

鎌田弥寿治先生の増感色素をめぐって

齋藤孝哉*

A study on the Contribution of Prof. Yasuzi Kamata for the Research of Sensitizing Dyes

Takaya SAITO

Abstract

Prof. Yasuzi Kamata who was a former president of Tokyo Institute of Polytechnics, a famous researcher in the field of photographic emulsion and also an excellent educator gave me many kinds of sensitizing dyes for my study on the photographic sensitizing dyes. In this paper, I try to leave his achievement of the research on the photographic sensitizer to the future through a discussion about valuable sensitizing dyes which he left.

1. はじめに

ハロゲン化銀感光材料は、“ほとんどイメージング・エレクトロニクスに置き換えるのも時間の問題だ!!”と言われる様になってから久しい。しかし、ハロゲン化銀感光材料の使用量は新時代のニードに対応した分野で増大こそすれ衰えを見せず、今日の画像記録に欠かすことの出来ない高精度画像記録材料としてその地位は揺らいでいない。

1873年 H. W. Vogel によって増感色素が発見されてから 120 年経った。そして地味だが今なお、増感色素は、多くの学会研究発表、学術論文などに必ず登場し、これからの光機能材料、先端技術研究対象項目となっている。この様な写真用色素を調査研究してみることとした。

あれは確か、旧東京写真短期大学 保積英次教授が退官される前年の昭和 62 年 11 月頃、保積教授に呼ばれ、約 30 数本の小さな手作りのガラス小

瓶の色素と空瓶 11 本……大変高価で貴重な増感色素を頂戴した。この色素は、保積教授が昭和 40 年頃鎌田弥寿治前学長より戴いた遺品である。

私は、頂戴した時、図書館の特別資料の中に見かけた鎌田弥寿治先生自筆の研究用ノート¹⁾を思い出した。あの色素リストがこの色素瓶なのかと驚きと大変な興味を抱いた。大切に扱って戴きたいとお話があり、緊張のまま頂戴することとした。

しばらく経って、高価な色素と扱いの大切さから粗末には出来ず、また、当初実験予定もなく、そのままになっていた。

平成 7 年の夏頃思い出し、昔を忍びながら、粗実験してみることにした。

以下、多少オーバーな点、まだ推測の域を出ないこともあり、また鎌田弥寿治先生に係わった人達、卒業生、先生の懐しい授業、教科書、古い日本写真学会誌など御存知のことも多いと思われるが、気付いたことと、頂戴した色素に関連したその時代的背景と使用技術などについて具体的に考察してみた。

*本学写真センター
1996 年 7 月 29 日受理

2. 鎌田弥寿治先生と写真用色素

頂戴した色素は、Table 1 の通りである。

色素の約半数は、明治末頃より大正・昭和初め頃購入したもの、他の約半数は数名の研究者より戴いたと思われる自筆レット付で、今からおおよそ 50~80 年ぐらい以前のものと思われる。

Table 1 色素リスト ◆印：鎌田先生の自筆レット

(I) 増感・減感性色素
◆ (1) monobrom-Fluorescein Natrium
◆ (2) dibrom-Fluorescein Natrium
◆ (3) tetrabrom-Fluorescein Natrium
(4) pinachrome (mark, Agfa)
◆ (5) orthochrome T
◆ (6) isoquinoline red
◆ (7) ethyl red
◆ (8) pinavadol
◆ (9) pinacyanol blue A
(10) pinacyanol blue B
(11) pinaflavol
(12) pinacyanol
(13) pinakryptol
◆ (14) naphthol green (小西六合成 1948)
◆ (15) pin orthol II
◆ (16) Rapid filter green I
(II) pinatypie 色素
(1) pinatypie ROT "F"
(2) pinatypie BLAU "D"
(3) pinatypie GELB "F"
(4) pinatypie ROT "R"
(III) その他の色素
◆ (1) Agur I
(2) panchrome
(3) methyl violet
(4) methylene blue
(5) crystal violet
(6) Hamatoxylin pur. crist
(7) 空瓶 11 本 (pinacyanol が入っていたものと思われる。)

鎌田弥寿治先生は、明治 16 年 3 月 8 日生(1883 年)。1910 年頃より写真化学、光化学などの研究をなされ、1920~1921 年ロンドン、ウィーンに写真製版、感光乳剤、増感色素などの研究に留学なされた。その頃の増感色素の技術的開発状況は、Table 2 の通りである。

ダゲレオタイプ、カロタイプ、コロジオン湿板

の成功を基盤とした新しいハロゲン化銀感光材料は、その時代の人達の「現実の世界を一瞬の内に画像化する」夢を叶えるものであった。その魔法の実現に初期から実用期まで 30 数年の月日を費やさなければならなかった。

頂戴したそれらの色素は、初期から発展期にかけての増感色素であった。

1900 年代初め頃は、想像以上に日本国内において、新しい時代の技術開発に全神経を尖らせていたものと思われ、重大な研究発表、発見は数日、論文などはその月の内に知れ渡っていたものと思われる。しかし、実用カメラ、レンズ、薬品、増感色素などは、ほとんど国内に存在せず、もし購入するとなると大変な手続きと困難があり、あまりにも高価なものであったと思われた。

大体、写真などと言うものは、金持の道楽と受け取られていた時代に、どうしても研究を志すには大変な勇気と努力が必要な時代でもあった。

この様な中であって、鎌田弥寿治先生は、知識輸入と国産化の夢を胸に秘め、30 歳代に日本の第一人者となり、多くの講演、数多くの講義をこなし、写真業界のリーダーとして、数々の活躍をされながらなお研究を志すことは、大変な苦勞とエネルギーを必要とされたことと思われる²⁾。

時代は目まぐるしく進展し、次の世代の増感色素へと進んでいた。私がこの増感色素の粗実験をしながら、研究し残した様に取り残された色素がその時代を物語ることを感じ、それが一つのトリガーとなって、鎌田弥寿治先生への多くの思い出となった。また、その他の研究者より寄せられた色素の中にも、その方々のお人柄と色素に纏る思いが感じられた。

1950 年(昭和 25 年)、戦後の写真・印刷教育、写真業界の復興と期待が掛けられ、鎌田弥寿治先生は、東京写真短期大学の学長となられた。1966 年(昭和 41 年)工学部の新設により東京写真大学となり、1968 年(昭和 43 年)までの 18 年間は、大学教育の最高責任者としてご活躍なされた。

昭和 40 年春頃、中野校舎校門前で、向こうよりニコニコ笑いながら帰ってくる、関一教授に出会

発 達 段 階					備 考	
初期	発展期	実用期	近代化大量生産	目的高精度生産	日本の動向	世界の動向
1877	○	○	○		☆1880 年頃まで湿版写真 ☆1862 下岡連杖 横浜にて写真館 ☆1883 江崎礼二「浅草早撮り写真」	☆1871 R. L. Madox:セラチン乾板 ☆1873 J. Johnston:水洗乳劑 ☆1878 C. Bennet:乳劑熟成
1882	○				☆1896~1898 W. K. Burton 日本ヘゼラチン乾板紹介	☆1879 Monckhoven:アソモニア 法熟成
1884	○				☆1882 六板社 写真・印刷関係始める ☆1919 東洋乾板設立、 オリエンタル写真工業設立	☆1882 Henderson:低温熟成 ☆1880 Abney:Hydroquin. ☆1883 Stolze:炭酸ソーダの使用
1888	○	○			☆1921「ST乾板」発売 東洋乾板 ☆1922「アルス」創刊	☆1891 Bogisch:metol ☆1926 Capstaff & Seymo- er 「D-76」 E. K. 発表
1894	○	○				
1888	○	1991	○		☆1926「アサヒカメラ」創刊 ☆1926「アイデア1号カメラ」小西六発売 ☆1929「さくらフィルム」小西六発売	☆1925 S. E. Sheppard: 硫黄増感 ☆1940 Axford:phenidon発見
	○	○	○			
	○	○	○	○	☆1930「オーソK60度乾板」オリ写真発売 ☆1933 富士写真フィルム設立	☆1930「kodalitho」発売 ☆1951 ホロロイドASA 3000
	○	○	○	○	☆1936「S1200乾板」オリ写真発売 ☆1928 鎌田氏 「富士山赤外写真」 科学知識誌に発表	☆1954「Tri-Xロール」発売 ☆1926「赤外乾板」 E. K. 発売 ☆1932「赤外乾板」 Ilford発売 ☆1933「赤外ロール」 Ilford発売 ☆1936 Life 誌創刊
	○	○	○	○	☆1933「さくら赤外750」小西六発売 ☆1935「富士赤外乾板」富士写真 「赤外乾板」オリエンタル写真完成	
1926	○	○	○	○		☆1975 kodak Aerial F発売
	○	○	○	○	☆1953 オリカラーネガ、ボジ発売 ☆1957 サクラカラーネガ発売 ☆1958 フジカラーネガ、ボジ発売	☆1935 kodachrome E. K. 発売 ☆1936 Agfacolor Rev. 発売 ☆1942 Agfacolor N. P. 発売 kodacolor N. P. 発売
1935	○	○	○	○		
			○	○	☆1980 フジカラーペーパー WP08発売 ☆1984 サクラカラーSR プリント発売 ☆1984 小西六カラー写真 無水洗処理完成	☆1976 Ektachrome14RC発売 ☆1983 Agfa cp8、cnXRS発売
			○	○	☆1986 フジカラーHR、サクラSR-V ☆1989 フジカラーネガ リアラ発売	☆1983 kodacolor VR発売 ☆1988 Ekter 25 nega発売
				○	☆1990 フジカラー ベルピラ発売 ☆1993 コニカカラー インプレッサ発売	☆1989 Ektachrome HC発売 ☆1992 kodak s. gold発売 ☆1993 Ektachr. dyna 発売
				○	☆PAT H6-27934	
				○		☆PAT H7-52287 E. K.

った。遠くから「うまくいったぞー」との大声を聞き、何事かと思ってお聞きしたところ、次期学長の「内緒話し」であった。

「まだ誰れにも言うなよ、いいな!!」

当時、日本写真学会、写真業界の指導者的立場としてご活躍されていた、有名な、東大の菊池真一先生のお話を伺った。菊池真一先生も、銀塩感光材料、増感色素、減感色素、超増感、有機、無機感光性物質、蛍光体、燐光体などのご研究で活躍されていた。鎌田学長とは先輩、後輩の間柄で、鎌田学長は、ご安心すると同時に本当に喜ばれ、ことあるごとに、お話しになられていた。

4年制工学部設立による、これからの東京写真大学の発展が大いに期待される様になった。その様な時、保積英次教授へ、この色素を下された。

ハロゲン化銀感光材料の国産化は、乳剤製造技術の欧米からの技術輸入に始まり、それは、意外と遅れ、30~40年後の1920年頃³⁾となる。cyanine系色素の合成は、1925年頃、成功していたと言われている⁴⁾。写真感光材料の国産化を軌道に乗せたのは1935年頃であった。まだまだ貴重で大変高価なものであった。

市販初め頃、輸入感光材料の方が、舶来品崇拜ではないが、使い易さ、性能とも優れていたものと思われ、入手可能な場合は、優先して使用されていたものと思われる。しかし、昭和10年頃は、海上輸送にしても約2ヶ月位かかり、使用期限、半年から1年の商品を輸入することは、在庫も持たず、大変な冒険であった。仕方なく国産品を使用したとも考えられた。

昭和40年代頃まで、船便を使用するにしても、冷凍技術が普及しておらず、赤道直下で扱いが悪いとほとんど使用不可能となることも現実であった。筆者も、昭和38年頃、南氷洋に行く友人に映画用カラーネガフィルムを持たせたことがある。パトロネ・スプール上の布絆創膏が剥がれたり、潜像退行、熱によるカブリなど想像を絶する赤道直下通過時の灼熱による影響が解った。

常に品薄状況下による輸入業者も海上輸送によほど気を付けた配慮がなければならず、限られた

専門業者しか扱えない特殊な事情と思われた。

鎌田先生より頂戴した色素の空瓶が物語る先生の pinacyanol 色素以降の研究は、何か研究しなければならないという思いによると思われるが、現実に置かれた環境から、写真乳剤研究は、日本写真学会誌中の手記²⁾にも登場する様に、写真師、印刷技師のための主として、実技的実用化のために費やされたものと思われる。

Table 2 に示されるような写真用増感色素の技術開発が進展する時代にあつて、新知識から実用化、近代化大量生産への橋渡しの役割を担い、時代の先端を行く世界と日本との10数年の遅れを意識した責任ある立場にあつて、科学写真の紹介と研究成果の発表、写真界の将来を考慮した日本写真学会の設立と運営など、先生の1920~1940年までの20年間の活躍は大変すばらしいものがあった⁵⁾。

我々には理解される領域を越え、解らないことも多いが研究する時間も無いぐらにお忙しい日々を送られたものと思われる。

3. 歴史的増感色素とその時代の技術的背景

H. W. Vogel により特殊な色素がハロゲン化銀乳剤の感光波長域を広げることが発見されてから、多くの研究者によって、数多くの色素、染料などのハロゲン化銀に対する写真的効果が研究された。今日ほとんど登場しない色素の中にも、黄色、緑色へ、赤色へとほんの少し感光波長域を広げたり、減感作用が認められる色素も数多い。

筆者の研究室に在った50数種の色素を加え、前述の色素を同条件にてハロゲン化銀乳剤分光増感効果、センチメートル、色素の透過吸収スペクトル測定を行い、その効果と可能性について検討した。

(a) 減感色素によるハーシェル効果

減感色素のハーシェル効果によるオートポジの研究は、鎌田先生が1931年 Photographic Industry 誌に論文発表されたもので⁶⁾、染色技術を基とした色素による染着力と退色防止安定性まで考慮したハロゲン化銀乳剤の色素の特殊効果として注

目に値する。

時代と共によりよい技術が開発され、オートポジは減感色素によるハーシェル効果を必要としなくなった。しかし、電子供与体、紫外部感光色素、可視光吸収色素などとカブリ乳剤に Phenosafranine, Pinakryptol yellow などの減感剤が添加され使用される様になる⁷⁾。

今日の明室用製版感光材料は、光吸収色素の添加と、より高感度な増感色素の強色増感を必要とする。私の所になぜか使用されていない機器倉庫の中から全くの偶然で、3本拾って来た色素の中に該当すると思われる色素があった。

それは、昭和初め頃と思われる。小西宗七商店(東京市日本橋区本町2丁目9番地)製の2点の色素(1) Brilliant benzo green (2) Paratine chrome Brown R 次に特殊化学(株)製(3) Pataint blue である。

(1)は強色増感を期待され、今回の実験では、同時代の色素として考えられない2.63倍の増感効果が認められた。(2)は、色素安定剤と思われる。Table 1中の Hematoxylin も色素安定剤、退色防止剤として用いられたものと思われた。

(3)の色素は、パングロ用セーフライト色素として使用可能と思われる。色素増感ハロゲン化銀乳剤の感光緑欠部は、500~530 nm 部に存在する。(2)は Hematoxylin より紫外部の吸収が大きく有効と思われ、(3)と Methyl orange を加え目的とする透過スペクトルを作製出来、確認された。

Table 1中の Agur I は、パングロ用セーフライト色素かと思ひ、Auramine, Methyl orange と紫外部吸収剤を加え調整してみたが、550~580 nm 透過となり、パングロ用セーフライト色素として現実に使用できるとは考えられなかった。ただし、今日使用されているパングロ用セーフライトグラスの中に530~570 nm 光を透過するものもある。したがってパングロ感光材料における緑部の感度が欠如しているフィルムについてのセーフライト用色素として使用できる可能性はある。

また、Table 1中の色素には用途について考えられないものも存在し、誰が何のためにか……色素に纏る研究者のミステリーの世界へと私を誘

う。

(b) 減感色素

筆者は、パングロフィルムの現像にセーフライトを使用せず、現像増感する時、最初は何回か失敗したが、画像の調子を観るため、現像終了近くに1度、パングロセーフライト光下で画像の肉乗り状態をチェックする観察現像を行っていた。学生時代よりその様に指導されていたことを記憶する。

鎌田先生は、研究発表でご活躍時、高感度ネガ感材の観察現像処理に、パングロ用セーフライトの使用より、減感剤使用の現像処理を多くの講演会、研究会など勧められていた様である。

藤沢氏の使用解説⁸⁾によれば、露光時の感度低下することなく、現像時の光感度を数十分の1に低下させる下記の使用方法がある。

(1) Phenosafranine は、ゼラチン、指などを赤く染める欠点がある。昔より安価で一般的だが扱いに気を付けないと汚染のため大切なフィルムを使用不可能とする。

(2) Pinakryptol green は、汚染が少なく亜硫酸濃度に比較的強い。熱湯500 ml に色素1 g を使用液10倍希釈(1/5000)にて2~3分現像前、前浴処理する。後、現像。現像液中に添加する場合、現像液100 ml に1/500液5 ml 加える。この色素は、今日入手しにくく、同様の作用の色素に Janus green B がある。減感作用は、Phenosafranine と同程度の10~15倍減感である。

(3) Pinakryptol yellow は、 SO_3^- によって異節環状環が開裂され易い。現像前、前浴処理用として使用される。乳剤テストで、約100倍の減感作用を呈した。これらの減感処理は、現像による画像の出現前に明るい光を与えると前述した様にハーシェル効果を起こし画像が反転してしまう。そのため現像2~3分後に明るいセーフライト光下で処理される。

Pinakryptol yellow は、大変高価な薬品である。減感程度は10~15倍位と低い汚染も少ない色素に Malachite green, Brilliant green, Fast green F がある。これらの色素は、炭素核Cの120°

3方向へのベンゼン核を有する色素で、cyanine系色素との併用により構造立体障害的作用もある。乳剤中の光吸収色素として今日使用されている。また、最適使用条件によって弱い強色増感にも作用することが解った。

Table 1(13) Pinakryptol は、乳剤テストにて約30倍以上の減感作用が認められた。分光吸収スペクトル波形、Pinakryptol yellow ($C_{21}H_{22}N_2O_7S$) と全く異なり、別の構造と思われる。(14) Naphtol green は、Pinakryptol green と同じ減感剤と思われたが、色素単体でハロゲン化銀乳剤の感度低下、汚染を全く与えず、cyanine系色素との併用により数倍の減感作用を程した。

methylene blue は、ハロゲン化銀乳剤に対し全面真黒のカブリを与え、画像を全く呈しなかった。

昭和40年頃、チョットしたことで、日光にて昔から写真館を営むご主人にお世話になった時、ご主人の祖父の時代から鎌田先生に大変お世話になったとの話を伺いました。その話によると、物資の不足していた戦中、戦後の時代、その頃写真館関係の知人が誰れも手掛けなかった色素増感法を鎌田先生から伝受された。戦後でも1万円/gもした Pinacyanol blue は青汚染で使用出来なかったことなど戦前からの暗室施設を見学し、確か、上野の国立博物館写真室の暗室にもあった、木製のバットなど思い出された。その時、筆者は初めてであったが、真中に英文使用注意書きのある黄色い減感処理用キャビネ判セーフライトグラスは、普通の約20倍、6000円/枚で戦後、特別輸入された大変高価なものであったことも知ることが出来た。お話し戴いたご主人は、今はほとんど使っていないが、ご主人の父親が自慢げに大切に扱っていたことなど懐けにお話しするご主人のお人柄と、我々には気むずかしかった当時の鎌田学長を思い出された。鎌田学長は、筆者には雲上人であり、この様な地方まで来られ、写真屋さんの指導もなさることあるのかと驚きと同時に写真に対する誇りと親近感さえ抱かせた。

戦後の東京写真大学は、新しい写真、印刷の専門大学としてリーダーシップを社会的に期待さ

れ、地方から上京する写真師、印刷技術者子弟の育成のための大学教育機関として教職員一塊となって大変努力していた時代でもあった。その時代の熱気と意気込みを思い出された。

(c) eosin 系色素

Eosin は、1875年コロジオン湿板用増感色素として発明された。Table 1(1), (2), (3)

鎌田先生が大正中頃～昭和初め頃、写真乳剤研究者より戴いたものと思われる。吸収スペクトルピーク波長は、P 500, P 515, P 538 nm. Eosin Y が P 527 nm, 紫外部の波形の異なる Fluorecein に臭素だけ置換したものとも考えられる別の構造のものと思われた。

筆者の研究室に無ラベルの色素があった。Eosin Y より幾分黄味の強い、未確認であるが、Iodide系色素の黄口 Erythroscine ($C_{20}H_6O_5I_2Na$) 吸収スペクトル波長ピークは、5 nm 短波長側 P 523 nm であった。この色素は、鎌田先生が研究者より戴いた様に多分、宮本五郎教授が研究に戴いた色素と思われた。鎌田先生は、早稲田大学理工学部応用化学科創設、大正7年(1918年)以来20年間、同学科、写真化学の講義を持たれていた⁶⁾ことからすれば、早稲田大学同学部出身の宮本教授も鎌田先生にご教授を受けたことになる。

大変お世話になった故宮本五郎教授を懐かしく思い出された。

Fluorescein bromide の分光吸収スペクトルは Br が増すに従い波長 400~540 nm, P 510 nm から波長 480~560 nm, P 538 へと長波長側へ shift する。分光増感波長域は、10 nm 長波長へ shift P 550 nm であった。

Fluorescein iodide 系、Erythroscine, Rose bengal P 535~P 555 は 25 nm 程長波長側へ分光増感を示す。前述した色素より幾分増感した。水溶性 Rose bengal ($C_{20}H_4O_5Cl_2I_4K_2$) 色素汚染も少なく優れていた。

Fluorescein chloride 系、Rhodamine B 6G, 分光吸収スペクトルピークは、20~30 nm 長波長側へ分光増感する。

(d) Pinacyanol

今日の増感色素の基礎をなした色素で、少なくとも50年以上前から知られた色素と思われる。日本感光色素製NK-3 (1, 1'-Diethyl-2, 2'-quino carbocyanine iodide) と比較して可視部の波形、ピーク共ほとんど同一、紫外部が多少異なる。これは、色素精製時の不純物の差と思われる。正確なる色素の経時分解量の定量分析は行っていないが、ほとんど差がないことから、保存中の薬品分解劣化は、微小と思われた。

色素のメタノール溶媒分光吸収スペクトルはシャープになる。水、ハロゲン化銀乳剤溶媒に比べて3~10 nm 長波長側へ shift する。有機溶媒は主として、色素分子モノマー分光吸収スペクトルを現わし、水、乳剤溶媒にてダイマー分光吸収スペクトル、条件によって、carbocyanine 系の色素は、色素励起による H. J. 凝集スペクトルを生成する。

ハロゲン化銀結晶への色素染着は、温度、濃度、pH、溶媒、他の添加剤、塩効果などによって大きく影響される^{9,10}。染着による色素増感理論として(1)色素の励起エネルギー熱振動の内部転位(2)色素原子、分子との会合生成による分光増感の減少(3)色素濃度増大による分光増感の減少と長波長側感光への shift(4)二重結合部の異性化、二量体化、ポリマー化による分光増感(5)色素分子の凝集性によるモノマー、ダイマー、H. J. 凝集の生成、相性のよい強色増感剤との凝集による増感など昔より数多くの研究発表がなされている。

Pinacyanol のメタノール溶解時、比較的濃度が薄く透明性がある。溶存酵素(DO)のためか酸化し色素濃度が高くなる。これは、色素分子の会合によるものと考えられる。

また、測定時の色素の脱色は、窒素ガスバブリングにても脱色され、明らかにメチン鎖の開裂、希釈溶解による色素励起によって DO と反応し、還元体を生成し色素内分子との反応による解離か、色素形成分子の開裂として考えられた。

一般的に使用されている cyanine 系色素は、分光吸収スペクトルピークより、35~55 nm 長波長側へ分光増感する。感光波長端はそれより 40~60

nm 長波長側となる。

(e) Pinaflavol

植物の花弁や果物に含む Anthocyanin 系色素に flavol という色素がある。草木染めに用いられる様だが構造は Pinaflavol と全然異なる。花の精というイメージがピッタリの色素である。今日では、電子供与体(ED)化合物として強色増感剤に利用されている。Pinaflavol はオルソ増感緑欠部を補いなだらかにする働きがあると言われ緑欠乳剤時代の約10年間、汚染も少なく癖もないので、高度な技術を持つ写真師に受け入れられたものと思われる。当時、大変高価なものであった。今日ではほとんど使用されていない。

増感色素の併用には相性がある。本質的にその色素の増感作用はハロゲン化銀結晶への染着度合によって異なり、競合し、結晶に吸着した色素のみの特性が強く現われる。また、励起色素環部の bromide と Iodide の組合せは減感した。

強色増感性を呈する増感色素、oxthonol 色素、ED 化合物その他添加剤によるハロゲン化銀結晶への染着、増感色素への電子供与体によるブロック、スカベンジャーとして、tetrazaindene、Hydroquinon 化合物、amin 類化合物なども、特許として数多く研究登録されているが色素の安定剤、汚染防止剤としての働きもあるものと思われる。

強色増感は、最適な組合せと濃度、他の添加剤などによってコントロールされる。今回の実験では、merocarbocyanine 系色素、NK-76、NK-85 と monomethin merocyanine の組合せにて、5~10 倍位の増感が認められた。

(f) quinoline 系色素

Table 1, (4)~(11)の cyanine 系色素、分光吸収スペクトルピークの 15~30 nm 位長波長側に分光増感波長域が shift する。今回の実験では全体的に減感気味となった。

pinacyanol blue(9), (10)の分光吸収スペクトルピーク P 636 nm にあり、増感波長、P 670、波長端 E 705 にて約 35 nm 長波長側へ分光増感した。化学構造は分光吸収スペクトル波形が異なり別の物質と思われる。A, B とも carbocyanine 系

色素と思われた。

なぜか、Table 1, ◆印の鎌田先生自筆レットル色素は種々な意味で謎が多い。トップレベルの研究者に対する同じ研究領域の研究者の対応として大変興味が沸く。増感色素初期のものは、発売時、種々な構造のものがあつたことからすれば⁹⁾、レットル名をそのまま鶴呑みに出来ないことも多いと思われた。

(g) pinatypie 色素, filter 用色素

1905年(明治38年)フランス人 Leon Didier とドイツ人色素研究者 E. König は、天然色写真法 pinatypie 法を考案、特許を取得した¹¹⁾。pinatypie は、3色分解したネガより透明陽画を作り、重クロム酸ゼラチン溶液を塗布したガラス板に密着焼付、水洗処理後、cyan, Magenta, Yellow pinatypie 色素液にて染色、1枚の白紙に転写、作製するものである。昭和9年頃まで日本の写真雑誌「写真月報」に pinatypie 色素の入荷広告がある。処理操作が複雑で大変むずかしく、あまり普及しなかった。

日本では、六桜社技師江頭春樹氏によって研究、改良が加えられ、1915年(大正4年)「3色コロジオン乳剤使用法」として小西六より発売されている。

学生時代、立派な額入りの転写紙による、多くの天然色写真作品と、江頭春樹教授のカナ使いの難解なる文章、特色ある講義が懐しく思い出された。

江頭氏は、写真業界の技術的、芸術的指導と日本写真学会の設立にも参加され、鎌田弥寿治先生と共に東京写真専門学校設立当初より、約60年間教鞭を取られていた。

pinatypie 色素は、E. König 等の発明によるものかハロゲン化銀乳剤への少しの増減感作用と他の増感色素との併用により、塩生成、会合などの他の色素に見られない吸収スペクトルの上昇と拡大が認められる。

Table 1, その他の色素(1)~(5), 増感色素と異なり、色素自身の還元体により、ハロゲン化銀乳剤を真黒にカブラせる。(3)~(5)色素、減感色素に使用されたとも考えられるが、色素転写による

天然色写真研究者の江頭氏とも親密なる研究資料交換されていることからすれば、カラー分解撮影用 filter 色素と思われる。(2) panchrome 色素、その色素名から他の色素注文と同じ時に取り寄せられたものと思われる。

(h) Rapid filter 色素

Table 1 (16) Rapid filter 色素は、PB レポート¹²⁾にも登場、ヨーロッパ方面にてフィルター色素に添加されていたものもあるが、全然別の目的として文献⁸⁾にもある様に、緑欠防止用緑色フィルターの代りに乳剤中に添加されたものと思われる。フィルター効果と多少の強色増感を期待された貴重なもので、多少の減感作用も認められたが、写真的に有効なものと思われた。

前述した Brilliant benzo green は、 $C_6H_5C \cdot 2(C_6H_5NHC_6H_4)$ と思われるが増感色素との併用により2~3倍の増感作用があり、全く汚染を生じなかった。

今日の増感色素は、ほとんど単体で使用されることがなく、数種の併用による。

強色増感色素、光の散乱、反射防止色素、光吸収色素、電子供与体色素などとの強色増感作用、有機抑制剤、安定剤、紫外線吸収剤などとの併用による色素の安定性と脱色性など、多くの添加剤によるバランスによって成り立っている。

(i) pin orthol II

美しい緑色蛍光を発生する蛍光染料にて、ハロゲン化銀乳剤を真黒にカブラせる位強い電子供与体である。今日の乳剤知識と技術があれば新しく発展してゆくトリガー的色素として存在したものと思われる。たぶん昭和20年代頃、メーカーの研究者が面白い色素としてお持ちしたものと思われる。日本特許には、H 3-18697として登場する。anthocyanine 系色素と異なる蛍光体による電子供与体として考えられる。また、PAT H 6-42210, 87132, H 7-66162の様にポリマー媒染剤による強色増感も特許に登場した。今後の発展が期待される領域と思われる。

(j) 脱色性

phenosaflanine 系色素は、処理中色素分子は開裂されにくい。merocyanine 系色素は、色素の安

定性、染着性が良く色素の合成も有利と言われ、脱色性も良く、quinaldine, quinoline 系の色素より多く使用される様になる。今日の日本公開特許に登場する色素の扱いは、光学増感性の他に脱色性が重要視される。メチン鎖にアミノ基を配列するとアルカリ開裂し易く、光吸収色素にもアゾ系の色素が多く登場する様になった。

色素のアルカリ化、 SO_3^- による還元は、① Sulfonate 化による解離、開裂、色素自身の還元体の生成、塩の生成などによって、② メチン鎖の開裂、merocyanine 核の開裂、③ quinaldine 核の開裂反応を促進し、色素の脱着を促す。また、④ 安定剤、紫外線吸収剤などへの吸着は、汚染無害化物質を生成する。⑤ ゼラチンへの染着の少ないポリマー化、汚染防止剤との併用による塩析効果によって、処理液中に拡散除去されるものと思われる。

4. 今日のハロゲン化銀乳剤よりの考察

現代のハロゲン化銀乳剤製造技術は、窮極の芸術品としか言いようのない位科学の粋を結集させた限界技術によって支えられている。画像の耐久性は、100年プリントの出現から久しい。今日でも画像保存技術の弛まない努力が続けられている。Table 2 中の新技術の開発としてまず、安定性ある高温迅速化処理があげられる。感材の持っている性能を最大限生かすための撮影技術が重要視され、処理コントロール技術による感度、調子、色調、特殊表現技法などはほとんど忘れられ、昔の存在となった。

次々発表される新画像記録感光材料、イメージング・エレクトロニクスの進展に映像表現技術が目まぐるしく取って代わられる時代も近い。その中でハロゲン化銀感光材料しか表現出来ない繊細なる映像記録と幅広い忠実なる再現性、そのための特殊技術と処理効果は、根強い愛着と新しい時代への生き残りを賭けた人達の努力によって、笑われながらも挑戦が続いている。

高画質、高色純度発色技術、理想感光波長域のコントロール技術もほぼ完成したものと思われる。高精度高級感光材料も多少高価であるが、本格的に販売され初めた。

逆に高色純度色再現性のための高精度技術によって、色階調再現性の低下が起り、色純度を下げなければならなくなることも、かえってユーザー側を困惑させている。

増減色素開発技術は、より複雑に計算しつくされ、組成と構造からあらゆる相互作用と反応を考慮に入れた制御技術よりなる。その高度な技術の中より目的とする性能のみを取り出し、何回も脱皮を繰り返し、今日のハロゲン化銀製造技術が存在すると言われている。

また、次世代のためのハロゲン化銀感光材料の様々な形でのアプローチも次から次へと近づいて来ている。特にコンピューターとの連結による科学的、芸術的記録と映像中の情報解析は、怪物であるマルチメディアの将来の扉を開く1つの鍵として、visual communication の可能性として、また、visual 表現手段と解析のための技術の重要性から、各方面にて映像情報を大切に育ててゆく人達による努力が続けられている。そのためのハロゲン化銀感光材料技術開発は数年前頃より特許に登場したが、いままでの実用領域を越えることは出来ず、次のステップへの脱皮が期待されている。

銀塩感材画像中の画像解析・情報に関する研究は昔から数多く発表されている。各専門領域にて必要とする解析方法、特に、今日のコンピューター、電子カメラの発達はずさまじい。コンピューター画像としての取り込みは、銀塩感光材料の記録性がいくら優れていても目的とする基礎データが無い場合が多い。かえって、時代に即応せず戸惑いさえ見せている。

多目的ユーザーに対する、きめの細かい対応も種々な形で準備が進められている様に思われる。

メーカーは、ユーザーサイドよりの目的とする感光材料の要望に答える用意がある様だがと言うより、現時点では、なぜか、その要望に十分に追いつかず、新製品に対する各専門領域への反応と取り込みに期待することにとどまっている。メーカーサイドの根本的困惑はその辺にあると思われる。

よりアクティブなユーザーサイドよりの次世代へのステップのためのアプローチに期待が掛けら

れている。

その様な理由から筆者は、Table 2 の⑤科学的、芸術的画像情報解析への表現・解析への挑戦を期待してやまない。

技術開発初期に人間が初めて描いた夢の中に、その出発点は常に存在するものである。関連技術の発達と普及、新技術の導入はあっても、その中から新しい夢へのアプローチは、世代が変わっても本質は変わらない。

未来への触発は、まず環境整備に対するねばり強い、永い努力によって養われると思われる。これが科学的感性は、常に身の回りに存在していると言われる由縁である。

1900年代初め頃の技術着想は、今日のハロゲン化銀感光材料関連技術を想像することすら出来なかったというよりも、目標は、明らかに出発時点で存在しており、多くの技術革新で壁を乗り越えて到達したと考える方が妥当と思われた。

5. まとめ

写真術の発当初より、今までの絵画に取って代わるその手軽さと大衆芸術の理想に近い写真画像の出現に、戸惑いと恐れがあった。

しかし、現在では“人の魂まで写し取る恐ろしい写真”から、記録としての優秀性が広く認められる様になった。

複製技術、絵画的写真技術から、写真独自の芸術性への道を辿り初めてからまだ1世紀しか経っていない。

写真が歩んで来た今までの歴史の中に、未来へのお出発点を捜すよりも、自然淘汰され生き残った、洗練された、知性ある現代の世代の中に、映像を支える人達の中から、多くの学ぶべき本来の映像の姿が必ず発見できるものと確信する。

なぜなら、人間本来の知性へのエネルギーが根源を見い出すことを期待するからである。

時代と共に先端技術は変化し、どこに問題を解く鍵が存在するか解らなくなる時がある。表面の華やかな流れの世界のみ眺めていると、いつのまにか自己を見失い、取り残されてしまっているこ

とがある。鍵は、身の回りに存在することが真実であるのかも知れない。

私は、取り残された、鎌田弥寿治先生の色素から、トップレベルのパイオニア精神と、それを支えた多くの人達の時代を反映した苦勞と努力とを多く学んだ。

6. 謝辞

本研究に対し、懇切丁寧なるご指導、ご助言を戴いた、工学部白井靖男教授に心から謝意を表します。

7. 参考および引用文献

- 1) 鎌田弥寿治：黒表紙のA4判実験前ノートと思われ、昭和2年以前3～5頁、昭和14年、20年代全部で20頁位と思い出された。筆者が色素を頂戴した時、図書館、保存資料中を捜しても、そのノートは見つからなかった。
- 2) 鎌田：日本写真学会誌、Vol 16, No 2, p 1～4 (1953)
- 3) 鎌田：日本写真学会誌、Vol 1, No 3, p 91～107 (1935)
- 4) 大庭成一：日本写真学会誌、Vol 57, No 3, p 156 (1994)
- 5) 鎌田：日本写真学会誌、Vol 19, No 1, p 49～55 (1956)
- 6) 鎌田：日本写真学会誌、Vol 13, No 4, 61～5 (1951)
- 7) 飛鋪 靖：日本写真学会誌、Vol 38, No 5, p 424～425 (1975)
- 8) 藤沢 信：写真、岩波全書 31, p 73, p 147 (1934)
- 9) 桜井秀雄：日本写真学会誌、Vol 1, No 1, p 1～19 (1934)
- 10) 尾形輝太郎：日本写真学会誌、Vol 6, No 4, p 91～116 (1941)
- 11) 鎌田弥寿治：写真発達史、共立出版、p 178, p 209 (1956)
- 12) 尾崎義正訳：小西六レビュー、p 87～111 (1952)