

フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER TYPE II」シリーズの開発

副島 晋*, 石坂 達也*, 高田 清人*, 首籐 定伸**, 竹内 潔***, 稲葉 正***

Development of FUJICOLOR “EVER-BEAUTY PAPER TYPE II” Series

Shin SOEJIMA*, Tatsuya ISHIZAKA*, Kiyohito TAKADA*,
Sadanobu SHUTO**, Kiyoshi TAKEUCHI***, and Tadashi INABA***

Abstract

FUJICOLOR “EVER-BEAUTY PAPER TYPE II” Series are exceptional color papers marked by enhanced color reproduction, superior image stability, increased whiteness and improved handling characteristics. These outstanding features were achieved by a proprietary new coupler technology with novel skeletal structures, advanced silver halide emulsion technology and layer structure design technology. In addition to those, FUJICOLOR “EVER-BEAUTY PAPER TYPE II for LASER”, optimally designed for laser exposure, was realized a revolutionarily high processing speed and an increased processing capacity when used in conjunction with “Frontier 570”. Followings are the technologies that realized these excellent features.

1. New Coupler Technologies (X-Coupler, S-Coupler and Excellent V-Coupler Technologies)
Introduction of the cyan coupler (X-Coupler) and the yellow coupler (S-Coupler), both with novel skeletal structures, and the magenta coupler with an optimally designed structure achieved enhanced vivid color reproduction and substantially improved resistance to gases.
2. NLS (New Low Stain spectral-sensitizer) and ARR (Advanced Resistance to Radiation) Technologies
Whiteness of unexposed area was further improved by introducing the new silver halide emulsion technologies such as of a new spectral-sensitizer that is easy to wash out (NLS technology) and an anti-fogging technology based on the latest grain forming and chemical sensitization technologies (ARR technology).
3. HD (High Durability) and SF (Smudge-Free) Technologies
The advanced silver halide emulsions improved tolerance to fluctuation of processing conditions and pressure-induced uneven density (HD technology). Additionally, the optimal design of layer structure decreased the generation and adhesion of smudges (SF technology). These technologies achieved an improved printing yield ratio.
4. SFC (Superior Fine Crystal) Technology
Their improved development characteristics (SFC technology) and novel high-efficiency couplers introduced in all layers shortened processing time dramatically and enhanced printing productivity.

1. はじめに

従来からのカラーフィルム、レンズ付きフィルムに加え、デジタルカメラ、さらには写真付き携帯電話の

爆発的な普及により写真撮影の総ショット数は拡大の一途を辿り、プリント出力のニーズはますます高まっている。銀塩カラーペーパーによるお店プリントは簡便、高品質、かつ画像の長期保存などに最も優れ、ま

本誌投稿論文（受理 2004 年 11 月 30 日）

* 富士写真フィルム（株）R&D 統括本部材料研究本部
デジタル&フォトイメージング材料研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼 210

* Digital & Photo Imaging Materials Research Laboratories
Materials Research Division, Research & Development
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

** 富士写真フィルム（株）R&D 統括本部材料研究本部
品質設計評価センター
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼 210

** Quality Design and Evaluation Center

Materials Research Division, Research & Development
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

*** 富士写真フィルム（株）R&D 統括本部
先進コア技術研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼 210

*** Advanced Core Technology Laboratories
Research & Development Management Headquarters
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

た、生産性やコストから見てもカラープリント方式として最も優位であると考えられる。

フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズの開発により、銀塩カラーペーパーの特徴を以下の点でさらに進歩させた。

- (1) 色再現性がさらに向上し、プリントがより鮮やかに
- (2) 白色度がさらに向上し、より白く抜けの良いハイライトを実現
- (3) 当社カラーペーパーの特徴である画像保存性が一段と向上し、ガスにも強く色あせない
- (4) 処理時の汚れや濃度ムラが発生しにくくなり、ラボでの取り扱い性が一段と向上
- (5) 優れた現像特性によって世界最高（レベル）の迅速処理が可能になり、カラーペーパーの特徴である高生産性をより一層高めることが可能

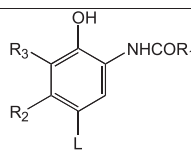
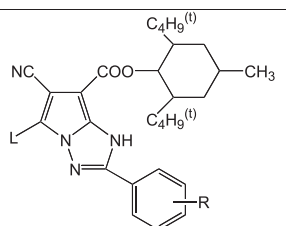
フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズは、当社デジタルミニラボ「Frontier」シリーズのレーザー露光方式にベストマッチングするフジカラー「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII for LASER」と、当社ミニラボ「ROCKY」などのアナログ面露光方式の機器に最適なフジカラー「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」から成り、2製品とも露光方式によって異なる最適な条件を追求し、アナログ/デジタルいずれの方式でも高品質と世界最高水準の画像保存性を実現した。

本報告では、このフジカラー「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズの高品質を実現するために開発した技術について解説する。

2. 色再現性向上

「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズには、新骨格シアンカプラーであるX-カプラーをメインカプラーとして開発導入した（X-カプラー技術、Table 1）¹⁾。その発色色素は、従来カプラーの発色色素と比較すると色純度が高く（Fig. 1）、シアンを含む色である紫から青、緑の色再現域を拡大した（Fig. 2）。さらに補色の赤についても色のりが増し、より鮮やかに再現することが可能になった。（Fig. 3）

Table 1 Chemical Structures of Cyan Couplers.

Current Coupler	
New Coupler	

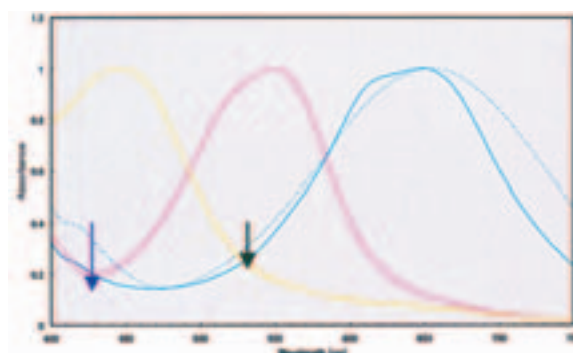


Fig. 1 Spectral characteristics of dyes.
Solid lines : new type, broken lines : current type

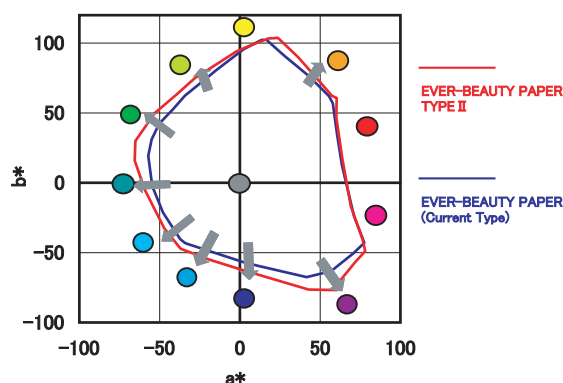


Fig. 2 Expansion of color gamut due to the new couplers.

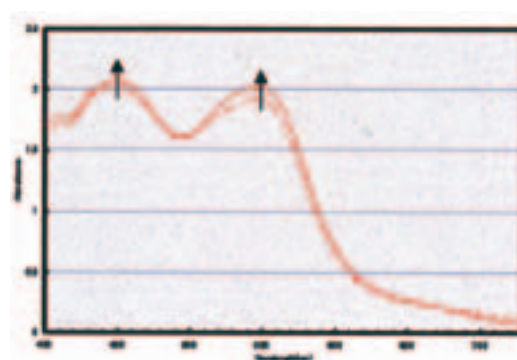


Fig. 3 Spectral characteristics of red.
Solid lines : new type, broken lines : current type.
Neutral color is matched.

3. 白色度向上

プリント画像部のくっきりとした仕上がりや色再現性には、白色度（未露光部「白」の色味・明度）が強く影響しており、重要な要因になっていることが知られている。「EVER-BEAUTY PAPER」では、この白色度を損なう要因である残色や、環境中の放射線の照射によるかぶり（特に、イエローかぶり）に対してWE技術（Whiteness Enhancing Technology）、およびRR技術（Resistance to Radiation Technology）を導入することで優れた白色度を達成している²⁾。「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズでは、優れた白色度を達成す

る設計思想を踏襲し、以下のNLS技術、およびARR技術を新たに導入することで、「EVER-BEAUTY PAPER」からさらに優れた白色度を達成した (Fig. 4)。

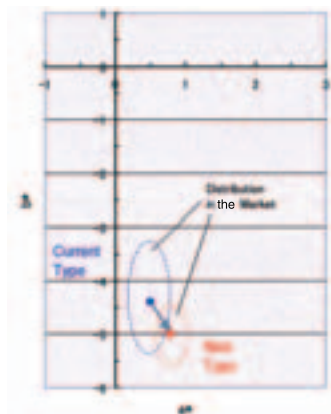


Fig. 4 Improvement of whiteness.
The ellipses surrounded by the broken lines are due to processing condition variations.

3.1 NLS技術 (New Low Stain Sensitizer Technology)

「EVER-BEAUTY PAPER」では、Super FA-9で使用していた、ハロゲン化銀乳剤中に用いられている増感色素として現像後のペーパーに残留する増感色素を減少させるLSS技術(Low Stain Spectral Sensitizer Technology)を踏襲している²⁾。「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズでは、「EVER-BEAUTY PAPER」で使用していた増感色素に対して、現像中および現像後の高い洗い出し性能を付与したNSL技術を導入することで、処理後にペーパー中に残存する増感色素を極力減少させ、より一層、白色度を向上させることを可能とした。

3.2 ARR技術 (Advanced Resistance to Radiation Technology)

われわれは、日常生活において常に微量の自然放射線を浴びて生活している。この自然放射線により、カラーネガフィルムなどでは長期経時することでかぶりの上昇や粒状性の悪化が起こることが知られている³⁾。カラーペーパーでもこの自然放射線の影響によって、長期に保存することでかぶりが上昇することが知られており、長期保存で白地を損なう結果となる。特に、自然放射線に対する感度は、粒子サイズが大きいほど高く、カラーペーパーの場合には粒子サイズの大きい青感光性ハロゲン化銀乳剤が自然放射線の影響を受けやすく、結果としてカラーペーパーの放射線の影響はイエローかぶりとして検出される。「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズでは、ハロゲン化銀乳剤の粒子形成技術、および化学増感技術をさらに進歩させることにより、従来使用していた青感光性乳剤粒子に対して、感度低下することなく粒子サイズを小さくすることを可能とした。Fig. 5に、従来タイプの乳剤粒子と比較した粒子写真を示す。従来タイプに比較して小サイズ化していることがわかる。これにより、放射線照射によるイエローかぶりを大きく低減することが可能となった (Fig. 6)。

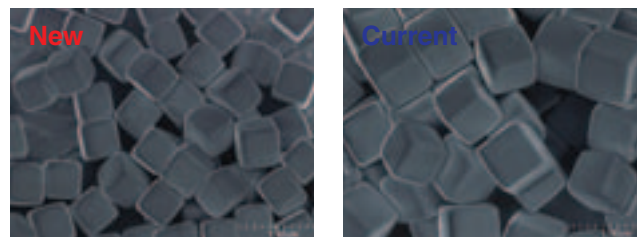


Fig. 5 Electron micrographs of silver halide grains.

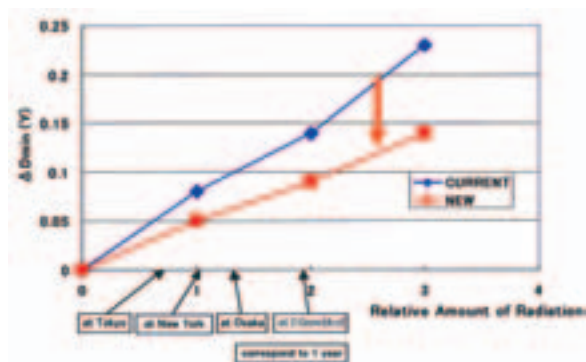


Fig. 6 Yellow fog density induced by radiation.

4. 画像保存性の改良

プリント材料にとって、高画質画像をさまざまな条件下で長期間安定に保つことが重要な性能の一つに挙げられる。フジカラーペーパーの開発の歴史において、色再現性の向上(「きれい」と画像保存性の向上(「色あせない」)は、弛み無く進化し続けており、特に、展示を想定した耐光性とアルバム保存を想定した暗所保存性において、その集大成となるEVER-BEAUTY PAPERが2001年に開発され、「色あせない」高画質プリントの代表格として市場で受け入れられている。

屋外に存在するオゾン・亜硫酸ガスが屋内に流入したり、または、近年の住宅気密性向上と開放系暖房機に代表される窒素酸化物の発生源の室内での存在により、反応性の高い有害ガスが、展示時の画像保存性に大きな影響を及ぼす場合があることが、ここ数年の研究で判ってきた^{4) 5)}。他方式プリントシステムである、染料型インクジェットを用いて多孔質紙にプリントした場合、インクを吸収しやすいと同時に、これら有害ガスも吸収しやすいため、いわゆる「ガス退色」が問題となった。しかし、インクジェットに用いられる色素や多孔質紙の改良によって、年々改良されつつある。

一方、銀塩プリントは一般に、色素を溶解した油滴をゼラチンバインダー内に含むため、ガスが直接色素に接触することによる退色が起こりにくい。これらのガスが大気中の水蒸気と反応して酸性物質に変化し(酸性ガス)、プリント内に蓄積して画像劣化する反応についてはすべてのプリント方式で発生する可能性がある。

「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」では、画像保存性に関して、他社銀塩プリントだけでなく、他方式プリントの追従を許さないレベルを達成するために、

新規骨格カプラーの導入により、画像保存性、特に、ガス耐性の大幅な改良を行った。

4.1 新規カプラー技術 (X-カプラー技術, S-カプラー技術, EV-カプラー技術)

発色色素の酸性ガス耐性がきわめて良好な新カプラーを全層に搭載した。前述の Table 1 に示される新規骨格シアンカプラー (X-カプラー) に加え, Table 2 に示される新規骨格イエローカプラー (S-カプラー) を銀塩カラーペーパーとしては初めて搭載し⁶⁾, さらに従来より導入されていた V-カプラーの部分構造を改良した新マゼンタカプラー (EV-カプラー) を採用した⁷⁾。

Table 2 Chemical Structures of Yellow Couplers.

Current Coupler	
New Coupler	

4.2 ガス耐性改良レベルと到達性能

全層に新規カプラーを導入することにより、各層改良されたレベルを Fig. 7 に示す。ガスとしては、オゾンまたは NO₂ を用い、30℃ 60%RH 条件下で行った。さらに、Fig. 8 にこれらのガス (酸性ガス) に対する耐性の改良レベルを実技で示す。推定年数は、室内における年間平均濃度⁸⁾ から推定した。新規カプラー発色色素の酸性ガスに対する耐性が大幅に良化し、いままでにも増して「色あせない」カラープリントの実現を可能にした。

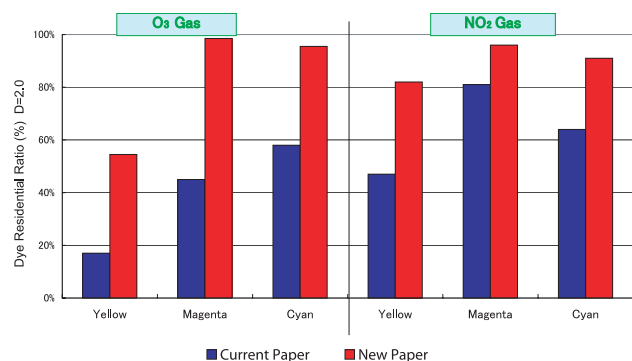
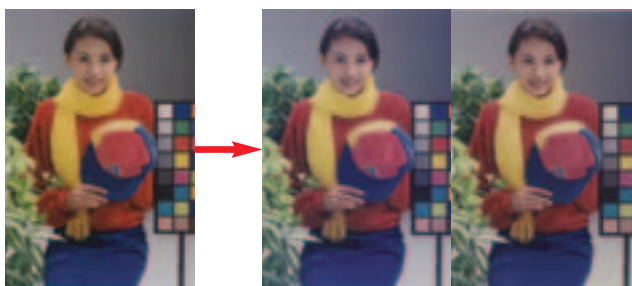


Fig. 7 Residual ratio of dyes exposed to ozone or NO₂ gas. (30°C 60%RH 2W)
Exposure conditions : O₃ Concentration 10 ppm
NO₂ Concentration 20 ppm

New

Ozone
40years

NOx
20years



Current



Fig. 8 Comparison of the new and current paper under ozone or NO₂ gas exposure.

Exposure conditions : O₃ Concentration 10 ppm, 30°C-60%RH, NO₂ Concentration 20 ppm, 30°C-60%RH

Assumption: O₃ Concentration 10 ppb/year
NO_x Concentration 60 ppb/year

「EVER-BEAUTY PAPER」シリーズで定評のある耐光性・暗所保存性に加え、ガス耐性がさらに良化したことにより、他社銀塩プリントだけでなく、インクジェットのような他方式プリントに対しても良好な画像堅牢性を有し、加えて、にじみ (耐湿性) や引っ掻きキズの付き易さといったプリントの取り扱い性も含め、さまざまな条件の下で安心して保存や展示ができるオールマイティな画像保存性を実現した (Fig. 9)。

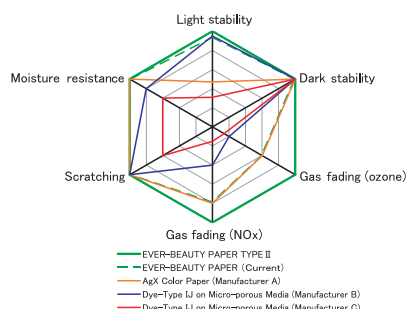


Fig. 9 Comparison of storage stabilities under various conditions.

This radar chart shows performances of AgX photographic prints and inkjet prints relative to those of EVER BEAUTY PAPER TYPE II. The data are based on our tests conducted under the following conditions and on the assumptions below.

Light stability : 4 weeks exposure to Xenon arc (100 klux) with a UV filter (T50=366nm). 500 lux × 12 hrs/day was used for conversion whereby the 4 weeks exposure corresponds to 24 years.
Dark stability : The Arrhenius method was adopted for the two conditions of 25°C, 40% RH and 25°C, 70% RH. (Print life with EVER-BEAUTY PAPER is predicted to be over a hundred years.)
Gas fading (ozone) : 2 weeks exposure to ozone gas (10 ppm) under 30°C, 60% RH. 100 ppb × 24 hrs/day was used for conversion whereby the 2 weeks exposure corresponds to 38 years.
Gas fading (NO_x) : 3 weeks exposure to NO₂ gas (20 ppm) under 30°C, 60% RH. 60 ppb × 24 hrs/day was used for conversion whereby the 3 weeks exposure corresponds to 20 years.
Scratch resistance : Scratching with a sapphire stylus (0.1mm R, 0-25 g weight) under 25°C, 55%RH.
Moisture resistance : Aging under 23°C, 90% RH for 2 weeks. The level of resistance is estimated by the degree of aggregation of thin lines.

5. プリント安定性向上技術

近年のラボシステムの多様化に伴い、各種の機器メンテナンス性の重要性がますます高まってきている。ラボ経営において、このメンテナンス性の向上は省人化に直結し、今後の銀塩ミニラボシステムの重要な課題とわれわれは捉えている。

メンテナンス性の重要な観点としては、以下のことが考えられる。

- ① 現像処理時のペーパーへの汚れ付着が少ない。
- ② 連続処理から閑散処理までさまざまな条件下で安定した写真性能を実現できる。

上記を達成できれば、清掃作業の負荷低減やプリント得率の向上などのメリットがある。

今回の「EVER-BEAUTY PAPER TYPEⅡ」シリーズは、

① 汚れ低減に対してはSF技術（Smudge-Free Technology）、② さまざまな条件下での安定した写真性能実現に対してはHD技術（High Durability Technology）をそれぞれ新規に導入した。それぞれの技術について説明する。

5.1 SF技術（Smudge-Free Technology）

汚れの発生機構は、(1) 処理液中の汚れ成分の発生とローラー部などへの析出、(2) 現像処理時のペーパーへの転写、である。まず、この汚れ成分を詳細に解析した結果、汚れの主要成分は金属銀および銀化合物であることがわかった。

Fig. 10に、従来タイプペーパーと「EVER-BEAUTY PAPER TYPEⅡ」シリーズそれぞれでのランニング平衡状態における現像処理液中の銀濃度を示す。今回の新シリーズでは、乳剤粒子表面のハロゲン組成を厳密に制御した新規なハロゲン化銀乳剤粒子を開発し、現像処理液中に銀が溶け出しにくい機構を導入した結果、従来タイプペーパーに対して大幅な現像処理液中の銀濃度低下を実現できた。これにより、上記(1)の汚れ成分の発生自体を低減することができた。

また、汚れ成分のペーパーへの転写については、処理時のペーパー膨潤膜厚と汚れ付着が関連していることが新たにわかった。従来タイプペーパーに対して、「EVER-BEAUTY PAPER TYPEⅡ」シリーズは前述の全層への高効率新規カプラーの導入などによって、ペーパーの薄層化が可能になり、その結果として膨潤時のペーパー膜厚を従来タイプに対して低減することができた。これにより、上記(2)の汚れが転写しにくいペーパーを開発できた。

以上、この新規SF技術導入により、従来タイプに対して顕著に汚れを低減できるシステムを開発することができた。

5.2 HD技術（High Durability Technology）

さまざまな条件下で安定した写真性能を実現するためには、

- (1) 処理液組成変動に対してより安定な写真性能を有すること
- (2) まれに発生する物理的負荷に対する耐性が強いこと

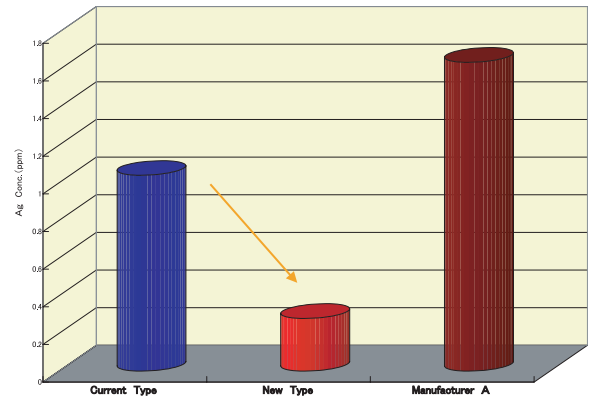


Fig. 10 Ag concentration in running developer.

などが挙げられる。これらの性能は、実質的にハロゲン化乳剤の性能に大きく依存する。設計上のポイントは、(1) に対しては、潜像の現像活性が高く迅速現像が可能なこと、(2) に対しては、物理的な圧力によって発生する圧力電子の影響を受けにくいことなどである。

まず、潜像の現像活性が高く迅速現像が可能なことに対しては、今回、新たに効率よく光電子を利用するための新規金属ドーパント導入や、表面に集中した潜像形成を可能にする新規構造のハロゲン化粒子を開発したことで現像活性の高い潜像形成が可能になり、また、これらの新規技術導入により高感化することができ、それを原資にハロゲン化銀粒子の粒子サイズを今までに小さくすることが可能になった。これらの相乗効果により、潜像の現像活性が高く迅速現像が可能なことという目標を達成できた。

また、物理的な圧力によって発生する圧力電子の影響を受けにくいことについても、上記の新規金属ドーパントや新規構造により、1) 亜潜像/潜像比率が小さく、圧力電子による補力を受けにくい、2) 高感化を原資としたハロゲン化銀粒子の小サイズ化により、一粒子あたりの圧力電子発生が少ない機構を導入することによって実現することができた。

以上、このHD技術により、従来タイプに比べて、さまざまな条件下でより安定した写真性能を得られるようになった。このような技術開発によって実現した「EVER-BEAUTY PAPER TYPEⅡ」シリーズの優れた処理液変動耐性を、最も影響を受けやすい青感光性乳剤層について Fig. 11 に示す。補充量の変動しても階調変動がきわめて少ないことがわかる。

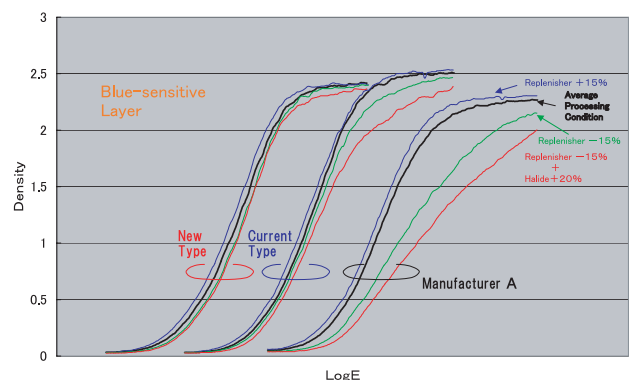


Fig. 11 Processing variation tolerance.

6. 生産性向上技術

プリンティングにおける銀塩カラーペーパーの最大の特徴は、高生産性と低ランニングコストである。生産性を向上させるためには、1) ペーパーを迅速処理する、2) 現像処理機器を大きくする、などがあるが、現像処理機器（ミニラボ）の設置面積をできるだけ小さくしたい、ファーストプリントアウト時間をできるだけ短くしてワンストップサービスを展開可能にしたい、などの市場ニーズを考えれば、1) のペーパーの迅速処理適性付与のニーズはきわめて高い。

「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズは、従来タイプに対して大幅な迅速処理が可能になった。Fig. 12に、従来タイプペーパーと「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズペーパーそれぞれの現像進行性を、現像時間が律速である青感光性乳剤層について示す。「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズは、大幅に現像速度が向上していることがFig. 12からわかる。これは前述したとおり、①新規金属ドーパント導入や、新規構造のハロゲン化粒子開発による高感化を原資としたハロゲン化銀粒子の粒子サイズ低減や、②全層への高効率新規カプラーなどの導入による、ペーパー薄層化などの新規技術によりはじめて可能にできた。さらには、前述のNLS技術（New Low Stain sensitizer Technology）による増感色素などの洗い出し性向上により、水洗工程における迅速化も可能になった。このような技術を結集させた結果、現像～乾燥までの各工程すべてにおいて迅速化が可能になり、トータルとして大幅な処理時間の短縮化が達成できた（Dry-to-Dry 82秒化）。

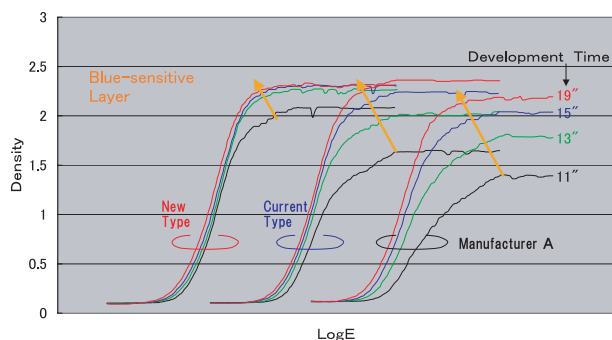


Fig. 12 Development progress characteristics.

この「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII for LASER」の迅速処理適性を活用することによって、当社最新デジタルミニラボ「Frontier 570」とのシステムにおいて、今までにない超迅速ミニラボシステムを構築することが可能になり、ユーザーに高生産性かつワンストップサービス可能（5分）な銀塩ミニラボシステムを提案することができた。Fig. 13に、当社ミニラボシステムでの迅速化の進歩を具体的に示す。

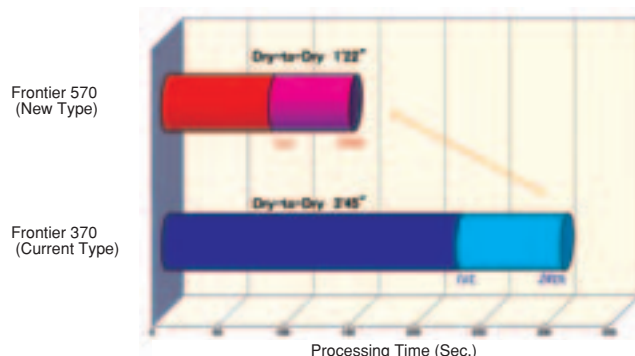


Fig. 13 Processing time for a single order (24 Prints).

7. おわりに

フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER TYPEII」シリーズの開発により、カラーペーパーは一段、高次元へ進歩した。カラープリントのデジタル化はますます進むと予測され、今後も銀塩プリント方式の高画質、長期保存に優れた特徴をさらに進化させると共に、デジタル化に対応した迅速性などの性能を極め、台頭する他システムに対抗していきたい。

参考文献

- 1) 嶋田泰宏ほか. 日本写真学会誌. **67** (別冊 1), 74 (2004).
- 2) 山下清司, 大谷薫明, 副島晋, 大島直人. 富士フィルム研究報告. No.47, 1-4 (2002).
- 3) 野澤靖, 井駒秀人, 岡野真治. 日本写真学会誌. **64**(2), 92-99 (2001).
- 4) Yoshihiko Shibahara et al. IS&T's NIP18; International Conference on Digital Printing Technologies. 330 (2002).
- 5) 金沢幸彦, 瀬岡良雄, 岸本伸三. 日本写真学会誌. **67** (別冊 1), 118 (2004).
- 6) 竹内潔, 上平茂生. 日本写真学会誌. **67** (別冊 1), 76 (2004).
- 7) 特開 2002-316968.

(本報告中にある“フジカラー”, “FUJICOLOR”, “EVER-BEAUTY”, “ROCKY”は富士写真フィルム(株)の商標です。)