

製版用硬調乳剤製造に関する研究

大橋 承九・野崎 弘・菊池 真一

緒言

製版用の写真材料としては従来までもっぱら湿板が使用されてきたが、近年この目的のために作られた硬調性の高い乳剤の乾板やフィルムが市販されて、漸次これらのものに移行する状態にある。

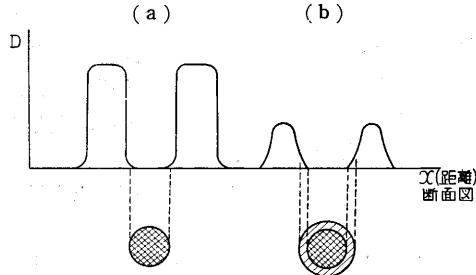
湿板は印刷会社で自製して使用するために価格が低廉であるが、またそのために取扱いが煩雑である。市販硬調乳剤を使用すれば取扱いは他の写真材料と全く同じであり非常に簡便であるが、これはまだ価格が高いために普及が遅れている。

もしこの目的に沿う乳剤が自製されるならばその意義は大きい。しかし一般の写真材料と同様にその処方や製造方法は、写真会社および技術者の秘密とするところであり全く公開されていない。

本研究では写真乳剤の硬調性の要因を挙げて実験解析を行い、上の目的に沿うような乳剤の処方および製造条件を検討して公開をしようとするものである。

I. 硬調乳剤としての条件

印刷の種類によってそれぞれ写真特性の違う乳剤が使用されるが、ここでは対象を網点写真におく。



第1図 網点と原面の再生度

網点は原面の濃度の濃淡を点の面積の大小におき換えるものであるが、第1図 (a) の如く点の境界がはっきりして濃度の大きなものは、グリユー感光膜への焼付の際の点の再現性が良い。(b) の如く境界面のぼけているものでは、グリユー感光膜への焼付の際、光源の強弱によって点の大きさが異なってくるため原面の再現性が悪くなる。

網点にした場合に (a) のようなものになる乳剤が望ましいのであるが、このためにはコントラストが大きく最大黒化濃度が大きくしかも特性曲線の脚部 (toe) が短くなるような性質が必要である。

II. 硬調性の要因

I で述べた目的の乳剤を製造するためには、ハロゲン

化銀粒子の密度を大きくして、その大きさを揃えるようにしなければならない。感度の点を犠牲にしても良いならばできるだけ、粒子を細かくして粒度分布の幅を狭くすることなどが考えられる。

このための要因として考えられるものを下に列挙する。

- i. 乳剤製造時の混合方法
- ii. 第1熟成の時間と温度
- iii. 第2熟成の時間と温度
- iv. 硝酸銀の濃度
- v. ハロゲン塩の濃度
- vi. ハロゲン (Cl, Br, I) の比
- vii. 過剰ハロゲンイオン量
- viii. ゼラチンの種類
- ix. ゼラチンと銀量との比
- x. ゼラチン濃度
- xi. アンモニア量 (アンモニア法の場合)

この他にもまだまだ要因となるべきものは多いが、基礎的なものとして以上を挙げておく。

III. 実験方法

本研究では前半でアンモニア法乳剤、後半で中性法乳剤について実験を行ったが、次にその実験の過程について順を追って説明する。

1. 溶液調製 AgNO_3 , KX, およびゼラチンの各溶液を作り、所定の温度 (アンモニア法 45°C , 中性法 60°C .) に保つ。50 cc を1バッチとする。

2. 混合と第1熟成 所定の温度のもとで 400~500 r.p.m. の攪拌で瞬時に混合を行い、そのまま熟成をする。この操作は恒温槽内の磁製ビーカー内で行う。

3. 凝膠と細断 第1熟成の完了した乳剤は冷却した容器内に注ぎ速かに冷却固化せしめる。これを細断して水洗を行う。

4. 水洗 細断した乳剤ゲルは第1熟成中に副生した硝酸塩および過剰のハロゲン塩を除くため水洗にかかる。使用水は $14\sim 16^\circ\text{C}$ に自然に調節されており、水洗の終点はアンモニア法ではネスラー試薬を用いて判定し、中性法の場合は水の電導度を測定して判定した。

5. 第2熟成 所定の温度 (アンモニア法 45°C , 中性法 50°C .) のもとで再び容器に入れて熟成する。

6. 塗布 下引処理をしたキャビネ版乾板に 5 cc 塗布する。この量での乾燥後の乳剤膜厚は 8μ 程度である。

7. 乾燥 送風機を取り付けた乾燥箱内で 35°C で乾

燥させる。

以上で乾板の製造は完了する。

露光. NSG III 型感光計を用い 0.15 段差の光楔の 0 段 (濃度なし) で試料面に 80 C.M.S. の光があたるように露光した。

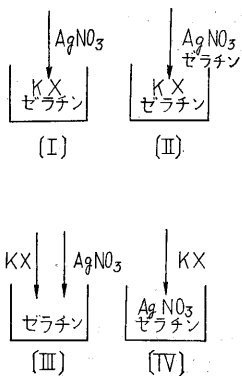
現像. 原則的に NSG 現像液を用い 20°C で 4~8 分現像をした。

IV. アンモニア法乳剤

乳剤の処方は前述の如く原則として未公開であり、公開されたものは非常に少ないが乾板やフィルム用の乳剤としてはアンモニア法によるものが多くみられる。

本研究ではまずアンモニア法によることにした。

1. 混合法



第 2 図に示す 4 種類の混合方法について調査する。

〔I〕 普通の写真乳剤の混合に最も広く行われている方法である。

〔II〕 リップマン乳剤の如く、ごく微粒なものを作る場合に用いられる。

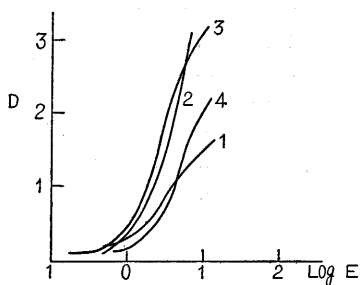
〔III〕 微粒子低感度乳剤の製造に用いられる方法である。最近は原子核用乳剤などにこの例がある。

第 2 図 乳剤の混合方法

〔IV〕 〔I〕と逆な方法で AgNO₃ 過剰のもとで混合させる。

(処方)

I	AgNO ₃ (アンモニア性) (1 N)	25 cc
II	KI (1.2 N)	1.2 cc
	KBr (1.2 N)	23.8 cc
III	ゼラチン (新田 No. 3)	2.1 g
	第 1 熟成	20 分
	第 2 熟成	50 分



第 3 図 混合法による変化

第 3 図に示す通り、〔II〕がガンマも大きく脚部が短いものが得られ最も良い。後の実験はすべてこの方法を用いる。

第 3 図の結果を表にすると、

つぎの如くである。

混合法	ガンマ	感度(註)	カブリ
〔I〕	1.5	0.43	0.07
〔II〕	4.4	0.24	0.10

〔III〕	3.6	0.53	0.05
〔IV〕	2.6	0.22	0.09

(註) NSG 感度をとる。カブリの上 0.1 の濃度を与えるに要する E より S=0.2/E をもって示す。

2. 過剰ハロゲンイオン量とハロゲン比を変えた場合
市販硬調乳剤は分析によるとクロロブロマイドの乳剤であり、そのうち臭化銀のハロゲン化銀に対するモル%は 30% 内外のものが多い。

11 種類の乳剤について AgBr モル % を 20~45%、過剰ハロゲンイオン量を 15~90% に変動させて解析を行った。製造方法は〔I〕でのものと同じである。

この結果、上の範囲では AgBr の含量に有意差が認められず、過剰ハロゲンイオン量は 20~30% が最適であった。この中で最良のもの処方を下に示す。

I	AgNO ₃ (アンモニア性) (1 N)	16 cc
	ゼラチン (新田 No. 3)	1.1 g
	水	10 cc
II	KCl (2 N)	6.4 cc
	KBr (1 N)	6.4 cc
	ゼラチン (新田 No. 3)	1.1 g
	水	10 cc
結果	ガンマ	5.2
	感度	0.42
	カブリ	0.15

3. ゼラチンの種類

硬調な乳剤を得るためには使用するゼラチンの選択が重要な要因となる。硬調性を与えるものとして Steigmann³⁾, Fuch⁴⁾, Makarov⁵⁾ らは抑制性の大きいゼラチンを示している。このため本研究では抑制度⁶⁾の異なる数種類のゼラチンを選び硬調性との関係を調査した。

処方および製造方法は〔II〕で述べたものの最良のものとする。

次に結果を表で示す。

ゼラチンの種類	抑制度	ガンマ	感度	カブリ
日皮ボーン	1.65	1.2	0.28	0.20
新田 No. 1	1.80	2.8	0.25	0.25
日皮アンモニア	4.67	2.2	0.31	0.30
日皮単一	4.90	1.7	0.30	0.20
日皮プロセス	5.78	2.9	0.45	0.20
新田 No. 2	7.22	3.8	0.40	0.23
新田 No. 3	7.38	5.9	0.26	0.20

この表から抑制度とガンマは必ずしも比例的な関係はないが、抑制度の大きなものは硬調な乳剤を与えることがわかる。

4. その他の要因

硝酸銀液、ハロゲン塩液、およびアンモニアなどの濃度を変動させて検討したが、いずれも有意の差が認められなかった。

アンモニア法で製造した乳剤の結果をまとめると、混合法ではリップマン方式のゼラチンを分割して硝酸銀液とハロゲン液に分けて加えるものが最も良い。

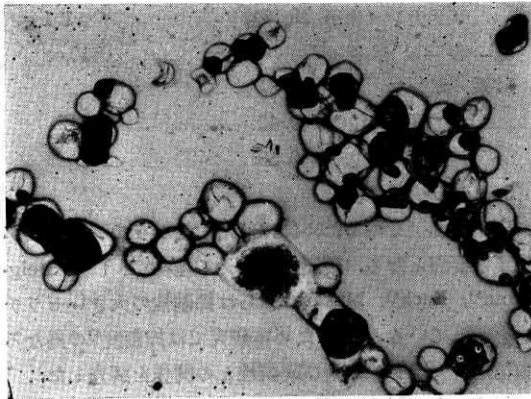
過剰ハロゲンイオン量は 20~30% のものがよく、臭化銀の含量は 20~45% の間では差がない。

ゼラチンは強抑制型のもので硬調な乳剤を与えるが、必ずしも抑制表示の通りにはゆかない。

V 中性法

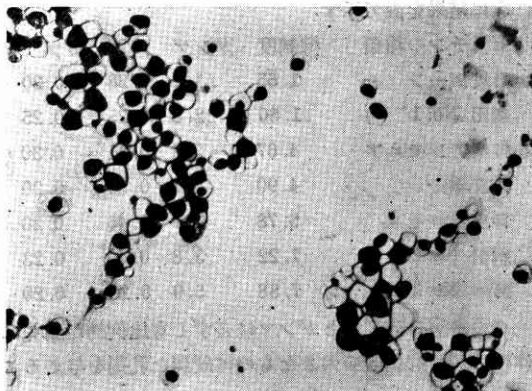
アンモニア法で製造した乳剤は硬調性やカブリの点で問題が多く、硬調乳剤としては目的に合致しないように考えられる。第1熟成の際の粒子生長が激しく行われるため、粒子が大きく揃い方も悪くなってくる結果であろう。そこでつぎに中性法で乳剤を製造してみる。この方法では粒子生長の主要な作用はもっぱら過剰ハロゲンイオンにより行われ、熟成の際の温度や時間の許容範囲が広くなり生長は比較的緩慢に行わせることができる。粒子の大きさは小さく揃ってくる。

次にアンモニア法乳剤と中性法乳剤の電子顕微鏡写真を示す。



×10,000

第4図 アンモニア法



×10,000

第5図 中性法

平均粒径はアンモニア法では 0.6 μ, 中性法では 0.3 μ であり、温度を除きほとんど同条件で作ったことを考

えればその大きさの差は極めて大きいといえる。

この中性法乳剤の実験結果をつぎに表で示す。

現像時間(分)	ガンマ	感度	カブリ
5	2.7	0.036	0.13
7	3.8	0.037	0.14
12	4.0	0.042	0.14

中性法乳剤では感度はアンモニア乳剤の約 1/10 に低下するが現像時間を長くしてもカブリは余り増大せず、しかも硬調である。

このため中性法の基礎処方と定めることにした。

1. 混合法と第1, 第2熟成時間

混合法は再びアンモニア法で試みた第2図の4方法について調査することにして、

第1熟成 (60°C) 時間 10, 20, 30, 40 分

第2熟成 (50°C) 時間 10, 20, 40, 60 分

とそれぞれ変動させて実験を行った。

(処方)

- I AgNO₃ (1N) 15 cc
- II KCl (2N) 6 cc
- KBr (1N) 5 cc
- III ゼラチン (新田 No.3) 1.8 g

結果について解析したが、混合法には有意の差が認められず、このため第2図の〔I〕法が最も簡便なのでこれを採用することにする。このことは混合が瞬時に行われるものであるなら、初期の粒子生長の条件はその方法によらず同じになることを示すものであろう。

第1, 第2熟成時間は特にカブリの点を考慮して

第1熟成時間 20 分

第2熟成時間 40 分

とする。

2. ハロゲンイオンの影響

アンモニア法で行った実験と同様に臭化銀の含量と過剰ハロゲンイオン量について調査した。

次表にガンマの値をそれぞれについて示す。

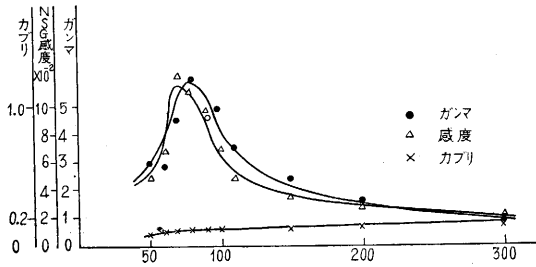
過剰ハロゲン%	AgBrモル%			
	13.3	26.6	33.3	40.0
13.3	5.1	4.5	4.2	4.4
26.6	4.7	3.7	4.7	2.6
53.2	2.4	3.1	5.0	2.5
100	2.2	4.4	6.1	2.9

このデータを解析すると臭化銀の含量によって僅かにガンマに影響がある。特に 30% 付近で他に比べて硬調なものを得ている。しかし含量の異なるものでも過剰ハロゲン量によって硬調なものが製造できるのははっきりした結論は得られない。過剰ハロゲン量は多くするほど感度およびカブリを増大せしめる。

3. ゼラチン対銀量の比

これまでの実験でアンモニア法, 中性法を通じての硬調性の大きな要因としてゼラチン対銀量の比がある. これを便宜的にゼラチン (gr)/Ag (mol) で表示する. この値が小さくなるほどゼラチンの銀支持量が大きくなる. 今までの実験ではこの値が 100 付近の所が多い. 今回はこれを 300 から 50 まで変えてみる.

第 6 図はその結果を示したものである.



第 6 図 ゼラチン対銀量の比の影響

ガンマと感度はいずれも同じ形の曲線となりゼラチン対銀量の比が 70~100 の間に最高値がある. 70 以下ではかえってまた減少する. しかし比を小さくすることによってゼラチンの銀支持量が大きくなり, その限界値を越えると粗大粒子の発生が起り乳剤として使用できなくなる. ここに使用したゼラチン (新田 No. 3) では 90 以下で粗大粒子の発生が起るため 100 をもって限界値とせざるをえない.

4. ゼラチンの種類

アンモニア法の場合と同様に抑制度の異なるゼラチン数種類と抑制度の大きな外国製硬調乳剤用ゼラチンを選び実験を行った.

(処方)

I	AgNO ₃ (1N)	16.5 cc
II	KCl (2N)	11.0 cc
	KBr (1N)	5.0 cc
III	ゼラチン	2g

第 1 熟成 20 分

第 2 熟成 30, 60, 90 分

現像 NSG 現像液 (20°C) 5, 8 分

次の表に示すデータは実験試料の中でカブリが 0.2 以下のものを選び比較してある. ゼラチンによって第 2 熟成時間を適当にとらなければならない.

ゼラチンの種類	抑制度	ガンマ	感度	カブリ
新田 No. 1	1.83	4.0	0.088	0.17
日皮ボイル	3.62	4.0	0.090	0.16
日皮単一	4.90	3.2	0.068	0.11
日皮プロセス	5.78	4.4	0.14	0.15
新田 No. 5	6.63	4.2	0.066	0.10
新田 No. 3	7.38	5.0	0.069	0.15
Winterthur (4625)	6.18	6.8	0.16	0.19
Rousselot	6.57	5.7	0.096	0.15

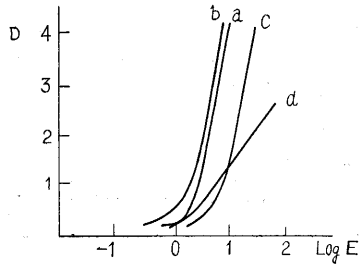
B.G.Y 433 6.95 4.0 0.053 0.13

中性法ではカブリが比較的小さく硬調なものが得られ乳剤としてはアンモニア法より良いものが得られる. 抑制度とガンマはアンモニア法での実験結果と同様にはっきりした関係は認められないが, 抑制度の大きいゼラチンは硬調な乳剤を与える傾向はあるといえよう.

VI. 総括

以上, 硬調乳剤の基礎的処方についてアンモニア法, 中性法によって実験検討を行ってきた. この結果硬調乳剤としては中性法によるものの方が感度の点を除きアンモニア法によるものより優れていることがわかった.

両法に共通して言えることは, ゼラチンの銀支持量を大きくすることが硬調性の大きな要因であるということ. このためにはゼラチンの選択が非常に大切である. また粗大粒子の発生を防ぐために使用ゼラチンの濃度の限界値を定めなければならない.



- a Koda-lith Ortho
- b 中性法 (Winterthur 4625)
- c 中性法 (新田 No. 3)
- d Process Hard

第 7 図 各乳剤の特性曲線

第 7 図に本研究で製造した乳剤と市販品の特性曲線を示す. これを見ると, 本研究で得た乳剤の欠点は市販のものに比し, 脚部が長いことである. しかしこれら乳剤は何らの添加剤を含みぬ基礎的処方のままなのであるから, 各種の金属塩 (Cd, Tl, 等) や人工抑制剤などの添加によって, この点を改良し, 脚部の短い目的に合った乳剤の実現は大いに期待できる.

本研究は文部省科学研究費の援助を得て行われたものであり, ここに感謝の意を表明したい. (1957. 4. 10)

文 献

- 1) 乳剤の製造については E.J. Wall: Photographic Emulsions (1929). T.T. Baker: Photographic Emulsion Technique. (1948) 菊池真一: 「写真化学」 p. 164~170 (1952)
- 2) 鈴木, 宇賀神: 小西六レビュー 5, No. 1, 5 (1954)
- 3) A. Steigmann: Phot. Ind. 33, 876 (1935)
- 4) E. Fuch: Phot. Ind. 30, 843 (1930)
- 5) N.V. Makarov: Chem. Abst. 30, 4107 (1936)
- 6) 古関晴夫: 日写, 14, 50 (1951)
- 7) H. Mueller: Sci. Ind. Phot. 24, 494 (1953)
- 8) A. Steigmann: Sci. Ind. Phot. 27, 90 (1956)