

# 천연색 사진에서 전사방법에 관한 고찰

최 정 병\*

## Study on Image - Transfer Process in color Photography

Jung - Beung Choi

### 要 約

천연색 사진에서 전사과정중 發色化合物을 Polaroid社 제품과 Kodak社 제품을 선정하여 고찰하였다. 이들 화합물은 초기에 Alkali可動이거나 不可動이었다. Alkali可動化合物은 분해에 의하여 像的으로는 不可動화가 요구되며 Alkali-不可動化合物은 像的으로 可動화가 요구된다.

고찰결과 Polaroid社 제품은 Alkali可動을 나타내며 Kodak 제품은 Alkali不可動을 나타냈다.

### ABSTRACT

Color providing compounds on image transfer process in color photography was studied with polaroid and Kodak products as a model.

These compounds was inititally alkali-mobile or alkali-immobile. Alkali-mobile compounds require imagewise immobilifation in the process or alkali immobile compounds require mobilization by the cleavage reaction. As a result of studies, the polaroid products was showed alkali mobile and Kodak product represented alkali immobile.

### 1. 緒 論

대부분 천연색 사진 생성물이나 방법중 최종 색상은 인화지의 유제에 의해 생성된다. 고로 여기에 수반된 은 및 Halogen 화은상을 계속되는 공정에 의해 제거할 필요가 있다.

전사 공정에서는 현상의 결과로서 천연색상이 보이게되는 수용층으로 확산된다. 일반적으로 매염제가 함유된 수용체는 사진유제와는 별도의 지지체에 도포되어 있거나 변층적으로 사진 유제 단위중에 별개의층에 도포되게 마련이다.

銀과 Halogen 化銀鹽으로된 像으로부터 色像의 分離結果는 최종적인 天然色像으로 급격히

---

\* 인천전문대학 인쇄과

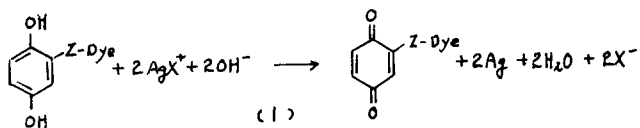
접근 분리를 가능하게 한다. 전사방법은 두가지 형태의 역할을 할수있다.

즉 nega type의 사진유제에서 현상된 상은 수용층에 posi나 nega의 像으로 轉寫의 結果가 될수있다. 이 과정에서 像을 이루게되는 化合物이 처음에는 有色일수도있고 無色일수도 있다. 이 化合物들은 초기에는 alkali에 이동할수도 있고 이동하지 않을수도 있다.

Alkali 이동 化合物은 보통 分解반응에 의하여 像의 不移動化가 요구되고 alkali immobile은 像의 移動化가 요구된다. 최초의 天然色 轉寫製品의 상품이 1963년 polaroid社에 의하여 소개되었으며(1), 1972년에 同社는 nega와 수용체가 영구적인 lamination 형태로 구성된 集積film단위로 되어있어 노광후 Camera에서 꺼내어 약간의 壓力을 加하면 天然色으로 轉寫가 이루어지는 제품을 소개했다.(4). 또 1975년 同社는 금속화된 색소 현상제가 들어있는 손으로 벗길수있는 제품인 polaroid를 소개 했으며 1976년 Eastman-Kodak社는 Sulfonamido phenol 색소 산화환원 방출체의 像구성 化學에 기초를 둔 직접 색소 전사제품을 소개했다.(19) 여기서 이들 제품을 中心으로 考察하고자 한다.

## 2. 轉寫方法에 關한 考察

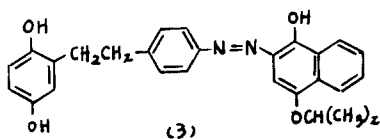
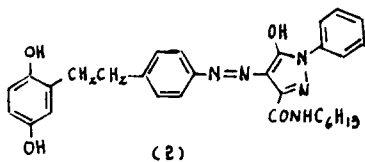
1963년<sup>1)</sup> polaroid社에 의하여 소개된 전사 생성물에 사용된 色을 이루는 化合物은 색소 현상제 (1)이며 Hydroquinone에 의하여 각기 Yellow, magenta, Cyan색상 치환체가 될수있다. <sup>2)</sup> (Z은 염료와 현상제와의 결합을 방지하는 group이다.)

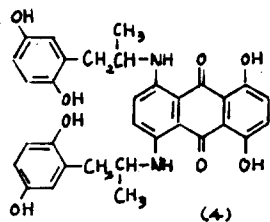


乳劑와 受容體 도포층 사이에 퍼져있는 점조한 알카리 processing액에 확산될수있는 색소 현상제들은 노광된 Halogen化銀 유제층의 현상결과 不移動의 quinone으로 산화된다. 이와같이 ion화된 색소 현상제들은 매염제가 함유되어있는 수용체 sheet로 노광과 현상에 반비례적으로 이동하며 직접 posi 변환像으로 된다. <sup>1)</sup>

색소 현상제들에 의한 像構成의 형태는 nega 사진乳劑의 노광으로부터 직접 posi像으로 변환되는 의미로보면 posi-work이라고 생각될수 있다.

각 색소 현상제는 감광 유제층의 바로밑에 분리된 층으로 위치하고 있다. 이 배열은 천연 색 상구성 化合物이 유제층에 도포되어 있을 경우에 초래할지 모르는 광흡수로부터 속도의 감소를 피하기 위하여 필요하다. Hydroquinone 현상제에 부착된 색소들은 azo와 anthra-quinone type이다. <sup>3)</sup> 황색소현상제는 發色化合物(2)로서 azopyrazolone 발색단이 함유된다. magenta색소 현상제에 존재하는 azonaphthol 구조는 (3)과 같다. 두개의 Hydroquinone 부가 붙어있는 anthroquinone (4)는 Cyan색소 현상제의 역할을 한다.

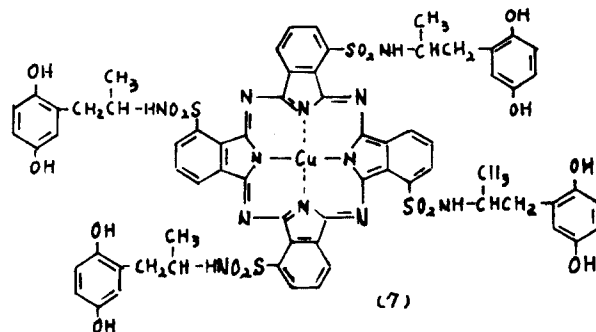
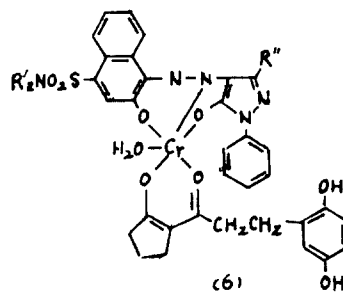
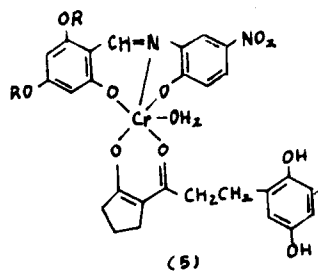




1972년에 개발된 polaroid社 제품은 광노출 하에서 천연색상의 현상을 하여 상의 조망을 가능케 한다. film단위의 같은 쪽으로 노광과 조망을 동시에 하여야 하므로 정립상을 얻기 위해서는 Camera의 광학부분이 발전되어야 한다. 광노출하에서 현상은 불투명 film base의 사용과 더불어 불투명한 현상액은 노광 조명의 쪽에서 nega를 보호하는 성질을 갖 으므로서 가능하게 되었다. 이 용액은 alkali용액 점액질 산화티타늄 및 phthalein지시약의 혼합물로 되어있어 빛이 nega유제의 현상제에 도달하는것을 막아준다.<sup>5)</sup> film단위에 있는 alkali는 중화되고 지시약은 탈색되며 산화티타늄은 천연색상의 조망에서 백색 반사 배경을 이루는 역할을 한다. 초기의 polaroid천연색 상변환 제품과 같이 集積物填은 색을 이루는 화합물로서 색채 현상제로 쓰인다.

그러나 새로운 색채 현상제로서 발색단으로는 Chrom과 銅의 錯化合物이 사용된다.<sup>6)</sup> 황색소 현상제(5)는 Anil의 dihydroxy 치환체의 크롬 착화합물을 함유한다. Magenta색소 현상제(6)은 크롬으로 금속화된 dihydroxy naphthyl azopyrazolone 구조를 하고있다.

Cyan색소 현상제(7)의 발색단은 銅 phthalocyanine에 4개의 hydroquinone 현상 gro-up이 붙은 것이다.



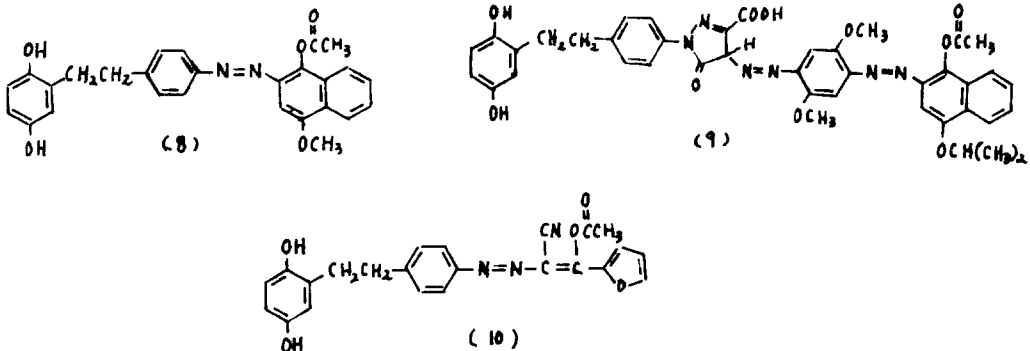
Land에 의하면 노광된 할로겐화은의 현상은 가동 보조현상제인 methyl phenyl hydro quinone에 의하여 크게 영향을 받는다. 그 산화형은 전자교환에 의하여 색소 현상제를 산화한다. Land는 이과정이 원래 현상시약중에 들어있는 quaternary 염에 의하여 도움을 받음을 시사하였다.<sup>7)</sup>

1975년 polaroid社는 금속화된 색소 현상제가 들어있는 손으로 벗길수있는 제품인 polaroid 2를 소개했다. 색소 현상제는 광흡수로부터 초래되는 속도의 감소를 막기위하여 해당하는 사진유제층 밑에 별도층에 도포되어 있다. 線感乳劑는 magenta 색소 현상제가 그 밑에 위치하면 속도를 잃지 않을 것이다. 그러나 多色구조에서는 magenta 발색단의 원치않는 赤光의 흡수는 밑에있는 赤感乳劑에 영향을 미칠수 있다.

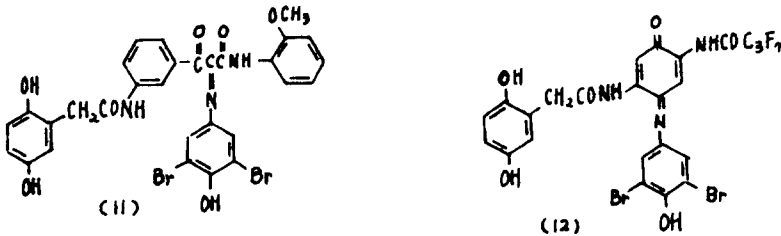
이와같은 형태의 속도감소는 색소현상제의 발색단 흡수가 노광중 짧은 파장 쪽으로 이동하면 최소로 줄일수 있는 것이다. 그러나 현상과정중에 원하는 흡수로 변환될수 있다.

化合物(8)은 흡수대가 이동된 magenta 색소현상제의 한 예이며 최대흡수는 아세톤 용액에서 390nm( $\epsilon=6700$ )이다. 발색단으로부터 acetyl 보호단의 제거는 529nm( $\epsilon=19800$ )의 深色性으로 흡수파장을 이동시킨다.<sup>8)9)</sup>

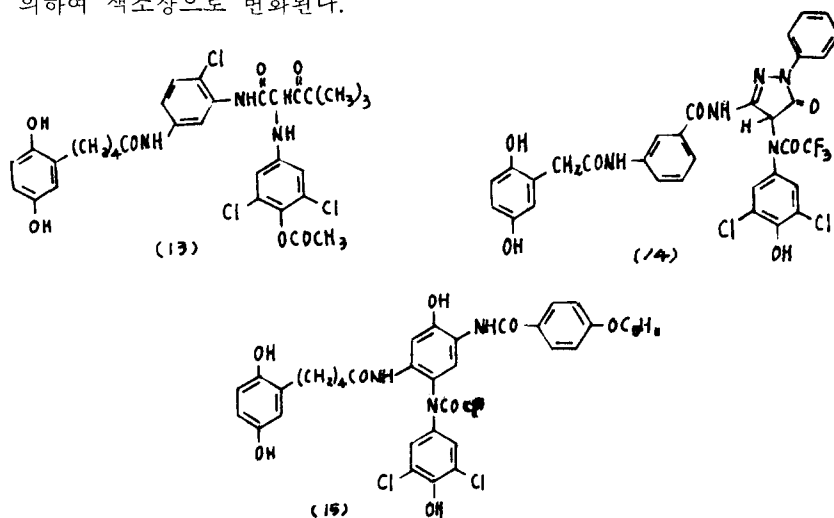
Diazo 化合物(9)은 유사한 흡수대가 이동된 Cyan 색소현상제의 한 예이며<sup>10)</sup>(10)은 이동된 황색소 현상제를 나타낸다.<sup>11)</sup>



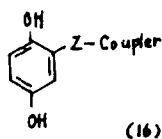
Azo 이외의 발색단을 함유하는 흡수대가 이동된 색소현상제가 Cyan의 상변환을 주는 indo phenol 색소현상제의 한 예이다.<sup>12)</sup> nega 도포에서 (11)과 (12)의 잔색으로의 이동은 발색단의 수산기의 산처리로 완성 할수있다. 현상공정중 화합물들은 indophenoxideion으로 변환되며 수용체에서 이온화 된채로 남아있다.



indophenol 색소로 된 상은 안정화되고 환원된 azomethine 구조가 포함된 무색화합물인 oxichromic 현상제들로부터 얻을수있다. oxichromic 현상제의 예는 yellow, magenta, cyan의 변환상을 얻을수있는 (13)(14)(15)의 구조를 하고있다. 이들 화합물들은 할로겐화는 유제층과 직접 화합될수있다. 즉 현상과정중에 Leuco 구조가 공기산화나 수용체에 화합되는 산화제에 의하여 색소상으로 변화된다.



처음에는 무색의 화합물로부터 posi 전환 색소상생성의 또다른 방법은 coupler현상제 (16)을 p-phenylene diamine 천연색 현상제와 함께 사용하는것을 필요로 한다.<sup>14)</sup> 색소 현상제의 경우에서와 같이 Coupler 현상제는 鋳현상의 기능으로서 不動의 Quinone 으로 산화된다. 현상이 일어나지 않은 곳은 Coupler 현상제가 움직여 수용체에 있는 산화제에 생성된 Color 현상제와 색소를 구성한다.



지금까지 전사 현상에서 색을 나타내는 화합물은 처음에는 알카리에 확산이 가능한 것으로 nega 유제에서 직접 posi 전사상을 생성한다. 그러나 알카리에 不動인 매우 여러종류의 색상을 구성하는 화합물이 알려졌다.

이들 대부분은 보통 알카리에 의한 가수분해에 의하여 염료를 방출하는 불안정한 화학종으로 전자를 이동시키는 시약 (Hydroquinone, 3-pyrazolidone, amino phenol 등과같은 可動性 化合物)의 존재하에서 상을 구성하며 산화에 견딘다.

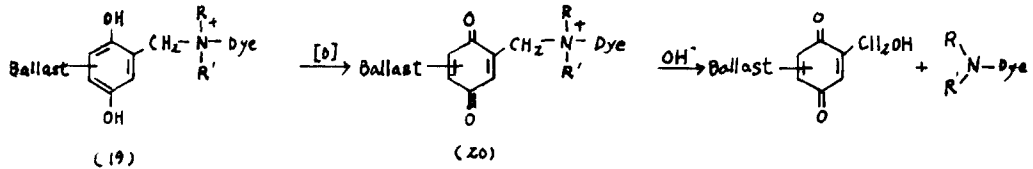
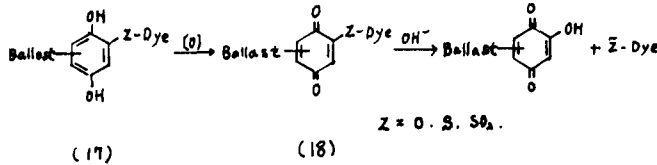
Ballast 화합물로부터 색소의 방출은 색소편이 (사진적으로 불활성)수용체로 가는 도중에 유리하며 이것은 색소현상제와 같은 사진적으로 활성인 가능체에서 일어날수있는 확산 과정에서 가능한 연속반응의 복합성을 피하기 위함이다.

Ballast화된 색소의 산화 환원 방출체들은 negative 유제로부터 nega 전사상을 생성한다.

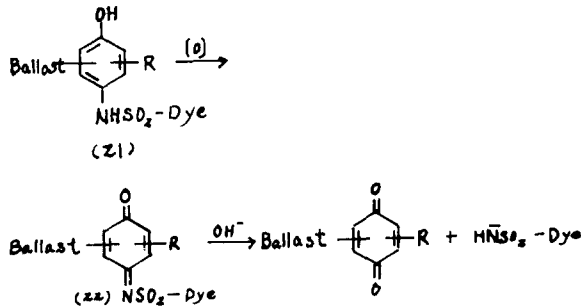
그러므로 posi 변환의 생성에는 반전유제에 의하여 이루어지는 direct posi system의 어떤 형태가 필요하게 된다. nega로 작용되는 산화환원 색소 방출체의 형태 가운데는 Hydro-quinone 유도체 (17)로 안정화되어 있으며 이것은 상구성 산화 반응으로 quinone구조 (18)가 되며 알칼리에 의하여 확산가능한 색소가 방출된다. 여기에 결합된 group Z는 oxythio<sup>15)</sup> sulfonyl<sup>16)</sup> 기를 함유한다.

Hydroquinone 색소 방출체의 관련된 형태는  $\alpha$ -methylene 자리에 4차 ammonium 기를 함유하고 있다.<sup>17)</sup>

quinone(20)에 알칼리에 의한 침식은 확산 가능한 amino기로 치환된 색소를 방출한다.



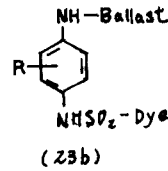
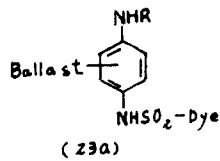
P-sulfonamidophenol (21)은 negative로 작용하는 색소의 산화환원 방출체의 제 2의 형태를 나타낸다.<sup>18)</sup> quinoneimide (22)로 상구성화 후에 alkali 가수분해로 sulfamoyl 가용색소를 방출한다.



1976년 Eastman Kodak社 제품은 한쪽에서 노광을 하면 반대편에서 생성된 集積 색소 상의 처음 표시와 증감도는 보통광 하에서 관찰 될수있다.

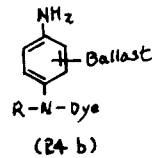
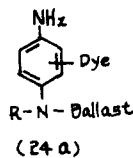
Sulfonamidophenol 화학은 nega 작업이기 때문에 반전유제는 posi 변환 화상을 생성하는데 쓰인다. 화상을 구성하는 화합물로부터 방출된 색소는 monoazo류이다. magenta 와 Cyan발색단은 모두 4-aryazo-1-naphthol의 양이온형이다.

즉 Cyan색소의 구성에서 nitro 치환체는 azo 관능기의 para 위치에 있다. 황색 색소는 5-pyrazolone의 arylazo 유도체이다.



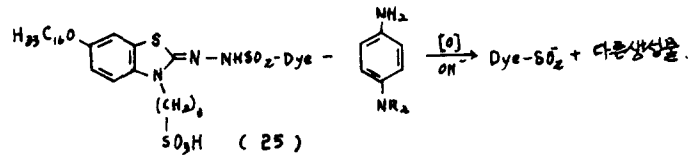
Sulfonamidphenol 과 유사한 방법의 기능을 갖는 P-sulfonamideanilin식 (23a) 및 (23b)<sup>18)</sup> 는 화상을 구성할 수 있는 산화반응을 함으로 diamination에 의하여 색소가 방출되는 종류로 된다.

P-phenylene diamine식 (24a)<sup>19)</sup> 와 (24b)<sup>20)</sup> 은 화상구성이 되는 산화로 diamination에 의하여 확산 가능한 색소를 생성 할수있는 quinone diamination으로 전환된다.



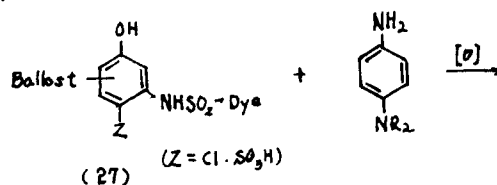
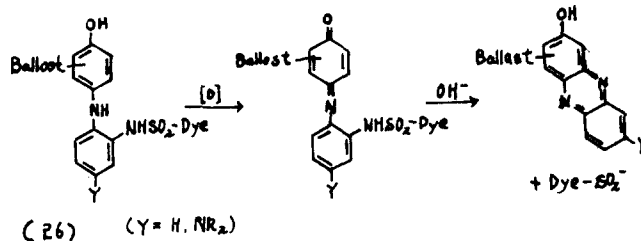
Heterocyclic 화합물인 (25)와 같은 Sulfonyl hydrazone<sup>21)</sup> 은 nega 전사상을 보이는 다른 종류의 안정화된 색소 방출체를 구성한다. 이들 화합물은 산화된 P-phenylene diamine과 반응하여 특정하지않은 부산물과 더불어 sulfonate에 가용성인 염료를 얻는다.

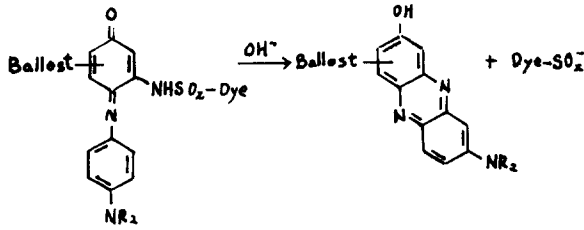
현상제의 산화 반응 생성물로부터 얼룩을 줄이기 위하여 안정화된 phenylene diamine은 저농도의 확산 가능한 electron transfer agents<sup>22)</sup> 과 함께 사용될 수 있다.



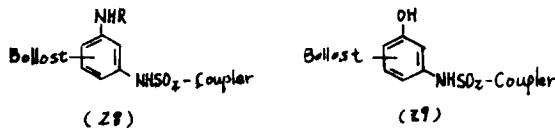
Sulfinate 가용색소를 얻을수 있는 또다른 종류의 화합물은 구조식 (26)으로 나타낼 수 있다.<sup>24)</sup>

이들 anilinophenol 유도체들은 염료 방출을 초래하는 상을 만드는 산화 cyclization을 하게 된다. 안정화된 phenol coupler(27)은 산화된 color 현상제와 처음에 반응한 후 비슷한 cyclization process에 의하여 색소를 방출한다.<sup>25)</sup>



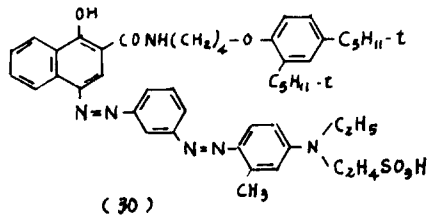


이 cyclization scheme에 의한 방출의 더 자세한 변화는 m-sulfonamidoanilin들과 m-sulfonamido phenol (29)에서도 가능하게 된다.<sup>26)</sup> 이들 화합물과 산화된 천연색 현상제는 cyclization에 효과를 갖으며 coupler 치환체와 더불어 색소를 구성하는 역할을 한다.



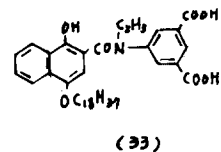
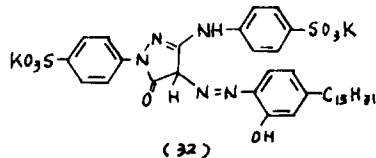
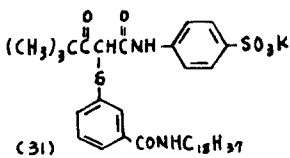
산화된 천연색 현상제는 단계적인 상변환 색소를 발생하는데 이전에 고찰된 어떤 것 보다도 더욱 유용한 시약이다.

예를들면 안정화된 coupler의 산화된 현상제와 coupling off group에서 발색단과의 반응으로 확산가능한 색소를 구성하는 결과를 가져올수 있다. 이것은 화합물 (30)으로 설명할 수 있으며 이 화합물로부터 coupling에 의하여 확산 가능한 황색염료를 얻을수 있다.<sup>27)</sup>



상변환 process로 coupling되는 phenylene diamine 응용의 또다른 방법은 안정화된 coupling off group을 갖는 가용성이지만 확산 불가능한 coupler의 사용이 포함된다. 산화된 현상제와의 반응으로 안정화된 기는 제거되고 확산 가능한 색소가 만들어 진다. 이런 목적에 적합한 예로는 (31)식 (32)식 (33)식과 같은 구조식의 화합물이다.

yellow, magenta, cyan의 변환색조를 얻을 수 있는 이들 화합물은 각기 사용될 수 있는 여러가지 안정화된 coupling off group으로 설명될 수 있다. 이런 type의 coupler들은 또한 phenylene diamine 대신에 p-amino phenol color 현상제가 사용될 수 있다.<sup>28)</sup>





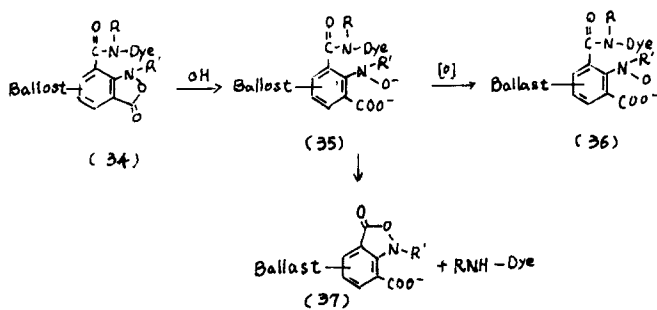
이들 color 현상방법은 negative working이기 때문에 positive 화상으로의 변환에는 반전乳劑나 약간의 반전 mechanism<sup>30)</sup>과 함께 nega乳劑가 소요된다.

negative乳劑와 coupler들과 산화된 phenylene diamine에 의한 色素 구성으로부터 positive 반회상을 얻는데 몇가지 technique가 제안되었다.

PH 10 ~ 11.5에서 color 현상동안 확실되지 않는 coupler들에 의존되는 한 방법은 강한 알칼리성의 (PH12.5~13) 용액으로 계속해서 처리하면 반응되지 않은 coupler와 현상제는 산화제가 함유된 수용체로 이동되어 거기에서 posi color 상을 구성한다.

또다른 방법에서는 한층의 범색적인 감도를 갖는 할로겐화는 유제층은 적청과 목의 기름 방울에는 보색 관계가 있는 색소를 생성하는 coupler가 함유된다. 노광후 알칼리성 color 현상제로 작업하면 기름 방울로부터 coupler 확산과 유제층의 노광된 부분에 색소 형성으로 인도된다. 반면에 반응되지 않은 coupler는 산화제를 함유한 수용층으로 이동하며 그들은 posi color 화상을 구성한다.<sup>32)</sup>

안정화된 색소 공급 화합물 대부분의 형태는 nega 형태이며 nega 유제로부터 negative 변환상을 주는 것이 이미 기술되었다. 산화 환원 방출 염료인 benzisoxazolone (34)은 이 일반화의 예외가 된다. 이와같은 구조의 화합물은 알칼리에 의하여 개환되어 hydroxylamine (35)가 되며 은의 현상이 일어나며 이것은 산화된 electron transfer agent에 의하여 nitroxy 화학종 (36)으로 전환되며 이것으로부터 색소는 방출되지 않는다. 그러나 銀현상이 없으면 hydroxylamine은 可動색소 단편의 치환에 의하여 또다른 benzisoxazolone (37)로 環化한다.<sup>33)</sup>



### 3. 結 論

전사 공정에서 색을 나타내는 화합물은 알칼리에 可動 또는 不可動인 것이 있으며 알칼리에 확산되는 것은 다음과 같다.

1963년 polaroid社 제품은 발색주제가 azo가 anthra quinone型으로서 이온화된 색소 현상제들은 매염제가 함유된 수용체 sheet이며 노광과 현상이 반비례적으로 되어 직접 posi 전회상이 되며 1972년에 생산된 제품은 nega와 수용체가 영구적인 lamination 형태로 되어 있으며 노광후 약간의 壓力에도 天然色으로 전사되는 것으로 발색단은 anil di hydroxy 치환체의 Cr과 Cu의 착화합물이 포함된 것이다. 1975년도 polaroid 2의 제품은 oxochromic 현상제가 포함된다. 또 알칼리에 不可動인 것으로는 1976년 Eastman Kodak社가 개발한 Sulfonamido phenol 색소에 근거를 둔 직접색소 전사제품을 들 수 있다.

## REFERENCES

1. G. Crawley, Brit. J. Photogr., 110, 76 (1963)
2. H. Rogers, U.S. 2,983,606 (1961)
3. E. Land, U.S. 3,362,819 (1968)
4. E. Land, Photogr. Sci. Eng. 16, 247 (1972)
5. E. Land, Photogr. J. 114, 338 (1974)
6. E. Idelson, U.S. 3,597,200 (1971)
7. W. Weyerts and W. Salminen, U.S. 3,146,102 (1964)
8. E. Idelson and H. Rogers, U.S. 3,336,287 (1967)
9. R. Ciecuch and Simon, U.S. 3,579,334 (1971)
10. Y. Maekawa and S. Sakanoue, Ger. Offen. 2,505,284 (1975)
11. Y. Maekawa, S. Fujita, K. Sano, and S. Sakanoue, Ger. Offen, 2,432,339 (1975)
12. W. Bush and D. Reardon, U.S. 3,854,945 (1974)
13. G. Lestina and W. Bush, U.S. 3,880,658 (1975)
14. Y. Yoshida, Ger. Offen. 2,334,035 (1974)
15. A. Anderson and K. Lum, U.S. 3,725,062 (1973)
16. T. Gompf and K. Lum, U.S. 3,698,897 (1972)
17. R. Becker, J. Ford, D. Fields, and D. Reynolds, U.S. 3,728,113 (1973)
18. L. Fleckenstein and J. Figureas, Fr. 2,154,443 (1972)
19. W. T. Hanson, Jr., Photogr. Sci. Eng. 20, 155 (1976)
20. K. Whitmore and P. Mader, Can. 602,607 (1976)
21. S. Huenig, Angew Chem. Int. Ed, Engl., 7, 335 (1978)
22. W. Poeschel, et. al., U.S. 3,628,952 (1971)
23. M. Peters, et. al., Ger. Offen. 2,335,175 (1975)
24. S. Bloom and R. Stephens, U.S. 3,443,939 (1969)
25. S. Bloom and H. Rogers, U.S. 3,443,940 (1969)
26. J. Figueras and M. Stern, U.S. 3,734,726 (1973)
27. K. Whitmore and P. Mader, Brit. 840,731 (1960)

28. W. Bush and J. Gates, U. S. 3,765,886 (1973)
29. K. Whitmore, U.S. 3,227,552 (1966)
30. C. Barr, et.al., U. S. 3,227,551 (1966)
31. A. Schwerin and D. Dumers, Brit 926,462 (1963)
32. B. Waxman, et.al., U .S. 3,728,116 (1973)
33. J. Hinshaw and P. Condit, Ger. Offen. 2,402,900 (1974)