有機合成化學協會誌

第 8 卷 第 10 號

天 然 色 寫 眞

Natural Color Photography

菊 池 眞 一 *

Shinichi Kikuchi

は し が き

1950年は原子時代であるが天然色の時代とも言われるむべなるかな年初以來米英の天然色映畫が日本に洪水のように殺到して我々の眼を楽しまして呉れる。今年のアメリカ映畫では若草物語、ジアンダルク、イギリス映畫では「赤い靴」、「天國への階段」などがある。ソ連映畫はこの所日本には輸入されないが「シベリア物語」などアメリカの天然色と又異つた味があるので好む人も多い。

日本に於ける昨年の映畫フィルムの總生産額は 8,000 萬呎に對してアメリカの 1947 年の映畫フィルムの輸出量だけで 8 億呎に上る、アメリカは今年その 4 割を天然色に製作する豫定であるし、ソ連も 1 億呎以上の天然色映畫をつくるそうである。ドイツはアグファカラーの本家であつたがその技術はソ連に移し植えられて今本國ではどれ位復活しているか判らない。藝術の本家の佛、伊では未だ天然色映畫はつくられていないが早晚世界は全く白黒から天然色に變るであろう。我國に於ても富士フィルムの Fujicolor、小西六の Sakuracolor、と 2 種の天然色フィルムが生産され、今年は待望の映畫も作られる相で期して待つべきものがある。

人間の眼に映ずる美しい自然、懐しい人々の面影、時は過ぎ去り今日の人々は明日果して存在しているか、少年老い易く、白髪に變じた後紅顔の日の姿を永久にとめたいという人間の欲望は 1822 年頃フランスのニエプス N. Niépce によつて完成された。公式に發表されたのは 1838 年その協同研究者ダゲール J. M. Daguerre によつてである。これはもちろん白黒の寫眞であるが、人間の欲望は果しなくこの映像が自然の色を持つのを望むのは當然であつたろう。有名なマックスウェル Maxwell は 1855 年頃既に 3 原色による色彩再現を考案して天然

色寫眞の基礎をつくつた。

加色法とその應用

人間の眼には 3 つの色に感じる神経があることを 1802 年ヤング T. Young によつて提唱され、ヘルムホルツ Helmholtz によつて實證されるに及んで可視光を赤、緑、青紫の 3 原色に分けてこれを混合することによつて原色を再現しようと試みた。眼に對する 3 色の刺激は第 1 圖

第 1 圖 眼の 3 色刺激

第 2 圖 加色法 3 原色

の如くである。スペクトルの波長で言えばこの分擔は、7,000~6,000 Å, 6,000~5,000 Å, 5,000~4,000 Å の 3 部になる。この 3 色を加色法 (Additive process) の 3 原色という。第 2 圖は更にこの色の關係を示したもので赤と青紫の 2 原色を混ぜたものは赤紫、赤と緑を混ぜると黄、緑と青紫を混ぜると青、そして 3 原色の光を重ねると白光になる。白色光からある色光を吸収するとその餘色に見えるものであるが、この關係は第 3 圖に示す通りで白色光から緑をのぞいたものはその反對側の赤紫に見える

*東京大學第二工學部教授

第3圖 餘色表

が、これは上に述べた赤と青紫の2原色混合に當る。

加色法によつて天然色寫眞をうつす原理を今少しくわしく述べると第4圖の如く、赤、緑、青紫のフィルターを通して乾板又はフィルムに寫眞をうつすと現像によつて、ネガティブを得る。赤フィルターの後方では赤い光のみ感じて黒化し

他の光は感じない。これから反轉現象又は焼付けによつてポジティブを作ると、前に黒化していた所は透明である。これにそれぞれ元の3原色フィルターをかけ白色光を以て映寫し一枚のスクリーン上に天然色を再現することが出来る道理である。先のマックスウェルは第2鐵鹽水溶液に NH_4SCN を加えたものを赤フィルターに、 CuSO_4 のアンモニア性水溶液を青紫フィルターに、 CuCl_2 の HCl 溶液を緑フィルターとして加色法により撮影することを試みたが當時は未だ寫眞材料の感色度が長波長光に感じない不完全なものであつたため充分よい結果を上げることが出来なかつた。3色分解撮影の感度はフィルターの透過率を含めて第5圖の如きものでなければな

第5圖 三色分解撮影の感度

第4圖 加色表寫眞の原理

らないが、現在でも猶理想的なものは少いようである。

こういう方法では又同じ被寫體を3回撮影せねばならないから時がかゝり動く被寫體の撮影は不可能であつた。

第6圖 ヨスベ一回撮りカメラの光學系

この缺點を補うために1回撮りカメラが考案された。

第6圖はヨスベ Jos-pé カメラの圖であるが、2つの鏡Mによつて像を3つに分け乾板Pの前に、それぞれ赤、緑、青紫のフィルターを置く。露出は1回でよい代りにフィルターとの組合せにて3枚の乾板の感度が

一致しなければならないことがすぐ判る。こういうカメラは重く高價であり、レンズの外側を利用するから収差の少ないものを使わねばならない。

このような缺點を避けるため、フランスのルミエール Lumière はオートクローム Autochrome 乾板を發明したが、これは第4圖のフィルターと乾板をびつたりくつつけた感じである。すなわち乾板の感光材料と反對側に小さいフィルターを並べて、この乾板は普通の寫眞機によつて撮影するが、フィルターの方の側から光を受ける。フィルターを附けたまゝか又は離して乾板を現像してネガティブをつくり、ポジティブを焼付けて元のフィルターと組合せて見るもので原理は第4圖と全く同じである。フィルターは澱粉粒に着色したもの、コロジオンから新しい所では、合成樹脂などを使うが大きさは非常に小さ

第7圖 フィンレスクリーン

く、第7圖はフィンレスクリーン Finlay screen とよばれるが、青は 0.063mm 角、赤と緑は 0.085mm 角の基盤縞模様をなしている。一つ一つの粒は人間の眼の邪魔にならない程小さく、ポジティブで明るく光が通る所にある原色が多くある

とその色に見えるのである。

この方法を光學的に巧妙な装置で行つたのはレンチキュラーフィルム Lenticular film である。小さいフィルターを澤山着ける代りに3原色フィルターをレンズの前に置き、乾板又はフィルムの前に蒲鋒型のレンズ(これをレンチキュラーレンズという)を附して赤、緑、青紫

の極めて小さい像をフィルム上につくらしめる(第8圖)映寫するときも同じ光學系を用いなければならないことももちろんである。スクリーンプレート法といふレンチキュラーフィルム法といふ撮影時の3原色のフィルターの位置と、映寫時の位置とがよく一致しなければならないが、フィルターの粒同志の相對位置が一定しているのでこれは割合に簡単である。

第8圖 レンチキュラスクリーン

昨年フランスでルーカラー Rouxcolor という映畫を發明したということであるが、これはプリズムによつて畫像を 35 ミリフィルム上4つに分け、赤、緑、青紫フィルターを附し、1つはフィルターなしで畫像をつくり、これからネガティブ及びポジティブをつくり同じような組合せによつて映寫を行うものである。この方法は後に述べるような減色法の複雑さはないがその代り撮影及び映寫に特殊の装置が必要であつて普及性に乏しい。

加色法の方が減色法よりやゝ歴史は古いが今でもルーカラーの如くこの種の考案は持續している。加色法の長所は感光材料に特別な處理處理をしないでよい點で、パシクロマチック Panchromatic や、オーソクロマチック Orthochromatic の感光材料が進歩したのでかつてマックスウェルの頃のような3原色の不完全さは無くなつた缺點としては一般に畫面の暗い事である。

減色法とその應用

第9圖 減色法天然色の原理

加色法と並ぶ今一つの天然色の方法は減色法 Subtractive process である。この方法も 1859 年やはりフランスの、デュコデュオーロン Ducos du Hauron が發明している。減色法の原理は簡単に云えば、第9

圖の如く赤、緑、青紫フィルターと組合せてネガティブを作り、それからポジティブを作る迄は加色法と同じであるがこのポジティブの銀が析出した所にそれぞれフィルターの餘色に着色する。赤フィルターの部分は青(シアン Cyan という) 緑フィルターの部分は赤紫(マゼンタ Magenta という)、青紫フィルターは黄色にする。そしてこの3つのポジティブを重ね合わせる。第10圖に於いて、赤フィルターの所で赤い光があつた所はポジティブにて透明である。その部分は緑及び青紫フィルターの後方では赤紫及び黄に着色している。赤紫、黄、青を第10圖のように減色法の3原色とする

第10圖 減色法の3原色

が、赤紫と黄が重なるとその両方の共通に含んでいる赤い色だけが通つて見える。黄と青が重なるとその中間に共通に含まれる緑、青と赤紫では青紫に見える。3色重なるともう共通な色がないから黒く見える道理である。

印刷に於ける原色版は全くこれと同じ原理で出来ている。印刷の場合赤紫、黄、青の3色版の外に墨版と云つて白黒の版を一つ加えて畫の力を強めることが多いが、3原色が重なり合うと黒くなる筈であるが、色々な調子でどれか1つの色がやゝ勝つて眞の黒にならないことが多いのでこれを補うのが墨版の主目的である。従つて減色法は印刷からの關連に於てむしろ天然色陽畫法から發達して行つたものと見られる。その一つはウォッシュオフ リリーフ法 Wash off relief と呼ばれるが、第11圖に示すようにネガティブをつくり、これを重クロム酸ゼラチン膜という特殊な感光材料に焼付けてポジティブを得る。光の當つた所ではクロムがゼラチンを硬化して湯で溶けにくくするから焼付けた後膜を湯で洗うとゼラチンの凸凹膜を生じる、これが浮彫り relief である。これに赤なれば餘色のシアンの染料をしみこませて紙の

第11圖 Wash off relief 法

上に轉寫する。黄及びマゼンタも同様にして重ね合わせる。3色が全く重なり合わないでずれて體裁が悪いことは印刷の場合と同様である。赤い染料にはフクシン、黄はオーラミン、青はマラカイトグリーンとアシッドマゼンタの混合などを用いる。

透明陽畫として映畫フィルムに天然色を利用するのは1935年コダクローム Kodachrome にはじまる。本法はイーストマンの懸賞に應じたマンネス L. D. Mannes, ゴドウスキー L. Godowsky という2青年の考案に同社の技術陣が協力してつくり上げたものであつて、第12圖の如くフィルムベースの上に、パンクロ

第12圖 コダクロームの構造

(赤感) オーソ (緑感) 黄フィルター、レギュラー (青感) の乳劑を塗布した多層式 Multilayer の最初のものである。

これは普通の寫眞機又は撮影機にかけることが出来るが處理法がやや複雑である。すなわち、發色現像法 Color development という方法を用いている。現像薬の中にジエチルパラミンというような特殊な還元劑を用い、現像核 (銀の集合) を持つ臭化銀を還元して自身酸化型になると同時に、そこに入れておいた發色劑—カップラー Coupler—と結合して色素になるものである。

還元劑+現像核+カップラー→

色素+銀

という型式で示されるであろう。コダクロームの處理法は第13圖に示したよう

に、(1) 先づ普通のメーテル、ハイドロキノン現像液で白黒現像を行い、(2) 析出した銀を酸化劑 (昇汞など) で漂白し、(3) 再び擴散露光をすると主露光で潜像が出来なかつた所に潜像 (現像核) が出来るからこれを青發色現像すると3層ともに青くなるこの青はシアンで赤の餘色である。(4) この時上の2層だけ漂白すると色素は無色に銀は鹽化銀に戻る。極めてやすい層 (各層共乾燥時は6~8μ位) に於て上の2層のみに漂白劑が及んで下の層に達しないようにするのは中々難しいことである。(5) 擴散露光で又鹽化銀に潜像をつくつて今度はマゼンタ發色を上2層に行う。(6) 次いで上1層のみ漂白し、(7) 擴散露光して黄色現像を行う。(8) 各層にはそれぞれの色素と共に還元銀が共存していて色が黴んでいるか

ら、(9) 銀の溶解劑を以て脱銀してこれで天然色フィルムが完成する。このような處置を行うために膜がゆるみ勝であるから常に硬膜處理を行わねばならない。

コダクロームの方法は發色劑を現像の都度外から加えるので外型發色法という。アグファ (獨) のつくつたアグファカラー Agfacolor の初期のもの日本の Fujicolor, Sakaracolor なども大體これと同様の方法でたゞ細部が違つてゐるのみである。これに對して1937年新アグファカラー Agfacolor Neu として發色劑を3層の乳劑の中に豫め加えておいて、白黒現像、漂白、擴散露光、發色現像という順序で一回の發色現像で各層に發色する至つて簡便な進歩した方法を案出した。これは内型發色法といい、その後コダックから出されたコダカラー Kodacolor, エクタクローム Ektachrome, エクタカラー Ektacolor, アンスコカラー Ansco color など最近の製品は皆これによつてゐる。この方法は簡単であつてアマチュアの處理することが出来る便宜があるが各層に出来た色素が他層に入ることのないように發色劑に高分子の物質を結合させて耐擴散性にするなどの技術的の苦心が存在している。最近のフィルムに於ては第12圖のコダクロ

第13圖 コダクローム處理順序

ームフィルムの構造の他にフィルムベースと赤感乳劑層の間又はフィルムベースの裏側にハレーション防止層を置き、青感乳劑層の上に保護膜を具えている。

米英の天然色映畫は以上の多層式によらずもつばらテクニカラー法 Technicolor によつてゐる。これはむしろ印刷に近く3色版を轉寫して透明陽畫をつくるものである。まず第14圖の如き特殊のテクニカラーカメラを以て撮影する。このカメラは半透明プリズムを用いて光線を2つの方向に分け一方は緑フィルターを通してパンクロ又はオーソのフィルムに撮し他は赤いフィルターを通して前面にレギュラー (青感) 後方にパンクロの2つのフィルムを並べて撮し3色板ネガをつくる。以後第15圖に示すように3つのポジイブと他に墨版に相當するも

第14圖 テクニカラーカメラ

のに録音を入れる。ポジフィルムからは特殊のフィルムにネガを又焼付け。此處で光の當つた部分は最初に光の當つた部分に相當するが普通現

第15圖 テクニカラー処理圖

像によつて銀が出来る。銀がその部分のゼラチンを硬化するから光の當らない部分のゼラチンのみ軟かくして染料の水溶液を吸い取ることが出来る。こゝに於て餘色の染料に浸けて染料を墨版の上に次第に捺染して透明陽畫が出来上るものである。本法は一枚の天然色陽畫をつくるのに11枚のフィルムを必要とするからプリント数の少ない場合は高價につくが多数のプリントをつくる場合には發色現像法に比して染料の選擇が自由であつて美しい色に仕上げる事が出来るから有利である。原畫はテクニカラーカメラでなくエクタクロームやアンスコカラーで撮影したものを用いて3色分解ネガをつくつてそれか

ら出發しても差支えない。

最近テクニカラー法の強敵としてシネカラー法 Cinecolor が出現した。これは3色分解ネガからプリントを作る形式がテクニカラーに比して簡單で安價である。

發色現像法

多層式天然色に於ては發色現像法を用いることは前に述べた。この詳細については本號の別項に詳述されるから此處にはごく簡単にすませたい。發色現像法は實に頭のいゝスマートな方法であると思う。これに使われる現像薬のパラフェニレンジアミンは白黒現像にも微粒子現像薬として使われていたが、天然色の發色現像薬にはその NH_2 の水素2原子を $-\text{CH}_3$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_5$ で置換したジメチル又はジエチルパラフェニレンジアミンが最もよく使われる。發色劑としてシアンの場合はフェノール、 α -ナフトールなど $-\text{OH}$ 基をもつたものが多く使われる。

現像核を持つ臭化銀を還元し銀が出来ると共に現像薬の酸化型とフェノールが結合して青色色素を生じる。こういう發色法は1912年フィッシャー Fischer によつて發明されたものである。マゼンタの發色劑はピラゾロン、p-ニトロ靑化ベンジル、黄色の發色劑としてはアセト醋酸エステルの誘導體を使用する。

1-phenyl-3-methyl-pyrazolone-5

p-nitro-benzyleyanide

Benzoyl-acetic ester

發色劑一定の場合發色現像薬の種類により、發色現像薬一定にして發色劑を異にすると色相が少しづつ違つているので乳劑との組合せに於てこれらを適當に選擇しなければならない。更に内型發色の場合は擴散防止を行うために發色劑に高分子物を結合させる研究がある。アグファに於ては少くともCが8以上の鎖状化合物をくつつけているが、このような場合不透明度が増し、輝きを減

らす缺點があるから、その時はスルホン、カルボキシなどの基を一部につけて調節している。アグファにては次のような發色劑を使用していた。

昨年デュボンに於て市販を開始した天然色フィルムは合成樹脂 PVA をカップラーと結合してこの中にハロ

ゲン銀を分散させてゼラチンを使用せぬものであると言われている。以て將來の天然色フィルムの一つの方向を示するに足りるだろう。

結 言

天然色寫眞はわづかの間に大變發達して加色法から減色法、發色現像法と轉寫法が利用されて今日に至っている。しかしこれらはいづれもハロゲン銀を媒介としてその感光性と現像を利用している。今後何とかして色素の感光性そのものを利用出来ぬものであろうか。銀鹽の寫眞には現像という増大作用があつて 10⁶ 倍位になるのが特徴である。色素でもこういう方法がなければ匹敵する感度は望み得ないと思う。現在の發色現像法にしても得られた色素は誠に不安定であつて變色し易いからこれを安定化する研究も必要であらう。この他硬膜劑、現像液がよく膜の中に入るのを助ける滲透劑、抑制劑など色々な有機薬品が必要である。天然色寫眞こそは綜合的の科學であつて奇想天外の考案のみでは成功せず、これをバックアップする優秀な有機合成工業なしでは完成し得ないものである。(昭和 25 年 8 月 30 日受理)

發 色 現 像 法

Color Development

村 上 永 治

Eiji Murakami

緒 言

近時天然色寫眞方法の主流となつて來た發色式フィルムの現像法の原理とその實際とに就いて簡単に解説する。(文献参照)

通常の白黒寫眞の場合にはハロゲン銀ゼラチン乳劑を塗つたフィルム等を露光し、現像藥と稱する特定の還元劑で現像して、感光したハロゲン銀粒子を還元し、銀による畫像を得ている。その時使用した還元劑は當然酸化されるが、その大部分は處理中にゼラチンから擴散して出てしまう。若しこの還元劑を適當に選べば、その酸化生成物が有色の場合がある。又酸化物同志が生成されると同時に互に結合して有色化合物を作ることもある。更

に又現像液中に適當な他の物質を添加しておいて、還元劑が酸化されると同時にこの添加物と反應して有色化合物を作ることもある。そしてその様な場合に有色生成物が水に不溶性であつたり、或はゼラチンに對し染着性を持つていたりする時は、還元銀像に色像が重なり合つて出來、銀像を適當な脱銀劑で除去すると、その後、色像が残ることになる。この様な現像法を發色現像 (color development) と呼んでいる。

發色現像はその反應によつて二種類に大別されている酸化生成物、又はそれ同志が互に結合したもの、若くは酸化生成物と未酸化現像劑とが結合したものが色像を作る様な場合、即ち現像劑自身のみで色像を作る場合を一次發色現像 (primary color development) と呼び、現像劑酸化物が共存する他の添加化合物と反應して發色する場合を二次發色現像 (secondary color development)

* 富士寫眞フィルム株式會社