安定剤およびカブリ抑制剤の写真作用の浸漬処理による解析^{*1,*2}

(昭和45年12月25日受理)

谷 忠 昭^{*3}

代表的な安定剤、5-メチル-7-ヒドロキシトリアゾロピリミジン (I) と代表的なカブリ抑制剤、1-フェニル-5-メチルカプトテトラゾール (II) の写真作用を、(i) 潜像形成時および経時中と (ii) 現像時への影響に分けて観察するため、浸漬処理によりフィルムに I または II を、露光前 (A) または露光後 (B) に加えてセンチメートルを行なった。現像抑制作用は I に比べ II が著しく、I の現像抑制は現像時間を長くすると減少するが、II の現像抑制は変化しなかった。これは、II がハロゲン化銀に強く吸着されるのに対し、I が弱く吸着されるためと思われる。I は (i) に対し弱い増感作用を示した。これは I の潜像退行防止作用に起因すると考えた。II は (i) に対し、とくに高濃度部で減感を示した。この減感 II による格子間銀イオン濃度の減少に起因すると思われる。得られた結果は、すでに報告されている知見とよい対応を示した。

1 緒 言

写真用添加剤の多くは、乳剤の写真感度にも影響を及ぼすことが知られている¹⁻⁴⁾。写真感度への影響は

(i) 潜像形成過程および経時中の潜像退行過程への影響

(ii) 現像過程への影響

の重ね合わせとして観察される。(i) と (ii) のいずれの効果が支配的であるかを定めることは、添加剤の作用機構を決める上で重要であるが、知られていない。

添加剤の効果は、添加剤が露光前に乳剤に加えられている場合 (A の場合) には (i) と (ii) の重ね合わせとして観察される。また、露光後に添加剤が乳剤に加えられる場合 (B の場合) には、(ii) の効果だけが観察できる。(i) の効果は、A と B での添加剤の作用の差から推定できる。本研究では、写真フィルムを露光前および後に添加剤の溶液に浸すことにより、添加剤の (i) と (ii) の作用を知ろうと試みた。

本研究でとり上げた添加剤は、安定剤の代表的な例として 5-メチル-7-ヒドロキシトリアゾロピリミジン (I) を、またカブリ防止剤の例として 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール (II) を用いた。

2 実 験

用いた添加剤 (I および II) はいずれも当社合成部門の合成によるものである。

用いた乳剤は平均 0.65μ の八面体臭化銀粒子と不活性ゼラチンからなる。これを透明フィルム・ベース上に約 4.3μ の膜厚で塗布した。

乳剤を塗布したフィルムの、添加剤溶液への浸漬処理は次のようにして行なった。

*1 この報文を「写真の感光機構に関する研究 (第 50 報)」とする。

*2 前報 (第 49 報)、谷 忠昭、工化、47, 1710 (1971)。

*3 Tadaaki TANI 富士写真フィルム (株) 足柄研究所：神奈川県足柄上郡南足柄町中沼。

1) F. W. H. Müller, *Intern. Conf. Phot. Sci.*, Tokyo (1967)。

2) V. C. Chambers, *Photogr. Sci. Eng.*, 3, 268 (1959)。

3) F. Evaa, I. Kiss, *Z. wiss. Phot. Photophysik. Photochem.*, 58, 29 (1964)。

4) 嶋田健雄、穴戸忠夫、大井令一、長江 規、日本写真学会春季講演会、東京 (1970)。

(A) 添加剤を露光前に加える場合

0.1 g KBr を含む添加剤水溶液 1 l にフィルムを 20°C 、10 分浸漬 → 1 日放置して乾燥 → 露光 → 0.1 g KBr を含む水 1 l にフィルムを 20°C 、10 分浸漬 → 1 日放置して乾燥 → 現像

(B) 添加剤を露光後に加える場合

0.1 g KBr を含む水 1 l にフィルムを 20°C 、10 分浸漬 → 1 日放置して乾燥 → 露光 → 0.1 g KBr を含む添加剤水溶液 1 l にフィルムを 20°C 、10 分浸漬 → 1 日放置して乾燥 → 現像
露光はタングステン電球 (色温度 2854°K) に対し、青フィルターと連続ウェッジを通して 10 秒間行なった。現像は James らの処方によるメトール・アスコルビン酸現像液で 20°C 、1 分間および 10 分間行なった⁵⁾。現像したフィルムの写真濃度は、富士写真フィルム製自記濃度計で測定した。

3 5-メチル-7-ヒドロキシトリアゾロピリミジン

5-メチル-7-ヒドロキシトリアゾロピリミジン (I) の結果を図 1~4 に示す。図にみるように、処理 B の結果は I が現像抑制効果を持つことを示している。これは嶋田、穴戸、大井、長江もすでに同様の実験で認めている⁴⁾。

さらに、I の現像抑制は現像時間を長くすると減少する傾向が認められる。これはハロゲン化銀による I の吸着が弱いためであろう^{4,6-8)}。Birr らは現像中に I が、現像主薬とハロゲン・イオ

図 1 I の写真作用 (処理 A, 現像 1 min)

図中の数字 (I の浸漬濃度) 1: 10^{-2} mol/l , 2: 5×10^{-3} , 3: 2.5×10^{-3} , 4: 10^{-3} , 5: 5×10^{-4} , 6: 2.5×10^{-4} , 7: 0

5) T. H. James, W. Vanselow, R. F. Quirk, *Phot. Sci. Tech.*, 19B, 170 (1953)。

図 2 I の写真作用 (処理 B, 現像 1 min)

図中の数字: 図 1 と同じ

図 3 I の写真作用 (処理 A, 現像 10 min)

図中の数字: 図 1 と同じ

図 4 I の写真作用 (処理 B, 現像 10 min)

図中の数字: 図 1 と同じ

ンにより容易に脱着することを指摘している⁹⁾。嶋田らは I のハロゲン化銀への吸着が、 pAg の増加とともに弱くなることを示し⁴⁾、 pAg の高い現像液中で I がハロゲン化銀から容易に脱着し得ることを示唆した。

処理 A の結果では I は増感作用を示した。処理 A と B の差から本研究で用いた乳剤に対し、I は潜像形成過程および経時中を通

じて増感作用を示すことが示唆された。I は経時中の潜像退行を防止する効果があることが知られている¹⁰⁾。また本研究では、露光と現像の間に 1 日を経過している。したがって、I の増感作用は、I による経時中の潜像退行防止に起因する可能性が大きい。

I は写真感度を増加させる場合も減少させる場合も報告されている。これは実験に用いた乳剤、露光条件などの相違に基づくものと考えられる。Chambers は I による減感を報告しているが²⁾、Evva と Kiss は、I およびその類似化合物の中で、I による減感が他に比べて小さく、露光後ただちに現像した試料では増感作用が認められることを示した⁹⁾。本研究の結果は、I による減感が小さく、ときに増感を示す事実は、I の潜像形成時および経時中への影響に基づくことを示唆している。

4 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール (II) の結果を、図 5~8 に示す。図にみるように、処理 B の結果は II が現像抑制効果を持つことを示している。図 2 および 4 との比較から、II の現像抑制は I に比べて低い浸漬濃度で起こっており、I に比べて II がより強い現像抑制作用をもつことを示唆している、しかも、II の現像抑制は現像時間を長くしてもほとんど影響を受けない。これはハロゲン化銀による II の吸着がきわめて強く、化学反応を伴っていると考えられること⁶⁾に起因すると思われる。

図 5 II の写真作用 (処理 A, 現像 1 min)

図中の数字(II の浸漬濃度) 1: 10^{-3} mol/l, 2: 5×10^{-4} , 3: 2.5×10^{-4} , 4: 10^{-4} , 5: 5×10^{-5} , 6: 2.5×10^{-5} , 7: 10^{-5} , 8: 5×10^{-6} , 9: 2.5×10^{-6} , 10: 0

図 6 II の写真作用 (処理 B, 現像 1 min)

図中の数字: 図 5 と同じ

6) H. W. Wood, *J. Phot. Sci.*, 14, 72 (1966).7) E. J. Birr, *Z. wiss. Phot.*, 50, 124 (1955).8) E. J. Birr, M. Gandino, P. M. Tacconi, F. Pocchiari, *Phot. Korr.*, 99, 163 (1963).9) E. J. Birr, C. Bertolotto, G. Cibrario, M. Gandino, *J. Phot. Sci.*, 17, 91 (1969).10) V. I. Sheberstov, *Zhur. nauch. pr. Fot. Ki.*, 6, 304 (1961).

図 7 II の写真作用 (処理 A, 現像 10 min)

図中の数字：図 5 と同じ

図 8 II の写真作用 (処理 A, 現像 10 min)

図中の数字：図 5 と同じ

処理 A と B の結果の比較から、潜像形成時および経時中に、II が減感作用を示すことが示唆された。この減感作用は高濃度部でとくに著しい。II はハロゲン化銀中の格子間銀イオン濃度を減少させ、再結合過程を促進することが知られている¹¹⁾。また、粒子表面では潜像の形成と破壊が同時に起こっており¹²⁾、このような場合は最高到達濃度が低下することが知られている¹³⁾。したがっ

11) J. F. Hamilton, L. E. Brady, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2384 (1962).

12) R. Matejec, E. Moisar, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **69**, 566 (1965).

13) E. Moisar, *Intern. Cong. Phot. Sci.*, Moscow (1970).

て、II による潜像形成時および経時中の減感には、II の存在による格子間銀イオン濃度の減少に起因するものと考えられる。

以上の結果、処理 A および B により代表的な安定剤 (I) と代表的キャブリ抑制剤 (II) の写真作用を解析し、すでに報告されている知見と併せて、I および II の写真作用の機構をより広い角度から検討することができた。

本研究に興味を示され、発表を許可された藤沢 信氏、古関靖夫氏、上田博造氏に感謝の意を表する。有益な討論をいただいた嶋田健雄氏、穴戸忠夫氏、実験を手伝っていただいた鶴城栄治氏に感謝する。

ヨウ化銀含量の異なるヨウ臭化銀粒子におけるフェノサフランの キャブリ・ブルー効果とイオウ増感^{*1,*2}

(昭和 46 年 3 月 13 日 受理)

谷 忠 昭^{*3}

次の場合につき、原乳剤の内部表面感度比とエレクトロン・トラップ (フェノサフラン分子とイオウ増感感光核) による表面感度の変化について調べた。(i) 種々の AgI 含量の AgBrI 乳剤に対するフェノサフランの影響、(ii) 種々の程度に硫黄増感された AgBrI 乳剤 (AgI 4 mol%) に対するフェノサフランの影響、(iii) 種々の AgI 含量の AgBrI 乳剤に対する硫黄増感の影響。いずれの場合も、内部表面感度比が大きいほどエレクトロン・トラップによる増感率が大きいことがわかった。したがって、既報で示唆したように、内部表面感度比は粒子の増感されやすさの目安となるものと考えられる。また、上記の結果は、フェノサフランもイオウ増感感光核もともにエレクトロン・トラップであることを支持している。

1 緒 言

既報において、化学増感感光核が提供するエレクトロン・トラップとフェノサフランが提供するエレクトロン・トラップの作用を統一的に論じた¹⁻³⁾。その結果、粒子表面のエレクトロン・

*1 この報文を「写真の感光機構に関する研究 (第 52 報)」とする。

*2 前報 (第 51 報)、谷 忠昭、工化, **74**, 1711 (1971)。

*3 Tadaaki TANI 富士写真フィルム(株)足柄研究所：神奈川県足柄上郡南足柄町中沼。

1) T. Tani, *Photogr. Sci. Eng.*, **15**, 28 (1971)。

2) 谷 忠昭, 上田博造, 工化, **72**, 1446 (1969)。

3) 谷 忠昭, 工化, **72**, 1970, 1973 (1969)。

トラップは、光によって銀核が大部分内部に生ずる場合にとくに増感に寄与することがわかった。また、増感に対するエレクトロン・トラップの寄与は、フェノサフランによる捕獲断面積の大きいエレクトロン・トラップより、化学増感感光核による捕獲断面積の小さいエレクトロン・トラップの方が大きいことが示唆された。この結果、化学増感臭化銀乳剤もヨウ臭化銀乳剤も共に増感するが、フェノサフランは臭化銀乳剤を減感し、ヨウ臭化銀乳剤を増感することが理解できた。

上記の結果、エレクトロン・トラップが写真感度に与える影響は、フェノサフランを用いても調べることができることがわかった。本研究では、フェノサフランを用いてエレクトロン・トラップによる写真感度の変化を調べた。