最近のカラー写真用有機素材

木村 士朗*・吉田 真*

Recent Organic Material for Colour Photography.

Shirō KIMURA* and Makoto YOSHIDA*

ここ数年の間、感光材料の黒白からカラーへの転換は特に著しく、いまやその比率は逆転しつつあり、カラー感光材料の使用が一般的なものになってきた。米国ではすでに1959年には、アマチュア映画の99%がカラーフィルムで撮影され、普通写真も1962年には、アマチュアの撮影23億枚のうちの43%、約10億枚がカラー写真であったと報告されている。

感光材料の黒白からカラーへの転換は、カラー用有機素材の合成技術、カラー写真乳剤技術、乳剤の塗布・加工等の製造技術、現像処理技術等の極めて高度な総合的研究力と技術力、および、新鋭製造設備への多額な資本投入力を必要とする。これらの理由から、感光材料メーカーは世界的にカ占体制にありながらも、さらに一段と再編成が急速に進んでいるのが現状である。しかも、世界的企業の化学会社がこの業界に進出をねらい、大資本による吸収の形で、再編成が進められている。

1963年に、アメリカの世界的化学会社 Du Pont は、西ドイツのフィルム会社 Adox を買収した。Du Pont は早くからレントゲンおよび黒白フィルム等の感光材料製造部門をもち、米国における拡販に努力しているが、西ドイツ第2位の Adox を手に入れて、欧州市場への進出をねらっている。また、Du Pont は数千万ドルの資金をアマチュア用カラーフィルムの開発に投入してきたが、1965年にカラーフィルムへの進出計画の延期を発表した。しかし、Eastman Kodak 製品以上の品質のカラーフィルムをねらい、依然として研究を続けている。

1964年には、3つの大きな買収、合併が行われた¹⁾。3月にスイスの有名な染料・薬品会社 Ciba は、イギリス第2位の Ilford 社とフランスの Lumiere 社とを支配

下に入れた。6月には、研磨剤・接着用テープ・磁気テープ・複写機等で近年めざましい発展をしてきたアメリカの 3M 社がイタリア最大の Ferrania 社（1963年の売り上げ約200億円）を2年半にわたる交渉のすえ買収し、またアメリカの Dynacolor 社、フランスの Bauchet 社をも買収した。さらに、7月には西ドイツの Agfa 社とベルギーの Gevaert 社とが、国境を越えて合併し、世界第2位を確保した。

イギリスの誇る世界的化学会社 ICI は、1957年にカラーネガフィルムを発表し、1958年には前記の Ilford 社の株式の約1/3を取得し、Ilford を通して研究と市場進出を進めてきた。しかし、Ilford のイギリス国内でのシェアは、外国他社におかれて急速に低下してしまったので、ついに今春、Ilford の全株式を買収してその一部を Ciba 社に譲渡し、Ciba と協同して Ilford にテコ入れすることによって、世界的な進出をねらっている。

このように、黒白からカラーへの転換を機会に、感光材料世界市場の約50パーセントをおさえている、世界最大のフィルム会社 Eastman Kodak への挑戦が、世界的企業の化学資本によって行われようとする段階に入ってきた。

これにつれて、この分野の報文・特許の発表はおびただしく、これらをここに網羅することは不可能に近いので、先の本誌の総説²⁾において割愛したカラー写真用有機素材のうち、特に高分子カップラー、反応性カップラー、発色現像薬、銀色素漂白法用染料、色素現像薬、写真用色素、増感色素の領域で、代表的と思われるものを取りあげて紹介することにした。たの諸総説³⁾を併せてご参考にしていただければ幸である。

I. 高分子カップラー

発色剤 (Coupler または Colour-former とよぶ) 母核とポリマーからなるカップラーであり、主として Du

* 富士写真フィルム株式会社足柄研究所 (神奈川県足柄上郡南足柄町)

* Research Laboratories, Ashigara, Fuji Photo Film Co., Ltd. (Minamiashigara near Odawara Kanagawa, Japan)

Pont 社⁴⁾が熱心に研究を続けている分野である。

この高分子カップラーは、カップラーを高分子状にすることによって、写真感光層中でカップラーが拡散しないようにしたものである。ポリマーになった場合の構造から区別して、ホモポリマーとコポリマーにわけられる。モノマーには次型のものがあり、コポリマーとしてはアクリルアミド、アクリル酸、無水マレイン酸などと共重合させて用いる。

II. 反応性カップラー⁵⁾

反応性染料のように、カップラー分子中に反応基をもったもので、主に富士写真社が発表している。これは、写真乳剤に用いるゼラチンまたは水溶性ポリマー中のアミノ基、カルボキシ基などと反応して、カップラーがこれらのポリマーと共有結合をつくり、非拡散性になる。

このカップラーは一般式 Q-T-X で示され、Q はカップラー残基、X は反応基で反応性染料に用いるものと同じであり、T は Q と X とを結合するための支持基である。特許にはクロル-s-トリアジン、エチレンジイミン、クロルピリミジンなどを反応基とするものがある。これらはいずれも無色の化合物であり、ジアルキルアミノアニリン系の発色現像薬の酸化生成物とカップリングして色素となるもので、この点が反応性染料と大きく違う。

合成法は反応性染料と同じである。

III. 発色現像薬

現在、実用されているカラー写真の多くは、発色現像

法によるものである。発色現像法では、感光したハロゲン化銀が酸化剤となって発色現像薬を酸化し、生じた酸化生成物が発色剤とカップリングして色素を生成する。発色現像薬には主として、パラアミノアニリン系化合物を用いる。発色剤は分子中に活性メチレン基かフェノール性水酸基を持っているので、次のようにして、アゾメチン系およびキノンイミン系の染料を生成する。

パラアミノアニリン系化合物のアミノ基は、(9)、(12)のように、アルキル基で置換されているが、中にはヒドロキシエチル、メチルスルホアミドエチル、スルホキシプロピル基⁶⁾等とアルキル基との組合で置換したものもある。このパラアミノアニリン系化合物は、一般には塩酸、亜硫酸、あるいは硫酸塩として用いるが、有機酸塩⁷⁾にしたものや、潮解性を防ぐために硝酸塩⁸⁾にしたものがある。また特殊なものとして、フェノール性水酸基またはアミノ基のオルト位にカップリングして、オキサジンあるいはアジン染料等を生成する発色現像薬(14)がある⁹⁾。

IV. 銀色素漂白法用染料

現在、実用されているカラー写真の大部分は、カップリング反応によって、現像過程で写真層中に色素を形成させる発色現像法を使っている。ところが、最近になって、カラープリント用に銀色素漂白法を使った感光材料がスイスの Ciba 社から、Cilchrome Print の名で発表された。

この銀色素漂白法 (Silver dye bleach process) の原理は、古く 1905 年に Dr. Karl Schinzel¹⁰⁾ が発明したもので、写真感光層中に露光、現像、定着によってできた銀画像が、色素の漂白触媒として作用することを利用したものである。写真感光層中に漂白可能な色素を含ませておき、写真の銀画像とともに色素を漂白して、銀画像の濃淡と逆の色素画像をつくる方法である。

現在の発色現像方式カラー写真の色素像は、アゾメチン系およびキノイミン系色素によって形成され、色素像の光堅ロウ値は 2~3 級程度であるといわれている。これに対して、銀色素漂白法ではアゾ染料を用いるので堅ロウ度が高く、A. Meyer によれば現在のシルクロームプリントに使っている色素像は、国際標準ブルスケールで、光堅ロウ値が 6 級程度であるという¹¹⁾。

1. 水溶性アゾ染料 銀色素漂白法に用いる染料の範囲はかなり広く、この方法が研究された初期から、ジアミンファーストレッドのような直接性アゾ染料、サフラニンのようなアジン染料、メチレンブルーのようなトリフェニルメタン染料など多種類の染料が試みられていた。

しかし、銀色素漂白法を根本的に改良して、実用性のある感光材料にまでしあげた Dr. Bela Gaspar は、容易にロイコ化合物を形成して再酸化により染料にもどるようなものは、銀色素漂白法には適さないとし、主として酸性アゾ染料を選んでいる。

銀色素漂白法に用いる染料は、(1) 銀画像や銀錯体の存在下で漂白され、(2) 染料の光吸収が減色法 3 原色の理論の要求するものに近く、(3) 染料がハロゲン化銀写真乳剤に悪影響を与えず、(4) 染料が写真層中で拡散し難く、(5) 染料が現像、定着などの化学処理に対して安定で、かつ光堅ロウ度がよいことを要求される¹²⁾。これらの要求を

みたす染料として、水溶性アゾ染料が主に用いられている。シルクロームプリントに関する報文には (16), (17) のような染料があげられている¹³⁾。

また、染料が写真層中で拡散して画像の鮮鋭度が悪くなるのを防ぐために、発色現像方式カラー写真に用いる耐拡散性カップラーと同じように、長鎖脂肪族基をアゾ染料に導入して、染料を耐拡散性にしたものもある¹⁴⁾。

2. 水不溶性顔料 染料の写真層中での拡散を防ぐ方法として、水溶性染料のかわりに水不溶性顔料を用い、微細に分散させて写真層に加える方法がある。Ciba ではつぎのような黄色顔料をあげており、これを 0.5 μ以下の粒子に粉碎して加える¹⁵⁾。

3. 染料金属錯体 写真層中での染料の拡散を防ぐ一方法として、水に不溶性の染料金属錯体を用いることは、Gaspar も提案しているが、最近の特許にもこの種の考案が見られる。たとえば Ciba はアゾ染料銅錯体として、つぎの化合物を赤感光乳剤層にシアンとして用いることを提案している¹⁶⁾。

また Ciba は金属錯体を形成する染料として、 $\text{--N=N--}\overset{\text{O}}{\parallel}$

あるいは --N--N-- で示されるアゾキシ基を有する染料の使用を提案している。この染料の金属錯体を写真層に添加するか、または銀色素漂白処理を行なったのち、染料画像を金属塩溶液で処理して、染料の金属錯体としてもよい。次のようなものがあげられている。¹⁷⁾

4. 高分子染料 発色現像方式カラー写真において、高分子カップラーを用いて色素の拡散を防ぐのと同じように、染料を高分子状にしたものであり、次のような例がある¹⁸⁾。

また、Gaspar はつぎのような重合アゾ染料を発表している¹⁹⁾。

5. 反応性染料 反応性染料をゼラチンと反応させて非拡散性にして、写真層に用いる特許が Ciba 社から発表されている²⁰⁾。

反応基として、クロル-s-トリアジン、クロルピリミジンまたはエチレンジイミンを有するアゾ染料、アゾキシ染料、フタロシアニン染料などを、10~60°C でゼラチンと反応させ、着色したゼラチン²¹⁾を写真層に用いるもので、つぎのような例がある。

V. 色素現像薬

ハロゲン化銀感光乳剤を用いて拡散転写法によりカラーポジ像をつくる方法は、Polaroid の Dr. Land により開発され、ランドカメラを使って1分間の処理でカラープリントがえられる。いわゆる Polacolor である。

この研究は黑白写真の拡散転写法に続いて1947年から開始され、1958年には実験的な成功が伝えられたが、商品として市販されはじめたのは1963年1月である。この間、商品化までに、実に約15年にわたる長い研究が続けられたわけである²²⁾。

Polacolor で実用化された拡散転写カラー写真法は、多層乳剤の各乳剤層の背後に、それぞれ対応する色の色素現像薬を含む層を配列したネガを用い、露光したのち処理液を塗ってポジ層と密着し、

ネガの末感光部に相当する部分の色素現像薬をポジ層に拡散転写する。すなわち、色素現像薬の現像の起った部分では拡散せず、現像の起らなかった部分では、アルカリ処理液の介在によってポジ層へと拡散する。

これに用いる色素現像薬は色素であるとともに現像作用を有する化合物であって、色素と現像薬との特性を巧みに

組合せたものである。したがって、色素部分としてはアゾ色素、アンスラキノ系色素などから、現像薬部分としてはハイドロキノ、カテコールなどからなり、両者を不活性な基で連結したもので、つぎのような例がある²³⁾。

VI. 写真用色素

カラー写真用素材として染料を用いる目的は、主として、乳剤層に加えてイラジエーションを防ぐこと、黄色フィルターとして中間層に用いること、およびハレーション防止に用いることに大別できる。従来、イラジエーションおよびハレーション防止には色素を、黄色フィル

ターには主としてコロイド銀を用いているが、黄色フィルター用として色素を用いるの特許も、しだいに散見されるようになった。

これらの色素は、前述のカップラー、銀色素漂白法用染料や色素現像薬などと異なり、撮影時には着色しているが、現像液中ではいずれも流出するか、脱色する必要がある。これらのうち、代表的なものを構造別にまとめると、次のようになる。

1. シアニン、メロシアン、スチリル、オキソノール系色素

特許の記載によれば、(32), (34), (35), (36) は黄色フィルター用に適し、(31), (33) は前述の3つの目的に使用できる²⁴⁾。

2. トリフェニルメタン系色素

これらは、主にフィルター層、アンチハレーション層用としてあげられている²⁵⁾。

3. アゾ系色素

(40) と (42) はイラジエーション防止に、(41) は黄色フィルターに用いる記載がある²⁶⁾。

VII. 増感色素

臭化銀乳剤を色素で染色すると、臭化銀固有の吸収波長域のみならず、色素の吸収波長域も分光増感される事実を、1873年に H.W. Vogel が発見した。それ以来、各種多数の色素が多くの人々によって試験され、アウリン、エオシン、エリスロシンなどが実用色素として浮び上ったが、その後、イソキノリンのすぐれた増感性が明らかとなり、シアン色素が重要視されるようになった。さらに、W. König らのオルトギ酸エステルを用いるカルボシアン色素の改良合成法、F.M. Hamer らのオルト酢酸エステルを用いるメゾ置換カルボシアン色素の合成法が発表されて、シアン色素の合成研究が飛躍的に進歩した。以来、ハロゲン化銀写真乳剤用の増感色素としては、シアン色素が重要な位置を占めている²⁷⁾。

増感色素として必要な物性は、(1) 色素が所要のスペクトル領域で強い吸収強度をもっていること、(2) ハロゲン化銀粒子表面に吸着すること、(3) できるだけ量子収率が高いこと、(4) 乳剤に悪い影響を与えないことなどである。したがって、増感色素がこれらの条件を満たすような化学構造をとる必要があり、たとえば分子の平面性の保

持, 適当な母核の選択および置換基の導入などの種々な問題がある。これらは物理化学的にも, 有機化学的にも興味深い研究分野である。

黑白写真乳剤に用いられる増感色素の多くは, そのままカラー写真乳剤にも使用できるが, なかには予期の性能のえられないものがある。この原因は, カラー写真乳剤に用いるカップラーがミセルを作り, このカップラーミセルと増感色素との静電的相互作用, および, カップラーミセルによる増感色素の可溶性によって, 増感色素がハロゲン化銀粒子表面から部分的に脱着するためであるといわれている²⁸⁾。このため, 特にカラー写真用として新しく開発された増感色素が, 特許に見られるようになった。これらを, C.E.K. Mees²⁹⁾ の共鳴理論による増感色素の分類にしたがって大別すれば, 次の2種にわけられる。

1. シアニン色素 塩基性染料に属する色素で, 増感色素として重要な色素群である。次のような極限構造式の共鳴混成体からなり, アミジニウムイオン系で, 両端の窒素原子が複素環核構成原子の一員であるのが特徴であり, 一種のカチオン性色素である。

シアニン色素の複素環核構成窒素原子の置換基に酸性基を導入する試みは, かなり古くからなされており³⁰⁾, 最近では, 色素母核そのものに酸性基を導入した特許³¹⁾も見られるようになった。

酸性基は, 主にカルボキシル基およびスルホン基であって, なかにはリン酸基, スルホアミド基, カルボアミド基などもある³²⁾。特にスルホン基を有する置換基の導入法には, スルホアルキルまたはスルホアラルキルのハライドを用いる方法 (43), (47), アルカンサルトンを用いる方法 (44), (48), 色素そのものを硫酸で直接スルホエステル化する方法 (50) などがある。

また, 5・6位にクロル置換のあるベンズイミダゾールを母核とするカルボシアニン色素が, Eastman, Gevaert 両社³³⁾によって発表されて以来, この系統のものの特許が多くなった³⁴⁾。

2. メロシアニン色素 つぎのような極限構造式の共鳴混成体からなり、アマイド系で、シアニン色素の複素環核の片方をケトメチレン化合物で置換したものである。

主に短波吸収の増感色素として多くの文献がだされている³⁵⁾。

あ と が き

この他、カラー写真感光材料には、色カブリを防ぐ汚染防止剤(酸化防止剤)、色素の退色を防ぐための紫外線吸収剤、ゼラチンを硬化する硬膜剤、乳剤塗布用の界面活性剤、乳剤のカブリ防止剤など、色素ないし染料以外の多くの有機素材を用いるが、与えられた紙面の都合でこれらは割愛した。

カラー写真感光材料の発展は常に新しい有機素材を求めており、新しい有機素材の開発が新しいカラー写真感光材料の商品化を促す、と言っても過言ではない。この分野に用いる有機素材の探索が大いに期待されている。

(昭和42年6月20日受理)

文 献

- 1) 藤沢信, 日本写真学会誌 **28** 109 (1965)
- 2) 木村士朗, 吉田真, 有合化 **23** 989 (1965)
- 3) L.G.S. Brooker, P.W. Vittum, *J. Phot. Sci.* **5** 71 (1957); P.W. Vittum, *S.M.P.T.E.* **71** 937 (1962); A. Van Dormael, *Chem. & Ind.* **90**

- 619 (1963)
- 4) Du Pont, *BP* 880,206 (1959); 967,503; 967,504 (1961); 995,363 (1962); *USP* 3,208,977 (1965)
- 5) 富士写真 *Belg. P* 668,303 (1965); 681,624 (1966); 日特公 昭 41-8,549; 昭 41-8,550 W. Schindler, H. Pietrzok, E.M. Marx, *Ger. (East) P* 46,633 (1966)
- 6) I.C.I., *BP* 895,422 (1959)
- 7) I.C.I., *BP* 837,491 (1958)
- 8) Fairmount Chem. Co. *FP* 1,397,712 (1964)
- 9) Ilford, *BP* 872,683 (1961)
- 10) J.S. Friedman, "History of Color Photography" 405 (1947)
- 11) A. Meyer, *J. Phot. Sci.* **13** 90 (1965)
- 12) 友田宜忠, 染料と薬品 **12** 139 (1967)
- 13) E. Gehret, *Brit. J. Phot.* **111** 480 (1964)
- 14) Ciba, *BP* 922,568 (1961)
- 15) Ciba, *BP* 963,939 (1962)
- 16) Ciba, *Neth. P* 6,506,934 (1965)
- 17) Ciba, *FP* 1,290,363 (1961)
- 18) Chromogen, *USP* 2,470,769 (1949)
- 19) B. Gaspar, *USP* 2,844,574 (1958)
- 20) Ciba, 日特公 昭 39-8,369
- 21) B. Seidel, *Phot. Sci. Eng.* **8** 76 (1964)
- 22) A.A. Newman, *Brit. J. Phot.* **109** 212 (1962) G. Crawler, *Brit. J. Phot.* **110** 76 (1963)
- 23) Polaroid, *FP* 1,190,524 (1959); *USP* 3,131,061 (1962); 3,135,605 (1964); 3,183,089; 3,183,090 (1965); 3,230,085 (1966)
- 24) Eastman Kodak, *USP* 3,125,448 (1964); Ilford, *BP* 969,045 (1962); 小西六, 日特公 昭 39-22069 Ciba, *DBP* 1,112,801 (1960); Agfa, *FP* 1,350,311 (1963); Ferrania, *FP* 1,378,648 (1963)
- 25) Agfa, *BP* 840,180 (1958) Ferrania, *FP* 1,367,513 (1963); 富士写真, *Belg. P* 661,585 (1965)
- 26) Eastman Kodak, *USP* 2,956,879 (1960) Agfa, *DBP* 1,182,067 (1963); Ilford, 日特公 昭 36-19,345
- 27) F.M. Hamer, "The Cyanine Dyes and Related Compounds" p 1 (1964)
- 28) H. Borginon, R. Berendsen, *J. Phot. Sci.* **13** 165 (1965)
- 29) C.E.K. Mees, "The Theory of the Photographic Process" p. 987 (1942)
- 30) I.G.F. *DBP* 704,141 (1941)
- 31) Eastman Kodak, *FP* 1,359,683 (1963)
- 32) Eastman Kodak, *USP* 2,503,776 (1950); 2,537,880 (1951); Agfa, *DBP* 929,080 (1951), 1,163,671 (1961); I.C.I., *BP* 840,223 (1958); Ilford, *FP* 1,395,334 (1963); *BP* 1,001,480 (1963); Gevaert, *Belg. P* 568,840 (1958); 富士写真, 日特公 昭 40-14,112
- 33) Gevaert, *Belg. P* 510,948 (1952) Eastman Kodak, *USP* 2,739,149 (1956)
- 34) Gevaert, *Belg. P* 510,948 (1952); Eastman Kodak, *USP* 2,912,329 (1959); Agfa-Wolfen, *Belg. P* 590,607 (1960); Gevaert, 日特公 昭 38-7828; *BP* 975,504 (1961)
- 35) Eastman Kodak, *USP* 2,519,001 (1950); Ilford, *BP* 846,298 (1958); Agfa, *DBP* 1,177,481 (1963); *Belg. P* 654,816 (1964); Gevaert, *BP* 981,452 (1961)