ、支持体、ハロゲン化銀粒子、カップラー、褪色防止剤、処理剤、処理機の技術開発が行われた。それぞれの技術の詳細は第6章で詳しく解説する。

引用文献

- 1) 久米裕二：「カラーネガフィルムの技術系統化調査」、技術の系統化調査報告、17、286-287、国立科学博物館（2012）
- 2) 石川英輔：「総天然色への一世紀」、青土社、口絵写真、41、63、65、89、95、97、109、116、140、243、323、383、393（1997）
- 3) リーズ・V・ジェンキンズ：「フィルムとカメラの世界史 技術革新と企業」中岡哲郎・高松亨・中岡俊介訳、23、28-29、52、64、84、108、平凡社（1998）
- 4) 中崎昌雄：「銀塩の感光性から現像写真術の発明まで」、日本写真学会誌、66（6）、545-548（2003）
- 5) 荒井宏子：「19世紀の写真感光材料と印画方式」、日本写真学会誌、66（6）、550-551（2003）
- 6) 笹井明：「感光材料に見る150年の歴史」、写真工業、47（9）、41（1989）
- 7) 「Pioneers of Photography」、ed. Eugene Ostroff, SPSE (The Society for Imaging and Technology), Northern Univ. Press (1987)
- 8) 宮川俊夫：「カラー写真の過去・現在・未来 その1」、写真工業、30（4）、（1972）
- 9) Robert Hirsh：「Exploring Color Photography 5th Edition」、Focal Press（2011）
- 10) 「Was the Inventor of the First Color Photograph a Genius, or a Fraud? New Research Reveals the Answer to a Much-Debated 156 Year-Old Mystery」、Press Release, The Getty Trust (Oct.29.2007)
- 11) Mark Osterman：「The Focal Encyclopedia of Photography: Digital Imaging, Theory and Applications, History, and Science」ed. Michael R. Peres., 85, Focal Press (2007)
- 12) 桑山哲郎：「カラー写真方式の歴史 —光学配置に着目した」、日本写真学会誌66（6）、572（2003）
- 13) 大石恭史：「カラー銀塩感光材料の技術革新史 第2部 発色現象（その1）発色現象の発明と多層カラー感材の出現」、日本写真学会誌71（3）、184-202（2008）
- 14) 大石恭史：「カラー銀塩感光材料の技術革新史 第2部 発色現象（その2）カップラー内蔵型感材の実現とその衝撃」、日本写真学会誌71（4）、259-275（2008）
- 15) 大石恭史：「カラー銀塩感光材料の技術革新史 第2部 発色現象（その3）1940,1950年代におけるKodak社による強力な技術構築」、日本写真学会誌71（5）、349-367（2008）

5 | 日本における印画紙の歴史

5.1 写真の渡来

日本に最初の写真が持ち込まれたのは、1848年（嘉永元年）に長崎に持ち込まれたダゲレオタイプを、薩摩藩の御用商人であった上野俊之丞が入手して、薩摩藩に献上したのが始まりとされている（1843年（天保14年）に長崎に持ち込まれたが積み荷のまま持ち帰られたとの記録もある）。ダゲレオタイプがフランスで発明されてから、わずか9年後の事であった。しかし感材の調製が難しく、日本人として最初に撮影に成功したのは1857年9月17日（安政4年）、家臣である市来四朗が藩主島津斉彬を撮影したものである^{1) 2) 3)}。

1858年（安政5年）上野彦馬（上野俊之丞の四男）がコロジオン湿板により写真撮影を開始した。1861年（文久元年）には鶴飼玉川が両国・薬研堀で日本初の写真館（影真堂）を開設、翌1862年（文久2年）には上野彦馬が長崎・中島川畔で上野撮影局を開設した。上野写真館で撮影された坂本竜馬の肖像は有名である。同じ1862年下岡連杖も横浜・野毛で写真館を開業したが、こちらは浦賀に入港した黒船のアメリカ人から教わったものであった。

その後1881（明治14年）年に長崎に入港したロシア艦隊から乾板が伝わり、上野彦馬が乾板による撮影を開始している。

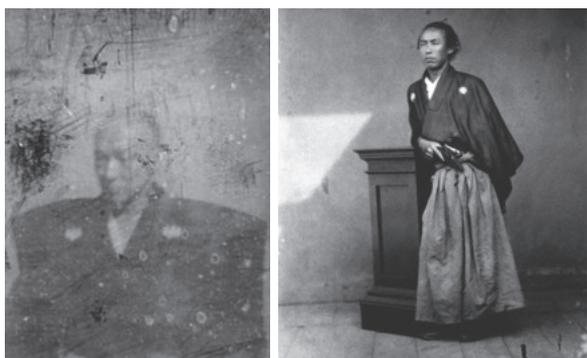


図 5.1 （左）島津斉彬像、（右）坂本竜馬像²⁾

5.2 日本における感光材料工業の夜明け

日本への写真は当初は外国から輸入された感光材料が使われたが、先駆的な人々が乾板製造に乗り出した。しかし乳剤の製造は非常に難しく、製造業として

軌道に乗ったのは20世紀に入ってからであった。その後多くの会社が感光材料製造に乗り出し、後の日本のメーカーの基礎を作った。

5.2.1 日本における最初の印画紙の製造

湿板時代は写真師が自ら感光材料を作成していたので、乾板作りを模索したのは当然の成り行きであった。日本における最初の感光材料製造は、1883年（明治16年）写真材料商・浅沼商会（浅沼藤吉）により開設された「東京乾板（製造に当たったのが吉田勝之助で、吉田乾板とも呼ばれた）」であった。しばらくは製造を行ったが、採算がとれず数年で工場は閉鎖された⁴⁾。

1882年に小川一馬はアメリカに渡り乾板製造技術を学び、1885年（明治18年）に横浜で乾板製造を開始したが上手くいかなかった。さらに、1888年2人の外国人と築地乾板（日本乾板築地）を興し、東大のバルトンに薬品調合を依頼したが、スポンサーの経済的な問題もあり結局3年間で事業化を断念した。この時の製造設備とその後ドイツから到着した塗布機を引き取ったのが、浅沼商会と肩を並べる写真材料商・小西本店（後のコニカ）であった⁴⁾。

1901年（明治34年）に小西本店の六代目杉浦六右衛門は、フランス大使館の書記官から乾板製造技術の適任者を紹介され、以前から関心のあった感材製造を決意した。1902年（明治35年）に「六桜社」を興し、フランス人技師スズールにより開発が進められ、1904年（明治37年）に「さくら乾板」を発表したが、製品故障（膜面の接着と黒い斑点故障）で結局商品化できなかった。この最中の1906年（明治39年）にイギリス・ネルソン社の働きかけで浅沼藤吉・小川一馬らにより設立された「日本乾板」が、乾板工場（平塚）の新設計画を発表した（小西本店も計画への参加を打診されたが、独自開発していたため加わらなかった）。故障解析・対策に苦慮していたスズールはこの計画を知ると半狂乱となり、乳剤処方も残さず1907年に帰国してしまったので、乾板の製造は失敗に終わった⁵⁾。

一方、ベルリン大学出身の生田益雄により進められた印画紙の開発は成功し、1903年（明治36年）に「さくら白金タイプ」（白金紙：4.1.10参照）を発売した⁴⁾。これが日本で初めて製造された印画紙である。1904年には印画紙の連続塗布設備もドイツ・ケービツヒ社から輸入、さらに新製品「さくらPOP」印画紙（POP：

4.1.9 参照)も1904年末(明治37年)に発売された⁶⁾⁷⁾。翌春、気温・湿度の上昇と共にゼラチン膜の乾燥が遅くなり、乳剤が流れて厚みムラが生じる故障に見舞われたが、冷却設備の導入などで乗り切った。六桜社はその後大正年代まで印画紙の生産のみ続けた。

5.2.2 日本企業の乱立と整理統合

「日本乾板」は、1908年(明治41年)春以降、乾板・POP紙・プロマイド紙を順次発売していった。使用する原材料はすべて輸入していたが、国産の製品外装箱用ボール紙に起因する経時によるカブリや、外国製品のダンピングにあい経営が上手くいかず、小川一馬により1885年、1888年、1906年と3度にわたり設立された「日本乾板」はついに1913年(大正2年)解散した。

写真家の菊池東陽(生家が山形の写真館)は、アメリカで名声を得たのちに帰国し、財界人等の資金援助を受けて、1919年(大正8年)9月に「オリエンタル写真工業」を設立した。1921年(大正10年)には人像用印画紙「オリエント」を発売したが、舶来品崇拜の時代で売れ行きは芳しくなく、在庫がたまり経時によるカブリ発生がするという悪循環で経営が困難となった。しかし1923年(大正12年)に発生した関東大震災の被害が軽微であり、震災の記録写真用途の需要があったことや、翌年から輸入税が増税されるという幸運に恵まれ、会社は累積赤字を一掃し経営は持ち直した。

また、写真館で写真修整技能を学んだ新潟出身の高橋慎二郎は、下関・長崎・ウラジオストックなどで仕事をしたのち、乾板の製作を志し、1913年(大正2年)に「高橋写真乾板研究所」を設立した。その後資金援助を受け、1919年(大正8年)に「東洋乾板」を設立し、乾板製造を行った。乾板製造にも色々と苦心したが、関東大震災で被害を受け、大日本セルロイドの資金援助をうけた⁴⁾。後に大日本セルロイドが映画フィルムの国産化を目指して、富士写真フィルムを設立(1934年:昭和9年)した時に、東洋乾板はこれに吸収合併された。

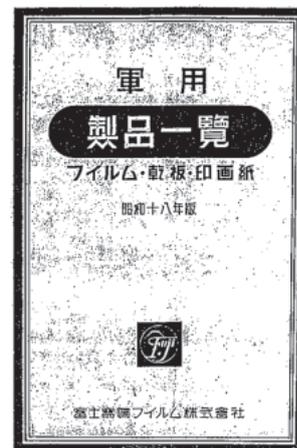
この他に、1925年(大正14年)に小島正治の個人研究所から発展した「旭日(あさひ)写真工業」が1925年(大正14年)設立された。1927年(昭和2年)にはプロマイド紙「若葉」、1928年(昭和3年)に国産初のロールフィルム、1934年(昭和9年)にはパングロフィルム(可視光域全部に感光性がある)を開発するなど数々の新製品を世の中に出した。しかし、技術の中心であった小島の死去や塗布機の増設による

資金負荷により、次第に力が衰えていった。

さらにオリエンタル出身の小沢信之甫により1928年(昭和3年)に「日本写真」、同じくオリエンタル出身の吉田政一により1932年(昭和7年)に「昭和写真」、1934年(昭和9年)に「東邦写真」と上述の「富士写真フィルム」、1937年(昭和12年)に「大正写真」と東邦写真を買収した「写真化学」、1938年(昭和13年)に「水野写真」と「京都写真」などの多くの感光材料製造会社が設立された。

これらの会社は規模が小さかったこともあり、1943年(昭和18年)6月発令の戦力増強企業整備要綱により10月に整理統合され、旭日写真・写真化学・水野写真は廃業となり、京都写真は経営に参画していた三菱製紙に吸収、昭和写真は小西六に合併された。この結果、東洋写真と改称していたオリエンタルと小西六、富士、三菱製紙の4社だけが残った。残った会社も1944年に軍需会社の指定を受け、防諜目的で会社名の使用が禁じられ、また工場が米軍機の空襲で被害を受けるなどした⁸⁾。

戦争中の1940年に小西六は世界で3番目に一般用外型反転カラーフィルム「さくら天然色フィルム」を、富士フィルムも1941年に「富士発色フィルム」発売していたが、戦時中のため一部軍用に用いられたのみであった。図5.2に示した1943年の富士フィルムのカタログ「軍用製品一覧」には「富士発色フィルム」が記載されている。



天然色感光材料

製品名	寸 歴	性 能
富士発色フィルム	ライカ型、プロ ニ型等各種	天然色フィルム乾板及天然色印画紙ノ研究 完成ハ本邦写真工業ニシテモラタキ事ナ アリマシタガ弊社研究所ハ獨自ノ立場ヨリ 研究ヲ進メ時局下ノ困難ヲ克服シテ完成ス ルニ至リマシタ。
富士15種発色フィルム	16ft×100ft 16ft×50ft	天然色写真ノ用途ハ国防、科擧、件發立機 北ノ他文化各方面ニ互リ廣ク利用セザル ノ新シイ使命達成ニ多大ノ貢献ヲナシ得ル 所ルト信ジマス。
富士発色乾板	各 種	
富士原色印画紙		

図5.2 1943年の富士フィルムのカタログ「軍用製品一覧」の表紙(上)とカラー感光材料の記述(下)¹⁾

5.3 戦後の日本におけるカラー写真の隆盛

1945年8月15日の終戦と共に各社の工場は操業を停止した。戦争中軍需会社に指定されていた各社がGHQ（連合軍総司令部）から生産の再開を認められるか不明な状況であったが、10月になって民需転換の生産開始の仮許可が出された。これはGHQが占領目的達成の有力手段として映画を活用しようと考えたためである。

各社は工場の戦火による損傷を修復するなどして、1945年末から1946年にかけて相次いで生産を再開した。最初は極端な原材料不足のため、映画用フィルムやX-レイフィルムの製造が優先されたため、一般用ロールフィルムは十分な量が作れなかったが、1949年頃には一般用ロールフィルムの品不足も解消し、翌年勃発した朝鮮戦争の特需によって生産は拡大した。

各社は生産再開と共に終戦で中断していたカラー写真（当時は天然色写真と呼んでいた）の研究も再開し、小西六は1948年に「さくら天然色フィルム」の再発売にこぎつけ、同年このフィルムを使用した16mm映画も制作された。富士フィルムも1946年に二色方式の映画用外型反転カラーフィルム、翌1947年には三色方式の外型反転カラーフィルムを開発、それぞれ映画作品に使用された。一般向けのカラーフィルムとしては1948年にブローニー判、翌1949年には35mm判の外型反転カラーフィルムを発売した。

ここまでのカラーフィルムは外型反転方式であり、プリント方式はポジフィルムからポジフィルムへ焼き付けるポジ・ポジ方式であったので、現像処理工程も複雑で多数のプリントを必要とする映画用としては、適切とはいえなかった。この当時、映画では内型方式のネガ・ポジ方式のイーストマンカラーが登場し映画製作に使われるようになったので、各社が内型方式の研究にシフトしたのは自然な成り行きであった。

しかし、コダックのオイルプロテクト型は開発が難しく、水溶性のアグファ型カプラーを使う内蔵カラー感光材料開発に取り組んだ。このことについてはアグファ社の技術が連合軍の占領調査報告である「PBレポート」で詳しく公開された事が大きかった。

最初は映画用の内型カラーネガが開発され、一般用カラーネガ・カラー印画紙の商品化へ繋がっていった。4.5.2で述べたように、1953年にオリエンタル、1957年に小西六、1958年に富士フィルム、1965年に三菱から相次いでアグファ型の内型カラーネガ・印画紙が発売された。

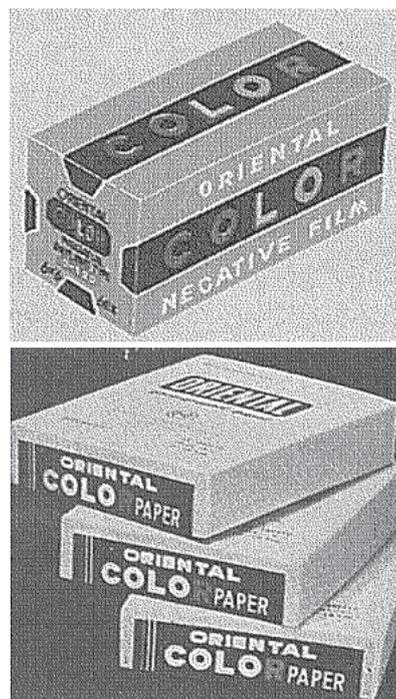


図 5.3 オリエンタル社による国産初のカラーネガフィルム（上）・カラー印画紙（下）⁹⁾

コダック社はカラープリントの色再現を向上させるために、カラードカプラーを使用したマスク付きカラーネガを1948年に市場導入した⁴⁾。このネガから作ったカラープリントは非常に色再現性が良かったため、コダック社の基本特許が切れた後、各社がマスク付きネガの導入を行った（1963年富士フィルム、1967年小西六）。これに伴い、カラー印画紙の感度バランスもそれまで3層がほぼ同じ感度であったものが、青色感光層>緑色感光層>赤色感光層の順に変更された。

さらに、富士フィルムが1969年、コニカは1970年、オリエンタルは1971年、三菱も1972年にカラー印画紙をコダック型オイルプロテクトタイプに切り替えた。これにより、各社が同じ土俵の上で技術開発競争を行う時代に突入した。これ以降の日本メーカーを含めた技術開発については6章に記載する。

初期のカラーネガ・プリントは非常に高価であったが、製造技術の進歩などに伴い価格も下がり、一般にカラー写真が普及していった。カラー化率は1971年に初めて50%を超え、1976年には80%、1985年には90%、2000年代に入り99%以上にまで上昇した。

カラー印画紙の国内出荷量も急激に増加し、カラー化率が50%になった1971年には1,900万m²であったが、毎年10%前後の伸び率で1997年には17,000万m²を超えるまでに増加した。しかし、1990年代後半からのデジタルカメラの普及、家庭用インクジェットプリン

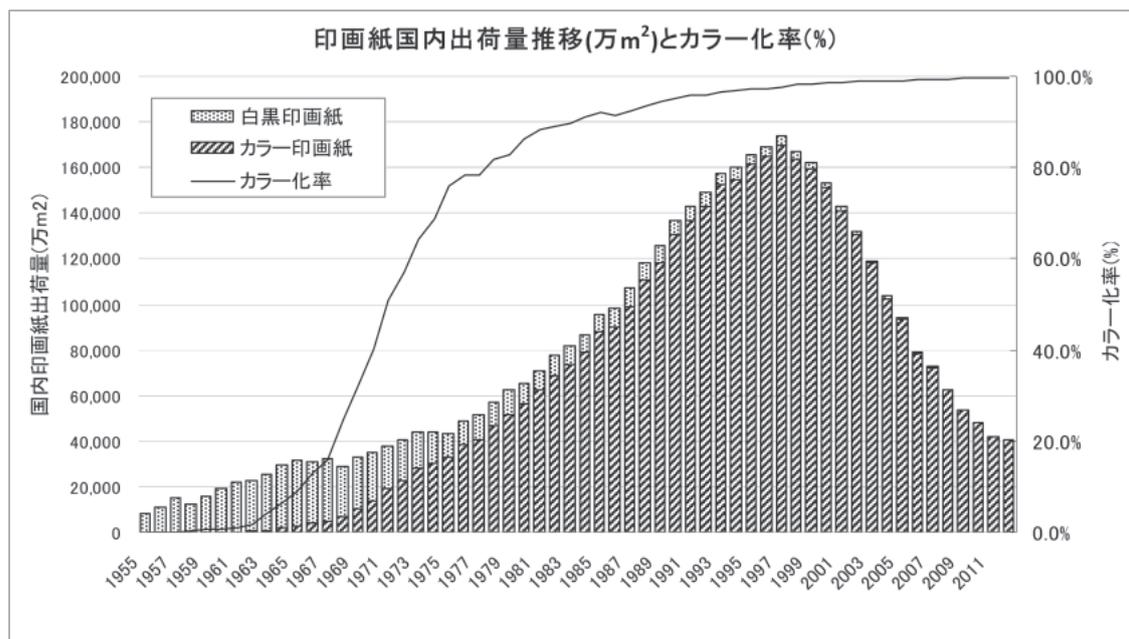


図 5.4 印画紙国内出荷量とカラー化率の推移

ターの普及、さらに携帯電話（2010年頃からはスマートフォン）による撮影が盛んになると、プリントされずに画像データとして保存・送付される比率が高まったことでカラー印画紙出荷量は減少に転じた。

カラーネガ（2012年国内出荷：ピーク1997年の3%）程ではないが、カラー印画紙の出荷量も2012年にはピーク時（1997年）の約23%の4,000万m²にまで減少した。今後も緩やかな減少は起こるが、インクジェットの手間・コストに比して手軽・安価であることや画像保存性の良さなどから、一定の需要は継続するものと考えられる。

引用文献

- 1) 石川英輔：「総天然色への一世紀」、青土社、425、(1997)
- 2) 写真歴史博物館展示品図録「写真の発見 - 感光材

料とカメラの進化 -」、富士フィルム（2012）

- 3) 有賀長敏編：「写真の事典」、朝倉書店、(1983)
- 4) 大庭成一：「日本の写真工業の発展史 I - 感光材料 -」、化学史研究 25、1-19、(1998)
- 5) 久米裕二：「カラーネガフィルムの技術系統化調査」、技術の系統化調査 17、286-287、国立科学博物館（2012）
- 6) 大庭成一：「日本写真工業の夜明け」、日本写真学会誌 52（6）、595-602、(1989)
- 7) 「写真とともに百年」、小西六写真工業編、136,140、(1973)
- 8) 「富士フィルム 50年の歩み」、富士写真フィルム株式会社、50、(1984)
- 9) 「オリエンタル写真工業 70年史」、オリエンタル写真工業、44、(1989)

6 | 20 世紀後半のカラー印画紙における技術開発

1942年にコダックが初めて市場導入した、オイルプロテクト型カプラーを使用した内型カラー印画紙は、第二次世界大戦後に本格的に市場導入された。4.5.3で述べたように、その後カラー印画紙においては、①色再現性、②画像堅牢性、③迅速処理性の向上を目的に各種技術開発が行われた。

①色再現性：カラー写真はイエロー・マゼンタ・シアンの3つの色素で全ての色を再現するが、印画紙は直接観察するものであるため、プリント上の色は被写体に忠実^{*)}なことが求められる。色再現性を向上させるために、カプラーや分散用のオイルの改良がおこなわれた。

*):色によってはイメージカラーや記憶色といって、実際とは異なるが好ましい色に再現した方がよい場合もある。例えば日本人の場合、肌色は実

際より黄色みが少ない方が好まれる。

②画像保存性：カラー印画紙は長期間プリントの状態でアルバムなどの暗所に保存されたり、鑑賞目的で展示される光にさらされる場合が多い。このため暗所保存性（熱堅牢性）と明所保存性（光堅牢性）の改良研究が盛んに行われた。

アメリカの画像保存性の研究者ウィルヘルム（Henry Wilhelm）のデータ¹⁾に基づいて、画像保存性の進歩をグラフ化したのが図6.1である。上図は暗所保存性で、62°C -45%RH 保存時にシアン色素画像（暗所保存で最も弱い）が20%低下するまでの日数を表している。1980年代半ばのコニカSRを皮切りに寿命が飛躍的に延びている事がわかる。下図は明所保存性で、450luxの蛍光灯を1日12時間照射した場合の画像の寿命（年）を表している。1980年代半ばから徐々に

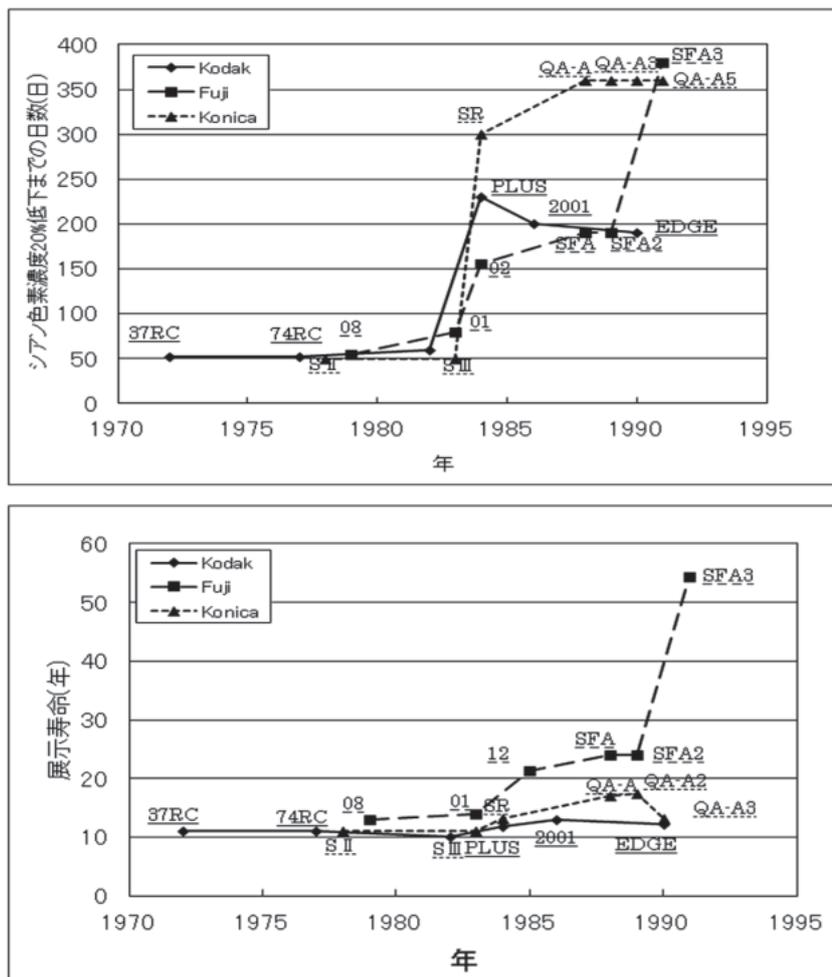


図 6.1 画像保存性の進歩
 (上) 暗所保存性：62°C -45%RH 条件下、シアン色素画像濃度 20% 低下までの所要時間（日）
 (下) 明所保存性：450lux 蛍光灯 12hr/日照射時の展示寿命（年）

改良され、1992年のフジカラーペーパースーパーFA3で1980年頃 compar 比5倍にも寿命が延びたのが分かる。これらの進歩はカプラーの改良に負うところが大きい、その他にオイル、褪色防止剤、層構成等の組み合わせにより達成された。夫々の詳細技術は本章で解説する。

③迅速処理性：カラープリントを作成する時の露光条件が適切であったかどうかは、現像後でないとは分からない。このため結果を早くフィードバックするためには現像処理時間が短い事が好ましい。さらに現像処理に使用する機器の小型化のためにも重要な点である。処理時間短縮のためにはハロゲン化銀、塗布銀量・カプラー量、支持体、現像処理薬品、現像処理機等での開発が行われた（処理時間の変遷については7章参照）。

6.1 支持体

初期のカラーペーパーの支持体は、紙の乳剤面側に硫酸バリウムを塗布した、いわゆるバライタ紙を用いていた。硫酸バリウム塗布の目的は、①白色度の向上、②乳剤層を通過してきた光の反射、③シャープネス向上である。バライタ紙のカラーペーパーは、現像処理時に現像液・漂白液・定着液等の成分が紙繊維に浸透するため、十分な水洗により洗い流す必要があった。このため、処理時間も現在の物よりはるかに長い時間を要していた。

これを解決するため、コダックは1969年に紙支持体の両面をポリエチレンでコーティングしたRC紙（Resin Coated Paper）を導入した（Ektacolor 20RC paper）。これにより処理時間の大幅な短縮化^{*}、補充量の削減^{**}、表面の平滑化、ウェブ強度向上が実現できた。各社もこれに追随した（富士フイルム1972年、コニカ1973年、オリエンタル1973年、三菱1973年）。

また、1980年代になって酸性紙の劣化^{***}が大きな話題となり、印画紙用の紙についても80年代半ばに各社相次いで中性紙に変更した。

*) : Ektaprint-C ケミカル処理 29.4℃ 22分 → EP-3 処理 31℃ 8分に短縮

**) : 連続的に現像する時に、消費した現像液成分などを補うために、処理単位面積当たり決められた量の補充液を添加する。バライタ紙では実際に消費される分以外に、紙に浸透して持ち出される分が多い。

***) : 洋紙の製造時に加えたサイズ剤（滲み防止剤）の硫酸アルミニウム（硫酸バンド）が、紙中

の水分と反応して硫酸を生じ、その脱水作用で紙繊維が角質化をおこし、紙がボロボロになる現象。中性紙ではサイズ剤がアルキルケテンダイマー（AKD）等に変更されている。

6.2 カプラー

カプラーは色再現性のみならず、画像保存性や現像処理速度にも影響を及ぼす、極めて重要な役割を果たしている。従ってカプラーの設計には、次の各種の性能のバランスを考慮した設計が必要となる。カプラーには4.3.4で述べたアグファ型と、4.4.3で記述したコダック型があるが、ここでは現在のカラー感光材料で用いられている後者について、発達の歴史を解説する。

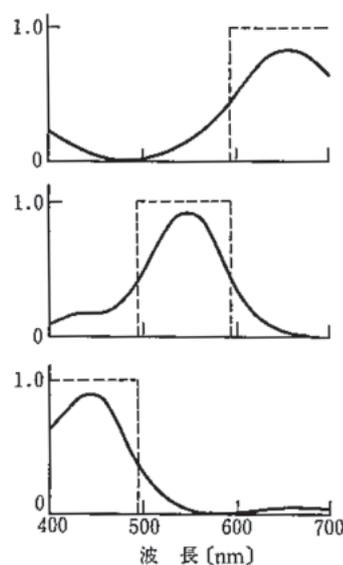


図6.2 理想的なブロック型色素の吸収（破線）と実際の色素（実線）

(1) 色相（色素の分光吸収特性）：カラー印画紙では、シアン・マゼンタ・イエローの3原色で元の画像を再現しているため、色素の分光吸収特性は色再現に重要な影響を与える。

C/M/Yの3色で表現する場合の理想的な色素吸収は、図6.2の破線で示すブロック型である。しかし、色素は有機化合物であり、実際には同図の実線で表すような吸収波形を持っている。理想のブロック色素と比べると、Y色素ではG光領域に、M色素はB光とR光領域に、C色素はB光とG光の領域に余分な吸収を持っていることが分かる。

したがって、カプラーの分子設計時には、出来た色素が①適切な吸収ピーク波長、②広すぎ

ない吸収幅、③少ない副吸収を持つ事が開発ポイントとなる。

- (2) カップリング速度：C/M/Yの色素はその元になるカプラーと、現像主薬の酸化物が化学反応で結合して色素が出来上がる。この両者の化学反応が遅いと、現像液中でカップリング反応が終わらず十分な濃度が出ないことになるので、この反応活性が十分早い事が必要である。
- (3) 色素形成収率：上述のように色素の形成は化学反応であるため、必ずしも100%の収率で色素が出来上がるわけではない。出来るだけ色相形成収率が高い事が必要である。

また、以下(6.2.1)で説明するように、色素が出来るときに必要な現像主薬酸化物の量(即ち銀量)が少ないことが必要とされる。

- (4) 色素濃度(分子吸光係数)：同じ量の色素でも分子吸光係数(ϵ)が高い方(当てた光をより沢山吸収する)が高濃度になる。このため、同じ濃度を出すためにはカプラー量や銀量が少なく済むので、分子吸光係数が高い物が望ましい。
- (5) 色素堅牢性：カラーペーパーの色素は、長期間の保存や展示により色が褪せる(褪色)。カプラーの設計に当たっては、出来た色素の暗所保存性(湿熱堅牢性)、明所保存性(光堅牢性)の両方のバランスがとれた設計にする必要がある。

そればかりでなく、Y/M/Cの3色の褪色速度のバランスも考慮する必要がある。なぜならば、1色だけ褪色すると15%程度で容易に分かってしまうが、3色がバランス良く褪色した場合は、約30%程濃度低下するまで褪色した事が認識されにくいからである。

色素の堅牢性と同様に、カプラーそのものの堅牢性も重要な性能である。未発色のカプラーが感光材料中(特に白地)に残存するが、熱や光などで分解し黄色の物質になる場合がある。このように白地が黄ばむのをイエローステインといい、出来るだけ少ないことが望ましい。

シアン色素は光に対しては比較的堅牢であるが、熱に対する安定性が低い事(還元反応)が問題であった。マゼンタ色素は光に対する堅牢性が低く(酸化分解が支配的)、さらに未反応カプラーの分解による着色物質(イエローステイン)も問題であった。イエロー色素は暗所保存では加水分解により褪色し易く、光褪色はマゼンタ同様酸化分解の寄与があると考えられている²⁾。

6.2.1 カプラーの2当量化

カプラーの技術開発で最初に行われたのが、使用するハロゲン化銀の量を低減する事が出来る2当量化である。この項では4当量と2当量の意味、シアン、マゼンタ、イエローの各色のカプラーにおける2当量化の軌跡について解説する。

(1) 4当量カプラーと2当量カプラー

発色現象で色素が出来るときのメカニズムは、まずハロゲン化銀に出来た潜像を触媒として、現像主薬(PPD=p-phenylenediamine)は酸化物(QDI=quinonediimine)となる。これと同時にハロゲン化銀が還元されて金属銀になる(図6.3)。

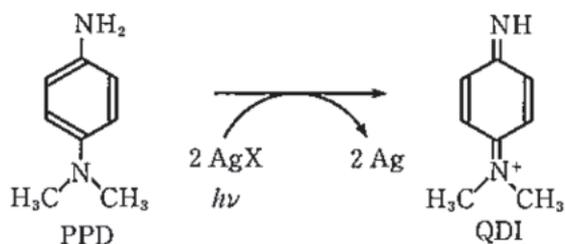


図6.3 現像主薬の酸化とハロゲン化銀の還元³⁾

次に現像主薬の酸化物(QDI)とカプラー分子から色素が出来るときの過程を、図6.4のシアンカプラーの例で説明する。4当量シアンカプラー(図6.4上)では、現像主薬酸化物(QDI)1分子とシアンカプラー1分子とが反応して、ロイコ体という中間体が出来ると。これに引き続き、もう一分子のQDIにより酸化されシアン色素(図6.4中)になる。反応式で分かる様に、1分子のカプラーが色素になるためには、2分子のQDIを必要とする。QDIを作るのに銀原子が2個必要なので、 Ag^+ に換算すると、4原子の Ag^+ が必要ということになる。このようなカプラーは4当量カプラーと呼ばれている。

一方、2当量カプラーの場合(図6.4下)は、QDIとカップリングする位置(Xの位置)が、アニオンとして離脱する基に置換されており、中間体のロイコ体を経ずに色素が形成する。この時色素1分子を作るのにQDI分子、つまり Ag^+ 2原子ですむので2当量カプラーと呼ぶ。

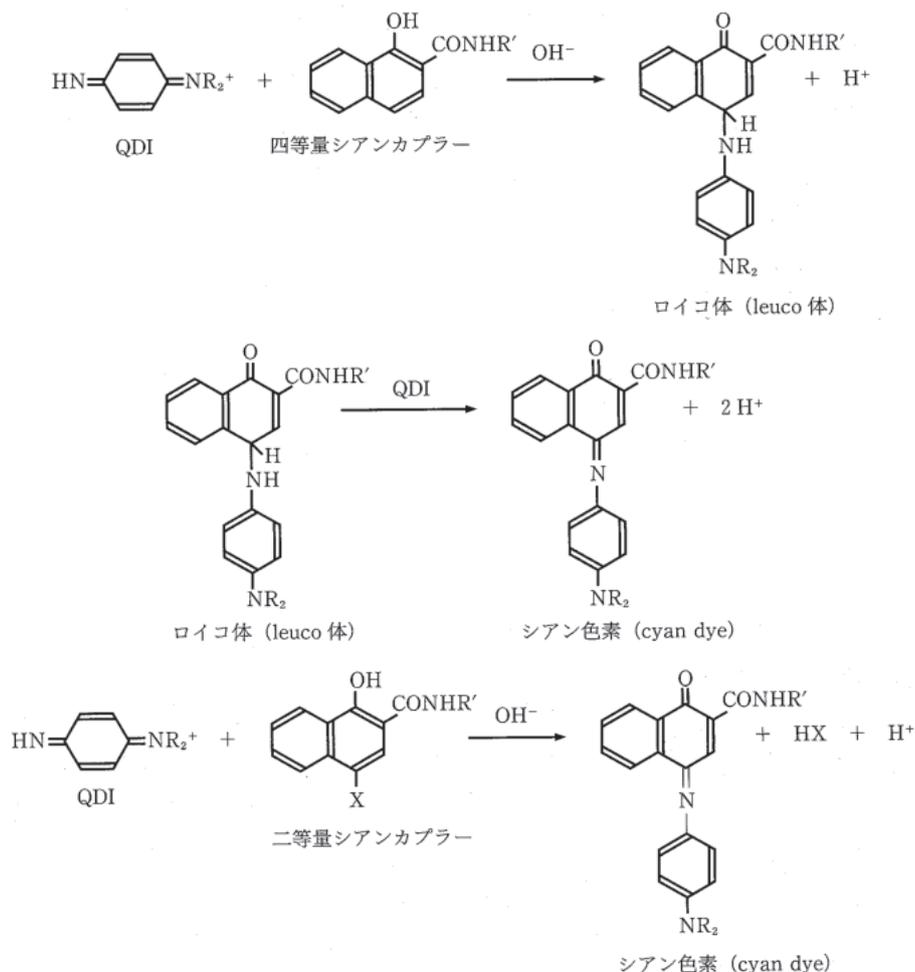


図6.4 4当量カプラーの発色反応（上・中）と2当量カプラーの発色反応（下）³⁾

色素1分子を作るのに4原子の銀が必要である事は1935年にアグファによって見出された。フィッシャーが発色現象法を発明した時に、既にカップリング位置がハロゲン (Br, Cl) に置換されたフェノール類が含まれていたが、1946年になってカップリング位置に置換基が入ったシアンカプラーが、2原子の銀で発色できる事は、レニングラード工科大のパライコシツ (Parai-Koshits) やイルフォードのフラネリー (Flannery)、コロアン (Colloins) により見出された。最初の本格的な離脱基に関する研究は1940年代末にコダックのヴィタム (P.Vittum) とブラウン (G.H.Brown) により行われた。

その後、2当量カプラーは4当量カプラーに比べると少ない銀量 (理論的には半分) で色素が形成できる事、離脱基の導入でカプラーの発色反応性が向上する事等から、1950年代からコダックの研究者により2当量化の研究が盛んにおこなわれるようになった。以下、2当量化された順に詳細技術を説明する。

(2) シアンカプラーの2当量化

コダック型カプラーの発明以来、シアンカプラーとしてはフェノールまたはナフトールが骨格として用いられて来た。コダックが1942年に導入した最初のカラー印画紙は、ナフトール型のカプラーが用いられていた (図6.5左)。しかし既に2位にパラスト基^{*}を含むアシルアミノ (acylamino) 基、5位にアルキル基を持つフェノールが、優れた吸収特性 (緑色域の不要吸収が少ない) を持つことが、コダックのヴィタムとペテルセン (Petersen) 見出されていた³⁾。彼らは更に、QDIとカップリングする4位に、カップリング時に離脱する塩素原子を導入すると、発色性が良くなることも確認していた。コダックのワイスベルガー (Weissberger) らは、さらに6位に塩素を導入することで、シアンの色相が長波化して、好ましい色相になる事も見出し1950年代には実用化した³⁾。その後各社によってこの構造のカプラー (図6.5右) が広く用いられる様になり、約50年にわたって使用された。

パラスト基^{*}): 油溶性で現像液への溶出を防ぐ役割をする耐拡散基

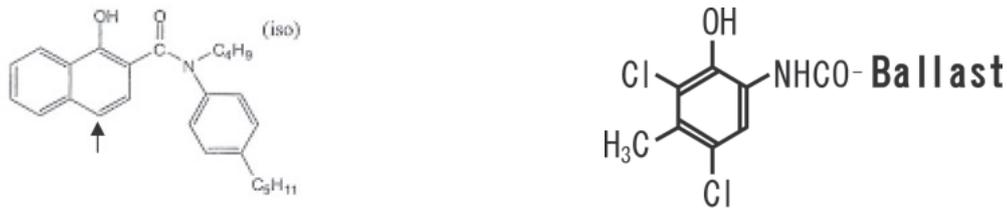


図 6.5 コダックの最初の 4 当量ナフトール系シアンカプラー (左) その後用いられた 2 当量フェノール系シアンカプラー (右) (ベンゼン環の -OH がついている位置が 1 位、そこから時計回りに 2 位~6 位。2 位にあるのがバラスト基のついたアシルアミノ基。4 位で現像主薬酸化物と結合する)

(3) イエローカプラーの 2 当量化

最初に使用されたイエローカプラーは、4 当量のベンゾイルアセトアニリド (Benzoylacetyl anilide) 型 (図 6.6 及び図 6.7 左) であった (QDI とのカップリング位置は矢印)。もともとイエローの発色色素は吸収能が低く、多くのカプラーを発色させて濃度を稼ぐ必要があった。そのために銀量が多く、2 当量化が切望されていた。一方でベンゾイル型の光褪色性の改良を目的として、1967 年にコダックのワイズベルガーにより、ピバロイルアセトアニリド型 (図 6.7 右) が提案され実用化された⁴⁾。これは発色速度が低かったので、1970 年代に 2 当量化の研究が各社により進めら

れた。コダックのロリア (A.Loria) らは O 離脱型に着目しフェノキシ基離脱タイプ (図 6.8 左) を開発し、1969 年にカラー印画紙に実用化された⁵⁾。コニカと富士はコダックの特許を回避できる離脱基の開発を進めた。両社はほぼ同時期に窒素ヘテロ環離脱基 (図 6.8 右) を開発 (特許はコニカが数カ月先行)、1973-4 年に次々にカラー印画紙に導入した⁵⁾。

離脱基はカップリング位置に結合し、現像の際現像主役の酸化物が結合するときに離脱する。コダックが用いたフェノキシ基タイプ離脱基を図 6.8 左に、コニカ、富士、アグファが用いた窒素ヘテロ環離脱基を図 6.8 右に示す。

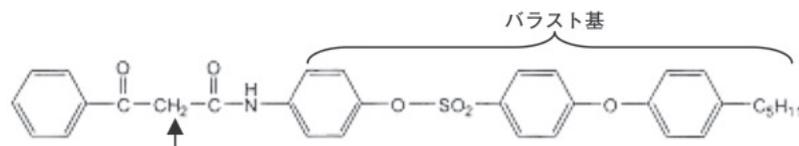


図 6.6 コダックの最初のイエローカプラー⁵⁾



図 6.7 ベンゾイルアセトアニリド型 (左)、ピバロイルアセトアニリド型 (右) イエローカプラーの例

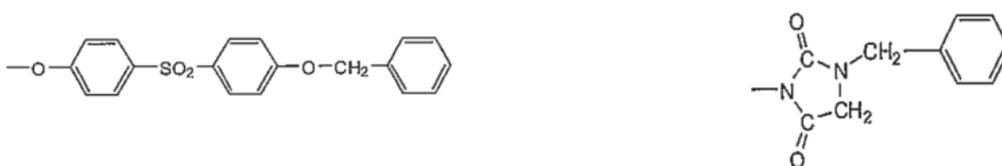


図 6.8 フェノキシ基タイプ離脱基 (左)、窒素ヘテロ環タイプ離脱基 (右)⁵⁾

(4) マゼンタカプラーの2当量化

初期から2当量化が行われたシアンや、1970年代に実用化されたイエローに比べると、マゼンタの2当量化は、合成の難しさから遅れていた。4当量のピラゾロン (pyrazolone) 骨格のマゼンタカプラーは、①色素の形成効率が約50%と悪く、銀とカプラーを多く塗布する必要がある、②発色しなかったカプラーが経時と共に変化して着色物質となり、白地が黄変する(イエローステイン)、③色素像の光に対する堅牢性が低い、④カプラーがホルマリンなどと反応し濃度が下がるといった種々の問題点を抱えていたため、2当量化が切望されていた。

②に上げたイエローステインは、図6.9に示す機構によって、暗所保存の場合は熱や湿度によりメチレンビスカプラーが(図6.9上)、光が当たるとアゾ色素を形成される(図6.9下)のが原因である。このどちらも着色しているためイエローステインの原因となっている。

④は未使用のカラーネガ、あるいは使用中にカメラに入れたまま筆筒などに保管することで、家具材料の合板の接着剤から発生するホルマリンガスと反応して無効化してしまい、マゼンタ濃度が下がるのが原因であり、カラーネガなどの場合問題となる。

このため、1950年代からアニオン離脱基型の2当量化の研究が始まり、1970~1980年代にかけ各社が精力的に取り組んだことで、各種の離脱基が開発されたが、何れも化合物が不安定、反応活性が不十分、カブリが生ずる、合成経路が長く高価など種々の欠点があり、分子設計が難しく実用化にいたらなかった。

その中で富士フィルムの古館らは、アニオン離脱ピラゾロンカプラーの安定性や反応性について広範な基礎的研究を行い、ピラゾリル基(図6.10左)と特殊な構造を持つアリルチオ基(o-アルコキシフェニル

チオ基:図6.10右)がこれらの問題に対して有効であることを見出し、世界初の2当量マゼンタカプラーの実用化に成功した。ピラゾリル基の導入は合成方法を工夫することにより達成され、3-アシルアミノ-5-ピラゾロン骨格にピラゾリル基の離脱基を導入したカプラーが、1980年以降の富士写真フィルムのカラーネガに順次導入された⁵⁾。

引き続き古館らは、カラー印画紙用のマゼンタカプラーの2当量化に取り組んだ。カラー印画紙用には色相に優れる3-アニリノ-5-ピラゾロン母核を使う必要があったが、アニリノピラゾロン骨格にネガと同じピラゾリル基を導入したカプラーは、非常に不安定であり別の離脱基を探索する必要があった。1970年代の研究でアリルチオ基離脱が有効であることは見出されていたが、光堅牢性が低く実用化が断念されていたので、カップリング活性の高いこの基に再注目し、開発に取り組んだ。この中で、2-アルコキシ-5-アルキル-フェニルチオ基が、特異的に光堅牢性等の問題を解決できる事を見出した^{7) 8)}。

ただし、このカプラーの実用化に当たっては、①カップリング中間体からの離脱が遅い、②カラー現像液中でカプラーが、酸・塩基相互作用で抱え込んだ現象主薬と後で反応し、無差別にマゼンタ発色するという厄介な問題が発生した。前者は乳剤層中への超微粒子の非感光性塩化銀の添加、後者はカプラー乳化時に、パラスト基のついたアニリン誘導体オイルを加えることで解決を見ることが出来、1985年3月発売のフジカラーハイテクペーパータイプ12が、世界で初めての2当量マゼンタカプラー搭載カラー印画紙となった。

このカラー印画紙用2当量マゼンタカプラーの成功は、①シアン、イエローに比べ2当量化が遅れていたばかりでなく、銀量や膜厚の削減、処理の迅速化の可能性など大幅な性能向上が見込まれる、②先行するコ

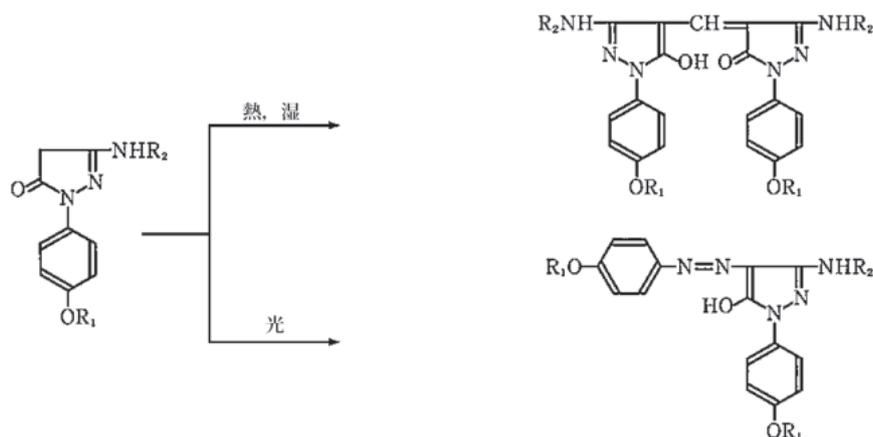


図6.9 4当量アニリノピラゾロンカプラーのイエローステイン生成機構³⁾

ダックを何としてでも凌駕したいという、後発メーカーの技術者として挑戦し甲斐のあるテーマであった事が大きかった。そればかりでなく、上述のように開発途中で種々の問題点に直面したが、解析技術も進化してきていたため、何が起きているかを理解し対策をとる事が出来た事も大きな要因である。

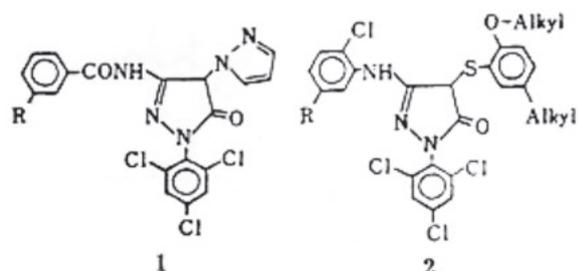


図 6.10 ピラゾリル基離脱タイプ (左)、
o-アルコキシフェニルチオ基離脱タイプ (右)⁸⁾

4 当量ピラゾロンカプラー (図 6.11 左) は、2 原子の銀により生成したキノンジイミン (QDI) とカップリングして出来た中間体 (ロイコ体: 図 6.11 中) が、さらにもう 1 分子の QDI で酸化されてマゼンタ色素 (図 6.11 右) になる時の色素変換率が 50% と低かった (残りの 50% は副生成物となり色素形成に寄与しない)。

これに対し 2 当量ピラゾロンカプラーの場合 (図 6.12) には、QDI とカップリングして出来た中間体はその後さらに QDI を必要としないで、約 83% の収率でマゼンタ色素が形成される。この事により、緑色感光層 (マゼンタ発色層) に使用されるハロゲン化銀乳剤は約 1/3 に、カプラーの量は約 1/2 にと大幅な削減が出来た。発色効率の向上は、等モル量のカプラーを塗布した印画紙サンプルの特性曲線 (図 6.13) の比較でも分かる。

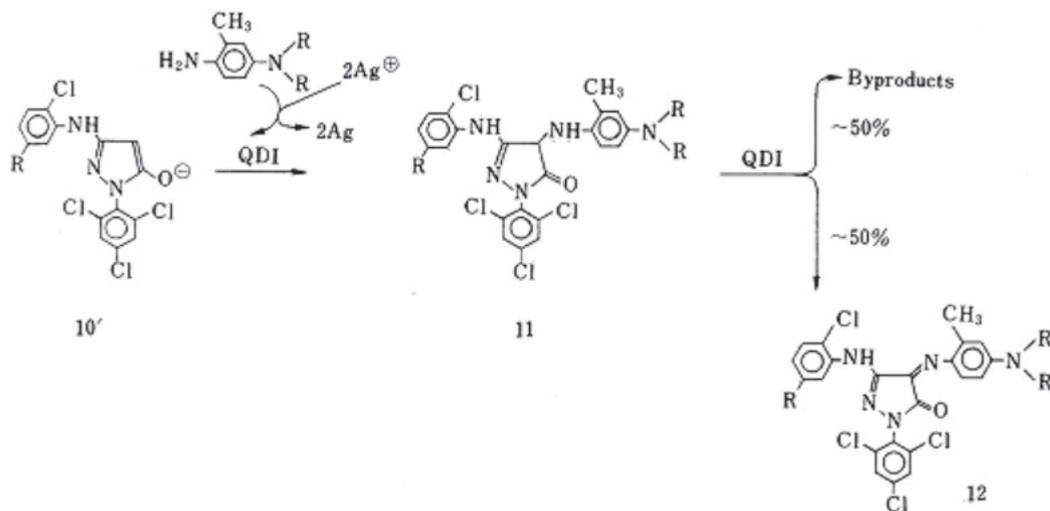


図 6.11 4 当量アニリノピラゾロンカプラーの反応効率⁸⁾

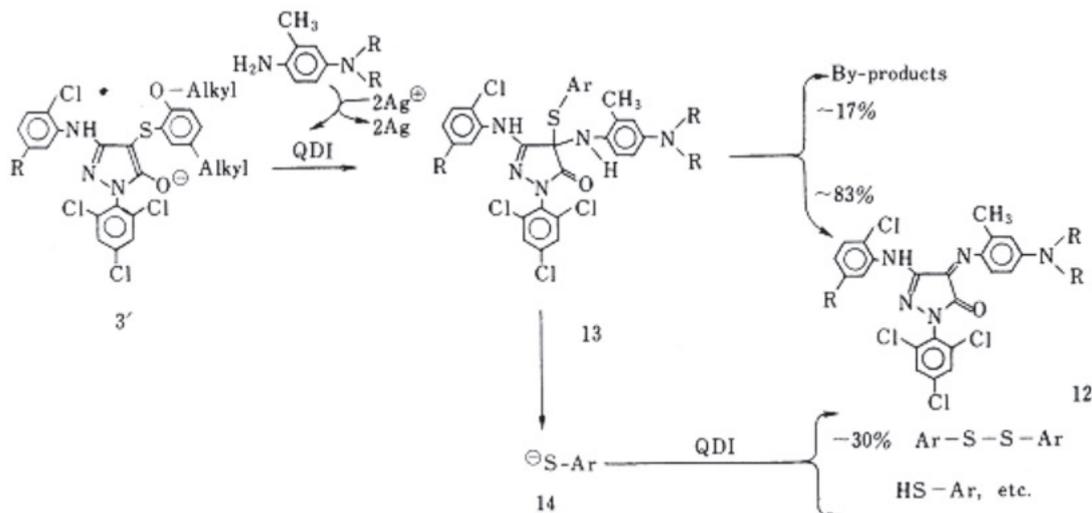


図 6.12 2 当量アニリノピラゾロンカプラーの反応効率⁸⁾

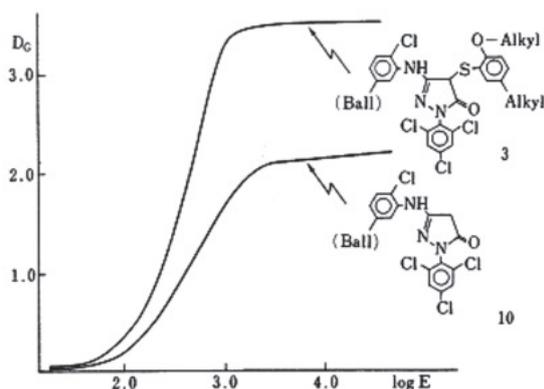


図 6.13 4 当量と 2 当量アニリノピラゾロンカプラーの等モル量塗布品の特性曲線⁸⁾

6.2.2 マゼンタカプラーの進歩

カラー印画紙用マゼンタカプラーの進歩は 5 つの世代に分けて考える事が出来る^{11) 12)}。

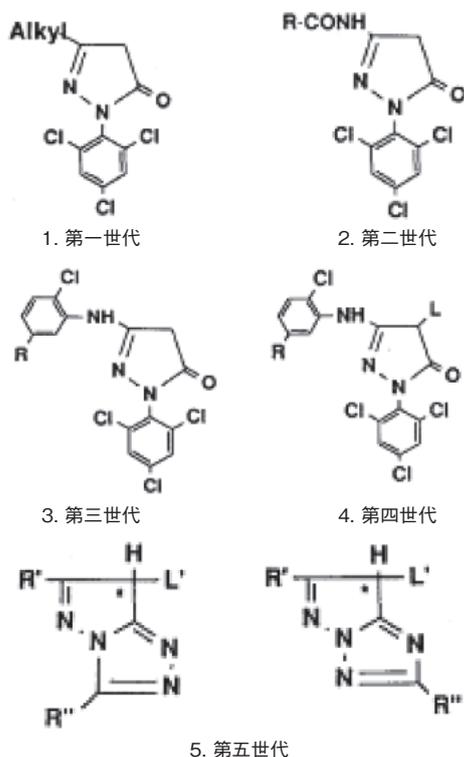


図 6.14 マゼンタカプラーの変遷

(1) 第一世代

(アルキルピラゾロン：3-alkyl-5-pyrazolone)

マゼンタカプラーには古くから 5-ピラゾロン骨格が用いられて来た。1942 年にコダックが導入した、最初のオイルプロテクト型の内型カプラー使用カラー印画紙には、3 位がアルキル基で置換されたカプラーを使用されていた (図 6.14 1. 第一世代)。このカプラーによって生成したマゼンタ色素は、緑色光領域以

外に本来不要な青色光や赤色光領域に不要な副吸収を持っていた。このため、赤色が橙色味に、青色が暗くなるなど色再現上の欠点があった。このため、副吸収の少ない (色相の良い) カプラーをめざして開発が行われた。

(2) 第二世代 (アシルアミノピラゾロン：3-acylamino-5-pyrazolone)

コダック社のワイスベルガーらは色相改良の研究の結果、当初アルキル基であった 3 位が主に性能に影響する事を見出した。このアルキル基をアシルアミノ基に変更したカプラー (図 6.14 2. 第二世代) が青色光に対する副吸収が少ない事を見出し、コダックプリントマテリアル typeC で実用化された (1955 年)。

(3) 第三世代

(アニリノピラゾロン：3-anilino-5-pyrazolone)

コダック社のワイスベルガーらは、色相の良いカプラーの開発研究の中で、3-アシルアミノ基と並んで、3 位がアニリノ基で置換されたカプラーが、高い緑色光吸収と低い青色光吸収を持つ事を見出した。しかし、このカプラーは合成が難しく、実用化が断念されていた。後に偶然合成法が見出される^{*}) が、このカプラーには応用されなかった。この合成法を利用して、英国イルフォード社 (Ilford) の技術者がマゼンタカプラーの開発に取り組み、アニリノ基のオルト位に Cl を導入すると、青色光のみならず赤色光領域の副吸収も少ないため明るく深い赤色の再現が可能になる事を見出した (図 6.14 3. 第三世代)。このカプラーは色相、カップリング活性、画像堅牢性の面でカラーペーパー用には最適のカプラーであった。コダックはイルフォードから特許実施権を得て、このタイプのカプラーを 1971 年のエクタカラー-30RC ペーパーに初めて導入した。この o-クロル-3-アニリノピラゾロン型のカプラーは、その後 1970 年代に各社が導入し (1974 年富士・コニカ、1978 年アグファ)、1990 年前後まで標準的なマゼンタカプラーとして使用された。

^{*} 偶然の合成法発見：コダックの技術者が、特定構造の拡散性アシルアミノ型のカプラーをアルカリ性現像液に溶解しておいた所、構造が変化してアニリノ体が生成する事を見出した⁴⁾。

(4) 第四世代 (2 当量アニリノピラゾロン：2 当量 3-anilino-5-pyrazolone)

富士の古館らが、3-アニリノピラゾロン型のマゼンタカプラーを 2 当量化したのが、第四世代である

6.14 4. 第四世代) が、開発経緯については 6.2.1 (4) で詳しく述べたのでここでは省略する。

(5) 第五世代

(ピラゾロトリアゾール : pyrazolotriazole)

第四世代までは 5-ピラズロン型の骨格が使用され、置換基の変更により色相改良が達成されてきた。しかしながら、マゼンタカプラーとしての理想的な吸収と比較すると、430nm 付近 (青色光領域) に副吸収があり、長波側 (赤色光領域) の裾切れが不十分であった (図 6.15 斜線部分)。この欠点を克服したのが、全く新しい骨格の第五世代のマゼンタカプラーである (図 6.14 5. 第五世代)。

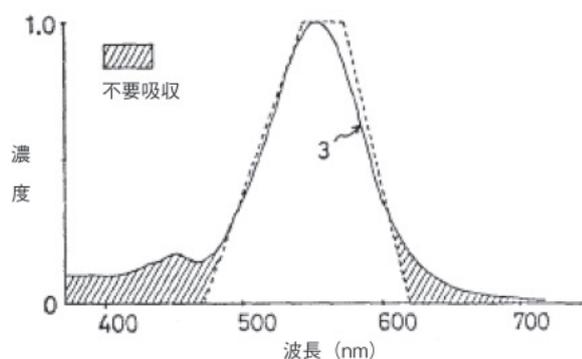


図 6.15 5-ピラズロン型の色素吸収と不要吸収 (斜線部)¹⁰⁾

この骨格は、第二世代の副吸収の少ないカプラーを探索する中で、1958 年にアグファの研究者が見つけたピラゾロベンツイミダゾール (図 6.16 (左)) が原型である。これは副吸収が少なかったが、主吸収がやや長波でブロードなためリバーサルフィルムでの限定的な使用に終わった。

1960 年代後半に英国コダックの研究陣によって、これを発展させた構造のピラゾロトリアゾール骨格 (図 6.16 (中)) が見出された。この骨格は不要吸収が少なく純度の高いマゼンタ色素を与えたが、カップリング活性が十分ではなく、光堅牢性が低いことですぐに実用化されなかった (1983 年になって光堅牢性があまり問題にならないカラーネガに導入された)。

第四世代の 2 当量マゼンタカプラーを完成させた富士フィルムは、1980 年代初頭に次世代のマゼンタカプラーとして新規骨格の探索を開始した。上述のコダックが開発したピラゾロトリアゾール骨格に注目し、発色性と光堅牢性をアニリノピラズロン型並みに向上させる研究が佐藤・古館らにより行われた。従来知見の検討から 6 種類の縮ヘテロ環 (複素環の組合わ

せ) の骨格を選び、合成し特性を調べる研究が地道に行われた。一部のカプラーは合成経路の探索も必要であった。このようにして調べられた中から、発色活性や光堅牢性に優れた骨格 (図 6.16 (右)) に絞って実用化研究を進める事が 1983 年に決まった。

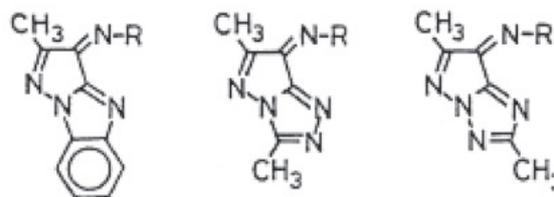


図 6.16 第五世代のピラゾロアゾール系カプラーの構造¹¹⁾

このピラゾロトリアゾールカプラーと、第三・第四世代のアニリノピラズロンカプラーから出来た色素の吸収 (酢酸エチル溶液中) を比較したのが、図 6.17 である。新規のピラゾロトリアゾールカプラーの吸収 (実線) は、アニリノピラズロン型 (破線) と比較して 450nm 以下と 580nm 以上の不要吸収が著しく減少していることがわかる。

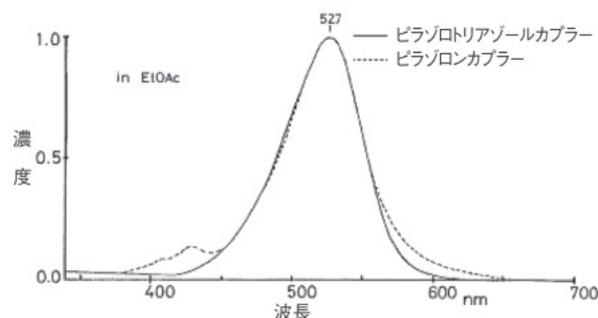


図 6.17 ピラゾロトリアゾールと従来型カプラーの吸収波長 (酢酸エチル溶液中)⁹⁾

ピラゾロトリアゾール骨格の第五世代マゼンタカプラーは 1986 年、最初は反転カラーペーパー (反転カラーフィルム = リバーサルフィルムからカラープリントをつくるための印画紙) で実用化され、1989 年には小改良されて、世界で初めて一般用カラー印画紙 (塩臭化銀のフジカラーペーパースーパーHG、及び塩化銀のスーパーFA) に搭載された。図 6.18 にピラゾロトリアゾール型マゼンタカプラーを用いたカラー印画紙の色素吸収を、従来のアニリノピラズロン型の前タイプとの比較で載せた。マゼンタ色素のイエローやシアン色の成分が減少し (斜線部)、濁りがなくなったことがわかる。

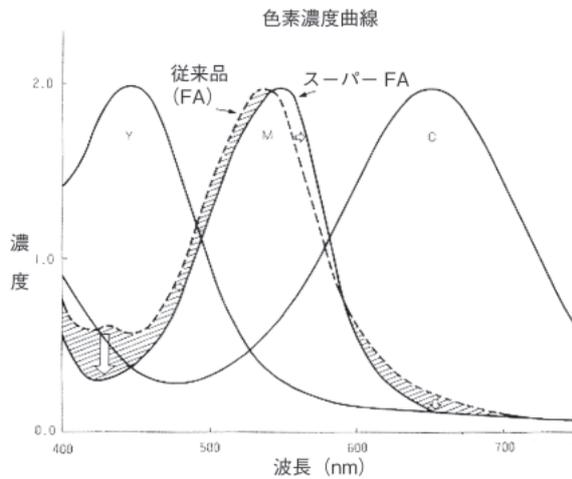


図 6.18 フジカラーペーパースーパーFAの色素吸収（前タイプとの比較）¹²⁾

図 6.19 にこのカプラーを使用したカラーペーパーの色再現領域を示した。一点鎖線はポインター(Pointer)による自然界に存在する物体の表面色を表しており、点線が従来のピラズロン型マゼンタカプラーを使用したカラー印画紙の、実線はピラズロトリアゾール型マゼンタカプラーを使用したカラー印画紙の色再現領域を表している。点線から実践で図の右側(赤・赤紫色の領域)と下側(青色域)が飛躍的に拡大し、より自然界の物体を忠実に表現できるようになったことがわかる。

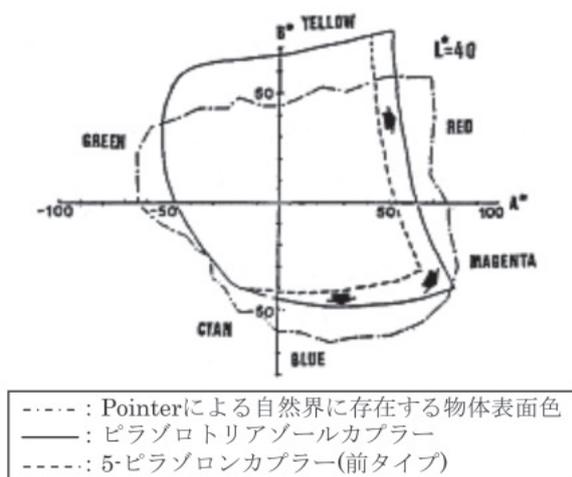


図 6.19 ピラズロトリアゾールカプラーによる色再現域(明るさ $L^*=40$)¹³⁾

このカプラーの導入により、未反応のカプラーの分解物が原因となるイエローステイン(白地の黄ばみ)も大幅に減少させる事が出来た。図 6.20 の左には暗所保存時(実線が70%RHの高湿時、点線はDry条件)の、右には明所保存時(光に当てた場合)のイ

エローステインの増え方をあらわしている。いずれの場合も従来型の黒丸からピラズロトリアゾールの白丸へと、劇的に減少していることがわかる。

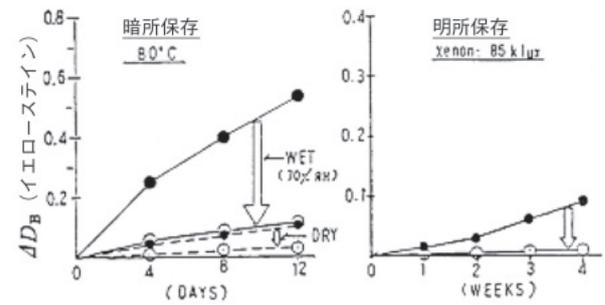


図 6.20 ピラズロトリアゾールカプラーによるイエローステインの減少¹³⁾

新カプラーによる色再現性の飛躍的な向上には競合会社も注目しており、同様の検討が進められた。コニカはコダック型の骨格を使用したピラズロトリアゾールカプラーを1991年発売のコニカQAペーパーtypeA5で、コダックも1996年発売のエクタカラーペーパーEDGE7で実用化した。

6.2.3 シアンカプラーの進歩

カラー印画紙用のシアンカプラーの進歩は大きく3つの世代に分ける事が出来る。



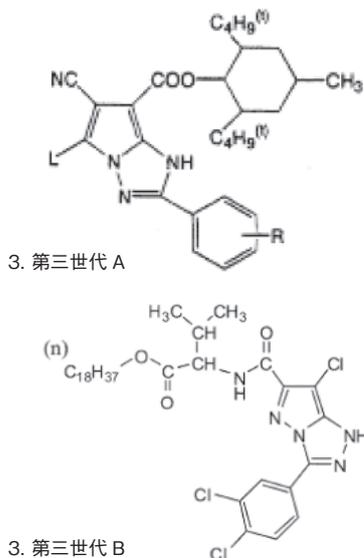


図 6.21 シアンカプラーの変遷

(1) 第一世代 (2-acylamino-5methylphenol)

シアン発色カプラーは、当初からフェノールとナフトールの骨格が開発されていた。1942年のコダックの最初のカラー印画紙にはナフトール型が使用されていたが、その後早い時期から、カラー印画紙用としてはフェノール系の2当量シアンカプラー2-acylamino-5-methyl-4,6-dichlorophenol (図 6.21 1. 第一世代) が用いられて来た。

(2) 第二世代 (5 位置換基変更による熱堅牢性向上)

シアンカプラーの熱堅牢性改良は1980年代に技術開発が進んだ。シアンカプラーには6.2.3 (1) で述べたカプラーが広く用いられていたが、このカプラーから出来るシアン色素は、アルバムなどの暗所に保存している間に、図 6.22 に示すように還元物質が共存すると、容易にロイコ色素(無色)に還元され退色してしまう²⁾。この現象はカラーペーパーの現像処理の際に、疲労し酸化力の低下した漂白定着液で処理した場合にも発生し、シアン濃度が十分に出ないという問題が起こる。

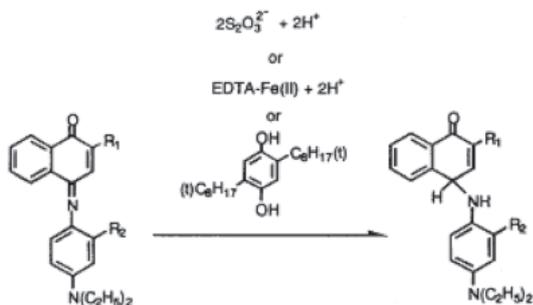


図 6.22 シアン色素の暗褪色反応²⁾

従来からこのカプラーの5位(メチル基: $-CH_3$ で置換されている箇所)にも2位と同じアシルアミノ基($-NHCOR$)を導入した、2,5-ジアシルアミノフェノール型のシアンカプラーから出来た色素には、この反応が起こりにくい事が知られていた。しかし、このタイプは色相が短波長であり、さらに光に対して分解し易いという欠点があった。

コニカの石井らは、リバーサルフィルムに使用していた2位にフッ素を含む置換基を持つシアンカプラーの色相が長波長であるのをヒントに、2位の置換基にフッ素を含む化合物を多数合成し、吸収波長、光堅牢性、熱堅牢性の全てを満たすカプラーを探索した結果、ペンタフルオロフェニル基を有する2,5-ジアシルアミノフェノールシアンカプラー(図 6.21 2. 第二世代 A)を見出し、これを搭載したサクラカラーPCペーパータイプSRを、1984年に「100年プリント」の愛称で発売した(従来型との併用)。

このカプラーを導入したカラー印画紙の熱堅牢性は飛躍的に向上した。図 6.23 にジアシルアミノフェノール型カプラーの色素の熱堅牢性(85°C -60%RH)を示したが、従来の第一世代のカプラーから生成したシアン色素(破線)の濃度劣化にくらべ、ジアシルアミノフェノールカプラー(実線)の導入により、暗所保存でのシアン色素の退色が著しく減少していることがわかる。

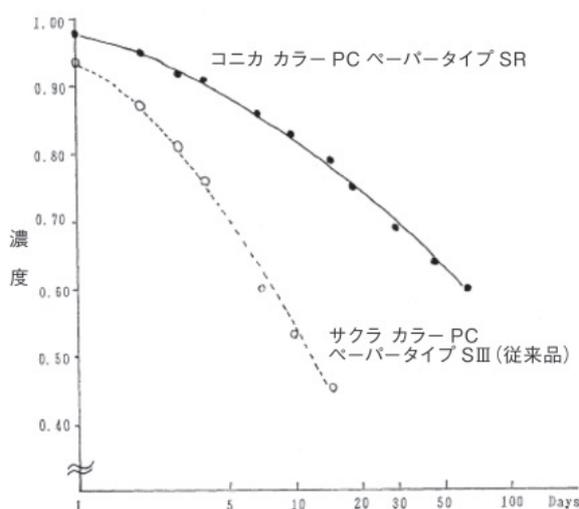


図 6.23 ジアシルアミノフェノール型カプラーの色素の熱堅牢性(85°C -60%RH)¹⁴⁾

光堅牢性については、特に紫外線に当たった場合に従来型に比べ劣るため、紫外線吸収剤の含有層を増やす事と、ヒンダードフェノール化合物の採用で克服した⁷⁾。その後富士フィルムも2,5-ジアシルアミノ

フェノール型のシアンカプラーを従来型との併用で導入した。

コダックは1940年代から色相の良いフェノール系シアンカプラーの堅牢性改良研究を行っており、最初は2,5-ジアシルアミノフェノール型の色相の長波化に取り組んでいた。1950年代末に2位のアシルアミノ基にフッ素系の基を導入することで長波化が達成できたが、光堅牢性がカラー印画紙用には不十分で、カラー反転フィルムに使用されただけであった。

一方で、第一世代のカプラー(図6.20 1.第一世代)の、5位のメチル基(-CH₃)をエチル基(-C₂H₅)に変更するだけで、熱堅牢性が飛躍的に向上する事が3Mによって見出された(USP3,772,002)。このカプラーから生成する色素は、2,5-ジアシルアミノフェノール型に比較し、熱堅牢性はやや劣るが色相が従来の物に近い特長があり、1984年にコダック Ektacolor PLUS Paperで実用化された(図6.21 2.第二世代B)。その後各社によってこのタイプのシアンカプラーの導入が進んだ。

コダックによるシアンカプラーの開発は、1980年代後半~1990年代に5位のアシルアミノ基の構造の研究が行われ、「図6.21 2.第二世代C」に示した構造のカプラーが、色相と画像堅牢性の両立可能な事を見出した。このカプラーからできた色素は、分子間会合^{*}により短波側の切れが良く、狭い吸収幅の色相を与えていることが分かった(コニカはこの系統のカプラーがシャープな吸収を与える事を1982年に見出していたが、それ以上研究されていなかった¹¹⁾)。このカプラーはコダック社の一般用カラーペーパー(エクタカラーEDGE8ペーパー)に1999年に導入された。

* 会合：同種の分子が2個以上分子間力により結合し、1つの分子のようにふるまう現象

(3) 第三世代(新規骨格の導入による色相改良)

ピラゾロトリアゾール骨格により、マゼンタカプラー色相が大きく改良されたので、各社でこのようなヘテロ環(複素環)骨格を、シアンカプラーにも適用しようという研究が活発に行われるようになった。

コダックのベイリー(Bailey)や富士フィルムの佐藤らは、ピラゾロトリアゾール骨格マゼンタカプラーに電子吸引基を導入する事で、吸収のピーク波長を600~620nmに長波化する事に成功した。しかし、色相的には不十分で、かつ強い電子吸引基のためにカップリング活性が低下する事もあって、実用化には至らなかった。

1990年代の富士フィルムでは、色相とカップリン

グ活性が両立する新規骨格の探索が行われた。最初にピロール環化合物が高い反応性を持つ事が見出されたが、出来た色素が不安定であった。安定性を与えるため、平面性と剛直性をあたえるピロール環と、5員環の縮合したピロロアゾール類が広範に検討された。

最終的に6、7位電子吸引基をもつピロロトリアゾール(図6.21 3.第三世代A)が選択された。このカプラーから出来たシアン色素は、図6.24に示すように吸収がシャープで、400nm付近の不要吸収も少ない良好な色相を与えた。そればかりでなく、分子吸光係数が従来のフェノール系カプラーの約2.5倍と同じ発色色素量で濃度が高いため、銀量とカプラー量を減少させる事が出来た。この構造のカプラーは1998年にデジタル露光用カラー印画紙(フジカラーレーザーペーパー)に、2004年に一般用カラー印画紙(フジカラーペーパー・エバービューティータイプII)に導入された。

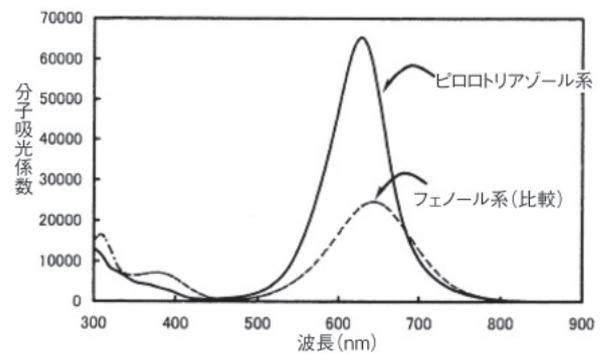


図6.24 ピロロトリアゾールと従来型カプラーの吸収(酢酸エチル溶液中)¹¹⁾

図6.25にピロロトリアゾール型シアンカプラーを使用したカラー印画紙の色再現領域を示した。図中の実線がピロロトリアゾール型で、従来型(破線)と比較して緑~シアン色の領域(図の左側部分)や、青~青紫(図の下側部分)が広がっているのがわかる。

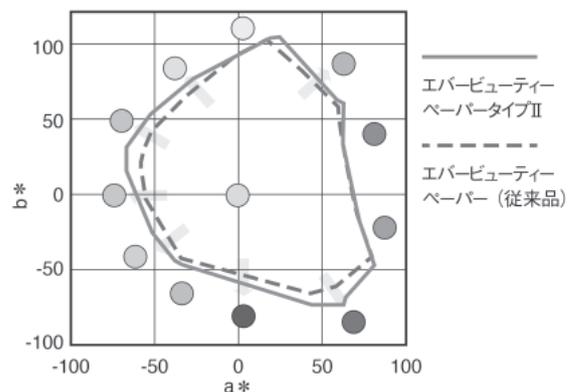


図6.25 ピロロトリアゾールカプラーによる色再現領域の拡大¹⁵⁾

コニカ社の金子らは、同じく1990年代に精力的にシアンカプラーの研究を進めた。ピラゾロピリミジンやピラゾロトリアジン等の5員環と6員環の複素縮合環も検討したが、最終的に6位にカルバモイル基(-CO-NH₂)を持つピラゾロトリアゾールカプラーを開発し、1998年印刷検版用カラー印画紙に導入、引き続き2004年にコニカミノルタQAペーパーセンチュリア for Digitalでカラー印画紙にも導入した(図6.21 3. 第三世代B)¹¹⁾。

6.2.4 イエローカプラーの進歩

イエローカプラーも4つの世代に分ける事が出来る。

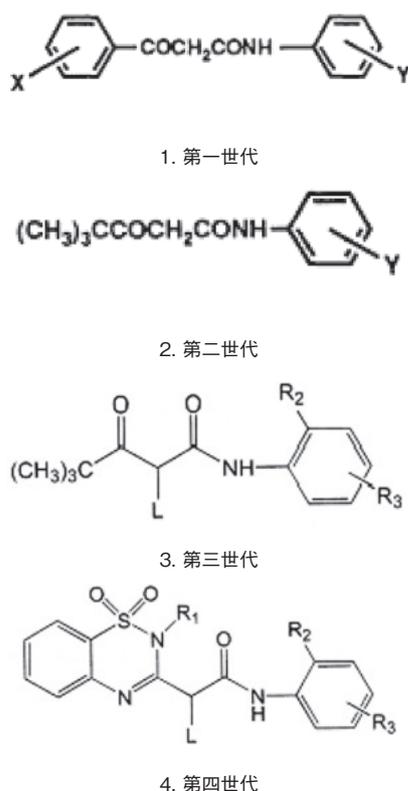


図 6.26 イエローカプラーの変遷

(1) 第一世代 (ベンゾイルアセトアニリド:

Benzoylacetanilide)

カプラーの2当量化(6.2.1 (3) で記載)したように、最初のコダック型イエローカプラーは、ベンゾイルアセトアニリド型の4当量カプラーであった。これは分子吸光係数が低く、高濃度を出すために多くの銀量が必要であった。また色像堅牢性が低い欠点も有していた(図6.26 1. 第一世代)。

(2) 第二世代 (ピバロイルアセトアニリド:

pivaloylacetanilide)

ベンゾイルアセトアニリド型の堅牢性(光・熱)向

上のために、コダックのワイスベルガーらによって開発されたのが、ピバロイルアセトアニリド型であった(図6.26 2. 第二世代)。1967年にコダックエクタカラー20ペーパーに使用された。このカプラーから生成するイエロー色素は、赤みが少なく色相が良好で、かつ堅牢性が高かった。競合他社は同等品質のカプラーが開発できなかったため、コダック社からライセンス供与を受けざるを得なかった。しかし、この良好な性能を持つピバロイルアセトアニリド型イエローカプラーも、ベンゾイル型同様に吸光度が低く、多量のカプラーと銀が必要であった。この事は膜厚が厚くなり、現像スピードにも影響を与えていた。

(3) 第三世代 (2当量ピバロイルアセトアニリド)

ピバロイルアセトアニリド型が導入されても、4当量カプラーは反応活性が不十分であったうえ、発色反応の中間体のロイコ体が酸化されにくく、現像中に色素形成が完了しないことが問題であった。

このため2当量化の研究が各社で進められたのは、6.2.1 (3) で述べたとおりである。コダックはO-離脱型の2当量イエローカプラー(図6.26 3. 第三世代: 図中Lが離脱基)を1969年にエクタカラー20RCペーパーで、N-離脱型をコニカが1973年のコニカカラーPCペーパータイプQで、富士フィルムは1974年にフジカラーペーパータイプ07WPで相次いで導入した。この2当量ピバロイルアセトアニリド型イエローカプラーは以降約30年に渡って各社のカラー印画紙で使用された。

(4) 第四世代 (新規構造による発色性向上)

ピバロイルアセトアニリドの2当量化で銀量の低減が図られたが、発色反応活性と色素の吸光度が低いという問題が依然として残っていた。このため1980年代からこれらの点を解消するための研究が各社により進められた。新規イエローカプラーの設計には、1970年代にカラーネガの画質改良用が開発されたDIRカプラーの技術が活かされた。それまで用いられてきたイエローカプラーのピバロイル基部分の構造が研究され種々の構造が提案され、カラー反転フィルム等で実用化された。2000年代初頭に富士フィルムの竹内らは、更にこのピバロイル基部分の構図をさらに研究し、カラー印画紙用としてジオキソベンゾチアジジン(dioxo-benzothiadiazine)型のカプラー(図6.26 4. 第四世代)を開発し、2004年富士フィルムのフジカラーペーパー・エバービューティータイプIIに導入した。

この構造のカプラーから精製されるイエロー色素

は、従来のピバロイル型に比べ色純度が良く、分子吸光係数が約 1.7 倍と高いだけでなく（図 6.27 ジオキソベンゾチアジアジン型の吸収特性）光堅牢性も兼ね備えていた。

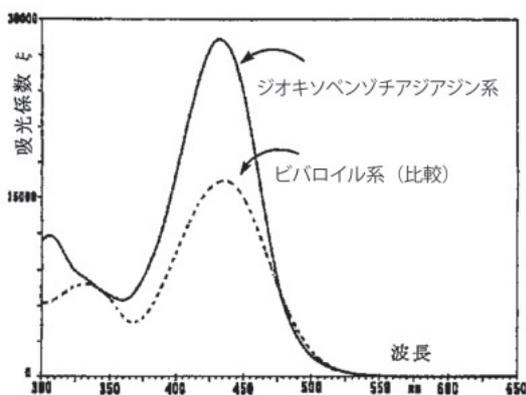


図 6.27 ジオキソベンゾチアジアジン型の吸収特性（酢酸エチル溶液中）¹¹⁾

6.3 その他の素材

ハロゲン化銀カラー感光材料には、性能向上のために数多くの素材が使われている。例えば酸化などによる色素画像の劣化を防止する褪色防止剤、同じく紫外線をカットし褪色を防止する紫外線吸収剤、ハロゲン化銀のカブリを抑えるカブリ防止剤、カプラーや褪色防止剤などの油性有機素材を乳化物の形で水溶性のゼラチン感材膜中に入れるために使用する可塑剤（高沸点溶剤）などである。この節ではこれらの素材のうち主要な物について説明する。

6.3.1 紫外線吸収剤

カラー印画紙に使われている色素の中で、光に対する堅牢性が最も低いのはマゼンタ色素であり、光の中でも紫外光が当たることで分解し易い。これを防ぐため、緑色感光層 (GL) より上層に紫外線吸収剤層を設けている。1982 年以前の 6 層構成のカラー印画紙では緑色感光層の上の中間層や赤色感光層 (RL) に入れる場合が多かったが（メーカー、タイプにより異なる）、7 層構成になってからは保護層の下層 (PCu) にも乳化物の形で添加されている。

カラー印画紙用に使用する紫外線吸収剤の選択に当たっては、可視光域に吸収を持たず（黄色の着色が少ない）、紫外域には大きな吸収を持つ事、溶解性に優れ分散性が良い事、同じ乳化物に入れる他の素材に悪影響を及ぼさない事、紫外線吸収剤自体が熱や光に対して堅牢であることなどが求められる。カラー印画紙

で主に用いられている紫外線吸収剤はベンゾトリアゾール誘導体（図 6.28）で、これらの要因を満たしている。1950 年に発売されたコダカラー type II ペーパーで最初に導入され、それ以降各社のカラー印画紙に導入された。

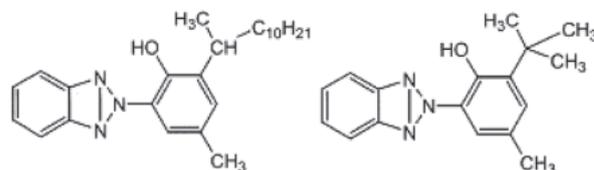


図 6.28 ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例¹⁶⁾

6.3.2 褪色防止剤（画像安定化剤）^{10) 18)}

褪色防止剤（画像安定化剤）には、目的の色素の種類 (C/M/Y) や作用機構によって使い分けられるが、ラジカル捕捉剤、色素の身代わりになる化合物、一重項酸素消光剤が主に使われている。一般的に他の用途に酸化防止剤として用いられているものも多いが、カプラーの変遷に伴ってそのカプラーに合わせて独自に開発された物も多数ある。

例えば第三・第四世代のピラズロン系マゼンタ色素の光褪色とイエローステイン防止剤としては、ヒドロキノン誘導体（図 6.29 A、B）が有効で、これ以外のカプラーにも広く褪色防止剤として用いられている。ヒドロキノン誘導体は一重項酸素の消光剤として働くが、それにより酸化されて出来たキノン誘導体は、光照射によりヒドロキノン体に再生されるため効果が持続する。また、図 6.29 C や D は一重項酸素の消光剤と、ラジカル捕捉剤の両方の働きをする。

アニリン誘導体も一重項酸素消光剤やステイン防止剤として用いられるが、単純な構造では防止剤自体が光で分解して着色する問題があるため、構造を工夫することにより解決を図った化合物を導入している（図 6.29 E、F）。

第五世代のピラズロトリアゾール系カプラーには、従来の褪色防止剤があまり効果的ではなかったが、褪色機構の研究からスピロインダン化合物や、ヒドロキノンジエーテル化合物が有効であることが分かり新たに導入された（図 6.29 G、H）。

さらにピラズロトリアゾール系カプラーでは、未反応カプラーの共存下で光が当たると発色色素の褪色が促進される。これはピラズロトリアゾールカプラーが光分解して生じたラジカル中間体が、色素の褪色を促進するためである。これを防止するためにビスフェノール誘導体（図 6.29 I）をラジカル禁止剤として添加している。この新しいカプラーと新規褪色防止剤の

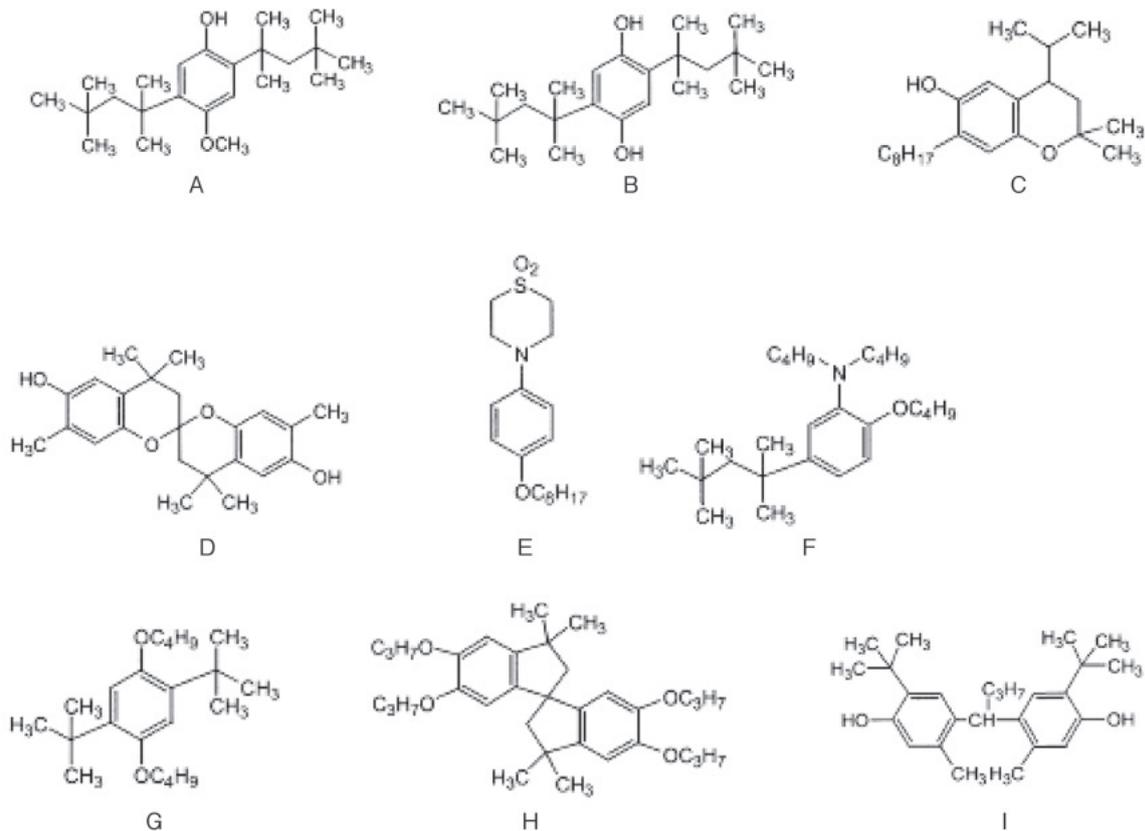


図 6.29 マゼンタカプラーに使用される褪色防止剤の例¹⁶⁾

組み合わせにより、色像の光堅牢性を劇的に向上させる事が出来た。図 6.30 に 5-ピラズロン型を使用した前のタイプ(破線)と、ピラゾロトリアゾールを使用した新タイプ(実線)の光堅牢性の性能を示した。画像堅牢性が向上しているだけでなく、イエローステインも抑えられている事が分かる。

これら以外にも特殊な構造の褪色防止剤も数多く用いられている。また、マゼンタカプラーの構造内に褪色防止剤構造を組み込んだ物も使用されている。

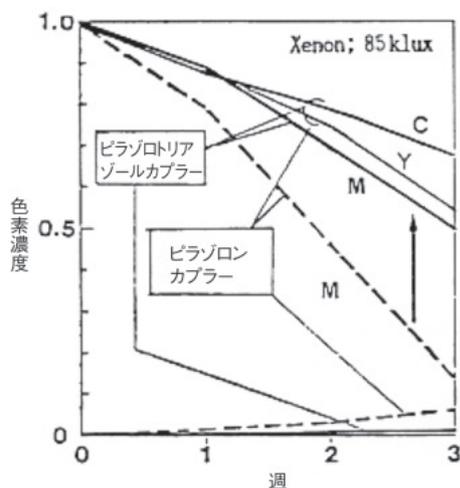


図 6.30 光堅牢性の向上(破線:前タイプ、実線:新タイプ)¹³⁾

ピラゾロトリアゾールのような新規なカプラーを導入するのは容易ではなく、開発過程で思わぬ欠点が見つかり、それを各種の添加剤の開発で使いこなし克服する場合も多い。例えば、現像処理液中の現像主薬(PPD:パラフェニレンジアミン)がプリント中に微量残存していると、空気酸化を受け酸化体QDI(キノンジイミン)に変化する。ピラゾロトリアゾールマゼンタカプラーはこのPDIと反応しやすく、不要な色素を生じて白地が薄くマゼンタ色に着色するマゼンタステインの現象が発生した。このため富士フィルムの技術陣は、感光材料中に残った微量のPPDを捕獲する化合物(求電子剤)と、QDIを捕獲する化合物(求核剤)の2種類の捕獲剤(スカベンジャー)を開発した。これの添加により、はじめてピラゾロトリアゾールカプラーが実用化出来た¹³⁾。

6.3.3 可塑剤(乳化物分散用高沸点溶剤)

カプラーや褪色防止剤、紫外線吸収剤などの油性有機化合物は、乳化物として感光材料に添加される。乳化物を作る時は、これらの化合物を低沸点溶剤(酢酸エチルなど)に溶解し、更に高沸点溶剤に混合し、界面活性剤と共にゼラチン溶液に添加して、ホモジナイザーなどで分散することで乳化物を作成する。これ

により水溶性のハロゲン化銀乳剤等と混合して、水系で塗布できるようになる。

ここで使用される低沸点溶剤は乳化物製造後、あるいは感光材料塗布時の乾燥工程で除去される。高沸点溶剤はカプラーなどを溶解し、乳化物中で安定に保つ役割を果たすが、同時にカプラーの発色反応の活性や、画像保存性にも影響する。

カラー印画紙用の可塑剤としては、フタル酸エステル系（図 6.31 上）やリン酸エステル系（図 6.31 下）の溶剤が主に使用されている。

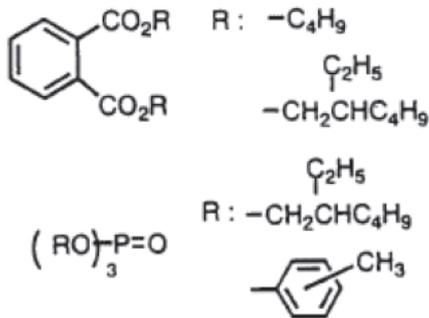


図 6.31 可塑剤の例¹⁰⁾ フタル酸エステル（上）、リン酸エステル（下）

6.4 ハロゲン化銀乳剤および層構成

ハロゲン化銀カラー感光材料の中心的な役割を果たすのは、光センサーであるハロゲン化銀である。ハロゲン化銀の調製技術はあまり開示されていないため、その発達の歴史を追う事は難しいが、この節では調製技術の進歩の概要と、層構成技術の変化について解説した。

6.4.1 ハロゲン化銀乳剤

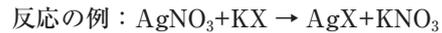
銀塩感光材料に用いられるハロゲン化銀には、臭化銀（AgBr）・沃臭化銀（AgBrI）・塩臭化銀（AgBrCl）及び塩化銀（AgCl）が用いられている（弗化銀（AgF）は水溶性が高いため利用されない）。

撮影に使用するカラーネガでは感度の高い沃臭化銀（AgBrI）が用いられているが、カラー印画紙の場合にはプリント作成時にプリンターという露光機で強い光で露光出来るため、それほど高感度である必要はない。したがってカラー印画紙用としては、ごく初期は臭化銀（AgBr）、その後塩臭化銀（AgBrCl）が用いられていた。

(1) ハロゲン化銀調製法の変遷

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化アルカリと硝酸銀の水溶液を、ゼラチン水溶液中で混合して反応させて作

るが、その調製方法も年代と共に進歩してきた。



（AgNO₃は硝酸銀、Kはカリウム、XはBrやClなどのハロゲン）

1970年代初めまでは、ゼラチンとハロゲン化アルカリの水溶液に、硝酸銀の水溶液を添加するシングルジェット法（SJ）と呼ばれる方法が一般的であった（図 6.32 上左）。この方法で形成されたハロゲン化銀粒子はサイズ・形共に不揃いであったため、写真性（感度・階調など）のコントロールなどが難しかった。その後、少量のハロゲン化アルカリを含むゼラチン水溶液に、ハロゲン化アルカリと硝酸銀を同時に添加するダブルジェット法（DJ）が主流になった（図 6.32 上右）。1980年代に入ると更に反応容器内の銀電位（pAg）を測って添加量を制御するコントロールダブルジェット法（CDJ）に変わり、さらに製造タンクの中に混合ボックス（プレミキサー）を設けて、その中でハロゲン化銀の核を生成させ、結晶成長はタンク全体で行う装置（図 6.32 下）により粒子サイズの均一化（単分散化）による精密な写真性の制御が可能になった²¹⁾。

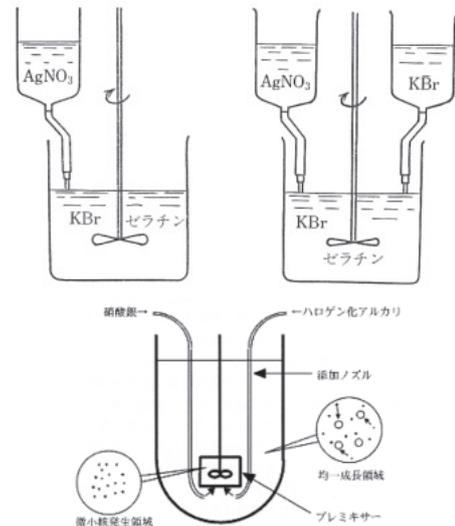


図 6.32 ハロゲン化銀乳剤仕込み装置の変遷（上左）シングルジェット¹⁷⁾、（上右）ダブルジェット¹⁷⁾、（下）コントロール・ダブルジェット

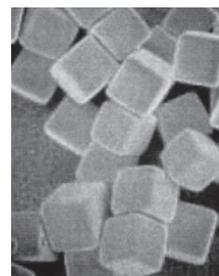


図 6.33 カラー印画紙用単分散立方体塩化銀乳剤の例

(2) 塩化銀乳剤化

1980年代初めまではリーディングカンパニーのコダック処理がデファクトスタンダードであったが、後述するように富士フィルムやコニカなどがミニラボに参入し始めると、カラー印画紙・現像処理剤・ミニラボ機器の総合力で独自の迅速処理（例えば富士フィルムのチャンピオン23Sと現像処理剤CP-25Q）を開発するようになってきた。

ミニラボ機器開発を行っていなかったコダックは、この動向に対し塩化銀を用いたエクタカラー2001ペーパー、及びRA-4現像処理剤による迅速処理を開発し、1986年に市場導入した。ミニラボでは独自に処理設計が出来たが、大ラボの処理が変更されたため、感光材料各社はこの印画紙と処理剤変更に対応を迫られた。1988年にコニカがコニカカラーQAペーパー、アグファがアグファカラーペーパーtype9、富士フィルムがフジカラーペーパーFAで塩化銀印画紙を相次いで導入し追従した。

(3) 高照度相反則不規特性改良

1996年に富士フィルムにより発売されたデジタルミニラボシステム「フロンティア」では、1画素あたり 10^7 秒オーダーの短時間のレーザー露光でカラー印画紙に露光される。このためレーザー露光用のカラー印画紙では、高照度相反則不規（3.2.2参照）の克服が最大の改良ポイントであった。相反則不規とは、感光材料に露光量（照度×露光時間）が同じであれば、同じ性能（感度・階調・濃度）が出るという原理（相反則という）が、実際は高照度や低照度では性能が劣化し成立しない現象である。レーザー露光のような高照度短時間露光では、一度にたくさんの光が当たるため、現像可能になる潜像（銀原子4個と言われている）が出来る前の段階の亜潜像がたくさん出来る。このため、光エネルギーが有効に使われないので、感度や濃度が下がったり、階調が軟調化してしまう。

フロンティアと同時に市場導入されたフジカラーレーザーペーパーでは、乳剤製造時にイリジウムなどの金属ドーパントを添加することで、図6.34に示すように光電子の一時的なトラップ場所を作り、潜像形成に必要な格子間銀イオンの供給速度に合わせて放出することにより、高照度相反則不規を防止するPCL（Photoelectron Controlling Technology）技術によりこの問題を解決した。その後のフジカラーEVER-BEAUTYペーパーでは、上記技術の副作用である潜像増感を改良したAdvanced-PCL技術が導入された。図6.35にフジカラーレーザーペーパーのアナログ露光（点線：1/10秒）とフロンティア露光（実線）の特性

曲線を示した。図6.35（下）の従来タイプではアナログ露光に比べフロンティア露光ではGLやRL層の濃度が下がっているが、図6.35（上）のレーザーペーパーではその差がほとんどなく、アナログ露光でもレーザー露光でも同じ性能が保たれている事が分かる。

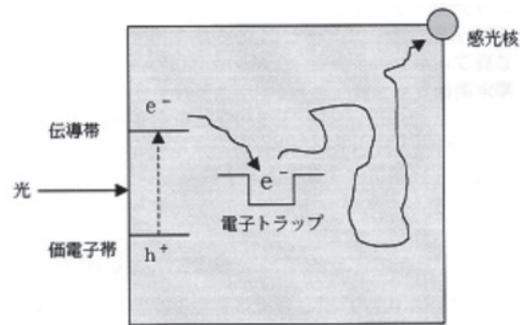


図 6.34 一時的電子トラップのイメージ¹⁸⁾

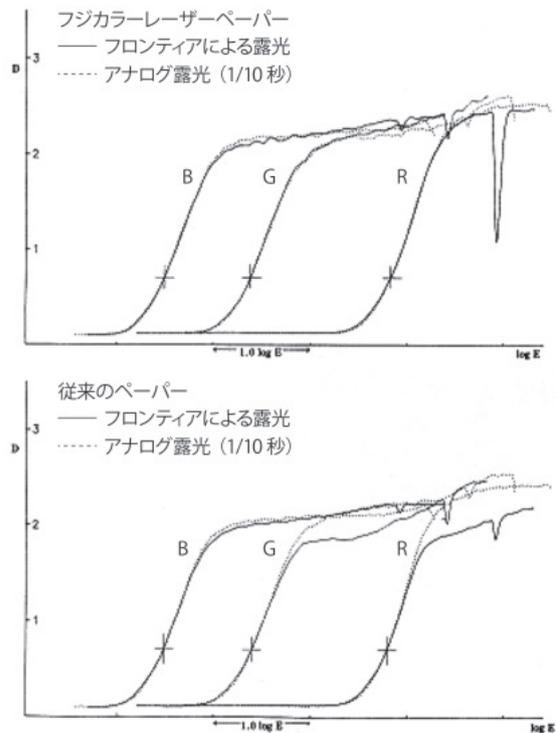


図 6.35 高照度相反則不規の改良（上）フジカラーレーザーペーパー、（下）旧タイプ¹⁹⁾

コニカは塩化銀のコニカカラーQAペーパーを導入したときに開発されたEXR（Excellent Response）粒子で、色再現と迅速処理性を達成した。その後開発したQA-A5ペーパーでは、さらに潜像形成効率を高めたA-EXR粒子を開発し、高感度化と高照度相反則不規、露光時温湿度依存性などの改良を行った²²⁾。図6.36にA-EXR粒子の性能を示した。縦軸は感度を表し、横軸の右側の高照度露光側に行くほど感度が低

下しているが、QA-A5 ペーパー（点線）は従来の QA-A2 ペーパー（実線）に比べ、感度低下が少ない事が分かる。さらに QA-A6 で Super A-EXR 粒子で、初期潜像安定性と高照度相反則不規特性の両立に成功した²³⁾。

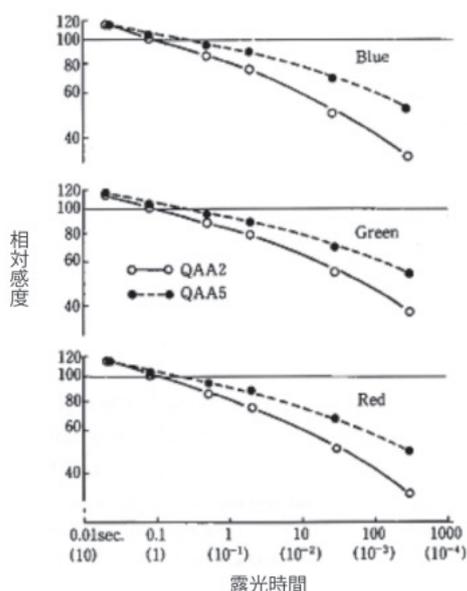


図 6.36 コニカ A-EXR 粒子による高照度相反則不規改良²⁰⁾

6.4.2 層構成

1942年に市場導入されたコダックのコダカラーType I ペーパーでは、支持体側から赤色感光層 (RL)、中間層、緑色感光層 (GL)、中間層、青色感光層 (BL)、保護層の順番で、カラーネガと同じ層構成であった。この後導入された type II、type III ともに同じ層順であった。

しかし、1954年に導入したコダカラー III type1348 ペーパーで、逆の層構成（支持体側から BL/中間層/GL/中間層/RL/保護層）に変更した。これは鮮鋭度（シャープネス）の向上が大きな目的である。C/M/Yの色素の中で最も視覚的なシャープネスに影響があるのがシアン色素であり、イエロー色素の寄与が最も低い。このため感光材料層中での光の散乱の影響を受けにくい最上層にシアン発色する RL 層を配置したものである。これが達成できたのには、他の理由もある。

撮影材料（ネガ等）の場合には3層の感度が同じである必要があるため、GLやRLの固有感度（ハロゲン化銀乳剤が元々持っている青色光域の感度）による色の濁りを避けるため、最上層の感光層 BL 層の下に青色光を吸収するイエローフィルター層が設けられている。カラー印画紙の場合には3層の感度が異なって

いても、プリント時にフィルターをかけて露光することで感度調整出来るので、イエローフィルター層は不要であるため層の順番が自由になる。

さらに1982年に市場導入されたコダックエクタカラー78ペーパーtype2524では、保護層が2層化され、上層はゼラチン保護層、下層は紫外線吸収層の構成になった。これによりマゼンタ色素の光褪色防止が強化された。1983年のフジカラーペーパーtype01など各社ともこれに追随し、以降7層構成がカラー印画紙の標準的な層構成となった。

引用文献

- Henry Wilhelm:「The Permanence and Care of Color Photographs」、PP131-134、PP183-184、Preservation Publishing Company (1993)
- 森垣政和、「カラー写真用色素の耐久性と制御」、色材 70 (12)、797-807 (1997)
- 「改訂 写真工学の基礎 - 銀塩写真編 -」日本写真学会編、245、370、371、426 コロナ社 (1998)
- 大石恭史:「カラー銀塩感光材料の技術革新史 第2部 発色現象 (その3) 1940、1950年代における Kodak 社による強力な技術構築」、日本写真学会誌 71 (5)、349-367 (2008)
- 大石恭史:「カラー銀塩感光材料の技術革新史 第2部 発色現象 (その5) 1970年代以降のカップラーの高度化 - 2当量カップラーと DIR カップラー」、日本写真学会誌 72 (2)、95-115 (2009)
- 大石恭史:「カラーペーパーの高性能化の軌跡」、日本写真学会誌 74 (2)、52-56 (2011)
- 古館信生・広瀬武司、「フジカラーハイテクペーパーの色材技術」、富士写真フィルム研究報告、No31 (1986)
- 古館信生:「アニオン離脱ピラズロンカップラー」、富士写真フィルム研究報告、No34 (1989)
- 佐藤忠久・川岸俊雄・古館信生:「写真用 1H-ピラズロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール型マゼンタカップラーの開発と実用化」、有機合成化学、49 (6)、541-553 (1991)
- 佐藤忠久:「マゼンタカップラーの最近の進歩」、日本写真学会誌、52 (2)、162-166 (1989)
- 大石恭史:「カラー銀塩感光材料の技術革新史 第2部 発色現象 (その4) 1970年代以降のカップラーの高度化 - 新分子骨格の導入」、日本写真学会誌 71 (6)、410-424 (2008)
- FUJIFILM PRODUCT INFORMATION AF3-635E、Apr.1989

- 13) 小川正・佐藤忠久・高橋修・長谷部一則・古舘信生：「色再現と画像保存性に優れた新カラーペーパーの開発」、日本化学会誌、1991 (6)、724 (1991)
- 14) 石井文雄、「カラープリント用シアンカプラーの開発」、日本写真学会誌、52 (2)、156-161 (1989)
- 15) 副島晋・石坂達也・高田清人・首藤定伸・竹内潔・稲葉正：「フジカラーEVER=BEAUTY PAPER TYPE II シリーズの開発」、富士フィルム研究報告、No.50、1 (2005)
- 16) 御子柴尚：「銀塩カラー印画紙の画像堅牢化技術」、日本写真学会誌、67 (2)、175-179 (2004)
- 17) 有賀長敏・井上英一・大江茂・阪口富弥編：「写真の事典」、47、朝倉書店 (1983)
- 18) 山下清司・大谷薫明・副島晋・大島直人：「フジカラーEVER=BEAUTY PAPERの開発」、富士フィルム研究報告、No.47、1 (2002)
- 19) 大谷薫明・梅本眞・松本正行：「デジタルラボシステム Frontier および Frontier システム用感材の開発」、富士フィルム研究報告、No.42、1-8 (1997)
- 20) 梶原眞・西嶋豊喜・水倉登：「コニカカラーQAペーパータイプ A 5 の開発」、コニカテクニカルレポート、Vol.5、28 (1992)

7 | カラー印画紙現像処理の変遷

カラー印画紙のみならず、初期のカラー感光材料の現像は、厳密な温度管理の下で多数の工程と、長時間処理が必要であった。カラー感光材料の市場導入以降、処理工程の簡易化、処理時間の短縮、さらに環境負荷の低減のために、使用薬品の無害化や低補充化といった技術開発が図られた。図 7-1 はカラー印画紙の処理時間の変遷のグラフであるが、飛躍的な進歩が図られてきたことが分かる。この章ではオイルプロテクト型のカラー印画紙の処理工程の発達と、写真現像処理業の発展について述べる。

7.1 カラー印画紙処理処方の変遷

コダックが 1942 年に市場導入したオイルプロテクト型の内型カラー印画紙、コダカラーペーパー type-I の処理工程は表 7.1 に示すものであった。薬品を使う処理浴は 7 浴、水洗 4 浴の系 11 浴で構成されていた。処理温度は約 24℃ (75° F) と低く、乾燥を除く処理時間に 42 分も要した。

当初カラー現像主薬には図 7.2 に示す CD-2 が使用されたが、1955 年に CD-3 に変更された。CD-3 は最初プロ用感光材料の自家処理用に導入されたが、生成した色素像が他の現像主薬より光に対して堅牢であることなどから、カラー印画紙用の処理に用いられるようになった¹⁾。硬膜浴にはホルマリン (ホルムアルデ

ヒド) が使用されていた。

この P-122 処理は、1959 年から処理温度を 24℃ (75° F) から 29.5℃ (85° F) に上げることで、現像時間を半減 (12 分→6 分) するなどステップ数は変わらないが、全処理時間が 28 分に短縮された。

表 7.1 コダック最初のカラー印画紙処理 P-122 の現像処理工程

コダック P-122(1942～)			
	温度	時間	その他
カラー現像液	23.9±0.3℃	12 分	全暗黒
停止液	22.8～25.0℃	2 分	全暗黒
第一定着液	22.8～25.0℃	2 分	全暗黒
水洗	22.8～25.0℃	2 分	
漂白液	22.8～25.0℃	4 分	
水洗	22.8～25.0℃	2 分	
硬膜定着液	22.8～25.0℃	2 分	
水洗	22.8～25.0℃	8 分	
硬膜液	22.8～25.0℃	3 分	
水洗	22.8～25.0℃	2 分	
安定浴	22.8～25.0℃	3 分	
計		42 分	

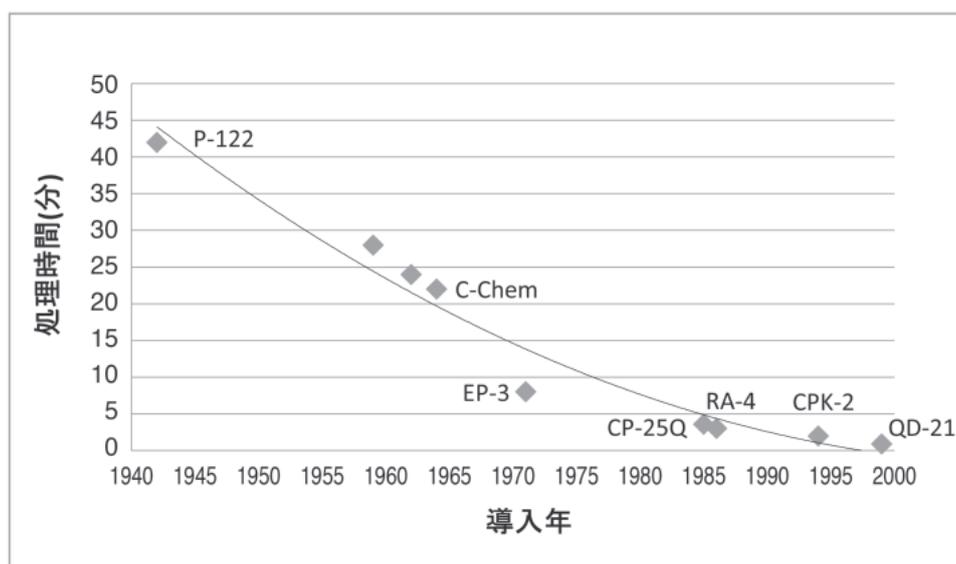


図 7.1 カラー印画紙処理時間の変遷 (乾燥時間を除く)

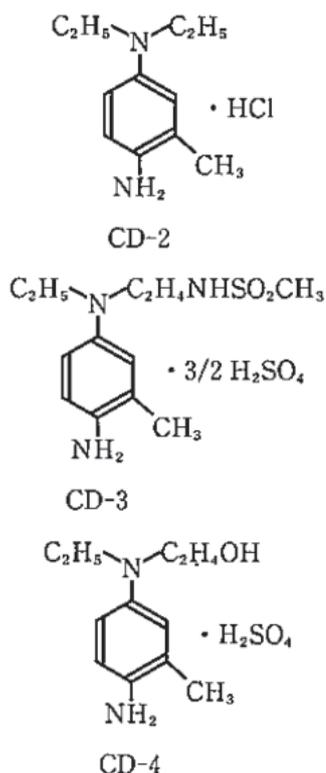


図 7.2 カラー現像主薬 (CD-4 はカラーネガ用に使用)

さらに 1962 年には処理浴数を 6 浴 + 水洗 3 浴 (カラー現像/停止/硬膜定着/水洗/漂白/水洗/ホルマリン硬膜/水洗/安定) の計 9 浴 24 分処理に短縮された。

1963 年には停止浴と硬膜定着浴が統合され、5 浴 + 水洗 3 浴 (カラー現像/停止定着/水洗/漂白/水洗/ホルマリン硬膜/水洗/安定) の 22 分処理になった。この処理は 1964 年に Ektaprint-C ケミカルと名称を変更し、自家処理向けの少量サイズも販売されるようになった。1970 年前後に日本の感光材料メーカー各社は、カラー印画紙の処方、それまでのアグファ型からコダック型のオイルプロテクトカプラーを使用したものに切り替えた。これにより、コダックの処理に合わせた感光材料設計が必須となった。

表 7.2 Ektaprint C-Chemical 処理プロセス

Ektaprint C-Chemical(1964~)			
	温度	時間	その他
カラー現像液	29.4±0.3℃	6分	全暗黒
停止定着液	28.3~30.6℃	2分	全暗黒
水洗	24~32℃	2分	
漂白液	28.3~30.6℃	2分	
水洗	24~32℃	2分	
ホルマリン定着液	28.3~30.6℃	2分	
水洗	24~32℃	4分	
安定浴	28.3~30.6℃	2分	
計		22分	

コダックは 1969 年に支持体の両面をポリエチレンでコートした RC 紙に変更していたが (Ektacolor 20RC paper)、処理剤の変更は行っていなかった。1971 年になって、Ektaprint-3 処理を開発、新規マゼンタカプラーを使用した Ektacolor 30RC paper と共に市場導入した。この EP (Ektaprint) -3 処理では現像温度を 31℃ まで上昇させ、漂白液と定着液を統合した 3 浴 + 水洗 2 浴の計 5 浴で、RC 紙使用の印画紙と合わせて迅速化が図られ、総処理時間 8 分余りを達成した。

表 7.3 Ektaprint-3 処理プロセス

Ektaprint-3(1971~)			
	温度	時間	その他
カラー現像液	31.1±0.3℃	3.5分	全暗黒
漂白定着液	30.0~32.2℃	1.5分	全暗黒
水洗	30.0~32.2℃	2分	
安定液	30.0~32.2℃	1分	
水洗(リンス)	30.0~32.2℃	3秒	
計		8分	

さらに 1976 年には安定浴とリンスを除去、2 浴 + 水洗 1 浴の計 3 浴とし、処理温度も 33℃ に変更した Ektaprint-2 処理に変更した。

表 7.4 Ektaprint-2 処理プロセス

Ektaprint-2(1975~)			
	温度	時間	その他
カラー現像液	33.3±0.3℃	3.5分	全暗黒
漂白定着液	30~34℃	1.5分	全暗黒
水洗	24~34℃	3分	
計		8分	

後述 (7.2.3) する様に 1976 年にノーリツ鋼機がミニラボを市場導入開始し、1980 年代後半には急激にミニラボ化が進んだ。ミニラボは写真店の店頭設置のために小型化が必要で、小型化した場合に処理時間を確保するために処理速度を遅くする必要がある。しかしミニラボの場合は、機器と処理剤の設計で処理時間の設定が自由にできるため、コダックの処理仕様に従う必要はない。例えば現像温度を上げて処理時間を短縮するなどの設計が可能となる。勿論カラー印画紙はミニラボ/大ラボ共用なので、大ラボで使われる標準処理 (コダック処理) と、ミニラボの短時間処理の両

方で処理できる必要がある。

コニカや富士フィルム等の総合写真材料メーカーがミニラボ市場に参入すると、感光材料・現像処理剤・ミニラボの組み合わせで迅速処理を設計し、導入するようになった。

1986年に富士フィルムは、ミニラボチャンピオン23Sと新処理剤CP-25Qを発表した。これでは新設計の処理剤CP-25Qと、機器設計（対向ローラーによる各工程の反応促進）で処理の迅速化を図り処理能力を確保した。この処理は当時最速のカラー印画紙処理であった。ミニラボで迅速処理をする場合、水洗の代わりにのリンス時間が短くなり、現像液や漂白定着液成分が十分に洗い出されないため、プリント中に残存し処理後のステイン（白地の黄ばみ）や画像保存性に悪影響を及ぼす。このため、リンスの処方や機器側での洗い出し促進が図られた。

表7.5 Fuji CP-25Q処理プロセス

CP-25Q(1986～)			
	温度	時間	その他
カラー現像液	33.3±0.3℃	1分40秒	全暗黒
漂白定着液	30～34℃	1分	全暗黒
リンス	24～34℃	1分	
計		3分40秒	

独自の機器開発を行っていなかったコダック^{*)}は、1986年にカラー印画紙と処理の組み合わせで迅速化を達成した。この印画紙と処理剤は、従来のシステムと全く互換性のない新規のものであった。それまでカラー印画紙に使われていたのは塩臭化銀（AgBrCl）であったが、塩化銀（AgCl）に変更した。塩化銀は臭化銀より感度が低いが、溶解度が高く現像速度が速い。これにより大幅な処理の迅速化を達成した。

RA-4処理では、それ以前のカラー現像液に現像促進が目的で入っていたベンジルアルコールが除去され、環境負荷が減少された。コニカ、富士フィルム、アグファも、このRA-4相当処理とカラー印画紙を開発し追従した。カラー印画紙が従来の処理剤で処理できないため、ミニラボもRA-4処理対応の機器が開発された。

*) コダックのミニラボ：初期はコパル、後にノーリツ鋼機製のOEM製品

表7.6 RA-4処理プロセス

RA-4(1986～)			
	温度	時間	その他
カラー現像液	35.0±0.3℃	45秒	全暗黒
漂白定着液	32～38℃	45秒	全暗黒
水洗	30～40℃	1.5分	
計		3分	

その後はRA-4処理が標準となったが、機器開発を行っていた総合写真材料メーカー（富士、コニカ、アグファ）はミニラボ機器・現像液の設計で、RA-4処理のさらなる迅速化や使用者の利便性を図った。

コニカは1994年フレンジィ-Jで錠剤処理を導入し、液中時間120秒を達成した。さらに1998年のQD-21ではさらに処理時間を液中時間52秒（乾燥含め1分19秒）まで短縮した。

表7.7 コニカエコジェット処理プロセス

Konica CPK-2-J1 (1994～)			
	温度	時間	その他
カラー現像液	39.8±0.3℃	27秒	全暗黒
漂白定着液	37±2℃	23秒	全暗黒
水洗	30～39℃	70秒	
計		120秒	

表7.8 コニカ QD-21処理プロセス

Konica HQA-P(QD-21) (1999～)			
	温度	時間	その他
カラー現像液	43.0±0.3℃	18秒	全暗黒
漂白定着液	37.5±2.5℃	19秒	全暗黒
安定浴	30～39℃	15秒	
計		52秒	

コダックもノーリツ鋼機製の機器と組み合わせで、短時間処理のRA2-SM処理を1997年に、アグファも2000年に独自のミニラボMSC300で迅速処理を導入した。富士フィルムも2002年フロンティア340とCP-49E処理剤で迅速化を図った。

表7.9 コダック RA-2SM処理プロセス

コダック RA-2SM(1997～)			
	温度	時間	その他
カラー現像液		28秒	全暗黒
漂白定着液		29秒	全暗黒
安定浴		89秒	
計		146秒	

表7.10 アグファ MSC300処理プロセス

アグファ MSC300 (2000～)			
	温度	時間	その他
カラー現像液		27 秒	全暗黒
漂白定着液		27 秒	全暗黒
安定浴		54 秒	
計		108 秒	

表7.11 富士フィルム CP-49E処理プロセス

Fuji CP-49E (2002～)			
	温度	時間	その他
カラー現像液	45.0±0.3℃	26 秒	全暗黒
漂白定着液	32～38℃	26 秒	全暗黒
安定浴	30～40℃	22 秒	
計		74 秒	

7.2 カラー印画紙処理形態の変遷

カラー感光材料の現像・プリント処理は、白黒感光材料の現像に比べると、複雑で操作も難しかったことから、その初期からメーカーあるいは現像所（ラボ）で行われていた。このため各感光材料メーカーは、デファクトスタンダードのコダック処理で処理できる感光材料を開発するとともに、自社印画紙を使用する現像所網を展開していった。1976年にノーリツ銅機が世界初のミニラボ（小型のプリント現像機）を発売してから、写真の現像処理は、撮影済みフィルムを集めて大量に処理する大ラボと、店頭等に設置しその場で処理するミニラボの両方が併存するようになり、次第に後者の比率が高まっていった。またミニラボの出現により、処理プロセスの短時間化や低補充化の技術開発が進んだ。

7.2.1 カラーラボ網の整備²⁾

白黒写真の時代には、現像やプリントは写真店かユーザーが自家処理するのが通常であった。

戦後すぐに一般向けに発売されたカラー反転感光材料（リバーサルフィルム）の現像は、小西六の「さくら天然色フィルム」が小西六日野工場天然色現像所で、富士フィルムの「富士発色フィルム」は1946年に設立された天然色写真（後の富士カラーサービス）で行われた。当時は現像料金がフィルム料金に含まれており、メーカーへの送付用の宛先札付きの布袋と

フィルムを入れる缶が付属していた。

朝鮮戦争の頃には米軍から出回ったフィルムを、日米の写真エージェンシーだったイーストウェストが現像を手がけた。その後、日本発色写真研究所、日本天然色など独立系の現像所（ラボ）も設立された。また、映画フィルムの現像がメインの東洋現像所もカラー反転処理を開始した。

1953年のオリエンタル社を始めとして、各社がカラーネガ・ペーパーを発売すると、反転フィルムに比較し現像やプリントが楽なカラーネガ・ペーパーの時代に移り変わって行く。そして需要の増大と共に、現像処理・プリントを集中的に受注するカラー現像所網が整備され始めた。

富士フィルムでは上述のように、子会社の天然色写真株を1946年に設立、当初反転フィルム処理などを行っていたが、1953年社名を富士天然色写真株に改称、1958年の富士カラーネガフィルムとペーパーの発売に合わせて、東京調布に本社・現像所を完成させた。1960年に大阪、1963年に福岡・名古屋・広島、64年に札幌の現像所を相次いで開設し全国をカバーした（1965年にフジカラーサービスと改称）。



図7.3 1958年調布に完成した富士天然色写真（後のフジカラーサービス）²⁾

小西六は1957年のさくらカラーネガ・ペーパーの発売に合わせて、昭和天然色現像所を設立し、専属ラボ契約を結ぶと共に、技術指導やラボ機器開発を開始した。処理量の増大にあわせ、1958年に東京にアジアカラー、1959年に大阪の第一カラーを専属ラボとし、その後も札幌と福岡、名古屋にも専属現像所を開設した。

この他、日本最初のカラーネガ・カラーペーパーを発売したオリエンタル写真工業は、1955年に中央現像所を開設し、現像プリントの受注を受けるとともに、当初から現像処理処方を公開、さらに写真処理を行っている業者向けにカラースクールを開講し普及に

努めた。その後、東洋カラーの名前で自社ラボ網の拡充も行った。

東洋現像所は1960年代後半から全国主要都市にコダックラボを展開、アグファ社も1954年に最初の現像所を開設した。

1964年の東京オリンピック当時のカラー化率は、僅か7%程度であったが、カラー写真需要の急増を見越して、各社はシェア確保のため系列ラボのネットワーク作りを行った。1965年時点で自社ラボを除いて富士フィルム系列63社、小西六系列66社を始めとして、合計で200社以上に達した。

7.2.2 カラーラボ使用機器の変遷²⁾

カラー写真の初期の機材は、それまでの白黒写真用機器をカラー用に改良した所から始まった。プリント機器は、白黒用引伸ばし機にカラーフィルターボックスをつけたカラー引伸ばし機であり、シートタイプのカラーペーパーに1枚ずつ露光していた。ペーパーの現像処理は、図7.4に示すような、大型丸タンク現像（カラーネガを手動で現像する時に用いる小型丸タンクとは異なり、直径30cm×60cmほどの円筒形）と呼ばれる容器を処理浴の数だけ使用していた。この容器に入る大きさの針金で出来た円筒形のバスケットに、露光済みの印画紙を10～20枚入れ、窒素ガスによる攪拌で現像を行っていた。

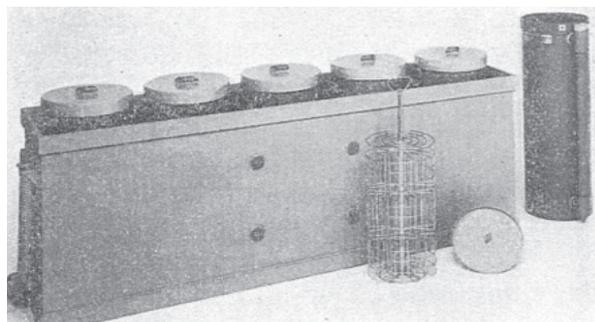


図7.4 大型丸タンク式現像装置／印画紙用バスケット／恒温水槽³⁾

日本初のカラー自動露光装置（カラープリンター）は、1960年にコパル社が（現日本電産コパル）から発売されたコパルカラーマットで、シートペーパーに露光するタイプであった。1963～1965年には外国製を始め各社のカラー用自動ロールプリンターが導入された（カラートロン、パコプリンター、アグファカラーマトアN2B、コダック5Sプリンター、さくらカラープリンターM型など）。

富士フィルムが1967年に発売した「デラックスプ

リンターA1」は、ネガ濃度の測定にLATD測光方式（1画面全体のネガ透過濃度を元にプリント露光量を決める方式）を採用、色補正のためのカラーキーがそれまでのロータリースイッチから押しボタン式になり、自動焦点機構や、DP袋と同じID番号をプリントの裏面に打つ印字装置が付いている等、その後のオートプリンターの標準となる基礎技術が盛り込まれたものであった。ただし、カラー印画紙の装填を暗室で行う必要があるため、暗室に設置する必要があったり、RGB順次加色方式（その後のプリンターでは白色減光式が主流となる）であったため、プリント能力は毎時400～600枚とそれほど高くなかった。



図7.5 富士フィルム デラックスプリンターA⁴⁾

その後1969年に富士フィルムによって白黒用プリンターをベースに開発された3C350では、制御にリレーによるシーケンス回路を採用、ネガ透過光の測光には光電管やフォトマルを使った。またLATDに基づく白色減光色の露光制御を、国内では他社に先駆けて実用化した。これらの採用により、プリント能力は3C350で毎時2,700枚まで増加した。カラー印画紙は着脱式のマガジンを使用、印画紙のマガジンへの装填は暗室で行う必要があるものの、プリンター自体は明室に設置できるようになった。



図7.6 富士フィルム 3C-352 プリンター⁴⁾

自動ロールプリンターと合わせて、ロールペーパー自動現像機も市場導入（ノーリツロールペーパープロセッサCRシリーズ、フジカラーロールプロセッサ2、さくらカラーペーパー自動現像機など）された。中でも機器専門メーカーであるノーリツ鋼機のCR3シリーズ（ロールペーパーを3列同時処理可能で、予め処理機に通されたリーダーと呼ばれるフィルムにロールペーパーを接合する方式）は好評を博し、国内シェアの80%を占めるほどになり、感光材料メーカー系列の大ラボでもノーリツ鋼機社製のカラーフィルムやカラーペーパー現像機が主流であった⁵⁾。

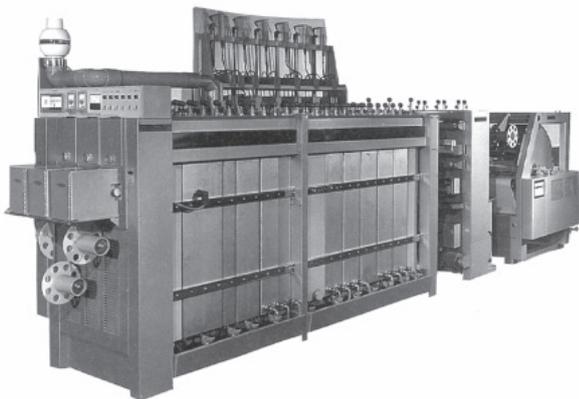


図 7.7 ノーリツ鋼機カラーロールペーパー自動現像機 CR3-120⁵⁾

1970年代に入ってカラー化率の伸びと共に、カラーラボにおける現像処理やプリント量も増大し、ラボ間の競争も激化したため、より高能率の処理機器が必要になった。カラーネガの現像と共に普及サイズプリントを作る、いわゆる同時プリントが既に一般的であったので、このためのプリント機器が優先されて開発された。



図 7.8 富士フィルム 5C-353 プリンター⁴⁾

3Cシリーズのプリンターではプリントの長辺方向に

紙送りをするのに対し、5インチの印画紙を使い短辺方向に紙送りをする事により効率化を図った5C353（1971年）で3,700枚/時に向上した。また、この5C353にはネガの露光が多少アンダーやオーバーでも、ある程度自動的に濃度補正できるシステムが採用された。

さらに5C354（1972年）では4,500枚/時までプリント能力が向上し、ペーパー装填部に暗袋を設置する事で完全明室タイプとなり操作性も向上した。

小西六は1970年に発売したさくらプリンターCRP-5NHで、プリント光源をフラッドランプからハロゲンランプに変更、これによりランプの寿命が大幅に伸びた。露光はRGB順次露光方式であったものの、測光系は真空光電管からフォトマルに変更した。富士フィルムも5C353H（1972年）で光源にハロゲンランプを、集光と拡散を兼ねたミラーボックスも採用した。

自動ロールプリンターと自動現像機の登場により、プリント露光も現像処理もロール状の印画紙のまま連続的に行えるようになり、ラボの生産性は飛躍的に向上した。この頃の輸入自由化に伴い増加した外国製との競合も相まって、手札サイズのプリント価格は、1953年の1枚¥120程度から1970年には¥55程度にまで価格が低下した。

1976年に富士フィルムから6,000枚/時のプリント能力を持つ、富士オートマチックプリンターFAP4000が発売された。これには最新型の自動ネガ濃度補正装置（スキャナー）が内蔵された。

3C350で採用されていたLATD方式のスキャナーは、ネガ画像全面の透過光を平均して測光して濃度や色の補正を行っている。例えばネガの全体濃度が薄いとプリント時の露光が控えられ、濃い場合には露光を増やして一定のプリント濃度を保つしくみである。しかし、主要被写体の人物等より周囲の濃度に左右されやすいため、顔が適度な色・濃度にならない場合もおおく、プリントの合格率は6~7割であった。

これに対しFAP4000で採用されたスキャナーは、画面を細かく分割（8×14点）して各スポットの濃度を測光、画像濃度分布と最適露光量の間の統計的性質に基づくアルゴリズムで演算して、コマ毎の露光量を決めることで、合格率が大幅にアップした。この導入により、主として海外の中規模ラボでプリントの無人化が可能となったが、日本国内ではプリント要求品質が厳しく、このスキャナーだけで完全無人化する事は出来なかった。



図 7.9 富士オートマチックプリンター-FAP4000⁴⁾

その後、スキャナーの高精度化が図られ、専用機の FCA3510 では 1 駒あたり 18 × 28 点 × 3 色のスポット濃度データを測光し、色・濃度補正量を演算する方式が開発された。これをさらに進化・小型化させたスキャナーが搭載された 15,000 枚/時のプリント能力を持つ FAP15K が 1984 年に同社から発売された。

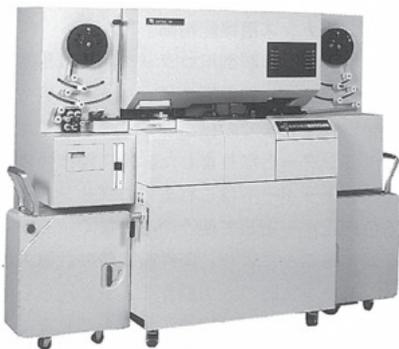


図 7.10 富士オートマチックプリンター-FAP15K⁴⁾

プリンターの高性能化と共に、ペーパー処理機も高速化が求められた。富士フィルムも 1978 年ころから自社系列ラボ用にカラーペーパー自動現像機の開発にのりだし、1980 年から 4 列搬送の FPRP400 シリーズを順次発売した。このシリーズはマイクロコンピューター搭載で自動制御（搬送・補充・温度・乾燥）の機能が搭載された。4m/分の FPRP404 から 12m/分の FPRP412 まで 4 種がラインアップされた。

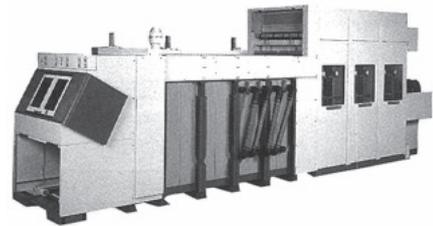


図 7.11 富士ペーパープロセッサ-FPRP412⁴⁾

大ラボ処理の場合の使用機器の例を図 7.12 に示した。まず顧客により写真店や取次所に持ち込まれた撮影済みのカラーネガは、ラボに運ばれ、ネガスプライサーで接合、ネガ現像される。その後ノッチャーでプリントする駒を印をつけたあと、プリンターにかけて印画紙にプリント、印画紙の現像後、ネガとプリントをそれぞれカットし袋詰めしたのち、逆経路で顧客に返却されるシステムである。このためラボの規模や用途に応じた処理能力を持つ各種のプリンターや、周辺機器（ネガスプライサー、ノッチャー、プリントカッター、再プリントシステム機器）などのトータルラボシステムが開発された。

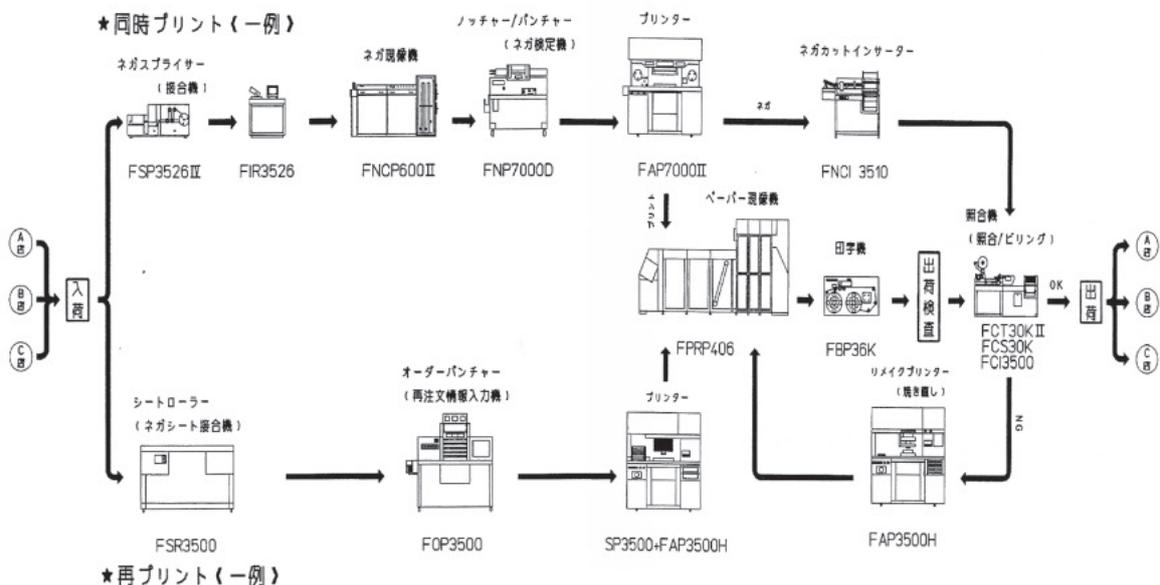


図 7.12 大ラボシステム：同時プリント / 再プリントで使用される機器の例⁴⁾

7.2.3 ミニラボの台頭と普及²⁾

大ラボは大量処理に適しているが、配送やラボ内滞留時間があり早くプリントを見たいという需要には十分に答えられていなかった。さらに短時間化を達成するために、サテライトラボと呼ばれる小規模ラボを作り集配距離を減少する、集配回数を増やす、夜間処理するなどの努力がなされた。これらの努力により、1975年にはネガ受付からプリント返却まで2日間であったが、1985年には朝受け付け分が夕方受け取れる6時間クイックサービスが主流になった。

しかし集配方式ではこれ以上の時間短縮は困難であり、ネガを受け付けたその場で現像・プリントが出来る、いわゆる「ワンストップ処理」が究極の目標とされた。従来の大ラボ用機器ではプリンターと現像機が分かれているが、小型のプリンターと小型現像機合体させた「ミニラボ」の開発によりこれが達成された。

図 7.13 にミニラボの構造の一例を示す。左半分がプリンター部で、右側が現像機部分である。ペーパーマガジンから送り込まれたロール状の印画紙は、ペーパーデッキ部でカラーネガを通して露光される。露光条件は、ネガからの透過光をスキャナーで読み取り、どのようなシーンかを自動判別し決定される。露光後、リザーバー部を経て現像機に送り込まれる。現像処理後乾燥され、カッターで1枚ずつに裁断され、1件の顧客ごとに仕分け（ソート）される。従来の大ラボ機器システム（図 7.12）では、（ネガスキャナー）、プリンター、ペーパー現像機（プロセッサ）、カッターソーターといった機器が一体化した形になっている。

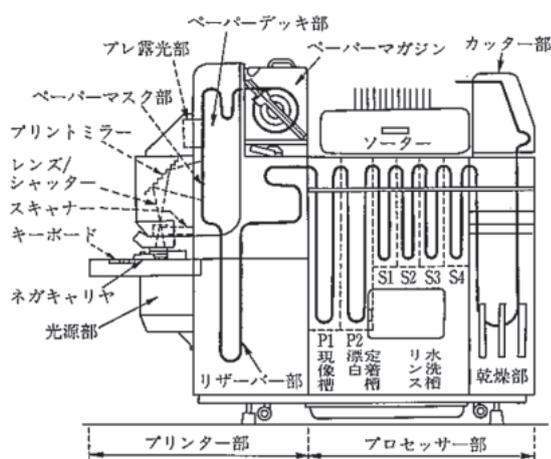


図 7.13 ミニラボの構造（富士ミニラボチャンピオン 23 の例⁶⁾

(1) ミニラボの発売と各社の参入

ラボ機器専門メーカーのノーリツ鋼機株式会社は、小規模～大規模ラボ向けにネガ・ペーパー現像機を中

心に製造販売していたが、オイルショックを機に感光材料メーカーが、系列ラボ用機器の自社開発製造に乗り出したため、売り上げが低迷し始めた。そこで迅速処理の需要を見越して、1970年代半ばに店頭でフィルム現像からプリント作成まで出来るシステムの開発を開始した。

開発に取り組んだきっかけは、日本放送協会（NHK）から依頼で開発したテロPPER（テレビに文字や写真の静止画像を出す装置）であった。この開発を通じて、サービスサイズのプリントを露光後自動で現像機に送り、現像処理後1か所に集積するというミニラボの基礎技術が確立された。

ノーリツ鋼機は1976年に、「フィルム現像からプリント仕上がりまで40分」をうたい文句にした、世界初のミニラボ QSS-1 型を発売した。小型のフィルム自動現像機と、プリンターとペーパー自動現像機を接続したプリンタープロセッサから構成されていた。



図 7.14 世界初のミニラボシステム：ノーリツ QSS-1 型機のカタログ⁵⁾

QSS-1 (Quick Service System) は、一台 2,000 万円と高価であったが、二百数十台が国内で販売され、「一時間仕上げ」はラボ業界に大きな衝撃を与えた。

一方、感光材料メーカーの系列ラボは力が強く、大ラボと競合関係になるミニラボの開発に消極的であった。富士フィルムはノーリツが世界初のミニラボを上市した1976年に、既存の5C353プリンターとシートタイプの現像機PSP1260、それをつなぐシートローダーFSL1260を結合したミニラボシステムを開発、一部では発表も行った。しかし、国内系列ラボ重視の立場から、ミニラボに力を入れるのは得策ではないと

の判断で商品化は見送られた。

一方、ノーリツ鋼機はQSS-1に改良を加えたQSS-2型を1979年にアメリカPMAショーで発表した。フィルム搬送にショートリーダー方式を、ペーパー搬送方式をシートからロールに変更、QSS-1型では他社品OEMであったプリンターもコンピューター搭載の自社開発に変更した。価格も1台1,500万円と殆ど原価に近い根付けであった。

海外ではノーリツ鋼機の知名度は高くなかったため、当初販売に苦労したが、写真店に店頭設置し「One Hour Photo」の看板を掲げることで知名度が徐々に上がり、翌1980年のPMAショーでは一気に200台余りの受注を受けるまでになった。ミニラボは、国土が広大で集配が難しい米国^{*}や、大ラボ網が未発達のアジア諸国などには最適のシステムであり好評を博した。

^{*} 米国の大ラボは、大都市近郊では集配、地方からはメールオーダーという郵送での現像処理受付が多かった。

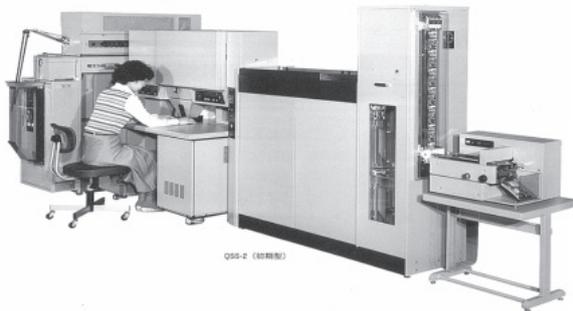


図 7.15 ノーリツ QSS-2 型機⁵⁾

このようにノーリツのミニラボは市場で急激に普及していったため、感光材料メーカーも対応せざるを得なくなり、従来の小規模ラボ向けの機器から小型ネガ現像機と小型プリンタープロセッサの組み合わせシステムを開発した。富士フィルムの最初の本格的なミニラボシステムは、ミニラボ 30 という名称で1980年になりようやく海外発表された。その後、次第に国内でもミニラボ化の流れが強くなり、国内での販売も少しずつ開始した。このミニラボ 30 (図 7.16) はネガ 3 サイズ (135/126/110) が処理可能、82.5~127mm までのペーパーのプリント・処理が可能、プリント仕上がりまでの世界最速の 30 分という特長があった。



図 7.16 富士フィルム最初のミニラボ ミニラボ 30 (左はネガ現像機)⁴⁾

伸長するミニラボ市場への対応のため、ミニラボ 30 の発売後、能力アップとコストダウンの研究が進められた。プリント枚数をミニラボ 30 の E サイズ 1,000 枚/時から 1,230 枚/時に向上させたミニラボチャンピオン 27F (図 7.17) を、1984 年のフォトキナ (ドイツ・ケルンで 2 年に 1 度行われる世界最大の写真機器展示会) で発表した。チャンピオン 27F では色補正用 CC フィルターによる調光露光方式 (白色光 + CC フィルターで予め調整した光で露光する方式) をミニラボとして初めて採用、モノクロではあったがネガスキャナーも世界で初めて搭載された。これにより大ラボと違って、熟練していないオペレーターが扱うミニラボでもネガの検定補正が楽に行えるようになった。

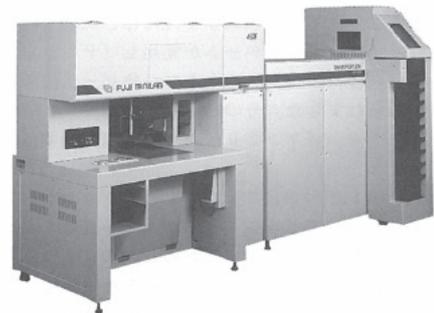


図 7.17 世界初のネガスキャナー搭載ミニラボ チャンピオン 27F⁴⁾

(2) 日本のメーカーによる独自システムの開発

チャンピオン 27F は、1日のフィルム受付件数が 50~100 件の自家処理店が対象であったが、写真店の大半は 1日 20~30 件の受付件数であったため、より小規模店向けのミニラボの開発が必要となった。チャンピオン 27F に対し、販売価格低下のためのコストダウン、機器サイズ小型化、処理スピード向上、操作性簡易化を目標に開発されたのがチャンピオン 23S (図 7.18、1986 年発売) であった。これでは、①処理処方 (CP-25Q) と機器設計で処理時間を大幅短縮 (液中時間 8 分→3 分 40

秒、乾燥を含め約10分→4分半)、②カラスキャナー (ACCS=Advanced Computerized Color Scanner) の搭載による性能アップ、③オンライン簡易濃度計によるプリンターの管理、④段ボールマガジンによるペーパーの明室装填など、数々の新技術が盛り込まれていた。その後、プリンタープロセッサの能力を向上させたチャンピオン23M/M II/L IIが開発された。これらのミニラボの導入により、一気に市場のミニラボ化が加速した。



図 7.18 カラスキャナー搭載小型ミニラボ チャンピオン23S⁴⁾

ノーリツ鋼機は1976年のQSS-1型、1979年のQSS-2型に続き、1980年には1,800枚/時の処理能力を持つQSS-3型、1981年にサービスサイズとキャビネの両方がプリントできるQSS-5型(501、図7.19)を、翌1982年にはズームレンズ搭載のQSS-6型(601)を矢継早に発売した。さらに1984年にはカラスキャナー搭載のQSS-701Vを発売した。1979年にPMAショーでミニラボを海外発表してから、わずか5年間で92カ国に5,000台と世界中に納入された。この年に輸出比率も50%を超えた。

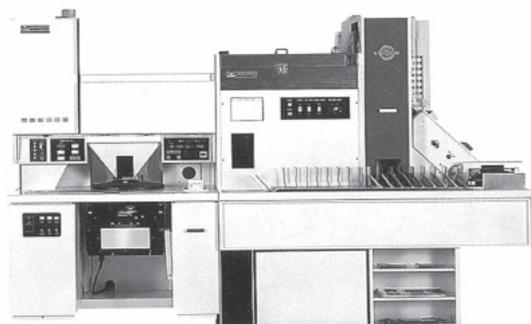


図 7.19 ノーリツ QSS-501⁵⁾

1984年、コニカは世界で初めて配管不要の「無水洗処理」を搭載した、サクラナイスプリントシステムを発表・導入した(図7.20)。それまでのミニラボシ

ステムでは、大ラボ機器同様に給排水配管と温水供給用のボイラーが必要であった。現像処理の水洗工程では、前の処理浴からペーパーに付着して持ち込まれる漂白定着液成分を十分な量の水で洗い流すのが目的であったが、無水洗処理では水洗の代わりにスーパースタビライザーが用いられた。

コニカは水洗のメカニズムを研究し、プリントの膜面pHを弱酸性に保ち、画像の安定性を確保するため、漂白定着液の定着剤をチオ硫酸アンモニウム変更、最終安定浴にもアンモニウム塩を導入した。また水洗工程の短縮で白地が黄ばむイエローステインの増加を防ぐため、漂白定着液の漂白剤成分の洗い出し促進剤を導入した。さらに防カビ剤の添加により、プリントのカビ発生と安定浴へのバクテリア繁殖防止を図った。ミニラボ機器の構造も水洗部分を向流洗浄方式^{*}にし、洗い出し効率の向上が図られた。

^{*}：水洗を何段かに分割し、後段側から少量の新鮮な薬液を供給、順次前の層にオーバーフローさせることにより最終的に感光材料中の前浴成分を洗い流す方式



図 7.20 無水洗処理搭載のコニカナイスプリントシステム

コニカが導入した無水洗処理は、配管が不要になっただけでなく、廃液量も減少させることが出来たので、各社が配管不要のシステムを追従して開発・市場導入した(富士フイルム チャンピオン23Sなど)。これにより、設置場所の制約が少なくなり、ミニラボの普及が進むきっかけとなった。

ノーリツ鋼機も1984年に無水洗処理のQSS-801を市場導入した。

富士フイルムも無水洗処理を検討するに当たって、当初薬剤使用も検討したが、水に含まれるCaやMg等がバクテリアの栄養源になっている事に着目し、イオン交換樹脂を使用して作った脱イオン水を薬剤代わりに用いるFRSS(Fuji Rinse Saving System)を、

1986年に導入したミニラボチャンピオン23S(前述)に適用した。さらに1989年には現像機水洗部分にRO膜(逆浸透膜)を用いたリンス液のろ過再使用システムを開発・導入し、リンス廃液量の半減を達成した。

配管不要のミニラボシステムが開発されたが、感光材料処理によって消費された成分の補充は従来と同じ濃縮液を用いる方式であった。このため濃縮液を混合希釈する調液作業が必要であり、コピー機などと異なりドライ感が欠如していた。機器・処理剤の両方(+感光材料)を開発できる感光材料メーカーはその強みを活かして液体を意識させないシステムの開発を行った。

コニカは1994年に発表したエコジェット(ECOJET)システム(図7.21)で、世界で初めて現像処理剤を錠剤化し、調液作業を不要とした。一定面積を処理すると、水と補充用の錠剤がカートリッジから自動的に供給されるため、補充液の残量を意識する必要がなくなり、廃液量の半減も達成することができた。

また、従来少量処理では補充液の劣化が問題となったが、錠剤は処理浴槽の中に直接供給されるためこの問題も気にする必要がなくなった。さらにカートリッジのリユースシステムも取り入れることにより廃棄物量の大幅減少も達成した。



図7.21 錠剤ケミカル使用のコニカナイスプリントシステムECOJETと錠剤カートリッジ⁷⁾

富士フイルムは液剤を使用しながらも、段ボールカートリッジの入れ替えだけで調液不要の「シンプルイト(NCシステム)」(図7.22)を1999年に導入した。

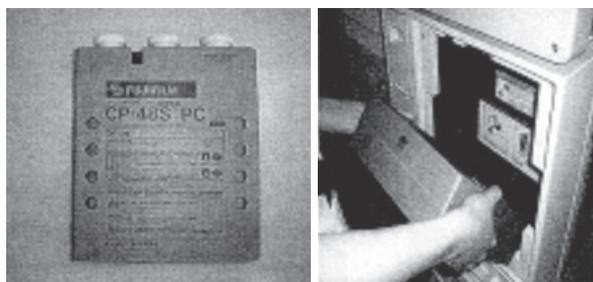


図7.22 シンプルイトのカートリッジ式補充液とミニラボへの装填方法⁸⁾

6.4.1 および7.1で述べたように、コダックにより処理の迅速化や環境負荷低減を目的とした、塩化銀(AgCl)ペーパーとRA-4処理が、1986年に市場導入された。大ラボの現像機は従来の塩臭化銀(AgBrCl)のEP-2に合わせた設計であり、処理液・処理時間が異なるためカラーペーパーの切り替えは簡単には出来なかった。

ミニラボはその機器単独でプリントと現像が行えるため、塩化銀専用ミニラボを開発することで市場切り替えが始まった。富士フイルムでは1988年に塩化銀用に現像機部分を改良したミニラボ、「チャンピオンFA140」を発売した。

これまでのミニラボは1日の受付件数20~30件以上の店舗が対象であったが、1980年代後半の国内市場には、1日20件以下の取扱量の小規模店舗が1万~2万店あると言われていた。この層をターゲットとして、設置面積が小さく使いやすい安価なミニラボの開発が行われ、1988年「チャンピオンFA120」が発売された(図7.23)。光源部・乾燥部・ソーター部を本体上部におき、リザーバーを無くすなどの専用設計を行ったプリンタープロセッサと、処理剤の開発により小型化に成功、ネガ現像機とプリンタープロセッサを合わせた設置面積はチャンピオン23Sの1.7m²から1.1m²になった。その大きさから「ミニラボコンパクト」の愛称で呼ばれた。

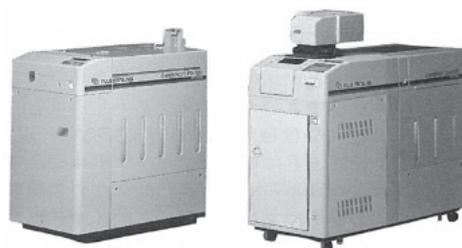


図7.23 小規模店舗向けミニラボ チャンピオンFA120⁴⁾

このミニラボのコンパクト化は各社開発に乗り出し、ノーリツ鋼機は同設置面積（1.1m²）のミニラボ QSS-1401 を 1989 年に、更にネガ現像とプリンタープロセッサを、1 台のボディーに収めたオールインワンタイプの QSS-1801（MICRO）を 1991 年に導入した（図 7.24）。これはフィルムをセットするだけで、フィルム現像からプリントまでフルオートで処理が出来る、コピー機感覚のミニラボであった。

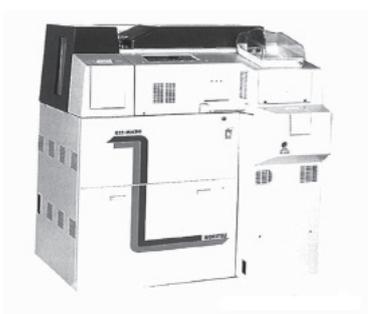


図 7.24 オールインワンタイプミニラボ ノーリツ QSS-1801⁵⁾

(3) アナログからデジタルミニラボへの転換

本格的なデジタルカメラ時代を迎えつつあった 1996 年、富士フィルムは世界初のデジタル露光ミニラボシステム、「フロンティア」（図 7.25）を発売した。デジタル化を実現するためには、高速のデジタル画像処理技術（ソフト & ハード）、高速 CPU、大量の画像データ記憶メモリを、低価格で実現する必要があったが、1995 年頃にはこれらの技術は実用範囲内に入ってきていた。

しかし、高分解能でムラのない写真品質の画質を実現するための光源は依然、最後のそして最大の課題であった。当時、候補としては①レーザー、②シャッターアレー（PLZT=透光性圧電セラミックス、液晶等）、③LEDアレー、④FOT（=Fiber Optics Transciever）、⑤蛍光表示アレー等があったが、ムラの無い高分解能の画像を得るにはレーザーが最適であった。

しかし、カラー印画紙の分光感度をフロンティア用に変えることはできないため、カラー印画紙の分光感度に合った 3 色のレーザーが必要になる。ミニラボに搭載する為には、寿命、安定性、大きさ、メンテナンスなどを考慮すると固体レーザーが必要であるが、当時、緑、青の半導体レーザー（Laser Diode：以下 LD）は存在しなかった。富士は独自に SHG（Second Harmonic Generation：第二次高調波）と LD を組み合わせた緑、青の固体 SHG レーザーの開発に成功、これをフロンティアに搭載することでこの問題を解決した¹⁰⁾。

また、フロンティアでは 1 画素あたり 10⁷ 秒オー

ダーの短時間で、アナログ露光の 10⁵~10⁶ 倍の超高照度のレーザー光でカラー印画紙に露光される。このためフロンティア用のカラー印画紙では、高照度相反則不規により黒濃度が十分乗らないという問題が起り、デジタル露光に高照度相反則特性の優れたカラー印画紙を開発することにより、この問題を解決した（6.4.1 参照）。

ミニラボのデジタル化は、続くデジタルカメラ（デジタル入力）時代に備えるものであったが、それ以外にアナログでは実現できなかった、ネガの粒状性低減（ハイパーシャープネス）、自動覆い焼き（ハイパートーン）、ネガの自動ごみ & 傷消し、「写ルンです」のレンズ自動補正（歪曲、シャープネス）など様々な点を画像処理することで解決した。各種の画像処理の詳細技術については、本報告の範疇を超えるために割愛する。

フロンティアの入出力は、カラーネガを入力部の CCD スキャナで読み取り、画像メモリに転送した後、種々の画像処理を行い、3 色のレーザーの出力に変換して、ポリゴンミラー、fθ レンズを通してカラー印画紙に露光する仕組みであった（図 7.26）。ミニラボの構造（図 7.27）は、従来のアナログ露光ミニラボと大きくは違わなかったが、レーザー露光ユニットには振動防止の工夫がされていた。



図 7.25 世界初のデジタルミニラボ「フロンティア」⁹⁾
（左はネガスキャナ、右がプリンタープロセッサ）

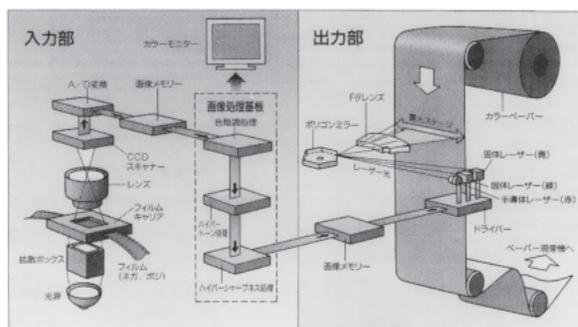


図 7.26 フロンティアの入力部と出力部⁹⁾

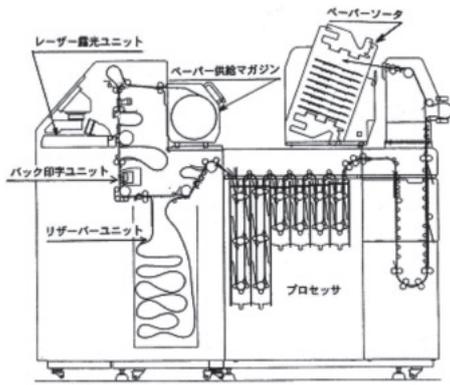


図 7.27 フロンティアの構造⁹⁾

初代フロンティアは百台余りの製造にとどまったが、1988年に普及型のフロンティア 350/370を後継機として発売したことで、デジタルミニラボの普及に弾みがついた。

コニカは1998年2月にフルデジタルミニラボ QD-21を発売した。QD-21では高速のフィルムスキャナーが使われ、プリント露光にはLEDアレイプリントヘッド（R光）と真空蛍光（VFPH）アレイプリントヘッド（G/B光）が用いられた⁸⁾。また、現像処理では攪拌効率の向上と温度アップによる現像の迅速化、安定化浴には垂直多段カスケード方式VMCT（Vertical Multi Cascade Tray-washing）を導入し、機器のコンパクト化とHQAケミカルにより、カラーペーパー処理1分19秒という超短時間処理を達成した⁹⁾。

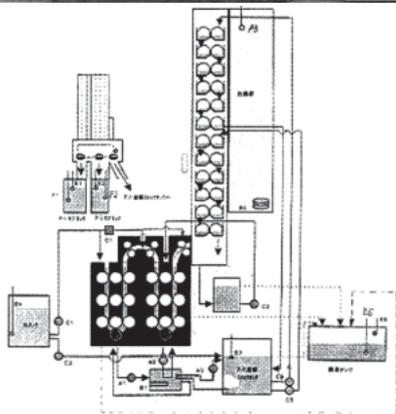
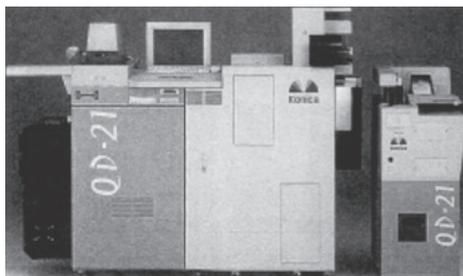


図 7.28 コニカデジタルミニラボ QD-21 と VMCT 搭載の現像機部分の構造¹¹⁾

ノーリツ鋼機も1996年からCRTを使用した、デジタル露光可能なミニラボ QSS23HRT を発売していたが、1999年6月にMLVA露光方式を使用したフルデジタルミニラボ QSS-2701Digital を導入した。

富士フィルムは2002年に、スキャナーとプリンタープロセッサを一体化した小型フルデジタルミニラボ、フロンティア 330 を発売した。これには自動傷消しなどの画像処理機能が盛り込まれた。さらに2004年に発売したフロンティア 340では、現像処理機の水洗（リンス）部分に液中ブレード方式を導入し、CP-49E 処理剤と共に処理の迅速化を図った。

従来のミニラボでは、一つのタンクから次のタンクへのカラー印画紙の搬送は、タンク間の上部に設けられたクロスオーバーラックと呼ばれるローラーで空中方向転換され、次のタンクに送り込まれるようになっている（図 7-28 左）。このため、カラー印画紙現像機の処理タンクは、感光材料の出入りのための開口部があり、浮蓋等の方法で極力面積が少なくなるように設計されてはいるが、処理液が空気に触れる構造になっている。処理量が少ないミニラボの場合には、処理液のタンク内での平均滞留時間が長くなるため空気酸化により劣化しやすい。特に感光材料により前浴の成分が持ち込まれただけで酸化防止成分の殆どないリンス液は酸化しやすく、補充量を削減するとより滞留時間が増えるため、補充量削減のネックとなっていた。フロンティア 340では酸化しやすいリンス部分のカラーペーパー搬送を、空中に出さずに行う液中ブレード方式を新規に開発・採用した。このブレードは前浴成分をスクイズして除去すると同時に、タンク間で液が混じらないようにする役割を担っている。

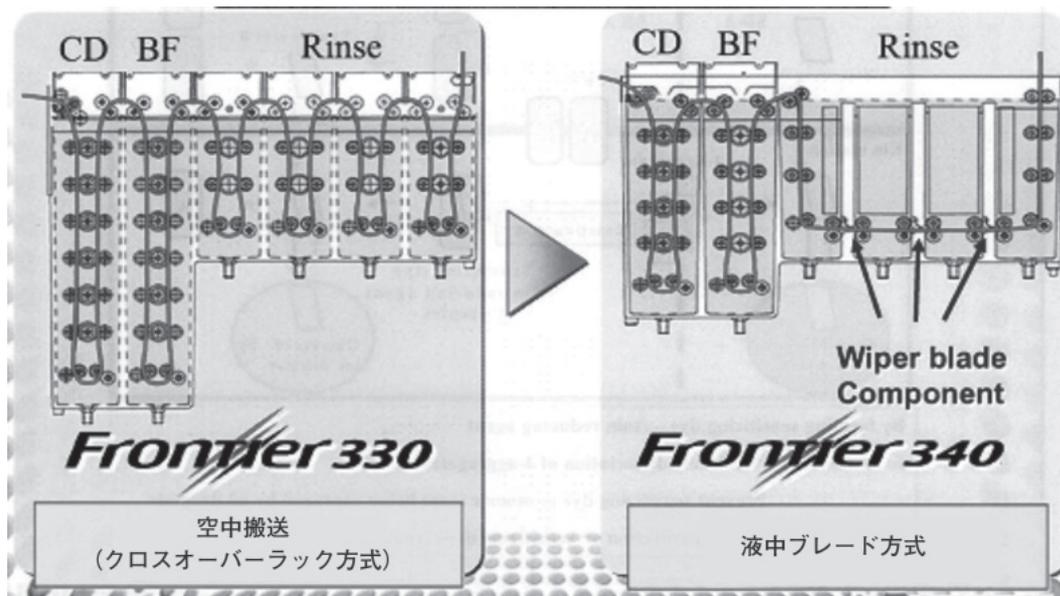


図 7.29 従来のクロスオーバーラック方式 (左) と液中ブレード方式 (右) ¹²⁾

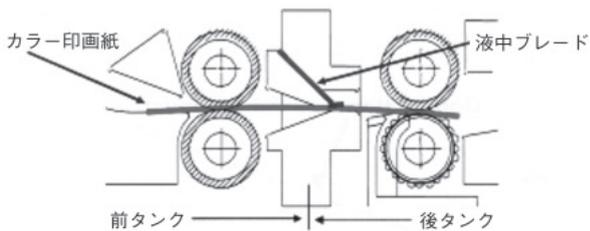


図 7.30 フロンティア340で導入された液中ブレードの構造¹²⁾

(4) ミニラボ設置の推移

1976年のノーリツ銅機により発売されたミニラボは、各社の参入が盛んになって1980年代中ごろから急激に

普及し、1990年代半ばには国内導入数が毎年4,000台前後に上った(図7.31)。この時点でミニラボ化率(カラー印画紙の総処理に占めるミニラボ処理の割合)は70%に達し、国内のミニラボ店頭設置数は最盛期の2000年には27,000軒を数えた。その後、デジタルカメラの普及、インクジェットプリンターによる家庭プリント化などによりプリント需要が減少したため、ミニラボ設置数も減少に向かった。各社のミニラボがデジタル化された2000年台前半からは、アナログ機からデジタル機への置き換え需要が中心となり、設置店舗数も減少、2012年には約10,000軒にまで減少した(図7.32)。

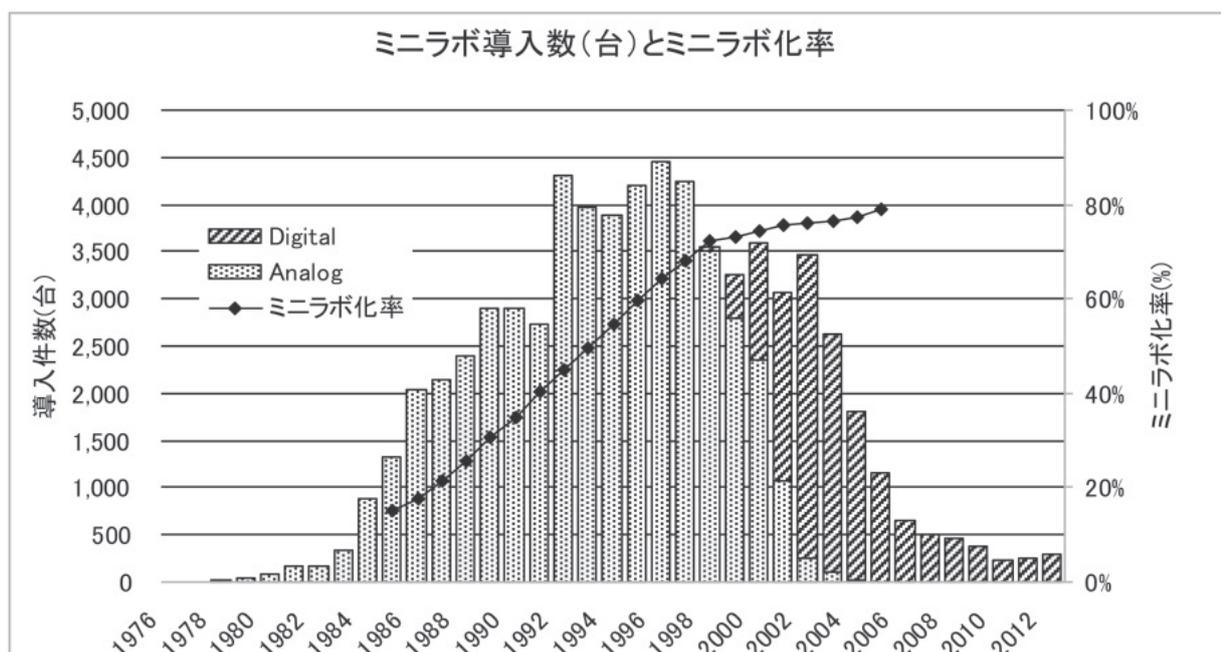


図 7.31 ミニラボ機器導入数とミニラボ化率^{※)}の推移 ¹²⁾ ※) ミニラボ化率 = カラー印画紙の内、ミニラボで処理された割合

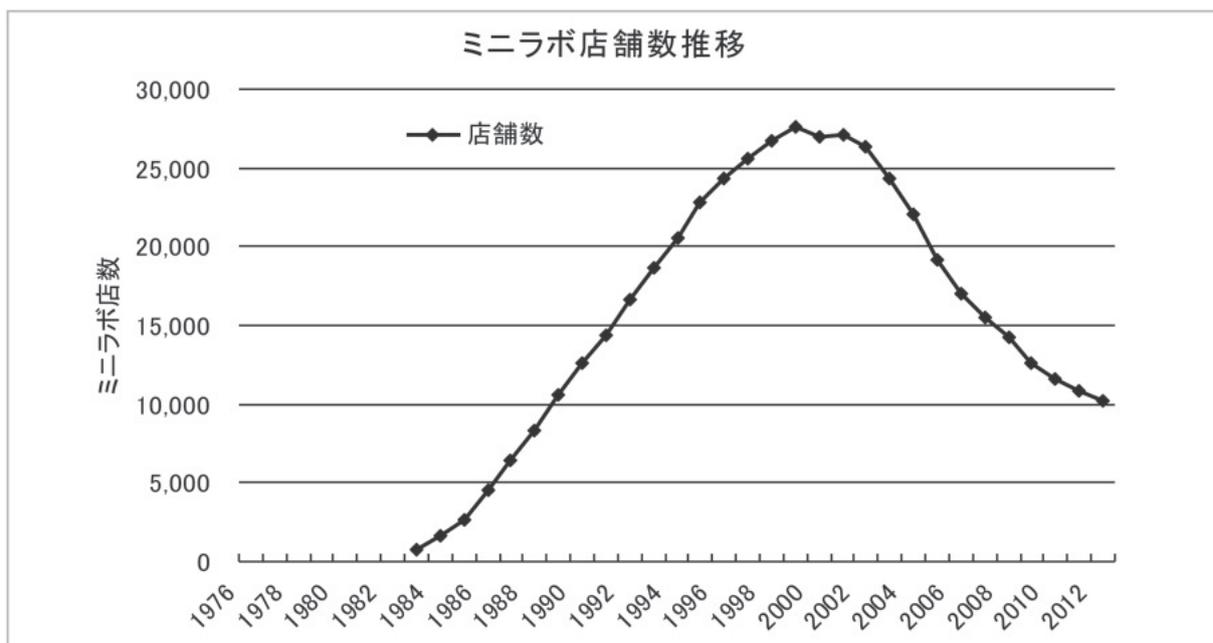


図 7.32 国内ミニラボ設置店舗数の推移

引用文献

- 1) 大石恭史：「カラー銀塩感光材料の技術革新史 第2部 発色現象（その1）発色現象の発明と多層カラー感材の出現」、日本写真学会誌 71（3）、198（2008）
- 2) 「カラーラボの歩み」、全日本カラーラボ協会連合会（2002）
- 3) 矢野哲夫：「写真処理 その理論と実際」、93、共立出版（1982）
- 4) 「ラボ機器 25年史」、富士写真フイルム（1993）
- 5) 「ノーリツ鋼機のあゆみ 創立43周年記念誌」、ノーリツ鋼機（1993）
- 6) 「改訂 写真工学の基礎 - 銀塩写真編 -」日本写真学会編、388、コロナ社（1998）
- 7) 小星重治：「コニカ ECOJET システムの開発」、コニカテクニカルレポート、Vol.8（1995）
- 8) 関裕之・藤田佳弘・内山仁由・田中克彦：「フジカラーシンプルイットケミカルシステム（NCシステム）の開発」、富士フイルム研究報告、No.46、19-23（2001）
- 9) 大谷薫明・梅本眞・松本正行：「デジタルラボシステム Frontier および Frontier システム用感材の開発」、富士フイルム研究報告、No.42、1-8（1997）
- 10) 私信：鈴木賢治氏より 2013年11月5日聞き取り調査
- 11) 栗本哲也・今村潤一：「デジタルミニラボ QD-21の開発」、コニカテクニカルレポート、Vol.12（1999）
- 12) 茂木文雄・田中克彦・高梨照生・山本尚・小長谷達也・吉田和昭・鈴木眞・中井泰史：「小型迅速デジタルミニラボ“Frontier340E”の開発」、富士フイルム研究報告、No.49、19-25（2004）

8 | その他の銀塩カラープリント材料

この技術系統化調査で取り扱ってきたのは、一般アマチュア用フィルムからのプリント用カラー印画紙である。ネガ・ポジ方式の銀塩カラー感光材料は、これ以外にも種々の用途に合わせた多くの種類が開発され、市場に提供されてきた。例えば映画上映用のフィルムもその一つであるが、この章ではカラー印画紙の技術を直接応用しているプリント材料の概要のみ簡単に紹介する。

8.1 プロ用カラー印画紙

プロ用のカラー印画紙には、写真館で撮影した写真のプリントに使われるポートレート用とポスターなどの展示物に使われるコマースシャル用がある。

8.1.1 ポートレート用印画紙

ポートレート用カラー印画紙は、営業写真館向けに設計されたカラーネガ¹⁾からのプリント作成用に開発されたものである。七五三・成人式・結婚式など営業写真館で撮影されたネガは、一般アマチュア用と異なり専門の営業写真ラボに送られ現像される。現像後のフィルムは一度写真館に返送され、プリントするフィルムの選択とレタッチ（ネガに鉛筆などで修正を加える事）がされた後、再度ラボに送られプリントが作成される。

ラボでは熟練した技術者が写真館の好み（濃度や色調）に合わせプリントを作成する。ラボではアマチュア向けと異なり大量処理する必要は無いが大型（六切り・四切りなど）なので、これに合わせたラボ機器（広幅ロールプリンターや引伸ばし機、シートタイプ現像機）が用いられる。

感光材料の基本構造はアマチュア用と同じであるが、アナログ露光の場合の露光時間はアマチュア用の場合は10~100msecであるのに対し、大伸ばしされるポートレート用は100msec~十数secであり、この領域で最適階調になる様に、低照度相反則特性に優れた乳剤設計がなされていた。階調は全体にやや軟調であるが、高濃度域は十分な濃度を持ち、低濃度域は肌の表現に使用されるので軟調に設計されていた。しかし1990年代後半からデジタルプリンターが普及し始め、アナログ・デジタル両用になると10⁶sec前後~十数secの広い露光適性のある乳剤設計が必要になった²⁾。

8.1.2 コマースシャル用印画紙

コマースシャル用カラー印画紙は、宣伝用ポスターなどの展示物や建築写真のプリントなどの用途に使用される。

駅などの街頭に展示される広告物は、数量が多い時には印刷が、小部数の場合は写真プリントの方が安価である。インクジェットが普及する前は広く使用されていた。コマースシャル専門のラボでは、別途作成したロゴやコピー（宣伝文）等の文字のリスフィルムと、写真などの画像をコマースシャル用の印画紙に露光して広告物を作成していた。画像もプロコマースシャルの業界ではリバーサルフィルムで撮影するのが通常で、インターネガフィルムを作成してカラーペーパーにプリントしていた。デジタルプリンターが普及してからはリスフィルムを作成する必要がなくなり、コンピューター上で作成した文字+画像を直接レーザープリンターなどで露光する方式に変わった。

コマースシャル用の感光材料には、硬調で高い最高濃度と優れた白地、デジタルからアナログ露光までの露光領域（10⁶sec前後~100sec）に適した性能が求められた。

コマースシャル用では、紙だけではなくPET（ポリエチレンテレフタレート）の支持体を用いた平滑性の高い印画紙も作られ、主に展示会の作品制作などに用いられている。

8.2 ディスプレイ用感光材料

コマースシャル用途であるが、後ろから蛍光灯による照明を行って展示する透過型の感光材料である。使用される支持体は2種類で、白色顔料を混練したPETを用いるタイプと、透明PETを支持体に用いる物がある。後者の場合は展示時にディフューザーと呼ばれる乳白色のシートを裏面側に配置する。前者の場合、支持体もディフューザーも後ろの蛍光灯の光を拡散する役割をはたす。小さい物ではファストフード店のメニューから、地下街のコマースシャル、大きい物では空港の数十mの長さのディスプレイに用いられている。

この感光材料には基本的にはコマースシャル用印画紙と同じ性能が求められるが、透過観察されるのでより高い最高濃度が必要とされる。

引用文献

- 1) 「カラーネガフィルムの技術系統化調査」、久米裕二、技術の系統化調査報告、17、324/330 など、国立科学博物館（2012）
- 2) 三好正信・村上修二：「世界に先駆けたデジタル・アナログ両用カラー感材の実現」、コニカテクニカルレポート、12、152（1999）

9 | カラー印画紙に関連した出来事

9.1 ポストカード

日本では年賀状を送る習慣があるが、年賀状と写真を組み合わせた写真年賀状は、1975年に東洋現像所と神奈川フジカラーにより最初の試みが行われた。初期には通常のカラー印画紙の裏面に、マット剤からなる筆記層を塗布することで宛名書きを可能にしていた。しかし、この筆記層付与によっても、筆記具を選ぶ必要があるなどの問題が起こっていた。これを解決する策として、写真の裏面に官製（もしくは私製）年賀はがきを貼りつけたものをはがきとして流通させることが、1986年に当時の郵政省と富士フィルムとの間でまとまった。ただしはがきには重量制限があるため、カラー印画紙は100 μ m程度の薄手の支持体（通常220 μ m）に塗布したポストカード専用カラー印画紙を開発・製造した。

感光材料製造各社もこれと同様にポストカード専用カラー印画紙と、多様な種類の年賀状テンプレートを揃え、写真年賀状キャンペーンが展開された。ラボ機

器の面でも短期間に集中する年賀状作成に対応するために、アナログ露光では専用の文字入れ装置のついたプリンターが開発され、別に作成したりスフィルムからの文字露光と写真の露光を効率的に行えるようになった（デジタル露光になってからはリスフィルムが不要となった）。またプリントと年賀状を張り合わせる機器や、その後四辺をカットする機器などが開発された。ポストカードは年賀状シーズンに集中するため、機器の通年稼働などの観点から、結婚通知や暑中見舞いなどのキャンペーンを行ったが、年賀状以外への波及は少なかった。

図9.1に示すように、ポストカードは1999年には年賀状中心に4億枚近くまで売り上げが伸び、年賀状総数に占める比率も9%まで上昇した。しかし、パソコンの普及と共にインクジェットプリンターにより、家庭で年賀状を手軽に作成できるようになった事、さらには若年層を中心に年賀メールで済ませる習慣が広まり、需要は次第に減少している。2012年時点では最盛期の約25%の約1億枚程度になり、年賀状に占める比率も2%程度で推移している。

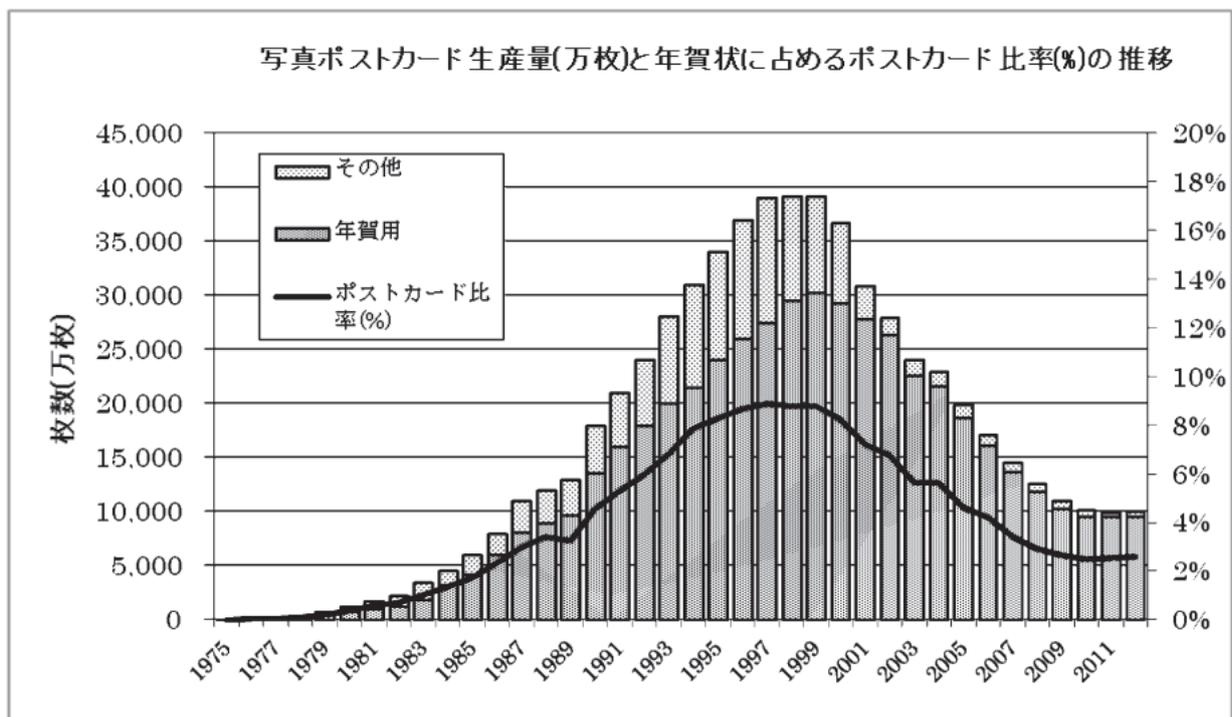


図 9.1 写真ポストカード生産量と年賀状に占める比率の推移

9.2 コダックによる二つの提訴

イーストマン・コダック社は1993年2月、日本製のカラー印画紙がアンチダンピング法に違反しているとして米商務省に提訴し、ダンピングの仮認定がされた。コダックは1980年代後半から、創業当時の経営方法（競争を無理やり買収する等の強硬手段）で独立系ラボの囲い込み政策を進めていた。これは当時日本の感材メーカーが米国のラボ業界に進出を始めたのも背景と思われる。日本のメーカーに買収されたラボは日本製のカラー印画紙を使用するため、コダックの印画紙の販売量が減少するからである。一方、アメリカ国内ではコダックの動きに反対するラボオーナーが、日本の感材メーカーにラボを売却する動きもあった。この提訴が正式認定されると、原材料も含め米国製以外のカラー印画紙の米国内での販売には多額の関税がかけられ、自社系ラボといえども日本製カラー印画紙の使用が事実上困難となる。

コニカは1989年からノースカロライナ州の工場でカラー印画紙の生産を行っていたが、富士フィルムはこの時点で米国でのカラー印画紙の製造を行っていなかった。このため正式認定後はアンチダンピング対象ではない欧州の他社製品を輸入して、自社ラボに供給せざるを得ないということまで追い込まれた。そこで急遽1994年2月にサウスカロライナ州にあった印刷用の刷版製造工場敷地内に、カラー印画紙の工場を新設する事を決定、わずか2年という短期間でゼロから工場を完成させ、1996年4月に製造を開始するにいたった。この工場生産したカラーペーパーの販売先として、新たに米国最大のスーパーマーケットチェーンウォールマート(WAL★MART)を獲得し、米国でのシェアを伸ばすことになったのは皮肉である。

更に1995年5月にコダックは、日本の写真フィルム・印画紙の市場が閉鎖的であるとして、米通商代表部(USTR)に通商法301条の適用を求めて提訴を行った。コダックフィルムが世界市場の41%ものシェアを占めているにもかかわらず、日本国内では10%にすぎないのは日本の排他的な商慣行が原因であるというものであった。USTRは日本に協議を申し入れたが、日本政府は301条による協議は「一方的措置」につながりWTO(世界貿易機構)上問題があるので、同上下での二国間協議には応じられない。また、コダックの提起した問題は、日本の独占禁止法上の問題なので、日本の公正取引委員会に訴える事が適切として取り合わなかった。このため米国は1996

年6月にWTOに提訴した。この提訴に対し、富士フィルムでは綿密な調査に基づく1000ページにもなる「歴史の改竄」のタイトルの反論資料を発表した。反論は文書のみならず、急遽開設したインターネットのホームページにも掲載したため広く知れ渡り、日本人はこのような反論は得意でないと思われるだけに、大きな話題を呼んだ。WTOに設置されたパネル(紛争処理小委員会)による調査の結果、アメリカ側の主張は認められず、1998年4月に上告を断念した。

9.3 東日本大震災(2011.3.11)に伴う津波により被災した写真の救済¹⁾

2011年3月11日に発生した東日本大震災で、青森・岩手・宮城・福島各県の沿岸部は大規模津波による甚大な被害を受けた。津波で流された家屋・家財道具のなかに多数の写真やアルバムが含まれていた。写真はお宮参り・七五三・成人式・結婚式など人生の節目となる大きな記念日や、運動会・遊園地など日常のイベントの記録であり、持ち主にとってはかけがえない「思い出」である。被災地で見つかったアルバムは価値のあるものとして各自治体が保管し持ち主を探すように、政府のガイドラインが出された。これによりアルバムは収集されたが、プリントされずにパソコンのHDDやCD、USBメモリーに保管された画像データは殆ど回収されなかった。

被災地からの声に基づき、3月24日富士フィルムのウェブサイトに「水を被った時の対処法」が掲載されたが、津波の場合は泥や重油の混じった海水に汚染されており、現実に即した対処方法が必要であった。社内での泥海水による再現実験結果に基づき、洗浄乾燥方法を確立しウェブで公開するとともに、洗浄作業に使う道具を集めた救済キット等を準備し、4月26日以降被災地でボランティアに情報提供と洗浄作業の指導を始めた。

写真のプリントはゼラチン膜であるため、濡れたままだと海水中の細菌によってゼラチンの架橋が切れ、乳剤層が支持体から脱落してしまうため、取り扱いには細心の注意が必要であった。幸いアルバムに収められたプリントは、中心部がラミネートフィルムと密着していたため、画像の周囲は損なわれても中心に写っている主要被写体は残す事が出来る場合がかなりあった。アルバムには銀塩写真プリントのみならず、増えつつあったインクジェットによるプリントも含まれていたが、濡れたことにより画像が滲んだり、全く消失している場合が殆どであり、図らずも銀塩プリントの堅牢性が証明された形となった。



図 9.2 被災したアルバムの一例¹⁾

被災地でのボランティアによる救済作業を進めると共に、6月下旬から約1カ月で工場の体育館で社員・家族・OBのボランティア延べ1,500人の手により約17万枚の救済作業を行った。この後、場所を東京に移し一般のボランティア1,500人による救済活動が8～11月に行われた。さらにこれらを通じて洗浄方法を身に付けた人が新たな洗浄ボランティアを立ち上げるなど、各地に活動の輪が広がり、2013年時点でも活動を続けているグループが多数ある。



図 9.3 ボランティアによる救済作業の一例¹⁾

救済作業に続き、洗浄の終わった写真を現地に戻し持ち主に返却する活動が行われた。集会所などでの展示には多数の人が訪れ、自分や家族・親戚の貴重な写真を見つける事が出来た場合も多い。この返却活動も継続中で、検索用にデジタル化するなどの工夫も加えられている。

引用文献

- 1) 鎌田桂成:「東日本大震災による被災写真の救済」、日本写真学会誌、74 (4)、181-186 (2011)

10 | あとがきと謝辞

筆者はカラー印画紙・現像処理剤・ミニラボ機器の開発・評価等の仕事に30年近く携わり、その歴史についてもある程度知っているつもりであったが、本報告をまとめるにあたり銀塩写真の歴史から調べてみて、知らなかった事実の方が多く、改めて開発に携わった先人達のたゆまぬ努力の足跡を認識する事が出来た。

ネガ・ポジ系のカラー感光材料には、8章で取り上げたプロ用印画紙やディスプレイ用の他に映画用カラーポジフィルムがある。しかしカラー印画紙とは別の形で独自の技術的な進歩を遂げており、単なるポジ材料の一つとして8章で触れるのにはボリュームが多すぎること、映画関連の感光材料の技術を執筆するには筆者の力量が不足であり中途半端になる恐れがあることから、カラー印画紙のみに焦点を絞って執筆した。

カラー感光材料にはこの他にも、直接ポジシステム（反転カラーフィルム＝リバーサルフィルム）、反転カラー印画紙（反転カラーフィルムからのプリント用印画紙）、インスタント写真、ピクトログラフィー等多くの種類がある。また写真の原点である一般白黒用感光材料、放射線医療診断用感光材料（レントゲンフィルム）や印刷の製版・刷版に用いられる材料など多岐にわたっている。平成23年度の久米主任調査員による「カラーネガ」と、今回の筆者による「カラー印画紙」で、カラーのネガ・ポジ系の技術系統化調査は終了したが、上述の各種感光材料に関しては、別の機会に系統的な調査が行われることが望まれる。

銀塩カラー印画紙が発明されてから70年余り経ったが、この間の性能の発達には目を見張るものがある。カラー印画紙は色再現性・画像保存性・迅速処理性がその主な改良ポイントであったが、色再現性においては色が付いた画像という程度の彩度の低いものから、被写体にかなり忠実な鮮やかな再現が出来るカラー画像に進歩した。

画像保存性においては、暗所保存で律速になるシアン色素画像が1970年から1990年の20年間で16倍堅牢に、光に対する堅牢性は最も弱いマゼンタ色素画像が1942年から1985年の43年で90倍、更にその後の7年（1985-1992年）で5倍堅牢性が向上した。

現像処理においては7浴12段で75分（24℃）要していたものが、2浴3段で3分（35℃）処理へと、32年間（1954年→1986年）で1/15に短縮された。さらに塗布されている銀量も5.4g/m²（1942年）から0.5g/m²（2000年）へと1/10に減少した。

ここまでの技術の発展があったのは、顧客に良い画質のプリントを（広い色再現領域など）、いかに早く届け（迅速な処理）、しかもいつまでも鮮やかに保ちたい（高い画像保存性）という事を追求して、日米欧の限られた数の感材メーカーの技術者が、切磋琢磨しながら性能向上を図ってきた結果である。

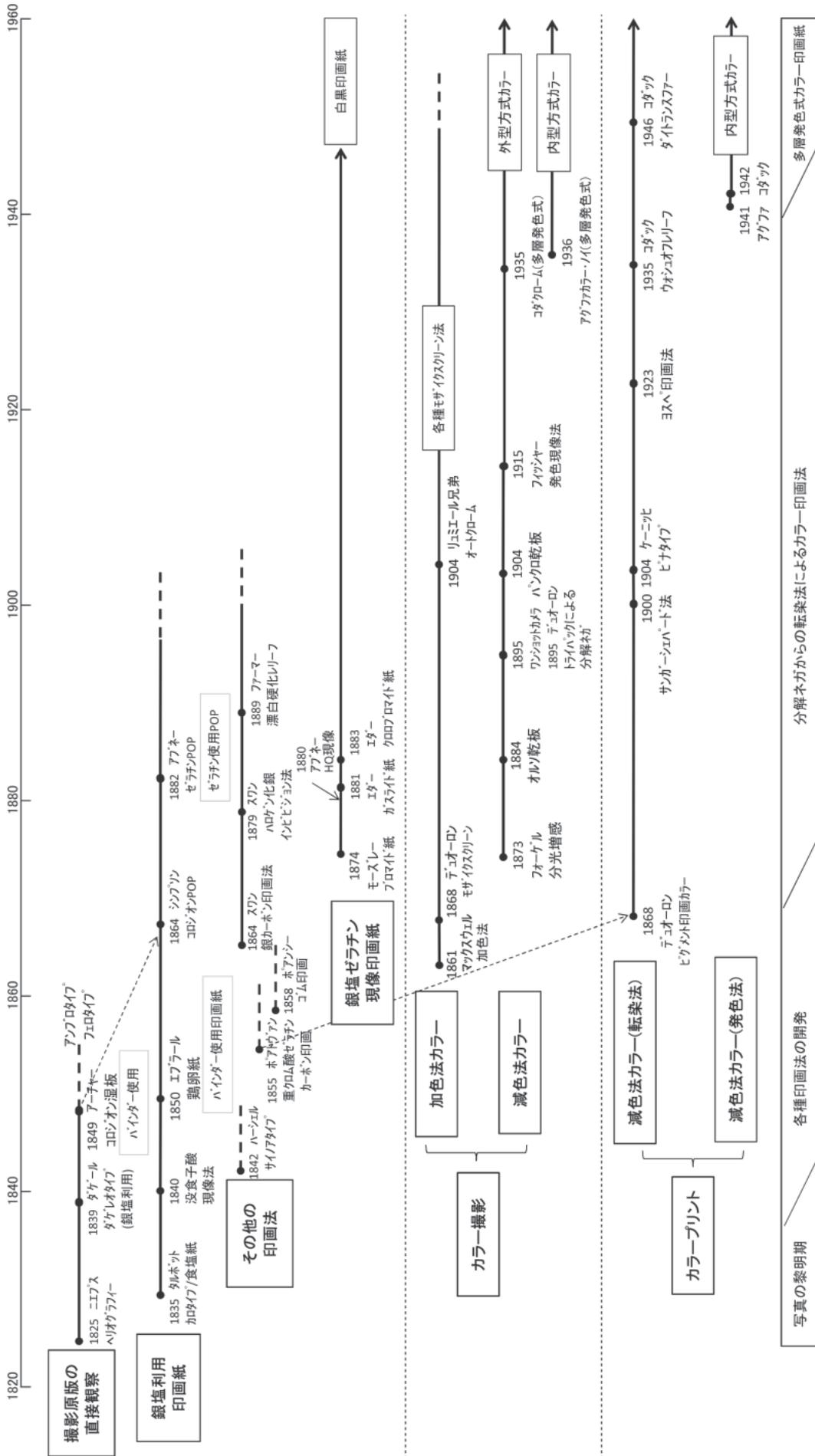
また、1980年代半ばから日本のメーカーが、カラー開発やミニラボで世界をリードできたのは、①先行する欧米のメーカーに追いつき追い越したいという強い意欲、②粘り強く物事に取り組む姿勢、③部門を超えた協力体制やチームワークなど、日本人の特長が発揮されたのが大きな要因と考えられる。

現在では撮影は銀塩フィルムからデジタルカメラやスマートフォンへと変化し、プリントも銀塩カラー印画紙以外に、インクジェット、昇華型熱転写など多様化し、カラー印画紙の需要そのものは減少している。

カラー印画紙の技術そのものはそのまま転用できるわけではないが、色再現や画像保存性といったプリント材料に求められる性能は普遍的な物であるし、フロンティアに代表されるデジタルミニラボの画像処理技術が、デジタルカメラの顔抽出技術として活かされているように、今後の日本の技術開発に活かせる点が多くあると考えている。

本報告は多くの方々のご協力を得て完成させる事が出来た。まず、執筆を勧め全体構成などに多くの助言をいただいた千葉大学大学院の高田 俊二氏（日本写真学会監事）、富士フィルム㈱の山田 隆氏、小島 健嗣氏、多くの情報・資料を提供いただいたコニカミノルタ㈱の仲川 敏氏に感謝したい。また、資料提供や面談の御協力をいただいたノーリツ銅機㈱の谷口 博則氏、写真感光材料工業会の藤田 宗久氏、富士フィルム㈱の横沢 晶人氏、鈴木 賢治氏、茂木 文雄氏、和田 明世氏、吉田 和昭氏、鎌田 桂成氏、元富士フィルムの酒井 伸夫氏にも御礼を申し上げたい。

カラー化以前の印画紙技術系統図



カラー印画紙(一般用)・処理剤・処理機器の開発史

年	一般用カラー印画紙	処理剤・処理機器
1825	(ニエプス)ヘリオグラフィー(世界最古の写真)	
1835	(タルボット)食塩紙発明(技術公開せず)	
1839	(ダゲール)ダゲレオタイプ写真(技術公開)	
1840	(タルボット)カロタイプ(世界初のネガ・ポジ法写真)	(タルボット)没食子酸による現像法
1850	(エブラール)鶏卵紙	
1851	(アーチャー)コロジオン湿板写真	
1855	(ボアトヴァン)カーボン印画法	
1862	(デュ・オーロン)カーボン印画法によるカラープリント	
1864	(シンブソン)塩化銀コロジオン焼き出し印画紙(POP)	
1874	(モーズレ)プロマイド紙(臭化銀ゼラチン印画紙)(DOP)	
1875	(エドワーズ)重クロム酸塩転染法	
1880		(スワン)シュウ酸第一鉄によるプロマイド紙の現像法考案
1881	(エダー/ピッツィエリ)ガスライト紙(塩化銀ゼラチン印画紙)	
1882	(アブネー)塩化銀ゼラチン焼き出し印画紙(ゼラチンPOP)	
1883	(エダー)クロプロマイド紙(塩臭化銀ゼラチン印画紙)	
1884	(ワルネルケ)硬化現像法印画	
1889	(ファーマー)漂白硬化レリーフ法印画	
1904	(ディディエー)ピナタイプ印画法	
1914		(フィッシャー)発色現像法の発明
1935	(EK)ウオッシュオフ・レリーフ法	
1941	(A)アグファカラーペーパー(世界初のカラー印画紙、アグファ型Cp使用) (KN)さくら発色転現紙	
1942	(EK)コダカラーペーパーType I(世界初のオイルプロテクト型Cp使用印画紙)	(EK)コダックP-122(7浴42分)
1946	(EK)ダイトランスファー法	(F)天然色写真(日本初のラボ)
1947	(EK)コダカラーペーパー II	
1949	(EK)コダカラーペーパー III	
1952	(EK)コダカラーペーパー III type1348	
1953	(O)オリエンタルカラーペーパー(日本初のカラー印画紙・アグファ型Cp)	
1955	EK: コダカラーペーパーTypeC(4当量アシルアミピラゾロン型M-Cp)	(EK)P-122の現像主薬をCD-3に変更
1957	(KN)さくら印画紙ユニカラーペーパー(アグファ型Cp) (EK)エクタカラーペーパー type1348(塩臭化銀に変更)	(KN)昭和天然色現像所
1958	(F)フジカラーペーパー(アグファ型Cp)	
1959		(EK)コダックP-122(7浴28分)
1962	(EK)エクタカラーペーパー type1583	(EK)コダックP-122(6浴24分)
1963	(F)新フジカラーペーパー(アグファ型Cp、マスク付きネガ対応)	
1964	(EK)エクタカラー 20 ペーパー	
1965	(M)三菱カラーペーパー(アグファ型Cp)	(EK)コダック C-ケミカル(5浴22分)
1966		
1967	(KN)さくらカラーペーパー改(アグファ型Cp、マスク付きネガ対応) (O)オリエンタルカラーペーパーTypeE (EK)エクタカラー 20RC ペーパー(RC紙、4当量ヒパロイルアセトアニリド型Y-Cp)	
1968	A: アグファカラーペーパー type7 (EK)エクタカラー 20RC ^{ヒパ} type1870(O離脱2当量ヒパロイルアセトアニリド型Y-Cp)	
1969	(F)フジカラーペーパー(日本初のコダック型オイルプロテクトCp)	
1970	(EK)エクタカラー30RCペーパー(4当量アニリピラゾロン型M-Cp) (A)アグファカラーペーパー type311/P-85 (KN)さくらカラーペーパータイプ0(コダック型オイルプロテクトCp)	
1971	(O)オリエンタルカラーペーパーTypeN(コダック型オイルプロテクトCp)	(EK)コダックEP-3(3浴8分)
1972	(F)フジカラーペーパーWP(PEラミネート支持体使用) (EK)エクタカラー 37RC ペーパー	
1973	(KN)さくらカラーPCペーパータイプQ(N離脱2当量ヒパロイルアセトアニリド型Y-Cp) (O)オリエンタルカラーペーパーTypeRC (F)フジカラーペーパー07WP(N離脱2当量ヒパロイルアセトアニリド型Y-Cp)	
1974	(KN)サクラカラーPCペーパータイプQ II (A)アグファカラーペーパー P-90	
1976	(KN)サクラカラーPCペーパータイプQ III (M)三菱カラーペーパーtypeKER	(EK)コダックEP-2(2浴8分) (N)ミラボ ^{QSS-I} (世界初のミラボ)
1977	(EK)エクタカラー 74RC ペーパー (KN)サクラカラーペーパータイプS	

1978	(KN)サクラカラーペーパータイプS II (A)アグファカラーペーパー(コダック型カプラーに切り替え)	
1979	(EK)エクタカラー 78 ペーパー type2492 (F)フジカラーペーパーType08WP	(N)ミニラボ'QSS-2
1980		(F)ミニラボ30 (N)ミニラボ'QSS-3
1981		(N)ミニラボ'QSS-5
1982	(EK)エクタカラー78ペーパー type2524(保護層2層化)	(N)ミニラボ'QSS-6
1983	(KN)サクラカラーペーパータイプS III (F)ニューフジカラーペーパータイプ01	
1984	(KN)サクラカラーPCペーパータイプSR(百年プリント:2,5-シアシルアミノフェノール型C-Cp) (A)アグファカラーペーパー type7 (EK)エクタカラー PLUS ペーパー(5-エチル、2-アシルアミノフェノール型Cカプラー)	(EK):EP-2 LoRR(低補充タイプ) (F)ミニラボ'チャンピオン27F (N)QSS-701V(初のカラーキャナ搭載) (KN)ミニラボ'ナイスプリントシステム(初の無水洗処理)
1985	(F)フジカラーハイテクペーパータイプ12(2当量アミノヒラゾロン型M-Cp) (A)アグファカラーペーパー type8	
1986	(EK)エクタカラー 2001ペーパー(塩化銀)	(F)CP-25Q(2浴3'40")+ミニラボ'チャンピオン23S (EK)RA-4(2浴3')(塩化銀用)
1987	(EK)エクタカラー 2001ペーパー type2678(塩化銀)	
1988	(KN)コニカカラーQAペーパータイプA(塩化銀) (A)アグファカラーペーパーtype9(塩化銀) (F)フジカラーペーパーFA(塩化銀) (EK)エクタカラー 2001ペーパーtype2733(塩化銀)	
1989	(F)フジカラーペーパーSuperHG(最後の塩臭化銀・ヒラゾロトリアゾール型M-Cp) (KN)コニカカラーQAペーパータイプA2(塩化銀)	
1990	(F)フジカラーペーパーSuperFA Type II (塩化銀) (EK)エクタカラー EDGEペーパー(塩化銀)	
1991	(KN)コニカカラーQAペーパータイプA5(塩化銀・ヒラゾロトリアゾール型M-Cp)	
1992	(F)フジカラーペーパーFA-V、SuperFA Type3(塩化銀:ヒラゾロトリアゾール型M-Cp)	
1993	(A)アグファカラーペーパーtype10(塩化銀) (F)フジカラーペーパーSuperFA7(塩化銀)	
1994	(KN)コニカカラーQAペーパータイプA6(塩化銀) (EK)エクタカラー EDGE II ペーパー(塩化銀)	(KN)エコジェット(世界初の錠剤カメラ:2浴120")+フレンジーJ
1995	(EK)エクタカラーEDGE5 ペーパー(塩化銀)	
1996	(F)フジカラーペーパーSuperFA8(塩化銀) (EK)エクタカラー デジタルペーパーType2933(塩化銀)	(F)ミニラボ'Frontier(世界初のレーザー露光デジタルミラボ)
1997	(F)フジカラーペーパーSuperFA9(塩化銀) (A)アグファカラーペーパーtype11(塩化銀) (EK)エクタカラー デジタルペーパーType2976(塩化銀:ヒラゾロトリアゾール型M-Cp) エクタカラーEDGE7(塩化銀:ヒラゾロトリアゾール型M-Cp) (KN)コニカカラーQAペーパータイプA7(塩化銀)	(EK)RA-4SM(2浴146")
1998	(EK)エクタカラー EDGE7ペーパー(塩化銀) (F)フジカラーペーパーO1D(塩化銀デジタル専用:ヒラゾロトリアゾール型C-Cp)	(KN)HQA-P+QD-21(世界最短時間処理:2浴52")
1999		
2000	(EK)エクタカラーEDGE 8ペーパー (塩化銀:2,5-シアシルアミノフェノール型C-Cp)	(A)MSC3000(2浴108")
2001	(F)フジカラーEVER-beauty PAPER for Laser(塩化銀)	
2002	(KN)コニカカラー QA ペーパータイプ AD(塩化銀)	(F)CP-49E(2浴74")
2003	(EK)エクタカラーEDGE 9AP ペーパー(塩化銀)	
2004	(F)フジカラーEVER-beauty PAPER type II (塩化銀:ジオキソベンゾチアジジン型Y-Cp) (KN)コニカミノルタ QA カラーペーパー CENTURIA for Digital(塩化銀デジタル用:ヒラゾロトリアゾール型C-Cp)	
2006	(M)三菱グレースカラーペーパーMG1000	

(EK)=コダック、(A)=アグファ、(F)=富士フイルム、(KN)=コニカ、(O)=オリエンタル、(M)=三菱、(N)=ノーリツ鋼機
Cp=カプラー、Y-Cp=イエローカプラー、M-Cp=マゼンタカプラー、C-Cp=シアンカプラー

銀塩カラー印画紙関連 産業技術史資料 所在確認

番号	名称	製作年	製作者	資料種類	資料現状	所在地	選定理由
1	無水洗処理ミニラボ「サクラ ナイスプリントシステム」	1984年	小西写真工業株式会社	カタログ	保存	コニカミノルタウイイズ	世界初の水洗配管不要の「無水洗処理」ミニラボ。設置場所を選ばず、ミニラボの隆盛の基礎となった。
2	「サクラカラーPCペーパー タイプSR(百年プリント)」プリントサンプル(アルバム保存100年のシミュレーション評価サンプル)	1984年	小西写真工業株式会社	プリントサンプル	保存	コニカミノルタウイイズ	カラープリントのアルバム保存性を大幅に向上させた「百年プリント」の、シミュレーション評価プリント。保存性開発競争の先鞭となった。作成後30年経過しているが、目立った変褪色はない。
3	エコジェットシステム搭載ミニラボ「コニカ ナイスプリントシステム 858J/868J」	1984年	コニカ株式会社	カタログ	保存	コニカミノルタウイイズ	液剤であった現像処理剤を、世界で初めて錠剤化した。調液作業の不要化と、廃液量の1/2化を達成。同時に使用済みカートリッジのリユースで環境にも貢献。
4	デジタルミニラボ「コニカ デジタルミニラボシステム QD-21」	1988年	コニカ株式会社	カタログ	保存	コニカミノルタウイイズ	世界で最も短時間処理のデジタルミニラボ。露光はLEDアレイヘッド、処理は独自のVMCT(垂直多段カスケード)を用い、液中時間52秒、乾燥を含め1分19秒の最速処理を達成。
5	デジタルミニラボFrontier(フロンティア)	1996年	富士写真フイルム株式会社	量産品	使用中	株式会社 神奈川 フジカラー	世界で初のデジタル露光ミニラボ。その後の大ラボ・ミニラボのデジタル化の流れを作った。CCDスキャナで読み取ったでネガ情報を、画像処理し、独自開発の青・緑のSHG固体レーザーと赤の半導体レーザーで、カラー印画紙に露光。

