

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3663858号
(P3663858)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月8日(2005.4.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

G03C 5/26

G03C 5/26 520

G03C 5/29

G03C 5/29

G03C 5/30

G03C 5/30

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願平9-302717	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成9年11月5日(1997.11.5)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開平11-143027		東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(43) 公開日	平成11年5月28日(1999.5.28)	(72) 発明者	鈴木 哲也
審査請求日	平成15年3月11日(2003.3.11)		東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	川嶋 宏毅
			東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	内廣 晋治
			東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	谷崎 明
			東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真用固体処理剤及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

攪拌造粒工程を経て製造されるハロゲン化銀写真用固体処理剤の製造方法において、乾燥工程を行わずに該造粒工程の少なくとも一部分を35℃～120℃の雰囲気で行うことを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤の製造方法。

【請求項2】

攪拌造粒工程に添加する液体の量が、固体処理剤の総重量の0.01～2.0重量%であることを特徴とする請求項1記載の固体処理剤の製造方法。

【請求項3】

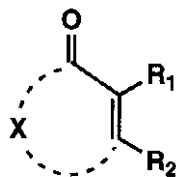
上記請求項1及び／又は請求項2記載の方法で製造される固体処理剤の総重量の60%以上が粒径1.0μm～150μmの固体粒子であることを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤。

【請求項4】

上記請求項1及び／又は請求項2記載の方法で製造される固体処理剤において、該固体処理剤中に下記一般式(1)で表されるレダクトン類を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤。

【化 1】

一般式(1)



10

(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシスルホニルアミノ基、メルカプト基又はアルキルチオ基を表す。 X は5～6員環を形成するに必要な原子群を表す。)

【請求項 5】

上記請求項 1 及び／又は請求項 2 記載の方法で製造される固体処理剤において、該固体処理剤中に少なくとも 1 種の糖類及び／又は下記一般式 (2) で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤。

20

一般式 (2) $\text{HO}-(\text{A}_1-\text{O})_{m_1}-(\text{A}_2-\text{O})_{m_2}-(\text{A}_3-\text{O})_{m_3}-\text{H}$

(式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 は、それぞれ置換又は無置換の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、これらは同一であっても異なってもよい。 m_1 、 m_2 、 m_3 はそれぞれ 0 又は 0～500 の整数を示す。ただし $m_1+m_2+m_3 \geq 5$ である。)

【請求項 6】

請求項 3～5 に記載の固体処理剤が、圧縮成型により錠剤状に成型されていることを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明はハロゲン化銀写真感光材料（以下、単に感光材料とも言う）用固体処理剤に関し、詳しくは固体処理剤の製造コストを低減し、かつ製造安定性及び溶解時のハンドリング性に優れたハロゲン化銀写真用の現像液用固体処理剤とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン化銀写真感光材料は通常、像様露光後、現像、定着、水洗、乾燥等の処理工程を経て可視化される。

【0003】

これらの工程で使用される処理剤は、濃縮液キットとして供給され、使用時にキットを希釈調液する方法が主流となっている。濃縮液キットは溶解性を懸念することなく調液時間が短く、更には原料が溶液形態のものを使用できるため製造工程の負荷が非常に少なく、低コストで供給できる等の利点がある。

40

【0004】

一方、濃縮液であることから皮膚への付着、特に眼に混入した場合には危険性が高く、安全性に問題があった。更に液状のため処理剤容器には頑丈なプラスチックボトルを用いなければならない、重量が重く、しかも体積も大きくなることから輸送コストへの負荷が大きくなるばかりでなく、大量使用に伴う大量廃棄は環境保護の観点から改善が望まれている。

【0005】

このため安全性、小型軽量、コンパクト化の観点から処理剤の固体（固形）化が見直され

50

、粉剤形態、顆粒形態、錠剤形態等の処理剤が供給されつつある。

【0006】

しかし、上記したように液剤に比較して、固体処理剤は素材原料の秤量、混合、粉碎、造粒、乾燥、整粒等の工程、更に錠剤の場合、圧縮打錠工程等の製造工程があり、製造コストの負荷が大きい。

【0007】

従って液剤並の低価格にて市場に供給するためには、製造工程の低コスト化を謀らなければならないという問題を有していた。しかしながら、その為に、粉塵の発生、安定性の低下、溶解性の低下等、固体処理剤の物性を低下せざるを得ないというジレンマに陥っていた。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は製造コストを大幅に低減し、尚かつ製造安定性に優れた固体処理剤、更に溶解時のハンドリング性、即ち溶解性を改良した現像液用固体処理剤及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は下記の構成により達成された。

【0010】

(1) 攪拌造粒工程を経て製造されるハロゲン化銀写真用固体処理剤の製造方法において、乾燥工程を行わずに該造粒工程の少なくとも一部分を35℃～120℃の雰囲気で行うことを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤の製造方法。

20

【0011】

(2) 攪拌造粒工程に添加する液体の量が、固体処理剤の総重量の0.01～2.0重量%であることを特徴とする(1)記載の固体処理剤の製造方法。

【0012】

(3) 上記(1)及び／又は(2)記載の方法で製造される固体処理剤の総重量の60%以上が粒径1.0μm～150μmの固体粒子であることを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤。

【0013】

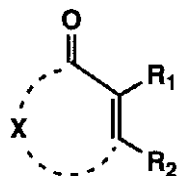
(4) 上記(1)及び／又は(2)記載の方法で製造される固体処理剤において、該固体処理剤中に下記一般式(1)で表されるレダクトン類を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤。

30

【0014】

【化2】

一般式(1)



40

【0015】

(式中、R₁、R₂はそれぞれヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホ

50

ニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシスルホニルアミノ基、メルカプト基又はアルキルチオ基を表す。Xは5～6員環を形成するに必要な原子群を表す。)

(5) 上記(1)及び／又は(2)記載の方法で製造される固体処理剤において、該固体処理剤中に少なくとも1種の糖類及び／又は下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤。

【0016】

一般式(2) $\text{HO}-(\text{A}_1-\text{O})_{m_1}-(\text{A}_2-\text{O})_{m_2}-(\text{A}_3-\text{O})_{m_3}-\text{H}$

(式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 は、それぞれ置換又は無置換の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、これらは同一であっても異なってもよい。 m_1 、 m_2 、 m_3 はそれぞれ0又は0～500の整数を示す。ただし $m_1+m_2+m_3 \geq 5$ である。)

10

(6) 上記(3)～(5)の何れか1項に記載の固体処理剤が、圧縮成型により錠剤状に成型されていることを特徴とするハロゲン化銀写真用固体処理剤。

【0017】

以下、本発明を詳述する。

【0018】

本発明の固体処理剤は攪拌造粒工程を経て製造される。以下に本発明で言う造粒について説明する。

【0019】

造粒とは粉状、塊状、溶液状等の原料からほぼ均一な形状と大きさを持つ粒を造る操作をいう。造粒方法としては、転動造粒、押し出し造粒、圧縮造粒、解砕造粒、攪拌造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒等の公知の方法があるが、本発明の固体処理剤の造粒方法は攪拌造粒法である。

20

【0020】

攪拌造粒法とは粉体の凝集性を利用する方式で、一般に混合性に優れており、固定した容器に入れた粉体原料に、液体を加えて攪拌羽根で攪拌しながら造粒する方法である。

【0021】

本発明に係る攪拌造粒法は、造粒工程の少なくとも一部分を35℃～120℃の雰囲気で行われる。好ましくは50℃～90℃である。

【0022】

攪拌造粒工程中の一部分を35℃以上の雰囲気にする時間としては、0.5分～180分が好ましく、更に好ましくは3.0分～90分であり、特に好ましくは10分～60分である。

30

【0023】

攪拌造粒工程中の一部分を35℃以上の雰囲気にする方法としては、高速攪拌による攪拌熱によって調整する方法も好ましいが、攪拌造粒機のミキサー容器(釜)の周囲にジャケットを設け、所定の温度に調整した温水、オイル等を循環させて温度調節する手段が更に好ましい。更にミキサー容器を密閉して容器内の圧力を変化させて温度を調整してもよい。攪拌造粒機のミキサー容器内の温度は、容器内に熱電対温度計等の温度計を設置して時系列で測定することが好ましい。

【0024】

一方、攪拌造粒工程に加える液体とは、水、有機溶媒等を意味し、更には、水又は有機溶媒に結合(結着)剤を溶解させた溶液を意味する。

40

【0025】

本発明において攪拌造粒工程に添加する液体の量は、本発明の固体処理剤の総重量の0.01～2.0重量%である。好ましくは0.05～1.5重量%で、より好ましくは0.1～1.0重量%である。

【0026】

本発明の固体処理剤の製造工程のうち、処理剤原料の混合、粉碎、造粒は1つの工程で行われ、この工程を攪拌造粒工程と言う。これらの工程を造粒ミキサー容器内で行い、乾燥工程、整粒工程等の工程を行わない。この方法によれば、固体処理剤の製造コストを大幅

50

に削減できるからである。

【0027】

従って、1種類～数種類の所定の処理剤原料をミキサー容器内に投入し、攪拌混合した後、攪拌を続けながら水に代表される液体をミキサー容器内に滴下して造粒を行う。

【0028】

液体を添加する際、ミキサー内の攪拌を停止させた状態で行ってもよいが、液体の均一分散という点では攪拌しながら添加することが好ましい。

【0029】

処理剤原料の種類にもよるが、攪拌混合の好ましい時間としては3秒～120分、更に好ましくは10秒～60分、特に好ましくは30秒～30分である。

10

【0030】

液体の添加時間としては1秒～30分、更に好ましくは10秒～15分、特に好ましくは30秒～5分である。水に代表される液体を添加後、造粒を進めるために更に攪拌することが好ましい。

【0031】

液体添加後の攪拌時間としては30秒～90分、更に好ましくは1分～60分、特に好ましくは5分～30分である。

【0032】

本発明の固体処理剤において、造粒工程後の固体粒子の好ましい粒径（粒度）は、総重量の60%以上が $0.1\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ の範囲であり、更に好ましい粒径の範囲としては、総重量の70%以上が $0.1\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であり、特に総重量の80%以上が $0.1\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ あることが好ましい。

20

【0033】

粉体粒子の粒度の測定法は、例えば、ふるい分け法、顕微鏡法、コールカウンター法、沈降法、遠心法、風ふるい法、拡散法、吸着法、透過法等が知られており、例えば「粉体工学（基礎編）」、川北、小石、種谷共著、槇書店（1973年発行）に記載されている。本発明で言う粒径（粒度）とはふるい分け法により測定した値をいい、このふるい分け法により得られた粒度分布の平均粒度の値を言う。

【0034】

本発明に係る固体処理剤の嵩密度は、 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ ～ $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましく、更に $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ ～ $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。

30

【0035】

本発明に係る攪拌造粒機の構造としては、ミキサー内部に底部より突き出た回転軸を持ち、この軸に数種類の攪拌羽根を取り付けたものが好ましい。好ましい羽根の数としては1枚～10枚、更に好ましくは2枚～5枚である。攪拌羽根としては通常市販されている数種の羽根を使用することができる。

【0036】

攪拌羽根の回転数としては、 $50\sim 5000\text{rpm}$ でよく、好ましくは $100\sim 3000\text{rpm}$ であり、特に好ましくは $300\sim 2000\text{rpm}$ である。

【0037】

次に本発明の固体処理剤に含有される一般式（1）で表されるレダクトン類について詳述する。

40

【0038】

前記一般式（1）において、式中の R_1 、 R_2 はそれぞれヒドロキシ基、アミノ基（置換基としては、エチル基、 n -ブチル基、ヒドロキシエチル基、炭素数1～10のアルキル基など）、アシルアミノ基（アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基など）、アルキルスルホニルアミノ基（メタンスルホニルアミノ基など）、アリールスルホニルアミノ基（ベンゼンスルホニルアミノ基、 p -トルエンスルホニルアミノ基など）、アルコキシカルボニルアミノ基（メトキシカルボニルアミノ基など）、メルカプト基又はアルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基など）を表す。 R_1 、 R_2 として好ましい例としてはヒドロキシ

50

基、アミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基を挙げることができる。Xは5～6員環を形成するに必要な原子群であり、好ましくは炭素原子、酸素原子或いは窒素原子から構成され、 R_1 、 R_2 が置換している2つのビニル炭素原子とカルボニル炭素原子と共同で5～6員環を構成する。Xの具体例としては $-O-$ 、 $-C-(R_3)(R_4)-$ 、 $-C(R_5)=$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R_6)-$ 、 $-N=$ を組み合わせる構成される。

【0039】

但し、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は水素原子、炭素数1～10の置換してもよいアルキル基（置換基としてヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基を挙げることができる）、ヒドロキシ基、カルボキシ基を表す。更にこの5～6員環には飽和或いは不飽和の縮合環を形成してもよい。

10

【0040】

この5～6員環の例として、ジヒドロフラノン環、ジヒドロピロン環、ピラノン環、シクロペンテノン環、ピロリノン環、ピラゾリノン環、ピリドン環、アザシクロヘキセノン環、ウラシル環などが挙げられる。好ましい5～6員環の例としてはジヒドロフラノン環、シクロペンテノン環、シクロヘキサノン環、ピラゾリノン環、アザシクロヘキセノン環、ウラシル環を挙げることができる。

【0041】

尚、一般式(1)で表される化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウムなどと塩を形成してもよい。

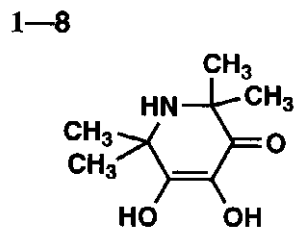
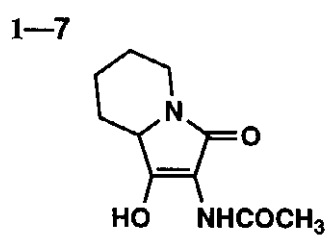
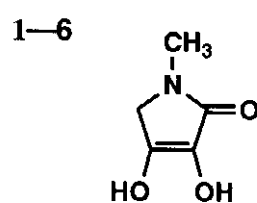
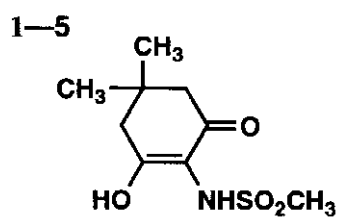
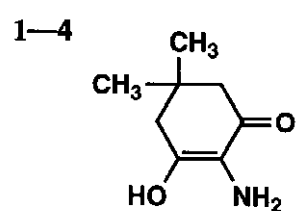
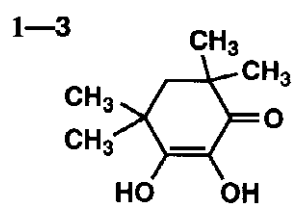
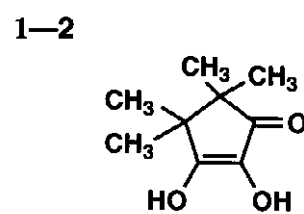
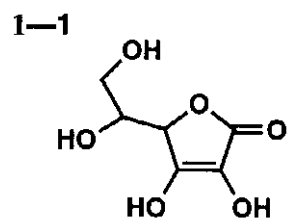
20

【0042】

以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0043】

【化3】



10

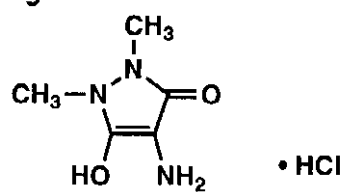
20

30

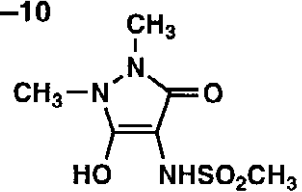
【 0 0 4 4 】

【 化 4 】

1—9

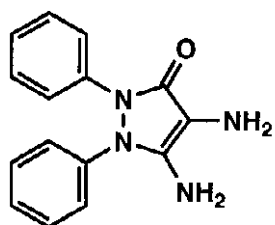


1—10

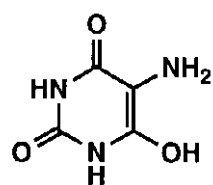


10

1—11

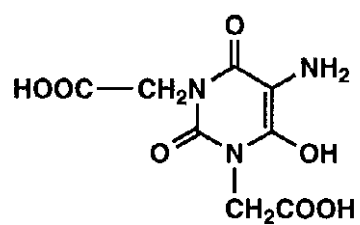


1—12

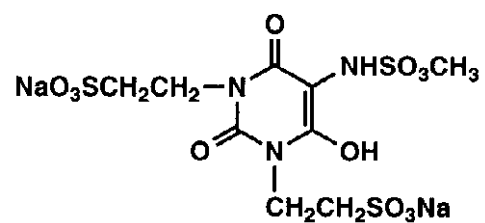


20

1—13



1—14

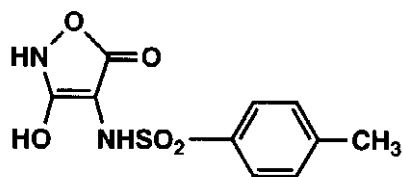


30

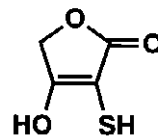
【 0 0 4 5 】

【 化 5 】

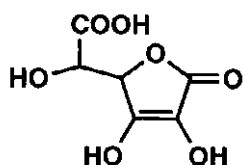
1—15



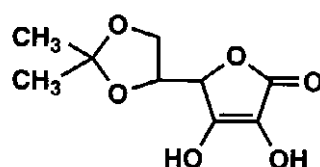
1—16



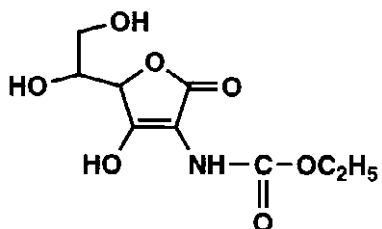
1—17



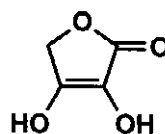
1—18



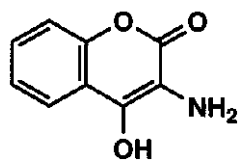
1—19



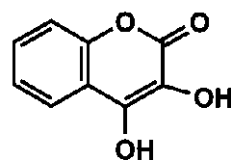
1—20



1—21



1—22



【0046】

上記具体例の中で好ましいのは、アスコルビン酸或いはエリソルビン酸（立体異性）（1—1）である。

【0047】

本発明の一般式（1）で表される化合物の現像処理用の固体処理剤中への使用量としては、総重量の20%以上99%以下を占めることが好ましく、更に30%以上90%以下を占めることが好ましい。

【0048】

なお処理液中への添加量は特に制限はないが、実用的には処理液1リットル当たり0.1～100g、好ましくは0.5～70gの範囲内の値が白色沈殿の生成を抑制する効果を得る上で望ましい。

【0049】

10

20

30

40

50

本発明において一般式（１）で表されるレダクトン類の好ましい粒径としては、レダクトン類の総重量の６０％以上が１５０μm以上１０００μm以下であり、更に好ましい粒径の範囲としては、総重量の７０％以上１５０μm以上６００μm以下であり、特に総重量の８０％以上が１５０μm以上３００μmであることが好ましい。

【００５０】

本発明の固体処理剤は、少なくとも１種の糖類及び／又は下記一般式（２）で表される化合物を含有する。糖類及び／又は下記一般式（２）で表される化合物の固体処理剤中への含有量としては、総重量の０．５％～３０％が好ましく、特に３％～２０％が好ましい。

【００５１】

本発明でいう糖類とは、単糖類とこれが複数個互いにグリコシド結合した多糖類及びこれらの分解物とをいう。 10

【００５２】

単糖類とは、単一のポリヒドロキシアルデヒド、ポリヒドロキシケトン及びこれらの還元誘導体、酸化誘導体、デオキシ誘導体、アミノ誘導体、チオ誘導体など広い範囲の誘導体の総称である。多くの糖は、一般式 $C_nH_{2n}O_n$ で表されるが、この一般式で表される糖骨格から誘導される化合物も含めて、本発明では単糖類と定義する。これらの単糖類のうちで好ましいものは、糖のアルデヒド基及びケトン基を還元して各々、第一、第二アルコール基とした糖アルコールである。

【００５３】

多糖類には、セルロース類、デンプン類、グリコーゲン類などが含まれ、セルロース類には、水酸基の一部又は全部がエーテル化されたセルロースエーテル等の誘導体を含み、デンプン類には加水分解して麦芽糖に至るまでの種々の分解生成物であるデキストリン類等を含む。セルロース類は溶解性の観点からアルカリ金属塩の形でかまわない。これら多糖類で好ましく用いられるものは、セルロース類、デキストリン類及びシクロデキストリン類であり、より好ましくはシクロデキストリン類である。 20

【００５４】

本発明に係る単糖類の具体的例示化合物を次に示す。

【００５５】

〔例示化合物〕

B－（１）	グリセルアルデヒド	30
B－（２）	ジヒドロキシアセトン（二量体を含む）	
B－（３）	D－エリトロース	
B－（４）	L－エリトロース	
B－（５）	D－トレオース	
B－（６）	L－トレオース	
B－（７）	D－リボース	
B－（８）	L－リボース	
B－（９）	D－アラビノース	
B－（１０）	L－アラビノース	
B－（１１）	D－キシロース	40
B－（１２）	L－キシロース	
B－（１３）	D－リキソース	
B－（１４）	L－リキソース	
B－（１５）	D－キシルロース	
B－（１６）	L－キシルロース	
B－（１７）	D－リブロース	
B－（１８）	L－リブロース	
B－（１９）	２－デオキシーD－リボース	
B－（２０）	D－アロース	
B－（２１）	L－アロース	50

B- (22)	D- アルトロース	
B- (23)	L- アルトロース	
B- (24)	D- グルコース	
B- (25)	L- グルコース	
B- (26)	D- マンノース	
B- (27)	L- マンノース	
B- (28)	D- グロース	
B- (29)	L- グロース	
B- (30)	D- イドース	
B- (31)	L- イドース	10
B- (32)	D- ガラクトース	
B- (33)	L- ガラクトース	
B- (34)	D- タロース	
B- (35)	L- タロース	
B- (36)	D- キノボース	
B- (37)	ジギタロース	
B- (38)	ジギトキシソース	
B- (39)	シマロース	
B- (40)	D- ソルボース	
B- (41)	L- ソルボース	20
B- (42)	D- タガトース	
B- (43)	D- フコース	
B- (44)	L- フコース	
B- (45)	2- デオキシ- D- グルコース	
B- (46)	D- プシコース	
B- (47)	D- フルクトース	
B- (48)	L- フルクトース	
B- (49)	L- ラムノース	
B- (50)	D- グルコサミン	
B- (51)	D- ガラクトサミン	30
B- (52)	D- マンノサミン	
B- (53)	D- グリセロ- D- ガラクトヘプトース	
B- (54)	D- グリセロ- D- マンノヘプトース	
B- (55)	D- グリセロ- L- マンノヘプトース	
B- (56)	D- グリセロ- D- グロヘプトース	
B- (57)	D- グリセロ- D- イドヘプトース	
B- (58)	D- グリセロ- L- グルコヘプトース	
B- (59)	D- グリセロ- L- タロヘプトース	
B- (60)	D- アルトロヘプツロース	
B- (61)	D- マンノヘプツロース	40
B- (62)	D- アルトロ- 3- ヘプツロース	
B- (63)	D- グルクロン酸	
B- (64)	L- グルクロン酸	
B- (65)	N- アセチル- D- グルコサミン	
B- (66)	グリセリン	
B- (67)	D- トレイット	
B- (68)	L- トレイット	
B- (69)	エリトリット (商品名、三菱化成食品エリスリトール)	
B- (70)	D- アラビット	
B- (71)	L- アラビット	50

B- (72)	アドニット	
B- (73)	キシリット	
B- (74)	D-ソルビット	
B- (75)	L-ソルビット	
B- (76)	D-マンニット	
B- (77)	L-マンニット	
B- (78)	D-イジット	
B- (79)	L-イジット	
B- (80)	D-タリット	
B- (81)	L-タリット	10
B- (82)	ズルシット	
B- (83)	アロズルシット	

これら例示化合物のうち好ましく用いられる糖アルコール類としては、B- (66) ~ (83) であり、より好ましくは、B- (69)、(74) ~ (83) である。

【0056】

次に本発明に係る多糖類及び糖分解物の具体的例示化合物を示す。

【0057】

C- (1)	麦芽糖	
C- (2)	セロビオース	
C- (3)	トレハロース	20
C- (4)	ゲンチオビオース	
C- (5)	イソマルトース	
C- (6)	乳糖	
C- (7)	ラフィノース	
C- (8)	ゲンチアノース	
C- (9)	スタキオース	
C- (10)	キシラン	
C- (11)	アラバン	
C- (12)	グリコーゲン	
C- (13)	デキストラン	30
C- (14)	イヌリン	
C- (15)	レバン	
C- (16)	ガラクタン	
C- (17)	アガロース	
C- (18)	アミロース	
C- (19)	スクロース	
C- (20)	アガロビオース	
C- (21)	メチルセルロース	
C- (22)	ジメチルセルロース	
C- (23)	トリメチルセルロース	40
C- (24)	エチルセルロース	
C- (25)	ジエチルセルロース	
C- (26)	トリエチルセルロース	
C- (27)	カルボキシメチルセルロース	
C- (28)	カルボキシエチルセルロース	
C- (29)	アミノエチルセルロース	
C- (30)	ヒドロキシメチルセルロース	
C- (31)	ヒドロキシエチルメチルセルロース	
C- (32)	ヒドロキシプロピルセルロース	
C- (33)	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	50

C- (34)	ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート	
C- (35)	カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース	
C- (36)	α -デキストリン	
C- (37)	β -デキストリン	
C- (38)	γ -デキストリン	
C- (39)	σ -デキストリン	
C- (40)	ε -デキストリン	
C- (41)	α -限界デキストリン	
C- (42)	β -限界デキストリン	
C- (43)	ホスホリラーゼ限界デキストリン	10
C- (44)	可溶性デンプン	
C- (45)	薄手ノリデンプン	
C- (46)	白色デキストリン	
C- (47)	黄色デキストリン	
C- (48)	ブリティッシュガム	
C- (49)	α -シクロデキストリン	
C- (50)	β -シクロデキストリン	
C- (51)	γ -シクロデキストリン	
C- (52)	メチル- α -シクロデキストリン	
C- (53)	メチル- β -シクロデキストリン	20
C- (54)	メチル- γ -シクロデキストリン	
C- (55)	ヒドロキシプロピル- α -シクロデキストリン	
C- (56)	ヒドロキシプロピル- β -シクロデキストリン	
C- (57)	ヒドロキシプロピル- γ -シクロデキストリン	
C- (58)	マルトシクロデキストリン	

糖類は、広く天然に存在しており、市販品を簡単に入手できる。又、種々の誘導体についても還元、酸化或いは脱水反応などを行うことによって容易に合成できる。

【0058】

次に本発明における一般式(2)で示される化合物について具体的に説明する。 $\text{HO}-(\text{A}_1-\text{O})_{m_1}-(\text{A}_2-\text{O})_{m_2}-(\text{A}_3-\text{O})_{m_3}-\text{H}$ 30

式中、 A_1 、 A_2 、 A_3 はそれぞれ置換、無置換の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、これらは同一であっても異なってもよい。

【0059】

また、置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基があげられる。好ましく用いられるものは、 A_1 、 A_2 、 A_3 がそれぞれ無置換であるものである。また最も好ましいものとしては、 A_1 、 A_2 、 A_3 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ である。 m_1 、 m_2 、 m_3 は、それぞれ0又は0~500の整数を表す。ただし、 $m_1+m_2+m_3 \geq 5$ である。

【0060】

これらのうちで、好ましく用いられるのは m_1 、 m_2 、 m_3 のうち少なくとも1つが15以上のものであり、更に好ましく用いられるのは20以上のものである。 40

【0061】

本発明における一般式(2)で示される化合物が例えば2種類のモノマーA、Bを混ぜて共重合させた共重合体となる場合は、以下に示される配列のものも包含される。

【0062】

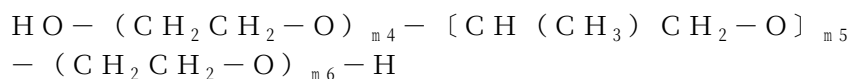
$-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-$
 $-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-$
 $-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-$

これらの共重合体となるもののうち特に好ましい化合物としては、下記一般式(2-1)で示される、エチレングリコールとプロピレングリコールのブロックポリマー（プルロニ 50

ック型非イオン)である。

【0063】

一般式(2-1)



式中、 m_4 、 m_5 、 m_6 は前記一般式(2)中の m_1 、 m_2 、 m_3 と同義である。

【0064】

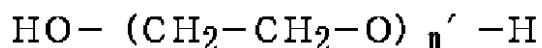
本発明における一般式(2-1)で示される化合物において、総分子量中のエチレンオキシドの含有率(重量%)は70重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは80重量%以上のものである。

10

【0065】

以下、一般式(2)及び一般式(2-1)で表される具体的化合物例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0066】



平均分子量

2-1

300

2-2

600

2-3

1000

20

2-4

1500

2-5

2000

2-6

3000

2-7

4000

2-8

6000

2-9

10000

2-10

15000

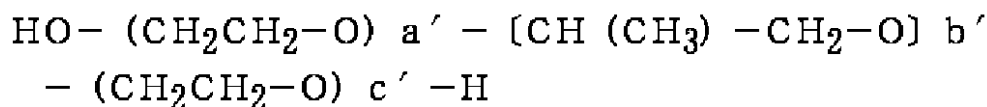
30

2-11

20000

2-12

30000



総分子中のエチレンオキシドの含有率

平均分子量

2-1-1

80重量%

8350

2-1-2

80重量%

10800

40

2-1-3

50重量%

4600

2-1-4

70重量%

6500

2-1-5

80重量%

5000

2-1-6

50重量%

3500

2-1-7

70重量%

7850

2-1-8

50重量%

4150

上記式中、 n' は5以上の整数を表し、 a' 、 b' 、 c' は m_1 、 m_2 、 m_3 と同義である

50

。

【0067】

本発明における一般式(2)及び一般式(2-1)で示される化合物において、最も好ましいものはポリエチレングリコール(PEGと称することもある)である。

【0068】

また、ポリエチレングリコールの場合は、平均分子量が2000～20000の範囲にあるものが好ましく、特に好ましくは3000～15000の範囲のものである。ここで平均分子量とは水酸基価により算出した分子量である。

【0069】

一般式(2)で表される化合物は、1種で用いても、2種以上を併用しても良い。

10

【0070】

本発明の固体処理剤には下記一般式(3)で表される化合物を含有することが好ましい。

【0071】

一般式(3) $R-(O)_xS_yO_zM$

(式中、Rは置換又は無置換の脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表し、xは0又は1、yは2又は3、zは2～8、Mはカチオンを表す。)

上記一般式(3)において、Rで表される脂肪族基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基などがあり、アルキル基としては、例えばメチル、エチル、i-プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル等の各基が挙げられる。これらのアルキル基は、更にハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、1,1-ジメチルエトキシ、ヘキシルオキシ、ドデシルオキシ等の各基)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、ナフチルオキシ等の各基)、アリール基(例えばフェニル、ナフチル等の各基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルカルボニル等の各基)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等の各基)、アルケニル基(例えばビニル、アリル等の各基)、複素環基(例えば2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、モルホルル、ピペリジン、ピペラジル、ピリミジン、ピラゾリン、フリル等の各基)、アルキニル基(例えばプロパルギル基等)、アミノ基(例えばアミノ、N、N-ジメチルアミノ、アニリノ等の各基)、シアノ基、スルホアミド基(例えばメチルスルホニルアミノ、エチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、オクチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等の各基)によって置換されてもよい。

20

30

【0072】

アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基等が挙げられ、アルキニル基としては例えばプロパルギル基が挙げられる。

【0073】

Rで表される芳香族基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。Rで表される複素環基としては、例えばピリジル基(2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル等の各基)、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、チェニル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スルホラニル基、ピペジリニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等が挙げられる。

40

【0074】

上記のアルケニル基、アルキニル基、芳香族基、複素環基は、何れもRで表されるアルキル基及びアルキル基の置換基、置換原子として示した基、原子と同様な基、原子によって置換することができる。

【0075】

Mで表されるカチオンとしては、好ましくは金属イオン又は有機カチオンである。金属イオンとしては、例えばリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、有機カチオンとしては、例えばアンモニウムイオン(アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等の各イオン)、ホスホニウムイオン(例えばテト

50

ラフェニルホスホニウムイオン等)、グアニジルイオン等が挙げられる。

【0076】

上記一般式(3)で表される化合物は、固体処理剤を圧縮成形により錠剤状にする際に含有させることで圧縮成型時の滑沢性を改良する。以下に一般式(3)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

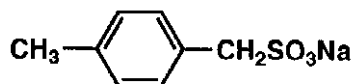
【0077】

- 3-1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$
- 3-2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Na}$
- 3-3 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3\text{Na}$
- 3-4 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OSO}_3\text{Na}$
- 3-5 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OSO}_3\text{Na}$
- 3-6 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OSO}_3\text{Na}$
- 3-7 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$

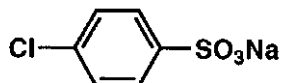
【0078】

【化6】

3-8

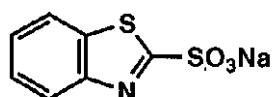


3-9

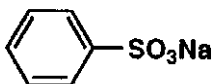


10

3-10

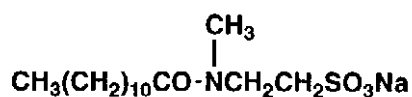


3-11



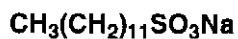
20

3-12



30

3-13



【0079】

上記一般式(3)で表される化合物の固体処理剤への含有量としては、固体処理剤の総重量の0.01～5.0%が好ましく、より好ましくは0.1～2.0%、更に好ましくは0.5～2.0%である。

40

【0080】

次に本発明の方法で得られる固体処理剤を、現像剤に適用した場合の現像液について説明する。

【0081】

本発明に用いることができる現像剤としては、現像主薬として一般式(1)で表されるレダクトン類、特にアスコルビン酸及び／又はエリソルビン酸(立体異性)及びそれらの塩を含有することが好ましい。

【0082】

更に以下のような現像主薬を含有しても良い。ジヒドロキシベンゼン類(例えば、ヒドロキノン、クロロヒドロキノン、ブromoヒドロキノン、ジクロロヒドロキノン、イ

50

ソプロピルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2, 3-ジクロロヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、2, 5-ジメチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノスルホン酸カリウム、ヒドロキノンモノスルホン酸ナトリウムなど) 3-ピラゾリドン類 (例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-エチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-アセチル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-(2-ベンゾチアゾール)-3-ピラゾリドン、3-アセトキシ-1-フェニル-3-ピラゾリドンなど)、アミノフェノール類 (例えば、o-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-メチル-o-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノールなど)、1-アリル-3-アミノピラゾリン類 (例えば、1-(p-ヒドロキシフェニル)-3-アミノピラゾリン、1-(p-メチルアミノフェニル)-3-アミノピラゾリン、1-(p-アミノ-m-メチルフェニル)-3-アミノピラゾリンなど)、ピラズロン類 (例えば、4-アミノピラズロン) など、或いはこれらの混合物などが挙げられる。

10

【0083】

現像剤は亜硫酸塩及び／又はメタ重亜硫酸塩を含有することが好ましい。更に剤を溶解し現像液とした場合の液中の亜硫酸塩量は0.05モル／リットル以上0.3モル／リットル未満、更に0.1モル／リットル以上0.3モル／リットル未満が好ましい。

20

【0084】

その他、緩衝剤として (例えば炭酸塩、硼酸、硼酸塩、アルカノールアミンなど)、アルカリ剤、溶解助剤 (ポリエチレングリコール類、及びこれらのエステルなど)、pH調整剤 (例えばクエン酸のごとき有機酸など)、増感剤 (例えば四級アンモニウム塩など)、現像促進剤、硬膜剤 (例えばグルタルアルデヒドなどのジアルデヒド類)、界面活性剤、更にカブリ防止剤としてアゾール系有機カブリ防止剤 (例えばインダゾール系、イミダゾール系、ベンツイミダゾール系、トリアゾール系、ベンツトリアゾール系、テトラゾール系、チアジアゾール系)、処理液に用いられる水道水中に混在するカルシウムイオンを隠蔽するための隠蔽剤ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸カルシウム、ポリリン酸塩、ジエチレントリアミン5酢酸等を含有させても良い。更に銀汚れ防止剤、例えば特開昭56-24347号記載の化合物を用いることもできる。

30

【0085】

現像剤で得られる現像液のpHは10.5以下の範囲のものが好ましく、更に好ましくは9~10.0の範囲である。

【0086】

現像剤で得られる現像液には、特開昭56-106244号に記載のアルカノールアミンなどのアミノ化合物を用いることができる。

【0087】

この他、本発明の現像剤で得られる現像液にはL. F. A. メソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」フォーカル・プレス社刊(1966年)の22~229頁、米国特許第2, 193, 015号、同2, 592, 364号、特開昭48-64933号などに記載のものを好んで用いる。

40

【0088】

一方、アルカリ剤としては緩衝作用を有する炭酸塩が好ましい。炭酸塩としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等が挙げられる。更に、現像処理液中の炭酸塩量は、0.3モル／リットル以上0.8モル／リットル未満が好ましい。

【0089】

次に本発明に用いられる定着液について述べる。

【0090】

本発明に用いられる定着液は、固体処理剤を調製し、溶解して調液することが好ましい。

50

定着剤としては、定着主薬としてチオ硫酸塩を含有することが好ましい。チオ硫酸塩は、具体的には、リチウム、カリウム、ナトリウム、アンモニウムの塩として用いられるが、好ましくは、チオ硫酸アンモニウム及びチオ硫酸ナトリウム塩として用いることにより、定着速度の速い定着液が得られる。

【0091】

その他、定着主薬として沃化物塩やチオシアン酸塩なども用いることができる。本発明に用いられる定着液は、亜硫酸塩を含有する。亜硫酸塩としては、固体リチウム、カリウム、ナトリウム、アンモニウム塩等が用いられる。

【0092】

本発明に用いられる定着液は、水溶性クロム塩又は水溶性アルミニウム塩等を含有しても良い。水溶性クロム塩としてはクロム明ばんなどが挙げられ、水溶性アルミニウム塩としては硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムカリウム、塩化アルミニウムなどを挙げることができる。

10

【0093】

本発明に用いられる定着液は酢酸イオンを含有する。酢酸イオンの種類は任意で、定着液中での酢酸イオンを解離する任意の化合物に対して本発明は適用できるが、酢酸や酢酸のリチウム、カリウム、ナトリウム、アンモニウム塩などが好ましく用いられ、特にナトリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。

【0094】

更に、クエン酸、酒石酸、りんご酸、琥珀酸、フェニル酢酸及びこれらの光学異性体などが含まれてもよい。

20

【0095】

これらの塩としては例えばクエン酸カリウム、クエン酸リチウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸アンモニウム、酒石酸水素リチウム、酒石酸水素カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸水素ナトリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸水素アンモニウム、酒石酸アンモニウムカリウム、酒石酸ナトリウムカリウム、りんご酸ナトリウム、りんご酸アンモニウム、琥珀酸ナトリウム、琥珀酸アンモニウムなどに代表されるリチウム、カリウム、ナトリウム、アンモニウム塩などが好ましい物として挙げられる。

【0096】

前記化合物の中でより好ましいものとしては、クエン酸、イソクエン酸、りんご酸、フェニル酢酸及びこれらの塩である。その他の酸としては、例えば硫酸、塩酸、硝酸、硼酸のような無機酸の塩や、蟻酸、プロピオン酸、シュウ酸、りんご酸などの有機酸類などが挙げられるが、好ましくは硼酸、アミノポリカルボン酸類などの酸及び塩である。

30

【0097】

キレート剤としては、例えばニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸類及びこれらの塩などが挙げられる。

【0098】

界面活性剤としては、例えば硫酸エステル化物、スルホン化物などのアニオン活性剤、ポリエチレングリコール系、エステル系などのノニオン界面活性剤、両性活性剤などが挙げられる。湿潤剤としては、例えばアルカノールアミン、アルキレングリコールなどが挙げられる。

40

【0099】

定着促進剤としては、チオ尿素誘導体、分子内に三重結合を有するアルコール、チオエーテルなどが挙げられる。

【0100】

定着液はpH3.8以上、好ましくは4.2～5.5を有する。

【0101】

更に、本発明に係わる処理中の補充量は現像液、定着液共に20ml/4ツ切以下が廃液量低減と言う意味で好ましく、更には、15ml/4ツ切が好ましい。

【0102】

50

【実施例】

以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

（現像液用固体処理剤の作成）

攪拌造粒機としてミキサー容器の最大容量が20リットルのヘンシェルミキサーFM20C/I型（三井鉱山〔株〕製）を使用し、攪拌羽根は2枚設置した。

【0103】

ミキサー容器底部に近い側の下羽根及びその上の上羽根として、それぞれA○型（一般用）、Z○型（混練用）（何れも三井鉱山〔株〕製）を設置して使用した。ヘンシェルミキサーのミキサー容器外周に設置されているジャケットに、表1，2に示した温度に温度調整した温水を循環させ、ミキサー容器内の温度を調整した。

10

【0104】

なお、造粒工程中の温度設定は表1，2に示した。

【0105】

〈現像液用固体処理剤の処方〉

▲1▼一般式（1）の化合物 1700 g（表1，2参照）

▲2▼メタ重亜硫酸ナトリウム 500 g

▲3▼1-フェニル-3-ピラゾリドン 150 g

▲4▼N-アセチル-D，Lペニシラミン 5 g

▲5▼グルタルアルデヒド亜硫酸ナトリウム 200 g

20

▲6▼糖類 250 g（表1，2参照）

▲7▼一般式（3）の化合物 28 g（表1，2参照）

〈造粒〉

▲1▼～▲7▼の処理剤原料を表1，2に示すように変化させて造粒した。はじめに▲1▼～▲6▼の処理剤原料を表1，2に示すようにミキサー容器に投入し、本発明の造粒工程を便宜上、下記のように分類した。

【0106】

工程A：攪拌混合

工程B：水添加による造粒工程

工程C：更に造粒を進めるための攪拌混合。

30

【0107】

この3つの工程に分けて、表1，2に示す条件で粉体顆粒を作成した。尚、温度変化に際して工程間の温度差がある場合、ジャケット水により設定の温度に調整してから次の工程を開始した。更に▲7▼の一般式（3）で示される化合物は、工程Cの終了後ミキサー内に投入添加し、更に30秒間攪拌混合した。

【0108】

更に、攪拌羽根の回転数は工程Aを600rpm、工程Bを1800rpm、工程Cを600rpmで行った。

【0109】

工程Bにおける水の添加は表1，2に示す工程Bの設定時間に渡ってピペットでミキサー内に滴下した。

40

【0110】

〈粉体顆粒の粒径測定〉

マイクロ形電磁振動ふるい器M-100型（筒井理化学器械〔株〕製）、及びJIS規格メッシュを用いてふるい分け法により粒度分布を測定した。振動時間は5分間で行った。

【0111】

（錠剤作成）

得られた粉体顆粒を菊水製作所（株）製のロータリー打錠機タフプレスコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たり充填量を10gにして円直径30mmの円筒形現像錠剤を作成した。

50

【0112】

〈錠剤硬度の評価〉

上記操作で得られたフレッシュな錠剤試料のそれぞれ20個を、硬度測定器（岡田精工社製TS-75NL）を用いて硬度を測定し、それらの平均値を錠剤試料の硬度とした。値が大きいほど硬度が優れることを表し、35kg以上が実用上、好ましい範囲の錠剤硬度を表す。

【0113】

〈錠剤保存硬度の評価〉

更にそれぞれの錠剤試料をポリエチレンテレフタレートにアルミ蒸着した防湿袋に20錠ずつ封入し、50℃の恒温サーモ機に保存し、30日後に取り出して上記と同様な方法で保存後の錠剤硬度を評価した。

10

【0114】

得られた結果を下記表1，2に示す。

【0115】

【表1】

試料 No.	一般式(1) 化合物	糖類	一般式(3) 化合物	工程 B に添加 する水の量 (wt%)	工程 A		工程 B		工程 C		粒径 150 μ m 以下の重量%	錠剤 硬度(kg)	保存後の 錠剤硬度 (kg)	備考
					温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)				
1	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	25	10.0	89	12	5	比較
2	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	50	1.0	25	5.0	25	10.0	83	35	39	本発明
3	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	50	5.0	25	10.0	75	43	45	本発明
4	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	50	10.0	80	50	85	本発明
5	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	3.0	25	5.0	25	10.0	81	12	5	比較
6	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	50	3.0	25	5.0	25	30.0	80	35	45	本発明
7	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	3.0	50	5.0	25	30.0	64	42	45	本発明
8	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	3.0	25	5.0	50	30.0	70	55	94	本発明
9	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	60	1.0	25	5.0	25	30.0	77	36	48	本発明
10	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	60	5.0	25	30.0	66	45	50	本発明
11	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	60	30.0	80	59	95	本発明
12	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	70	30.0	73	60	100	本発明
13	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	85	30.0	70	62	104	本発明
14	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	25	30.0	90	13	5	比較

【0116】

【表2】

試料 No.	一般式(1) 化合物	糖類	一般式(3) 化合物	工程 B に添加 する水の量 (wt%)	工程 A		工程 B		工程 C		粒径 150 μ m 以下の重量%	錠剤 硬度(kg)	保存後の 錠剤硬度 (kg)	備考
					温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)				
15	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	33	30.0	87	15	10	比較
16	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	33	60.0	84	18	11	比較
17	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	39	60.0	72	40	56	本発明
18	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	1.8	25	1.0	25	5.0	39	60.0	67	45	63	本発明
19	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	50	30.0	72	50	83	本発明
20	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	60	30.0	75	55	88	本発明
21	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	70	30.0	75	59	90	本発明
22	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	85	30.0	77	64	97	本発明
23	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	0.1	25	1.0	25	5.0	60	30.0	87	46	53	本発明
24	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	1.0	25	1.0	25	5.0	60	30.0	75	52	85	本発明
25	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	1.8	25	1.0	25	5.0	60	30.0	64	70	47	本発明
26	エリソルビン 酸ナトリウム	D-マンニット	1-ヘキサンスル ホン酸ナトリウム	3.0	25	1.0	25	5.0	60	30.0	48	82	32	本発明
27	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-オクタンスル ホン酸ナトリウム	0.5	25	1.0	25	5.0	60	30.0	77	59	103	本発明
28	エリソルビン 酸ナトリウム	D-ソルビット	1-オクタンスル ホン酸ナトリウム	1.8	25	1.0	25	5.0	60	30.0	65	65	115	本発明

【0117】

表1、2から明かなように本発明による固体処理剤試料は、フレッシュ試料、保存後の試料ともに比較試料に比べて優れた錠剤硬度を有していた。

【0118】

実施例 2

一般式(2)の化合物としてポリエチレングリコール(PEG)を表3に示すような条件

10

20

30

40

50

で、実施例 1 の現像処方に添加して同様な方法で固体処理剤を作成した。得られた試料について実施例 1 と同様な方法で評価した。なお下記方法にて錠剤溶解性を評価した。

【0119】

〈錠剤溶解性の評価〉

それぞれの錠剤試料を 6 錠ずつ取り、30℃に恒温した温水 1 リットルにマグネチックスターラーを用いて溶解させ、錠剤投入時から全ての錠剤が目視にて完全に溶解するまでの時間を比較評価した。得られた結果を表 3 に示す。

【0120】

【表 3】

試料 No.	一般式(2)の化合物(PEG)			工程Bに添加 する水の量		工程A		工程B		工程C		粒径150 μ m 以下の重量%	錠剤 硬度 (kg)	保存後の 錠剤硬度 (kg)	錠剤 溶解性 (分)	備考
	平均 分子量	添加 位置	添加量 (g)	(wt%)		温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (分)					
29	-	-	-	0.4		55	1	25	30	25	30	78	35	45	24.0	本発明
30	4000	工程A	75	0.4		55	1	25	30	25	30	62	64	105	17.9	本発明
31	4000	工程B	75	0.4		55	1	25	30	25	30	70	55	93	17.7	本発明
32	4000	工程C	75	0.4		55	1	25	30	25	30	70	57	97	17.0	本発明
33	-	-	-	0.4		25	1	55	30	25	30	73	48	53	28.0	本発明
34	4000	工程A	75	0.4		25	1	55	30	25	30	65	70	120	16.5	本発明
35	4000	工程B	75	0.4		25	1	55	30	25	30	65	82	128	16.0	本発明
36	4000	工程C	75	0.4		25	1	55	30	25	30	62	88	135	16.0	本発明
37	-	-	-	0.4		25	1	25	30	55	30	78	55	90	31.0	本発明
38	4000	工程A	75	0.4		25	1	25	30	55	30	72	72	118	14.0	本発明
39	4000	工程B	75	0.4		25	1	25	30	55	30	64	85	130	13.5	本発明
40	4000	工程C	75	0.4		25	1	25	30	55	30	62	89	140	13.2	本発明
41	4000	工程C	75	0.1		25	1	25	30	55	30	82	95	105	19.0	本発明
42	4000	工程C	75	1.0		25	1	25	30	55	30	71	92	100	13.0	本発明
43	4000	工程C	75	1.8		25	1	25	30	55	30	64	100	65	13.0	本発明
44	4000	工程C	75	3.0		25	1	25	30	55	30	41	108	34	14.5	本発明
45	6000	工程C	75	0.5		25	1	25	30	55	30	65	80	125	17.8	本発明
46	6000	工程C	75	1.0		25	1	25	30	55	30	69	85	92	17.5	本発明
47	6000	工程C	75	1.8		25	1	25	30	55	30	65	93	60	17.0	本発明
48	6000	工程C	75	3.0		25	1	25	30	55	30	38	105	33	16.0	本発明

【0121】

表3から明らかなように本発明による固体処理剤試料は、フレッシュ試料、保存後の試料ともに比較試料に比べて優れた錠剤硬度を有していた。また本発明の固体処理剤にポリエチレングリコール類を含有させることにより錠剤の溶解性が著しく向上し、溶解時のハンドリング性を改良できた。

【0122】

実施例1の現像液用固体処理剤の処方量に対し、下記の現像用薬品原料を添加し、水を加

10

20

30

40

50

えて50リットルに仕上げて現像液を作成した。

【0123】

炭酸カリウム	4300g
ジエチレントリアミン5酢酸ナトリウム	85g
3-（5-メルカプトテトラゾール-1-イル）ベンゼンスルホン酸	20g
ヨウ化カリウム	3g

10

得られた現像液を市販のローラー搬送型自動現像機SRX-201（コニカ〔株〕製）の現像槽に入れ、残りを補助タンクに入れた。一方、定着液はTC-DF1（コニカ〔株〕製）の定着液のみを使用して胸部ファントームを実写済みのX線フィルムSRG（コニカ〔株〕製）をDry to Dryで60秒の処理を行った結果、従来処理剤に遜色ない写真性能を得られた。

【0124】

又、本発明の固体処理剤に関する製造コストは、粉碎、乾燥、整粒を含まない本発明の製造方法により30%のコストダウンが達成でき、従来品と比較して大幅な低減となった。

【0125】

【発明の効果】

20

実施例で実証した如く、本発明の現像液用固体処理剤は、フレッシュ試料、保存後の試料ともに比較試料に比べて優れた錠剤硬度を有し、かつ溶解性が優れた固体処理剤とその製造方法を得られた。

フロントページの続き

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開平09-127659 (JP, A)
特開平09-114027 (JP, A)
特開平06-138586 (JP, A)
特開昭60-161733 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G03C 5/00

B01J 2/00

A61K 9/00