粘 性 現 像 法

NHK 総合技術研究所 高 木 卓 四 郎

これは処理液に適度な粘度をもたせてフィルム乳剤面にぬり、高温で短い時間のうちに現像処理をすすめることができる新しい方式である。現像機の機構とあいまって、処理液は乳剤にぬられるまで空気にはまったくふれず、また、疲労した液は温湯で洗い流され、いつも新しい同じ品質の液が作用するので、処理管理が非常に容易である。今回のオリンピック放送においては、現像技術者なしに録画フィルムは全部この方式で処理された。テレビフィルムの現像処理の合理化、あるいは、たまにしか処理を行なわないような現像場、その他いろいろの方面で今後有望な方式である。

1. ま え が き

現在一般に使われる写真フィルムの現像液、定着液は水溶液の形でその粘度は水とほとんど変わらない。しかし粘性現像液は、適度に粘度をもつ糊状のもので、この液を乳剤面に薄くぬって現像あるいは定着処理を行なわせるもので、普通約50℃の高い温度で3～6 sec程度の現像を行ない、定着も同じ温度で10数 secですませることができる。

写真フィルムの現像処理に粘性をもつ液を使うこと自体は、従来からカラーフィルム等の録音帯の現像に利用されている。これは録音帯を画柄の部分とは違った調子に仕上げる必要があり、そのため画柄には影響を与えないように現像液に粘性をもたせて、フィルムの録音帯にだけ塗布する。しかし、普通フィルムの画柄の現像処理に粘性液を利用したのはめずらしく、1961年5月の SMPTE の大会に、イーストマンコダック社から発表され、その後ビスコマット現像機とともに発売された¹⁾。本方式の概略は次のようである。

(1) 処理は高い温度の水蒸気が充満したチャンパー内で行なわれ、その画質は普通の浴槽式のものと同目立つ

ほどの差はない。

(2) 液の補充および攪拌の操作が不必要で、常に同じ状態の新鮮な液が供給されるので、処理の均一性がすぐれている。

(3) 処理液は普通のものよりも高い pH をもち、強力な組成であるが、空気にふれずにポリエチレン製の袋に保存されるので、その安定性がよい。乳剤面への塗布は必要最小量である。

処理液そのものに要求される性質は次のようである。

(1) 塗布された液層が、高い温度で処理されているうちに、乳剤面からずりおちない程度の粘性をもつこと。

(2) フィルムに所期の特性を発揮させるための化学的(写真的)特性をもつこと。

(3) 薄い膜厚で使えるだけの試薬の濃度をもつこと。

(4) 乳剤によく付着し、処理中に泡立たず、また水でよく洗いおとせること。

などであって、以下にこの粘性現像方式、現像液、定着液等について、普通処理の場合と比較しつつ述べることにする。

2. 粘性現像方式と普通浴槽現像方式の比較

図1に両方式の自動現像機の構成とフィルム径路を示す。また、表1にいろいろの角度から両方式を比較した結果を示す。粘性現像機の大きさについて表1の数値は本体だけであり、実際には別に約半分の大きさの給湯器が付属する。消費電力が割合に大きく、全体で200Vが約40A、100Vが約20Aである。また、現像機自体が現在のところ高価で、イーストマン・ビスコマット現像

筆 者 紹 介

たかぎ たくしろう

高木卓四郎 昭和20年、仙台工業専門学校工業化学科卒業。21年、NHK 総合技術研究所入所、28年よりテレビ研究部にて写真フィルムの現像処理、特に迅速現像法について研究、現在に至る。主任研究員、正会員。

"Viscous Processing for Black and White Television Recording Films" by Takushiro Takagi (NHK Technical Research Laboratories, Tokyo)

図 1 自動現像機の構成

表 1 粘性方式と浴槽方式の比較

方式		粘 性 式	浴 槽 式
項 目			
運	処理時間	+++ 1 min + 約 30 min	18 min 約 60 min
	頭が出るまで 1200 ft 処理		
用	処理液	+ 1 gal min +++ 不必要 1.4 円/ft	12 l/min(補充液) 必要 0.07 円/ft
	補 充 液 価		
用	消 費 電 力	200V-40A, 100V-20A	+
	処 理 管 理 性	+++	
現 像 機 の 大 き さ (L×W×H mm)		++ 440×600×1500	3000×650×1600
現 像 機 の 価 格			+ 約 1/3
処 理 フィルム の 画 質		視覚的に目立つ差はない	

+ やや有利, ++ 有利, +++ 相当有利

機、モデル20は、国産の浴槽式のものの約3倍の価格である。これはステンレスの加工によるためと思われる。粘性現像機においてフィルムは、普通は 24コマ/sec の速度で駆動され、全処理行程を 1 min ですませる。処理液はキュービテナーと称するポリエチレン製のやわらかい袋に密封され(1 gal 単位)、使用にあたっては針をつきさしてパイプでギヤーポンプに達し、塗布ホッパーに送られるので、途中では空気に全然ふれない。そして補充液は使わずに、つねに新鮮な液によって処理をするので、処理の管理が非常に楽になり、必ずしも現像処理の専門技術者を必要としない。フィルムの頭出しまでの時間は 1 min で短いが、その走行速度は 36 ft/sec でそれほど早くはない。

この現像機の本来の使い方は、録画機と直結して撮影済みフィルムをリールに巻き取ることなく、そのまま現像機にみちびいて処理をし、またつづいて再生をするのである。

図 2 ペーパーグロマトグラフィー装置

3. 粘性現像液の分析

現像液については、現像主薬をペーパークロマトグラフィーによって定性分析をする。この際粘性賦与剤の存在がクロマトグラムの展開に妨害を与えるので、あらかじめ除去することがのぞましい。定量分析には硫酸第二セリウム溶液によるセリメトリーを利用するが、この場合にも粘性賦与剤をのぞいた液を試料とする。ビスコマト現像液タイプ1についての実際の操作、分析結果などについて述べる。

3.1 現 像 液

ペーパークロマトグラフィーの装置は図2に示すようであって、操作手順は次のとおりである。

(a) 濾紙の一端に試料液を一定量 (0.005 cc) 点滴する。ここを原点とする。

(b) 濾紙の一端(原点に近い側)を展開溶媒中に浸し、密封容器内で展開する。

(c) 一定時間経過後、濾紙上に分離した各成分のスポットを検出する(別の試薬によって発色させる)。

(d) 原点から溶媒浸透前端までの距離を a 、同じくスポットまでの距離を b とし、その比 (R_f 値) を求める。

$$R_f = \frac{b}{a}$$

この R_f 値を同条件で既知の試料について行なって得た値と比較し、同じ R_f 値を示すものを見いだす。実際の操作は、あらかじめ酢酸エチルを加えて分液漏斗内でよく振とうし、現像主薬だけを酢酸エチルに抽出し、この液を試料とする。 n -ブタノール展開溶媒によると約6時間の展開で比較的是っきりスポットを分離してあらわす。タイプ1を分析の結果、メトールとハイドロキノンをふくむ、いわゆる MQ タイプの現像液であることがわかったので、pH の値によって2種類の主薬を分離し、おのおのを硫酸第二セリウム溶液によって滴定をした結果、メトールは 8 g/l、ハイドロキノンは 26 g/l であった。

pH は 12.0, ガラス電極 pH 計によってそのまま測定できるが, 硝酸カリウム飽和溶液による寒天ブリッジを使って測定したほうがよい。

比重は 1.113, ピクノメーターによって直接に測定した。

臭化カリウムは 17 g/l, 電位差滴定による。

アルカリ剤, 現像液に加えられるアルカリ剤としては, 普通炭酸ソーダ, 苛性ソーダ, 第三磷酸ソーダ等があるが, タイプ 1 に使われているアルカリ剤の種類ははっきりしない。中和滴定の結果, 酸の消費量を全部苛性ソーダとして計算すると, 35 g/l になって pH の値から推定する結果にくらべて多すぎる量である。

無水亜硫酸ソーダは 33 g/l, よう素滴定による。

これらの結果から, タイプ 1 (直接ボジ録画の場合, EK7374 フィルムを仕上げるための現像液) の推定処方 は表 2 のようである。なおタイプ 3 (ネガ録画用現像液) については, 粘性賦与剤がタイプ 1 とは異なり, ペーパークロマトグラフィーその他の操作によって, はっきりとした結果が出にくい。

表 2 現像液推定処方

メトール	8 g
無水亜硫酸ソーダ	35 g
苛性ソーダ	22 g*
ハイドロキノン	26 g
臭化カリウム	17 g
水を加えて全量を	1 l

* 分析結果は 35 g/l であるが, pH を 12.0 に合わせるために 22 g/l にした。

3.2 定 着 液

古いタイプのビスコマット定着液タイプ 1 について述べると, 主薬はチオ硫酸ソーダ(ハイポー)で, その量は 320 g/l である。よう素滴定による。無水亜硫酸ソーダは 11 g/l, pH は 4.73, 比重は 1.132。

定着液は発売後間もなく改良された。その大きな点は主薬がチオ硫酸アンモニウムに変えられたことと, pH の値が高くなり, アルカリ性になったことである。

4. 粘性賦与剤の分析法と分析結果

粘性賦与剤は処理液に粘性を与えるだけであって, 写真的に他の作用をもってはならない。粘性の意味するものの中には, いわゆる粘度と同時にイールドバリュー(粘性流動をおこすまでに必要な力)も重要な関係をもつものである。これらと現像特性との関連は, 今後の研究にまたなければならないが, まず既成の粘性現像液(タイプ 1)の粘性賦与剤をできるだけ純粋に抽出し, 赤外線分析によってその物質をたしかめた。この場合は塩化ナトリウムプリズムを用い, 臭化カリウム錠剤法によ

図 3 純 CMC と現像液(タイプ 1)よりアルコールで抽出した粘性賦与剤の赤外線分析チャート

た。現像液からの抽出には, 硫酸抽出と有機溶媒抽出ができるが, 前者では現像主薬の酸化物が黄褐色になって残って付着し, 分析チャートに不必要な吸収帯を与える。

標準試料としては, 一般に各方面で粘性賦与剤として使われる CMC(カルボオキシメチルセルローズ)を使った。分析チャートの例を図 3 に示す。このチャートからそれぞれの基, 原子団の固有吸収等を推定し, その構造を推定する。定着液から抽出した試料についても CMC によく似たパターンを示すことから, これらの粘性賦与剤は CMC であることが確認できる。タイプ 3 については, 外観や性状が CMC により作ったものと異なり, 顕微鏡による観察やその他の結果から CMC ではないようである。まだ確認されないが, PVM/MA (ポリビニルメチルエーテルと無水マレイン酸の共重合体) に似ている。定着液については, このもののハーフアミドと CMC の混用がよいようである。

5. 試作粘性現像機

粘性現像機の国産化および処理研究のために, 筆者ら

は写真 1 に示すような粘性現像機を試料した。処理液は処理部の裏側に設けたシリンダーから押し出され, 最下部の温湯の中を通過する間に所定の温度に加温されて塗布ホッパーから出る。機械各部は

写真 1 試作粘性現像機

18-8 ステンレス によって作られ、ローラーは塩化ビニール、テフロン等で作られている。現像時間は 4 sec から 9 sec, 定着時間は 10 sec から 14 sec, 水洗時間は 12 sec か 20 sec それぞれ可変である。スピードは 36 ft/sec 一定である。

6. 現 像 特 性

表 2 に掲げた推定処方による現像特性を図 4 に示す。実線は CMC とイオン活性剤としてのロート油をふくむもので、点線はそれらをふくまない普通現像液による特性である。この図からもわかるように、粘性処理と非粘性処理の特性の相違がみられる。すなわち、低濃度域では前者のほうが感度が上がり、高濃度域では逆に下がりて特性が飽和した形状を呈する。どちらの場合にも高い温度で処理が進行し、比較的に乳剤の表面に近い部分の潜像を多く現像する結果であるが、処理機もふくめて処理方式の本質的の違いから、このような差を生ずるのである。

図 4 推定処方による現像液特性曲線
(点線は粘性化しないもの)

図 5 ネガ録画用現像液特性曲線

図 6 レリーズポジ用粘性-浴現像
定着液特性曲線

次に、筆者らは録画フィルム画質の改善のため、新録画用フィルムの開発を行なった²⁾。これは従来あった文献複写用の超微粒子のフィルム乳剤を基礎にして、この感光波長特性を録画用ブラウン管のけい光体 P11 の発光スペクトルに合致させ、取り扱い性と感度を向上させたもので、すぐれた特性をもつものである。しかし、このフィルムはもともと非常にハイコントラストな特性をもつために、いかに録画機側のガンマ補正によっても補償できない部分が生ずる。そこで低ガンマ処理を行ないうる特別な処方を作った。さらにまた、ネガ録画を行なう場合には、いっそう特性曲線をねかせて、しかも低照度部の感度をそこなわないようにしなければならない。図 5 には新録画フィルムをネガ録画に使う場合の現像液の特性を示す。

この際の粘性賦与剤は CMC を使ったが、CMC の繊維状の不溶解物のために、仕上がりフィルムに一見、粒子の荒れ模様のようなざらつきを生じ好ましくないもので、前述の PVM/MA (あるいは、CMC との混用) を使うと、その現象はなくなり、普通処理によるものと同条件でポジにプリントして映写機で比較観察した結果では、ネガフィルムの粒状性のよさがそのまま生かされ、きわめて良い結果を得た。

ただ PVM/MA は固有の pH 値が低いので、現像液を同じ pH にするには約 4 倍量の苛性ソーダを添加する必要がある。

また、このフィルムをレリーズポジフィルムとして使う試みを行なった。そして処理の簡易化、安定性、迅速性などのために、高温-浴粘性現像定着液についても研究をし、図 6 に示す特性を得た。現在は普通デュボンの 825 A をレリーズポジフィルムとして使っているが、図 6 にみられるように、ただ平行移動をした形の特性を短

表 3 現像フィルムの粒状性

フィルム	7374 (EK)			825A (デュボン)		
処 理						
ビスコマツト処理	0.18 (1.20)	0.11 (1.85)	0.23 (2.14)	0.11 (0.83)	0.09 (1.10)	0.14 (1.61)
普 通 処 理	0.14 (1.15)	0.12 (1.70)	0.19 (2.03)	0.08 (0.84)	0.10 (1.08)	0.13 (1.61)

() 内は試料の平均平行光濃度

時間のうちにえられるので有望である。

7. その他の特性

7.1 粘 性

粘度と現像処理性は、現像機の機構（フィルムとホッパーの距離、ホッパーのスリット間隔、ギャーポンプの圧力等）とあいまって、現像特性に大きな影響を与える。おおよその粘度は、現像液、定着液ともに 20℃ で 3000~4000 cp, 50℃ で 400 cp 前後である (cp: センチポアズ)。処理液の乳剤面上での厚さは約 0.2 mm であるので、乳剤面をずりおちることがあると、現像むらの原因ともなり、イールドバリュウもまた重要な値である。

7.2 処理フィルムの粒状性

粘性処理されたフィルムの粒状性を、普通処理によるものと比較すると、視覚的にはほとんど目立つ差はないが、マイクロホトメーターによる測定結果では、表 3 のように粘性処理がやや粗い粒状性をあらわす。測定の際のマイクロホトメーターのアパーチャーの大きさは、 $5 \times 10 \mu$

で、走査距離は 1 mm である。数値は濃度分布の標準偏差で、カッコ内は試料の平均平行光濃度である。

8. む す び

粘性現像液による高温迅速現像処理は、乳剤層の表面に近く分布している潜像を比較的多く現像する、表面現像であるようである。このために、高濃度部ではカバリングパワー（光学濃度と単位面積当たりの銀の化学濃度の比）が大きいにもかかわらず、濃度の増し方が普通処理によるものにくらべて少ない。しかし、本方式によれば、必要最少量の処理液を乳剤に塗布し、処理後疲労した液は棄て常に新鮮な同じ品質の液を作用することにより処理の均一性が増し、また補充液の必要がまったくないので、処理管理は非常に容易になる。したがって、現像処理の合理化のためにも今後有望な方式であると思われる。

おわりに当所テレビ研究部、梅沢哲太郎、家木健至、そのほかの方々の協力を感謝するとともに、粘性現像機的设计試作は、当所開発部で行なわれたことを付記して関係各位に感謝する。

(昭和 39 年 12 月 2 日 受付)

〔参 考 文 献〕

- 1) G. E. Cummins 他: Rapid Processing of Motion-Picture Film by the Application of Viscous Coatings, J. SMPTE., 70, 11(1961) 875-881
- 2) 高木: 新録画用フィルム, NHK 技研月報, 17, 5 (1964) 247-250

テレビジョン学会編集委員

編 集 長	染 谷 勲	電 電 公 社	委 員	鈴 木 一 雄	郵 政 省	委 員	松 本 喜 光	日 大
編 集 理 事	村 主 行 康	郵 政 省	"	瀬 崎 信 彦	松 下 東 研	"	宮 崎 源 太 郎	日 立
"	樋 渡 涓 二	N H K	"	田 中 俊 幸	N T V	"	宮 代 彰 一	東 芝
幹 事	木 内 憲 一	N H K	"	田 中 富 之	ビ ク タ ー	"	森 泉 日 出 男	N E T
"	林 宏 三	N H K	"	高 橋 重 雄	電 技 協	"	森 本 盛	電 電 公 社
"	宮 川 洋	東 大	"	武 井 幸 夫	日 立	"	山 口 昌 一 郎	東 工 大
"	渡 辺 義 雄	T B S	"	竹 下 彊 一	N E T	"	吉 田 順 作	N H K
委 員	市 原 嘉 男	N H K	"	立 野 敏	郵 政 省	"	和 田 稔	コ ロ ム ビ ア
"	今 井 哲 夫	日 電	"	富 田 正 義	国 際 電 電	地 方 委 員	池 上 淳 一	京 大
"	小 原 啓 義	早 大	"	二 階 堂 靖 矩	日 電	"	木 村 久 生	朝 日 放 送
"	奥 田 友 弥	東 芝	"	平 野 信 夫	電 機 大	"	関 寅 雄	東 北 大
"	金 岡 隆 夫	八 欧	"	細 井 栄	N H K	"	鷺 尾 信 雄	三 菱
"	島 田 聰	ソ ニ ー	"	前 原 昭 義	N H K			
"	新 谷 治 生	電 通 大	"	松 井 篤	日 電			