

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-240433

(P2004-240433A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03C 7/42</b>	G03C 7/42	2H016
<b>G03C 1/015</b>	G03C 1/015	2H023
<b>G03C 1/035</b>	G03C 1/035	B
<b>G03C 5/26</b>	G03C 5/26	510

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2004-30866 (P2004-30866)	(71) 出願人	590000846
(22) 出願日	平成16年2月6日(2004.2.6)		イーストマン コダック カンパニー
(31) 優先権主張番号	10/361173		アメリカ合衆国, ニューヨーク14650
(32) 優先日	平成15年2月7日(2003.2.7)		, ロチェスター, ステイト ストリート3
(33) 優先権主張国	米国 (US)		43
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラー写真画像を提供する方法および写真キット

## (57) 【要約】

【課題】 種々の補充条件下ですぐに使用可能な漂白定着組成物を用いて、カラー写真ペーパーを迅速処理方法を提供する。

【解決手段】 発色現像済みカラー写真ペーパーを処理チャンバー中で、pHが3.5から8であり、以下の成分：

少なくとも0.02モル/lの第二鉄-リガンド写真漂白剤、

少なくとも0.1モル/lの写真定着剤、ならびに

以下の構造I、II、III、IVa、IVbおよびVの1つまたは複数により表される少なくとも0.01ミリモル/lの硫黄含有化合物：

【化1】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カラー写真画像を提供する方法であって、発色現像済みカラー写真ペーパーを処理チャンパー中で、pHが3.5から8であり、以下の成分：

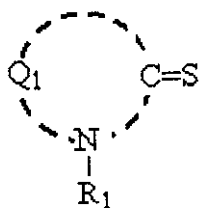
少なくとも0.02モル/lの第二鉄-リガンド写真漂白剤、

少なくとも0.1モル/lの写真定着剤、ならびに

以下の構造I、II、III、IVa、IVbおよびVの1つまたは複数により表される少なくとも0.01ミリモル/lの硫黄含有化合物：

## 【化 1】

10

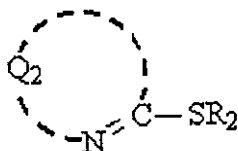


(I)

20

(上式において、 $Q_1$ は窒素含有複素環を完成するのに必要な原子団を表し、 $R_1$ は水素あるいはアルキル、シクロアルキル、アリール、複素環またはアミノ基を表す)、

## 【化 2】

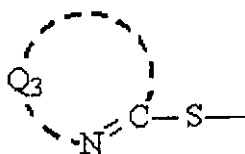


(II)

30

(上式において、 $Q_2$ は窒素含有複素環を完成するのに必要な原子団を表し、 $R_2$ は水素、アルカリ金属原子、次式

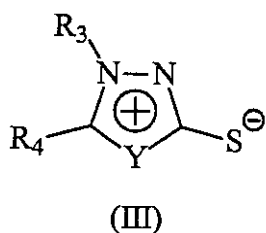
## 【化 3】



40

の基(ここで $Q_3$ は $Q_2$ と同様に定義される)、またはアルキル基を表す)、

## 【化 4】

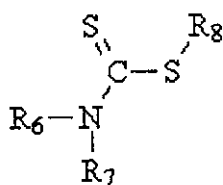


10

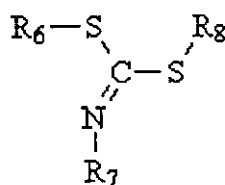
(上式において、 $R_3$ および $R_4$ は独立にアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールまたは複素環基であり、 $R_4$ は水素でもよく、 $Y$ は $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R_5)-$ であり、ここで $R_5$ はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基であり、あるいは、 $R_3$ と $R_4$ または $R_4$ と $R_5$ が一緒になって独立に複素環を形成してもよい)、

## 【化 5】

20



(IVa)

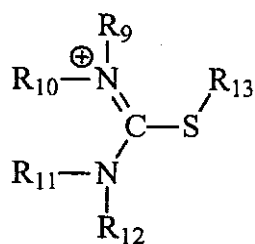


(IVb)

30

(上式において、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は独立に水素、アルカリ金属イオンあるいはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表す)、および

## 【化 6】



(V)

40

(上式において、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ は独立に、水素、アルカリ金属イオンあるいはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表し、 $R_{13}$ はアル

50

キル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表す)

を含んでなる写真漂白定着組成物と接触させる工程を含んでなり、

前記漂白定着組成物が、少なくとも  $5.4 \text{ ml/m}^2$  の割合で漂白定着補充液を処理チャンパーに送ることにより提供され、

前記漂白定着補充液が、別々の溶液 A および B の混合により提供され、溶液 A が少なくとも  $0.5 \text{ mol/l}$  の前記写真定着剤を含んでなり、溶液 B が少なくとも  $0.1 \text{ mol/l}$  の前記第二鉄 - リガンド写真漂白剤を含んでなり、溶液 A と B のいずれかまたは両方が少なくとも  $0.05 \text{ mmol/l}$  の前記硫黄含有化合物を含んでなり、溶液 A が、 $4:1$  から  $0.5:1$  (A : B) の体積比で溶液 B と混合されており、

10

前記接触が 60 秒未満で実施される方法。

【請求項 2】

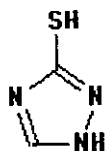
前記硫黄含有化合物が、構造 I、II、III、IV a または IV b のいずれかにより表され、 $\text{pH } 6.2$  の水溶液において正味で中性または正の電荷を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

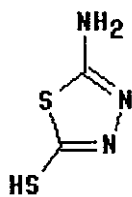
前記硫黄含有化合物が、以下の化合物 (I) から (XIV) の 1 つまたは複数である請求項 1 記載の方法：

【化 7】

20



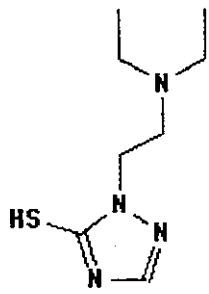
(I),



(II),

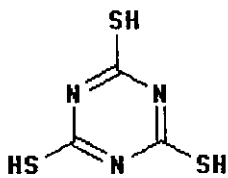
30

【化 8】



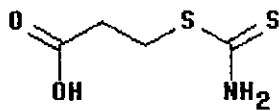
(III),

10



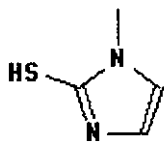
(IV),

20

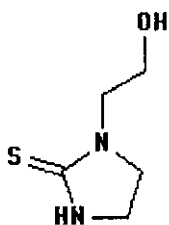


(V),

30



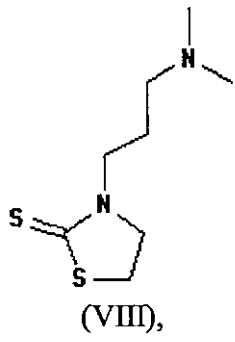
(VI),



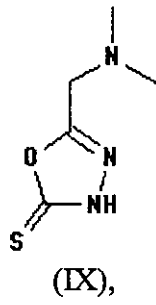
(VII),

40

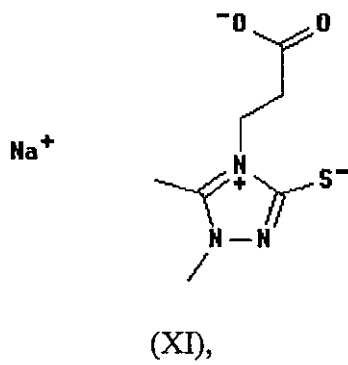
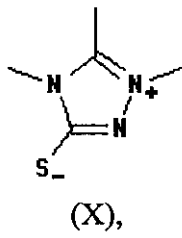
【化 9】



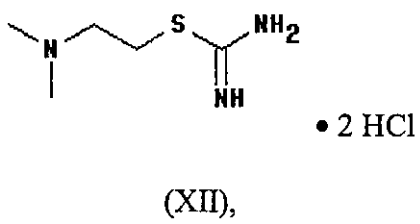
10



20

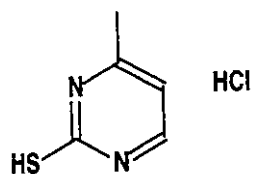


30

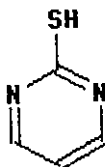


40

【化 1 0】



(XIII), および



(XIV).

10

【請求項 4】

前記カラー写真ペーパーが、乳剤中の全ハロゲン化銀に対して少なくとも 0.3 モル% のヨウ化銀、ポリアルキレンオキシド化合物またはメルカプトテトラゾールを含むハロゲン化銀乳剤を含んでなる請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 5】

前記接触が 1.8 から 3.5 秒の間で実施される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

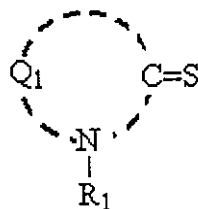
a) 少なくとも 0.5 モル/l の写真定着剤を含んでなる溶液 A および

b) 少なくとも 0.1 モル/l の第二鉄 - リガンド写真漂白剤を含んでなる溶液 B を含んでなる写真処理キットであって、

溶液 A および B のいずれかまたは両方が、以下の構造 I、II、III、IV a、IV b および V の 1 つまたは複数により表される少なくとも 0.05 ミリモル/l の硫黄含有化合物を含んでなる写真処理キット：

30

【化 1 1】

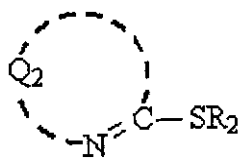


(I)

40

(上式において、 $Q_1$  は窒素含有複素環を完成するのに必要な原子団を表し、 $R_1$  は水素あるいはアルキル、シクロアルキル、アリール、複素環またはアミノ基を表す)、

【化 1 2】

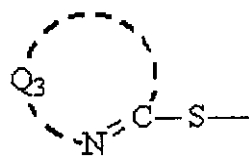


(II)

10

(上式において、 $Q_2$ は窒素含有複素環を完成するのに必要な原子団を表し、 $R_2$ は水素、アルカリ金属原子、次式

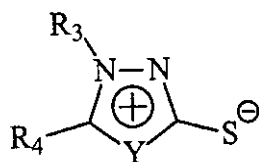
【化 1 3】



20

の基(ここで $Q_3$ は $Q_2$ と同様に定義される)、またはアルキル基を表す)、

【化 1 4】



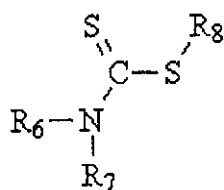
(III)

30

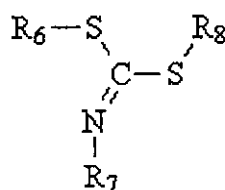
(上式において、 $R_3$ および $R_4$ は独立にアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールまたは複素環基であり、 $R_4$ は水素でもよく、 $Y$ は $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R_5)-$ であり、ここで $R_5$ はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基であり、あるいは、 $R_3$ と $R_4$ または $R_4$ と $R_5$ が一緒になって独立に複素環を形成してもよい)、

40

## 【化 1 5】



(IVa)

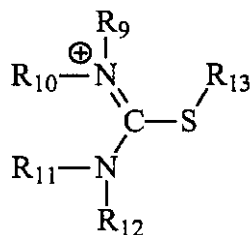


(IVb)

10

(上式において、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は独立に水素、アルカリ金属イオンあるいはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表す)、および

## 【化 1 6】



(V)

20

(上式において、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ は独立に、水素、アルカリ金属イオンあるいはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表し、 $R_{13}$ はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表す)。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一般的に写真術に関する。より詳細には、本発明は、2種の別々な溶液すなわちパートから提供されている漂白定着組成物を用いてカラー写真ペーパーを迅速処理する方法に関する。本発明は、これらの溶液を含む写真キットにも関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

カラーハロゲン化銀写真の基本的な画像形成プロセスは、ハロゲン化銀カラー写真記録材料の化学線(光など)への暴露および前記材料の湿式化学処理による有用な画像の発現を含んでなる。この湿式処理の基本的な工程は、ハロゲン化銀を銀に還元し、材料の露光領域に色素画像を作り出す発色現象を含む。

## 【0003】

有用なカラー画像を得るには、発色現象の後に写真要素から全ての銀を除去することが通常必要である。これは、「脱銀」として知られることもある。一般的に銀の除去は、漂白剤を用いる「漂白」工程として知られる工程中で金属銀を酸化し、「定着」工程として

50

知られる工程中で銀「溶媒」すなわち定着剤により酸化された銀および未現像のハロゲン化銀を溶解することにより実施される。

【0004】

ある写真要素、特にカラー写真ペーパーの処理では、漂白操作と定着操作を合わせて、1つまたは複数の処理工程で実施可能な1つの「漂白定着」操作とすることが普通となってきた。通常、漂白定着は、例えば米国特許第4,033,771号(Bortonら)に記載のとおり、写真漂白剤および写真定着剤の両方を含む組成物を用いて実施される。

【0005】

米国特許第5,055,382号(Longら)において指摘されているとおり、写真材料が漂白定着工程で処理される場合、漂白定着組成物は、一般的に、2つ以上の「パート」から処方されており、各「パート」すなわち溶液は、通常、処理反応に必要な写真化学薬品の1種または複数(しかし全てではない)を含んでいる。例えば、「パート」の1つが通常従来型の第二鉄漂白剤を含んでおり、他の「パート」が通常チオ硫酸塩定着剤(複数可)および亜硫酸塩保存剤を含んでいる。これらの「パート」が一緒になり写真処理「キット」になっている場合もある。化学薬品の全てが1つの濃縮物溶液に処方されている場合、成分間の望ましくない化学相互作用が避けられないので貯蔵安定性は短くなるか、あるいは全くない。例えば、第二鉄漂白剤、亜硫酸塩保存剤およびチオ硫酸塩定着剤は本質的に反応性であり、溶液の有効性および貯蔵安定性を低下させる。したがって、最も普通に見られる漂白定着溶液は、「2パート」から提供されており、各パートは少なくとも1種の必須の反応性成分を含んでいる。

【0006】

市販の漂白定着組成物のほとんどは処理済みの写真材料から銀を十分に除去するが、処理条件、処理組成物および処理される材料の組合せによっては銀の除去が不十分となり、特にカラー写真ペーパーにおいてそのようになる。この問題は、カラー写真ペーパーの「迅速」処理、例えば漂白定着時間が35秒未満である迅速処理の間にいっそう顕著になることがある。さらに、この問題は、特定のカラー写真ペーパーが迅速処理される場合、例えばヨウ化銀、フェニルメルカプトテトラゾールまたはブロックコポリマーを写真乳剤中に含むカラーペーパーが迅速処理される場合に、より目立ってくる。

【0007】

【特許文献1】米国特許第2,432,864号明細書

【特許文献2】米国特許第4,912,026号明細書

【特許文献3】米国特許第4,933,264号明細書

【特許文献4】米国特許第5,021,326号明細書

【特許文献5】米国特許第5,491,052号明細書

【特許文献6】米国特許第5,543,281号明細書

【特許文献7】米国特許第5,773,202号明細書

【特許文献8】米国特許第5,976,772号明細書

【特許文献9】米国特許第6,001,545号明細書

【特許文献10】米国特許第6,245,496号明細書

【特許文献11】米国特許第6,291,151号明細書

【特許文献12】特開平9-160197号公報

【特許文献13】特開2000-284427号公報

【特許文献14】特開2000-310839号公報

【特許文献15】ドイツ国特許公開第10013614号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

一般的に公知である成分を含み、種々の補充条件下ですぐに使用可能な漂白定着組成物を用いて、種々のカラー写真ペーパーを迅速処理する能力が当業界内で求められている。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

## 【0009】

本発明は、カラー写真画像を提供する方法であって、発色現像済みカラー写真ペーパーを処理チャンパー中で、pHが3.5から8であり、以下の成分：

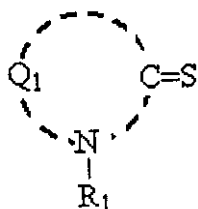
少なくとも0.02モル/lの第二鉄-リガンド写真漂白剤、

少なくとも0.1モル/lの写真定着剤、ならびに

以下の構造I、II、III、IVa、IVbおよびVの1つまたは複数により表される少なくとも0.01ミリモル/lの硫黄含有化合物：

## 【0010】

## 【化1】



(I)

10

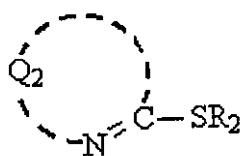
20

## 【0011】

(上式において、 $Q_1$ は窒素含有複素環を完成するのに必要な原子団を表し、 $R_1$ は水素あるいはアルキル、シクロアルキル、アリアル、複素環またはアミノ基を表す)、

## 【0012】

## 【化2】



(II)

30

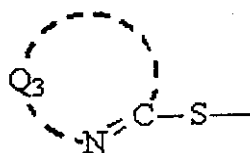
## 【0013】

(上式において、 $Q_2$ は窒素含有複素環を完成するのに必要な原子団を表し、 $R_2$ は水素、アルカリ金属原子、次式

40

## 【0014】

【化3】



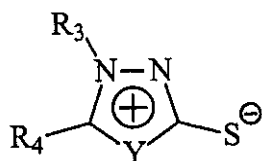
10

【0015】

の基（ここで  $Q_3$  は  $Q_2$  と同様に定義される）、またはアルキル基を表す）、

【0016】

【化4】



(III)

20

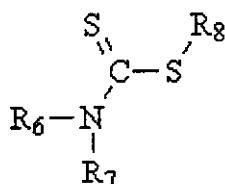
【0017】

（上式において、 $R_3$  および  $R_4$  は独立にアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリールまたは複素環基であり、 $R_4$  は水素でもよく、 $Y$  は  $-O-$ 、 $-S-$  または  $-N(R_5)-$  であり、ここで  $R_5$  はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基であり、あるいは、 $R_3$  と  $R_4$  または  $R_4$  と  $R_5$  が一緒になって独立に複素環を形成してもよい）、

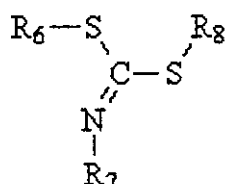
30

【0018】

【化5】



(IVa)



(IVb)

40

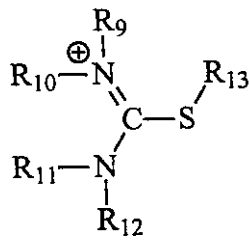
【0019】

（上式において、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は独立に水素、アルカリ金属イオンあるいはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表す）、および

50

【 0 0 2 0 】

【 化 6 】



(V)

10

【 0 0 2 1 】

(上式において、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ は独立に、水素、アルカリ金属イオンあるいはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表し、 $R_{13}$ はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、アリール、複素環、アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表す)

20

を含んでなる写真漂白定着組成物と接触させる工程を含んでなり、

前記漂白定着組成物が、少なくとも $5.4 \text{ ml/m}^2$ の割合で漂白定着補充液を処理チャンパーに送ることにより提供され、

前記漂白定着補充液が、別々の溶液AおよびBの混合により提供され、溶液Aが少なくとも $0.5 \text{ mol/l}$ の前記写真定着剤を含んでなり、溶液Bが少なくとも $0.1 \text{ mol/l}$ の前記第二鉄-リガンド写真漂白剤を含んでなり、溶液AとBのいずれかまたは両方が少なくとも $0.05 \text{ mmol/l}$ の前記硫黄含有化合物を含んでなり、溶液Aが、 $4:1$ から $0.5:1$ の体積比で溶液Bと混合されており、

30

前記接触が $60$ 秒未満実施される方法を提供する。

【 0 0 2 2 】

本発明は、カラー写真画像を提供する方法であって、発色現像済みカラー写真ペーパーを処理チャンパー中で、 $\text{pH}$ が $3.5$ から $8$ であり、以下の成分：

少なくとも $0.02 \text{ mol/l}$ の第二鉄-リガンド写真漂白剤、

少なくとも $0.1 \text{ mol/l}$ の写真定着剤、ならびに

上記で定義した構造I、II、III、IVa、IVbおよびVの1つまたは複数により表される少なくとも $0.01 \text{ mmol/l}$ の硫黄含有化合物、

を含んでなる写真漂白定着組成物と接触させる工程を含んでなり、

前記漂白定着組成物が、溶液AおよびBを処理チャンパーに送ることにより提供され、溶液Aが少なくとも $0.5 \text{ mol/l}$ の前記写真定着剤を含んでなり、溶液Bが少なくとも $0.1 \text{ mol/l}$ の前記第二鉄-リガンド写真漂白剤を含んでなり、溶液AとBのいずれかまたは両方が少なくとも $0.05 \text{ mmol/l}$ の上記で定義された硫黄含有化合物を含んでなり、溶液AとBが、 $4:1$ から $0.5:1$  ( $A:B$ )の体積比で処理チャンパーに送られ、

40

前記接触が $60$ 秒未満で実施される方法も提供する。

【 0 0 2 3 】

本発明は、カラー写真画像を提供する方法であって、

A) 像様露光されたカラー写真ペーパーを、発色現像組成物を用いて発色現像する工程、および

B) 前記カラー写真ペーパーを、処理チャンパー中で、 $\text{pH}$ が $3.5$ から $8$ であり、以下

50

の成分：

少なくとも 0.02 モル / l の第二鉄 - リガンド写真漂白剤、

少なくとも 0.1 モル / l の写真定着剤、ならびに

上記で定義した構造 I、II、III、IV a、IV b および V の 1 つまたは複数により表される少なくとも 0.01 ミリモル / l の硫黄含有化合物、

を含んでなる写真漂白定着組成物で漂白 / 定着する工程を含んでなる方法であって

前記漂白定着組成物が、少なくとも 5.4 ml / m<sup>2</sup> の割合で漂白定着補充液を処理チャンパーに送ることにより提供され、

前記漂白定着補充液が、別々の 2 種の溶液 A および B の混合により提供され、溶液 A が少なくとも 0.5 モル / l の前記写真定着剤を含んでなり、溶液 B が少なくとも 0.1 モル / l の前記第二鉄 - リガンド写真漂白剤を含んでなり、溶液 A と B のいずれかまたは両方が少なくとも 0.05 ミリモル / l の前記硫黄含有化合物を含んでなり、溶液 A が、4 : 1 から 0.5 : 1 (A : B) の体積比で溶液 B と混合されており、そして随意選択的に前記漂白定着補充液が、溶液 A に対して 1 : 20 (A : 水) の体積比で水と混合されており、

前記漂白定着が 60 秒未満で実施される方法も提供する。

【0024】

好ましい実施形態において、本発明は、カラー写真画像を提供する方法であって、

A) 像様露光されたカラー写真ペーパーを、発色現像組成物を用いて発色現像する工程であって、前記カラー写真ペーパーが、乳剤中の全ハロゲン化銀に対して少なくとも 0.3 モル % のヨウ化銀、ポリアルキレンオキシド化合物またはメルカプトテトラゾールを含むハロゲン化銀乳剤を含んでなっており、

B) 前記発色現像済みの前記カラー写真ペーパーを、処理チャンパー中で、pH が 5.5 から 7.5 であり、以下の成分：

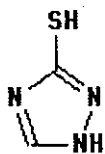
第二鉄 - リガンド写真漂白剤として、0.05 から 0.3 モル / l の、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンニコハク酸または 1,3 - プロピレンジアミン四酢酸の鉄錯体、

0.2 から 2 モル / l のチオ硫酸塩写真定着剤、および

0.04 から 1 ミリモル / l の、以下の化合物 (I) から (XIV) の 1 つまたは複数

【0025】

【化 7】



(I),

【0026】

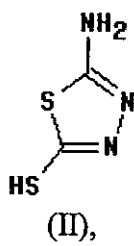
10

20

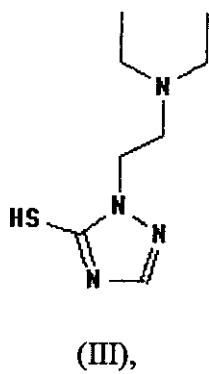
30

40

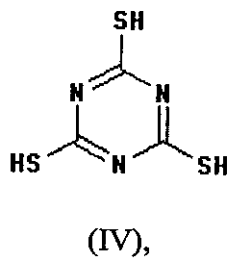
【化 8】



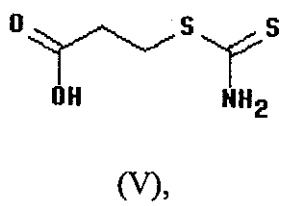
10



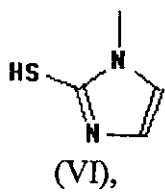
20



30

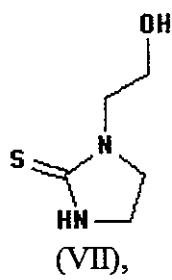


40

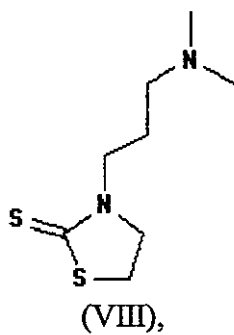


【 0 0 2 7 】

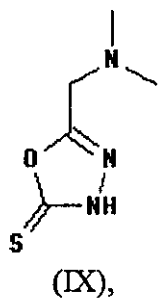
【化 9】



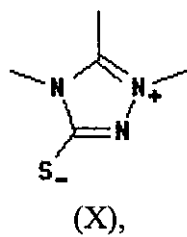
10



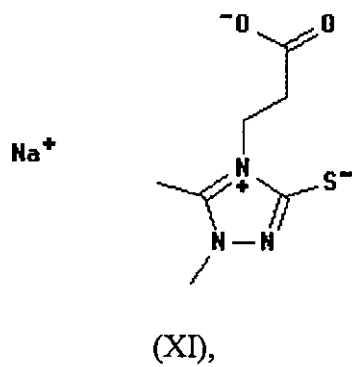
20



30

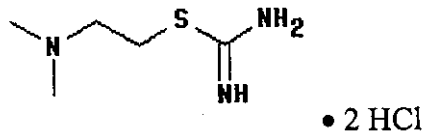


40

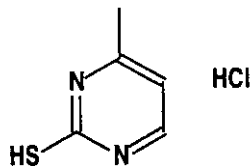


【 0 0 2 8 】

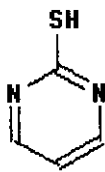
## 【化 1 0】



(XII),



(XIII), および



(XIV),

10

20

## 【0029】

を含んでなる写真漂白定着組成物で漂白定着する工程であって、

前記漂白定着組成物が、少なくとも  $5.4 \text{ ml/m}^2$  の割合で漂白定着補充液を処理チャンパーに送ることにより提供され、

前記写真漂白定着補充液が、第二鉄 - リガンド写真漂白剤として、 $0.05$  から  $1.2$  モル / l の、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンニコハク酸または 1,3 - プロピレンジアミン四酢酸の鉄錯体、 $0.2$  から  $4$  モル / l のチオ硫酸塩写真定着剤および  $0.04$  から  $4$  ミリモル / l の化合物 (I) から (XIV) の 1 つまたは複数を含んでなり、

前記写真漂白定着補充液が、別々の溶液 A および B の混合により提供され、溶液 A が  $1$  から  $5$  モル / l のチオ硫酸塩写真定着剤を含んでなり、溶液 B が  $0.05$  から  $2$  モル / l の第二鉄 - リガンド写真漂白剤を含んでなり、溶液 A と B のいずれかまたは両方が  $0.2$  から  $5$  ミリモル / l の上記で定義された化合物 (I) から (XIV) の 1 つまたは複数を含んでなり、溶液 A が、 $1:1$  から  $3:1$  (A : B) の体積比で溶液 B と混合され、随意選択的に溶液 A に対して  $1:10$  までの体積比で水と混合されており、

前記漂白定着が  $18$  から  $35$  秒の間で実施される工程、および

C) 前記カラー写真ペーパーを、安定化またはすすぎ溶液と接触させる工程を含んでなる方法を提供する。

## 【0030】

本発明は、本発明の写真処理キットであって、

a) 少なくとも  $0.5$  モル / l の写真定着剤を含んでなる溶液 A、および

b) 少なくとも  $0.05$  モル / l の第二鉄 - リガンド写真漂白剤を含んでなる溶液 B を含んでなるキットであって、

溶液 A と B のいずれかまたは両方が、上記で定義された構造 I、II、III、IV a、IV b および V の 1 つまたは複数により表される硫黄含有化合物を少なくとも  $0.05$

50

ミリモル / l 含んでなるキットをさらに提供する。

【発明の効果】

【0031】

本発明の方法は、迅速な銀の除去手段を提供し、種々のカラー写真ペーパー、特に、(全ハロゲン化銀に対して)少なくとも0.3モル%のヨウ化銀、ポリアルキレンオキシド化合物またはメルカプトテトラゾールを含むハロゲン化銀乳剤などの特定の特徴を有するカラーペーパーをそのように迅速に写真処理する手段を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

これらの利点は、漂白定着組成物中に、構造I、II、III、IVa、IVbまたはVにより表される硫黄含有化合物を使用することにより得られる。この化合物は、漂白定着に必要な化学薬品を全て含んでいる2パート処理キットの溶液の一方または両溶液中に供給できる。

【0033】

1つまたは複数の漂白定着工程を利用して、本発明の実施において写真漂白定着が実施される。これらの工程の少なくとも1つは、本願に記載の写真漂白定着組成物を用いて実施される。

【0034】

これらの漂白定着組成物の第1必須成分は、リガンドが通常ポリカルボン酸である鉄(III)-リガンド錯体である写真漂白剤を1種または複数含む。好ましいポリカルボン酸リガンドには、アミノポリカルボン酸およびポリアミノポリカルボン酸キレートリガンドがある。

【0035】

特に有用なキレートリガンドには、エチレンジアミン四酢酸をはじめとする従来型ポリアミノポリカルボン酸ならびにリサーチディスクロージャー(Research Disclosure)発行38957、592~639ページ(1996年9月)、米国特許第5,334,491号(Fosterら)、米国特許第5,582,958号(Buchananら)および米国特許第5,753,423号(Buongiornoら)に記載されている他のリガンドがある。リサーチディスクロージャーは、イギリス国、ハンブシャーPO10 7DQ、エムスワース、12ノースストリート、ダッドリーハウスのKenneth Mason Publications, Ltd.の出版物である。この参考文献を、以下で「リサーチディスクロージャー」と呼ぶ。当業界に公知であるキレートリガンドは数百あり、最も普通のもは、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、1,3-プロピレンジアミン四酢酸(PDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、シクロヘキサレンジアミン四酢酸(CDTA)、N-(2-カルボキシフェニル)エチレンジアミン-N,N',N''-三酢酸およびヒドロキシエチル-エチレンジアミン三酢酸(HEDTA)である。最も好ましいリガンドには、EDTA、EDDS(以下で定義する)、MIDA(以下で定義する)およびPDTAがある。

【0036】

生分解性キレートリガンドも、廃棄された写真処理溶液の環境に対する影響を最小にするために有用である。

【0037】

特に有用な生分解性キレートリガンドの1つは、エチレンジアミンニコハク酸(EDDS)および米国特許第5,679,501号(Sekira)および欧州特許第0532001号明細書(Kuseら)に記載されている他の類似化合物である。EDDSの異性体は全て有用であり、異性体は単一でも混合しても使用できる。[S,S]異性体が、鉄EDDS錯体に最も好ましい。他の有用なニコハク酸キレートリガンドは、米国特許第5,691,120号(Wilsonら)に記載されている。

【0038】

生分解性鉄錯体の形成に使用できる、他の種類の生分解性アミノポリカルボン酸または

10

20

30

40

50

ポリアミノポリカルボン酸キレートリガンドには、欧州特許出願公開第0532003号明細書(Kuseら)に記載されている炭素原子数が1から6の置換または非置換アルキル基(メチル、エチル、n-プロピル、ヒドロキシメチル、イソプロピルおよびt-ブチルなど)を有するアルキルイミノ二酢酸をはじめとする、イミノ二酢酸およびその誘導体(またはその塩)がある。特に有用なアルキルイミノ二酢酸は、メチルイミノ二酢酸(MIDA)およびエチルイミノ二酢酸(EIDA)である。

【0039】

さらに他の有用な生分解性鉄キレートリガンドには、アラニン二酢酸、 $\alpha$ -アラニン二酢酸(ADA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、グリシンコハク酸(GSA)、2-ピリジルメチルイミノ二酢酸(PMIDA)、クエン酸および酒石酸があるが、これらに限定されない。

10

【0040】

本願で用いる場合、「生分解」および「生分解性」という用語は、写真処理業界に周知である、経済協力開発機構(OECD)により明細が決められている標準試験法、OECD 301B「Ready Biodegradability: Modified Sturm Test」における少なくとも80%の分解を意味する。

【0041】

写真漂白剤中の第二鉄イオンは、鉄塩および磁鉄鉱などの鉄酸化物をはじめとする従来の供給源から提供できる。写真漂白化合物の提供に使用される鉄塩は一般的に、上記で定義されたキレートリガンドとの錯形成に十分な量の第二鉄イオンを供給する第二鉄塩である。

20

【0042】

第二鉄イオンは、米国特許出願番号第09/723,794号(2000年11月28日にVincentらにより出願)の一部継続出願として2002年4月3日にVincentらにより出願された同時係属中で譲受人が同じ米国特許出願番号第10/115,824号および同時係属中で譲受人が同じ米国特許出願番号第10/002,820号(2001年11月15日にKuykendallらにより出願)に記載されているように、適当な方法で使用の前またはその最中の適当な時間に酸化された第二鉄イオンとしても供給することができる。

【0043】

第二鉄イオンとキレートリガンド(複数可)とが化学量論的な比率で写真漂白定着組成物中に存在する必要はない。しかし、第二鉄イオンに対する全キレートリガンドのモル比が、1:1から5:1であるのが好ましい。より好ましい実施形態において、前記比率は、第二鉄イオン1モルあたり1:1から2.5:1の全キレートリガンドである。

30

【0044】

本発明に使用される写真漂白定着組成物は、一般的に、以下に記載する2種の別々な溶液(「パート」)AおよびBから供給され、適当な時間に混合される。生じた写真補充溶液は漂白定着処理チャンパーに送られ、通常pHが3.5から8である使用濃度の処理溶液を供給または補充できる。好ましいpHは、5.5から7.5の範囲である。別法としては、溶液AおよびBを、以下に記載する適当な量で別々に処理チャンパーに加えてもよい。

40

【0045】

写真漂白定着組成物は、写真定着剤を1種または複数含む。種々の「定着」剤すなわち銀溶媒が当業界に周知であるが、好ましい定着剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸リチウム、チオ硫酸カルシウム、チオ硫酸マグネシウムまたはそれらの混合物などのチオ硫酸塩である。好ましくは、チオ硫酸アンモニウムまたはチオ硫酸ナトリウム(あるいはそれらの混合物)が使用される。

【0046】

特に、より迅速な銀の除去のためには、任意に1種または複数のチオシアン酸塩定着剤が存在してもよい。存在する場合、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウムまた

50

はチオシアン酸アンモニウムあるいはそれらの混合物として提供できる。

【0047】

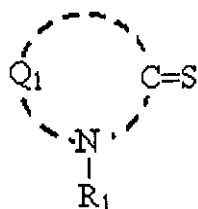
本発明に使用される漂白定着組成物の第三の必須成分は、以下の構造 I、II、III、IVa、IVb および V のいずれかにより表される硫黄含有化合物である。

【0048】

例えば、有用な硫黄含有化合物は、以下の式により表すことができ、

【0049】

【化11】



(I)

10

20

【0050】

上式において、Q<sub>1</sub>は5員または6員の不飽和環と縮合している環を含む置換または非置換の窒素含有複素環を形成するのに必要な原子団を表す。詳細には、Q<sub>1</sub>は、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、ピラゾリジン、イミダゾール、イミダゾリン、イミジゾリジン、トリアゾール、トリアゾリン、トリアゾリジン、チアゾール、チアゾリン、チアゾリジン、チアジアゾール、チアジアゾリン、チアジアゾリジン、オキサゾール、オキサゾリン、オキサゾリジン、オキサジアゾール、オキサジアゾリン、オキサジアゾリジン、ピリジン、ピペリジン、ピラジン、ピペラジン、ピリミジン、モルホリン、アジン、オキサジン、ジオキサジン、チアジン、ジチアジン、オキサチアジン、ジアジン、オキサジアジン、チアジアジンまたはトリアジン複素環を提供するのに必要な原子を提供する。R<sub>1</sub>は、水素、置換または非置換アルキル基、置換または非置換シクロアルキル基、置換または非置換アリール基、5員または6員不飽和環とそれぞれ縮合しているものを含む置換または非置換複素環基またはアミノ基を表す。これらの基は全て以下でより詳細に定義される。

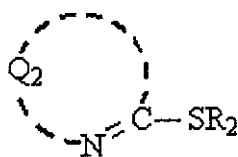
30

【0051】

他の有用な硫黄含有化合物は以下の式により表され、

【0052】

【化12】



(II)

40

【0053】

上式において、Q<sub>2</sub>は5員または6員の不飽和環とそれぞれ縮合しているものを含む置

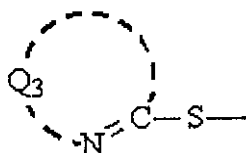
50

換または非置換の窒素含有複素環を形成するのに必要な原子団を表す。詳細には、 $Q_2$ は、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、ピラゾリジン、イミダゾール、イミダゾリン、イミジゾリジン、トリアゾール、トリアゾリン、トリアゾリジン、チアゾール、チアゾリン、チアゾリジン、チアジアゾール、チアジアゾリン、チアジアゾリジン、オキサゾール、オキサゾリン、オキサゾリジン、オキサジアゾール、オキサジアゾリン、オキサジアゾリジン、ピリジン、ピペリジン、ピラジン、ピペラジン、ピリミジン、モルホリン、アジン、オキサジン、ジオキサジン、チアジン、ジチアジン、オキサチアジン、ジアジン、オキサジアジン、チアジアジンまたはトリアジン複素環を提供するのに必要な原子を提供する。

【0054】

10

【化13】



20

【0055】

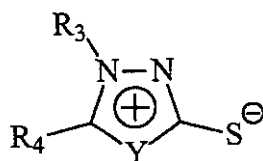
(ここで $Q_3$ は $Q_2$ と同様に定義される)、あるいは置換または非置換アルキル基を表す。

【0056】

さらに他の有用な硫黄含有化合物は以下の式により表され、

【0057】

【化14】



(III)

30

【0058】

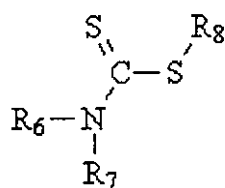
上式において、 $R_3$ および $R_4$ は独立に、置換または非置換アルキル基、置換または非置換シクロアルキル基、置換または非置換アルケニル基、置換または非置換アルキニル基、置換または非置換アラルキル基、置換または非置換アリール基あるいは置換または非置換複素環基であり、あるいは $R_4$ は水素でもよい。 $Y$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ あるいは $-N(R_5)-$ であるが、前式において $R_5$ は水素、置換または非置換アルキル、置換または非置換シクロアルキル、置換または非置換アルケニル、置換または非置換アルキニル、置換または非置換アリール、置換または非置換複素環、アミノ、置換または非置換アシルアミノ、スルホアミド、置換または非置換ウレイドあるいはスルファモイルアミノ基である。あるいは、 $R_3$ と $R_4$ または $R_4$ と $R_5$ が一緒になって置換または非置換複素環を形成していてもよい。好ましくは、 $Y$ は、 $R_5$ が水素、置換または非置換アルキル、置換または非置換アルケニル、置換または非置換アルキニルあるいは置換または非置換複素環基である $-N(R_5)-$ である。

40

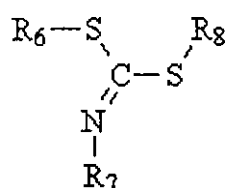
【0059】

50

さらに追加の有用な硫黄含有化合物は以下の構造 I V a または I V b により表され、  
 【 0 0 6 0 】  
 【 化 1 5 】



(IVa)



(IVb)

10

【 0 0 6 1 】

上式において、構造 I V a と I V b は、 $R_6$  が水素またはアルカリ金属イオンの場合に特に共存する可能性のあるカルバモジチオ酸またはカルバモジチオ酸エステル官能基の互変異性体を表す。基  $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は独立に、水素、アルカリ金属イオンあるいは置換または非置換アルキル、置換または非置換シクロアルキル、置換または非置換アルケニル、置換または非置換アルキニル、置換または非置換アラルキル、置換または非置換アリール、置換または非置換複素環、置換または非置換アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表す。

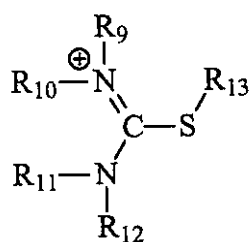
20

【 0 0 6 2 】

さらに、本発明に有用な硫黄含有化合物は構造 V により表すことができ、

【 0 0 6 3 】

【 化 1 6 】



(V)

30

【 0 0 6 4 】

イソチウロニウム塩として公知の官能基に基づいているが、 $-S-C(=N)N-$  基の脱プロトン形態を含んでもよい。基  $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  は独立に、水素、アルカリ金属イオンあるいは置換または非置換アルキル、置換または非置換シクロアルキル、置換または非置換アルケニル、置換または非置換アルキニル、置換または非置換アラルキル、置換または非置換アリール、置換または非置換複素環、置換または非置換アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイルアミノ基を表す。基  $R_{13}$  は、置換または非置換アルキル、置換または非置換シクロアルキル、置換または非置換アルケニル、置換または非置換アルキニル、置換または非置換アラルキル、置換または非置換アリール、置換または非置換複素環、置換または非置換アミノ、アシルアミノ、ウレイドまたはスルファモイ

40

50

ルアミノ基を表す。

【0065】

上述の構造 I、II、III、IV a、IV b および V 中の置換基について、置換または非置換アルキル置換基は、1 から 6 の炭素原子を有してよい。代表的なアルキル基には、メチル、エチル、n - プロピル、t - ブチル、メトキシエチル、メチルチオエチル、ジメチルアミノエチル、モルホリノエチル、ジメチルアミノエチルチオエチル、ジエチルアミノエチル、アミノエチル、メチルチオメチル、トリメチルアンモニオエチル、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、スルホエチル、スルホメチル、ホスホメチルおよびホスホエチル基があるが、これらに限定されない。好ましい置換または非置換アルキル基は、1 から 3 の炭素原子を有し、アミノまたはヒドロキシ基で置換

10

【0066】

置換または非置換シクロアルキル置換基は 5 から 10 の炭素原子を環の中に有してよく、例えばシクロヘキシル、シクロペンチルおよび 2 - メチルシクロヘキシル基がある。置換または非置換シクロヘキシル基が好ましい。

【0067】

置換または非置換炭素環アリール基は 6 から 10 の炭素原子を芳香環中に有してよく、例えばフェニル、ナフチル、4 - メチルフェニル、4 - メトキシフェニル、4 - カルボキシフェニルおよび 4 - スルホフェニル基がある。置換または非置換フェニル基が好ましい

20

【0068】

上記構造中の置換または非置換複素環置換基は、原子を 5 から 10 有してよいが、窒素、酸素および硫黄原子の 1 つまたは複数を含み、残りの原子は炭素原子である。そのような基には、2 - ピリジル、3 - ピリジル、4 - ピリジル、2 - チエニル、1 - ピラゾリル、1 - イミダゾリルおよび 2 - テトラヒドロフリル基があるが、これらに限定されない。好ましい置換または非置換複素環基にはピリジル基がある。

【0069】

上述のアミノ基は、第一級でも、アミン窒素原子に適当なアルキル、アリールまたはシクロアルキル基が結合している第二級または第三級アミンでもよく、例えば、第一級アミノ、ジメチルアミノおよびメチルアミノ基がある。第一級アミノ基ならびに炭素原子数 1

30

【0070】

構造 II の硫黄含有化合物に有用なアルカリ金属イオンには、リチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウム金属イオンがある。ナトリウムおよびカリウムイオンが好ましい

【0071】

置換または非置換アルケニル基は 2 から 10 の炭素原子を有し、例えばアリル基および 2 - メチルアリル基がある。置換または非置換アルキニル基は 2 から 10 の炭素原子を有し、例えばプロパルギル基がある。

【0072】

置換または非置換アラルキル基は、基の非置換アルキル - アリール部分に 7 から 14 の炭素原子を有するアリール置換アルキル基である。代表的なアラルキル基には、ベンジル、フェネチルおよび 4 - メトキシベンジル基があるが、これらに限定されない。置換または非置換ベンジル基が好ましい。

40

【0073】

代表的な置換または非置換アシルアミノ基はアセチルアミノ、ベンゾイルアミノおよびメトキシプロピオニルアミノ基である。代表的な置換または非置換ウレイド基には非置換ウレイドおよび 3 - メチルウレイド基があり、代表的な置換または非置換スルファモイル基には非置換スルファモイルアミノおよび 3 - メチルスルファモイルアミノ基がある。

【0074】

50

構造 I、II、III、IV a、IV b および V の硫黄含有化合物（環状または非環状）が、pH 6.2 の水溶液において正味で中性または正の電荷を有することも好ましい。これは通常、アニオン基を有する化合物があまり望ましくないことを意味する。

【0075】

上述のとおり、硫黄含有化合物はその構造が非環状でも環状でもよいが、好ましい化合物は、少なくとも1つの窒素原子を環中に含んでなる5員または6員複素環化合物である。より好ましくは、そのような環状化合物は、環の一部として -N=C(SH)- または -NH-C(S=)- 部分を含んでなる。複素環は、追加の窒素原子とともに炭素、酸素または硫黄原子を含んでもよい。

【0076】

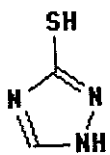
これらの複素環化合物は、メルカプト部の他に置換基を持たなくてもよいが、実施形態によっては、前記5員または6員環が、構造 I、II、III、IV a、IV b および V について上記で述べた1つまたは複数の置換基、特にアルキル基でさらに置換されている。

【0077】

代表的な硫黄含有化合物は、以下の硫黄含有化合物 (I) から (XIV) である：

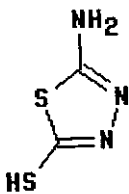
【0078】

【化 1 7】

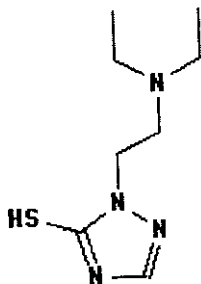


(I),

10

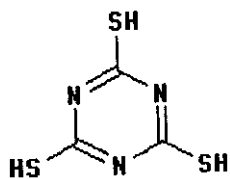


(II),



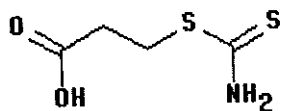
(III),

20



(IV),

30

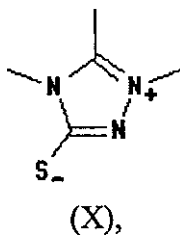
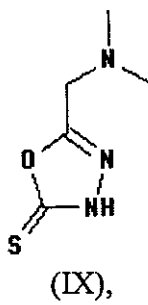
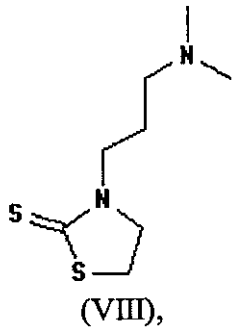
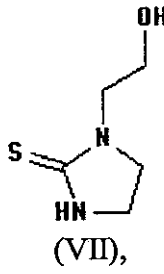
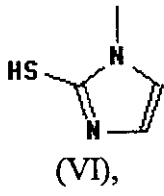


(V),

40

【0079】

【化 1 8】



10

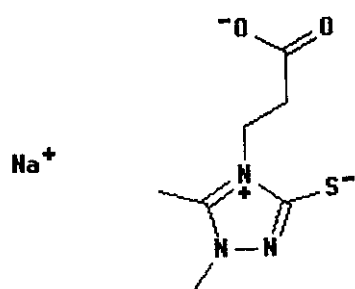
20

30

40

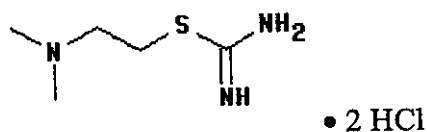
【 0 0 8 0 】

【化 19】



(XI),

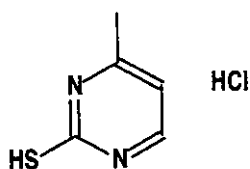
10



• 2 HCl

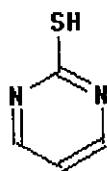
(XII),

20



(XIII), および

30



(XIV).

40

【0081】

2種以上の硫黄含有化合物の混合物が、漂白定着組成物（および補充液）中に存在してもよい。硫黄含有化合物（I）、（II）および（III）が好ましい。

【0082】

メルカプト部を有する上述の化合物は、一般的に漂白定着組成物中に少なくとも0.01ミリモル/lの量で、好ましくは少なくとも0.04ミリモル/lの量で存在する。上限は一般的に100ミリモル/lであり、好ましい上限は1ミリモル/lである。

【0083】

本発明の実施に用いられる漂白定着組成物（および補充液）の調製は、一般的に別々の溶液AおよびBを、4:1から0.5:1（A:B）の体積比、好ましくは3:1から1

50

：1 (A : B) の体積比で混合することによる。前記2種の溶液を混合して補充溶液を形成してから、 $5.4 \text{ ml/m}^2$  から  $215 \text{ ml/m}^2$  の割合で、好ましくは  $21.5 \text{ ml/m}^2$  から  $108 \text{ ml/m}^2$  の割合で処理チャンパーに送ることができる。所望の場合、1 : 20 (A : 水) までの (溶液Aに対する) 体積比で、好ましくは1 : 10までの体積比 (A : 水) で、この補充溶液に水を加えてもよい。

## 【0084】

別法としては、溶液AおよびBを別々に (水を別に供給する場合でもそうでない場合でも)、 $2.7 \text{ ml/m}^2$  から  $108 \text{ ml/m}^2$  の割合で、好ましくは独立に  $5.4 \text{ ml/m}^2$  から  $54 \text{ ml/m}^2$  の割合で処理チャンパーに送ってもよい。次いで、水を処理チャンパーに加えて、溶液AおよびBの混合物を希釈してもよい。このように加えられる水の体積は、1 : 20 (A : 水) までの (溶液Aに対する) 体積比、好ましくは1 : 10 (A : 水) までの体積比でよい。

10

## 【0085】

本願に記載の3種の必須漂白定着写真化学薬品は、以下の表Iに示すとおり別々の溶液AおよびB (濃縮物) 中に与えることができる。

## 【0086】

## 【表1】

表I

20

成分	濃縮液	通常 (モル/l)	好ましい (モル/l)
定着剤	A	0.5~6	0.1~5
漂白剤	B	0.1~3	0.5~2
硫黄含有化合物	AもしくはB または両方	0.00005~0.5	0.0002~0.005

30

## 【0087】

本発明の実施に有用な、使用濃度、補充液組成物中の必須成分の量を以下の表IIに示す。

## 【0088】

【表 2】

表 II

組成物	成分	通常 (モル/l)	好ましい (モル/l)
使用濃度	定着剤	0.1~5	0.2~2
使用濃度	漂白剤	0.02~2	0.05~0.3
使用濃度	硫黄含有化合物	0.00001~0.1	0.00004~0.001
補充液	定着剤	0.1~5	0.2~4
補充液	漂白剤	0.02~2.5	0.05~1.2
補充液	硫黄含有化合物	0.00001~0.4	0.00004~0.004

10

20

【0089】

写真処理の間、写真漂白定着組成物を含む種々の処理溶液を補充するには従来の手順が利用できる。好ましくは、漂白定着組成物補充の割合は、処理されるカラー写真ペーパーの1平方メートルあたり215ml以下である。処理装置は、ミニラボ処理機およびより大きな規模の処理機を含む、処理タンクまたはチャンバーを1つまたは複数有するどのような好適な処理機でもよい。漂白定着工程は、並流または逆流するように配置された1つまたは複数のチャンバー、タンクまたはステージで実施できる。

【0090】

本発明は、写真漂白定着組成物を写真材料に加える公知の方法のいずれを用いても有利に実施できる。これらの方法には、カラーペーパーを水性漂白定着組成物へ浸漬する（攪拌または循環がある場合も無い場合もある）、漂白定着組成物で濡らしたウェブまたはドラム表面へカラーペーパーを接触させる、漂白定着組成物がカラーペーパーと接触するようにカラーペーパーをカバーシートまたはウェブと張り合わせる、高速ジェットまたはスプレーによりカラーペーパーに漂白定着組成物を加えるなどの方法があるが、これらに限定されない。

30

【0091】

一般的に、漂白定着は20から65（好ましくは30から60）の温度で実施してよい。一般的に、漂白定着の時間は60秒まで、好ましくは少なくとも10秒で40秒まで（より好ましくは18から35秒）である。

【0092】

カラー画像を与えるために望まれる他の処理工程は、その時間および条件が同様に迅速でも従来どおりでもよい。好ましくは、発色現象および/または安定化（またはすすぎ）などの他の処理工程は、幅広い範囲の時間内に行われる。例えば、種々の処理プロトコルにおいて、発色現象は12から360秒の間実施でき、安定化（またはすすぎ）は15から240秒の間実施できる。漂白定着工程は、処理方法によっては複数回実施してもよい。例えば米国特許第5,633,124号（上述）に記載のとおり、処理方法は、数多くの工程の配置のいずれを有していてもよい。

40

【0093】

迅速処理法において、カラー写真ペーパーの全処理時間（全て湿式処理工程）は、100秒まで（好ましくは40から100秒）である。

50

## 【0094】

したがって、本発明を利用して、様々な種類のハロゲン化銀カラーペーパー（すなわち「ポジティブ」画像形成材料）を、例えば Process RA-4 処理条件およびプロトコルを利用して処理できる。これらの処理法の様々な処理シーケンス、条件および溶液は、明らかなその変型形態とともに当業界に公知である。

## 【0095】

本発明のある実施形態において、発色現像と漂白定着工程の間に酸性停止溶液を用いることができる。一般的に、「停止」溶液は pH が 7 未満の水溶液である。しかし、発色現像の直後に、すなわち間に入る処理工程なしに漂白定着が行われることが好ましい。

## 【0096】

したがって、カラー写真ペーパーにカラー画像を得るための本発明の好ましい処理方法の 1 つは、以下の別々な処理工程：発色現像、漂白定着ならびにすすぎおよび/または安定化をこの順に含む。

## 【0097】

発色現像組成物のための試薬は公知であり、例えばリサーチディスクロージャー（上述）セクション X V I I I および X I X ならびにその中に記載されている多くの参考文献中に記載されている。

## 【0098】

好ましい写真発色現像組成物は、9.5 から 13 の pH を有し、4 - (N - メチル - N - 2 - メタンスルホニル - アミノエチル) - 2 - メチルフェニレンジアミンセスキサルフェート (KODAK Color Developing Agent CD-3)、酸化防止剤としての 1 種または複数のヒドロキシルアミン誘導体およびそのような組成物に通常含まれる様々な追加剤を含んでなる。

## 【0099】

安定化またはすすぎ組成物は、1 種または複数の界面活性剤ならびに安定化組成物の場合にはホルムアルデヒド前駆体などの色素安定化化合物、ヘキサメチレンテトラミンまたは m - ヒドロキシベンズアルデヒドなどの様々な他のアルデヒド類を含んでよい。

## 【0100】

本発明に有用な写真漂白定着組成物の製造に使用される溶液 A および B は、どのような好適な容器中に提供してもよく、それのみでまたは 1 種または複数の他の写真処理組成物（発色現像、安定化またはすすぎ組成物）とともに好適な容器に入れて写真キットとしてもよい。

## 【0101】

乳剤および他の成分、カラー写真ペーパーおよび本発明を利用して処理される他のカラー「ポジティブ」材料ならびにそれらを製造する様々な手順は公知であり、数多くの発行人物、例えばリサーチディスクロージャー、発行 38957、592 ~ 639 ページ（1996 年 9 月）およびリサーチディスクロージャー、370 巻、1995 年 2 月ならびにそれらに引用されている数百の参考文献中に記載されている。

## 【0102】

より好ましくは、本発明は、3 種類の多色写真ペーパーを迅速処理するために使用される：

(1) 乳剤層の全ハロゲン化銀に対し少なくとも 0.3 モル% のヨウ化銀を含む少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤層を含んでなるカラーペーパー。これらのカラーペーパーは、「高ヨウ化物」カラーペーパーとして一般的に知られている。そのようなカラーペーパーハロゲン化銀乳剤は、最高で 3 モル% のヨウ化銀（全ハロゲン化銀に対し）を含んでいる。そのようなハロゲン化銀乳剤の例は、例えば米国特許第 5,543,281 号 (Isaacら)、米国特許第 5,314,798 号 (Brustら)、米国特許第 5,792,601 号 (Edwardsら) および米国特許第 6,248,507 号 (Budzら) に記載されている。

## 【0103】

10

20

30

40

50

(2) 1層または複数の層(紫外線吸収層またはハロゲン化銀乳剤層など)にポリオキシプロピレン(POP)-ポリオキシエチレン(POE)ブロックコポリマーなどのポリアルキレンオキシド化合物を含んでなるカラーペーパー。そのようなカラーペーパーおよびポリアルキレンオキシド化合物の例は、例えば米国特許第6,319,658号(Lobora)および米国特許第5,491,052号(Van Meterら)に記載されている。

【0104】

(3) 1層または複数のハロゲン化乳剤層にフェニルメルカプトテトラゾール(PMT)または他のメルカプトテトラゾール類を含んでなる、例えば米国特許第2,432,864号(Dimsdaleら)および米国特許第4,912,026号(Miyoshiら)に記載のカラーペーパー。 10

【0105】

例えば、本発明は、限定はされないが以下の市販品をはじめとするカラー写真ペーパーにカラー画像を提供するのに使用できる：KODAK(商標)SUPRA ENDURA カラーペーパー、KODAK(商標)PORTRA ENDURA カラーペーパー、KODAK(商標)EKTACOLOR(商標)EDGE 5、7および8カラーペーパー(Eastman Kodak Company)、KODAK(商標)ROYAL(商標)VII カラーペーパー(Eastman Kodak Company)、KODAK(商標)PORTRA III、IIIM カラーペーパー(Eastman Kodak Company)、KODAK(商標)SUPRA III および IIIM カラーペーパー(Eastman Kodak Company)、KODAK(商標)ULTRA III カラーペーパー(Eastman Kodak Company)、Fujicolor Super カラーペーパー(富士写真フィルム、FA5、FA7、FA9、Type D および Type DII)、Fujicolor Crystal Archive カラーペーパー(富士写真フィルム、Digital Paper Type D P、Professional Paper Type DP、Professional Type CD、Professional Type CDII、Professional Type PD、Professional Type PDII、Professional Type PIII、Professional Type SP、Type One、Professional Paper Type MP、Type D および Type C)、Fuji Pro Laser(富士写真フィルム)、KONICA COLOR QA カラーペーパー(コニカ、Type QA6E および QA7、Type AD Amateur Digital、Type CD Professional Digital)、Konica Color Paper Professional SP(コニカ)、Konica Color Paper Professional HC(コニカ)、Konica Color Paper Professional for Digital Type CD(コニカ)、Agfa Prestige カラーペーパー(AGFA、Digital および Prestige II)、Agfa Laser II Paper(AGFA)、Agfa Professional Portrait(AGFA)、Agfa Professional Signum II(AGFA)、Mitsubishi Color Paper SA カラーペーパー(三菱、Type SA-C、Type SA-PRO-L および Type SA-PRO-H)。そのような市販のカラー写真ペーパーの組成および構造は、当業者ならば容易に決められるであろう。 20 30 40

【0106】

KODAK(商標)DURATRANS(商標)、KODAK(商標)DURACLE AR、KODAK(商標)EKTAMAX RA および KODAK(商標)DURAFLEX 透明カラーポジティブ写真材料ならびにKODAK(商標)Digital Paper Type 2976も、本発明を利用して処理できる。

【実施例】

## 【0107】

以下の例は本発明の実施を説明するために提供され、どのような方法でも制限するものではない。

## 【0108】

## 比較例 1 :

本発明ではない 2 パートの漂白定着キットを用いて、写真処理に有用な写真漂白定着組成物を調製した。キットの 2 種の溶液は以下の成分および体積から構成されていた。

## 【0109】

## 溶液 A ( 1 7 3 0 m l ) :

メタ重亜硫酸ナトリウム            1 3 9 g  
 チオ硫酸アンモニウム            7 8 5 g  
 亜硫酸アンモニウム                5 5 . 6 g  
 氷酢酸                                1 6 . 3 g

10

水を加えて 1 7 3 0 m l にする

## 【0110】

## 溶液 B ( 9 2 0 m l ) :

第二鉄アンモニウム E D T A        5 1 4 g

水を加えて 9 2 0 m l にする

## 【0111】

溶液 A および B を、p H 6 . 4 の補充液漂白定着組成物を 7 . 5 リットル提供するのに十分な水と容器中で混合した。この溶液を、写真処理の間 1 0 0 m l / m<sup>2</sup> の割合で処理タンク ( チャンバー ) に供給し、使用濃度の漂白定着組成物とした。

20

## 【0112】

2 種の漂白定着溶液を、発色現像液濃縮物および安定化 / すすぎ液濃縮物 ( 両方とも以下に記載 ) とともに 4 パート処理キットとした。発色現像液濃縮物および安定化 / すすぎ液濃縮物は別々に処理タンクに加え、適量の水と混合して所望の組成物を提供し、それを写真処理の間処理タンクに供給して使用濃度の溶液を得た。

## 【0113】

種々の市販カラー写真ペーパー ( 以下に記載 ) の試料を、以下の表 I I I に示す以下のプロトコルおよび処理溶液を用いて処理した。

30

## 【0114】

## 【表 3】

表 III

処理液	処理時間 (秒)	処理温度 (°C)	補充割合 (ml / m <sup>2</sup> )
発色現像	33	40	60
漂白一定着	33	38	100
安定化 / すすぎ	69	37	200

40

## 【0115】

発色現像は、米国特許第 6 , 0 7 7 , 6 5 1 号 ( D a r m o n ら ) に記載の濃縮 1 パート発色現像液を用いて実施した。安定化 / すすぎは以下の濃縮溶液を用いて実施した。

50

## 【0116】

安定化 / すすぎ :

水	908.7 g / l
氷酢酸	1.98 g / l
水酸化ナトリウム (50% 溶液)	1.2 g / l
硝酸銅 (41% 溶液)	1.39 g / l
ポリ (ビニルピロリドン) K - 15	29.68 g / l
Kathon (商標) LX 殺生物剤溶液	51.23 g / l
Empicol ESC3A2 アニオン性サルフェート界面活性剤	24.45 g / l

## 【0117】

3種の処理組成物が入っている処理機を、市販のKodak (商標) Digital (商標) III カラーペーパーの試料を発色現像組成物の3タンク分回転 (turn-over) まで処理することにより、「使い込んだ (seasoning)」が、これは5タンク分の漂白定着回転と等しい。

## 【0118】

次いで、感度測定用に露光させたペーパーAからCの試料を、5タンク分の漂白定着回転で処理した。カラーペーパーAは、カラーペーパーBおよびCよりもフェニルメルカプトテトラゾール (PMT) の含量が低く、カラーペーパーBおよびCとは異なりポリアルキレンオキシド化合物を含んでいなかった。カラーペーパーBは、カラーペーパーCよりも銀の含量が低かった。漂白定着組成物の性能を1000nmでのIR濃度測定によりモニターし、カラーペーパー試料の $D_{max}$ 領域と $D_{min}$ 領域との差( )として報告する。カラーペーパープリント (画像) の以前の試験で、IR濃度の差の上限が0.06未満と確立している。これらの実験の結果を以下の表IVに示す。

## 【0119】

【表4】

表IV

カラーペーパー	$D_{min}$	$D_{max}$	$\Delta$ IR濃度
A	0.87	0.90	0.03
B	0.87	0.93	0.06
C	0.87	0.94	0.07

## 【0120】

公知の処理溶液を用いるこの比較例方法が、迅速処理の間、言及されたカラーペーパーのいくつかから十分に銀を除去しなかったことがわかる。

## 【0121】

比較例2

比較例1に記載した方法が銀の除去において満足できるものでなかったため、漂白剤および定着剤の成分を増やす、そして/または漂白定着pHを低くするなどの従来の技術を利用してこの方法を改良しようと試みた。しかし、これらの技術は、全ての処理システムに対して、特に販売前に包装されている一定体積の処理溶液を利用するシステムに対して可能であるわけではない。さらに、溶液の安定性に悪影響を与えることもあるので、pH調整が常に可能であるわけではない。

## 【0122】

本発明ではない他の2パート漂白定着キットを用いて、写真処理に有用な写真漂白定着組成物を調製した。キット中の2種の溶液は以下の成分および量から構成されていた。

## 【0123】

溶液A (2000ml) :

メタ重亜硫酸ナトリウム	200 g
チオ硫酸アンモニウム	994.4 g
亜硫酸アンモニウム	70.4 g
氷酢酸	23.4 g

水を加えて2000mlにする

10

## 【0124】

溶液B (1000ml) :

第二鉄アンモニウムEDTA	562.6 g
氷酢酸	4.2 g

水を加えて1000mlにする

## 【0125】

溶液AおよびBを、pH6.1の補充液漂白定着組成物を7.5リットル提供するに十分な水と容器中で混合した。

2種の漂白定着溶液を、発色現像液濃縮物および安定化/すすぎ液濃縮物(両方とも以下に記載)とともに4パート処理キットとした。発色現像液濃縮物および安定化/すすぎ液濃縮物は別々に処理タンクに加え、適量の水と混合して所望の補充液組成物とした。

20

## 【0126】

種々のカラー写真ペーパー(以下に記載)の試料を、上記の比較例1に記載したプロトコルおよび処理溶液を用いて処理した。

## 【0127】

3種の処理組成物が入っている処理機を、市販のKodak(商標)Digital(商標)IIIカラーペーパーの試料を3タンク分回転まで処理することにより、使い込んだが、これは5タンク分の漂白定着回転と等しい。

## 【0128】

次いで、感度測定用に露光されるカラーペーパーA、D、E、FおよびGの試料を感度測定用に露光し、実験を通して周期的に処理した。カラーペーパーに塗布されたPMTの濃度の順は $G < A < D = E < F$ であった。カラーペーパー中のヨウ化銀の濃度の順は、 $A = F < D = E = G$ であった。カラーペーパーAはポリアルキレンオキシド化合物を含んでいなかったが、その他のペーパーは同濃度のポリアルキレンオキシド化合物を含んでいた。

30

## 【0129】

漂白定着組成物の性能を1000nmでのIR濃度測定によりモニターし、カラーペーパー試料の $D_{max}$ 領域と $D_{min}$ 領域との差( )として報告する。カラーペーパープリント(画像)の以前の試験で、IR濃度の差の上限が0.06未満と確立している。これらの実験の結果( IR濃度)を以下の表Vに示す。

40

## 【0130】

【表 5】

表 V

使い込んだ 状態の程度 (%)	Δ IR濃度				
	カラーペーパー A	カラーペーパー D	カラーペーパー E	カラーペーパー F	カラーペーパー G
5%	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03
24%	0.03	0.06	0.06	0.09	0.05
33%	0.03	0.06	0.07		
48%	0.03	0.03	0.02		0.05
76%	0.02	0.06	0.03		
100%	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04
143%	0.03	0.04	0.04	0.05	

10

20

## 【0131】

公知の処理溶液を用いるこの比較例方法が、迅速漂白定着の間、言及されたカラーペーパーのいくつかから十分に銀を除去しなかったことがわかる。

## 【0132】

## 例 1

本発明の 2 パート漂白定着キットを用いて、本発明による迅速写真処理に有用な写真漂白定着組成物を調製した。キット中の 2 種の溶液は以下の成分および量から構成されていた。

30

## 【0133】

溶液 A ( 2 0 0 0 m l ) :

メタ亜硫酸ナトリウム 2 0 0 g  
 チオ硫酸アンモニウム 9 9 4 . 4 g  
 亜硫酸アンモニウム 7 0 . 4 g  
 氷酢酸 2 3 . 4 g

水を加えて 2 0 0 0 m l とする

## 【0134】

溶液 B ( 1 0 0 0 m l ) :

第二鉄アンモニウム EDTA 5 6 2 . 6 g  
 氷酢酸 4 . 2 g  
 3 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - チオン , 1 , 2 - ジヒドロ 0 . 1 8 2 g

水を加えて 1 0 0 0 m l とする

40

## 【0135】

溶液 A および B を、p H 6 . 2 の補充液漂白定着組成物を 7 . 5 リットル提供するに十分な水と容器中で混合した。この溶液を、写真処理の間 1 0 0 m l / m<sup>2</sup> の割合で処理タンクに補充し、使用濃度の組成物とした。

## 【0136】

50

溶液 A および B を、発色現像液濃縮物および安定化 / すすぎ液濃縮物（両方とも以下に記載）とともに 4 パート処理キットとした。発色現像液濃縮物および安定化 / すすぎ液濃縮物は別々に補充液タンクに加え、適量の水と混合して補充溶液を提供し、それを写真処理の間適当な処理タンクに送って使用濃度の溶液を得た。

【 0 1 3 7 】

種々の市販カラー写真ペーパー（以下に記載）の試料を、使用した発色現像液濃縮物組成物が市販の A g f a d - l a b . 2 e a s y P A P E R C H E M I C A L S S o l u t i o n C D - R である点以外、上記の比較例 1 に記載したプロトコルおよび処理溶液を用いて処理した。

【 0 1 3 8 】

3 種の使用濃度処理組成物が入っている処理機を、市販の K o d a k （商標）D i g i t a l （商標）I I I カラーペーパーの試料を 3 タンク分回転まで処理することにより、使い込んだが、これは 5 タンク分の漂白定着回転と等しい。

10

【 0 1 3 9 】

次いで、感度測定用に露光させた数種のカラーペーパーを、5 タンク分の漂白定着回転まで処理した。カラーペーパーに塗布された P M T の濃度の順は  $G < A < D < C < F$  であった。カラーペーパー中のヨウ化銀の濃度の順は、 $A = F < C = D = G$  であった。カラーペーパー A は、ポリアルキレンオキシド化合物を含んでいなかったが、その他のカラーペーパーは同濃度のポリアルキレンオキシド化合物を含んでいた。

【 0 1 4 0 】

漂白定着組成物の性能を 1 0 0 0 n m での I R 濃度測定によりモニターし、カラーペーパー試料の  $D_{max}$  領域と  $D_{min}$  領域との差（ ）として報告する。カラーペーパープリント（画像）の以前の試験で、I R 濃度の差の上限が 0 . 0 6 未満と確立している。これらの実験の結果（ I R 濃度）を以下の表 V I に示す。

20

【 0 1 4 1 】

【表 6】

表VI

	Δ IR濃度				
	カラーペーパーA	カラーペーパーC	カラーペーパーD	カラーペーパーF	カラーペーパーG
比較例 2 に由来する使い込んだ溶液	0.04	0.04	0.06	0.05	0.04
例 1 溶液の使い込んだ状態の程度 (%)					
5%	0.04	0.03	0.05	0.04	0.05
10%	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04
14%	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03
19%	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02
24%	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
29%	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02
33%	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
38%	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
43%	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
48%	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
52%	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
57%	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
62%	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03
67%	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
71%	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
76%	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03
81%	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
86%	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03
90%	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02
95%	0.03		0.02	0.03	0.02
100%	0.01		0.03	0.03	0.02
105%	0.02		0.03	0.03	0.02
110%	0.02		0.03	0.03	0.02
114%	0.03	0.01	0.03	0.03	0.03
119%	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02
124%	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02
129%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
133%	0.02		0.03	0.02	0.03
138%	0.03		0.03	0.02	0.03
143%	0.02		0.03	0.02	0.02
148%	0.03		0.02	0.03	0.02
152%	0.04		0.02	0.03	0.02
157%	0.01		0.02	0.03	0.02
162%	0.03		0.03	0.02	0.03
167%	0.02		0.02	0.03	0.02
171%	0.02		0.03	0.02	0.03

10

20

30

40

## 【 0 1 4 2 】

表 V I のデータは、溶液 B から提供される、漂白定着組成物中の硫黄含有化合物の存在が、短い処理時間で全てのカラーペーパーから銀を除去するように漂白定着を改善したことを示している。この例の方法が、実験したカラーペーパーから銀を十分除去したが、こ

50

れに対し比較例 2 の漂白定着組成物はそうでなかった。

【0143】

例 2

以下の表 VII に示す組成を有する新しい漂白定着溶液を調製した。

【0144】

【表 7】

表 VII

成分	濃度 (g/l)
メタ重亜硫酸ナトリウム	14.3
亜硫酸アンモニウム	5.0
チオ硫酸アンモニウム	71.0
氷酢酸	26.7
第 2 鉄アンモニウム EDTA	37.7
EDTA	3.2
1-フェニル-5-メルカプト-テトラゾール	0.025

10

20

【0145】

硫黄含有化合物 (I) を表 VII I に示すとおり小分けにして表 VII の組成物に加え、漂白定着 (B/F) 溶液 1 ~ 6 とした。漂白定着溶液 7 は、表 VI に示したものと似た組成物であるが、1-フェニル-5-メルカプト-テトラゾールを入れていない。したがって、B/F 溶液 1 および 7 は対照であり、B/F 溶液 2 ~ 6 が本発明の範囲にある。

30

【0146】

【表 8】

表Ⅷ

溶液	化合物 (g/l)
1	0.000
2	0.025
3	0.020
4	0.015
5	0.010
6	0.005
7	0.000

10

20

## 【0147】

発色現像および安定化工程を、比較例 1 に示した組成物および以下の処理条件で実施した。

## 【0148】

発色現像	45 秒	35
漂白定着	15 ~ 60 秒	35
安定化 / すすぎ	90 秒	35

## 【0149】

像様露光させたカラーペーパー C、D、F および G の試料を同様な方法で処理した。これらのカラーペーパー中の PMT の濃度の順は、 $G < D < C < F$  であった。これらのカラーペーパー中のヨウ化銀の濃度の順は  $F < C = D = G$  であった。カラーペーパーは全て同濃度のポリアルキレンオキシド化合物を含んでいた。

30

## 【0150】

漂白定着組成物の性能を 1000 nm での IR 濃度測定によりモニターし、カラーペーパー試料の  $D_{max}$  領域と  $D_{min}$  領域との差 ( ) として報告する。カラーペーパープリント (画像) の以前の試験で、IR 濃度の差の上限が 0.06 未満と確立している。これらの実験の結果 (IR 濃度) を、試験したカラーペーパーに対して以下の表 IX に示す。

## 【0151】

【表 9】

表IX

溶液	Δ IR濃度			
	35秒漂白一定着時間			
	カラーペーパーC	カラーペーパーD	カラーペーパーF	カラーペーパーG
1	0.25	0.16	0.21	0.18
2	0.02	0.00	0.00	0.00
3	0.06	0.01	0.03	0.02
4	0.10	0.01	0.08	0.02
5	0.13	0.05	0.09	0.07
6	0.23	0.12	0.22	0.19
7	0.00	0.00	0.00	0.00

10

20

## 【0152】

これらのデータは、処理の間にカラーペーパーから漂白定着溶液に加わることもあるPMTなどのメルカプトテトラゾール化合物がカラーペーパーの漂白定着を阻害することを示している。本発明に従い漂白定着組成物に硫黄含有化合物(I)を加えるとこの効果を克服できる。

## 【0153】

30

## 例3

感光度測定用に露光させた2種のカラー写真ペーパーの試料を、タンクプロセッサを用いて処理した。一方のカラーペーパーは、市販のKODAK(商標)Edge(商標)8であった。もう一方のカラーペーパーは類似の材料であるが、青光感光乳剤色記録(1層または複数の層)を、(その色記録中の全ハロゲン化銀に対して)0.50モル%のヨウ化銀含量を有する塩ヨウ化銀乳剤に代えてあった。このハロゲン化乳剤は、米国特許第6,248,507号(Budzら)の例6に記載の乳剤と同様に調製した。このカラーペーパーは、「高ヨウ化物ペーパー」と考えられるだろう。比較のため使用した処理は、標準的なRA-4カラーペーパー処理方法(以下の表X)または「改良型」RA-4カラーペーパー処理のいずれかであった。

40

## 【0154】

## 【表 10】

表 X

処理工程	溶液	時間 (秒)	温度 (°C)
発色現像	KODAK® RA-12 現像液	45	37.8
漂白一定着	KODAK® RA-4 漂白一定着液	45	37.8
洗浄	水道水	90	36.7

10

## 【0155】

「改良型」RA-4処理は、構造 I から III で表される硫黄含有化合物が KODAK RA-4 漂白定着溶液に加えられている以外、標準的な RA-4 処理と同じであった。標準または「改良型」漂白定着組成物の性能を、1000nmでのIR濃度測定によりモニターし、カラーペーパー試料の  $D_{max}$  領域と  $D_{min}$  領域との差 ( ) として報告する (以下の表 XI)。

20

## 【0156】

【表 1 1】

表 X I

カラーペーパーの種類	硫黄含有化合物 (量)	$\Delta$ IR濃度	備考
KODAK® Edge® 8	なし (0)	0.01	比較
高ヨウ化物ペーパー	なし (0)	0.09	比較
高ヨウ化物ペーパー	I (0.5g/l)	0.01	本発明
高ヨウ化物ペーパー	II (0.5g/l)	0.00	本発明
高ヨウ化物ペーパー	III (0.5g/l)	0.01	本発明
高ヨウ化物ペーパー	IV (0.5g/l)	0.01	本発明
高ヨウ化物ペーパー	VI (0.5g/l)	0.03	本発明
高ヨウ化物ペーパー	VII (0.5g/l)	0.03	本発明
高ヨウ化物ペーパー	VIII (0.5g/l)	0.04	本発明
高ヨウ化物ペーパー	IX (0.5g/l)	0.04	本発明
高ヨウ化物ペーパー	X (0.5g/l)	0.04	本発明
高ヨウ化物ペーパー	XI (0.5g/l)	0.06	本発明

10

20

【0157】

これらのデータは、従来のカラーペーパーの多くで銀の漂白に問題はないが、カラーペーパーが1つまたは複数の乳剤中に比較的多量のヨウ化銀を含んでいる場合は銀の漂白に問題がある場合もあることを示している。これらのデータは、化合物が使用される環境およびそれを用いた処理の対象であるカラーペーパーによっては、ある化合物が他の化合物よりも好ましいことも示している。

30

【0158】

## 例 4

感度測定用に露光させたカラーペーパー D (上述) の試料を、タンクプロセッサーおよび標準的な RA-4 カラーペーパー処理法 (上記表 IX) を利用して処理した。しかし、新しい KODAK RA-4 漂白定着液の代わりに、模擬的に高度に使い込んだ漂白定着組成物を使用した。この模擬的に高度に使い込んだ漂白定着組成物は、通常の使い込んだ漂白定着液 (比較例 1 に記載のもの) と 16.8 mg/l の 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩の混合物であった。本発明を説明するため、構造 I、II、III、IV a および IV b の硫黄含有化合物を、模擬的に高度に使い込んだ漂白定着組成物に加えた。漂白定着組成物の性能を 1000 nm での IR 濃度測定によりモニターし、カラーペーパー試料の  $D_{max}$  領域と  $D_{min}$  領域との差 ( ) として報告する (以下の表 XII)。

40

【0159】

【表 1 2】

表 X II

硫黄含有化合物 (g/l)	$\Delta$ IR濃度	備考
なし (0)	0.12	比較
I (0.05)	0.00	本発明
V (0.5)	0.01	本発明
X II (0.5)	0.01	本発明
X III (0.5)	0.01	本発明
X IV (0.5)	0.00	本発明

10

20

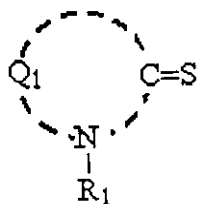
【0160】

これらのデータは、あるカラーペーパーに存在するメルカプトテトラゾール化合物などの特定の硫黄含有化合物が、写真処理中に漂白定着溶液に加わるかもしれないことを示している。そのような場合、これらのメルカプトテトラゾール化合物は銀の除去を阻害する可能性がある。本願に記載の構造 I、II、III、IV a、IV b および V により定義されている硫黄含有化合物を漂白定着溶液に添加すると、この効果が低減する、または無くなるようである。

フロントページの続き

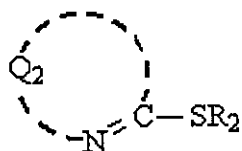
- (72)発明者 ポール アンドリュー シュワルツ  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, ベイロード 1067
- (72)発明者 バレリー エル.クイケンダール  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 14526, ペンフィールド, ゴルフ ストリーム ドライブ  
 24
- (72)発明者 エリック リチャード シュミットウ  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612, ロチェスター, アップルウッド ドライブ 260
- (72)発明者 リーフ ピー.オルソン  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 14620, ロチェスター, ウェスターロー アベニュー 100
- (72)発明者 スーザン メアリー フラビン  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 14615, ロチェスター, ヘリテージ ウッズ コート 18
- Fターム(参考) 2H016 BB00 BB04 BL02 BL05 BL06  
 2H023 BA01 BA02

【要約の続き】



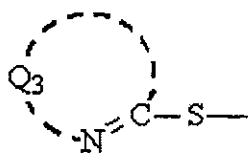
(I)

【化2】

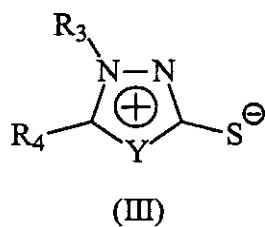


(II)

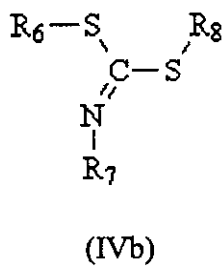
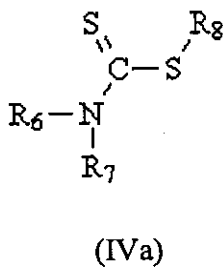
【化3】



【化4】

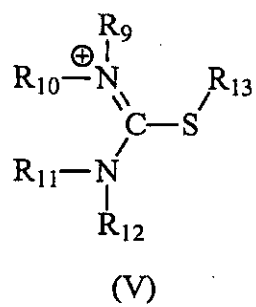


【化5】



および

【化6】



を含んでなる写真漂白定着組成物と接触させる工程を含むカラー写真画像を提供する方法。

【選択図】 なし