

コロタイプ印刷の画像保存性

山口孝子（東京都写真美術館 保存科学専門員）

高橋則英（日本大学芸術学部）

大川祐輔（千葉大学大学院融合科学研究科）

Image Stability of Collotype Printing

YAMAGUCHI Takako

Conservator, Tokyo Metropolitan Museum of Photography

TAKAHASHI Norihide

College of Art, Nihon University

OKAWA Yusuke

Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University

Abstract : Collotype printing was invented in France about 150 years ago which has characteristics of smooth and deep textures from continuous tone and durability from the special collotype ink. As a result, collotype printing has played the role of reproduction in cultural assets. However, detailed experimental data on image stability of collotype printing have not yet been verified. We conducted a study on light resistance, storage stability in darkness under the conditions of high intensity light or high temperature and humidity, and ozone fading. Also for reference, we compared collotype printing with ink-jet printing which is started to be used in the field of the cultural assets. We concluded that collotype as well as ink-jet printings are highly durable. It is noteworthy that image stability depends more greatly on paper than ink as the stain density rises.

1. 緒言

コロタイプ印刷は、約150年前にフランスで発明された技術である。連続階調によるなめらか且つ深みのある質感や、特殊コロタイプインキによる高い耐久性を特徴としている。それゆえ、微妙な色彩変化や筆力の忠実な表現を必要とする文化財の複製に利用されてきた。しかし、コロタイプ印刷の画像保存性に対する総括的な検証はなされておらず、具体的な評価報告については耐光性のみであった¹⁾。そのため、本実験では、光によって色褪せる「明退色」のみならず、保存温度に依存する「暗退色」についての検証²⁾も目的とした。

また、最近では、インクジェット・プリントが、その画像保存性が向上したことや、大判プリントが可能なこと、さらに屏風や襖絵などの文化財をデジタル・データとして記録できるという側面から、文化財複製に積極的に使われ始めている。開発の度に更新するインクジェットのインクや記録メディアは、永続的な同材料の支給が難しい。また、既にコロタイプ印刷では実年数での保存性の蓄積があり、歴史の浅いインクジェット・プリントとは異なる。これらのことなどから、双方を単純に同じ土俵上で比較することはできないが、保存情報の1つとなれば有益と考え、実験を進めた。

インクジェット・プリントの画像保存性の評価には、耐光性、暗所保存性の2条件以外に、重要な要素として耐オゾン性がある。インクジェット・プリントとの比較情報として、加えて、コロタイプ印刷のオゾンガスによる画像経年劣化への影響³⁾も検討した。

一般的に、画像保存性の検証実験は長い期間を要するため、強制劣化試験を用いて実験期間を短縮する方法が採られる。本実験でもこの手法を用いて行った。

2. コロタイプ印刷とは⁴⁾

1854年にフランスのAlphonse Poitevin は、重クロム酸ゼラチンの光硬化を利用した版に、脂肪性のインキを付着させると、紙に版の部分が転写できることを発見し、最初の印刷物を得た。これがコロタイプ印刷の始まりと言える。1867年には、Josef Albertがミュンヘンでコロタイプ印刷工場を開設している。その後、様々な改良を経て発達し、19世紀末から美術品の図録、写真帖（アルバム）や記念絵はがきなどに広く使用された。日本でのコロタイプ印刷は、1883（明治16）年、印刷局写真科三枝守富の亜膠版によって始まり、小川一眞のアルバータイプによって企業化された。

製版工程は、重クロム酸ゼラチン膜を形成させたガラス板に、紫外域に分光分布をもつ光源を用いて左右反転ネガを密着焼きし、水洗、乾燥した版に、コロタイプインキをつけて印刷を行う。重クロム酸ゼラチン膜は吸水によって微皺が生じるが、これには印刷工程において付着したインキを抱き、階調を安定させる働きがある。焼付けられた版は、ネガの濃淡に従ってグリセリンと水を混合した湿し水を含む度合いが変化する。つまり、露光量の少ない部分ほど水分を含み、脂肪性のインキを反発するのである。この吸水性の度合いと微皺による油性インキの着肉量から明暗が生じ、紙に転写すると連続階調が得られる。円圧印刷機で1版300枚程度の耐刷性がある。

3. コロタイプ印刷とインクジェット・プリントのそれぞれの特徴

コロタイプ印刷の特徴としては、

- ・ 約一世紀に渡るコロタイプ複製の歴史
- ・ 原寸大で撮影されたネガで正確な再現
- ・ 連続階調よるなめらかで微妙な表現
- ・ 深みのある質感
- ・ 特殊インキによる高い耐久性

が挙げられる。文化財の複製作業では、①原寸大撮影、②製版・用紙抄造、③校正、④レタッチ、⑤印刷、⑥補彩、⑦仕立ての段階を経て製作される。この作業工程において、以下の条件が必要となる。

- ・ 最大で690×540ミリまでの撮影
- ・ 色の3原色と墨の4色を撮影
- ・ 多色刷りは、必要な色数の版を作製
- ・ 各色版刷り、調子を整えるための熟練した技術者

一方、インクジェット・プリントの特徴としては、

- ・ 色数に限らず、出力工程が簡単
- ・ 出力幅が広い
- ・ メディア選択の自由度が高い
- ・ 出力サイズの変更が容易
- ・ 価格の軽減

が挙げられる。

4. 試験片の作製

ドーサ（溶解した膠に明礬を少量混ぜたもの）を塗布した麻紙に、コロタイプインキでテストチャートを印刷し、試験片とした。テストチャートは、青口墨、黄土、黄、茶、朱、緑、群青の7種類とし、各色の濃淡は6ステップである。各コロタイプインキ（三星インキ株）の成分は表1に示す。インクジェット・プリント用紙には、麻紙にドーサ塗布後、さらに定着用ポリマーを塗布したものを使用し、Epson PX9550、Canon IPF8100、HP Z6100（以下A社、B社、C社とする）の3種類のインクジェット・プリンターから同様のテストパターン（黒、赤、黄、紫、マゼンタ、緑、シアンの7種類、濃淡は6ステップ）を作製し、試験片とした。

表1 各色のコロタイプインキ成分比率（%）

	青口墨	黄土	黄	茶	朱	緑	群青
フタロシアニンブルー（藍顔料）	2.9	-	-	-	-	-	26.4
ジオキサジンバイオレット（超耐光紫顔料）	-	-	-	-	-	-	3.7
フタロシアニングリーン（草顔料）	-	-	-	-	-	19.3	-
ベンズイミダゾロン（超耐光橙顔料）	-	1.8	-	-	15.8	-	-
ジケトピロピロール（超耐光紅顔料）	-	-	-	-	10.0	-	-
ベンズイミダゾロン（超耐光茶顔料）	-	-	-	35	-	-	-
イソインドリノン（超耐光黄顔料）	-	5.9	33.8	-	-	-	-
酸化チタン（白顔料）	-	27.3	-	-	-	-	-
カーボンブラック	34.1	-	-	-	-	-	-
ブリリアントカーミン6B（紅顔料）	0.5	-	-	-	-	-	-
体質顔料（炭酸カルシウム）	2.9	24.4	14.5	15	23.9	23.2	13.5
コロタイプ高粘度ワニス	20.2	15.6	22.2	23	19.1	19.3	19.3
高重合亜麻仁油	17.3	10.7	9.7	10	13.4	14.5	18.3
低重合亜麻仁油	11.5	12.7	13.5	14	11.5	14.5	9.7
号外亜麻仁油	5.8	-	5.8	6	5.7	8.7	8.7
アルキッド樹脂ワニス	2.9	-	-	-	-	-	-
皮張り防止剤（乾燥防止剤）	1.9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
墨ベースインキ	-	1.2	-	-	-	-	-

5. 耐光性の検討

5.1 実験方法

写真1、2に示す、美術館用高演色紫外線カット蛍光灯FLR40S・N-EDL・NU/Mを組み込んだ退色試験HPUVを用いて、4で作製した便利堂製コロタイプ印刷と3社のインクジェット・プリントの試験片に連続照射した。試験片への照射面積での照度は $37800 \pm 4\%$ lx、実験室の温湿度環境は、 $18 \sim 20^\circ\text{C}$ 、 $50 \sim 60\%RH$ 、試験片上部での温度はほぼ 25°C であった。各試験片の照射前と20日間照射後に、分光光度計Spectrolino（Gretag-Macbeth社製）を用いて、各色に最適な分光条件による濃度測定および測色を行った。



写真1. HPUV蛍光灯退色試験機 (ATLAS社製)

5.2 測定結果および考察

コロタイプ印刷および3社のインクジェット・プリントにおける、劣化促進試験の結果を図1に示し、表2に耐光試験20日間後の各試料の色差をまとめた。図1の凡例にある、Dvはフィルタなし、Drは赤フィルタ、Dgは緑フィルタ、Dbは青フィルタを透過した測定値を表している。積算露光量の増加に伴い、A社ではシアンが5%、B社ではマゼンタが3%、C社では緑が3%のごく僅かな濃度低下があった。同様にコロタイプ印刷では、青口墨で4%、緑と群青に3%の濃度低下が認められた。この試験では、支持体におけるステイン濃度の上昇は全く見られなかった。

A社のシアン、C社の赤とマゼンタ、コロタイプ印刷の黄土と群青において、色差が1.5以上となった。許容色差は、一対比較で $0.6 < \Delta E < 1.2$ 、離間判定では $1.2 < \Delta E < 2.5$ となっている⁵⁾。この値を鑑みると、すべての試験片での変化量は、肉眼で認知できない程度の退色であったと言える。

博物館の展示では、およそ100lxで1日あたり8時間照射される。本実験での20日間の積算照度は、常設展示を仮定すると約62年分に換算できる。



写真2. HPUVの内部

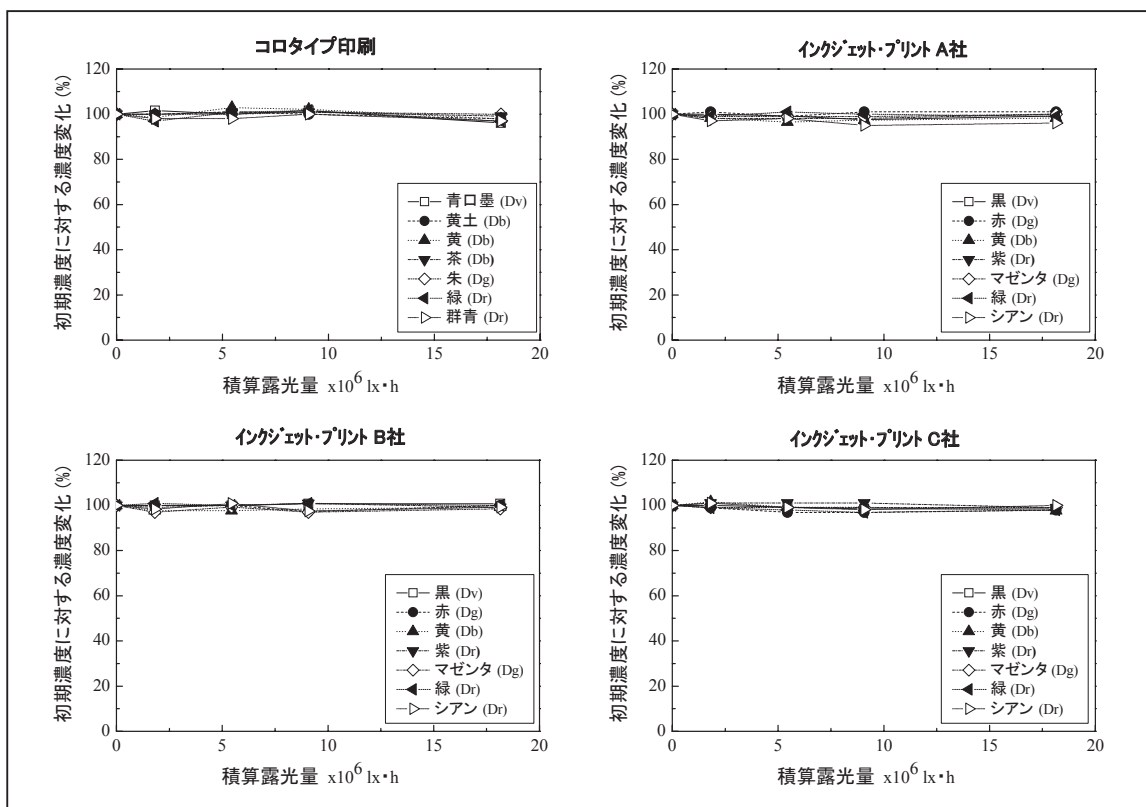


図1. 強光連続照射における濃度変化

表2 各試料における強光照射20日間後の色差 ΔE

コロタイプ			A社	B社	C社
青口墨	1.02	黒	0.44	0.40	0.48
黄土	1.71	赤	0.88	0.75	1.66
黄	1.30	黄	0.92	1.23	1.17
茶	0.83	紫	0.80	0.47	1.11
朱	0.68	マゼンタ	1.20	0.84	1.53
緑	1.05	緑	0.94	0.74	1.25
群青	1.79	シアン	1.71	1.16	1.00

6. 暗所保存性の検討

6.1 実験方法

4で作製した便利堂製コロタイプ印刷と3社のインクジェット・プリントの試験片に①60℃・86%RH、②70℃・86%RH、③80℃・86%RH、④90℃・86%RHの強制劣化条件を恒温恒湿装置PR-1SP（スガ試験機(株)）で与え、2週間ごとに試験片の濃度測定および測色（Spectrolino）を行った。



写真3. 恒温恒湿装置内部

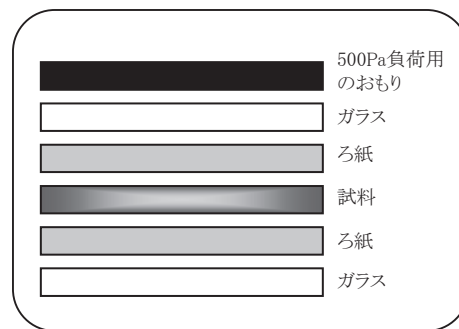


図2. 試験用サンドイッチの構成

6.2 測定結果および考察

60℃・86%RH条件下における、コロタイプ印刷と3社の中で最も変化が少なかったA社の経過週間に対する濃度変化の結果を図3に示す。また、図4には、コロタイプ印刷と3社の中で最も変化が少なかったA社、変化が大きかったB社の80℃・86%RHの結果を示す。コロタイプ印刷とインクジェット・プリントの試験片には色相の違いがあるものの、ややインクジェット・プリントの方の濃度劣化が少なかった。懸念材料として、図4では各色で時間の経過と共にわずかな濃度低下を示した後、6あるいは8週間目には上昇に転じている。これは、同図内に示したRGBフィルタをかけたステイン濃度変化から推測できるように－具体的には8週間の強制劣化終了後の下地のステイン濃度Dbは、コロタイプ印刷の表側で0.64、裏側0.61、インクジェットの表側で0.53、裏側0.54であった－、紙自身あるいは塗布剤のステイン濃度が上がり、試験片での測定値にその影響が出てしまったためではないかと考えられる。

表1に各試料の80℃ 86%RHでの強制劣化2週間後の色差をまとめた。相対的にはコロタイプ印刷の黄、緑、群青、B社の黄が弱いものの、各製品とも高温・高湿度環境で高い耐久性を持つ結果が得られた。ただし、ステインの影響が大きいいため、正確な色材の堅牢性についての評価は難しいと言える。

図5は、アレニウス理論に基づいて、60、70、80、90℃の4点における絶対温度(K)の逆数と、下地のステイン濃度Db値の対数値により、アレニウス・プロット図を描いたものである。これにより、本実験で使用した下地の常温(25℃)環境下でのステイン濃度Dbは、年に0.012の上昇と予測できる。

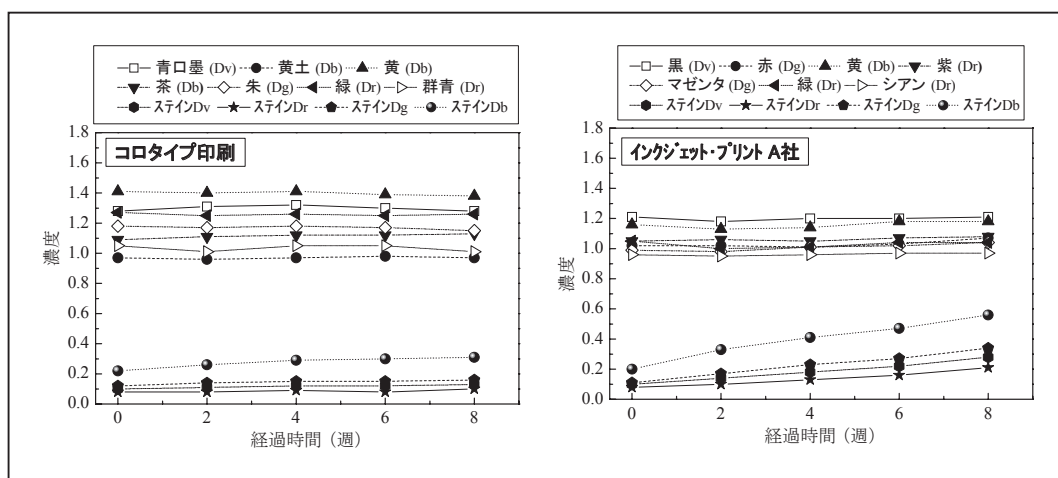


図3. 60℃・86%RH条件下における経時反射濃度変化

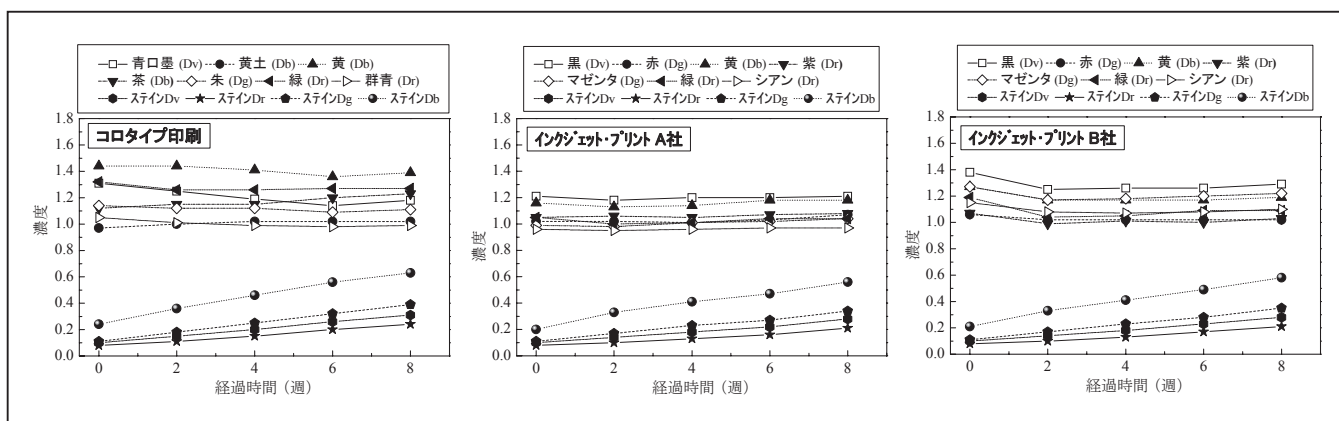


図4. 80℃・86%RH条件下における経時反射濃度変化

表3 強制劣化条件80℃ 86%RHを2週間与えた後の色差ΔE

コロタイプ			A社	B社	C社
青口墨	1.94	黒	1.13	3.19	1.94
黄土	3.74	赤	2.64	3.28	3.38
黄	19.39	黄	7.90	10.47	9.89
茶	3.23	紫	3.81	4.38	6.79
朱	6.29	マゼンタ	5.19	6.84	4.43
緑	12.51	緑	5.35	9.12	6.85
群青	10.65	シアン	7.41	7.00	7.13

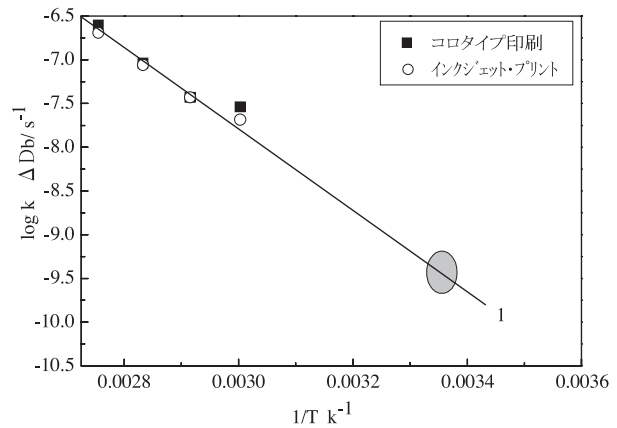


図5. アレニウス・プロット図



写真4. オゾン曝露試験装置 [エコデザイン (株) ED-OX-16]、恒温恒湿装置 [スガ試験機 (株) PR-1SP]

7. 耐オゾン性の検討

7.1 実験方法

オゾン強制劣化試験は、写真4に示すオゾン曝露試験装置ED-OX-16 (エコデザイン(株)) と恒温恒湿装置PR-1SP (スガ試験機(株)) を組み合わせて行った。写真5に示すように、曝露試験槽に4で作製した便利堂製コロタイプ印刷と3社のインクジェット・プリントの試験片を放射状に配置したものを2組準備し、それらを温湿度23OC・50%RHに保持された恒温恒湿装置内に入れた。曝露試験槽内のオゾン濃度は5ppmとした。一定時間ごとに試験片を曝露試験槽から取り出し、Spectrolinoを用いて濃度測定および測色を行い、色差を算出した。

7.2 測定結果および考察

図6にオゾン強制劣化試験におけるオゾン濃度の影響を示す。両技法の試験片の色相は異なるが、左軸から読みとる色差の幅が狭いことから、コロタイプ印刷の方がどのインクジェット・プリントよりも耐オゾン性については優れていると言える。インクジェット・プリントの中では、最も色差が小さかったのはA社、大きかったのはC社となった。許容色差において、実用的な許容差の限界が $\Delta E=0.6$ 、一対比較、離間判定それぞれの限界が $\Delta E=1.2$ 、 $\Delta E=2.5$ となっているため、インクジェット・プリントにおける黒や黄以外の変色は、かなり大きいことがわかる。コロタイプ印刷では、群青と青口墨にやや色差が認められた。当初、青口墨をカーボンブラックと認識していたため、この試験片の変色に困惑したが、後に藍顔料が混ぜられた青口墨であることが判明し、藍顔料は色差の大きかった群青の主成分でもあることから、この藍顔料に起因した変色であると考えられる。これによりオゾンに弱い顔料であることが示唆された。変色は積算オゾン濃度1300 ppm・hr程でほぼ収束した。

インクジェット・プリント3社に共通の傾向として、シアンの変色が挙げられる。試験片の支持体には実際の文化財複製に使用する麻紙を用い、インクジェット・プリントに関しては、同一の表面加工処理がなされた。インクジェット・プリントの保存性は、空隙型メディアを用いた染料プリントはガス退色が大きいなど、記録メディアとの組み合わせに大きく依存することがよく知られており⁶⁾、インクと表面加工材料との相性が色の安定性を損なう大きな原因の1つとも考えられる。

右縦軸に示したベース濃度は積算オゾン濃度に関係なく一定であり、これは支持体にオゾンの影響によるステインが全く生じなかったことを示している。

家庭用プリンタで出力したデジタルカラー写真プリントの、一般家庭での画像劣化を予測する加速度試験での寿命算出方法⁷⁾を参考にすると、14日間における積算オゾン濃度は約44年分に相当する。



写真5. 恒温恒湿装置内部、放射状に設置した試験片

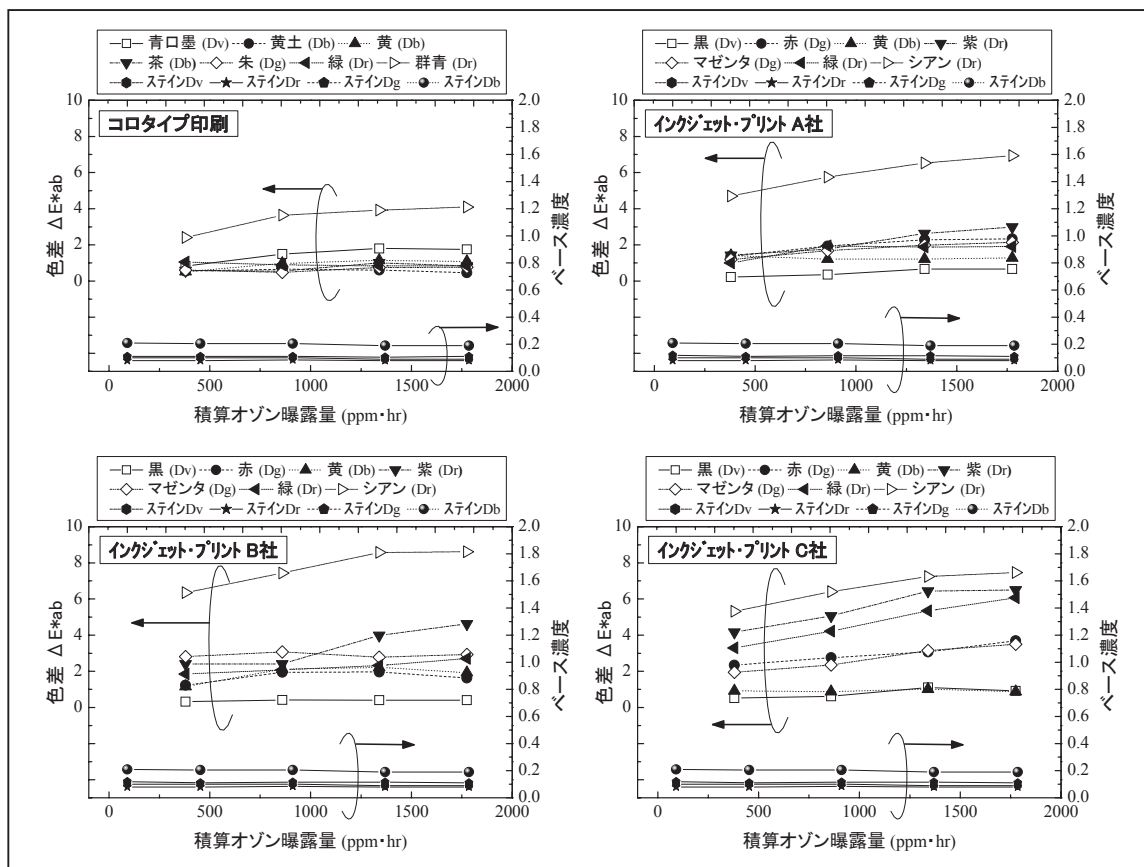


図6. オゾン濃度の影響

8. まとめ

暗所保存性と耐光性については、インクジェット・プリントの方がコロタイプ印刷よりもやや耐久性があるとの結果が得られた。しかし、全般的にはどちらの色材も耐久性が高く、これはインクジェット・インクの品質が向上したことを物語っている。下地のステイン濃度の上昇は、紙自身あるいは塗布剤の活性化エネルギーが高いことを示しているが、試験片に対する加熱加湿保持処理の温度条件が高いと、インク自体の濃度が上昇する可能性もあり、低温度による強制劣化の結果も合わせて議論する必要がある。

オゾン曝露による変色では、技法による違いが顕著に現れ、コロタイプ印刷の方がインクジェット・プリントよりも耐オゾン性が高い結果が得られた。インクジェット・プリントは、最良の記録メディアとの組み合わせを求めてからオゾン曝露をする必要もあるが、その点を考慮しても、今回の結果はコロタイプ印刷と比較すると、オゾンに対して保存性が悪いと言える。また、永続的な材料の支給の難しさも勘案すると、コロタイプ印刷からインクジェット・プリントへ移行するには、まだ十分な信頼性があるとは言いきれない。

終わりに

後日、これらの結果を受けて、コロタイプ印刷では、2つの製紙会社による楮、鳥の子、麻紙にサイズ剤、ドーサの組み合わせによる下地のステインの検討をし、さらなる画像保存の強化を検討している。

謝辞

全ての試料は(株)便利堂にご協力をいただきました。記してお礼申し上げます。

〔註〕

- 1) 瀬岡良雄、山本修、出路政明、カラーコロタイプ印刷物の耐候性、マテリアルライフ学会、107 (2005) .
- 2) 山口孝子、高橋則英、大川祐輔、コロタイプ印刷の画像保存性、日本写真学会年次大会、95 (2009) .
- 3) 山口孝子、大川祐輔、コロタイプ印刷の耐オゾン性～インクジェット・プリントと比較して～、文化財修復学会、158 (2010) .
- 4) 日本コロタイプ印刷史、全日本コロタイプ印刷組合 (1981) .
- 5) 日本色彩学会編、新編色彩科学ハンドブック、東京大学出版会 (1998) .
- 6) 木田修二、出力の耐久性向上に向けたメディアの取り組み、日本画像学会技術研究会、33 (2003) .
- 7) JEITA CP-3901 「デジタルカラー写真プリント画像保存性評価方法」、(社)電子情報技術産業協会 (2007) .

東京都写真美術館 紀要No.10

編集：東京都写真美術館

制作・デザイン：光写真印刷株式会社

発行：公益財団法人東京都歴史文化財団

東京都写真美術館©2011

〒153-0062 東京都目黒区三田1-13-3 恵比寿ガーデンプレイス内

電話 03-3280-0031

The Bulletin: Tokyo Metropolitan Museum of Photography No.10

Edited by Tokyo Metropolitan Museum of Photography

Produced and Designed by Hikari Shashin Printing Co., Ltd.

Published by Tokyo Metropolitan Foundation for History and Culture

Tokyo Metropolitan Museum of Photography©2011

1-13-3, Mita, Meguro-ku, Tokyo, 153-0062, Japan

Phone 03-3280-0031

Printed in Japan

Metrop

Tokyo Metropolitan Museum of Photography

Mus

Photog

