

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/010215 A1

- (51) 国際特許分類: **G03C 1/035, 7/20** 市 堀ノ内28 コニカ株式会社内 Kanagawa (JP). 西嶋 豊喜 (NISHIJIMA, Toyoki) [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).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/007309
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (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).
- (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.
- (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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村上 修二 (MURAKAMI, Shuji) [JP/JP]; 〒250-0853 神奈川県 小田原
- 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。

(54) Title: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC MATERIAL

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀写真感光材料

(57) Abstract: A silver halide photographic material having a paper support and, formed thereon, at least one silver halide emulsion containing layer, characterized in that a layer containing a green-sensitive silver halide emulsion contains a silver halide emulsion having an average silver chloride content of 90 mole % or more, contains at least two silver halide emulsions having average particle diameters being different from one another by 0.05 μ m or more, and exhibits a gradient of 1.3 to 1.9 at a magenta reflection density of 0.25 to 0.75 when exposed for 0.5 sec. The silver halide photographic material is excellent in the resistance to the variation in processing.

(57) 要約:

本発明は、処理変動耐性に優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

このハロゲン化銀写真感光材料は、紙支持体上に、少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤含有層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、緑感性ハロゲン化銀乳剤含有層が、平均塩化銀含有率 90 モル%以上であるハロゲン化銀乳剤を含有し、平均粒径が 0.05 μ m 以上異なる少なくとも 2 種のハロゲン化銀乳剤を含有し、かつ 0.5 秒露光した時のマゼンタ反射濃度 0.25 ~ 0.75 での階調が、1.3 ~ 1.9 であることを特徴とする。

WO 2004/010215 A1

明細書

ハロゲン化銀写真感光材料

5 技術分野

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくは、処理変動耐性に優れたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

背景技術

- 10 ハロゲン化銀感光材料は、階調性に優れていること、高感度であることなどの理由により、広く用いられている。しかしながら、処理量や処理スピードの増加に伴い、画像再現性の低下を引き起こしやすいという問題が顕在化してきた。例えば、大量の現像処理を行った場合、プリントのはじめと終わりで白地部の着色度が増減したり、得られる画像の色濃度が変動したりする
- 15 などの問題点を有している。上記課題に対する対策としては、例えば、現像処理によって蓄積される着色物質の低減や、溶出促進剤などの採用等種々の改良方法が考えられる。上述の濃度変動においては、特に、視感的に変動を感知しやすい、低濃度部における階調再現性の変動に対する改良が望まれており、この特性は、処理量の多少にかかわらず、常に変動を改良することが
- 20 望まれている。

本発明者らは、上記課題に鑑みて種々検討を行った結果、特定の特性、構成を有するハロゲン化銀写真感光材料、さらに特定の構成からなる支持体を用いることにより、変動耐性が改良される事を本発明に至った。

従って、本発明の目的は、低濃度部の画像再現の処理変動耐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にある。

発明の開示

5 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) 紙支持体上に、少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤含有層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、緑感性ハロゲン化銀乳剤含有層が、平均塩化銀含有率90モル%以上であるハロゲン化銀乳剤を含有し、平均粒径が0.05 μm 以上異なる少なくとも2種のハロゲン化銀乳剤を含有し、かつ0.5秒露光した時のマゼンタ反射濃度0.25～0.75での階調が、1.3～1.9であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

(2) 紙支持体上に、少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤含有層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、緑感性ハロゲン化銀乳剤含有層が、平均塩化銀含有率90モル%以上であるハロゲン化銀乳剤を含有し、感度が30%以上異なる少なくとも2種のハロゲン化銀乳剤を含有し、かつ0.5秒露光した時のマゼンタ反射濃度0.25～0.75での階調が、1.3～1.9であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

(3) 前記紙支持体の全厚さが、215 μm 以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

20 (4) マゼンタ反射濃度0.8～1.8での階調が、2.2～2.7であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(5) 前記緑感性ハロゲン化銀乳剤に含有されるハロゲン化銀粒子の粒径

分布の変動係数が、0.22以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

ここでいう変動係数は、粒径分布の広さを表す係数であり、次式によって定義される。

5 変動係数 = S / R

式中、Sは粒径分布の標準偏差、Rは平均粒径を表す。なお、ここでいう粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合はその直径、また、立方体や球状以外の形状である粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算したときの直径を表す。

- 10 (6) 前記紙支持体の厚さが、160～215 μm であることを特徴とする(1)～(5)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

- 15 本発明に係る0.5秒露光した時のマゼンタ反射濃度0.25～0.75の階調について説明する。

- 20 本発明において階調とは、色温度3300Kのハロゲンランプを用いてニュートラルステップタブレットを通して、0.5秒で下記に示す単色露光をした試料を、通常のカラ－発色現像(コニカ(株)製NPS-868J、処理ケミカルとしてECOJET-Pを使用し、プロセス名CPK-2-J1に従った処理)を行い、現像された試料をそれぞれ最大透過波長が644nm、546nm、436nmの干渉フィルターを有する濃度計(コニカ製PDA-84型反射濃度計)を用いて反射濃度を測定し、次式により階調 γ を計算する。

$$\gamma = 1.0 / \log_{10} (E1 / E2)$$

ここで未露光部の反射濃度を D_{min} で表すと、 $E1$ 及び $E2$ はそれぞれ $D_{min} + 0.25$ 、 $D_{min} + 0.75$ の反射濃度を与えるのに必要な露光量を表す。

- 5 本発明で規定する反射濃度 $0.25 \sim 0.75$ の階調は、 $1.3 \sim 1.9$ であることが特徴であるが、好ましくは、 $1.5 \sim 1.7$ 、更に好ましくは、 $1.5 \sim 1.6$ である。

- 本発明で規定するマゼンタ反射濃度 $0.8 \sim 1.8$ の階調も、上記と同様の定義だが、 $E1$ 及び $E2$ はそれぞれ $D_{min} + 0.8$ 、 $D_{min} + 1.8$
- 10 の反射濃度を与えるのに必要な露光量に変更した場合の階調を表す。マゼンタ反射濃度 $0.8 \sim 1.8$ の階調は、 $2.2 \sim 2.7$ が好ましく、 $2.4 \sim 2.5$ がより好ましい。

次に、紙支持体の厚さについて説明する。

- 通常、ハロゲン化銀写真感光材料、特に印画紙に使用される紙支持体は、
- 15 紙基体の両面に耐水性樹脂被覆層を設けてなり、原紙表面に被覆する耐水性樹脂は、 $240 \sim 340^\circ\text{C}$ で熔融押出することのできる樹脂の中から適宜選択して用いられる。このような樹脂としては、例えば、ポリプロピレン (PP)、低密度ポリエチレン樹脂 (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) 等のポリオレフィン系樹脂が
- 20 単独又は混合して、若しくは積層して用いられる。本発明においては、この紙基体と両面の樹脂層を合わせた支持体全体の厚さが、 $160 \mu\text{m} \sim 215 \mu\text{m}$ が好ましい。より好ましくは $165 \mu\text{m} \sim 205 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは、 $170 \mu\text{m} \sim 195 \mu\text{m}$ である。また、紙基体に含まれるパルプ繊維

維の質量は、 $110 \sim 154 \text{ g/m}^2$ が好ましく、より好ましくは、 $120 \sim 154 \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $130 \sim 148 \text{ g/m}^2$ である。

本発明においては、ハロゲン化銀粒子の粒径分布の変動係数が 0.22 以下であることが好ましいが、より好ましくは 0.15 以下、最も好ましくは $0.01 \sim 0.10$ である。

本発明においては、ハロゲン化銀写真感光材料に含有されるゼラチンの総量は、 6.2 g/m^2 以下が好ましく、より好ましくは 5.7 g/m^2 以下である。

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、例えば、特開平 $11-347615$ 号公報明細書 9 頁左 22 行目の段落番号 $0044 \sim 14$ 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。

20 (試料 101 の作製)

坪量 180 g/m^2 の紙パルプの両面に高密度ポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。但し、乳剤層を塗布する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを 15 質量%の含有量で分散して含む溶融ポリエ

チレンをラミネートし、反射支持体を作製した。この反射支持体をコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗層を設け、さらに以下に示す構成の各層を塗設して、ハロゲン化銀写真感光材料である試料 101 を作製した。硬膜剤としては、H-1、H-2、防腐剤としては、F-1 を使用した。

5 [試料 101 の構成]

	第 7 層 (保護層)	g / m^2
	ゼラチン	1.00
	DBP	0.002
	DIDP	0.002
10	二酸化珪素	0.003
	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)	0.084
15	紫外線吸収剤 (UV-2)	0.027
	紫外線吸収剤 (UV-3)	0.114
	ステイン防止剤 (HQ-5)	0.04
	PVP	0.03
	第 5 層 (赤感性層)	
20	ゼラチン	1.30
	赤感性塩臭化銀乳剤 (Em-R)	0.21
	シアンカップラー (C-1)	0.25
	シアンカップラー (C-2)	0.08

	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
5	第4層 (紫外線吸収層)	
	ゼラチン	0. 9 4
	紫外線吸収剤 (U V-1)	0. 1 9 6
	紫外線吸収剤 (U V-2)	0. 0 6 3
	紫外線吸収剤 (U V-3)	0. 2 6 6
10	A I-1	0. 0 2
	ステイン防止剤 (H Q-5)	0. 1 0
	第3層 (緑感性層)	
	ゼラチン	1. 3 0
	A I-2	0. 0 1
15	緑感性塩臭化銀乳剤 (E m-G)	0. 1 4
	マゼンタカプラー (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
20	D B P	0. 1 3
	第2層 (中間層)	
	ゼラチン	1. 2 0
	A I-3	0. 0 1

	ステイン防止剤 (H Q - 2)	0. 0 3
	ステイン防止剤 (H Q - 3)	0. 0 3
	ステイン防止剤 (H Q - 4)	0. 0 5
	ステイン防止剤 (H Q - 5)	0. 2 3
5	D I D P	0. 0 4
	D B P	0. 0 2
	蛍光増白剤 (W - 1)	0. 1 0
	第 1 層 (青感性層)	
	ゼラチン	1. 2 0
10	青感性塩臭化銀乳剤 (E m - B)	0. 2 6
	イエローカプラー (Y - 1)	0. 7 0
	色素画像安定化剤 (S T - 1)	0. 1 0
	色素画像安定化剤 (S T - 2)	0. 1 0
	ステイン防止剤 (H Q - 1)	0. 0 1
15	色素画像安定化剤 (S T - 5)	0. 1 0
	画像安定剤 A	0. 1 5
	D N P	0. 0 5
	D B P	0. 1 5
	支持体 : ポリエチレンラミネート紙 (微量の着色剤を含有)	
20	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 1 0 1 の作製に用いた各添加剤の詳細を示す。	
	D B P : ジブチルフタレート	
	D N P : ジノニルフタレート	

D O P : ジオクチルフタレート

D I D P : ジー i - デシルフタレート

P V P : ポリビニルピロリドン

H-1 : テトラキス (ビニルスルホニルメチル) メタン

5 H-2 : 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-ジー t-オクチルヒドロキノン

HQ-2 : 2, 5-ジー s e c-ドデシルヒドロキノン

HQ-3 : 2, 5-ジー s e c-テトラデシルヒドロキノン

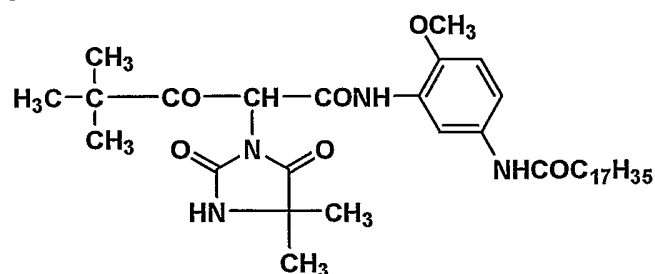
10 HQ-4 : 2-s e c-ドデシル-5-s e c-テトラデシルヒドロキノン

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

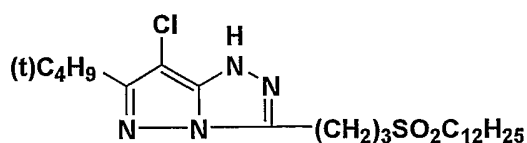
画像安定剤 A : P-t-オクチルフェノール

15

Y-1

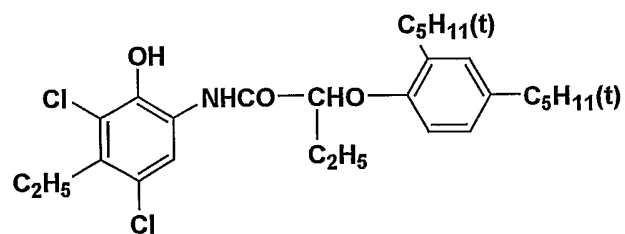


M-1

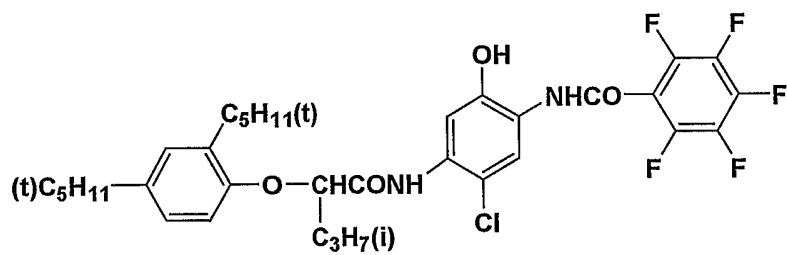


10

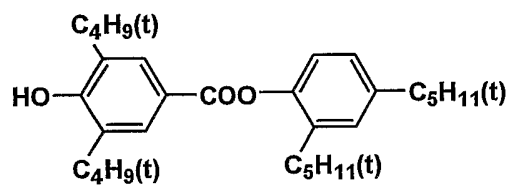
C-1



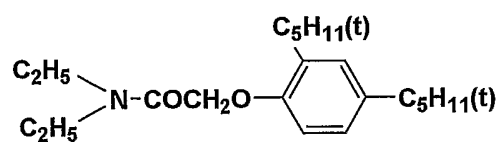
C-2



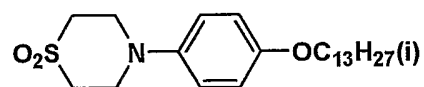
ST-1



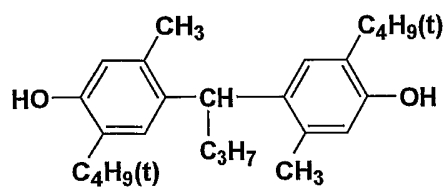
ST-2



ST-3

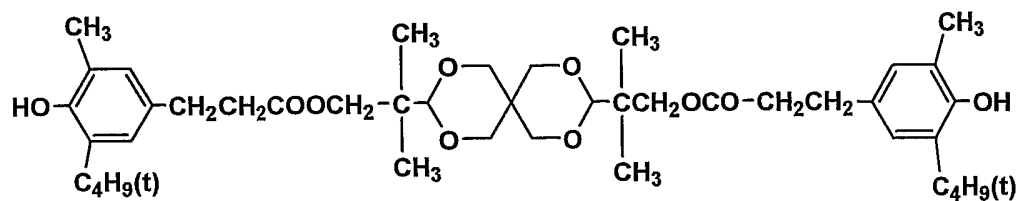


ST-4

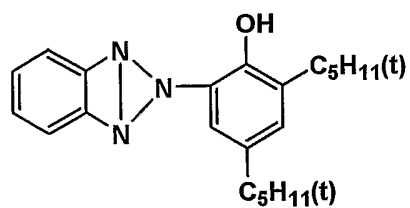


11

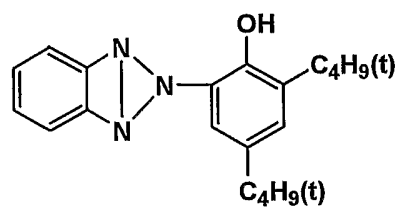
ST-5



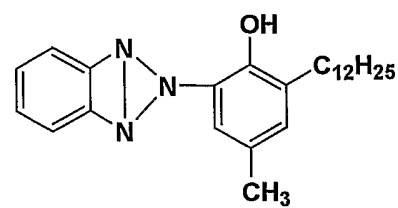
UV-1



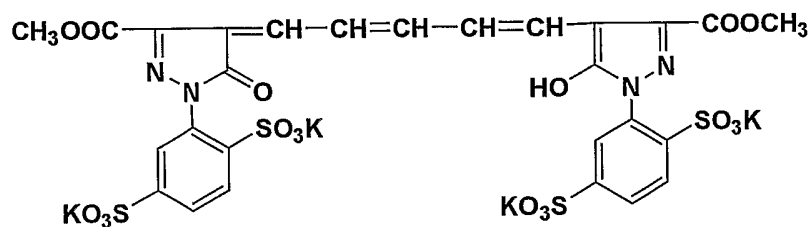
UV-2



UV-3

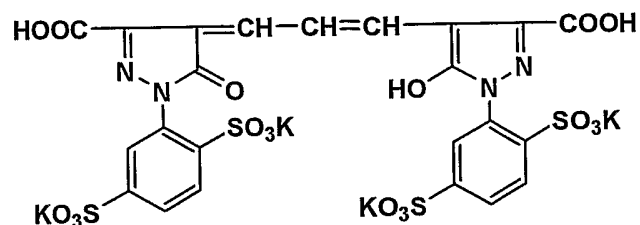


AI-1

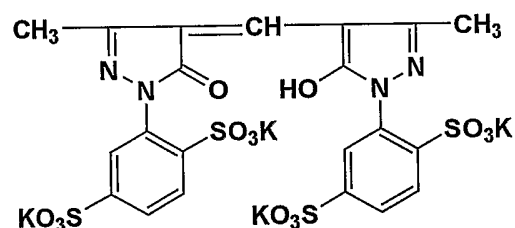


12

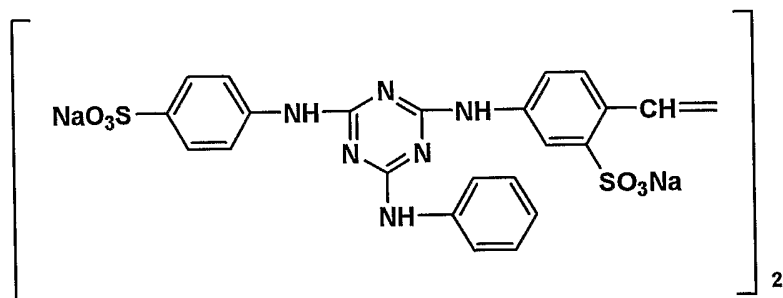
Al-2



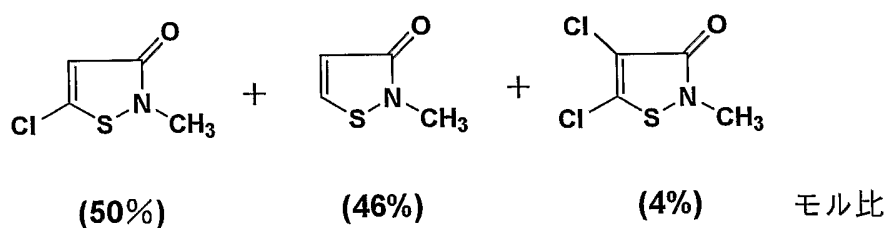
Al-3



W-1



F-1



5

[青感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59-45

4 3 7 号記載の方法により行い、p H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。

(A液)

	塩化ナトリウム	3 . 4 2 g
5	臭化カリウム	0 . 0 3 g
	水を加えて	2 0 0 m l

(B液)

	硝酸銀	1 0 g
	水を加えて	2 0 0 m l

10 (C液)

	塩化ナトリウム	1 0 2 . 7 g
	$K_2 I r C l_6$	4×10^{-8} モル / モル A g
	$K_4 F e (C N)_6$	2×10^{-5} モル / モル A g
	臭化カリウム	1 . 0 g
15	水を加えて	6 0 0 m l

(D液)

	硝酸銀	3 0 0 g
	水を加えて	6 0 0 m l

20 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2 0 %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0 . 7 1 μ m、粒径分布の変動係数0 . 0 7、塩化銀含有率9 9 . 5 モル%の単分散立方体乳剤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 $0.64 \mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数 0.07 、塩化銀含有率 99.5 モル%の単分散立方体乳剤 EMP-1B を得た。

- 上記 EMP-1 に対し、下記化合物を用い 60°C にて最適に化学増感を行った。また、EMP-1B 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-1B を銀量で $1:1$ の割合で混合し、青感性ハロゲン化銀乳剤 (Em-B) を得た。

チオ硫酸ナトリウム $0.8 \text{ mg} / \text{モル Ag X}$

塩化金酸 $0.5 \text{ mg} / \text{モル Ag X}$

安定剤: STAB-1 $3 \times 10^{-4} \text{ モル} / \text{モル Ag X}$

10 安定剤: STAB-2 $3 \times 10^{-4} \text{ モル} / \text{モル Ag X}$

安定剤: STAB-3 $3 \times 10^{-4} \text{ モル} / \text{モル Ag X}$

増感色素: BS-1 $4 \times 10^{-4} \text{ モル} / \text{モル Ag X}$

増感色素: BS-2 $1 \times 10^{-4} \text{ モル} / \text{モル Ag X}$

[緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製]

- 15 (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 EMP-1 と同様にして平均粒径 $0.40 \mu\text{m}$ 、変動係数 0.07 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤 EMP-2 を得た。次に、(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 EMP-1 と同様にして、平均粒径 $0.57 \mu\text{m}$ 、変動係数 0.1
- 20 2、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤 EMP-2B を得た。

上記 EMP-2 に対し、下記化合物を用い 55°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 m g / モル A g X
	塩化金酸	1. 0 m g / モル A g X
	安定剤 : S T A B - 1	3×10^{-4} モル / モル A g X
5	安定剤 : S T A B - 2	3×10^{-4} モル / モル A g X
	安定剤 : S T A B - 3	3×10^{-4} モル / モル A g X
	増感色素 : G S - 1	4×10^{-4} モル / モル A g X

[赤感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
 10 する以外は E M P - 1 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% の単分散立方体乳剤 E M P - 3 を得た。また平均粒径 $0.38 \mu\text{m}$ 、変動係数 0.08 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤 E M P - 3 B を得た。

- 上記 E M P - 3 に対し、下記化合物を用い 60°C にて最適に化学増感を行
 15 った。また E M P - 3 B に対しても同様に最適に化学増感した後、増感された E M P - 3 と E M P - 3 B を銀量で $1:1$ の割合で混合し赤感性ハロゲン化銀乳剤 (E m - R) を得た。

	チオ硫酸ナトリウム	1. 8 m g / モル A g X
	塩化金酸	2. 0 m g / モル A g X
20	安定剤 : S T A B - 1	3×10^{-4} モル / モル A g X
	安定剤 : S T A B - 2	3×10^{-4} モル / モル A g X
	安定剤 : S T A B - 3	3×10^{-4} モル / モル A g X
	増感色素 : R S - 1	1×10^{-4} モル / モル A g X

増感色素：RS-2

 1×10^{-4} モル/モルAgX

STAB-1：1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

STAB-2：1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

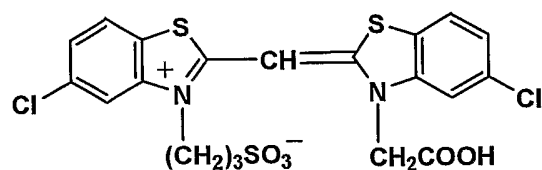
5 STAB-3：1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

また、赤感性乳剤には、SS-1をハロゲン化銀1モル当り 2.0×10^{-3} モル添加した。

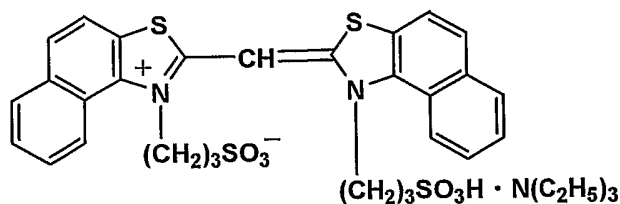
上記各色感性乳剤の調製に用いた各添加剤の詳細を、以下に示す。

10

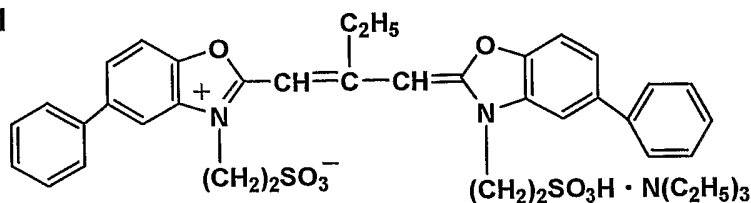
BS-1



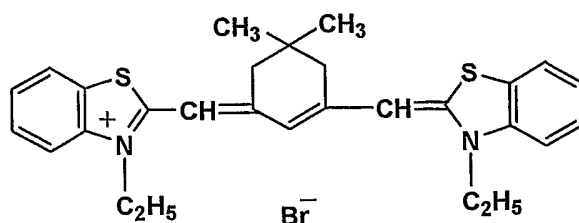
BS-2



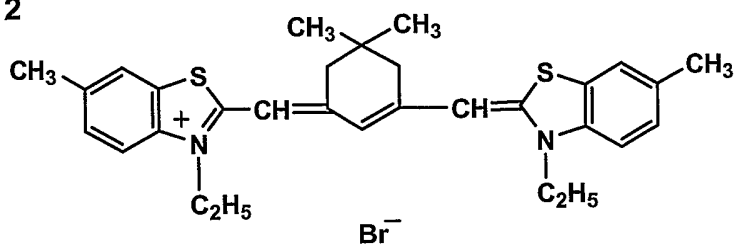
GS-1



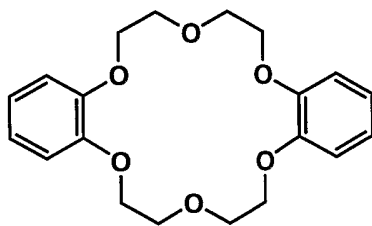
RS-1



RS-2



SS-1



このようにして、作製した試料を試料 1 0 1 とする。

5 (試料 1 0 2 ~ 1 0 8 の作製)

上記試料 1 0 1 の作製において、第 3 層の緑感性層で用いたハロゲン化銀乳剤の粒径、感度及び階調、支持体の厚さを下表に示す組み合わせに変更した以外は同様にして試料 1 0 2 ~ 1 0 8 を作製した。なお、階調は、乳剤のブレンド比率、塗設量等により適宜調整した。

試料番号	* 1		感度差 (ΔS)	γ		支持体厚 (μm)
	乳剤 1	乳剤 2		* 2	* 3	
1 0 1	0. 4 0	0. 5 7	2 0 0	0. 9	1. 5	2 3 0
1 0 2	0. 4 0	—	—	2. 2	2. 9	2 3 0
5 1 0 3	0. 4 0	0. 5 3	1 2 0	1. 4	2. 7	2 3 0
1 0 4	0. 4 0	0. 5 3	1 2 0	1. 4	2. 7	2 0 5
1 0 5	0. 4 0	0. 5 3	1 2 0	1. 4	2. 7	1 9 5
1 0 6	0. 4 0	0. 4 8	7 8	1. 6	2. 5	2 0 5
1 0 7	0. 4 0	0. 4 2	1 4	2. 1	2. 8	2 3 0
10 1 0 8	0. 4 0	0. 5 3	1 2 0	1. 2	2. 7	1 9 5

表中、* 1 は緑感性ハロゲン化銀乳剤の平均粒径 (μm) を表し、* 2 は $D_{0.25} \sim 0.75$ での γ を表し、* 3 は $D_{0.8} \sim 1.8$ での γ を表す。

試料 1 0 1 ~ 1 0 7 の乳剤 1 と乳剤 2 の粒径分布の変動係数は、各々 0. 0
 15 7 と 0. 1 2 であり、試料 1 0 8 の乳剤 1 と乳剤 2 の粒径分布の変動係数は、
 各々 0. 3 1 と 0. 2 5 であった。

また、表中に記載の乳剤 1 及び乳剤 2 の感度差 (ΔS) については、各乳
 剤とマゼンタカップラーとを規定量塗設した試料を別途作製し、それらの試料
 について、定法に従い 0. 5 秒で白色光楔露光を行った後、下記の現像処理
 20 を行って、横軸：露光量、縦軸：濃度からなる特性曲線を作成し、マゼンタ
 反射濃度の $D_{min} + 0.80$ の反射濃度を与えるに必要な露光量の逆数を
 感度と定義し、その差を求めた。

(各試料の評価)

このようにして作製した各試料について、人物と自然背景を撮影した画像のネガフィルムを通して画像露光を行った後、下記の現像処理を施した。

自動現像機としてはコニカ（株）製のN P S - 8 6 8 Jを、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1

5 0 0 0枚の同一画像を連続してプリントするランニング処理を行った。

このようにして得られたプリント画像のうち、人物の肌色部分の変動ばらつきを視感評価し、下記の基準に則り、処理安定性の評価を行った。

◎：現像開始時画像と、1 0 0 0枚連続処理した後の画像とで画質に全く差が認められず、共に優れた肌色再現性である。

10 ○：現像開始時画像と、1 0 0 0枚連続処理した後の画像とでやや画質に差が認められるが、共に良好な肌色再現性である。

△：現像開始時画像と、1 0 0 0枚連続処理した後の画像とで画質に差が認められるが、許容される肌色再現性である。

×：現像開始時画像と、1 0 0 0枚連続処理した後の画像とで明らかに画質
15 に差が認められ、肌色再現性として問題となる品質である。

以上により得られた結果を、下表に示す。

	試料番号	処理安定性評価ランク	備考
5	1 0 1	×	比較例
	1 0 2	×	比較例
	1 0 3	△	本発明
	1 0 4	○	本発明
	1 0 5	◎	本発明
	1 0 6	◎	本発明
	1 0 7	×	比較例
	1 0 8	○	本発明

10

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明により、連続処理における肌色部分の処理変動耐性に優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。

請求の範囲

1. 紙支持体上に、少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤含有層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、緑感性ハロゲン化銀乳剤含有層が、平均塩化銀含有率90モル%以上であるハロゲン化銀乳剤を含有し、平均粒径が0.05 μm 以上異なる少なくとも2種のハロゲン化銀乳剤を含有し、かつ0.5秒露光した時のマゼンタ反射濃度0.25～0.75での階調が、1.3～1.9であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。
2. 紙支持体上に、少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤含有層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、緑感性ハロゲン化銀乳剤含有層が、平均塩化銀含有率90モル%以上であるハロゲン化銀乳剤を含有し、感度が3%以上異なる少なくとも2種のハロゲン化銀乳剤を含有し、かつ0.5秒露光した時のマゼンタ反射濃度0.25～0.75での階調が、1.3～1.9であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。
3. 前記紙支持体の全厚さが、215 μm 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
4. マゼンタ反射濃度0.8～1.8での階調が、2.2～2.7であることを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
5. 前記緑感性ハロゲン化銀乳剤に含有されるハロゲン化銀粒子の粒径分布の変動係数が、0.22以下であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

ここでいう変動係数は、粒径分布の広さを表す係数であり、次式によって

定義される。

$$\text{変動係数} = S / R$$

式中、Sは粒径分布の標準偏差、Rは平均粒径を表す。なお、ここでいう粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合はその直径、また、立方体や球状以外
5 外の形状である粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算したときの直径を表す。

6. 前記紙支持体の厚さが、 $160 \sim 215 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5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/JP02/07309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03C1/035, G03C7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03C1/035, G03C7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/0045139 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 April, 2002 (18.04.02), Par. Nos. [0011] to [0013], [0178] to [0184] & JP 2001-281777 A Claim 1; Par. Nos. [0105] to [0110]	1-6
X	JP 3-141351 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 June, 1991 (17.06.91), Claims; page 28, lower right column, line 3 to page 30, lower left column, line 3 (Family: none)	1-6
X	JP 7-306505 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 November, 1995 (21.11.95), Claims; Par. Nos. [0213] to [0222], [0230]; table 4 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "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	"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 29 August, 2002 (29.08.02)	Date of mailing of the international search report 17 September, 2002 (17.09.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-5128 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 12 January, 2001 (12.01.01), Claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 4-157449 A (Konica Corp.), 29 May, 1992 (29.05.92), Claims; page 2, upper right column, line 1 to lower left column, last line; page 3, upper left column, lines 13 to 19; page 10, lower right column to page 11, upper left column (Family: none)	1-6
A	JP 3-255439 A (Konica Corp.), 14 November, 1991 (14.11.91), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-72422 A (Konica Corp.), 12 March, 2002 (12.03.02), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-72395 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 March, 2002 (12.03.02), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ G 0 3 C 1 / 0 3 5Int Cl⁷ G 0 3 C 7 / 2 0

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 Cl⁷ G 0 3 C 1 / 0 3 5Int Cl⁷ G 0 3 C 7 / 2 0

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

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002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	US 2002/0045139 A1 (FUJI PHOTO FILM Co.Ltd) 2002.04.18, [0011]~[0013], [0178]~[0184] & JP 2001-281777 A, 請求項1, [0105]~[0110]	1-6
X	JP 3-141351 A (富士写真フイルム株式会社) 1991.06.17, 特許請求の範囲, 第28頁右下欄第3行~第30頁左下欄第3行 (ファミリー無し)	1-6
X	JP 7-306505 A (富士写真フイルム株式会社) 1995.11.21, 特許請求の範囲, [0213]~[0222], [0230]表4 (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2001-5128 A (三菱製紙株式会社) 2001.01.12, 請求項1 (ファミリー無し)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

「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

「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

「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)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.08.02

国際調査報告の発送日

11.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯貝 香苗



2H

9607

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

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
A	JP 4-157449 A (コニカ株式会社) 1992. 05. 29, 特許請求の範囲, 第2 頁右上欄第1行～左下欄末行, 第3頁左上欄第13～19行, 第10頁右下欄 ～第11頁左上欄 (ファミリー無し)	1-6
A	JP 3-255439 A (コニカ株式会社) 1991. 11. 14, 全文 (ファミリー無 し)	1-6
A	JP 2002-72422 A (コニカ株式会社) 2002. 03. 12, 全文 (ファミリー 無し)	1-6
A	JP 2002-72395 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 03. 12, 全文 (ファミリー無し)	1-6