(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3545514号
(P3545514)
(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 3　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平7-256403
(22)出願日　平成7年10月3日(1995.10.3)
(65)公開番号　特開平8-179486
(43)公開日　平成8年7月12日(1996.7.12)
審査請求日　平成14年9月4日(2002.9.4)
(31)優先権主張番号　9419978:3
(32)優先日　平成6年10月4日(1994.10.4)
(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】写真処理溶液

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
レドックス増幅酸化剤又はレドックス増幅酸化剤を与える化合物を含む写真材料を処理する写真処理溶液であって、その溶液に溶解された、写真材料中に拡散して写真材料のセンシトメトリー特性に影響を及ぼすことができないようにする分枝又は非分枝の炭素数８～２０の長鎖アルキル基を含む疎水性炭化水素基と、銀又はステンレススチールに吸着する基とを有する化合物（但し、この化合物は炭素原子の合計が８～２０個の１より多いアルキル基を含んでいてもよく、また全部で１４～２７個の炭素原子を有するアルキルアリール基を含んでいてもよい）を含んでなり、かつ当該化合物が前記処理溶液に溶解しないときには、ノニオン界面活性剤で可溶化させた写真処理溶液。
【請求項２】
前記銀に吸着する基が、長鎖アルキル基の炭素数が７～２０の第一級、第二級又は第三級長鎖アルキルアミンである請求項１に記載の写真処理溶液。
【請求項３】
ハロゲン化銀写真要素を請求項１又は２に記載の写真処理溶液と接触させることからなるハロゲン化銀写真要素の現像処理方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、写真処理溶液に関し、更に詳しくは過酸化水素を含む写真処理溶液及び写真処

理方法におけるその使用に関する。
【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、同第１，３９９，４８１号、同第１，４０３，４１８号及び同第１，５６０，５７２号に記載されている。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（少量のみの銀を含有するであろう）を作り、次いでレドックス増幅溶液（又は一緒にした現像主薬－増幅剤）で処理されて色素画像を形成する。
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。増幅剤溶液には、若し発色現像主薬に依存して生成するその色素画像がなかったならば前の現像液浴から移ってくる酸化剤が含まれている。
【０００３】
酸化された発色現像主薬はカラーカプラーと反応して画像色素を形成する。形成される色素の量は、従来の発色現像方法の場合のように処理時間又はカラーカプラーの利用度に依存し、画像中の銀の量にはあまり依存しない。
増幅剤及び現像主薬／増幅剤溶液の安定性は良好ではなく、同じ程度までではないが、漂白液の安定性は問題を生ずるおそれがある。
増幅剤及び現像主薬／増幅剤溶液を安定化する多数の方法が当該技術分野で提案されてきた。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明者等は、補充した増幅液、現像主薬／増幅剤又は漂白浴の安定性が現像処理が進行するとき（又は溶液をシーズニングするとき）に劣化することを見出した。この不安定性は明らかにタンク及び配管又は機械の他の金属部分に沈着する銀によって起こされることを見出した。本発明はこの問題を解決することを追求する。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明に従えば、レドックス増幅酸化剤又はレドックス増幅酸化剤を与える化合物を含む写真材料を処理する写真処理溶液であって、その溶液に溶解された、写真材料中に拡散して写真材料のセンシトメトリー特性に影響を及ぼすことができないようにする分枝又は非分枝の炭素数８～２０の長鎖アルキル基を含むが疎水性炭化水素基と、銀又はステンレススチールに吸着する基とを有する化合物（但し、この化合物は炭素原子の合計が８～２０個の１より多いアルキル基を含んでいてもよく、また全部で１４～２７個の炭素原子を有するアルキルアリール基を含んでいてもよい）を含んでなり、かつ当該化合物が前記処理溶液に溶解しないときには、ノニオン界面活性剤で可溶化させた写真処理溶液が提供される。本発明は、また、ハロゲン化銀写真要素を上記の処理溶液と接触させることを含んでなるハロゲン化銀写真要素の処理方法を提供する。
【０００６】
【発明の実施の形態】
本発明の写真処理溶液は現像主薬／増幅剤、増幅剤又は漂白剤溶液とすることができる。レドックス増幅酸化剤は過硫酸塩、過ヨウ素酸塩、コバルト（III)化合物又は好ましくは過酸化水素もしくはこれらの何れかを与える化合物であってよい。
【０００７】
疎水性炭化水素基は好ましくは、分枝していても分枝していなくてもよく、炭素数８～２０、好ましくは炭素数１０～１８、更に好ましくは炭素数１０～１６のアルキル基であってよい長鎖アルキル基からなる。また、この化合物はそれらの炭素原子の合計が８～２０個である１より多いアルキル基又は全部で１４～２７個の炭素原子を有するアルキルアリール基からなっていてよい。
疎水性炭化水素基の主な目的は、この化合物が、それがセンシトメトリー特性に影響を及

ぼし得る写真材料中に拡散することができず、銀及びその他の金属表面を疎水性にすることにあると思っている。

【０００８】

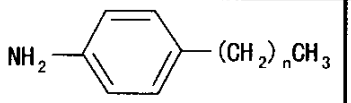
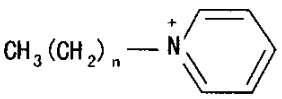
銀に吸着する化合物は好ましくは、長鎖アルキル基が炭素数７～２０である、第一級、第二級又は第三級長鎖アルキルアミン、長鎖アルキル第四級アンモニウム塩、長鎖アルキル複素環アンモニウム塩、長鎖アルキルアミノカルボン酸、長鎖アルキルアミノスルホン酸、長鎖アルキルジアミン、長鎖アルキル分枝アルキルジアミン、長鎖アルキルチオール、長鎖アルキルチオカルボン酸、長鎖アルキルチオスルホン酸、長鎖アルキル置換窒素含有複素環又はメルカプト複素環化合物、例えば、長鎖アルキル置換ベンゾトリアゾール、１－フェニル－５－メルカプトテトラゾール及び５－ニトロインダゾールである。

このような化合物の例を下記の表に示す。

【０００９】

【表１】

表１

化合物	一般式	n
アルキルアミン	$NH_2\ (CH_2)_n\ CH_3$	7－17
アルキルアリールアミン		7－11
第二級及び第三級アルキルアミン	$NR_1R_2\ (CH_2)_n\ CH_3$	7－17
アルキル第四級塩	$RNH_2^+\ (CH_2)_n\ CH_3$	7－17
アルキル複素環第四級塩		7－15
アルキルアミノカルボン酸	$NH_2\ (CH_2)_n\ COOH$	7－20
アルキルアミノスルホン酸	$NH_2\ (CH_2)_n\ SO_3H$	7－20
アルキルジアミン	$NH_2\ (CH_2)_n\ NH_2$	8－20
分枝アルキルジアミン	$NH_2CH(NH_2)-(CH_2)_n\ CH_3$	6－20
アルキルチオール	$SH-(CH_2)_n\ CH_3$	7－17
アルキルチオカルボン酸	$SH-(CH_2)_n\ COOH$	7－20
アルキルチオスルホン酸	$SH-(CH_2)_n\ SO_3H$	7－20

【００１０】

銀に吸着する複素環化合物の別の例は、オキサゾール、チアゾール、ジアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、オキサチアゾール、チアトリアゾール、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イソインダゾール、セレノテトラゾール、メルカプトベンゾチアゾール、セレノベンゾチアゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、セレノベンゾオキサゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、セレノベンゾイミダゾール、ベンゾジアゾール、メルカプトオキサゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトチアゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトオキサジアゾール、メルカプトジアゾール、メルカプトオキサチアゾール、テルロテトラゾール又はベンゾイソジアゾールである。

【００１１】

このような化合物の具体例は、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミ

ン、ドデシルアンモニウムアセテート、テトラデシルアンモニウムヒドロクロリド、テトラデシルベンゾトリアゾール、１－（４－ドデシルフェニル）－３－メルカプトテトラゾール及びテトラデシル－５－ニトロインダゾール又はこれらの混合物である。
銀沈着を失活させるために必要な化合物の量は少量であり、例えば、０．０１～５ｇ／Ｌ、好ましくは０．０５～１ｇ／Ｌ、更に好ましくは０．１～０．５ｇ／Ｌである。
【００１２】
この化合物が処理溶液に容易に溶解しないとき、溶液にノニオン界面活性剤を含有させることもできる。適当なノニオン界面活性剤の例は、ポリオキシエチレン長鎖エステル、アルコール及びアミンであり、ポリオキシエチレン基の数は３～３０個である。この目的のために表２に記載の化合物を使用することができる。好ましくは、この界面活性剤は炭素数８～２０のアルキル基を有するポリオキシエチレンエステルである。
【００１３】
【表２】

表２

界面活性剤の名称	説　　明
TWEEN ™80	ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート
TWEEN ™20	ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート
TRITON™X-100	イソオクチルフェノキシポリエトキシエタノール
DOWFAX™9N10	ノニルフェノールエトキシレート
DOWFAX™9N５	ノニルフェノールエトキシレート
SYNPERONIC™OP8	オクチルフェノールエトキシレート
ETHOMEEN™S25	ポリオキシエチレンオレイルアミン
ETHOMEEN™T25	ポリオキシエチレン牛脂アミン

【００１４】
このノニオン界面活性剤は０．０１～１０ｇ／Ｌの量で、好ましくは疎水性炭化水素基を有する化合物を可溶化させるために必要な量で使用することができる。
好ましい発色現像主薬は、４－アミノ－３－メチル－Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリンヒドロクロリド、４－アミノ－３－メチル－Ｎ－エチル－Ｎ－β－（メタンスルホンアミド）－エチルアニリンスルフェート水和物、４－アミノ－３－メチル－Ｎ－エチル－Ｎ－β－ヒドロキシエチルアニリンスルフェート、４－アミノ－３－β－（メタンスルホンアミド）エチル－Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリンヒドロクロリド及び４－アミノ－Ｎ－エチル－Ｎ－（２－メトキシエチル）－ｍ－トルイジンジ－ｐ－トルエンスルホネートである。
【００１５】
過酸化物含有漂白液は本発明者等のヨーロッパ特許公開第０　５４０　６１９号、同第０　５６９　５７６号及び同第０　５０６　９０９号に記載されている。
適当な過酸化物酸化剤の例は、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である。
【００１６】
現像主薬／増幅剤溶液に含まれていてもよいその他の成分には、塩基（例えば、水酸化カ

リウム又は水酸化ナトリウム）、pH緩衝剤（例えば、炭酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩又は燐酸塩）、酸化防止剤（例えば、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硫酸ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン及び置換アルキルヒドロキシルアミン）及び金属キレート化化合物（例えば、１－ヒドロキシエチリデン－１，１′－ジホスホン酸、カテコールジスルホネート及びジエチルトリアミン－五酢酸）が含まれる。例えばKenneth Mason Publications, Emsworth, Hants,英国によって刊行されたResearch Disclosure Item 308119, 1989 年12月に記載されているもののような他の成分が存在していてもよい。

【００１７】

本発明の特別の応用は、塩化銀カラー印画紙、例えば、少なくとも８５モル％の塩化銀からなる印画紙、特に５～７００mg／m^2 の全銀レベル、画像増幅適用のために１０～１２０mg／m^2 、特に１５～６０mg／m^2 のレベルを有するこのような印画紙の現像処理にある。

【００１８】

このようなカラー材料は単色要素又は多色要素であってよい。多色要素にはスペクトルの三原色領域の夫々に感光性である色素画像形成性ユニットが含まれている。各ユニットは所定のスペクトル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要素の層は当該技術分野で公知のように種々の順序で配置することができる。別のフォーマットに於いて、スペクトルの三原色領域の夫々に感光性である乳剤を単一の区分け層（segmented layer)として配置することができる。

【００１９】

典型的な多色写真要素は、それに付随して少なくとも１種のシアン色素形成性カプラーを有する少なくとも１個の赤感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるシアン色素画像形成性ユニット、それに付随して少なくとも１種のマゼンタ色素形成性カプラーを有する少なくとも１個の緑感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成性ユニット及び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を有する支持体からなっている。この要素にはフィルター層、中間層、オーバーコート層、下塗層等のような追加の層が含まれていてもよい。

【００２０】

本発明の溶液は従来の大規模又はミニラボ処理環境で使用することができるが、本発明の処理溶液は好ましくは、１分間当たり０．１～１０タンク体積の速度でタンクに再循環されている処理溶液が入っているタンクに処理する材料を通過させることによって行われる処理方法で使用される。

【００２１】

好ましい再循環速度は０．５～８タンク体積／分、特に１～５タンク体積／分、更に特に２～４タンク体積／分である。

補充を伴う又は伴わない再循環は連続的に又は間欠的に行われる。一つの作業方法に於いて、処理が進行している間は両方が連続的に行われるが、機械が遊んでいるときは全く行われないか又は間欠的に行われる。補充は、補充液の必要量を処理タンクの内側又は外側で再循環流れの中に入れることによって行うことができる。

【００２２】

比較的小体積のタンクを使用することが有利である。それで本発明の好ましい態様に於いて、タンク体積のその中に入れることができる材料の最大面積（即ち、材料の最大行路長さ×幅）に対する比は、１１dm^3 ／m^2 より小さく、好ましくは３dm^3 ／m^2 より小さい。

【００２３】

現像処理タンクの形状及び寸法は好ましくは、それが必要な結果を得ながら最小量の処理溶液を保持するようなものである。タンクは好ましくは固定された側壁を有し、材料が駆動ローラによってそれに沿って進行するようなものである。好ましくは写真材料は１１mm

より小さい、好ましくは５mmより小さい、特に約２mmの溶液深さを通過する。タンクの形状は重要ではないが、浅いトレイの形状であるか又は好ましくはU字形である。タンクの寸法は、タンクの幅が通過する材料の幅と同じであるか又はほんの少し広いように選択することが好ましい。

【００２４】

処理溝及び再循環系内の処理溶液の全体積は、先行技術の処理機に比較して相対的に少ない。特に、特定のモジュール用の全処理系中の処理溶液の全量は、処理溝内の全体積が系内の処理溶液の全体積の少なくとも４０％であるようなものである。好ましくは、処理溝の体積は系内の処理溶液の全体積の少なくとも約５０％である。

現像処理溝内への開口又はノズルを通過する現像処理溶液の有効な流れを与えるために、現像処理溶液を現像処理溝に供給するノズル／開口は下記の関係式：

【００２５】

０．６≦Ｆ／Ａ≦２３

【００２６】

（式中、Ｆはリットル／分でのノズルを通過する溶液の流速であり、
Ａは平方センチメートルで与えられるノズルの断面積である）
に従う形状を有することが望ましい。

【００２７】

上記の関係式に従ったノズルを設けることによって、感光性材料に対する処理溶液の適当な排出が保証される。このような小体積薄型タンクシステムは下記の刊行物、即ち、ＵＳ　５，２９４，９５６、ＥＰ　５５９，０２７、ＵＳ　５，１７９，４０４、ＥＰ　５５９，０２５、ＵＳ　５，２７０，７６２、ＥＰ　５５９，０２６、ＷＯ　９２／１０７９０、ＷＯ　９２／１７８１９、ＷＯ　９３／０４４０４、ＷＯ　９２／１７３７０、ＷＯ　９１／１９２２６、ＷＯ　９１／１２５６７、ＷＯ　９２／０７３０２、ＷＯ　９３／００６１２、ＷＯ　９２／０７３０１、ＷＯ　９２／０９９３２に詳細に記載されている。

【００２８】

本発明の乳剤及び要素に使用する適当な材料の以下の記載に於いては、Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire 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（ResearchDisclosure) 1989 年12月、Item 308119 （以下、用語「リサーチディスクロージャー」によって同定する）を参照する。以下参照するセクションはリサーチディスクロージャーのセクションである。

【００２９】

本発明の要素で使用されるハロゲン化銀乳剤はネガ型又はポジ型の何れであってもよい。適当な乳剤及びその製造並びに化学増感及び分光増感の方法は、セクションＩ～IVに記載されている。カラー材料及び現像変成剤はセクションＶ及びXXI に記載されている。ベヒクルはセクションIXに記載されており、増白剤、カブリ防止剤、安定剤、光吸収及び散乱剤、硬膜剤、塗布助剤、可塑剤、滑剤及び艶消し剤のような種々の添加剤は、例えば、セクションＶ、VI、VIII、Ｘ、XI、XII 及びXVI に記載されている。製造方法はセクションXIV 及びXVに記載されており、その他の層及び支持体はセクションXIII及びXVIIに、現像処理方法及び現像処理剤はセクションXIX 及びXXに、露光代替物はセクションXVIII にそれぞれ記載されている。

【００３０】

【実施例】

本発明のよりよい理解のために、下記の例を含める。

例１

この例に於いて、幾つかの物質をレドックス現像主薬／増幅剤溶液（Ｄｅｖ／Ａｍｐ）の銀触媒作用分解のための抑制剤として試験した。使用した基本的Ｄｅｖ／Ａｍｐを表３に示す。

【００３１】

【表３】

表３

基本現像主薬／増幅剤

１－ヒドロキシエチリデン－１，１′－ジホスホン酸（６０％溶液）	０．６ｇ／Ｌ
ジエチルトリアミン－五酢酸五ナトリウム塩（４０％溶液）	２．０mL／Ｌ
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	４０ｇ／Ｌ
ＫＢｒ	１．０mg／Ｌ
ＫＣｌ	０．５ｇ／Ｌ
カテコール－３，５－ジスルホネート	０．３ｇ／Ｌ
硫酸ヒドロキシルアミン	１．０ｇ／Ｌ
ＫＯＨ（５０％）	１０．０mL／Ｌ
４－Ｎ－エチル－Ｎ－（β－メタンスルホンアミドエチル）－ｏ－トルイジンセスキスルフェート（ＣＤ３）	４．５ｇ／Ｌ
H_2O_2（３０％）	２．０mL／Ｌ
pH	１１．４
温度	３２℃
時間	４５秒

【００３２】
全てのＤｅｖ／Ａｍｐが急速分解を起こすためにそれに添加されたコロイド状銀７．３mg／Ｌ及び触媒作用を抑制するために設計された幾つかの物質も有する以外は、表３に示すような基本組成物で９種のＤｅｖ／Ａｍｐを作った。コロイド状銀は銀４．４３％及びゼラチン７．８％を含有する分散液から希釈した。これは普通ケリー・リー・銀（Carey Lea Silver）又はＣＬＳと呼ばれている。Ｄｅｖ／Ａｍｐの組成を表４に示す。

【００３３】
【表４】

表４

現像主薬／増幅剤組成

Ｄｅｖ／Ａｍｐ 番号	
1	表IIIの組成物＋銀7.3mg ／Ｌ
2	Dev ／Amp 1 ＋ARQUAD™MC-50 0.4ｇ／Ｌ
3	Dev ／Amp 2 ＋TWEEN™80 0.4ｇ／Ｌ
4	Dev ／Amp 1 ＋ARQUAD™16-50 0.4ｇ／Ｌ＋TWEEN™80 0.4ｇ／Ｌ
5	Dev ／Amp 1 ＋ARQUAD™S-50 0.4ｇ／Ｌ＋TWEEN™80 0.4ｇ／Ｌ
6	Dev ／Amp 1 ＋TWEEN™80 0.4ｇ／Ｌ
7	Dev ／Amp 1 ＋VERSA™TL-73 0.4ｇ／Ｌ
8	Dev ／Amp 1 ＋ARMAC™12D 0.4ｇ／Ｌ＋TWEEN™80 0.4ｇ／Ｌ

【００３４】
ＡＲＱＵＡＤ™物質は３個のメチル基と、ＭＣ－５０について主にC_{12}であり、１６－５０について主にC_{16}であり、Ｓ－５０について主にC_{18}である長鎖アルキル基とを有する第四級アミン塩酸塩である。ＡＲＭＡＣ™１２Ｄは９７％ドデシルアミンアセテートであり、ＴＷＥＥＮ™８０はポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートである。
【００３５】
全ての場合に於いて、銀は最後の成分として添加し、Ｄｅｖ／Ａｍｐの色の変化を時間の経過と共にモニターした。最初の薄い乃至明るい色から暗い乃至黒色への色の暗色化は、発色現像主薬（ＣＤ３）の酸化の程度の増加を示すことが先の実験から知られている。上記９種の現像主薬／増幅剤について観察した結果を表５に示す。
【００３６】
【表５】

表５

Ｄｅｖ／Ａｍｐ酸化

銀添加後の時間 Ｄｅｖ／Ａｍｐ	１０分	３０分	２時間	２４時間
1	暗い	……→		黒
2	薄い	薄い	明るい	明るい
3	薄い	薄い	明るい	明るい
4	薄い	明るい	暗い	暗い
5	薄い	明るい	暗い	暗い
6	暗い	黒 ……	→	
7	暗い	黒 ……	→	
8	薄い	薄い	薄い	明るい

【００３７】

明らかにＤｅｖ／Ａｍｐ８が最良であり、Ｄｅｖ／Ａｍｐ２及び３がその次である。

例２

この例に於いて、約２㎜離れたタンク壁の間に溶液を有する小体積薄型タンク現像処理機のＤｅｖ／Ａｍｐタンク内の銀沈着物の触媒活性へのドデシルアミンの効果を示す。Ｄｅｖ／Ａｍｐタンクを塩酸で及び水による数回の洗浄できれいにした。Ｄｅｖ／Ａｍｐタンクに表３に示すＤｅｖ／Ａｍｐを入れ、種々の時間でサンプルを採取し、硫酸ヒドロキシルアミン（ＨＡＳ）、過酸化水素及びＣＤ３レベルを分析することによって化学損失速度を測定した。開始操作の後現像処理機に表３に示すような新しいＤｅｖ／Ａｍｐを入れ、印画紙を６回タンク回転（tank turnovers）（ＴＴＯｓ）して現像処理し、これによって操作１が構成された。Ｄｅｖ／Ａｍｐを取り出し、表３に示したような新しいＤｅｖ／Ａｍｐを添加し、化学損失速度を前記のようにして測定した。操作２及び操作３について一連の操作を繰り返した。操作３の後で化学損失速度を測定するために使用したＤｅｖ／Ａｍｐを棄て、表３に示すものであるがドデシルアミン（アルドリッチ（Aldrich)９８％）を０．１ｇ／Ｌ及びＴＷＥＥＮ™８０を０．２ｇ／Ｌ含有する新しいＤｅｖ／Ａｍｐを添加した。ドデシルアミンは等モル量の酢酸に溶解し、Ｄｅｖ／Ａｍｐに添加する前にＴＷＥＥＮ™８０と混合した。操作３までの印画紙現像処理の間に化学損失速度に於ける漸増があることが表４からわかる。化合物ドデシルアミン及びＴＷＥＥＮ™８０を含有させることにより、印画紙現像処理の触媒効果が完全に除かれ、開始操作と殆ど同じ化学損失速度が得られる。

【００３８】

【表６】

表６

現像処理機に於ける化学損失速度

	ＨＡＳ（ｇ／Ｌ／時）	H_2O_2（mL／Ｌ／時）	ＣＤ３（ｇ／Ｌ／時）
開　始	0.0247	0.027	0.01
操作１の後	0.0611	0.0575	0.016
操作２の後	0.125	0.207	0.021
操作３の後	0.202	0.418	0.034
操作３の後プラスドデシルアミン及びTWEEN™80	0.0216	0.0222	＜0.01

【００３９】

例３

この例に於いて、レドックスＤｅｖ／Ａｍｐの銀触媒作用分解へのドデシルアミンの効果を試験する。表３に示すものをベースとして４種のＤｅｖ／Ａｍｐを調製した。これらは下記の通りである。

Ｄｅｖ／Ａｍｐ１０：表３のものと同じ。これは対照Ｄｅｖ／Ａｍｐである。

Ｄｅｖ／Ａｍｐ１１：Ｄｅｖ／Ａｍｐ１０と同じであるが、ＴＷＥＥＮ™８０を０．２ｇ／Ｌ及びドデシルアミンを０．１ｇ／Ｌ含む。

【００４０】

Ｄｅｖ／Ａｍｐ１２：Ｄｅｖ／Ａｍｐ１１と同じであるが、ドデシルアミンをＤｅｖ／Ａｍｐに添加する前に先ず氷酢酸に溶解した。これはＤｅｖ／Ａｍｐに対して氷酢酸０．０３ｇ／Ｌを添加する。

Ｄｅｖ／Ａｍｐ１３はＤｅｖ／Ａｍｐ１２と同じであったが、ＴＷＥＥＮ™８０（１ｇ／Ｌ）のレベルを５倍にし、ドデシルアミン（０．５ｇ／Ｌ）及び酢酸（０．１５ｇ／Ｌ）のレベルを５倍にした。

【００４１】

これらのＤｅｖ／Ａｍｐの夫々に、ケリー・リー・銀（ＣＬＳ）として知られているコロイド状銀０．７３㎎／Ｌを、分解を促進するために添加した。これらのＤｅｖ／Ａｍｐの色を時間の経過と共にモニターし、Ｄｅｖ／Ａｍｐ１０（対照）が１０分間で、特に４時間後に顕著に暗色化したことが明らかであった。他の３種のＤｅｖ／Ａｍｐ１１、１２及び１３はこの時間に亘って薄い淡黄色のままであった。

【００４２】

実験的低銀カラー印画紙多層、全銀塗布量１１８㎎／m^2（１１．０㎎／平方フィート）のセンシトメトリー片を、中性、シアン、マゼンタ及びイエロー画像形成を可能にする組み込みフィルターを有する階段ウエッジタブレットに露光し、表７の時間に亘ってＤｅｖ／Ａｍｐ１０～１３で現像処理した。使用した完全現像処理サイクルは下記の通りであった。

現像	４５秒
停止	３０秒
漂白－定着	４５秒
洗浄	１２０秒
乾燥	

ここで、停止はメタ重亜硫酸ナトリウム１５ｇ／Ｌであり、漂白－定着はＲＡ４漂白－定

着であった。
これらの片のＤｍａｘを表７に時間の関数として示す。
【００４３】
【表７】

表７

時間の関数としてのＤｍａｘ

Ｄｍａｘ（Ｎ）×１００

Dev／Amp 番　号	10			11			12			13		
時　間 （時）	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B
0	251	266	268	262	272	275	258	266	266	245	264	268
0.5	263	267	268	263	271	274	261	272	274	248	266	269
4	235	237	239	252	261	263	255	265	267	244	260	262
20	112	126	145	253	264	261	249	255	251	244	262	259
92	68	82	94	259	266	256	255	262	241	240	256	251
125	-	-	-	247	254	240	259	262	245	229	248	242
172	-	-	-	252	257	239	262	262	243	232	249	244

【００４４】
これらのデータから、コロイド状銀の触媒作用活性がドデシルアミンを含有させることによって阻止されることが明らかである。Ｄｅｖ／Ａｍｐ１２でドデシルアミンを溶解するために使用した酢酸の存在は、酢酸を含有させなかったＤｅｖ／Ａｍｐ１１と比較することによって示されるように、著しい効果を有することは明らかではない。Ｄｅｖ／Ａｍｐ１３中のドデシルアミン及びＴＷＥＥＮ™８０のより高いレベルは一貫してより低い赤Ｄｍａｘになることが明らかである。
【００４５】
例４
この例に於いては、３種のＤｅｖ／Ａｍｐを、銀触媒作用分解に対する潜在安定剤の存在下でどのような銀も添加することなくそれらの放置安定性及び初期センシトメトリーについて比較する。Ｄｅｖ／Ａｍｐ組成を表８に示す。
【００４６】
【表８】

表８

現像主薬／増幅剤組成

Dev/Amp 番号			
14	表３に示すものと同じ対照		
15	14＋ARMAC™12D	0.2g／L＋TWEEN™80	0.2g／L
16	14＋ARQUAD™16－50	0.2g／L＋TWEEN™80	0.2g／L

【００４７】
放置試験の結果を表９に示す。
【００４８】
【表９】

表９

時間の関数としてのDmax（×100）

Dev/Amp 番号	14			15			16		
時間（日）	R	G	B	R	G	B	R	G	B
0	253	266	270	245	262	265	235	262	267
3	257	365	261	244	261	258	-	-	-
4	264	266	261	254	265	261	-	-	-
5	267	268	253	256	266	250	-	-	-
7	273	268	241	262	263	241	-	-	-
10	269	263	227	259	256	234	-	-	-

【００４９】
ＡＲＭＡＣ™１２Ｄは多分Ｄｍａｘの小さい損失を起こすことがわかる。ＡＲＭＡＣ™１２Ｄを含有するＤｅｖ／Ａｍｐは明らかに対照に最も類似したものである。ＡＲＱＵＡＤ™１６－５０は活性の初期低下を起こすが、Ｄｅｖ／Ａｍｐ（１６）は３日後には本質的に不活性であった。
【００５０】
例５：レドックス増幅剤溶液
これは本発明の例であり、増幅剤３及び４（本発明）を増幅剤１及び２（比較例）と比較する。
下記の組成から４種の溶液を作った。
【００５１】
【表１０】

表10

溶　液　組　成

成　　分	溶　液　番　号			
	1	2	3	4
1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸（60%溶液）	0.6g/L	0.6g/L	0.6g/L	0.6g/L
ジエチルトリアミン五酢酸五ナトリウム（40%溶液）	2.0mL/L	2.0mL/L	2.0mL/L	2.0mL/L
$K_2HPO_4.3H_2O$	40g/L	40g/L	40g/L	40g/L
KBr	1mg/L	1mg/L	1mg/L	1mg/L
KCl	0.3g/L	0.3g/L	0.3g/L	0.3g/L
pH	11.4	11.4	11.4	11.4
ドデシルアミン	−	−	0.1g/L	0.1g/L
TWEEN™80	−	−	0.4g/L	0.4g/L
H_2O_2(30%)	2.0mL/L	2.0mL/L	2.0mL/L	2.0mL/L
ケリー・リー(carey Lea)・銀	−	7.3mg/L	7.3mg/L	−

【００５２】

過酸化水素のレベルを時間の経過と共にモニターし、その結果を表１１に示す。溶液熟成０での開始値は、実際にはコロイド状銀を添加し、次いでサンプルを採取し、そしてそれを過酸化水素について分析するために要した時間である３分間ほど経過している。

【００５３】

【表１１】

表11

過酸化水素分析

溶液熟成	過酸化水素レベル（mL／L．30%）			
	1	2	3	4
0	2.09	1.73	1.84	1.90
1時間	1.97	0.36	1.83	1.94
2時間	2.01	0.20	1.72	1.93
4.3時間	1.94	0.10	1.73	1.96
6時間	1.96	0	1.74	1.91
7時間	1.97	0	1.73	1.90
70時間	1.91	0	1.58	1.84
6日間	1.85	0	1.56	1.80
11日間	1.88	0	1.42	1.75

【００５４】
溶液１は添加したコロイド状銀を全く含まない対照であり、１１日間で約１０％の損失を示している。溶液２は対照と同じものであるがコロイド状銀（ケリー・リー・銀）７．３mg／Ｌを含み、これは約４．５時間後に完全に分解した。溶液３は、触媒抑制剤であるドデシルアミンを含有する以外は溶液２と同じものである。溶液３は１１日間で約３０％の過酸化物（開始時は２．０mL／Ｌと推定される）の損失を有し、溶液２よりも非常に一層安定であることがわかる。このことはドデシルアミンがコロイド状銀を非常に実質的に失活させることを示している。溶液４はこれにドデシルアミンが含まれること以外は溶液１と同じものであり（溶液１及び４の両方には銀は含まれていない）、対照溶液１よりも安定性が僅かに低い。
この例は、ドデシルアミンが過酸化水素を含有する（しかし発色現像主薬を含有しない）増幅剤溶液を触媒作用分解に対して安定化することを示している。
【００５５】
【発明の効果】
銀に吸着されたとき該化合物は銀の触媒効果を抑制すると信じられる。
ＲＸ増幅剤又は現像主薬／増幅剤は、そうしないと銀沈着が生じる連続処理機で使用することができ、銀沈着の不存在下に於けるようになお安定である。
特に、長鎖アミンは０．１ｇ／Ｌで又はこのレベルの５倍でも物質に対して非常に小さいセンシトメトリー効果を有している。
【００５６】
非常にありそうな触媒剤は銀金属又はステンレススチールである。このような物質は一般的にタンク及び配管の内側に存在しそうであり、処理溶液に露出される金属部分に集中するであろう。
本発明で使用される物質は、金属の存在下で分解する傾向を有する銀漂白剤として使用される過酸化物溶液を安定化するために使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　ピーター　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，グレート　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）

審査官　伊藤　裕美

(56)参考文献　特開昭５８－０１８６２９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０１３３３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３４６６４７（ＪＰ，Ａ）

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