

銀塩写真における最高峰のプリントを提供する為に

— 次世代肖像写真用感光材料の開発 —

Development of Professional Materials for Portrait

中 津 川 寛* 入 江 康 志* 北 弘 志**
Nakatugawa, Hiroshi Irie, Yasushi Kita, Hiroshi

Konica has developed Professional Films 160 PS, 160 PL and Professional Paper Type P7 in order to achieve the highest quality of print image for portraite use.

The new generation technologies from JX series also improve linearity of aduation and color reproduction of film. On the other hand, new emulsion succeeds both lower Dmin/higher Dmax and superior linearity in halftone area of paper. Furthermore, new magenta coupler enhances image stability and red reproduction. Consequently, these new photographic materials for professional accomplish the supreme representation and stereoscopic effect despite plane image.

1 はじめに

今回新たにコニカカラープロフェッショナル 160 PS、160 PL フィルム及びプロフェッショナルペーパータイプ P7を開発した。これにより今日の営業写真に限りなく求められる3大重要特性即ち、画像描写性、色再現性、画像保存性を極限まで追求した世界最高レベルの品質が得られる様になった。以下に、本シリーズの開発設計の考え方と達成技術について述べる。

2 従来感材に対するプロ市場の評価

今日の営業写真分野の市場は、従来から行われている婚礼写真や七五三写真など、銀塩写真の優れた階調を利用したポートレート市場が中心であるが、一方ではデジタル処理との融合に代表される様に、新事業への展開も模索されている状況にあると思われる。今回の感材を開発するにあたっては上記現状を考慮し、従来感材の品質に対する評価と更に向上が期待される性能品質項目について市場調査した。

2.1 画像描写性

- (1) 婚礼等では黒のモーニング、白のウェディングドレスに代表される無彩色の質感（描写性）特に生地描写の違いやひだの刺繍等の繊細な描写が望まれている。
- (2) 花嫁と花婿の再現濃度の違いによるフェーストーンの再現に今以上の滑らかさが望まれている。
- (3) 画像部全体を見て各社感材とも立体感、奥行き感の更なる表現力が望まれている。

2.2 色再現性

近年カラフルになってきたウェディングドレスや着物等の種々多彩な色の再現性及び肌色、メイクカラーの色再現において被写体色に対するプリント画像上の再現性

* 感材開発統括部 第1開発センター
** 感材開発統括部 第3グループ

が十分ではない。特にマゼンタレッド (MR) やブルーグリーン (BG) の様な中間色では被写体の忠実な再現が難しく色相再現性の大幅な向上が望まれている。

2.3 画像保存性

(1) 明褪色性 (光褪色)

営業写真館では通常婚礼写真や七五三写真をサンプルプリントとしてフォトスタンドにけれ窓際に展示しているが褪色や黄ばみの為、入れ替えているのが実状であり、より永く変褪色しないプロ用ペーパー感材が望まれている。

(2) 暗褪色性 (アルバム保存性)

お客様が永く保管するプリントの品質維持重視のコンセプトの基にコニカが百年プリントの名称で世界に先駆けて世に送り出した品質であるが、プリントの楽しみ方を更に多様化する写真事業を企画提案する上でより堅牢な品質が望まれている。

3 今後のプロ用感材に必要な特性

3.1 画像描写性の向上

- (1) 階調再現性：被写体における黒の描写性はライティング条件にあまり左右されないよう、ネガ感材の露光域の拡大と3層の直線性を高める事が重要である。更に組み合わせるプリント感材の3層の直線性とコントラストにより描写性が強調されることになる。白のドレスの再現に於いては直線性向上に加えて更にプリント感材の最小濃度 (Dmin) の低下が重要な特性となる。白いドレスの刺繍の再現などは Dmin 値が低いほどよりクリアーに再現することができる。¹⁾
- (2) 立体感：画像部に於ける立体感とはプリント画像上でより濃度の低い Dmin と、より高い最高濃度 (Dmax) の濃度再現域が広く、且つ適度なコントラストが得られた時に立体的な画像が得られると推定される。単に濃度域が拡大されただけでは逆に黒のつぶれ白のとび

といわれる画像となり画質が劣化することも起こる。黒と白の階調再現の両立が肖像写真用感材で最も難しい特性であるが、最も強く要求される特性でもある。また銀塩写真の最も優れた表現力でもあるため感材の設計開発段階中でも最も精密さを要求される。

3.2 色再現性の向上

営業写真館に代表されるポートレート写真では肌の美しさが主題であり豊かな階調再現が求められる為、全体に軟調に設計される傾向にある。しかし一方では衣装が主体となり鮮やかでメリハリの効いた質感描写が求められるシーンもあり、この場合階調は画像コントラストを付けやすくするため硬調に設計する方が有利である。近年のカラー感材はインターイメージ効果を增强することでこの一見相反する画像描写力を両立してきた。しかし市場では見た目に近い忠実な色相再現に対する潜在的な期待値がある。特にビデオカメラ等の電子メディアが日常的に楽しめる様になった近年では、カラー写真が従来から不得手としてきた一部の間景色の色相再現に対する向上を期待されてきた。従って、色再現に関しては色彩度を鮮やかに保ったままで自然な肌色と忠実な色相再現が必要である。

3.3 画像保存性の向上

(1) 明褪色性：プリント感材のマゼンタ画像の光褪色が大きいと肌色の褪色が起こり、またニュートラルグがグリーン傾向に褪色していくのが従来感材の特性であり、写真館の窓際に飾るフォトスタンド等の写真が変色してしまう。この為光に堅牢なマゼンタ画像が必要であり、かつ画像全体の褪色バランス特性も非常に重要である。

(2) 暗褪色性：百年プリント技術により飛躍的に品質向上した特性ではあるが、褪色バランスをより高めることでのアルバム保存適性を向上する事が望まれているプロ用感材は通常お客様が一生に一度の晴れ姿を撮影しプリント画像で見ることになる。純白のドレスと黒のモーニング、幸せに見える肌色の再現、更には喜びの表情をも1枚の画像として再現させなければならない。それがお客様の求める品質であると理解している非常に繊細な階調設計と好ましい色再現性と、且つ永久に変わらず保存される画像をプリント上に再現することが我々の目指すものである。

4 開発技術

4.1 階調再現性

今回のフィルム設計では肌色の階調描写を重視しコンピュータシミュレーションを用いることで階調特性を設定している。更にJXシリーズで開発した新世代技術(JX-Crystal、JX-Coupler、JX-DIR Coupler)で現像性を精密にコントロールすることによりFig.1に示すような直線性が向上した階調特性を実現した。²⁾

Fig.2では新しく開発したネガフィルム160PSとプロ用QAペーパータイプP7の仕上がりプリントとしての階調特性(緑色感光層)を従来感材との比較で表している。新感材の組み合わせによる大きな特徴である低Dmin、高Dmaxに加えて中間階調の直線性を大幅に向上した。これらにより第一の開発目標である平面画像でありながら立体感を感じさせるプリント画像が再現可能となった。¹⁾

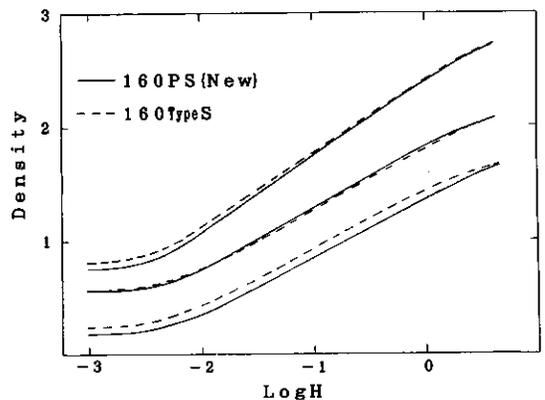


Fig. 1 Characteristic Curves

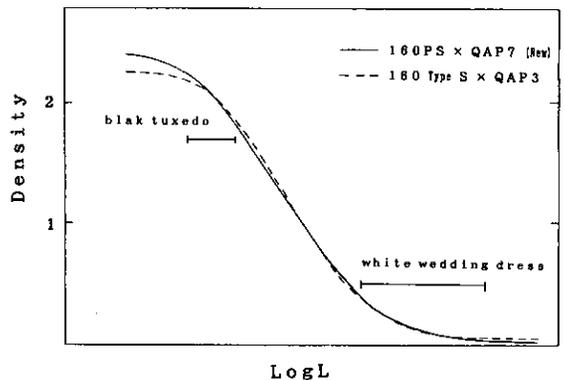


Fig. 2 Tone Reproduction Curves

4.2 色再現性の向上設計と開発技術

中間色を有する衣装等の布生地で忠実な色再現を求めらばスペクトルをプリント上に忠実に再現させる事が必要である。一方、肌色は女性の肌のつながりや婚礼シーン等での男女の顔色や顔と手の肌色の調和が非常に重要であり、グレーに対する肌色での階調を相対的に柔らかくすることがポイントになる。今回の感材開発では市場調査を基にした1000を超える被写体のスペクトルを分析し、プロ用市場の撮影条件がかなり標準化されている事も考慮した上で分光感度分布に輝度依存性を持たせると共に、後述の2次吸収の少ない新規のプリント色材を採用した。これらにより自然な肌色再現とFig.3に表される様に原色の色彩度を損なうことなく中間色の忠実な色相再現を達成した。

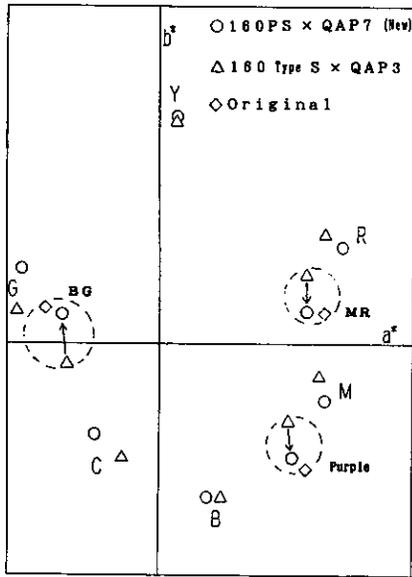


Fig. 3 Improved Color Reproduction

4.3 画像保存性

従来からプロ用ペーパーに対する光褪色性の向上は写真館からの要望が強く、プリント画像の色の鮮やかさ、ニュートラルバランス、白地の白さを可能な限り永く保存出来る事がプロ用ペーパーの課題のひとつであった。今回のプロ用QAペーパータイプP7では新規マゼンタカプラーの採用により画像部の光褪色を大幅に向上させイエローステインも従来ペーパーの約1/2に減少することが出来た。更にイエロー、マゼンタ、シアン3色の褪色バランスを最適設計することで褪色時のニュートラリティーが大幅に向上した。

Fig. 4に日光照射時間による褪色率を示し、本編では省略するが室内保存を想定した蛍光灯による褪色率も同様に光ステインの発生低下及び褪色時間が大幅に向上した。また光褪色と並んでプロ用ペーパーではアルバム保存性が重要な特性となる。Fig. 5では高温、高湿下におけるカラーペーパーの保存性能を示す。新規マゼンタカプラーの導入により保存による白地ステインが大幅に向上していることが解る。

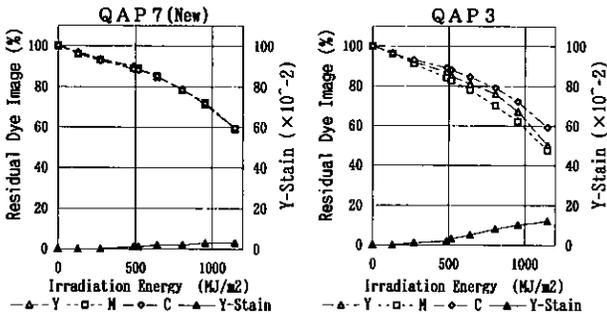


Fig. 4 Dye Image Stability under Sunlight Storage Condition Fading of Gray of Initial Density=1.0

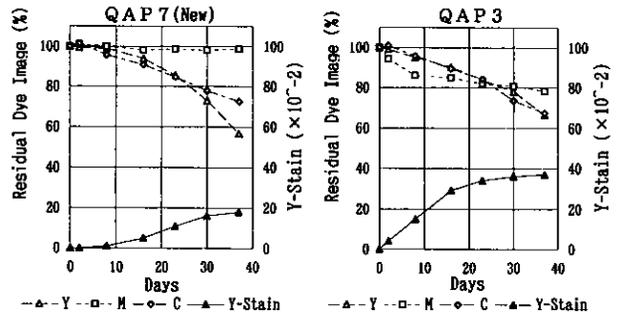


Fig. 5 Dye Image Stability under Dark Storage Condition 85°C, 60%RH Fading of Initial Density=1.0

4.4 新規マゼンタカプラーの実用化

今回のカラーペーパーの主な設計コンセプトに、①赤～紫色系の色再現性（色相及び彩度）を向上させる、②保存時のステイン（黄ばみ）を低減させる、③マゼンタの光堅牢性（耐光性）を向上させる3点が挙げられる。この命題を達成するために、我々はマゼンタカプラーとして、1H-ピラゾロ[5,1-c][1,2,4]トリアゾールという骨格を採用することに決め、新しいマゼンタカプラーの設計に着手した。通常、カプラーに代表される有機化合物の化合物設計には、多分に専門技術者の経験とカンに依るところが多く、数多くの訴求性能を一度に満たす高機能化合物を開発するには、膨大な化合物合成と多大の開発期間を余儀なくされていたのが現状である。そこで今回は、化合物設計の初期段階から分子軌道計算技術を駆使し、化合物の3次元構造および電子状態等を的確に把握しながら目的のマゼンタカプラー開発を遂行した。

上記課題を解決するために、先ず我々は次のような仮説を立てた。

- (1) 画像安定化剤をマゼンタ色素の近傍に存在させ、その作用効率を向上させれば、耐光性が向上する。
- (2) マゼンタ色素骨格の周囲の立体環境を混み合わせるにより、色素間の凝集が防止されて色素の吸収波形がシャープになり、かつ活性酸素の攻撃が立体的に防止されて耐光性が向上する。

この2つの仮説を証明しつつ、同時に上記のような現象を実際に起こしうるマゼンタカプラーを化合物合成と分子軌道計算の両面から最適化し、Fig. 6に記載する構造の新規マゼンタカプラーを見つけ出すに至った。

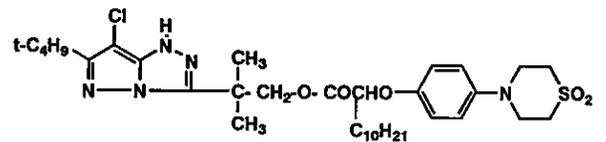


Fig. 6 Structure of new magenta coupler

このカプラーの特徴は、発色現象された際に生成する

アゾメチン色素（画像形成色素）において、その発色現像主薬に由来するスルホンアミド基(-NH₂SO₂-)を接着剤のように使用し、分子末端に連結してある特殊な画像安定化剤と分子内で水素結合を形成することである。つまり、Fig. 7に示した概念図のように、カプラーが色素に変換されると安定化剤が色素に接近して行き、非常にリジッドな安定化構造を形成すると推察される。この時のドライビングフォースは分子内水素結合形成と考えられ、その結果として画像安定化剤が色素のごく近傍に存在することになる。また、Fig. 8の分子計算結果より導かれた3次元分子構造の如く、安定化剤部分とこれを連結する連結基部分が、色素骨格に覆い被さるようなコンフォメーションをとるために、色素骨格周辺が非常に混み合った状態になるものと推測される。尚、このカプラーにおいては、連結基の長さが非常に重要であり、例えば原子数が一つ異なるだけでもこの様な特異的構造を形成しなくなることが、各種分析結果及び分子軌道計算から推定されている。

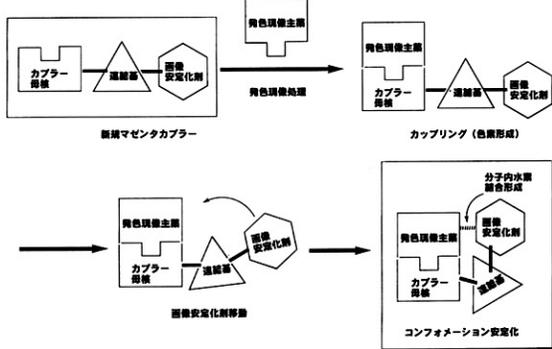


Fig. 7 Illustration of intra-molecular hydrogen bond formation

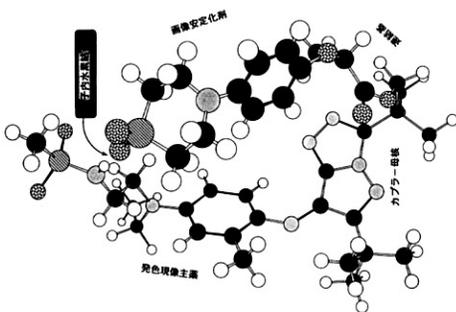


Fig. 8 The most stable conformation of new magenta dye estimated from molecular dynamics calculation

同じ骨格のマゼンタカプラーを使用している当社従来製品（プロ用QAペーパータイプP5）と、この新規カプラーを用いた製品（同タイプP7）における、マゼンタ色素の反射吸収スペクトルをFig. 9に示すが、もともと不正吸収の少ない吸収カーブがさらに改良され、赤色領域の不正吸収が減少していることがわかる。尚、本稿では割愛したが、このカプラーの特性を有効に発揮させ

るために、生成する色素の分子内水素結合形成を極力阻害しない新規油剤と添加剤を新たに開発し、水素結合という観点から“カプラー-油剤-添加剤”構成の最適化を行った。これにより、所期の目標を全て達成することに成功し、新しい肖像写真用カラーペーパーを市場に提供するに至った。

今回のカプラー開発は、分子軌道計算を化合物設計に積極的に取り入れた新しい試みであると同時に、今まで単に油剤に溶解させるだけでランダムに添加していた安定化剤を、色素と一対一対応で直接作用させるように設計することで写真感光材料中の機能分子に“ホスト-ゲスト化学”を適用したおそらく最初の例ではないだろうか。今後、ますます感光材料に対する市場の要求が高度化する中、この様な新しいアプローチ及び高性能化合物が必ず必要になってくるものと予測されるが、今回開発したマゼンタカプラーは化合物設計の新しいありかたを提唱する一つの例になったのではないかと自負している。

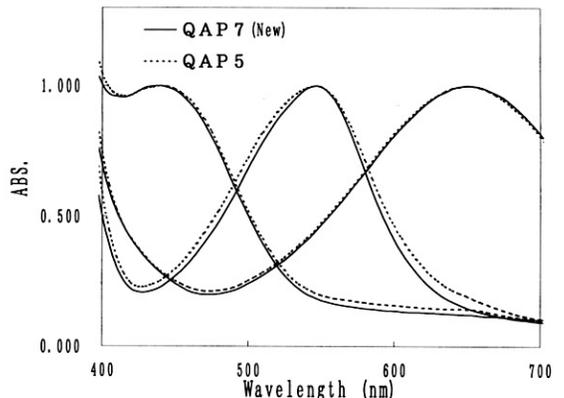


Fig. 9 Spectral absorption of dyes of QAP7

5 まとめ

国内営業写真館向けに今回新たにコニカカラープロフェッショナル160 PS、160 PLフィルム及びコニカカラープロフェッショナルペーパータイプP7を商品化した。これにより従来感材では画像上で表現することが難しかった立体感を感じる画像の再現に成功した。又滑らかな肌色再現性と従来感材では十分な品質が得られなかった中間色の色相再現を向上させることで優れた色再現画像を実現した。更に光褪色の画像保存性とニュートラルバランスを大幅に向上することにより、次世代プロ用感材としてお客様に最高の品質を提供出来る商品の開発を達成した。

●参考文献

- 1) 中津川寛、嶋崎博：日本写真学会 1997 年度年次大会講演要旨集, 17 (1997)
- 2) 榛葉悟、渋谷俊明、八木敏彦：Konica Tec. Rep., 10, 21 (1997)