(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3545521号
(P3545521)
(45)発行日　平成16年7月21日(2004.7.21)　(24)登録日　平成16年4月16日(2004.4.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03C　7/407　G03C　7/407　501

請求項の数 2　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平7-299763
(22)出願日　平成7年11月17日(1995.11.17)
(65)公開番号　特開平8-227130
(43)公開日　平成8年9月3日(1996.9.3)
審査請求日　平成14年11月6日(2002.11.6)
(31)優先権主張番号　9423381:4
(32)優先日　平成6年11月19日(1994.11.19)
(33)優先権主張国　英国(GB)

(73)特許権者　590000846
イーストマン　コダック　カンパニー
アメリカ合衆国，ニューヨーク１４６５０，ロチェスター，ステイト　ストリート３４３
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】レドックス増幅剤水溶液及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
発色現像主薬及び／又は補助現像主薬、
３０％ｗ／ｗ溶液０．１～５０．０mL／Ｌに等価の濃度の過酸化水素又は過酸化水素を与える化合物並びに
過酸化水素との錯体を可逆的に形成し得るホウ酸塩錯化化合物
を１．０～１００．０ｇ／Ｌの濃度で含んでなり、
前記錯化化合物と過酸化水素との相対量が、レドックス増幅に有効な量の過酸化水素を与え且つ過酸化水素を緩衝させ、ホウ酸塩錯化化合物の過酸化水素に対するモル比が少なくとも２：１であり、それによってレドックス増幅の速度の低下を減少させる、１０．０～１３．５の範囲内のpHを有するレドックス増幅剤水溶液。
【請求項２】
請求項１に記載のレドックス増幅剤水溶液を製造する方法であって、該方法が（ｉ）前記各化合物を定義された量で水中に溶解すること又は（ii）過酸化水素を錯体の形で与え、かつホウ酸塩錯化化合物の過酸化水素に対するモル比を前記の通り調節して緩衝効果を得ることのいずれかを含んで成る製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、写真用レドックス増幅現像処理で有用な写真現像主薬／増幅剤溶液及びその製

造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

レドックス増幅現像処理は、例えば、英国特許第１，２６８，１２６号明細書、同第１，３９９，４８１号明細書、同第１，４０３，４１８号明細書及び同第１，５６０，５７２号明細書に記載されている。このような処理に於いて、カラー材料は現像されて銀画像（極く少量の銀を含有する）を作り、次いでレドックス増幅液（又は組み合わせた現像主薬／増幅剤）で処理されて色素画像を形成する。

【０００３】

現像主薬－増幅剤溶液には発色現像主薬及び触媒として作用する銀画像の存在下で発色現像主薬を酸化する酸化剤が含まれている。

酸化された発色現像主薬はカラーカプラーと反応して色素画像を形成する。形成される色素の量は処理時間又はカラーカプラーの利用度に依存し、従来の発色現像処理の場合よりも画像中の銀の量への依存は少ない。

適当な酸化剤の例には、過酸化水素を含むペルオキシ化合物及び過酸化水素を与える化合物、例えば、過酸化水素の付加化合物、コバルトヘキサミン錯体を含むコバルト（III)錯体並びに過ヨウ素酸塩が含まれる。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

過酸化水素を酸化剤として使用する場合には、増幅の速度は溶液中の過酸化水素のレベルに依存し、これは発色現像主薬、（若し存在すれば）酸化防止剤及び不均化のために時間と共に低下する。この過酸化水素の濃度低下が問題である。例えば、連続現像処理に於いては濃度を補わなくてはならないので、このことにより過酸化水素濃度の補充過剰又は補充不足のおそれがある。

【０００５】

ホウ酸塩と過酸化水素との錯体であり、溶液中で容易に解離する過ホウ酸塩は以前にレドックス増幅に記載されており、その場合これは例えば、英国特許第１，５２４，４３８号及び同第１，５４６，７３９号で過酸化水素源として使用されていた。普通、式$NaBO_3 \cdot 4H_2O$によって表わされ、メタホウ酸ナトリウム（式$NaBO_2$）と過酸化水素との錯体である過ホウ酸ナトリウムは、英国特許第１，５４６，７３９号に過酸化水素源として記載されている。用途が記載されている過ホウ酸塩は約１：１のホウ酸塩と過酸化水素との比を有し、後記の緩衝効果を与えない。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、

発色現像主薬及び／又は補助現像主薬、

３０％ｗ／ｗ溶液０．１～５０．０mL／Ｌに等価の濃度の過酸化水素又は過酸化水素を与える化合物並びに

過酸化水素との錯体を可逆的に形成し得るホウ酸塩錯化化合物

を１．０～１００．０ｇ／Ｌの濃度で含んでなり、

錯化化合物と過酸化水素との相対量が、レドックス増幅に有効な量の過酸化水素を与え且つ過酸化水素を緩衝させ、ホウ酸塩錯化化合物の過酸化水素に対するモル比が少なくとも２：１であり、それによってレドックス増幅の速度の低下を減少させる、１０．０～１３．５の範囲内のpHを有するレドックス増幅剤水溶液が提供される。

【０００７】

【発明の実施の形態】

本発明は、過酸化水素と可逆的に錯化し得るホウ酸若しくはホウ酸塩（以下、一緒にしてホウ酸塩と言う）又は他の錯化化合物を現像液に添加することによって前記問題を解決する。ホウ酸塩又は他の錯化化合物は過酸化水素と可逆的錯体を形成し、溶液中の過酸化水素が用い尽されたとき、錯体は解離して、溶液中の過酸化水素のレベルを安定化させ、そ

れによってレドックス増幅の速度の低下を減少させる傾向の緩衝効果を与える。

【０００８】

式H_3BO_3を有するホウ酸は、本発明で使用するのに特に適している。ホウ酸自体の他に、その塩及びエステル並びに以下メタホウ酸塩と言うメタホウ酸の塩及びエステル、例えば、式$NaBO_2 \cdot 4H_2O$のメタホウ酸ナトリウムを使用することができる。

また、ピロホウ酸塩としても知られている四ホウ酸塩のようなアニオンに１個より多いホウ素原子を含む錯体ホウ酸塩、例えば、ホウ砂として普通に知られている式$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$のピロ硼酸ナトリウム１０水和物も本発明で使用することができる。

【０００９】

本発明の他の面によれば、前記定義したようなレドックス増幅剤溶液は、（ｉ）化合物（複数）を定義された量で水中に溶解すること又はその代わりに（ii）過ホウ酸塩のような錯体の形で過酸化物を与え、ホウ酸塩の過酸化水素に対するモル比を調節して緩衝効果を得ることのいずれかを含む方法で製造される。

【００１０】

本発明の使用によって、レドックス増幅剤／現像主薬の熟成のためのセンシトメトリー変化は減少する。更に連続現像処理での補充過剰又は補充不足の影響は減少する。別の利点は、低容積現像処理機を通過する高濃度又は低濃度プリントの継続の影響が減少し、また不十分な攪拌によって起こされる過酸化物の全ての局部的枯渇又は蓄積のセンシトメトリーへの影響が減少することである。

【００１１】

錯化化合物がアニオンに１個のホウ素原子を含むホウ酸塩である場合には、好ましくはホウ酸塩の過酸化水素に対するモル比は少なくとも２：１、更に好ましくは少なくとも５：１であり、１０：１を越えてもよいが、好ましくは２０：１を越えない。

好ましくはレドックス増幅剤水溶液のpHは１０．５～１２．０の範囲内である。レドックス増幅剤溶液中の過酸化水素の濃度範囲は好ましくは３０％ｗ／ｗ溶液リットル当り０．５～１０．０mLに等価である。

【００１２】

過酸化水素はしばしば３０％ｗ／ｗ水溶液として供給される。しかしながら、過酸化水素の量が３０％ｗ／ｗ溶液の特定された量に於けるものと同じである限り、本発明の溶液を作るために異なった濃度の過酸化物を用いることができる。

ホウ酸塩の濃度範囲は好ましくは５．０～４０．０ｇ／Ｌである。

特にことわらない限り、過酸化水素及びホウ酸塩又は他の錯化剤の濃度についての本明細書の記載はレドックス増幅剤溶液中のこれらの物質の全量、即ち遊離のもの及び錯化されたものの両方に対してなされる。

【００１３】

所定の溶液についてレドックス増幅の速度を測定する便利な方法は、予め露光した試験片を用いて発色現像を測定する公知のセンシトメトリー法によるものであり、赤、緑及び青について色素Ｄｍａｘ値を測定することを含む。

好ましくは溶液中のホウ酸塩又は他の錯化化合物と過酸化水素との相対量は、そのセンシトメトリー値が錯化化合物を含まず過酸化水素濃度が３０％ｗ／ｗ溶液０．５～５．０mL／Ｌに等価である新しく調製した溶液のものに実質的に等しい溶液を与えるようなものである。

【００１４】

当該技術分野で公知の全ての発色現像主薬、例えば、ｐ－フェニレンジアミン発色現像主薬を本発明で使用することができる。

用語、補助現像主薬は当該技術分野で公知であり、これにはフェニドン（Phenidone)及びその誘導体、ｐ－アミノフェノール及びある種の置換ｐ－フェニレンジアミン、例えばＮ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラメチル－ｐ－フェニレンジアミンのような電子移動剤として知られている化合物が含まれる。

発色現像主薬の好ましい量は０．５～１０ｇ／Ｌ、更に好ましくは１～７．５ｇ／Ｌであ

る。
【００１５】
ある種のレドックス増幅システムは、現像される材料に付随した、例えば、レドックス増幅剤溶液ではなくて印画紙の層に固定された発色現像主薬を有しており、溶液中で補助現像主薬を使用する。本発明はレドックス増幅剤溶液中に補助現像主薬を加えることによって、前記のようなシステムで使用することができる。
この溶液にはまた他の添加剤、例えば、酸化防止剤、金属イオン封鎖剤及び緩衝剤が含まれていてもよい。
【００１６】
適当な酸化防止剤の例は、非置換のヒドロキシルアミン及び置換ヒドロキシルアミン類（例えば、Ｎ－イソプロピル－Ｎ－スルホナト－エチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン）並びに硫酸塩、塩化物又は燐酸塩のようなこれらの塩である。典型的な量は（ヒドロキシルアミン硫酸塩として）０．２５～５．５ｇ／Ｌの範囲内である。他のヒドロキシルアミン類は米国特許第４，８７６，１７４号及び同第５，３５４，６４６号に記載されている。燐酸塩緩衝剤はリン酸水素カリウム（K_2HPO_4）若しくは他の燐酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩又はこれらの混合物であってよい。
【００１７】
本発明の溶液は、ホウ酸塩を水に溶解し、そして過酸化水素溶液及びその他の成分を添加することによって製造することができる。また、過酸化水素及びホウ酸塩を錯体の形で、例えば、過ホウ酸ナトリウムのような過ホウ酸塩として水に添加することができる。前記のように、レドックス増幅で使用するために以前に記載された過ホウ酸ナトリウムには、過酸化水素及びメタホウ酸ナトリウムが１：１のモル比で含まれている。本発明により緩衝効果を有する溶液を得るために、好ましくは少なくとも２：１のモル比を作るためにもっと多くのホウ酸塩を添加することが必要である。
本発明による溶液の製造に於いて、化合物は任意の順序で添加してもよい。
【００１８】
レドックス増幅の方法は露光した写真材料を前記定義したような溶液を使用するレドックス増幅に付すことからなる。
写真材料を、レドックス増幅の前に先ず過酸化物を含有しない現像液での現像工程に付すことができる。また、一緒にした現像主薬／増幅剤溶液を使用して現像及び増幅を単一工程で一緒にすることができる。
【００１９】
本発明のレドックス増幅剤溶液によって現像処理されるカラー写真材料は任意の種類のものであってもよいが、好ましくは少量のハロゲン化銀を含有するものである。好ましい全ハロゲン化銀被覆量は（銀として）６～３００mg／m^2、好ましくは１０～２００mg／m^2、特に１０～１００mg／m^2の範囲内である。
【００２０】
この材料は、Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hants PO10 7DQ, 英国により刊行されたリサーチディスクロージャー（Research Disclosure,）１９７８年１２月、Item １７６４３に記載されている、乳剤、増感剤、カプラー、支持体、層、添加剤等からなっていてよい。
【００２１】
好ましい態様に於いて、現像処理する写真材料は樹脂被覆紙支持体からなり、乳剤層は８０％より多い、好ましくは９０％より多い塩化銀からなり、更に好ましくは実質的に純粋の塩化銀からなっている。
写真要素は単色材料又は多色材料であってもよい。多色材料にはスペクトルの三原色領域の夫々に感光性の色素画像形成ユニットが含まれている。各ユニットはスペクトルの所定の領域に感光性である単一の乳剤層又は複数の乳剤層からなっていてよい。画像形成性ユニットの層を含む材料の層は、当該技術分野で公知の種々の順序で配置できる。
【００２２】

典型的な多色写真材料は、それに付随して少なくとも１種のイエロー色素形成性カプラーを有する少なくとも１個の青感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成性ユニット及び夫々それに付随して少なくとも１種のマゼンタ又はシアン色素形成性カプラーを有する少なくとも１個の緑又は赤感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ及びシアン色素画像形成性ユニットを有する支持体からなる。この材料には、フィルター層のような追加の層が含まれていてもよい。

【００２３】

【実施例】

本発明を下記の例によって示す。例１及び３は比較目的のために含める。

以下の例に於いては、下記の処理サイクルを使用した。

現像：表Ｉ及びVIに記載した現像主薬／増幅剤の詳細及び時間

停止：メタ重亜硫酸ナトリウムの溶液（１５ｇ／Ｌ）で３０秒間

漂白－定着：エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム（１．５６Ｍ）７５mL／Ｌ、チオ硫酸アンモニウム（５８％）８０mL／Ｌ及び無水亜硫酸ナトリウム７．５ｇ／Ｌを含有するpH６．２の溶液中で４５秒間

洗浄：水で９０秒間、そして最後に温風中で乾燥。

【００２４】

例１

最初の現像主薬に続いて表Ｉに示す組成物の現像主薬／増幅剤からなるレドックス分離現像主薬システムを、補充することなく熟成させた。

【００２５】

【表１】

表Ｉ

金属イオン封鎖剤１	０．９ｇ／Ｌ	０．６ｇ／Ｌ
金属イオン封鎖剤２	３．０mL／Ｌ	２．０mL／Ｌ
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	３０ｇ／Ｌ	２０ｇ／Ｌ
ＫＢｒ	１mg／Ｌ	１mg／Ｌ
ＫＣｌ	１．０ｇ／Ｌ	０．７ｇ／Ｌ
成分３	０．４５ｇ／Ｌ	０．３ｇ／Ｌ
成分４	３．０mL／Ｌ	２．０mL／Ｌ
成分５	５．５ｇ／Ｌ	１．５ｇ／Ｌ
pH	１１．７	１１．２
H_2O_2（３０％）	無し	１．３mL／Ｌ
時間	１５秒	４５秒
温度	３２℃	３２℃

【００２６】

金属イオン封鎖剤１は１－ヒドロキシエチリデン－１，１－ジホスホン酸の６０％溶液である。

金属イオン封鎖剤２はジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩の４１％溶液である。

成分３はカテコールジスルホン酸塩である。
成分４は酸化防止剤として使用したジエチルヒドロキシルアミンの８５％溶液である。
成分５は発色現像主薬として使用した４－Ｎ－エチル－Ｎ－（β－メタンスルホンアミドエチル）－ｏ－トルイジンセスキ硫酸塩である。
センシトメトリー応答は、前露光した低銀対照試験片を所定の時間溶液で処理し、色素Ｄｍａｘ値を測定することにより時間間隔で測定した。時間及びＤｍａｘ値を表IIに示す。
【００２７】
【表２】

表II

時間と共のＤｍａｘ（１００倍）（ホウ酸無し）

時間（時）	R	G	B
0	２６７	２６７	２３１
１．８３	２７０	２７０	２３１
３．５	２６８	２６８	２３０
５．０	２４８	２５８	２３１
６．４２	２２０	２４０	２２９
２３	７６	９８	９９

【００２８】
表IIから、赤、緑及び青Ｄｍａｘ値が時間と共に低下することがわかる。
別の実験で、ホウ酸３０ｇ／Ｌを添加してpHを１１．２に調節した以外は同じ現像主薬／増幅剤溶液を調製した。現像主薬／増幅剤として使用したとき、ホウ酸を含まない新しく調製した溶液と比較してより多くの還元された色素画像が形成されたことが分かった。このことは、過酸化水素がホウ酸と錯化したときこれは遊離せず酸化剤として作用しないことを示している。
例１で記録した実験は比較目的のためにのみ含ませる。
【００２９】
例２
ホウ酸３０ｇ／Ｌを含有する表Ｉに示す組成の４種の溶液を調製し、各溶液に異なった量の過酸化水素を添加し、センシトメトリー応答を測定した。
過酸化水素の量及びＤｍａｘ値を表III に示す。
【００３０】
【表３】

表 III

Ｄｍａｘ及び過酸化物レベル

過酸化物レベル（mL／Ｌ）	Ｄｍａｘ（１００倍）		
	R	G	B
１．３	１２５	１６４	１９８
２．７	１６４	２１７	２３８
４．０	２０６	２４５	２３５
５．０	２３５	２６０	２３８

【００３１】
過酸化水素のレベルを増加させると次第にセンシトメトリー応答が回復すること及びホウ酸の不存在下で過酸化物のレベルが元のレベルの約４倍であると、即ち、１．３mL／Ｌに対して５．０mL／Ｌであると、センシトメトリー応答が殆ど完全に回復することがわかる。このことは、過酸化水素の一部のみが遊離して酸化剤として作用し、過酸化物の大部分はホウ酸と錯化されることを示している。過酸化水素５．０mL／Ｌを含有する溶液の放置安定性を測定し、その結果を表IVに示す。
【００３２】
【表４】

表IV

時間と共のＤｍａｘ（１００倍）、ホウ酸有り、過酸化物５mL／Ｌ

時間（時）	R	G	B
0	２３５	２６０	２３８
２．５	２３７	２６１	２３９
３．５	２３４	２５８	２３６
５．０	２３２	２５７	２３８
６．４２	２３０	２５６	２３９
２３	１８９	２２６	２２０

【００３３】
これらの結果は、溶液の活性の低下が、ホウ酸を含まず、過酸化水素がわずか１．３mL／Ｌである表IIの溶液と比較して大きく減少することを示している。
【００３４】
例３
表Ｉに詳述したような組成の、即ちホウ酸を含有しない現像主薬溶液を調製し、過酸化水素を５mL／Ｌの濃度まで添加した。Ｄｍａｘ値を時間間隔で測定することによって放置安定性を測定し、その結果を表Ｖに示す。

【００３５】
【表５】

表Ｖ

時間と共のＤｍａｘ（１００倍）、ホウ酸無し

時間（時）	R	G	B
0	２７５	２７３	１９８
２．５	２７３	２７３	１９５
３．５	２７３	２７１	１９５
５．０	２６７	２６５	１９１
６．４２	２４２	２３９	１９０
２３	８１	９６	１０１

【００３６】
これらの結果は、放置安定性が表IVに記載したもの（ホウ酸を含む以外は同じ溶液についてのもの）よりも劣っていることを示している。
それで、改良された安定性は、ホウ酸及び増加させた過酸化物の組合せに起因するものであり、増加させた過酸化物のみには起因しない。
【００３７】
例４
この例に於いては、現像主薬及び続いて現像主薬／増幅剤を使用した前記の例とは違って、単一の現像主薬／増幅剤（ＳＤＡ）溶液からなるレドックス現像処理でホウ酸を使用する。現像主薬／増幅剤の組成を下記の表VIに示す。
【００３８】
【表６】

表VI

	ＳＤＡ１	ＳＤＡ２	ＳＤＡ３
金属イオン封鎖剤１	０．６ｇ／Ｌ	０．６ｇ／Ｌ	０．６ｇ／Ｌ
金属イオン封鎖剤２	２．０mL／Ｌ	２．０mL／Ｌ	２．０mL／Ｌ
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	２０．０ｇ／Ｌ	２０．０ｇ／Ｌ	２０．０ｇ／Ｌ
ＫＢｒ	１．０mg／Ｌ	１．０mg／Ｌ	１．０mg／Ｌ
ＫＣｌ	０．７ｇ／Ｌ	０．７ｇ／Ｌ	０．７ｇ／Ｌ
成分３	０．３ｇ／Ｌ	０．３ｇ／Ｌ	０．３ｇ／Ｌ
成分４	２．０ｇ／Ｌ	２．０ｇ／Ｌ	２．０ｇ／Ｌ
成分５	３．５ｇ／Ｌ	３．５ｇ／Ｌ	３．５ｇ／Ｌ
ホウ酸	０	１５ｇ／Ｌ	３０．０ｇ／Ｌ
pH	１１．５	１１．５	１１．５
H_2O_2	１．５mL／Ｌ	２．５mL／Ｌ	２．５mL／Ｌ
時間	４５秒	４５秒	４５秒
温度	３２℃	３２℃	３２℃

【００３９】
成分３、４及び５は表Ｉで前記定義した通りである。
ＳＤＡ１は対照現像主薬／増幅剤であり、他の現像主薬／増幅剤溶液は本発明を示すために作った。三色多層のセンシトメトリー応答を時間の経過と共にモニターし、現像主薬／増幅剤溶液の熟成の関数としてＤｍａｘについての結果を表VII に示す。２４時間後に、追加の過酸化水素（３０％）１．５mL／Ｌを各現像主薬／増幅剤に添加し、更に６時間モニタリングを続けた。
【００４０】
【表７】

表 VII

Ｄｍａｘ　１００倍

	ＳＤＡ１			ＳＤＡ２			ＳＤＡ３		
時間（時）	R	G	B	R	G	B	R	G	B
0	269	265	199	254	264	249	181	217	224
1	270	267	197	254	265	251	179	218	225
3	269	266	200	245	259	242	174	213	220
5	268	266	215	233	252	239	169	210	221
6	259	263	221	237	256	246	168	208	221
24	073	097	102	140	172	197	144	181	199
過酸化物添加	268	261	157	259	263	221	221	248	230
25	241	238	141	251	259	216	212	242	222
27	132	142	114	220	241	203	208	240	226
29	084	104	102	179	208	181	194	229	220
30	078	098	097	166	192	175	195	228	224

【００４１】

このデータから、ホウ酸を含有する溶液が、２４時間後に本質的に増幅を有しない対照現像主薬／増幅剤（ＳＤＡ１）よりも良くＤｍａｘ値を維持することがわかる。全ての現像主薬／増幅剤溶液に過酸化水素（３０％）１．５mL／Ｌを添加して２日後に、ＳＤＡ２及びＳＤＡ３は同様に更に効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 ペーター ジェフリー ツイスト
イギリス国, バッキンガムシャー エイチピー１６ ９エヌイー, ミッセンデン, リー コモン ベリンガー ロード, “ウッドサイド”（番地なし）
(72)発明者 クリストファー ジョン ウィンスコム
イギリス国, ミドルセックス エイチエー５ ２ビーユー, ピンナー, レーズンズ ヒル ２９

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 特開昭６３－００５３４０（ＪＰ, Ａ）
特開昭５３－０２３６３３（ＪＰ, Ａ）
特開昭５４－１６１３３５（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
G03C 7/407 501