

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/046817 A1

- (51) 国際特許分類: **G03C 1/91, 7/20, 7/00** (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/012114 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (22) 国際出願日: 2002年11月20日 (20.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 Tokyo (JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 岳司 (NAKA-MURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒250-0853 神奈川県小田原市堀ノ内28 コニカ株式会社内 Kanagawa (JP).



(54) Title: SILVER HALIDE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀写真感光材料

(57) Abstract: A silver halide photosensitive material having a paper support in which resin coating layers are provided on both sides of a paper base by coating, particularly a silver halide photosensitive material having an excellent glossiness, an improved sharpness, an improved long shelf life, an improved fingerprint impression resistance, and improved pressure resistance. The material comprises at least one photosensitive layer and at least one non-photosensitive layer on one side of a paper support in which resin coating layers are provided on both sides of a paper base. The silver halide photosensitive material is characterized in that the image sharpness (C value) measured with a 1.0-mm optical comb by a method conforming to JIS K7105 after developing an L-size sheet of this material (the length in the direction of making the paper sheet is 89 mm, and that perpendicular to the direction is 127 mm) is 20 to 60%, and at least one non-photosensitive hydrophilic colloid layer is interposed between the photosensitive layer nearest to the support and the support.

WO 2004/046817 A1



---

(57) 要約:

本発明は、基紙の両面に樹脂被覆層が塗設された紙支持体を有するハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくは優れた光沢を有し、鮮鋭性、長期保存性、指紋付着耐性及び耐圧性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。このハロゲン化銀写真感光材料は、基紙の両面に樹脂被覆層が塗設された紙支持体上の一方の面に、少なくとも1層の感光性層と少なくとも1層の非感光性層とを有するハロゲン化銀写真感光材料において、L版サイズ（ただし、基紙の抄紙方向の長さ：89 mm、基紙の抄紙方向に垂直の方向の長さ：127 mm）を現像処理した後、JIS K 7105に準じた方法により1.0 mmの光学くしを用いて測定した像鮮明度（C値）が20～60%であって、かつ該支持体に最も近い感光性層と、支持体との間に、少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層を有することを特徴とする。

## 明細書

## ハロゲン化銀写真感光材料

## 5 技術分野

本発明は、基紙の両面に樹脂被覆層が塗設された紙支持体を有するハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくは優れた光沢を有し、鮮鋭性、長期保存性、指紋付着耐性及び耐圧性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

## 10 背景技術

近年、ハロゲン化銀写真感光材料においては、カラー写真感光材料の益々の普及に伴い、より高品質な画像への要求が高まっている。このような状況にあつて、カラープリント用ハロゲン化銀写真感光材料、所謂カラーペーパーにおいては、色再現性、安定性、鮮鋭性向上、光沢等の研究が従来より広く行われ

15 てきた。

鮮鋭性に及ぼす因子としては、一般にイラジエーション及びハレーションが知られている。前者はゼラチン皮膜中に分散されたハロゲン化銀粒子やカプラー等の油滴によって入射光が散乱されることによってもたらされ、主としてゼラチン量、ハロゲン化銀量、油滴量にその程度が依存し、又後者は支持体から

20 の光反射の程度に依存し、支持体の反射率や屈折率に依存する。

またハレーション防止としては、ハレーション防止層を設ける方法が知られている。例えば、特開昭55-33172号、同昭59-193447号、同昭59-151650号、同昭62-33448号などに改良が記載されてい

る。しかしながら、これらの方法は鮮鋭性の向上とともに著しい感度の低下が発生し、この様な手段のみでは実用的に十分な感度を維持しつつ鮮鋭性を向上させるのは困難であった。

また支持体の改良も検討されてきた。カラープリント感光材料の支持体として、近年は現像処理の迅速化のためにポリオレフィン樹脂等を基紙面にラミネートした耐水性支持体、所謂RC原紙が用いられており、鮮鋭性、白地のために写真乳剤側のポリオレフィン層には酸化チタン等の白色顔料を分散させている。鮮鋭性向上のためには、特開昭54-46035号、同64-18144号、特開平2-71256号等に示されている様に、写真乳剤を塗布する側のポリオレフィン樹脂層に白色顔料を多く充填したRC原紙を使用する技術を組み合わせることが有効であったが、ポリエチレン層の平滑性悪化やポリエチレン層と乳剤層の接着性の劣化、等の欠点を有していた。

見た目の光沢感は、JIS K7105、JIS H8686にその測定方法が規定されている「写像性」と相関し、写像性の高い写真プリントが強く望まれていた。一般に、写像性が低いと高級感に乏しい品質となるが、逆に写像性が高いと、カラーペーパーの場合、光沢感のあるプリントを得ることができ、一般のユーザーには好まれているが、時にはこの光反射による光沢が強いとプリント画像が観察しにくいことがある。また、高い平滑度であるがゆえに、例えば、写真プリントの作成工程や、ユーザーが写真プリントを手にとって鑑賞する場合に指紋が付着しやすくなり、品位の低下を招く結果となる。

一方、ハロゲン化銀写真感光材料は、様々な環境下で取り扱われ、特に、保存性や、写真プリントの物性等に対する要求も益々高まっている。

例えば、カラーペーパーを取り扱う際に、何らかの圧力が筋状に連続的にカ

ラーペーパーの表面に加わり、その後、そのカラーペーパーを現像処理した時に、圧力が加わった部分のみに筋状のプレッシャーマークが発生するという問題があり、この改善も強く望まれている。

一方、ハロゲン化銀写真感光材料を構成する支持体と、ハロゲン化銀乳剤層との間に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を設けて、迅速処理適性、鮮鋭性、感度安定性あるいは発色性を改良する方法が提案されている（例えば、特許文献1～4参照）。

しかし、上記提案されているいずれの方法も、鮮鋭性の改良やあるいは迅速処理環境下での処理安定性の改良を主な目的とするものであり、前述の課題で  
10 ある写像性、保存性、あるいは耐圧性（プレッシャー耐性）に関しては、一切言及あるいは示唆されていない。

（特許文献1）

特開平6-35149号公報（特許請求の範囲）

（特許文献2）

15 特開平7-134358号公報（特許請求の範囲）

（特許文献3）

特開平8-272041号公報（特許請求の範囲）

（特許文献4）

特開平8-304960号公報（特許請求の範囲）

20

#### 発明の開示

本発明の上記目的は、下記の各々の構成により達成される。

（1） 基紙の両面に樹脂被覆層が塗設された紙支持体上の一方の面に、少な

くとも1層の感光性層と少なくとも1層の非感光性層とを有するハロゲン化銀写真感光材料において、L版サイズ（ただし、基紙の抄紙方向の長さ：89 mm、基紙の抄紙方向に垂直の方向の長さ：127 mm）を現像処理した後、JIS K 7105に準じた方法により1.0 mmの光学くしを用いて測定した像鮮明度（C値）が20～60%であって、かつ該支持体に最も近い感光性層と、支持体との間に、少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

（2） 前記非感光性親水性コロイド層が、メルカプトヘテロ環化合物を含有することを特徴とする（1）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

10 （3） 前記非感光性親水性コロイド層が、チオスルホン酸化合物を含有することを特徴とする（1）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

（4） 前記非感光性親水性コロイド層が、ラテックスを含有することを特徴とする（1）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

（5） 前記非感光性親水性コロイド層が、親油性化合物分散物を含有するこ  
15 とを特徴とする（1）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

（6） 前記非感光性親水性コロイド層が、酸化チタンを含有することを特徴とする（1）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

（7） 前記非感光性親水性コロイド層が、コロイド銀を含有することを特徴とする（1）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

20 （8） 前記支持体に最も近い感光性層が青感光性層で、かつ平均粒径が0.35～0.60 μmのハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする（1）～（7）のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、上記課題に鑑み検討を行った結果、基紙の両面に樹脂被覆層が塗設された支持体上の一方の面に、少なくとも1層の感光性層と少なくとも1層の非感光性層とを有するハロゲン化銀写真感光材料において、L版サイズ(ただし、基紙の抄紙方向の長さ：89mm、基紙の抄紙方向に垂直の方向の長さ：127mm)を現像処理した後、JIS K7105に準じた方法により1.0mmの光学くしを用いて測定した像鮮明度(C値)が20～60%であって、かつ該支持体に最も近い感光性層と、支持体との間に、少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料により、適度な光沢性を有し、鮮鋭性、長期保存性、耐指紋付着性及び耐圧性が改良されることを見出し、本発明に至った次第である。

更に、支持体に最も近い感光性層と、支持体との間に設けた非感光性親水性コロイド層中に、メルカプトヘテロ環化合物、チオスルホン酸化合物、ラテックス、親油性化合物分散物、酸化チタンあるいはコロイド銀を含有することにより、その効果がより一層発揮されることを見出したものである。それに加えて、支持体に最も近い青感光性層で用いるハロゲン化銀粒子の平均粒径を0.35～0.60 $\mu$ mとすることにより、その効果がより一層発揮されることを見出したものである。

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明の基紙の両面に樹脂被覆層が塗設された紙支持体を用いたハロゲン化銀写真感光材料においては、L版サイズ(ただし、基紙の抄紙方向の長さ：89mm、基紙の抄紙方向に垂直の方向の長さ：127mm)を現像処理した後、JIS K7105に準じた方法により1.0mmの光学くしを用いて測定し

た像鮮明度（C値）が20～60%であることが特徴の一つである。

はじめに、本発明に係る基紙の両面に樹脂被覆層が塗設された紙支持体について説明する。

基紙の両面に樹脂被覆層が塗設された紙支持体としては、基紙の両面をポリ  
5 オレフィンでラミネートした紙支持体が好ましく、特に好ましくは、ポリエチ  
レンでラミネートした紙支持体である。

紙支持体に用いられる基紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて、木  
材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエ  
ステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、LBKP、  
10 LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのい  
ずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、  
NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBSPおよびま  
たはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

上記パルプには、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パル  
15 プ）が好ましく用いられ、また、漂白処理を行って白色度を向上させたパル  
プも有用である。基紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイ  
ズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリ  
アクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリ  
エチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、四級アンモニウム等の柔軟化剤  
20 どを適宜添加することができる。

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好  
ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メ  
ッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好まし

い。なお、4メッシュ残分の質量%は、20質量%以下であることが好ましい。基紙の坪量は、30～250 g/m<sup>2</sup>が好ましく、特に50～200 g/m<sup>2</sup>が好ましい。基紙の厚さは40～250 μmが好ましい。基紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して、高平滑性を与えることもできる。基紙密度は50.7～1.2 g/cm<sup>3</sup> (JIS-P-8118)が一般的である。更に、基紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200 gが好ましい。基紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記基紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。基紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

基紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)および/または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他にLLDPE(リニアローデンシティポリエチレン)やポリプロピレン等も一部使用することができる。特に、感光性層側のポリエチレン層は、写真用  
15 印画紙で広く行われているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して通常3～20質量%、好ましくは4～13質量%である。

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを  
20 基紙表面上に熔融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って、通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

基紙の表裏のポリエチレンの使用量は、通常、感光性層を設ける側のポリエ

チレン層が20~40  $\mu\text{m}$ 、バック層側が10~30  $\mu\text{m}$ の範囲である。

更に、上記ポリエチレンで被覆紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

1. 引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で、縦方向が250~300N、横方向が10~200Nであることが好ましい
2. 引き裂き強度：JIS-P-8116に規定される方法で、縦方向が0.1~20N、横方向が2~20Nが好ましい
3. 圧縮弾性率 $\geq 98.1\text{MPa}$
4. 表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で、20秒10以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い
5. 表面粗さ：JIS-B-0601に規定される表面粗さが、基準長さ2.5mm当たり、最大高さは10  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい
6. 不透明度：JIS-P-8138に規定された方法で測定したとき、85~98%以上、特に85~98%が好ましい
7. 白さ：JIS-Z-8729で規定される $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ が、 $L^*=80\sim 95$ 、 $a^*=-3\sim +5$ 、 $b^*=-6\sim +2$ であることが好ましい
8. 表面光沢度：JIS-Z-8741に規定される60度鏡面光沢度が、10~95%であることが好ましい
9. クラーク剛直度：記録媒体の搬送方向のクラーク剛直度が50~300  $\text{cm}^2/100$ である支持体が好ましい
10. 中紙の含水率：中紙に対して、通常2~100質量%、好ましくは2~6質量%

本発明においては、上記紙支持体上に少なくとも1層の感光性層と少なくとも1層の非感光性層とを設けたハロゲン化銀写真感光材料が、L版サイズ（ただし、基紙の抄紙方向の長さ：89mm、基紙の抄紙方向に垂直の方向の長さ：127mm）で現像処理した後、JIS K7105に準じた方法により1.50mmの光学くしを用いて測定した像鮮明度（C値）が20～60%であることが特徴であり、好ましくは20～50%、更に好ましくは20～30%である。像鮮明度（C値）を上記で規定した範囲とすることにより、十分な光沢性、高級感を維持すると共に、耐指紋付着性を改良することができる。本発明の効果は、特に、基紙の抄紙方向で、長さ89mmで断裁し、基紙の抄紙方向に垂直の方向で127mmに断裁したL版サイズにおいて、効果的に発揮される。

本発明でいう像鮮明度（C値）とは、JIS K7105に規定されている像鮮明度のうち、光学くし1.0mmを用い反射法により測定した値をC値とし、写像性の尺度として定義される。

本発明でいう写像性とは、皮膜表面に対面する物体の像を移す皮膜表面の性能を表し、入射画像が画像表面において、どれだけ正確に反射、あるいは投影されるかを示す値である。入射画像に対して正確な反射画像を与えるほど、写像性は高くなり、結果としてC値は大きくなる。このC値は、鏡面光沢度と表面の平滑性を併せた効果を示すものであり、反射度が高くなるほど、また平滑性が高くなるほど、C値は大きくなる。

本発明において、現像処理後の像鮮明度（C値）を20～60%とする方法については、特に制限はないが、例えば、支持体のSRa値（表面平均粗さ）を0.1～0.3 $\mu$ mとする方法、あるいは保護層にコロイダルシリカを添加するなどの方法を適宜選択することにより達成することができる。

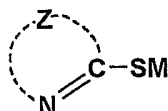
本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、支持体に最も近い感光性層と、支持体との間に、少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層を有することが特徴の一つであり、この構成とすることにより、本発明の目的効果をいかに発揮することができる。

- 5 本発明においては、上記非感光性親水性コロイド層中に、メルカプトヘテロ環化合物を含有させることが好ましい。

このメルカプトヘテロ環化合物としては、下記一般式(I)で示される化合物が好ましい。

#### 一般式(I)

10



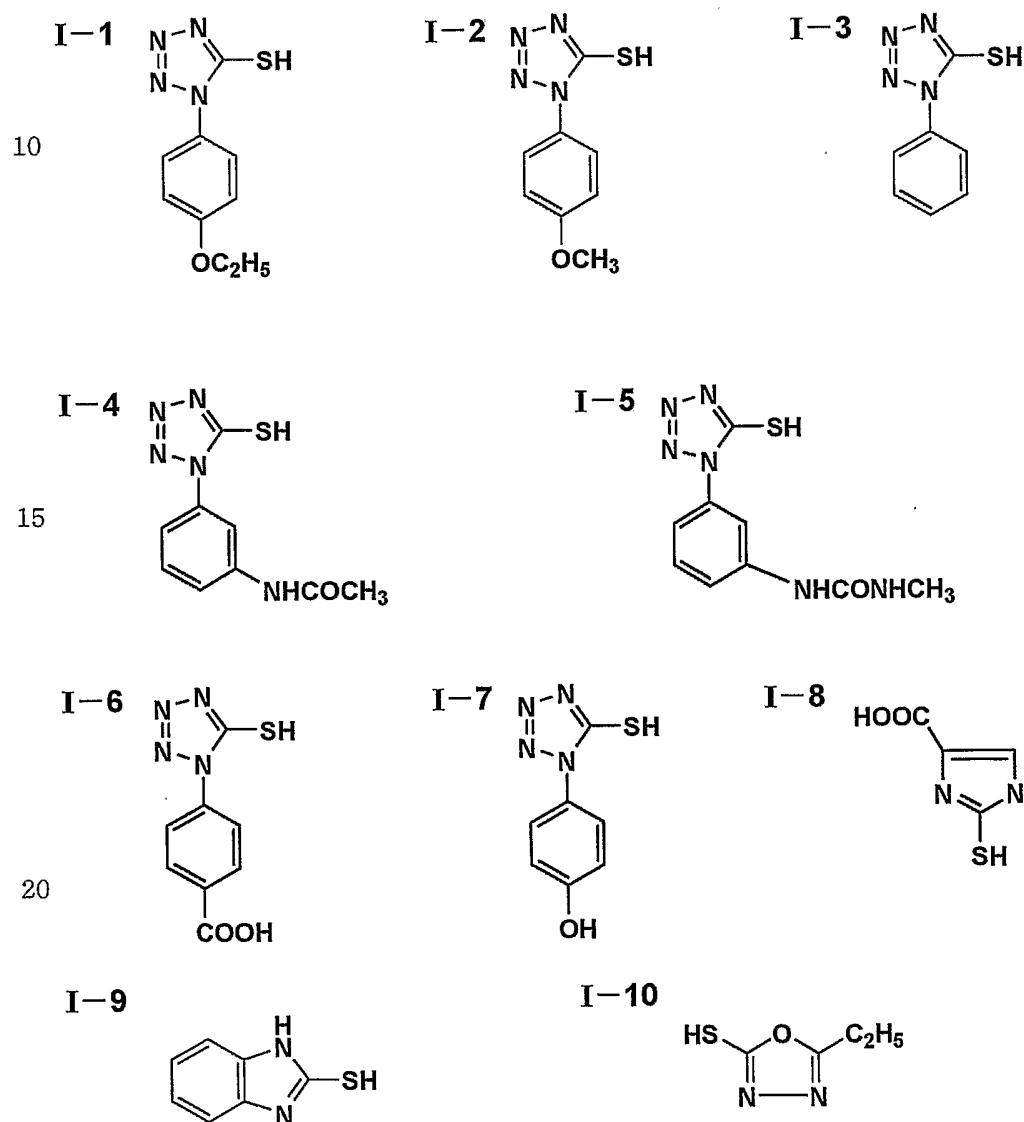
式中、Zは5員または6員の複素環、あるいはベンゼン環が縮合した5員または6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表し、Mはカチオンを表す。

上記一般式(I)において、Zで形成される、5員または6員の複素環、あるいはベンゼン環が縮合した5員または6員の複素環としては、例えばイミダゾール環、テトラゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾイミダゾール環等が挙げられる。Mで表されるカチオンとしては、例えば水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の各カチオンが挙げられる。Zで形成される、5員または6員の複素環、あるいはベンゼン環が縮合した5員または6員の複素環は置換基を有していてもよい。該置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリアル基、

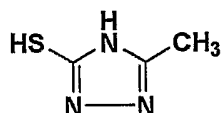
複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、ウレイド基、アシル基、カルバモイル基、アミド基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等が挙げられる。

5 これらの基は、さらに上記置換基等によって置換されていてもよい。

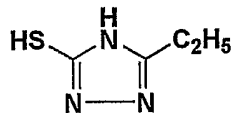
以下に、本発明に係るメルカプトヘテロ環化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。



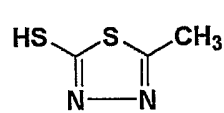
I-11



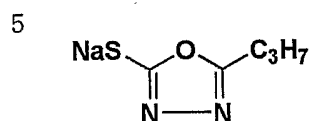
I-12



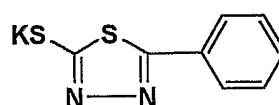
I-13



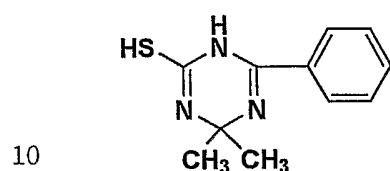
I-14



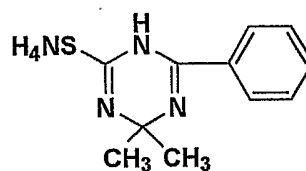
I-15



I-16



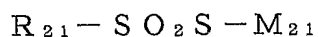
I-17



また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、非感光性親水性コロイド層が、チオスルホン酸化合物を含有することが好ましい。

本発明で用いるチオスルホン酸化合物としては、下記一般式 (II) で表される化合物が好ましい。

一般式 (II)



本発明に用いられる一般式 (II) で表されるチオスルホン酸化合物は、遊離の酸、及びその塩のどちらであってもよい。

20  $R_{21}$  で表される脂肪族基としては、炭素原子数 1 ~ 22 のアルキル基、または炭素原子数 2 ~ 22 のアルケニル基またはアルキニル基が好ましい。更に好ましくは、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素原子数 3 ~ 5 のアルケニル基もしくはアルキニル基が好ましい。これらの基は置換基を有していても

よい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i s o -プロピル基、ブチル基、t -ブチル基、2 -エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等を挙げる事ができる。アルケニル基の例としては、アリル基、ブテニル基を挙げる事ができる。アルキニル基5 としてはプロパルギル基、ブチニル基を挙げる事ができる。

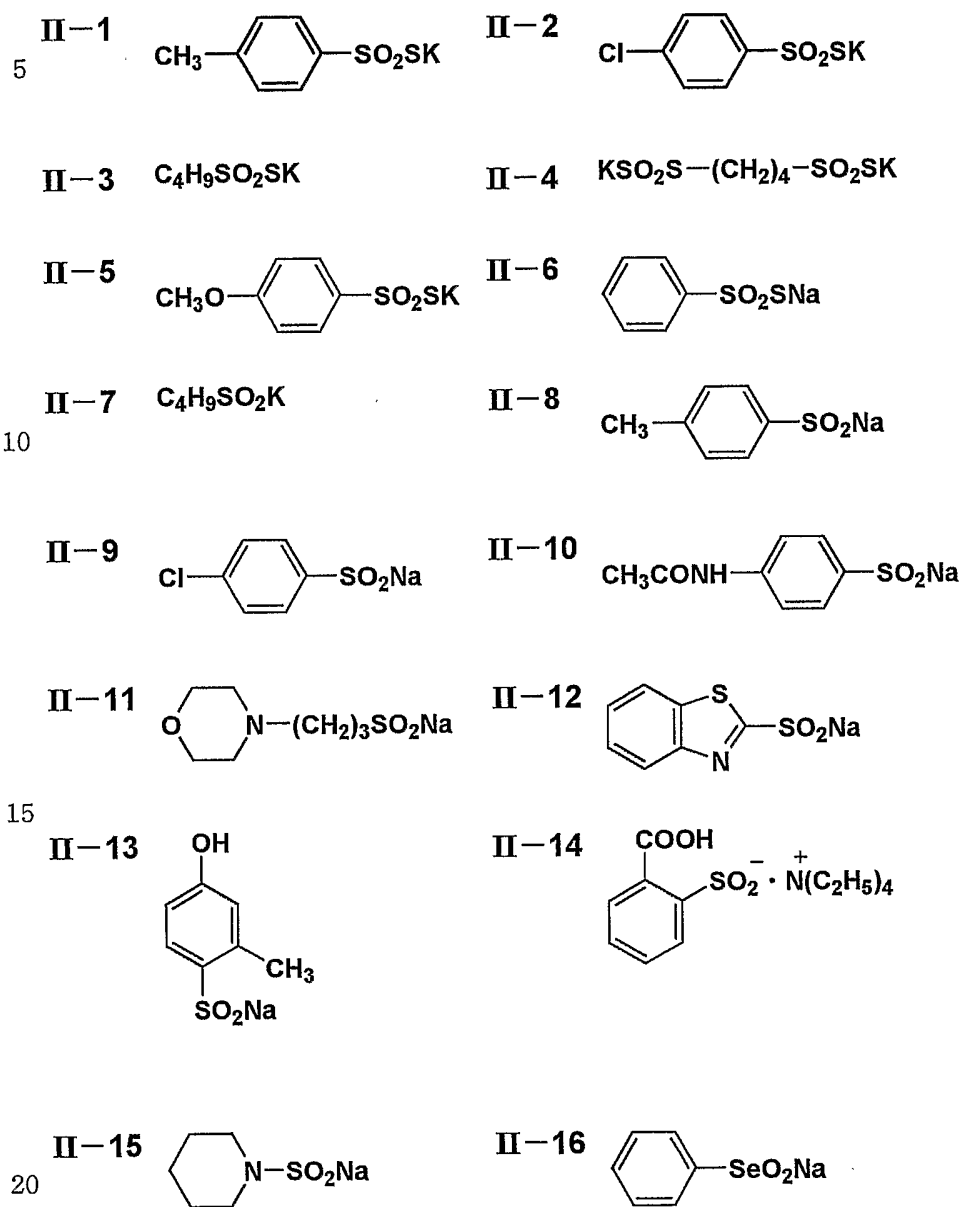
R<sub>21</sub>で表される芳香族基としては、好ましくは炭素原子数6~20の芳香族基であり、炭素原子数6~10の芳香族基がより好ましい。これらの基は置換基を有していてもよく、具体例としてはフェニル基、p -トリル基、ナフチル基を挙げる事ができる。

10 R<sub>21</sub>で表される複素環基としては、3~15員環が好ましく、窒素原子を含む5~6員環がより好ましい。具体例としては、ピロリジン環、ピペリジン環、ピリジン環、テトラヒドロフラン環、チオフェン環、オキサゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、テルラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環等を挙げる事ができる。

15 R<sub>21</sub>で表される基としては炭素原子数6~10の置換された芳香族環が最も好ましい。置換基の例としては、アルキル基(メチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基等の各基)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等の各基)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等の各基)、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アリールオキシ基(フェノキシ基等の各基)、アルキルチオ基(メチルチオ基、  
20 ブチルチオ基等の各基)、アリールチオ基(フェニルチオ基等の各基)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基等の各基)、スルホニル基(メチルスルホニル基、フェニルスルホニル等の各基)、アシルアミノ基(アセチルアミノ基等の各基)、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシ基、シアノ基、スルホ

基、アミノ基等が挙げられる

以下に本発明に用いることのできるチオスルホン酸の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。



また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、非感光性親水性コロイド層が、ラテックスを含有することが好ましい。

本発明で用いることのできるラテックスとしては、一般に知られているポリマーラテックスを挙げることができ、ポリマーとしては、アクリル酸のアルキルエステル  
5 のホモポリマー又はアクリル酸、スチレン等とのコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、活性メチレン基、水溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーからなるポリマー又はコポリマーを好ましく用いることができる。特に、バインダーであるゼラチンとの親和力を高めるために、アクリル酸のアルキルエステル、スチレン等の疎水性モノマーを主成分とした水  
10 溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーとのコポリマーが最も好ましく用いられる。

水溶性基を有するモノマーの望ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸等であり、ゼラチンとの架橋性基を有するモノマーの望ましい  
15 例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、N-メチロールアクリルアミド等である。

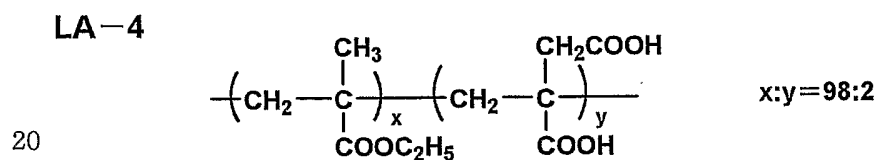
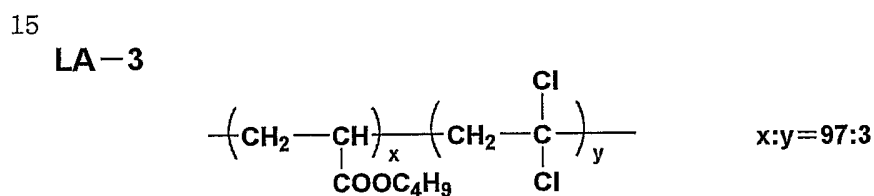
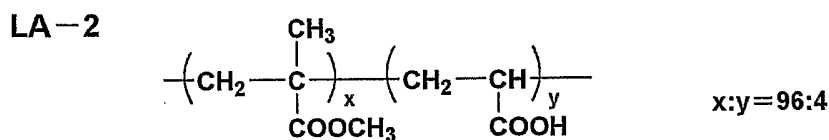
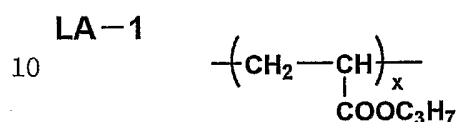
ポリマーラテックス及びその合成方法に関して、詳しくは特開平2-41号、米国特許2,852,386号、同2,853,457号、同3,411,911号、同3,411,912号、同4,197,127号、特公昭45-5331号、特開昭60-18540号等に記載されているが、例えば乳化重合  
20 法、溶液重合で得たポリマーを再分散する方法等がある。

一例として乳化重合法では、水を分散媒とし、水に対して10~50質量%の単量体と単量体に対して0.05~5質量%の重合開始剤、0.1~20質

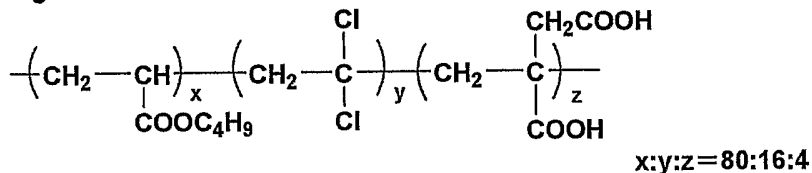
量%の分散剤を用い、約30～100℃、好ましくは60～90℃で3～8時間、攪拌下で重合させることによって得られる。

重合開始剤としては、水溶性過酸化物、水溶性アゾ化合物等である。分散剤としては、水溶性ポリマーの他にアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独で用いても併用してもよい。

以下に、本発明に好ましく用いられるポリマーラテックスの具体例を示すが、これらに限定されない。

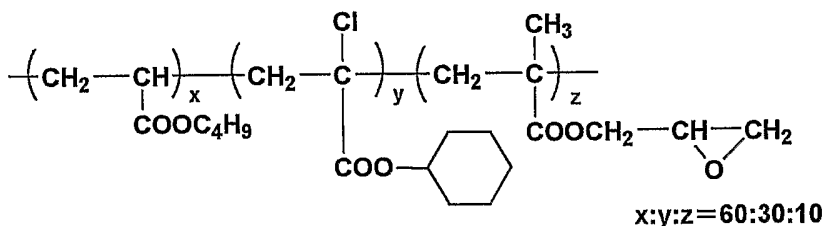


LA-5



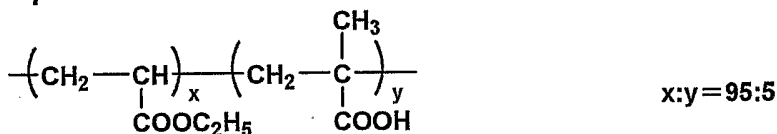
LA-6

5



LA-7

10



本発明で用いるポリマーラテックスを形成するポリマーのT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）は40℃以下であることが好ましい。ポリマーのT<sub>g</sub>は“ポリマーハンドブック（1966年，ワイリーアンドサンズ社版）”等によって調べることができ、コポリマーのT<sub>g</sub>（°K）は下記の式で表される。

$$T_g(\text{コポリマー}) = v_1 T_{g1} + v_2 T_{g2} + \dots + v_w T_{gw}$$

式中、v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub>...v<sub>w</sub>はコポリマー中の単量体の質量分率を表し、T<sub>g1</sub>, T<sub>g2</sub>...T<sub>gw</sub>はコポリマー中の各単量体のホモポリマーのT<sub>g</sub>（°K）を表す。上式に従って計算されたT<sub>g</sub>には±5℃の精度がある。

ポリマーラテックスの平均粒径は、0.5～300nmのものであれば何れも好ましく使用することができる。又、ポリマーラテックスの平均粒径は、“高分子ラテックスの化学（1973年，高分子刊行会）”に記載されている電子顕

微鏡写真法、石鹼滴定法、光散乱法、遠心沈降法により測定できるが、光散乱法が好ましく用いられる。

又、ポリマーの分子量の規定は特にはないが、好ましくは総分子量で1,000~1,000,000である。

- 5 また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、非感光性親水性コロイド層が、親油性化合物分散物を含有することが好ましい。

本発明における親油性化合物分散物とは、100gの蒸留水に対する該分散物の溶解度が3g以下、好ましくは1g以下であるものを言う。

本発明で用いることのできる親油性化合物としては、沸点が150℃以上で  
10 ある水不溶な高沸点有機化合物の分散物が好ましく、沸点300℃以上の高沸点有機溶媒であることがさらに好ましい。この場合でいう沸点とは、101kPaにおけるものであり、100℃における蒸気圧が66Pa以下の高沸点溶媒であることも好ましい。

本発明に係る水不溶な高沸点有機化合物として、例えば、フタル酸エステル  
15 類、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、有機酸アミド類、ケトン類、炭化水素化合物等が挙げられ、特開平1-156748号の34頁H-1~H-20に記載されている有機化合物等も使用できる。

本発明で使用できる高沸点有機化合物としては、好ましくは炭素数が20以上の有機化合物（分岐、または置換基により置換されていてもよい）、さらに好  
20 ましくは炭素数が24以上の有機化合物（分岐、または置換基により置換されていてもよい）であって、特に好ましくはこれらの有機化合物が飽和炭化水素化合物（分岐、または置換基により置換されていてもよい）である。また、最も好ましくはパラフィンである。

以下、本発明に係る親油性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- O-1 ジー n-オクチルфтаレート
- O-2 ジー i-デシルфтаレート
- 5 O-3 トリー n-ノニルホスフェート
- O-4 ジ(ω-ブチル-ジ(エチレンオキシ))アジペート
- O-5 ジー n-オクチルセバテート
- O-6 グリセリントリアセテート
- O-7 ジー n-オクチルフマレート
- 10 O-8 トリオクチル-トリメリテート
- O-9 トリドデシルホスフェート
- O-10 トリオクチル-ホスフィンオキシド
- O-11 n-ヘキサデカン
- O-12 n-アイコサン
- 15 O-13 n-ドコサン
- O-14 n-テトラコサン
- O-15 n-ヘキサコサン
- O-16 サンソサイザー E-200 (新日本理化(株)社製)
- O-17 サンソサイザー P-1500A (新日本理化(株)社製)
- 20 O-18 流動パラフィン No150-S (三光化学工業(株)社製)

本発明に係る親油性化合物は単独で使用しても、また2種以上のものを併用してもよい。

本発明に係る上記親油性化合物は、公知の低沸点有機溶媒または水溶性有機

溶媒を併用して、ゼラチン水溶液等の親水性バインダー中に界面活性剤を用いてかくはん機、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波装置等の分散手段を用いて乳化分散した後目的とする親水性コロイド層中に添加する。

- 5 また本発明に用いられる親油性化合物の添加量は、該化合物を含有する非感光性親水性コロイド層中のバインダー付量に対して、質量比で5～200%であることが好ましく、さらに好ましくは10～100%である。

また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、非感光性親水性コロイド層が、酸化チタンを含有することが好ましい。

- 10 酸化チタンにはチタンの価数により、2価、3価、4価の3種類が一般に知られているが、本発明に好ましく用いられる化合物は、4価の酸化チタンであり、特に好ましく用いることのできるものルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタンあるいはこれらの混合物などが具体例として挙げられる。本発明に用いられる酸化チタンは、通常知られている種々の方法で合成することができ、  
15 あるいは市販されている化合物を用いて本発明の効果を引き出すことも可能である。合成の手段としては、例えば、チタン、又はチタン酸を強熱し、ガス状に気化させ、噴霧し、同時に水蒸気にあてることで微粒子の酸化チタンが合成できる。

酸化チタンは、表面処理を施さない無処理酸化チタンであってもよいが、  
20 水酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化ジルコニウム、水酸化マグネシウム等の各種無機化合物による表面処理酸化チタン、或は各種アルコール、界面活性剤、シロキサン、シランカップリング剤等の各種有機化合物による表面処理酸化チタン、また無機表面処理と有機表面処理を併用し施した酸化チタン等も用

いることができる。

また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、非感光性親水性コロイド層が、コロイド銀を含有することが好ましく、なかでも黒色のコロイド銀が特に好ましい。

- 5 上記のコロイド銀、例えば、黒色コロイド銀は、硝酸銀をゼラチン中でヒドロキノン、フェニドン、アスコルビン酸、ピロガロールあるいはデキストリンのような還元剤の存在下にアルカリ性に保って還元し、その後、中和、冷却してゼラチンをセットさせてから、ヌードル水洗法によって還元剤や不要な塩類を除去することによって得られる。アルカリ性で還元する際、アザインデン
- 10 化合物、メルカプト化合物の存在下でコロイド銀粒子を作ると、均一な粒子のコロイド銀分散液を得ることができる。

本発明に係るコロイド金属の添加量としては、本発明の効果をより有効に改良するため、 $0.02 \text{ g/m}^2$ 以上が好ましく、 $0.05 \text{ g/m}^2$ 以上がより好ましい。最も好ましくは、 $0.10 \text{ g/m}^2$ 以上である。

- 15 本発明においては、上記構成に加えて、支持体に最も近い感光性層が青感光性層であって、この青感光性層中に平均粒径が $0.35 \sim 0.60 \mu\text{m}$ のハロゲン化銀粒子を含有することが好ましい。

本発明においては、写真構成層の最下層を上記で規定する構成とすることにより、特に、鮮鋭性の改良効果を更に発揮することができる。

- 20 本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用できる上記説明した以外の構成要素、例えば、ハロゲン化銀写真乳剤、乳剤添加剤、増感方法、カブリ防止剤、安定剤、イラジエーション防止染料、蛍光増白剤、イエローカプラー、マゼンタカプラー、シアンカプラー、分光増感色素、乳化分散法、界面活性剤、色濁

りを防止剤、バインダー、硬膜剤、滑り剤やマット剤、支持体、青味付剤や赤味付剤、塗布方法、露光方法、発色現像主薬、処理方法、現像処理装置、処理剤などは、特開平11-347615号公報明細書9頁左22行目の段落番号0044～14頁左17行目の段落番号0106に記載の各化合物及び方法を用いることができる。

次いで、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

##### 《ハロゲン化銀写真感光材料の作製》

#### 10 [試料101の作製]

坪量170 g/m<sup>2</sup>の紙パルプの両面にポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。ただし、感光性層を塗布する面側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを13質量%含有している溶融ポリエチレンを1 m<sup>2</sup>当たり35 g ラミネートし、紙支持体を挟んで感光性層を塗布する面とは反射側の面15 にポリエチレンを1 m<sup>2</sup>当たり25 g ラミネートして支持体Aを作製した。この支持体Aをコロナ放電処理した後、以下に示す構成の各層を塗設し、ハロゲン化銀写真感光材料である試料101を作製した。

#### (塗布液の調製)

#### <第1層塗布液の調製>

20 イエローカプラー(Y-1) 23.4 g、色素画像安定化剤(ST-1) 3.34 g、(ST-2) 3.34 g、(ST-5) 3.34 g、ステイン防止剤(HQ-1) 0.34 g、画像安定剤A 5.0 g、高沸点有機溶媒(DBP) 3.33 g 及び高沸点有機溶媒(DNP) 1.67 g に、酢酸エチル60 ml を加

えて溶解し、この溶液を20%界面活性剤(SU-1)7mlを含む10%ゼラチン水溶液220mlに投入し、超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散してイエローカプラー分散液を調製した。このイエローカプラー分散液を下記の方法に従って調製した青感光性ハロゲン化銀乳剤と混合して、第1層塗布液(青5感光性層)を調製した。

〈第2層～第7層塗布液の調製〉

第2層～第7層塗布液についても、上記第1層塗布液の調製方法と同様にして下記の各添加剤を用いて調製した。

(試料101の構成)

10	第7層(保護層)	g/m <sup>2</sup>
	ゼラチン	1.00
	DBP	0.002
	DI DP	0.002
	二酸化珪素	0.003
15	第6層(紫外線吸収層)	
	ゼラチン	0.40
	AI-1	0.01
	紫外線吸収剤(UV-1)	0.12
	紫外線吸収剤(UV-2)	0.04
20	紫外線吸収剤(UV-3)	0.16
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.04
	PVP	0.03
	第5層(赤感光性層)	

	ゼラチン	1. 3 0
	赤感光性塩臭化銀乳剤 ( E m - R )	0. 2 1
	シアンカップラー ( C - 1 )	0. 2 5
	シアンカップラー ( C - 2 )	0. 0 8
5	色素画像安定化剤 ( S T - 1 )	0. 1 0
	ステイン防止剤 ( H Q - 1 )	0. 0 0 4
	D B P	0. 1 0
	D O P	0. 2 0
	第4層 ( 紫外線吸収層 )	
10	ゼラチン	0. 9 4
	紫外線吸収剤 ( U V - 1 )	0. 2 8
	紫外線吸収剤 ( U V - 2 )	0. 0 9
	紫外線吸収剤 ( U V - 3 )	0. 3 8
	A I - 1	0. 0 2
15	ステイン防止剤 ( H Q - 5 )	0. 1 0
	第3層 ( 緑感光性層 )	
	ゼラチン	1. 3 0
	A I - 2	0. 0 1
	緑感光性塩臭化銀乳剤 ( E m - G )	0. 1 4
20	マゼンタカップラー ( M - 1 )	0. 2 0
	色素画像安定化剤 ( S T - 3 )	0. 2 0
	色素画像安定化剤 ( S T - 4 )	0. 1 7
	D I D P	0. 1 3

	DBP	0.13
	第2層(中間層)	
	ゼラチン	1.20
	AI-3	0.01
5	ステイン防止剤(HQ-2)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-3)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-4)	0.05
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.23
	DIDP	0.04
10	DBP	0.02
	蛍光増白剤(W-1)	0.10
	第1層(青感光性層)	
	ゼラチン	1.20
	青感光性塩臭化銀乳剤(Em-B)	0.26
15	イエローカプラー(Y-1)	0.70
	色素画像安定化剤(ST-1)	0.10
	色素画像安定化剤(ST-2)	0.10
	ステイン防止剤(HQ-1)	0.01
	色素画像安定化剤(ST-5)	0.10
20	画像安定剤A	0.15
	DNP	0.05
	DBP	0.10

支持体：ポリエチレンラミネード紙(微量の着色剤を含有)

なお、上記の各ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して表示した。

以下に、上記試料101の作製に用いた各添加剤の詳細を示す。

SU-1：トリ-*i*-プロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

SU-2：スルホ琥珀酸ジ(2-エチルヘキシル)・ナトリウム塩

5 DBP：ジブチルフタレート

DNP：ジノニルフタレート

DOP：ジオクチルフタレート

DIDP：ジ-*i*-デシルフタレート

PVP：ポリビニルピロリドン

10 H-A：2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリアジン・ナトリウム

HQ-1：2, 5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノン

HQ-2：2, 5-ジ-*s*-e-c-ドデシルヒドロキノン

HQ-3：2, 5-ジ-*s*-e-c-テトラデシルヒドロキノン

HQ-4：2-*s*-e-c-ドデシル-5-*s*-e-c-テトラデシルヒドロキノ

15 ン

HQ-5：2, 5-ジ[(1, 1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル)

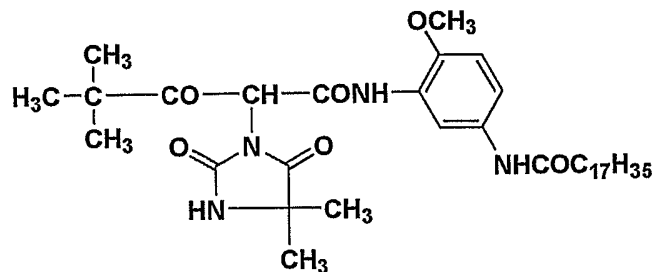
ブチル]ヒドロキノン

画像安定剤A：*P*-*t*-オクチルフェノール

なお、上記各塗布液には、塗布助剤として界面活性剤(SU-2)を添加し、

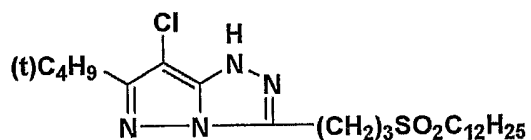
20 表面張力を適宜調整した。

Y-1



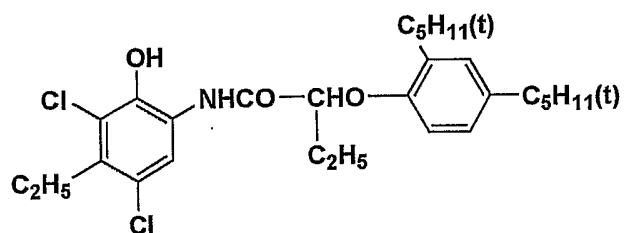
5

M-1



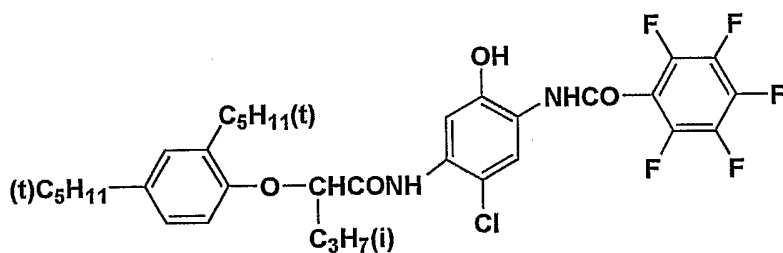
C-1

10

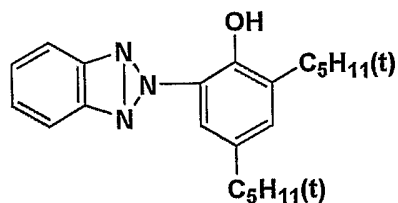


C-2

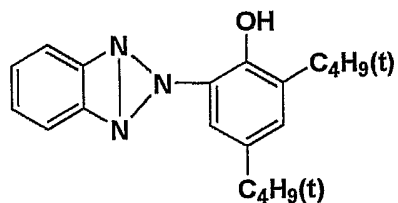
15



20 UV-1

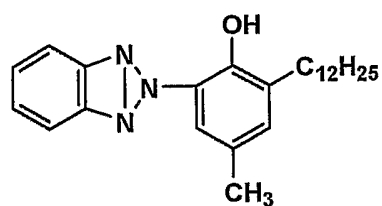


UV-2



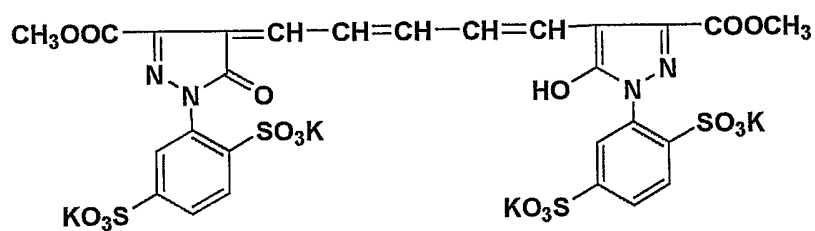
5

UV-3



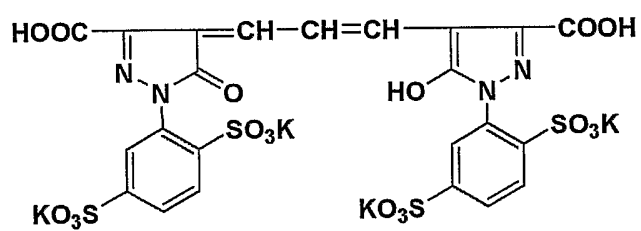
AI-1

10



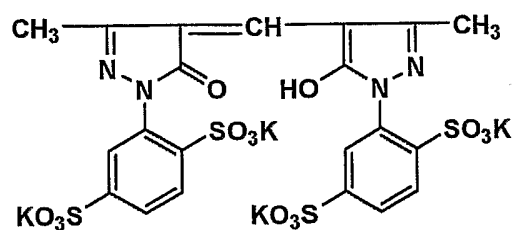
AI-2

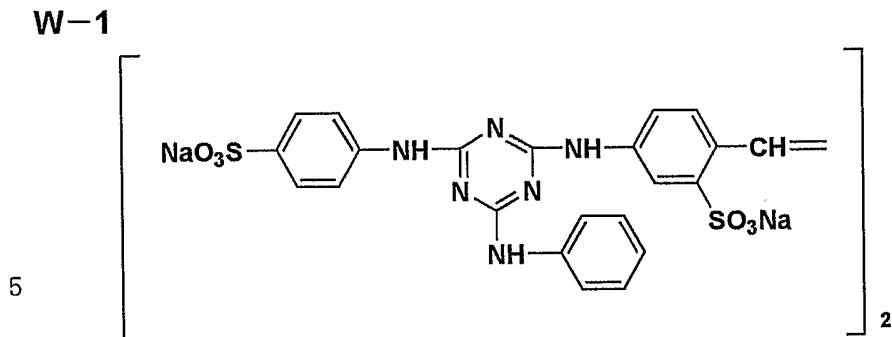
15



AI-3

20





(青感光性ハロゲン化銀乳剤の調製)

40℃に保温した2%ゼラチン水溶液1リットル中に、下記(A液)及び(B液)をpAg=7.3、pH=3.0に制御しつつ30分かけて同時添加し、更に下記(C液)及び(D液)をpAg=8.0、pH=5.5に制御しつつ180分かけて同時添加した。この時、pAgの制御は特開昭59-45437号に記載の方法により行い、pHの制御は硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。

15 (A液)

塩化ナトリウム	3.42g
臭化カリウム	0.03g
水を加えて	200ml

(B液)

20 硝酸銀	10g
水を加えて	200ml

(C液)

塩化ナトリウム	102.7g
---------	--------

$K_2 I r C l_6$	$4 \times 10^{-8}$ モル/モル A g
$K_4 F e ( C N )_6$	$2 \times 10^{-5}$ モル/モル A g
臭化カリウム	1. 0 g
水を加えて	6 0 0 m l

## 5 (D液)

硝酸銀	3 0 0 g
水を加えて	6 0 0 m l

添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合して平均粒径  
 10 0. 7 1  $\mu$  m、粒径分布の変動係数0. 0 7、塩化銀含有率99. 5モル%の  
 単分散立方体乳剤であるEMP-1を得た。

次に、(A液)と(B液)の添加時間および(C液)と(D液)の添加時間を変更した以外はEMP-1と同様にして、平均粒径0. 6 4  $\mu$  m、粒径分布の変動係数0. 0 7、塩化銀含有率99. 5モル%の単分散立方体乳剤である  
 15 EMP-1 Bを得た。

上記EMP-1に対し、下記化合物を用い60℃にて最適に化学増感を行った。また、EMP-1 Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-1とEMP-1 Bを銀量で1:1の割合で混合し、青感光性ハロゲン化銀乳剤(Em-B)を得た。

20 チオ硫酸ナトリウム	0. 8 m g /モル A g X
塩化金酸	0. 5 m g /モル A g X
安定剤 S T A B - 1	$3 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X
安定剤 S T A B - 2	$3 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X

安定剤 S T A B - 3	$3 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X
増感色素 B S - 1	$4 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X
増感色素 B S - 2	$1 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X

(緑感光性ハロゲン化銀乳剤の調製)

- 5 (A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外は上記EMP-1の調製方法と同様にして、平均粒径 $0.40 \mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5$ モル%の単分散立方体乳剤であるEMP-2と、平均粒径 $0.50 \mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5$ モル%の単分散立方体乳剤であるEMP-2Bを得た。
- 10 上記EMP-2に対し、下記化合物を用い $55^\circ\text{C}$ にて最適に化学増感を行った。またEMP-2Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-2とEMP-2Bを銀量で $1:1$ の割合で混合し、緑感光性ハロゲン化銀乳剤(E m - G)を得た。

チオ硫酸ナトリウム	$1.5 \text{ mg} / \text{モル A g X}$
15 塩化金酸	$1.0 \text{ mg} / \text{モル A g X}$
安定剤 S T A B - 1	$3 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X
安定剤 S T A B - 2	$3 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X
安定剤 S T A B - 3	$3 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X
増感色素 G S - 1	$4 \times 10^{-4}$ モル/モル A g X

- 20 (赤感光性ハロゲン化銀乳剤の調製)

(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外は上記EMP-1の調製方法と同様にして、平均粒径 $0.40 \mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5$ モル%の単分散立方体乳剤EMP-3

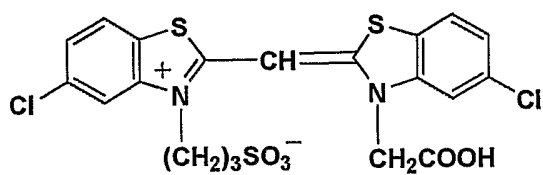
と、平均粒径 $0.38\ \mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5\%$ の単分散立方体乳剤であるEMP-3Bを得た。

上記EMP-3に対し、下記化合物を用い $60^\circ\text{C}$ にて最適に化学増感を行った。また、EMP-3Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感された5 EMP-3とEMP-3Bを銀量で $1:1$ の割合で混合し赤感光性ハロゲン化銀乳剤(Em-R)を得た。

	チオ硫酸ナトリウム	$1.8\ \text{mg}/\text{mol AgX}$
	塩化金酸	$2.0\ \text{mg}/\text{mol AgX}$
	安定剤STAB-1	$3 \times 10^{-4}\ \text{mol}/\text{mol AgX}$
10	安定剤STAB-2	$3 \times 10^{-4}\ \text{mol}/\text{mol AgX}$
	安定剤STAB-3	$3 \times 10^{-4}\ \text{mol}/\text{mol AgX}$
	増感色素RS-1	$1 \times 10^{-4}\ \text{mol}/\text{mol AgX}$
	増感色素RS-2	$1 \times 10^{-4}\ \text{mol}/\text{mol AgX}$
	STAB-1:1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラ	
15	ゾール	
	STAB-2:1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	
	STAB-3:1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾー	
	ル	

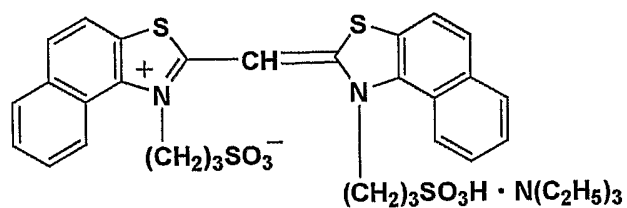
また赤感光性乳剤には、SS-1をハロゲン化銀1モル当たり $2.0 \times 10^{-3}$ 20 添加した。

BS-1



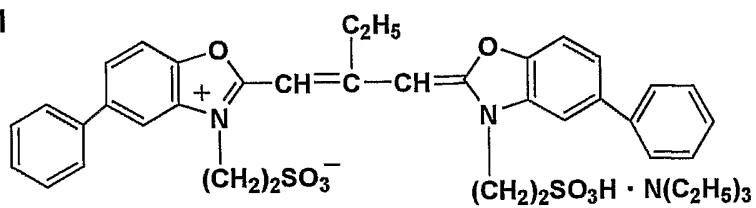
BS-2

5



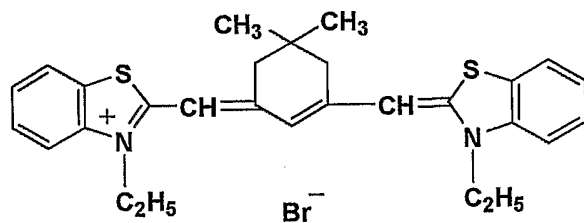
GS-1

10



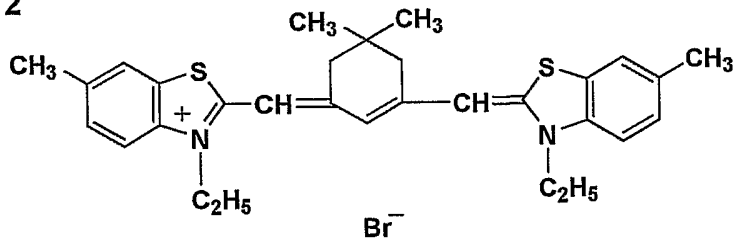
RS-1

15

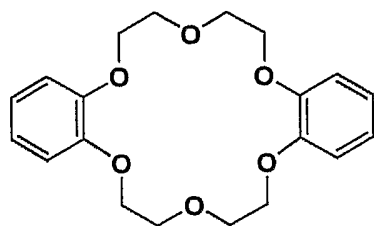


RS-2

20



SS-1



5

なお、上記試料 101 の作製において、硬膜剤 H-A は試料  $1 \text{ m}^2$  当たり 83 mg の付量になる様に第 7 層に添加した。

〔試料 102 の作製〕

上記試料 101 の作製において、支持体 A の感光性層を有する側のポリエチレンを  $1 \text{ m}^2$  当たり 20 g のラミネート量とした以外は同様にして支持体 B を作製して、これを用いた以外は同様にして試料 102 を作製した。

〔試料 103 の作製〕

上記試料 102 の作製において、支持体 B と第 1 層である青感光性層との間に、ゼラチンからなる非感光性親水性コロイド層（以下、第 0 層と称する）を、  
15 ゼラチン付量として  $0.7 \text{ g/m}^2$  となるように設けた以外は同様にして、試料 103 を作製した。

〔試料 104～109 の作製〕

上記試料 103 において、第 0 層に下記に示す化合物を添加した以外は同様にして、試料 104～109 を作製した。

20 試料 104：例示化合物 I-4（メルカプトヘテロ環化合物）を、第 1 層に含まれる青感光性ハロゲン化銀乳剤 1 モル当たり、 $7 \times 10^{-4}$  モル相当添加した。

試料 105：例示化合物 II-1（チオスルホン酸化合物）を、第 1 層に含ま

れる青感光性ハロゲン化銀乳剤1モル当たり、 $7 \times 10^{-4}$ モル相当添加した。

試料106：例示化合物LA-1（ラテックス）を、 $0.07 \text{ g/m}^2$ 添加した。

試料107：例示化合物O-18（流動パラフィン）を乳化分散物として、  
5  $0.07 \text{ g/m}^2$ 添加した。

試料108：アナターゼ型酸化チタン（平均粒径： $0.2 \mu\text{m}$ ）を、 $0.7 \text{ g/m}^2$ 添加した。

試料109：黒色コロイド銀を分散物として、銀換算で $0.05 \text{ g/m}^2$ 添加した。

#### 10 〔試料110の作製〕

上記試料103において、第1層で用いた単分散立方体乳剤EMP-1B（平均粒径： $0.64 \mu\text{m}$ ）に代えて、平均粒径が $0.45 \mu\text{m}$ の単分散立方体乳剤EMP-1Cを用いた以外は同様にして、試料110を作製した。

#### 《ハロゲン化銀写真感光材料の評価》

15 以上のようにして作製した試料101～110について、下記の方法に従って各評価を行った。

#### （像鮮明度の評価）

白色光で露光し、下記処理工程Aで処理した黒地を、原紙の抄紙方向が89 mm、原紙方向に対し垂直方向が127 mmの大きさのL版サイズに切り取り、

20 J I S K 7 1 0 5に基づくスガ試験機社製の像鮮明度測定装置により、光学くし1.0 mmを用いた像鮮明度を測定した。像鮮明度が高い程光沢が高いことを示す。

#### （指紋付着耐性の評価）

上記像鮮明度の評価に使用したプリントに、任意の5カ所に人差し指で指紋を付着させ、そのプリント表面での指紋の付着具合を、以下の基準に則り評価した。

○：プリントの真上から見ても、指紋が確認されない

- 5 △：プリントの真上から見たときには指紋が確認されないが、少し角度を変えると指紋が確認される

×：プリントの真上から見ても、明らかに指紋が確認できる

（長期保存性の評価）

- 10 各試料を40℃、40%RHの環境下で3週間保存したサンプルとフリーザー中に3週間保存したサンプルを露光せずに、下記処理工程Aで処理した。処理済みの試料を、X-rite 310濃度計（X-rite社製）を用いてイエロー濃度（カブリ濃度）を測定し、40℃、40%RHの雰囲気下に3週間保存したサンプルとフリーザー中で3週間保存したサンプルの差を $\Delta D$ とし、この値が大きい方が長期保存性が悪いことを示す。

- 15 （耐圧性の評価）

各試料を横35mm、長さ140mmに切断し、暗闇で一定加重式引掻強度試験機（HEIDON18型 新東科学株式会社製）を用いて、規定の方法に従って、それぞれ25g、30g、35g、40g、45g、50gの一定加重を加え、試料を未露光の状態の下記処理工程Aで処理した。現像処理後、イエローの筋状プレッシャーが発生している加重を読みとり、発生時の加重が大きいほど、耐圧性に優れていることを示す。なお、針は0.1mmダイヤモンド針を使用した。

〈現像処理工程A〉

	処理工程	処理温度	時間	補充量
	発色現像	38.0 ± 0.3 °C	45秒	80 ml
	漂白定着	35.0 ± 0.5 °C	45秒	120 ml
	安定化	30 ~ 34 °C	60秒	150 ml
5	乾燥	60 ~ 80 °C	30秒	

現像処理液の組成を下記に示す。

〈発色現像液タンク液及び補充液〉

	タンク液	補充液
	純水	800 ml
10	トリエチレンジアミン	2 g
	ジエチレングリコール	10 g
	臭化カリウム	0.01 g
	塩化カリウム	3.5 g
	亜硫酸カリウム	0.25 g
15	N-エチル-N-(βメタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-ア ミノアニリン硫酸塩	6.0 g
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	6.8 g
	トリエタノールアミン	10.0 g
	ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩	2.0 g
20	蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンスルホン酸誘導体)	2.0 g
	炭酸カリウム	30 g

水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpHを10.10に、補充液

はpHを10.60に調整した。

〈漂白定着液〉

	ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩	65 g
	ジエチレントリアミン五酢酸	3 g
5	チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	100 ml
	2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール	2.0 g
	亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	27.5 ml

水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷酢酸でpHを5.0

に調整した。

10 〈安定化液〉

	o-フェニルフェノール	1.0 g
	5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02 g
	2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02 g
	ジエチレングリコール	1.0 g
15	蛍光増白剤(チノパールSFP)	2.0 g
	1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	1.8 g
	塩化ビスマス(45%水溶液)	0.65 g
	硫酸マグネシウム・7水塩	0.2 g
	PVP	1.0 g
20	アンモニア水(水酸化アンモニウム25%水溶液)	2.5 g
	ニトリロ三酢酸三ナトリウム塩	1.5 g

水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又はアンモニア水でpHを7.5に調した。

以上により得られた結果を、下表に示す。

試料 番号	像鮮明度 (C値)	指紋付着 耐性	長期保存性 ( $\Delta D$ )	耐圧性 (g)	備考
5 101	7.0	×	0.010	30	比較例
102	4.4	△	0.011	25	比較例
103	4.6	△	0.006	40	本発明
104	4.6	○	0.002	45	本発明
10 105	4.7	△	0.002	45	本発明
106	4.6	△	0.005	45	本発明
107	4.6	○	0.005	45	本発明
108	4.7	△	0.006	40	本発明
109	4.7	△	0.006	40	本発明
15 110	4.6	△	0.002	50	本発明

## 実施例 2

上記実施例 1 で作製した各試料を用いて、評価時の現像処理工程 A に代えて、下記の現像処理工程 B を用いた以外は同様にして、各評価を行った。

### 20 [現像処理工程 B]

処理工程	処理温度	時間	補充量
発色現像	38.0 ± 0.3 °C	22 秒	8.1 ml
漂白定着	35.0 ± 0.5 °C	22 秒	5.4 ml

安定化	30~34℃	25秒	150ml
乾燥	60~80℃	30秒	

(現像処理液の組成)

<発色現像液タンク液及び補充液>

	タンク液	補充液
5		
純水	800ml	800ml
ジエチレングリコール	10g	10g
臭化カリウム	0.01g	—
塩化カリウム	3.5g	—
10 亜硫酸カリウム	0.25g	0.5g
N-エチル-N-(βメタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-ア ミノアニリン硫酸塩	6.5g	10.5g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	3.5g	6.0g
N,N-ビス(2-スルホエチル)ヒドロキシアミン		
15	3.5g	6.0g
トリエタノールアミン	10.0g	10.0g
ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩		
	2.0g	2.0g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンスルホン酸誘導体)		
20	2.0g	2.5g
炭酸カリウム	30g	30g

水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpHを10.10に、補充液はpHを10.60に調整した。

## 〈漂白定着液タンク液及び補充液〉

	タンク液	補充液
	ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩	
	100 g	50 g
5	ジエチレントリアミン五酢酸	3 g
	チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	200 ml
	2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール	
	2.0 g	1.0 g
	亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	50 ml
10	水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷酢酸でタンク液はpHを7.0に、補充液はpHを6.5に調整した。	

## 〈安定化液〉

	o-フェニルフェノール	1.0 g
	5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02 g
15	2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02 g
	ジエチレングリコール	1.0 g
	蛍光増白剤(チノパールSFP)	2.0 g
	1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	1.8 g
	PVP	1.0 g
20	アンモニア水(水酸化アンモニウム25%水溶液)	2.5 g
	エチレンジアミン四酢酸	1.0 g
	亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	10 ml
	水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又はアンモニア水でpHを7.5に	

調整した。

以上により評価を行った結果、実施例 1 と同様に、本発明の試料は、比較例に対し、像鮮明度、指紋付着、長期保存性及び耐圧性に優れていることを確認することができた。

### 5 実施例 3

上記実施例 1 で作製した各試料を用いて、評価時の現像処理方法として、自動現像機としてコニカ（株）製 N P S - 8 6 8 J、処理ケミカルとして E C O J E T - P を使用し、プロセス名 C P K - 2 - J 1 に従ってランニング処理した後、実施例 1 に記載の方法で、像鮮明度、指紋付着、長期保存性及び耐圧性  
10 の評価を行った結果、本発明の試料は、比較例に対し、いずれの特性も優れていることを確認することができた。

### 実施例 4

実施例 1 で作製した試料 1 0 1、1 0 2、1 0 8、1 0 9 について、下記の方法に従って鮮鋭性の評価を行った。

### 15 (鮮鋭性の評価)

各試料に解像力テストチャートを赤色光で焼き付けて、前記の現像処理工程 A を行った後、得られたシアン画像をマイクロデンシトメーター P D M - 5 D (コニカ (株) 製) にて濃度測定して、下式で示される値を鮮鋭性とした。

$$20 \quad \left[ \text{鮮鋭性} (\%) \right] = \left[ 3 \text{本} / \text{mm} \text{の密線プリント画像の } D_{\max} - D_{\min} \right] / \left[ \text{大面積部での } D_{\max} - D_{\min} \right]$$

ここで、 $D_{\max}$  は最高濃度、 $D_{\min}$  は最低濃度を表す。

### (鮮鋭性の評価結果)

上記方法で測定した各試料の鮮鋭性は、以下の通りである。

試料 101 (比較例): 0.680

試料 102 (比較例): 0.669

試料 108 (本発明): 0.731

試料 109 (本発明): 0.745

5

#### 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明の構成により、優れた光沢を有し、鮮鋭性、長期保存性、指紋付着耐性及び耐圧性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

10

## 請求の範囲

1. 基紙の両面に樹脂被覆層が塗設された紙支持体上の一方の面に、少なくとも1層の感光性層と少なくとも1層の非感光性層とを有するハロゲン化銀写真感光材料において、L版サイズ(ただし、基紙の抄紙方向の長さ：89 mm、基紙の抄紙方向に垂直の方向の長さ：127 mm)を現像処理した後、JIS K 7105に準じた方法により1.0 mmの光学くしを用いて測定した像鮮明度(C値)が20～60%であって、かつ該支持体に最も近い感光性層と、支持体との間に、少なくとも1層の非感光性親水性コロイド層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。
2. 前記非感光性親水性コロイド層が、メルカプトヘテロ環化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
3. 前記非感光性親水性コロイド層が、チオスルホン酸化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
4. 前記非感光性親水性コロイド層が、ラテックスを含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
5. 前記非感光性親水性コロイド層が、親油性化合物分散物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
6. 前記非感光性親水性コロイド層が、酸化チタンを含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
7. 前記非感光性親水性コロイド層が、コロイド銀を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
8. 前記支持体に最も近い感光性層が青感光性層で、かつ平均粒径が0.3

5～0.60  $\mu\text{m}$ のハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求の範囲  
第1項から第7項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/12114

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int.Cl<sup>7</sup> G03C1/91, G03C7/20, G03C7/00</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																																
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int.Cl<sup>7</sup> G03C1/91, G03C7/20, G03C7/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                  Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002                  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																																
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2001-337418 A (Konica Corp.), 07 December, 2001 (07.12.01), Claims 2, 3, 4; Par. Nos. [0046] to [0048], [0052], [0203], [0209] to [0212] (Family: none)</td> <td>1-7 8</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 9-80688 A (Konica Corp.), 28 March, 1997 (28.03.97), Claim 1; Par. Nos. [0012] to [0016], [0127] to [0132] (Family: none)</td> <td>1, 5-7 2-4, 8</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 9-73151 A (Konica Corp.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims 1, 2; Par. Nos. [0022] to [0026], [0149] to [0240] (Family: none)</td> <td>1, 6, 7 2-5, 8</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.    <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="1"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td>Date of the actual completion of the international search 12 February, 2003 (12.02.03)</td> <td>Date of mailing of the international search report 04 March, 2003 (04.03.03)</td> </tr> <tr> <td>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</td> <td>Authorized officer</td> </tr> <tr> <td>Facsimile No.</td> <td>Telephone No.</td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP 2001-337418 A (Konica Corp.), 07 December, 2001 (07.12.01), Claims 2, 3, 4; Par. Nos. [0046] to [0048], [0052], [0203], [0209] to [0212] (Family: none)	1-7 8	X Y	JP 9-80688 A (Konica Corp.), 28 March, 1997 (28.03.97), Claim 1; Par. Nos. [0012] to [0016], [0127] to [0132] (Family: none)	1, 5-7 2-4, 8	X Y	JP 9-73151 A (Konica Corp.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims 1, 2; Par. Nos. [0022] to [0026], [0149] to [0240] (Family: none)	1, 6, 7 2-5, 8	* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		Date of the actual completion of the international search 12 February, 2003 (12.02.03)	Date of mailing of the international search report 04 March, 2003 (04.03.03)	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	Facsimile No.	Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																														
X Y	JP 2001-337418 A (Konica Corp.), 07 December, 2001 (07.12.01), Claims 2, 3, 4; Par. Nos. [0046] to [0048], [0052], [0203], [0209] to [0212] (Family: none)	1-7 8																														
X Y	JP 9-80688 A (Konica Corp.), 28 March, 1997 (28.03.97), Claim 1; Par. Nos. [0012] to [0016], [0127] to [0132] (Family: none)	1, 5-7 2-4, 8																														
X Y	JP 9-73151 A (Konica Corp.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims 1, 2; Par. Nos. [0022] to [0026], [0149] to [0240] (Family: none)	1, 6, 7 2-5, 8																														
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																															
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																															
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																															
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family																															
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means																																
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																																
Date of the actual completion of the international search 12 February, 2003 (12.02.03)	Date of mailing of the international search report 04 March, 2003 (04.03.03)																															
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																															
Facsimile No.	Telephone No.																															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-73150 A (Konica Corp.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims 1, 2, 6; Par. Nos. [0054] to [0071], [0229], [0239], [0256] (Family: none)	1, 2, 4, 5 3, 6, 7, 8
X Y	JP 9-5952 A (Konica Corp.), 10 January, 1997 (10.01.97), Claim 1; Par. Nos. [0133], [0162], [0209] to [0212] (Family: none)	1, 5-7 2-4, 8
X Y	JP 7-248579 A (Konica Corp.), 26 September, 1995 (26.09.95), Claim 1; Par. Nos. [0032], [0085], [0096], [0131] (Family: none)	1, 4, 6, 8 2, 3, 5, 7
X Y	JP 7-248578 A (Konica Corp.), 26 September, 1995 (26.09.95), Claim 1; Par. Nos. [0032], [0086] (Family: none)	1, 5, 6, 8 2-4, 7
X Y	US 5382506 A (Konica Corp.), 17 January, 1995 (17.01.95), Examples 1, 2, 4 & JP 6-75345 A & EP 585062 A1 & US 5486450 A	1, 6, 8 2-5, 7
X Y	US 5578426 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 November, 1996 (26.11.96), Column 6, line 37 to column 7, line 67 & JP 6-35149 A	1, 5-7 2-4, 8
X Y	JP 60-23849 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 February, 1985 (06.02.85), Full text (Family: none)	1, 4, 6 2, 3, 5, 7, 8
X Y	JP 8-304960 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 22 November, 1996 (22.11.96), Full text (Family: none)	1, 4, 6 2, 3, 5, 7, 8
X Y	JP 7-244356 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Full text (Family: none)	1, 4, 6 2, 3, 5, 7, 8
X Y	JP 7-230141 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Full text (Family: none)	1, 4, 6 2, 3, 5, 7, 8
X Y	JP 5-66519 A (Oji Paper Co., Ltd.), 19 March, 1993 (19.03.93), Full text (Family: none)	1, 6 2-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-248576 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 26 September, 1995 (26.09.95), Full text (Family: none)	1, 6 2-5, 7, 8
X Y	JP 5-61154 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 March, 1993 (12.03.93), Full text (Family: none)	1, 6 2-5, 7, 8
A	JP 10-123683 A (Konica Corp.), 15 May, 1998 (15.05.98), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2000-338630 A (Konica Corp.), 08 December, 2000 (08.12.00), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2000-39686 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Full text (Family: none)	1-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/12114

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical matter of claim 1 that "the sharpness (C value) measured ... after development of L-size print is 20 to 60%" is unclear and not fully supported by the description of the international application because (1) the sharpness (C value) is measured after the development and not based on only the technical feature of the photosensitive material which is influenced also by development conditions, (2) the technical feature of the such adjusted photosensitive material is unclear and there is no working example having the technical feature in the description, (3) the difference from conventional arts is not described.  
(continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**


International application No.

PCT/JP02/12114

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Other technical features such as "the non-photosensitive hydrophilic colloid layer" are known.

Consequently, there are no common special technical features.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> G03C1/91, G03C7/20, G03C7/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> G03C1/91, G03C7/20, G03C7/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-337418 A (コニカ株式会社) 2001. 12. 07, 請求項2, 3, 4, [0046]-[0048], [0052], [0203], [0209]-[0212] (ファミリーなし)	1-7 8
X Y	JP 9-80688 A (コニカ株式会社) 1997. 03. 28, 請求項1, [0012]-[0016], [0127]-[0132] (ファミリーなし)	1, 5-7 2-4, 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
国際調査を完了した日	12. 02. 03	国際調査報告の発送日
		04. 03. 03
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	2H 9515
日本国特許庁 (ISA/JP)	伊藤 裕美	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3230
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 9-73151 A (コニカ株式会社) 1997. 03. 18, 請求項1, 2, [0022]-[0026], [0149]-[0240] (ファミリーなし)	1, 6, 7 2-5, 8
X Y	JP 9-73150 A (コニカ株式会社) 1997. 03. 18, 請求項1, 2, 6, [0054]-[0071], [0229], [023 9], [0256] (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3, 6, 7, 8
X Y	JP 9-5952 A (コニカ株式会社) 1997. 01. 10, 請求項1, [0133], [0162], [0209]-[0212] (ファミリーなし)	1, 5-7 2-4, 8
X Y	JP 7-248579 A (コニカ株式会社) 1995. 09. 26, 請求項1, [0032], [0085], [0096], [0131] (ファミリーなし)	1, 4, 6, 8 2, 3, 5, 7
X Y	JP 7-248578 A (コニカ株式会社) 1995. 09. 26, 請求項1, [0032], [0086] (ファミリーなし)	1, 5, 6, 8 2-4, 7
X Y	US 5382506 A (Konica Corporation) 1995. 01. 17, Ex. 1, 2, 4 & JP 6-75345 A&EP 585062 A1 & US 5486450 A	1, 6, 8 2-5, 7
X Y	US 5578426 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 1996. 11. 26, 第6欄第37行-第7欄第67行 & JP 6-35149 A	1, 5-7 2-4, 8
X Y	JP 60-23849 A (富士写真フイルム株式会社) 1985. 02. 06, 全文 (ファミリーなし)	1, 4, 6 2, 3, 5, 7, 8
X Y	JP 8-304960 A (三菱製紙株式会社) 1996. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1, 4, 6 2, 3, 5, 7, 8
X Y	JP 7-244356 A (三菱製紙株式会社) 1995. 09. 19, 全文 (ファミリーなし)	1, 4, 6 2, 3, 5, 7, 8
X Y	JP 7-230141 A (三菱製紙株式会社) 1995. 08. 29, 全文 (ファミリーなし)	1, 4, 6 2, 3, 5, 7, 8
X Y	JP 5-66519 A (王子製紙株式会社) 1993. 03. 19, 全文 (ファミリーなし)	1, 6 2-5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 7-248576 A (新王子製紙株式会社) 1995. 09. 26, 全文 (ファミリーなし)	1, 6 2-5, 7, 8
X Y	JP 5-61154 A (王子製紙株式会社) 1993. 03. 12, 全文 (ファミリーなし)	1, 6 2-5, 7, 8
A	JP 10-123683 A (コニカ株式会社) 1998. 05. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-338630 A (コニカ株式会社) 2000. 12. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-39686 A (三菱製紙株式会社) 2000. 02. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-8

## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲第 1 項に記載された「L 版サイズ (中略) で現像処理した後 (中略) 測定した鮮明度 (C 値) が 20 ~ 60 %」であることは、(1) 現像後の測定値であり、現像条件等にも左右される感光材料の構成にみに基づくものでないこと、(2) そのように、調整する感光材料の構成が不明であり、明細書中にも、その他の構成を付加した実施例しかないこと (3) 従来技術との差違が不明であることにより、十分な裏付けがない不明瞭な構成である。

そして、その他の「非感光性親水性コロイド層」等の構成も、知られている。したがって、共通の特別な技術的特徴は存在しない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。