aus Holz, 1923, 206

⑬ E. Hägglund, Papier-Fabrikant, 43, 26, 657 (1928)

⑭ E. Richter, Zellstoff und Papier, 13, 12, 560 (1933)

⑮ C. H. Chidester, C. E. Hrubesky and J. N.

McGovern, Paper Trade J., 93, 21, 42

⑯ E. Hägglund und E. Geijer, Zellstoff und Papier 11, 490 (1934)

⑰ H. Prellinger, Paper Trade J., 一, 10, 35 (1939)

青寫眞感光紙に就て

友 田 宜 忠

緒 言

青寫眞の原理は百年以上も前に發見されたと云われるが今日も尙盛に用いられている。青寫眞はこのように古い歴史を持つていたのでその研究も一通し盡されているかと思うと之は豫想に反して報文も少く、只處方の特評が澤山發表されている程度である。青寫眞は普通の寫眞材料の如く製造に技術や熟練を要しないので勢い研究を要望する聲も起らないのであろうが之では進歩が望めない。實際の例を見ても我國の市販感光紙は外國品と比べると色調や保存性も劣つて居り決して満足すべきものでない。この様な事情なので筆者は青寫眞の研究を行つて、優良な感光紙製造に役立つ資料を提供したいと考える次第である。

Ⅱ 感光紙用原紙

1. 感光紙用原紙の具備すべき條件

青寫眞感光紙には通常模造紙が使われるがその紙質については銀鹽を使用する印畫紙程嚴格さを要求されるわけではなく、例えば印畫紙では微量の鐵分や銅が含有されても有害であるが青寫眞に於ては差支えない。感光紙用原紙の具備すべき條件としては次の事が挙げられる。

- 1) 價格の低廉なること
- 2) 適度の吸水性を持つこと
- 3) 折曲げに對する強度を有すること
- 4) 鐵鹽に對する有害物を含まぬこと
- 5) 色の白い事

以上の中で問題となる點は 2) 及び 4) の事項である。青寫眞感光紙は通常修酸鐵アンモニウムの如き第二鐵鹽と赤血鹽とを紙に塗布したもので光の作用によつて

の變化が起り、後者と赤血鹽とが反應して青色の $\text{Fe}_3^{++}[\text{Fe}^{+++}(\text{CN})_6]_2$ が生成し終にはペルリン青 $\text{Fe}_4^{++}[\text{Fe}^{+++}(\text{CN})_6]_3$ となると云われるが、この青色物質が紙の纖維に附着して水洗しても流れ出ない必要があり、又一方未感光部分の鐵鹽と赤血鹽は容易に水洗によつて溶出なければならない。この點で感光液が紙に適度に浸透して塗布されることが要求されるのであつて餘り吸水性の少い紙では感光液が乗らず、生成する青色物質は水洗で流されてしまう、このような場合には感光液にゼラチンやデキストリンの粘着劑を多く加えることによつて色調を保つことが出来る。反對に吸水性の多い紙では感光液が内部迄浸透し、感光紙の保存性を低下し、水洗を困難にし、餘分の感光液が要つて不經濟となる。この點針葉樹を原料とする亜硫酸パルプが吸水性が少くて適するとされている。サイズは卵白やカゼインを使用したものは鐵鹽とで不溶のアルブミナートを作るので不適當で、樹脂を加えたものが安全である。

2. 下引劑

吸水性の紙や有害物を含んでいる爲にカブリを生ずる如き紙に下引劑を塗布して次に感光液を塗布する方法を試験したところ豫想に反して効果が少なかつた。そこで良質の模造紙にデキストリン、アラビアゴム及びゼラチンを夫々 1% 及び 3% の水溶液として下引し、感光紙を作つて試験したところ感度及び色調は殆ど變りなく、只 3% ゼラチン液下引の場合のみより良い結果を得た。後述の方法で求めた感光紙の特性曲線を示すと第 1 圖の如くであつて感光紙に當つた光量の對數を横軸、得た青色の濃度を縦軸とすると、下引なしの感光紙は 1 の曲線、3% ゼ

ラチン下引の場合が2の曲線となり、後者の方がやや色調がよく、少しコントラストを増す。ゼラチンを一層濃厚にして使用すれば或は更に有効かもしれぬが3%程度でも常温では凝固するので實際行う場合や、取扱いにくい。第1圖の3の曲線はバライタ紙に感光液を塗布したもので著るしく色調が劣る。之は感光紙がバライタ層で喰止められるので露光後生ずる青色物質が水洗の際流される爲であらう。バライタ紙にデキストリン、アラビアゴム、ゼラチンの各溶液を下引しても結果は大差ない。

II 感光液の組成

1. 感光紙の性質の表現方法

普通の寫眞感光材料は一定の感光計で露光し、現像して畫像濃度を測定し、特性曲線を求めてその感光材料の感度、コントラスト或はラチチュードを出すことが出来るが青寫眞の場合には従來感度や色調の表現が定性的であつて例えば感度を比較するには或條件下に於ける焼付時間で比較し、而も焼度は目で見て大體同一に仕上げるように加減している。之では感光紙の性能を論ずるのに不備なので出来る限り正確に比較が出来るような方法を選んだ。即ち光エネルギー量を豫め測定した水銀燈を光源とし、之から一定距離で一定時間の露光を感光紙に與え、得た青色の濃さを赤フィルターを掛けた濃度計で測定する。之を種々の光の強さに於て測定して特性曲線を求める。この光の強さを加減するには光楔を使つた。種々の處方の感光液で感光紙を作つて特性曲線を求めると、感光紙の感度やコントラスト、カブリが明確に分り、色調も大體判斷することが出来る。以下この方法を用いて各種處方の青寫眞感光紙を検討してみよう。

2. 感光主藥

青寫眞に使われる感光主藥は修酸鐵アンモニ

ウム、くえん酸鐵アンモニウム或は鹽化第2鐵の如き鐵鹽で、之等によつて作つた感光紙の特性を比較したのが第2圖である。圖のI曲線は修酸鐵アンモニウム、IIは鹽化第2鐵、IIIはくえん酸鐵アンモニウムを夫々使つたものでIIIは

Iの $1/20$ 位の感度である。こゝに使つたくえん酸鐵アンモニウムは褐色鹽であつて綠色鹽は感度が高いと云われるが、今日使用される主藥は殆んど修酸鐵アンモニウムではないかと思う。

3. 青寫眞の基本的處方

修酸鐵アンモニウム水溶液を紙に塗布しただけでも感光紙が出来るがコントラストのよいものが出來ず、特性曲線は足を長く引くので實際には使われない。通常は鐵鹽と赤血鹽とを混合して感光液とするので感光紙に光を當てるとすぐ青くなるが焼付の際は更に之が白くなる迄露光し、後に重クロム酸アンモニウムの2%位の水溶液で酸化して再び青色にし、水洗後乾かすのである。このような感光紙では鐵鹽と赤血鹽の混合割合及び溶液の濃度が製品の感度や色調に大きな影響を及ぼす。先づ次の如き處方を選んで試験してみる。

處 方	A	B	C	D	E	F
修酸鐵アンモン	12	12	12	12	12	12 (g)
赤 血 鹽	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0 (g)
水	80	80	80	80	80	80 (cc)

之等の感光紙の特性曲線は第3圖の如くであつ

た。處方Aでは高い青濃度が得られなかつたので2%赤血鹽液で現像してA'の曲線を得た。之によると赤血鹽を増す程感光紙の感度が低下し、青濃度は高くなる。赤血鹽は酸化剤であるから之を増すと鐵鹽の光還元を起しにくくするから當然感度は低下すると考えられる。結局感度の高くしかも色調のよい感光紙を得んとすれば赤血鹽の割合を少くし、焼付後に赤血鹽液で現像すればよいことが分る。以上の實驗では主藥の鐵鹽の濃度を一定に保つたが、次に述べる如く感光液の濃度を多少變化しても感度には大きな影響はない。

4. 感光液の濃度

次に感光液の濃度を種々變えた場合の試験結果を述べる。處方は前項C及びDに修酸 0.5g, 修酸ナトリウム 0.75g, デキストリン 0.75gを加えたもので水の量を 80 cc から順次 40 cc ずつ増して感光液を作つた。之を塗布して感光紙を作り、特性曲線を求めると第4圖及び第5圖の如くになつた。圖の曲線1は溶液の最も濃いもので2, 3と移るに従つて水を 40cc ずつ増した

處方, 又第4圖のものは赤血鹽の少い方, 第5圖は赤血鹽が少し増した處方に對する結果である。之等の結果から次のことが分る。

- (イ) 溶液の濃い程色調がよい。
- (ロ) 溶液濃度の變化による色調變化は赤血鹽の割合の少い處方に於て著しい。
- (ハ) 溶液濃度は感度には餘り影響を及ぼさない。

5. 有機酸鹽の添加

青寫眞感光液は通常鐵鹽と赤血鹽の外に有機酸鹽を加えて感度を増加させてある。そこで蟻酸ナトリウム, 醋酸ナトリウム, 修酸ナトリウム, くえん酸ナトリウム, 酒石酸ナトリウムカリウムなどを少量加えて試験したところ修酸ナトリウム蟻酸ナトリウムを用いた場合に少し増感されることが分つたが、之等の鹽類は何れも多量に加えると反つて減感して感光紙のコントラストを増すことが分つた。

6. 二三の添加劑に就て

青寫眞の處方には各種の添加劑を用いたものが報告されているがその範圍が相當廣いので如何なる添加劑が如何なる効果を及ぼすか明かでない。ここで二三のものについて試験した結果次の如くであつた。

イ) アンモニア及びビリヂンを加えた場合感光紙の感度, 色調或はコントラストは殆んど元のまゝで變りない。

ロ) トリエタノールアミンを添加すると非常にコントラストが増す。

ハ) 亜硝酸ナトリウムを加えると相當コントラストを増す。

二) 蟻酸と蟻酸ナトリウムを同時に加えると感度が増すがコントラストは低い。

以上の如き結果であつて未だまとまりがつかないが増感させる爲に弱い還元劑を使用することは効果がありそうに期待される。

■ 結 言

青寫眞は原理的にも亦、實際上の處理も極めて簡単なので一寸考えると總ての問題は如何の昔に解決されてしまつてゐるかの如く思われるが實際には反對で、その感光機構も十分知られて居らず青寫眞の青い物質の組成は何であるかも決定されていない。本報告では主として青寫眞感光紙を普通の寫眞材料の如く取扱つて性能を検討してみた。未だ不可解の點や不十分の點

紙型用紙並に新聞用紙に就いて

(昭和25年7月7日講演)

長谷川 勝三郎

私も新聞印刷に携つてゐる者にとりまして用紙關係で最も關心を持たねばならぬものは紙型用紙と新聞用紙であると思います。

本日は之等の用紙に就きまして使用者の一人と致しまして日頃私共が考えておる事を申述べさせて戴きます。

I 紙型用紙に就いて

紙型用紙は現在僅か2,3のメーカーのみ之れを製作していますので案外御存知の方が少い様でありますので私はこゝにメーカーから紙型用紙を受領してからどの様にして使用しているか作業の順序に従つて申述べてみます。このお話をお聞き下されば如何なる條件を私共は紙型用紙に望むか自然と了解して戴けると存じます。

(1) 紙型用紙の分類

紙型用紙には濕式紙型と乾式紙型とありまして、濕式紙型は雁皮紙を砑紙に貼り合せてその表面に卵白とかタルク粉を塗布し組版の上にのせて打ち刷毛で叩きコピーに入れて加熱乾燥し、紙型を作る方法で新聞社でも地方の小さな社又は小さな印刷會社で使われています。乾式紙型はドライマット又はドライフロングと云いメーカーで圓網式抄紙機で15~20プライに抄造されたものに使用者が可塑性を持たせるために加濕した用紙を組版にのせて型をとるもので或いは嚴密に言えばセミドライマットとでも云うべきものでありましょう。現在大部分の新聞社ではこのドライマットを使用していますので私はドライマットに就いてお話を進める事に致します。

(2) 加濕の方法

只今申上げました如くメーカーから供給された紙型用紙はそのまゝ使用致しますと組版を損傷致しますので(毎日では朝刊のみでも8種類も作ります之れに地方版も組合せますので一つの組版を數十回も紙型にとる事がある)豫め用

紙に水を與え紙を柔かくして型取りを容易にし組版が潰れぬ様に致しますがこの加濕方法には大體次の様に、

1. 吸取紙に依る方法

濕した吸取紙の間に紙型用紙を表面と表面を合せたものを挿み上から錘をかけて置く方法

2. 刷毛にて塗水する方法

紙型用紙の裏面から水を含んだ刷毛で塗水する方法ですが之れは餘程氣を付けぬとむらになるので注意が必要であります。

3. 噴霧器に依る方法

紙型用紙の裏面から噴霧器を用いてまんべんなく加濕する方法

4. モイステンナーに依る方法

特殊のダンピングローラーを用い二本のシンダーの間を用紙を通過せしめ乍ら用紙の裏面より加濕する方法

5. ヒューミダーに依る方法

ガス又は電熱にて加熱した蒸氣函に入れ密閉して放置し用紙に滲透せしめる方法等の各種の方法がありますが之れは各社各様その設備に應じた方法を採用しています。

(3) 加濕量の決定

然らば一體どの位の水分を用紙に與へたらばよいかと申しますと要求する收縮の寸法或いは使用する紙型用紙の性質によつても違いますし又組版の種類及び後述する紙型取機の種類等に依つても違いますが用紙の重量の6%~13%が定石ではありますが現在の18段の様に組版寸法が $21\frac{1}{2}$ 吋刷上り寸法が $20\frac{3}{4}$ 吋の様に $\frac{3}{4}$ 吋も收縮させる爲めには20%近くも加濕する必要があります然し乍ら25%以上加濕する事は折角とつた型がもどる事もあるので全く無意味な事だと考えられます。箱開けの時の用紙の重量はその時の氣節に依つて含有水分に多少の變化があるは勿論でありますので一應用紙を完全乾燥状

We obtained the pulp of higher strength comparable to kraft pulp, by semichemical pulp purification by sodium chlorite solution.

Literature

1. G. Jayme. *Cellulosechemie* **20**, 43-9 (1942)
2. L. E. Wise & M. Murphy. *Paper Trade Journal* **122**, No. 2, 35-43 (1946)
3. R. E. March. *ibid*, **127**, No. 7, Oct. 21, (1948)

STUDIES ON THE SULPHITE DIGESTION FOR RAYON PULP.

(V) The effects of SO₂ concentration and addition of the relief liquid to the cooking acid.

Hiroshi Eguchi and Hosaku Ito.

In this paper, we report on the effects of SO₂ concentration and addition of the relief liquid to the cooking acid for the properties and yields of sulphite rayon pulp from the coniferous woods.

The higher the SO₂ concentration, the yield of pulp becomes greater at same Sieber No. and in another words, Sieber No. of pulp is lower at the same yield. Consequently it is no doubt that the cooking liquor with higher SO₂ contents is preferably used to cook the pulps for paper making.

At digestion with the lower SO₂ cooking acid, alpha-cellulose content of such pulp is slightly higher than the former and even in the low viscosity range it does not fall rapidly.

From these results we can not assert which SO₂ concentration is more suitable to cook rayon pulp.

When the relief liquid from the sulphite digester is mixed to the new acid liquor, the cooking acid easily penetrates into chips, and the yield of the pulp becomes higher with the amount of the relief liquid.

Commercially, in spite of mixing rather more amounts of relief liquid, lignosulfonic acid and sugars are not so much involved in the cooking acid that it does not darken pulp by appearance and have no inimical effects on the pulp properties.

If the such impurities are more excessive in the cooking liquor, it becomes unstable at the final stage of the sulphite digestion and give the undesirable effect on rayon pulp.

STUDIES ON THE PHOTOGRAPHIC BLUE PRINT MATERIALS.

Yoshitada Tomoda.

Photographic blue print materials were studied for the purpose of improvement of keeping property, of sensitivity, contrast and color density, from the standpoint of scientific photography. So, in our first work the method for estimation of photographic properties of the blue print materials was discussed, corresponding to the sensitometry of general photographic materials, and in these studies characteristic curves were taken as a basis of examination of these materials.

First of all, it was affirmed, that paper, as the supporter of sensitive reagents, must have moderate absorptive power for sensitive solution, so that the produced blue substance may be fixed on fibre. In a word, surface property of supporter is considerably important and is closely concerned in photographic properties. According to our results, e.g., pre-coating of dextrin or gum-arabic before preparation of blue print paper had least effect for betterment of materials, but pre-coating of 3% gelatin solution increased contrast and blue density. This gelatin effect may be due to fixing force of gelatin layer, and perhaps blue substance cannot flow out from this layer. On the contrary, only pale blue color will be produced after printing, when baryte paper are used, and this is evidently unsuitable for blue printing material.

As a sensitive material for blue print, ferric ammonium oxalate was most fitted. and 15 or 20 times more sensitive than ferric ammonium citrate.

Concerning the concentration of light sensitive solution of blue printing, it has become clear that diluted solution cannot make blue image deep, so that the concentration of sensitive solution must be great to a certain degree for practical use. Particularly, the effect of concentration of sensitive solutions on the quality of blue print materials becomes of consequence, when they contain a small quantity of potassium ferricyanide.

Sensitivity of blue print materials decreases proportionally to the amount of ferricyanide. Consequently, sensitive solution for high speed material must include minimum quantity of ferricyanide, and at the same time, much ferric oxalate.

As to the effect of addition of some sodium salts of organic acids, it was found out that sodium formate, sodium oxalate and sodium acetate were sensitizers for blue print materials, but addition of too much salts tended to low sensitivity and high contrast.