

写真用素材分野における Break-Through の源泉と鍵*

小 口 正 信**

The Sources and Keys of "Break-Through" related to Photographic Chemicals

Masanobu OGUCHI

今日、独創性の開発が望まれている。この観点から、新規写真システム商品開発の要件を実例から明らかにし、日本人がこれらを備えつつあることを示した。ついで、発明・発見に対する独創性について、分光増感剤分野の break-through を調査し、外部環境、ニーズ、および創造性伝承の実態が重要であることを指適した。また、カップラーの break-through を例にとり、これらの idea の扉を開いた master-key がどのようにして生れたかを調査し、その要件と態様を考察した。

Today, development of creativity is desired.

From this point of view, the requisites for the developments of unconventional photographic system products were made clear, and it was pointed out that the Japanese are acquiring the abilities to develop new products.

Concerning the creativity required for invention and discovery, investigation was made regarding break-throughs in the field of spectral sensitizing dyes. And it was found that the environment, needs, and the experience enlightened by the practical ways of the creative people are important.

Besides, taking the break-throughs of couplers as an example, such processes to find the master-keys were examined, which had opened the doors of ideas for break-throughs, and the required conditions to find master-keys were discussed. The following points are summarized; i) The master-key will be brought about by "reproductive imagination" which results from crossing association of a concept from personal favorite subjects acquired and a concept for the problem, or "constructive imagination" such as resonance~excitation phenomenal association. ii) The difference between the level of the master-key and the previous level of inventors or discoverers is not very large. In many cases, they are in a touch-and-go situation. iii) In the processes of finding the master-key, besides constructive imagination, the roles of reproductive imagination are unexpectedly large. iv) People who brought about break-throughs not only are excellent in imaginative ability, but also make efforts to concentrate them-selves, have endurance, and have enough experience as experts.

今日、われわれ日本人の独創性を豊かにするこ

とが一層望まれている。そこで、break-through となった独創的発明がどのようにして生れたかその源泉を探るために、例を写真用素材にとって調査し考察した。

* 本報告は、日本写真学会第9回シンポジウム(1979. 5.5)における講演「写真用素材分野における Break Through の Master-key」の内容に追加と再検討を加えたものである。

** 画像工学科教授
昭和55年9月17日受理

I. 技術的 break-through と商品開発

銀塩写真の新規システムという立場から、コンベンショナルシステム以外のシステムにまず注目したい。

Schinzel (1905)¹⁾ によって発明された銀色素漂白法が開花したのはずっと後年のことであり、CG 方式 (1963)²⁾ として現在 Cibachrome (1968) に結実している。また複写、オフセット印刷用マスター、あるいは Land (Polaroid) によるインスタント写真として、新しい分野の開かれた DTR 法も、初めの発明者は A. Rott (Gev. 1939), E. Weyde (Agfa 1941) であった。インスタント写真の白黒は 1947 年³⁾ に、dye-developer を用いたカラーは 1963 年⁴⁾ に、またこれを無廃棄物化したインテグラルタイプは 1972 年に発売された。dye redox-releaser と内部潜像乳剤を用いた EK 社のインテグラルタイプの発売は 1976 年⁶⁾ である。これらは特に即時・簡便性で、潜在ニーズに応えた新しいシステムである。Land⁵⁾ ものべているように、新規商品開発には潜在ニーズの発見が重要である。そして新規技術商品は多数の独創的な技術上の break-through によって生まれ構成され成長している。その過程をみると、つぎのことを見逃せない。

- i) 商品開発には、潜在ニーズの発見が大きな役割をもっている。
- ii) 画期的商品を生んだ潜在ニーズは、人間の自然な本能的な欲求にもとづいている。そして英知によるニーズ（廃棄物、公害防止、省資源など）につながるものも現われ始めている。
- iii) 商品開発が成功するには、潜在ニーズの顕在化期とタイミングが合い、周辺技術水準が商品の水準を満たしうることが必要で、こうした好期に先行して開発課題の選定と実行への決断がなされている。
- iv) 同時に独創と創造への意欲に溢れ、いくつかの関門をこえて技術的 break-through を

生み出している。

今日、日本の写真工業は急成長し商品も世界一流の水準に達し得た。が、こうした画期的な商品の新規開発や break-through は殆んどない。では、日本人は上記に対しどうであろうか。自然な本能的欲望や英知が諸外口の人々より劣っているとは思えない。むしろ感受性のこまやかな優秀な民族といえよう。また課題の選定や決断する素養も能力も優るとも劣ることはないだろう。しかもこの 10 年、こうした日本人のセンスや技法は大いに向上したように思われる。事実改良商品では、写真工業に限らず優れた商品群を生み、欧米に対する輸出が急増している。そして、現在より将来への先行的チャレンジにも必要性を感じ自信を持ちつつあって i)~iii) については、すでに我々は会得しつつあるといっても過言ではないであろう。そこでわれわれが最も注目すべきものは、発見発明といった基本的な独創性であるといえよう。

II. break-through を生んだ場 (素材の発見・発明)

技術的な break-through には報文や特許として公表されるものと、know-how として発表されないものがある。know-how は turn-key としての性格をもつが、ここでは発見や発明を扱うことにする。いま、分光増感剤を例にとり、現在主流となっている方式に参与して来たと思われる主なものを表 1 に示した。

a) 外部環境とニーズ

これらの生まれた背景をみると²²⁾、外部環境やニーズによる刺激、そのときの水準がここでも大きな役割を演じていることが知られる。

Vogel⁷⁾ の分光増感の発見は、ドイツ染料工業の初期に当り、シアニン色素が Williams²³⁾ により 17 年前に発見されたあとの分光増感剤の模索時代である。

1900 年代は、各種染料を分光増感剤に適用し次第によいものが見つかってきた時代である。合

表1 分光増感剤・増感法

1873	Vogel (Berlin U.)	7)	分光増感の発見 “Corallin”	$\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ 	(コロチオン) (乾板使用)
1903~6	E. König (Hoechst MLB)	8)	オルソー(マン)増感 “Pinachrome” (イソシアニン)		
1905	Homolka (Hoechst MLB)	9)	パンクロ増感 “Pinacyanol” (カルボシアニン)		
1922	Mills (Cambridge U.)	10)	ベンツチアゾール環をもつシアニン 色素(Thiacarbocyanine)		
1927	Hamer (Ilfo)	11)	メゾ置換パンクロ色素 (強力な-OEt置換体:1928年)		
1935/(33)	Kendall (Ilfo)	12)	メロシアニン (それぞれ独立に発明)		
1937/(34)	Brooker (EK)	13)			
1937/(35)	Mees, Carroll (EK)	14)	超色増感法 (分光増感剤による)		
1941/(38)	Riester, Wilmanns (IG, GAF)	15)*	N-置換カルボン酸型		
1950/(47)	Sprague (EK)	16)	N-置換スルホン酸型 (それぞれ独立に発明)		
1954/(49)	Riester (Agfa)	17)			
1956/(53)	Heseltine (EK)	18)	Rigid型長波用色素 (トランス型1350nm)		
1972/(69)	Fumia (EK)	19)	“Enamine”型 (固有感度増加)		
[参考] 1966/(61)	Van Allan, Natale Rauner (EK)	20)	Tia-pyrylium (電写有機半導体用)		
1972/(70)	Heseltine, Lincoln (EK)	21)	Rigid型 (特殊用)		

[註] 15)*のまえに、L.G.S.Brooker, L.A.Smith (EK) U.S.2,231,658(1941/(37))がある。但し、一般置換基として記載してあるので15)を選んだ。

成、精製の技術が発明の武器であり、Homolka はエチルレッドをフォルマリンやクロホルムの存在で処理しているとき pinacyanol (1905)⁹⁾ をみつけたと云われる²²⁾。化学構造は不明で、1920 年に至って Mills らによって決定された。当時はコロジオン乳剤からゼラチン乳剤への移行期に当り感度や分光増感に対する要望が強く、E. König⁸⁾ の pinachrome と併用して 1906 年、Wratten & Wainwright Ltd. が panchromatic plate に実用することとなった。よい同僚であった E. König と Homolka は、共に分光増感色素をヘキストで扱っており、両者はこのような環境による刺激と水準のもとで、パンクロ増感を発明したといえよう。

1910 年代には 1 件もない。1914~1918 年にわたる第一次大戦の影響であろう^[註1]。

1920 年代に入り衰えたドイツでなお W. König が活躍し thiocarbocyanine を発表 (1925) している。が、先陣と主導性は英国に渡った。1916 年より英国米国で航空写真の要望が高まり、1920 年より研究を開始した Mills や Hamer によって、表 1 のように現在のシアニン色素¹⁰⁾¹¹⁾ の骨格が出来上った。さらに合成技術の進歩により Mills らによって色素の構造決定が行われ分光増感剤の基礎が完成した^[註2]。

以上のようにして欧州勢により写真技術の基礎ができたあとをうけた 1930 年代は、ドイツも復興し第二次大戦前の進展期に当る。Agfa の Koslowsky による金増感²⁵⁾、Birr による安定剤テトラザインデン (1935)²⁶⁾、Frötschner による伝染現像の発見 (1937)²⁷⁾ などがあり、30 年代後半から 40 年代前半にかけては、Fischer の発色現像法を用いたカラーフィルム²⁸⁾ が相次いで発表された。この時代の分光増感をみると、これまで合成技術先行であったものが、より乳剤や製品にこたえられるようになってきている。すなわち、汚染の少ないメロシアニン色素¹²⁾¹³⁾、超増感法¹⁴⁾、そして両性型への芽生え N-置換カルボン酸型¹⁵⁾ である。

1940 年代は第二次大戦 (1939~1945) の影響をうけ、PB レポートの公開によって世界各社の水準向上をうながした戦中戦後の時代といえよう。Agfa は戦前 EK に先行した内式カラーフィルム²⁸⁾ の進歩が止まり、EK は表 2 のようにオイルプロテクト型カプラー³⁵⁾、カラードカプラー³⁷⁾ によるマスキング技術³⁶⁾ を発明した。これによって世界の市場は EK の技術体系下におかれることになる。一方、筆者²⁹⁾ が示したように N-アルキル置換型色素は乳剤中でカプラーと相互作用をおよぼしあう。この年代に発明された汚染が少く乳剤適性のよい N-置換スルホン酸型¹⁶⁾¹⁷⁾ は品質や工程の安定に役立つこととなった。

1950 年以降、分光増感色素で一般 AgX 感材に関係する主なものは enamine 型¹⁹⁾ で、これ以外は¹⁸⁾²⁰⁾²¹⁾ は別用途向けである。Mees²²⁾ がのべているように、1950 年代に EK はカラーの普及をはかるためオートプリンタの開発に力を注ぐ。以後大量生産、画面縮小 (微粒子化)、画像保存性向上などに力を入れ、システム化をはかると共に、拡散転写に力を注いだ。感度向上への強いニーズが enamine 型の発明へとつながったものといえよう。

以上から、次のことがいえよう。

i) 外部環境とニーズは break-through となる発見・発明の基盤であり母体である。

ii) 一見カタストロフィー的にみえる break-through も自然の摂理に、すなおに従っている。

b) 伝統と独創性の伝承

break-through によって突破口が開くと、周辺特許が急増する。実用的には後者が優れている場合もよくある。卓越した発見や発明も実用化まで時間がかかり永く日の目をみないこともある。また直接役に立たない発想や発明も重要な手がかりとなる場合もよく経験する。Mees は特許そのものよりアイデアや背後の考えを重視するといっており²²⁾、また Ilford や Agfa の技術陣と話しみて、独創への情熱に打たれたことを思い出

表2 発色剤・発色現像法

1912	Fischer, Siegrist ³²⁾ (Neue Phot. Ges.)	2次発色現像法の発明 (現行法の基本特許でカプラーには現在の基本構造と活性点置換も含まれる。)	
1937/(35)	Groves ³³⁾ (IG)	耐拡散 ミセル形成型カプラーと分散法	
1943/(39)	Fröhrich, Schneider ³⁴⁾ (GAF)	耐拡散 ポリマーカプラー	-CO-NH-をくりかえし単位にもつポリマーカプラー
1943/(40)	Jelley, Vittum ³⁵⁾ (EK)	耐拡散 プロテクト分散法	高沸点溶媒(補助低沸点溶媒)
1948/(44)	Hanson, Jr ³⁶⁾ (EK)	インテグラル・マスク法の発明	{ カラードカプラーを用いる方法 Agの存在で漂白される色素をカラードカプラーの代りに用いる方法
1948/(44)	Glass, Vittum Weissberger ³⁷⁾ (EK)	シアンカラードカプラー マゼンタカラードカプラー	
1956/(55)	Salminen ³⁸⁾ (EK)	コンピーティングカプラー	(シトラジン酸等)
1961/(56)	Püschel ³⁹⁾ (Agfa)	ワイスカプラー	
1964/(59)	Whitmore, Staud Barr, Williams ⁴⁰⁾ (EK)	DIRカプラー	
1971/(67)	Marx, Hess, Otto Püschel, Pelz ⁴¹⁾ (Agfa-Gev)	DIR化合物	
1965/(60)	Weissberger Kibler ⁴²⁾ (EK)	ピバリル型Yカプラー	
1970/(66)	Lestina ⁴³⁾ (EK)	スタビライザー・ピラゾロンカプラー	4-置換フェノール、ヒドロキシクロマンといった酸化防止剤を組みこんだピラゾロンカプラー
[参考] 1954/(48)	Jennen ⁴⁴⁾ (Gev)	インダゾロンカプラー (M)	
1959/(58)	Menzel, Wahl, Pelz (Agfa) ⁴⁵⁾	ピラゾリノベンツイミダゾール (M)	
1971/(67)	Bailey, Knott Marr (EK) ⁴⁶⁾	ピラゾロトリアゾール (M)	

す。また米国 Itek 社の技術者に「建国以来成功したアメリカ人が欧州にあこがれるのは望郷の心か」と尋ねたことがある。答えは「それはたしかにある。だがオリジナリティへのあこがれの方が強い」であった。

表 1, 2 は、正しくこれらのことを裏づけている。写真的効果にとほしいので表 1 には省略したが、尾形・田村の三角色素の発明³⁰⁾を入れても、日本人のものは表 1 に 1 件しかない。そこで表 1 から人材のルーツ²²⁾を探ってみるとつぎのようになる。

ドイツ染料工業を背景に Vogel (Berlin U.) によって門戸を開かれた後、分光増感研究の科学的技法は、問題点の見つけ方と課題へのつめ方、独創への意欲と対応法などとともに、順次洗練されながら、Hoechst の E. Könich, Homolka さらに W. Könich をへて Riester (IG→Agfa), Wilmanns (GAF) へと引継がれている。また英国では、Mills (Cambridge U.), Hamer, Kendall (Ilford) と伝承され、Kendall はフェニドンも発明³¹⁾している。一方、EK の初代社長 J. Eastman は Mees をうるため Wratten 社ごと買いとり研究所長にしたと小西六の西村龍介前社長からきいている。彼は Sir W. Ramsay (Univ. C. London) の高弟であった。その Mees は「研究員を本社から守るのが所長の重要な役目の 1 つである」と書いている²²⁾。EK 発展のルーツはここにあったといえよう。この所長に率いられて、Brooker, Carroll, Sprague, Heseltine らが続々成果を上げるに至っている。日本でも大学、研究所、会社の分光増感剤分野は尾形の弟子あるいはその影響を受けた人達によって支えられてきたことは周知の通りである。

これらから、次のようなことが導けよう。

- i) 科学技術だけではなく、独創性も伝承される。
- ii) 独創性を手中に納めた人達は、誇りをもって気楽に独創力を発揮している。
- iii) 最先端の場とくに創造的な場にはいないと、

break-through (発見・発明) への道は遠い。

- iv) 伝承に際しては、得られた成果を編成しなおして体系的に知識を整理し、要領よく伝えることも必要としたであろう。がむしろ、先達がつっかえ苦心し、創意を加えつつ努力してゆく有りのままの姿をさらけ出し、後継者はその実質を会得してさらに育っていったに違いない。

われわれが工業技術的に、一流水準に追付くには、それなりに独自の工夫をしてきた。しかし、これからの大学教育において、上記 iv) は極めて重要な意義をもつといってもよいであろう。

III. break-through (発明・発見) の master-key

development, engineering とともに、日本の写真科学も理論面での進歩は著しい。発明においても idea が得られれば、占めたも同然であろう。いいかえれば、演繹 (deduction) や、帰納 (induction) はすでに手中にあるといえる。

ここでは、発明・発見の独創的な急所の idea の扉を開く鍵を master-key とよぶことにする。idea が生まれるまでの観念の連合 (association) や独創的な想像 (creative imagination) による具体的成果をさしている。idea が生れる過程で master-key がどうなっているかをみることにする。

例をカラー感材のカプラーにとり、現在主流となっている方式に貢献してきた主な break-through を表 2^{32)~46)} に例示した^[註3]。これらのいくつかについて、発明者らの過去の業績と、当時得られていた結果を文献^{22)etc.} などによって調べ、上記について考察した。

a) 2 次発色現像法 (Fischer, Siegrist)³²⁾

この発明の idea は、フェノール類、アミン類、メチレン化合物をカプラーとし、パラミノフェノール、パラフェニレンジアミンを発色現像薬に使って色素像を得ようとする独創的な着想である。Fischer らは報文³²⁾ のなかで発明のいきさつ

を述べている。それによると、彼等は現像薬の酸化による着色、現像薬酸化生成物の固定（ピロガロールのゼラチンなめし作用）に注目していたが、**B. Homolka** の1次発色法（1907）⁴⁷⁾ が発表された。これまでの発想は何れも「酸化されて色のつくもの」であった。しかし彼等は、**Homolka** の用いた酸化されて染料（インディゴ）となるインドオキシールなどのような化合物でなく、すでに知られている強力な現像薬でなんとかならないかと考える。そして「現像主薬の母核が染料の中にあるものはないか」と着想したことが **master-key** になっている。結果はすぐ確認された。すなわち、パラミノフェノールとパラフェニレンジアミンは有機現像剤であり、これらとフェノール類、アミン類は酸化して合成反応を行わせるとインドフェノール、インドアニリン、インダミン色素が生成するという既知の事実である。

当時からみると、わずかだがまた大変な発想の転換といえる。この点について、まず **Homolka** の過去の業績²²⁾をみると、この時点までは分光増感に力を注ぎ表1に示したように、カルボシアニンによるパンクロ増感の功績（1905）を上げており、**Fischer** らの発明時までは現像薬に関与した報告はない。これに反して **Fischer** は染料と写真に詳しく、特に現像に関心をもっており、このことは報文³²⁾の論旨からもうかがえる。

すなわち、**master-key** は染料および現像剤～酸化体に対して手中にあった個人特有の知識経験の組み合わせに刺激が作用して、構成想像となり生れたといつてよいだろう。何か共鳴～励起現象とでもいえそうである。

b) インテグラルマスク法 (**Hanson, Jr.**)³⁶⁾⁴⁸⁾
カードカプラー (**Glass, Vittum, Weissberger**)³⁷⁾⁴⁸⁾

これらの発明は現在常用されるマスク法の基本特許である。実用された、カラーカプラーを用いるマスク法の **idea** は「多層ネガフィルムの感光層中に、活性点にアゾ基を有するカラーカプラーを使えば発色現像でアゾ基がとれて、もとの

カプラーから得られる色素のネガ像が得られる。そのときカラーカプラーに、発色々素の不必要な2次吸収と同じ吸収をもつものを選べば、不必要な吸収の強さは一定になりマスクングできる」ということである。

Hanson のこの発明（1948/1944）はさらに、カラーカプラーを乳剤に入れる代りに発色現像前に感光層をジアゾニウム塩の溶液で処理してカラーカプラーを作ってもよいし、カラーカプラーの代りに **Ag** の存在で漂白される色素を感光層中に加えておいてもよいとしている。

これらからみて、「ネガ感光層中で発色現像で生ずる物質（**Ag**, **Br⁻**, 現像薬酸化物）の負効果で色素をコントロールすれば、オートカラーマスク像が得られる」と考えついたことが **master-key** になったと考えられる。

彼が現像薬酸化物に思い当たったとき、**Weissberger** らのどこへかけつけたか、技術ミーティングで討論したか。あるいは有色カプラーの情報を得て着想したかは筆者にはわからない。いずれにしても、出願者が彼のみであることから、インテグラルマスク法の前記 **idea** を生んだのは **Hanson** とするのが妥当といえる。

一方、有色カプラーの発明者の功績も多大である。そして、この一連の成果をものにした指揮者 **Weissberger, Mees** に敬意を表したい。事実1944年5月3日に5件の特許⁴⁸⁾が出願されている。7月7日に追願された特許⁴⁸⁾を加えると6件になる。これは発明にも名プロジェクトリーダーのいたことを示している。

さて、**Hanson** のこのときまでの業績⁴⁹⁾をみると1940年頃まで主として現像関係にたずさわり^[註4]、1940年頃からマスク法の特許2件を出願している。いずれも現像銀によるインテグラルマスクであるが、上記に関係してきたことと、**Evans** と一緒にいたことが大きな刺激であったろう^[註5]。

この当時、**E. Albert** によって発明されたマスク⁵²⁾は、現像銀や発色現像などによるセパレートマスク、銀を用いるインテグラルマスク用フィル

ム、後処理によるインテグラルカラーマスク用フィルムなどへと進歩していた。Hanson がこれらを充分承知し、理論面にも精通していたことは Vittum と共著の報文⁵³⁾ 記載事項⁵⁴⁾⁵⁵⁾ からうかがえる。当時 EK は、コダクロム (1935) についてオイルプロテットによる内式コダカラー (1942) を発表した後で、このころにマスク法の発明を全員に呼びかけたのではないかと思われるほど、多くの特許が出願されている。Yule の内式マスク用フィルム⁵⁶⁾ などその例である。

だが、Hanson の独自性は内式ネガフィルムに内蔵するオートマスクにある。繁雑な従来のマスク法を簡単にしたいという願いがオートマスクの概念となり、理論的基礎に立って経験ある現像とインテグラルマスクとを、何回か思いめぐらすうち、前記 master-key となり、さらにカラードカプラーの発明者たちに助けられて idea へとつながったものであろう。

なお彼は理論的にも創造性を発揮している。

EK がマスフィルムを発売²⁸⁾した 1949 年に、exposure density⁵⁷⁾ と最小自乗法による色再現方程式⁵⁷⁾を公表し、実用的マスクングの理論を完成した。しかもここで、現像によって生ずる Br^- のインターイメジ効果にまで言及していることはわすれることができない。

つぎに、カラードカプラーについてみよう。1944 年 5 月 3 日に出願⁴⁸⁾された前述の 5 件のうち、1 件が上記 Hanson のものである。他の 3 件は、カラードカプラーに関するもので、いずれも Glass, Vittum, Weissberger によって発明された^[註6]。ところが、残る 1 件は Jelley と Vittum の発明で、カラー反転像をうる方法である。すなわち、カラードカプラーを入れた感光層は露光発色現像によって色素像を作るが、強酸で処理すると破壊される。発色現像されなかったカラードカプラーは破壊されないでカラーの反転像がえられる。この酸分解の代わりに水洗で除けるように、カラードカプラー、現像薬のいずれかまたは両者に可溶性基を入れた改良特許⁴⁸⁾が同年 7 月 7 日に

Vittum, Weissberger, Wilder によって追願されている。

これらはカラードカプラーの master-key をさぐるのに手掛りを与える。第 1 に、上記 5 件の特許に共通の発明者は Vittum であり、またカラードカプラーによるマスクングの報文⁵³⁾ も Hanson との連名であることから、カラードカプラーそのものの idea は Vittum が主であるとみるのが妥当であろう。第 2 に、最初の動機はむしろカラーの直接ポジ (あるいはインテグラルマスク用フィルム) であったとみられる。その発案は Vittum か Jelly であろう。したがって master-key は「2 当量カプラーと同様に活性点に発色団をもつ化合物をつければカラーポジができる」と当時彼等にとっては身近な着想を手にしたことであろう。

これに Hanson 単独のマスクングの考えが刺激となって、いわゆるカラードカプラーの idea へと二重の扉を開けることになったとみられる。カラードカプラーについての最終的 idea は、「活性点にアリアルゾ基をつけ、本来の色素の 2 次吸収と同じ吸収をもつ有色カプラーにすれば、オートマスク用になる」ということである。

一連の発明が、もしこの通りでなく、ブレンストレーミングなどによって発想された共作としても、彼等の水準は〔註 7〕に示すように一触即発のレベルにあったといえる。

c) DIR カプラー (Whitmore, Staud, Barr, Williams)⁴⁰⁾

筆者はこの特許をみたときしまったと思ったことを憶い出す。色再現上すでに Br^- によるインターイメジ効果⁵⁷⁾が知られており、また Br^- が発生した感光層や隣接層の階調、粒状性、鮮鋭度に作用することも体験しており、これらから発色現像生成物を同様に利用することを考えながら、当時の増感技術からあきらめたことがあるからである。だが、発明者らは粒状性向上、鮮鋭度向上、インターイメジ効果をコントロールする物質を提供することになった。1959 年である^[註8]。

さて、DIR カプラーの idea は、「カプラーの活性点に現像抑制剤をつけておき、発色現像に応じて抑制剤を放出し、AgX の現像（同一層または隣接層）を抑えよう」とすることである。この門戸を開いた master-key は、「precursor によって拡散転写用反転が出来ないか」と考えたこととみるのが素直のように思える〔註9〕。

もちろん当時は、活性点置換の研究が盛んであり、master-key≡idea と考えられるが当時の増感技術下ではギャップが大きすぎて、高感度微粒子化には応えにくい発想である。そこで、DIR カプラーの発明者の経歴を調査した。まず Staud に注目したい。彼は 1936 年に $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{COCH}_3$ の硬膜剤の特許を得、1937 年に吸着を扱っている⁶⁸⁾が、1940 年には硬膜剤 blocked-aldehydes (グリオキザール・テトラアセテート) の特許⁶⁹⁾を得ている。また尿素や $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{I}$ のように加熱によりアミンを発生する有機窒素化合物(1946/43)⁷⁰⁾の発明というように、彼は後日有名になる precursor の開拓者であった。さらにカチオン分光増感色素の吸着促進剤⁷¹⁾などの業績がある。

一方、他の 3 名はこのころ拡散転写に携っている⁷²⁾。このうち Barr は、この時期以前に、オイルプロテクトカプラーを担当していたその方面のエキスパートであった〔註10〕。また、Whitmore は Williams と一緒に拡散転写を専門にしている。が、Whitmore の業績をみるともう 1 つ重要な key がある。

1960 年に彼は Mader と dye-redox-release (DRR) 化合物〔註11〕と DDR カプラーによる拡散転写の 2 大発明で特許を得ている。後者⁷⁶⁾は活性点置換の diffusible-dye-releasing coupler〔註12〕で、初めの B. P. 840, 731 (1960) に続いて B. P. 904, 364 (62, 8. 29/58. 9. 11)⁷⁶⁾、B. P. 932, 272 (63. 7. 24/58. 9. 11)⁷⁷⁾ を出願している。この 2 つは特許になる過程で分割されたものである。

B. P. 904, 364 は DDR カプラーで、カプラーに可溶性基をつけ、活性点に $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SS}-$ 、 $=\text{CH}-$ 、 $-\text{Hg}-$ を結合基として

耐拡散性の長鎖脂肪をもつ基を置換している。この場合は〔註 13〕のようにネガ像に、なるのでポジ像をうるには、反転乳剤⁷⁸⁾を用いるか反転機構⁷⁷⁾を用いる必要がある。このとき $-\text{S}-$ 、 $-\text{SS}-$ などの結合基により現像抑制効果を示すものを発見したとみられ、B. P. 932, 272 は、これを改善し DIR カプラーとして拡散転写の反転剤に用いた独創的発明である〔註14〕。つまり、DIR カプラーそのものは実は拡散転写用に着想されスタートしたわけで、粒状性用よりむしろ反転用であった。

この反転法は 1976 年発売の EK のインスタント写真には実用されず、前記 DRR 化合物が内部潜像(コア・ンエル)形直接反転乳剤の開発によって実用された。だが、この DIR カプラーはつぎの break-through の鍵となった。その出願 7 ヶ月後に、表記のいわゆる DIR カプラー⁴⁰⁾の出願がなされている。その過程で、Staud の脳裏にあった precursor の概念は、これをコンベンショナル・システムに使えば Br^- とちがい拡散性を制御できる precursor になると一気に master-key を導き、Barr のオイルプロテクトカプラーの知識と結合して、当時としては逆方向の idea (感度低下はあるが、鮮鋭度、粒状性、インターイメージ効果、感度バランス調整、γコントロールなどを目的とする) を生み、発明へとつながったものと思われる〔クレームには、白黒、カラーおよび乳剤反転用も含む〕。したがってこの場合も、マスキングと同様 2 重ドアであったといえる。

ポラロイド社に先行されたとはいえ、EK 社研究陣の拡散転写開始時の創造性に満ちた活躍がしのばれる。ここに創められたいくつかの成果は、やがてコダカラーII、コダカラー 400、インスタント写真として花を開くだけでなく、世界の各社に道標を示すことになったといえよう。

いくつかの例は、つぎのようなことを示唆している。

i) break-through の idea の扉を開く鍵 master-key は、その個人特有の圈内にある点と

問題点との交錯による「再生想像」または共鳴～勃起現象的な「構成想像」から生れる。

ii) master-key のもつ水準と、発明者・発見者がもっていた水準との差は実はそれ程大きくない。見方によっては、一触即発の状況にあることが多い。

iii) master-key の生ずる過程では、構成想像のほか再生想像の果す役割りが意外と多い。

ivv) break-through をもたらした人々は、想像力に優れているだけでなく、集中への努力、持続への忍耐力を兼ねそなえ、かつ専門家として長期の経験をもっている。

以上は、主として文献調査の結果にもとずいて、筆者の経験から考察したものである。発明・発見の当事者に直接実状を聞いていない。これらの方々に敬意を表しつつ、誤りあれば正したい。また、この調査に協力をいただいた小西六写真工業株式会社の佐藤亮介主任研究員、藤森昇研究員に謝意を表したい。

[註 1] カラー分野で最も重要な Fischer, Siegrist による発色現象法³²⁾が発明されたのは 1912 年である。

[註 2] この年代は Sheppard (1925)²⁴⁾ によって硫黄増感と Ag_2S 感光核説が開かれた時でもある。

[註 3] マゼンタ色素の二次吸収をなくす努力も重ねられ、その初めは、鎖状メチレン-COCH₂CN 型³²⁾であるが、環状型で特に工夫されたものを〔参考〕に示した。マスキング法には Agfa のオサゾン型後処理法などもあるが省略した。

[註 4] 1933 年に、アミノフェノール系現像薬にスルフォン基を入れたときの効果、1937年に酸化環元電位による現像薬の酸化環元系生成物の安定性、Ag 核の表面電荷説による現像機構、1942 年には物理化学的に扱った定着について発表している。

[註 5] Evans⁵⁰⁾ は analytical density などカラーセンチメートル関係の報告のほか、金調色、現像銀によるインデグラルマスク、外式発色々素によるセパレートマスクを順次発明しており、1953 年には名著 Principles of Color Photography⁵¹⁾ を Hanson らとあらわしている。

[註 6] U. S. P. 2, 455, 169 は、シアンカラードカプラー³⁷⁾、U. S. P. 2, 455, 170 は環状メチレンをもつマゼンタカラードカプラー³⁷⁾で、表 1 に示したものに

当る。また、U. S. P. 2, 453, 661 は鎖状メチレンをもつマゼンタカラードカプラーに相当する。

[註 7] まず Vittum についてみると、ヒドロキシラミンや没食子酸など外式に關係するものの現像性も体験しているが²²⁾、Jelley と共願の表 2 に示したプロテクト分散法³⁵⁾は、様々な耐拡散法が各社から出されているなかで、有機化合物の性質をたくみに利用した「organic crystalloid」の着想で EK に光明を与えたことは有名である。さらに、Wilder と汚染防止剤ジアルキル-ハイドロキノンを見出した⁵⁸⁾ほか、プロテクト用シアンカプラーの特許 2 件を得ている⁵⁹⁾。(このうち 1 件を共同で発明した Salminen は 1955 年にコンピーティングカプラーの発明者になる。表 2 参照。また Vittum は 1946~1949 年に Brown と、シアン色素 indoanilin deyes I~III⁶⁰⁾ で色と構造、活性点置換基の効果をまとめ報告している。) この Vittum が、カラードカプラーに着手したとき、本文の master-key への道は容易であったろう。しかも当時有色カプラーとして、Ilford の Kendall, Collins⁶¹⁾ および du-Pont の Jennings⁶¹⁾ によってスチリール型の特許 2 件が米国で登録されている。時間的に少くとも前者は大きな刺激となったにちがいない。

あるいは、上記 Jelley は、耐拡散-固定*除去-ポジという反対連合によって最初の動機直接ポジ(あるいはインデグラルマスク用フィルム)となったのかも知れない。いずれにしても Jelley と Vittum の出合いは、2 つの大きな break-through を生むことになった。

Glass については、これ以前の発表が見当たらない²²⁾。が、この発明後、パラミノールやパラフェニレンジアミンの自然酸化を報告⁶²⁾している。後者をジアゾ化してカラードカプラーをまず始めに作ったとしても不思議はない。

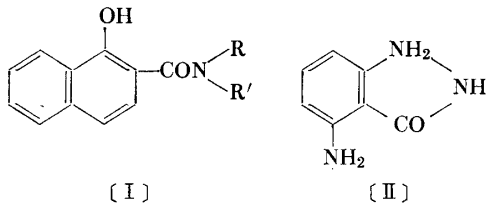
また、有機化学の大家 Weissberger がカラードカプラーの発案者であることもありうる。このときまで現像とカプラーを扱った多数の報文と特許がある。前記特許に連名のものがあるほか、CD-3 発色現像薬、2-アシルアミノシアンカプラー、3-アニリノ型マゼンタカプラー、シアノアセチルマゼンタカプラーなど⁶³⁾、多大の業績をのこしている。だがむしろ Weissberger は、idea 段階も含めて、カラードカプラーおよび反転ポジをうる方法の一連の発明の当事者であるとともに、成功への指揮者であったとみるのが妥当であろう。

[註 8] この実用化には、EK が 1971 年コダカラー II (110 フィルム) に適用するまで 12 年を要しているが、かねて予告していた「available light」用コダカ

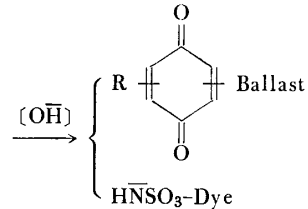
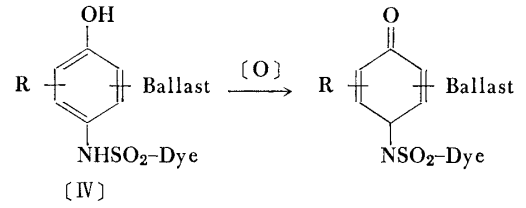
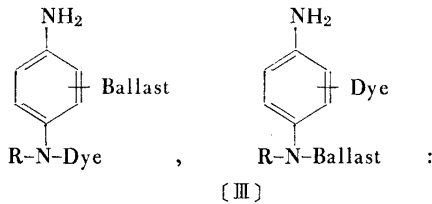
ラー 400 (1977 年発売) にも重要な break-through の 1 つであったにちがいない。Agfa-Gev はこれに刺激されて DIR 化合物⁴¹⁾を 1967 年に出願し、日本では小西六が DIR 物質⁶⁴⁾を 1972 年、富士フィルムが DIR カプラー⁶⁵⁾を 1975 年に出願している。ASA 400 のカラーネガ発売は両社とも EK に先行⁶⁶⁾し、輝かしい業績となったが、表記 DIR カプラーの発明に負うところが大きい。

[註 9] カプラーを利用した前駆物質 precursor 的特許⁶⁷⁾は、1945 年に Vittum, Weissberger によって出願されている。これはシアンカプラーの活性点にヒドロキシメチレンを置換、硬膜用に HCHO を放出させようとするものである。

[註 10] 彼は 5-NHCO-X 置換シアンカプラー、熱安定性のよい 3-NHCOC₂F₅ 置換マゼンタカプラーの特許⁷²⁾をえており、1961 年には Weissberger らとシアンカプラー [I] の色と構造について報告⁷³⁾している。さらに 1962 年には selfcoupling developer [II] の特許⁷⁴⁾ (一次発色法) を得ている。

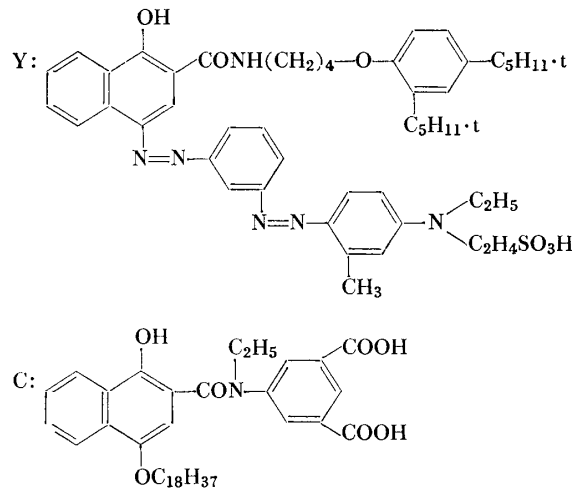


[註 11] 本特許⁷⁵⁾の化合物例は [III] で、これは同一原理にもとずいて、

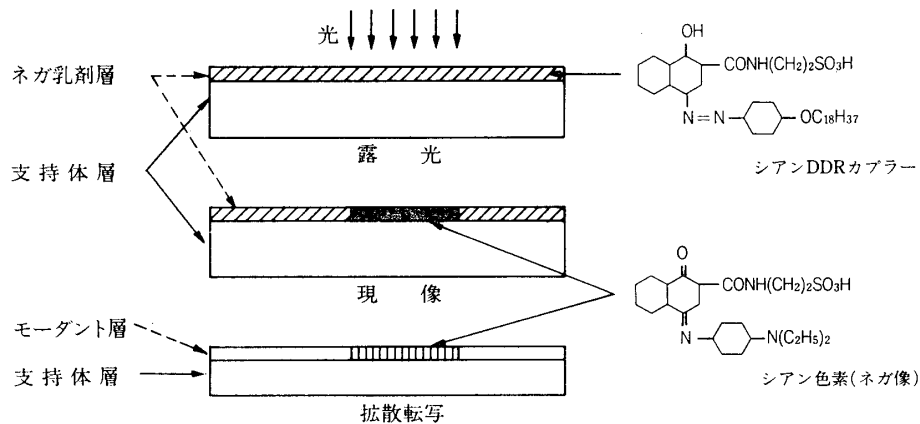


[IV] [L. Fleckenstein, J. Figueras: Fr. P. 2, 154, 443 ('72); B. P. 1,405, 662 ('75)] のように改良され、1976 年 EK 初のインスタント写真に実用された。いわば、[IV] の master-key である。

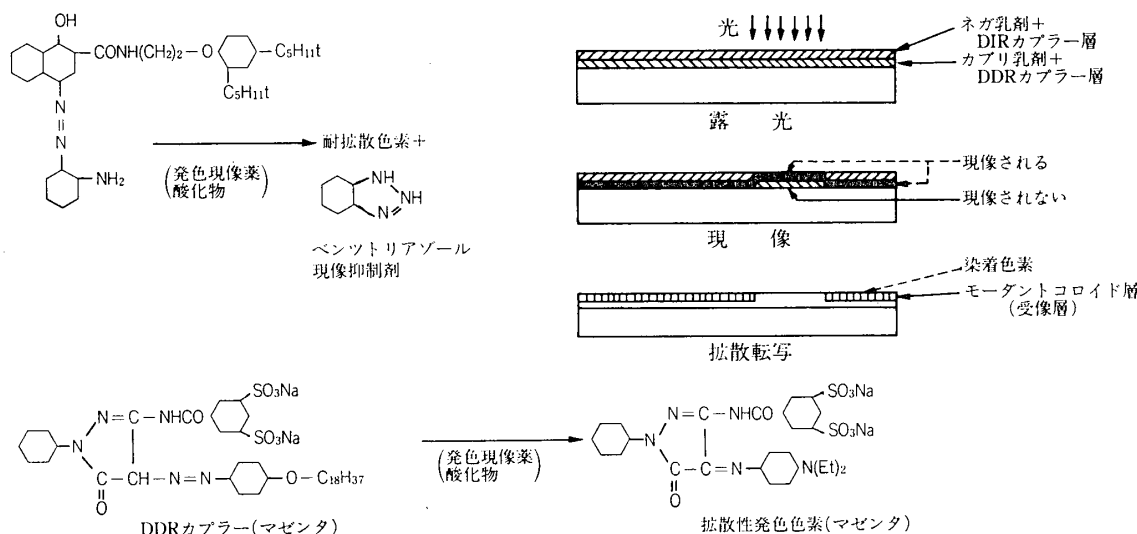
[註 12] イエロー、シアンの DDR カプラーを例示するとつぎのようなものである。



[註 13] B. P. 904, 364 の 1 例 (DDR カプラーによるネガ像の説明図)



[註14] B. P. 932, 272 の1例 (DIR カプラーによる反転機構の説明図)



図のように、ネガ感光層中に development inhibitor releasing coupler を入れる。この隣にカブラせた乳剤 (現像開始をおそくした) をおき DDR カプラーを入れる。そうすると、感光したところから現像抑制剤が放出され、カブラせた乳剤が現像されなくなる。感光しない部位は現像がはじまり DDR カプラーから拡散性の色素が放出され、受像層にポジ像が得られる。

文 献

- 1) K. Schinzel: Brit. J. Phot., 52, 608(1905); Austrian OE 42478.
- 2) R. von Wartburg: Camera Lucerne, 31, March (1964).
- 3) E. H. Land: J. Opt. Soc. Am. 37, 60 (1947).
- 4) G. Crawley: Brit. J. Phot., 110, 76 (1963).
- 5) E. H. Land: Phot. Sci. Eng., 16, 247 (1972).
- 6) W. T. Hanson, Jr.: Phot. Sci. Eng., 20, 155 (1976).
- 7) H. W. Vogel: Ber., 6, 1302 (1873).
- 8) E. König: D. R. P. 170, 049; D. R. P. 158, 078; D. R. P. 167, 159; D. R. P. 167, 770; D. R. P. 170, 048.
- 9) B. Homolka: D. R. P. 172, 118.
- 10) W. H. Mills: J. Chem. Soc., 121, 455 (1922), The Cyanine Dyes, Part. IV.
- 11) F. M. Hamer: J. Chem. Soc., 2796(1927); ibid., 3160 (1928).
- 12) J. D. Kendall: B. P. 428, 222.
- 13) L. G. S. Brooker: U. S. P. 2, 078, 233.
- 14) C. E. K. Mees, B. H. Carroll: U. S. P. 2, 075, 046.
- 15) O. Riester, G. Wilmanns: U. S. P. 2, 238, 231 (GAF). [この特許に相当する D. P. は IG 社, Em 適用は U. S. P. 2, 213, 995]
- 16) R. H. Sprague: U. S. P. 2, 503, 776.
- 17) O. Riester: D. P. 929, 080.
- 18) D. W. Heseltine: U. S. P. 2, 756, 227.
- 19) A. Fumia, Jr.: U. S. P. 3, 655, 392.
- 20) J. A. van Allen, C. C. Natale, T. J. Rauner: U. S. P. 3, 250, 615.
- 21) D. W. Heseltine, L. L. Lincoln: U. S. P. 3, 679, 427.
- 22) C. E. K. Mees: The Theory of the Photographic Process, Revised ed., The Macmillan Co., (1954). C. E. K. Mees, T. H. James: ibid., 3rd ed., (1966). T. H. James: ibid., 4th ed., (1977). C. E. K. Mees, J. A. Leermakers: The Organization of Industrial Scientific Research, Mac Graw-Hill Book Co. Inc., (1950). C. E. K. Mees: From Dry Plats to Ektachrome Film, A Story of Photographic Research, Ziff-Davis Publishing Co., (1961). L. J. Tomas: News (Eastman K. Co. Corporate Information), The Research Nickel, The Bottom Line, (1978). 日本写真学会編: 写真工学の基礎, コロナ社, (1979).
- 23) C. H. G. Williams: J. Chem. Soc., 532 (1856); B. P. 1090 (1856).
- 24) S. E. Sheppard: Phot. J., 65, 380 (1925).

- 25) R. Koslowsky: P. B. 78, 248, FIAT Final Report, 943 (1947).
- 26) E. J. Birr: Z. Wiss. Phot., 50, 107 (1955).
- 27) H. Frötschner: Phot. Ind., 35, 801 (1937).
- 28) 1935年コダクロム(外式), 1936年アグフアカラーノイ(内式反転), 1939年アグフエカラー(内式ネガ), 1942年コダカラー(内式), 1945年コニカラー(外式); オートマスクはコダカラー, エクタカラーに1949年より内蔵された.
- 29) 小口正信, 佐藤修伊, 坂本謙郎: 日写誌, 24, 1号15 (1961).
- 30) T. Ogata, K. Tamura: Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 13, 475 (1934) [Japanese].
- 31) J. D. Kendall: B. P. 542, 502 (1940); Brit. J. Phot., 100, 56 (1953).
- 32) R. Fischer, H. Siegrist: Phot. korr., 51, 18 (1914); D. P. 253, 335.
- 33) W. W. Groves: B. P. 455, 556 (分散法); B. P. 465, 823 (カプラー).
- 34) A. Fröhlich, W. Schneider: U. S. P. 2, 307, 399.
- 35) E. E. Jelley, P. W. Vittum: U. S. P. 2, 322, 027.
- 36) W. T. Hanson, Jr.: U. S. P. 2, 449, 966.
- 37) D. B. Glass, P. W. Vittum, A. Weissberger: U. S. P. 2, 455, 169; U. S. P. 2, 455, 170.
- 38) I. F. Salminen: U. S. P. 2, 742, 832.
- 39) W. Püschel: B. P. 861, 138.
- 40) K. E. Whitmore, C. J. Staud, C. R. Barr, J. Williams: B. P. 953, 454 (1964/59. 4. 6, 59. 6. 3).
- 41) P. Marx, U. Hess, R. Otto, W. Püschel, W. Pelz: B. P. 1, 224, 555 (1971/67, 4, 10).
- 42) A. Weissberger, C. J. Kibler: B. P. 980, 507 (1965/60. 4. 28).
- 43) G. J. Lestina: U. S. P. 3, 519, 429.
- 44) J. J. Jennen: U. S. P. 2, 673, 801.
- 45) K. H. Menzel, O. Wahl, W. Pelz: D. A. S. 1, 070, 030.
- 46) J. Bailey, E. B. Knott, P. A. Marr: B. P. 1, 247, 493.
- 47) B. Homolka: Phot. Korr., 44, 55 (1907).
- 48) W. T. Hanson, Jr.: U. S. P. 2, 449, 966 (1948/44. 5. 3).
D. B. Glass, P. W. Vittum, A. Weissberger: U. S. P. 2, 445, 169 (1948/44. 5. 3); U. S. P. 2, 445, 170 (1948/44. 5. 3); U. S. P. 2, 453, 661 (1948/44. 5. 3).
E. E. Jelley, P. W. Vittum: U. S. P. 2, 434, 272 (1948/44. 5. 3).
P. W. Vittum, A. Weissberger, L. S. Wilder: U. S. P. 2, 435, 616 (1948/44. 7. 7).
- 49) R. B. Forster, W. T. Hanson, Jr.: Phot. J., 73 (N. S. 57), 466 (1933). R. M. Evans, W. T. Hanson, Jr.: Phot. J., 77, 497 (1937); J. Phys. Chem., 41, 509 (1937). W. T. Hanson, Jr.: Am. Phot., 36, 22 (1942); U. S. P. 2, 294, 981 (1942/40); U. S. P. 2, 336, 243 (1943).
- 50) R. M. Evans: J. Soc. Mot. Pict. Eng., 31, 194 (1938); J. Opt. Soc. Am., 33, 579 (1943); U. S. P. 2, 203, 653 (1940/37); U. S. P. 2, 253, 070 (1941/40); U. S. P. 2, 376, 132 (1945/41).
- 51) R. M. Evans, W. T. Hanson, Jr., W. L. Brewer: Principles of Color Photography, J. Wiley and Sons, Inc., N. Y., (1953).
- 52) E. Albert: Ger. P. 101, 379 (1899).
- 53) W. T. Hanson, Jr., P. W. Vittum: PSA J., 13, 94 (1947).
- 54) R. M. Evans: 51) 参照. L. D. Mannes, L. Godowsky, Jr., W. Conn, L. S. Wilder: U. S. P. 2, 258, 187 (1941/41) [外式多層フィルムで発色マスクフィルムを作る方法]. J. A. C. Yule: U. S. P. 2, 268, 791 (1942/40) [セパレーション Ag マスク]. M. W. Seymour: U. S. P. 2, 289, 738 (1942/40) [オートポジを用いるセパレーション Ag マスク].
- 55) M. A. Kurtzner, M. W. Seymour: Am. Phot., 31, 229 (1937). J. A. C. Yule: J. Opt. Soc. Am., 28, 419 (1938); Phot. J., 11, 408, 420 (1940). D. L. Mac Adam: J. Opt. Soc. Am., 28, 466 (1938).
- 56) J. A. C. Yule: U. S. P. 2, 367, 551 (1945/42).
- 57) W. L. Brewer, W. T. Hanson, Jr., C. A. Horton: J. Opt. Soc. Am., 39, 924 (1949). W. T. Hanson, Jr., J. Opt. Soc. Am., 40, 166 (1950/49).
- 58) P. W. Vittum, L. S. Wilder: U. S. P. 2, 360, 290 (1944/41. 7. 31).
- 59) I. F. Salminen, P. W. Vittum, A. Weissberger: U. S. P. 2, 367, 531 (1945/42. 7. 12). P. W. Vittum, W. D. Peterson: U. S. P. 2, 369, 929 (1945/43. 3. 18).
- 60) P. W. Vittum, G. H. Brown: J. Am. Chem. Soc., 68, 2235 (1946); *ibid.*, 69, 152 (1947); *ibid.*, 71, 2287 (1949).
- 61) J. D. Kendall, R. B. Collins: U. S. P. 2, 213, 986 (1941). A. Jennings: U. S. P. 2, 294, 909 (1943).
- 62) J. E. Lu Valle, D. B. Glass, A. Weissberger: J. Am. Chem. Soc., 70, 2223 (1948).
- 63) A. Weissberger: U. S. P. 2, 193, 015 (1940). I. F. Salminen, P. W. Vittum, A. Weissberger: U. S.

- P. 2, 367, 531(1945). H. Porter, A. Weissberger: U. S. P. 2, 343, 703 (1944, 42. 10. 4). A. Weissberger: U. S. P. 2, 338, 677 (1944).
- 64) M. Fujiwara, R. SaTo, T. Masukawa, S. Nakagawa, T. Endo: U. S. P. 3, 958, 993 (1976, 72, 12, 18).
- 65) T. Sueyoshi, N. Furutachi, A. Okumura, T. Shishido: U. S. P. 4, 095, 984 (1978, 75, 12, 29).
- 66) Fuji color F-II 400(1975. 10), Sakura color 400 (1976. 3), Koda color 400 (1976. 5).
- 67) P.W.Vittum, A.Weissberger: U. S. P. 2, 476, 008 (1949/45).
- 68) C. J. Staud, R. M. Briggs: U. S. P. 2, 063, 351 (1936). J.A. Leermakers, B.H.Carrol, C. J. Staud: J. Chem, Phys., 5, 878 (1937).
- 69) C. J. Staud, G. H. Heyes: U. S. P. 2, 172, 300 (1940).
- 70) S. S. Fierke, C. J. Staud: U. S. P. 2, 410, 644(1946/43. 9. 2).
- 71) B. H. Carroll, C. J. Staud: U. S. P. 2, 448, 858 (1948).
- 72) I. F. Salminen, C. R. Barr: U. S. P. 2, 772, 162 (1956). I. F. Salminen, C. R. Barr, A. Loria: U. S. P. 2, 895, 826 (1959).
- 73) C. R. Barr, G. H. Brown, J. R. Thirtle, A. Weissberger: Phot. Sci. Eng., 5, 195 (1961).
- 74) C. R. Barr, R. H. Henn, I. F. Salminen: U. S. P. 3, 043, 694 (1962).
- 75) K. E. Whitmore, P. M. Mader: Can. P. 602, 607 (1960).
- 76) K. E. Whitmore, P. M. Mader: B. P. 840, 731 (1960); B. P. 904, 364 (1962/58. 9. 11) [U. S. Application No. 734, 141 (1958, 5. 9)]; U. S. P. 3, 227, 550 (1966).
- 77) K. E. Whitmore, P. M. Mader: B. P. 932, 272 (1963/58. 9. 11). C. R. Barr, J. Williams, K. E. Whitmore: U. S. P. 3, 227, 551(1966/62, 12, 14); U. S. P. 3, 227, 554 (1966/63. 4. 4).
- 78) K. E. Whitmore: U. S. P. 3, 227, 552 (1966).