

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3556789号

(P3556789)

(45) 発行日 平成16年8月25日(2004.8.25)

(24) 登録日 平成16年5月21日(2004.5.21)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

G03C 1/42

G03C 1/42

G03C 7/32

G03C 7/32

G03C 8/40

G03C 8/40 503

G03C 8/40 505

請求項の数 2 (全 94 頁)

(21) 出願番号 特願平8-357191  
 (22) 出願日 平成8年12月26日(1996.12.26)  
 (65) 公開番号 特開平10-186564  
 (43) 公開日 平成10年7月14日(1998.7.14)  
 審査請求日 平成14年11月14日(2002.11.14)

(73) 特許権者 000005201  
 富士写真フイルム株式会社  
 神奈川県南足柄市中沼210番地  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100085279  
 弁理士 西元 勝一  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 田口 敏樹  
 神奈川県南足柄市中沼210 富士写真フ  
 イルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

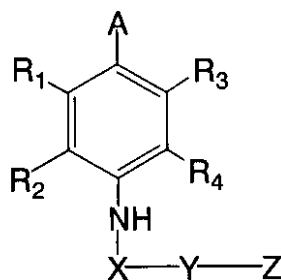
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上の少なくとも一層に下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(1)

【化1】



一般式(1)中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、水素原子又は置換基を表す。Aは、水酸基を表す。Xは、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-及び-PO<から選択される2個以上の連結基を表す。Yは、1,2-アリーレン基、又は1,8-ナフチレン基を表す。Zは求核性基であって、本化合物が酸化された際に、Xを攻撃可能な基を表す。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とは、互いに結合して環を形成していてもよい。R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

## 【請求項2】

2当量カプラーを更に含有する請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に現像主薬を内蔵したハロゲン化銀写真感光材料に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ハロゲン化銀を用いた写真法は、他の写真法、例えば電子写真法やジアゾ写真法に比べて感度や階調調節などの写真特性に優れているため、従来から最も広範に用いられてきた。特にカラーハードコピーとしては最高の画質が得られるため、昨今より精力的に研究されている。

## 【0003】

近年、ハロゲン化銀を用いた感光材料の画像形成処理法を従来の湿式処理から、現像液を内蔵するインスタント写真システム、更には加熱等による乾式熱現像処理などにより、簡易迅速に画像を得ることのできるシステムが開発されてきた。特に熱現像感光材料については、「写真工学の基礎（非銀塩写真編）コロナ社刊」第242頁以降にその内容が記載されているが、その内容としてはドライシルバーを代表とした、白黒画像形成法にとどまっている。最近、熱現像カラー感光材料としては、富士写真フイルム（株）からピクトログラフィ、ピクトロスタットといった商品が発売されている。上記の簡易迅速処理法では、プレフォームドダイを連結したレドックス性色材を用いたカラー画像形成を行っている。

写真感光材料のカラー画像形成法としては、カプラーと現像主薬酸化体とのカップリング反応を利用する方法が最も一般的であり、この方法を採用した熱現像カラー感光材料についても、米国特許第3,761,270号、同第4,021,240号、特開昭59-231539号、同60-128438号等、多くのアイデアが出願されている。

## 【0004】

上記のように簡易迅速な処理を目指したハロゲン化銀写真感光材料を設計する場合、現像液を初めとする処理液を使用しないために、感光材料中に現像主薬を内蔵することが必須となる。通常、現像主薬とは還元剤であるため、空気中の酸素分子により酸化され易い化合物が一般的だが、このような化合物は、かかる用途に耐え得るものではない。

この問題を解決するため、当該分野では内蔵可能な現像主薬として、米国特許第4,021,240号に記載のp-スルホンアミドフェノール、特開昭60-128439号に記載のp-アミノフェニルスルファミン酸、特開平8-227131号記載のスルホニルヒドラジン、特開平8-202002号に記載のスルホニルヒドラゾン、欧州特許第0727708A1号に記載のカルバモイルヒドラジン、特開平8-234390号に記載のカルバモイルヒドラゾン、特開平2-230143号に記載の1-フェニル-3-ピラゾリジノン誘導体の固体分散添加法等多くのアイデアが提案されている。

## 【0005】

現像主薬を内蔵したハロゲン化銀写真感光材料について本発明の発明者らが鋭意検討した結果、p-アミノフェノール誘導体、p-フェニレンジアミン誘導体を現像主薬として用いた場合、通常、当該分野で使用されているカプラーとの組み合わせで、非常に良好な色相を与える色素が形成可能であることが判明した。特に、米国特許第4,021,240号、特開昭60-128438号等に記載されているようなスルホンアミドフェノールは、感光材料に内蔵する場合、ディスクリミネーション及び生保存性に優れた化合物であることが判明した。

## 【0006】

ところが、p-スルホンアミドフェノールは、当該分野で通常使用されている、いわゆる2当量カプラーとの組み合わせでは発色効率が極めて低いことが判明した。なぜならばこ

の化合物は、カップリング部位がスルホニル基によって置換されており、カップリング時に、このスルホニル基がスルフィン酸として離脱するためカプラー側の離脱基はカチオンとして離脱しなければならないからである。このため、カップリング時にプロトンを出脱基として放出可能な4当量カプラーとは反応して発色するが、離脱基がアニオンである2当量カプラーの場合、反応はするが発色が極めて起こりにくい。

【0007】

2当量カプラーと反応しにくいという性質のために、p-スルホンアミドフェノールのような現像主薬では、カプラーのカップリング部位から機能性化合物を離脱させることや、カップリング部位にパラストを置換して、これが離脱することにより拡散性色素を形成する等のシステムの構築が難しい。また、4当量カプラーは、ホルマリンガス耐性にも問題があることが知られている。そこで、本発明の発明者らは、このようなカップリング部位に離脱基を有する、アミノフェノール型及びフェニレンジアミン型現像主薬を用いた現像主薬が2当量カプラーと効率よく発色反応するようにするためには如何なる手段があるかにつき、鋭意検討してきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述のような現状を踏まえてなされたものであり、前記従来における諸問題を解決することができ、用いるカプラーの種類に制限されず、適宜選択した公知のカプラー（特に2当量カプラー）と効率よく発色反応し得る現像主薬を内蔵したハロゲン化銀写真感光材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

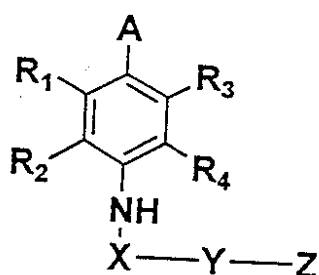
前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

< 1 > 支持体上の少なくとも一層に下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料である。

一般式(1)

【0010】

【化2】



【0011】

一般式(1)中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、水素原子又は置換基を表す。Aは、水酸基を表す。Xは、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-及び-PO<から選択される2個以上の連結基を表す。Yは、1,2-アリーレン基、又は1,8-ナフチレン基を表す。Zは求核性基であって、本化合物が酸化された際に、Xを攻撃可能な基を表す。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とは、互いに結合して環を形成していてもよい。R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

< 2 > 2当量カプラーを更に含有する前記< 1 >に記載のハロゲン化銀写真感光材料である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のハロゲン化銀写真感光材料について詳細に説明する。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上に前記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含む。

【0013】

前記一般式(1)で表される化合物について以下に詳述する。

前記一般式(1)で表される化合物は、アミノフェノール誘導体及びフェニレンジアミン誘導体に分類される現像主薬である。以下、前記「一般式(1)で表される化合物」を「一般式(1)で表される現像主薬」と称することがある。

【0014】

前記一般式(1)中、 $R_1 \sim R_4$  は、水素原子又は置換基を表すが、該置換基としては、例えばハロゲン原子(例えばクロル基、ブロム基)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基)、アリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基)、カルボンアミド基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基)、アリーロキシ基(例えばフェノキシ基)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、トリルチオ基)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ジブチルカルバモイル基、ピペリジノカルバモイル基、モルホリノカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、メチルフェニルカルバモイル基、エチルフェニルカルバモイル基、ベンジルフェニルカルバモイル基)、スルファモイル基(例えばメチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、ジブチルスルファモイル基、ピペリジノスルファモイル基、モルホリノスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、メチルフェニルスルファモイル基、エチルフェニルスルファモイル基、ベンジルフェニルスルファモイル基)、シアノ基、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、フェニルスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基、*p*-トルエンスルホニル基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基)、アリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基)、アシル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ベンゾイル基、アルキルベンゾイル基)、ウレイド基(例えばメチルアミノカルボンアミド基、ジエチルアミノカルボンアミド基)、ウレタン基(例えばメトキシカルボンアミド基、ブトキシカルボンアミド基)、又は、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基)等である。

$R_1 \sim R_4$  の中で、 $R_2$  及び/又は $R_4$  は、好ましくは水素原子である。また、Aが水酸基の場合、 $R_1 \sim R_4$  のハメット定数  $p$  値の合計は0以上となることが好ましく、Aが置換アミノ基の場合は $R_1 \sim R_4$  のハメット定数  $p$  値の合計は0以下となることが好ましい。

【0015】

Aは、水酸基を表す。Xは、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-PO<$ から選択される2価以上の連結基を表す。Zは、求核性基を表し、該一般式(1)で表される化合物がハロゲン化銀を還元した後生じる酸化体がカプラーとカップリングした後、該求核性基がXの炭素原子、硫黄原子又はリン原子を求核攻撃することにより、色素を形成する機能を有する基を表す。該求核性基において、求核性を発現するのは、有機化学の分野で一般的なように、非共有電子対を有する原子(例えば窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子等)及びアニオン種(例えば窒素アニオン、酸素アニオン、炭素アニオン、硫黄アニオン)である。該求核性基の例としては、下記具体例に挙げられる部分構造又はその解離体を有する基が挙げられる。

【0016】

【化3】

10

20

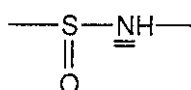
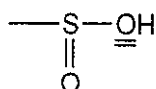
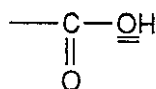
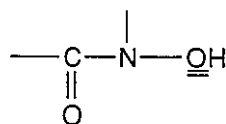
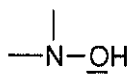
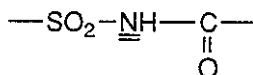
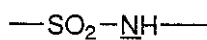
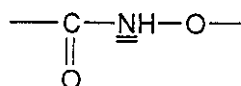
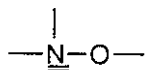
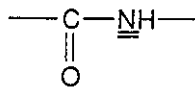
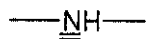
30

40

50

Zに含まれる求核性を有する部分構造の例

(=を下線として付した原子が求核性を有する)



これらの基についてはそのアニオンが  
求核性を有する

【0017】

Yは、1, 2 - アリール基、又は1, 8 - ナフチレン基を表す。

【0018】

R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> とは、互いに結合して環を形成していてもよい。R<sub>3</sub> と R<sub>4</sub> とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0019】

10

20

30

40

50

前記一般式(1)で表される現像主薬のハロゲン化銀写真感光材料への添加方法としては、まず、カプラー、現像主薬及び高沸点有機溶媒(例えばリン酸アルキルエステル、フタル酸アルキルエステル等)を混合して低沸点有機溶媒(例えば酢酸エチル、メチルエチルケトン等)に溶解し、当該分野で公知の乳化分散法を用いて水に分散の後、添加することができる。また、特開昭63-271339号に記載の固体分散法による添加も可能である。

【0020】

前記一般式(1)で表される化合物は、上記の添加方法の中で、乳化分散法により添加する場合、油性の化合物であることが好ましい。この目的のためには、パラスト性を有する基が少なくとも1つ含まれていることが好ましい。ここでいうパラスト基とは、油溶性基を表し、炭素数が通常8~80であり、好ましくは10~40である油性部分構造を含む基である。このため、 $R_1 \sim R_4$ 、X、Y、Zのいずれかの中に、炭素数8以上のパラスト基が置換していることが好ましい。特に、拡散転写型のカラー感光材料に該一般式(1)で表される化合物を使用する場合、Y及びZのいずれかにパラスト基が置換していることが好ましい。前記パラスト基の炭素数としては、8~80が好ましく、8~20がより好ましい。

10

【0021】

前記一般式(1)で表される現像主薬の添加量は、広い範囲を持つが、 $0.001 \sim 1000 \text{ mmol/m}^2$  が好ましく、 $0.01 \sim 50 \text{ mmol/m}^2$  がより好ましい。

【0022】

前記一般式(1)で表される現像主薬は、適宜公知の有機合成反応を段階的に組み合わせることによって合成することができるが、以下に前記一般式(1)で表される現像主薬の合成の具体例について示す。なお、この明細書においては、前記一般式(1)で表される現像主薬を「現像主薬D-No」で表すことがあり、前記「No」は該現像主薬を区別するためのナンバーを意味している。

20

【0023】

- 現像主薬D-1の合成 -

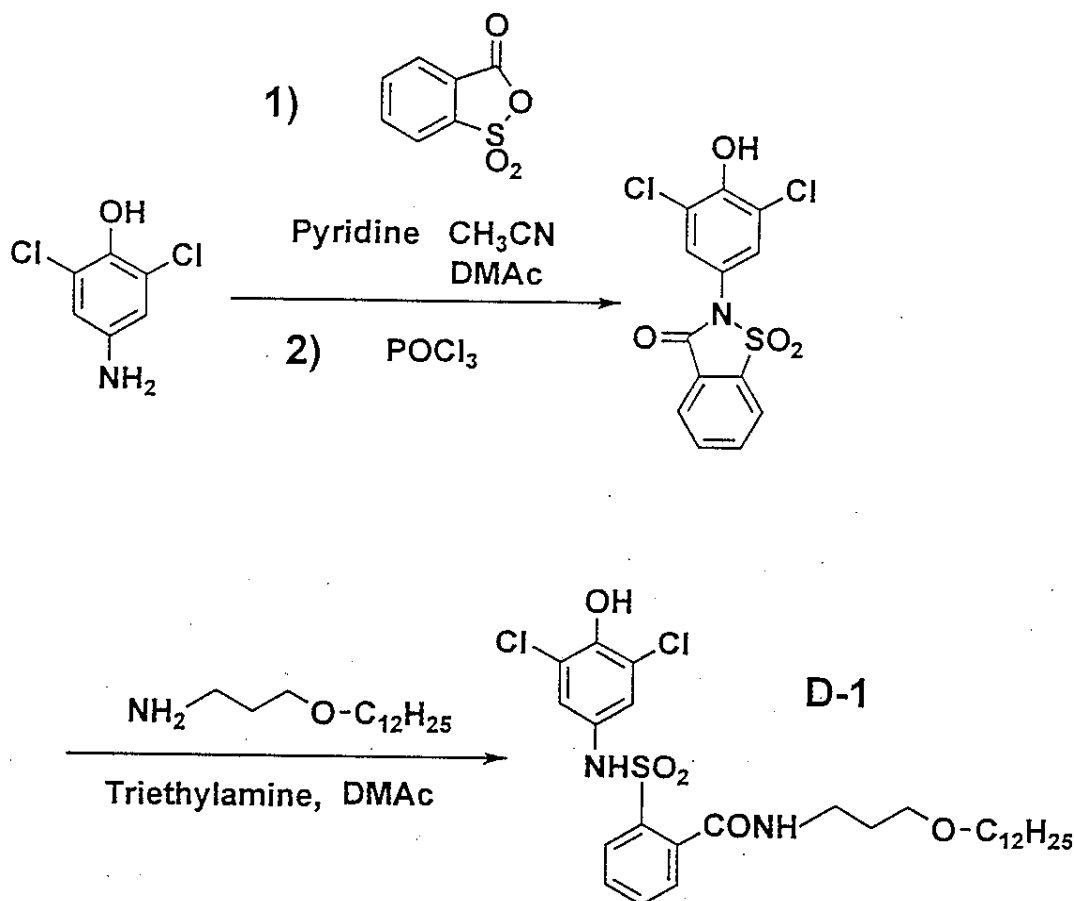
以下に示す合成ルート(Scheme-1)により現像主薬D-1を合成した。具体的には以下の通りである。

【0024】

【化4】

30

## Scheme-1



10

20

30

## 【0025】

## 1) 化合物Aの合成

コンデンサーと温度計とを取り付けた2Lの3口フラスコに、アセトニトリル600ml及び2,6-ジクロル-4-アミノフェノール178g(1モル)を仕込み、メタノール-氷浴上で攪拌しながら0以下に保った。ここに、窒素気流を通じながら、ピリジン81ml(1モル)を加えると溶液が均一になり発熱した。温度を5以下まで下げた状態で、o-スルホ安息香酸無水物184g(1モル)をN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)250mlに溶解したものを、フラスコ内の温度が35を越えないように注意しながら加えた。添加終了後、室温でさらに1時間攪拌、反応させた後、ここにオキシ塩化リン200g(1.3モル)を滴下した。滴下により発熱し、内温が60以下程度まで上昇した。湯浴により、温度を60~70に保ち、攪拌しながら更に5時間反応させた。反応終了後、この反応混合物を氷水10Lに投入し、析出した結晶を濾別した。この粗結晶をアセトニトリル-DMAcの混合溶媒から再結晶することにより、化合物Aの結晶300gを得た(収率87%)。

40

## 【0026】

## 2) 化合物Aから現像主薬D-1の合成

50

コンデンサーと温度計とを取り付けた 1 L の 3 ッロフラスコに、化合物 A 172 g (0.5 モル)、DMAc 600 ml、トリエチルアミン 140 ml (1 モル)、及びラウリルオキシプロピルアミン 122 g (0.5 モル) を仕込み、内温を 70 に保ち、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応終了後、この反応混合物を氷塩酸水 10 L に投入し、析出した結晶を濾別した。この粗結晶をエタノールから再結晶することにより、現像主薬 D - 1 の結晶 265 g を得た (収率 90%)。

【0027】

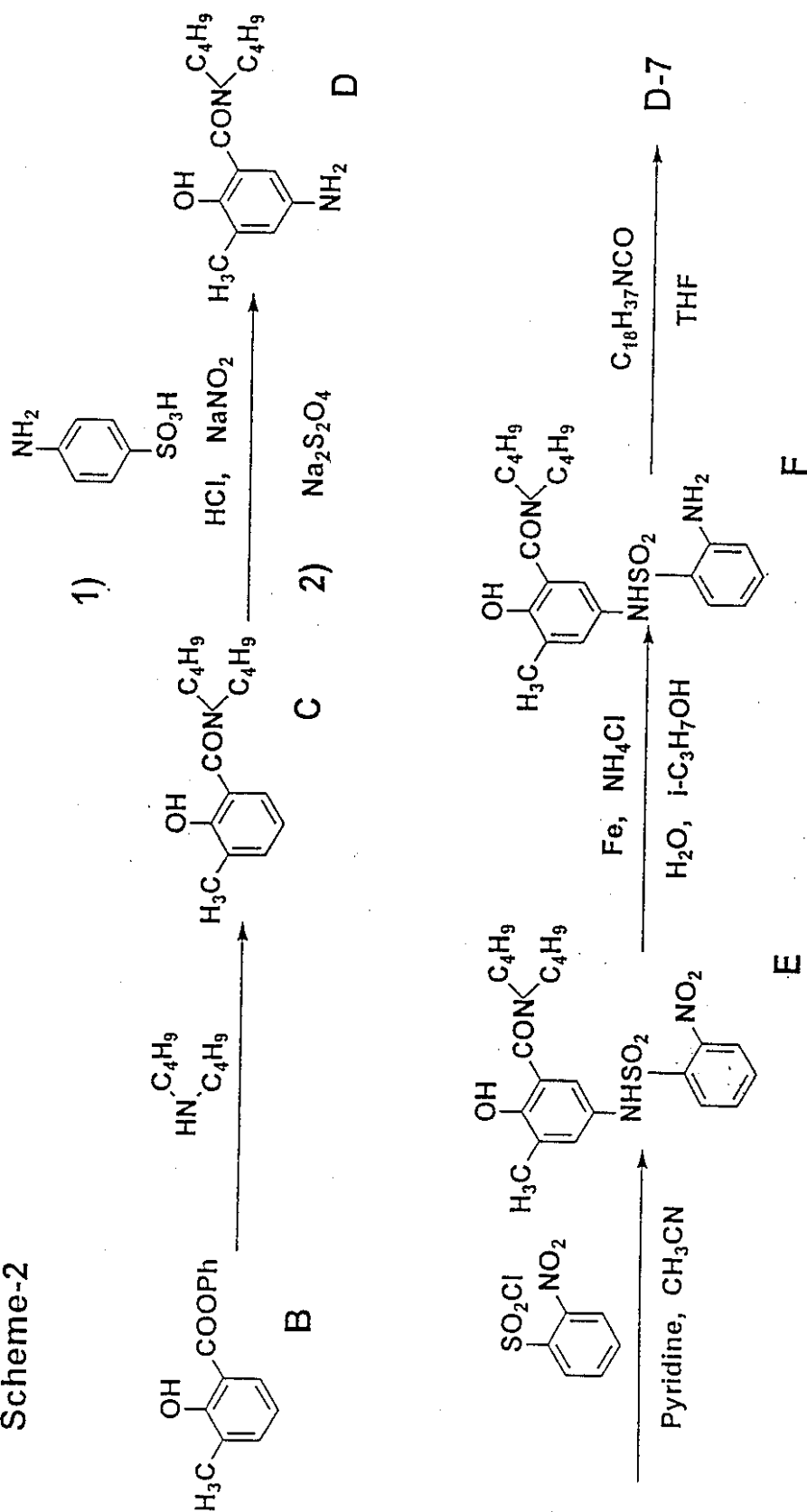
- 現像主薬 D - 7 の合成 -

以下に示す合成ルート (Scheme - 2) により現像主薬 D - 7 を合成した。具体的には以下の通りである。

【0028】

【化5】

Scheme-2



10

20

30

40

## 【 0 0 2 9 】

1) 化合物 B から化合物 C の合成

1 L のナスフラスコに、マグネティックスターラー用回転子、化合物 B 228 g (1 モル) 及びジ - n - ブチルアミン 155 g (1.2 モル) を仕込み、ガス導入管を取付け、耐圧ゴム管を通じてアスピレーターに接続した。水流により減圧に保ちながらマグネティッ

50

クスターラーを用いて攪拌し、120℃まで昇温すると、アスピレーターガラス部分にフェノールの結晶が析出してきた。このまま4時間反応させ、フェノールの結晶が析出なくなったら室温に戻した。この反応混合物を塩酸水3Lに投入し、析出した結晶を濾別した。この粗結晶をメタノール1Lから再結晶することにより、化合物Cの結晶242gを得た(収率92%)。

#### 【0030】

##### 2) 化合物Cから化合物Dの合成

5Lのビーカーに、化合物C66g(0.25モル)を仕込み、メタノール100ml、炭酸カリウム250g(1.8モル)及び水500mlを加えて完全に溶解させた。この溶液を0℃以下に保ち攪拌しておいた。一方、スルファニル酸65g(0.375モル)及び水酸化ナトリウム16.5gを水30mlに溶解した液に完全に溶かした。ここに濃塩酸90mlを加えてスラリー状の溶液を調製した。この調製した液を0℃以下に保ちながら強く攪拌し、ここに亜硝酸ナトリウム27.5g(0.4モル)を水50mlに溶かした液を徐々に加え、ジアゾニウム塩を生成させた。この時、温度を0℃以下に保つように、適宜氷を加えながら反応させた。こうして得られたジアゾニウム塩を、先程より攪拌している化合物Bの溶液に徐々に加えた。この際も、温度を0℃以下に保つように、適宜氷を加えながら反応させた。添加するにつれ、溶液はアゾ色素の赤色を呈するようになった。添加終了後、更に0℃以下で30分間反応させ、原料の消失を確認したら、ここにハイドロサルファイトナトリウム500g(3モル)を粉のまま加えた。この溶液を50℃まで加温すると激しく発泡しながらアゾ基の還元が起こった。発泡が止まり、液が脱色し、黄色みを帯びた透明の液になったら、この溶液を10℃まで冷却すると結晶が析出した。この析出した結晶を濾別し、この粗結晶をメタノール300mlから再結晶することにより、化合物Dの結晶56gを得た(収率80%)。

#### 【0031】

##### 3) 化合物Dから化合物Eの合成

コンデンサーを取り付けた1Lの3ッ口フラスコに、アセトニトリル200ml、化合物D56g(0.2モル)及びピリジン16ml(0.2モル)を仕込み、ここにo-ニトロベンゼンスルホニルクロライド44g(0.2モル)を30分かけて加えた。添加終了後、更に室温で2時間攪拌しながら反応を終結させた。この反応混合物を塩酸水3Lに投入し、析出した結晶を濾別した。この粗結晶をメタノールから再結晶することにより、化合物Eの結晶86gを得た(収率93%)。

#### 【0032】

##### 4) 化合物Eから化合物Fの合成

コンデンサーを取り付けた3Lの3ッ口フラスコに、イソプロパノール1l、水100ml、塩化アンモニウム10g及び還元鉄粉末100gを仕込み、攪拌しながら水蒸気浴上でイソプロパノールが緩やかに還流するまで加熱した。還流条件下、15分ほど攪拌を続けた。ここに化合物E100gを30分かけて徐々に加えた。添加する度に激しく還流が起こり、還元反応が進行した。添加終了後、更に還流させながら1時間反応させた。この反応混合液を、熱時セライトを敷いたヌッチェで濾過し、残渣を更にメタノールで洗浄してこれも濾過し、濾液に加えた。濾液を300ccほどにまで減圧下濃縮すると結晶が析出するので、この濾液を冷却し、結晶を成長させた。この結晶を濾過し、メタノールで洗浄後乾燥することにより、化合物Fの結晶80gを得た(収率85%)。

#### 【0033】

##### 5) 化合物Fから現像主薬D-7の合成

コンデンサーと温度計とを取り付けた1Lの3ッ口フラスコに、テトラヒドロフラン300ml及び化合物F87g(0.2モル)を仕込み、室温条件下で攪拌した。ここにオクタデシルイソシアネート59.1g(0.2モル)を滴下した。この時、温度が30℃を越えないように調節した。滴下後、2時間攪拌した後、反応混合物を5Lの氷水に加えた。結晶が析出したならこれを濾別し、イソプロパノール600mlを用いて再結晶することにより、現像主薬D-7の結晶139gを得た(収率95%)。

10

20

30

40

50

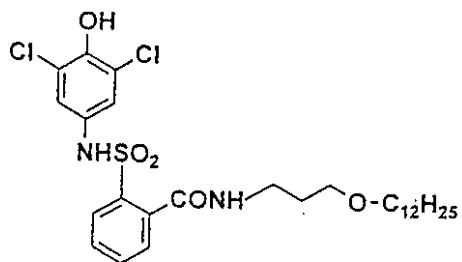
【 0 0 3 4 】

以下に、一般式(1)で表される化合物の具体例(現像主薬D-1~D-38)を示すが、本発明はこれらの具体例によって何ら限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

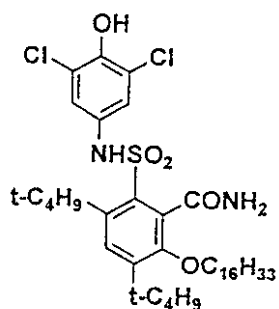
【 化 6 】

D-1



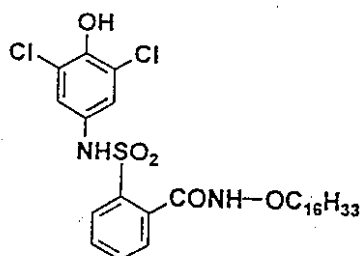
10

D-2



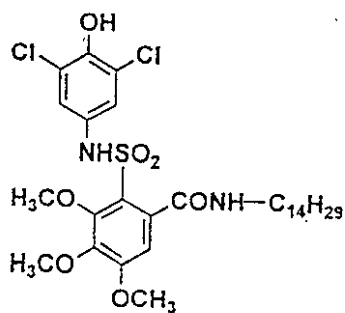
20

D-3



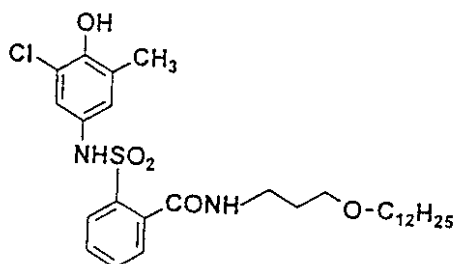
30

D-4



40

D-5

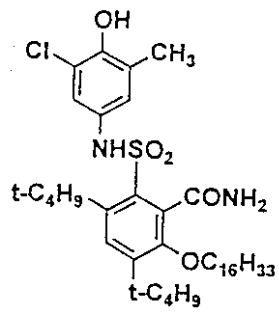


【 0 0 3 6 】

50

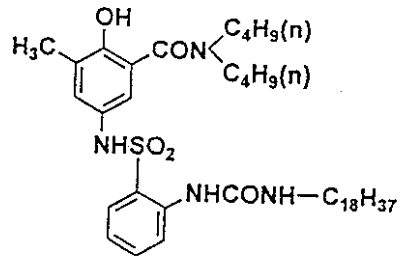
【化7】

D-6

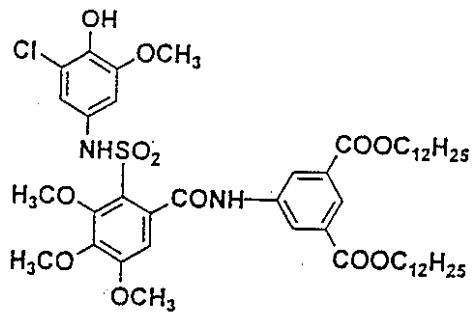


10

D-7

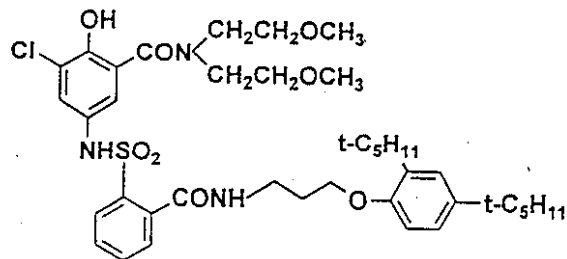


D-8



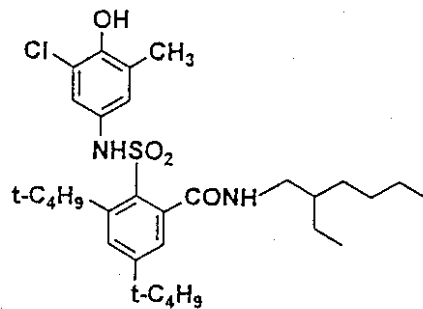
20

D-9



30

D-10

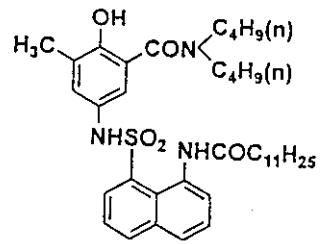


40

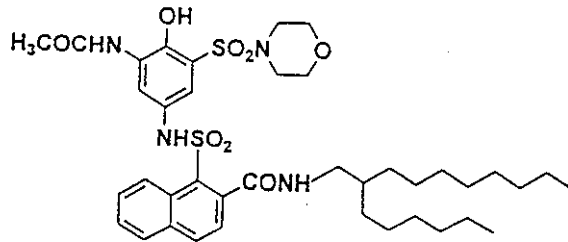
【0037】

【化8】

D-11

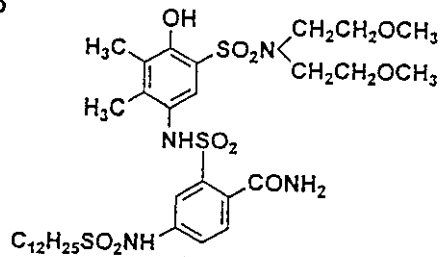


D-12



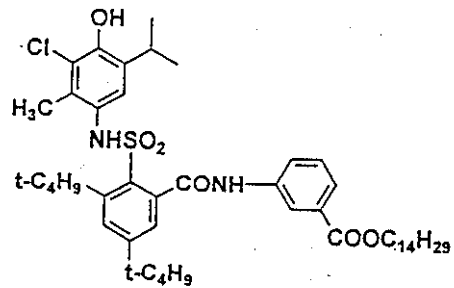
10

D-13



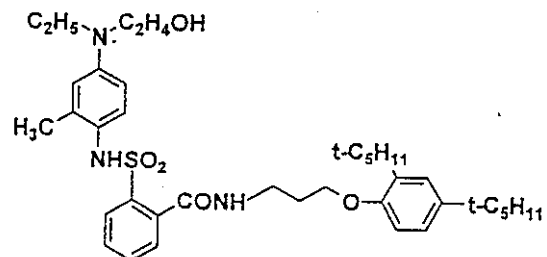
20

D-14

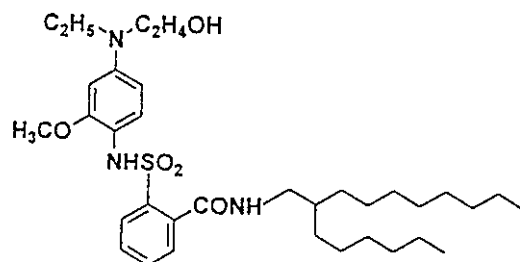


30

D-15

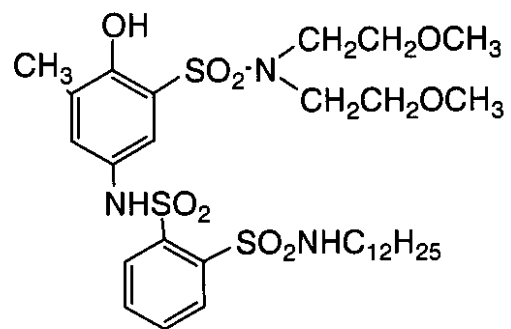


D-16



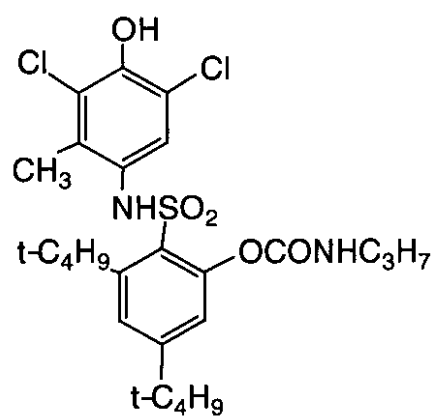
40

D-17



10

D-18

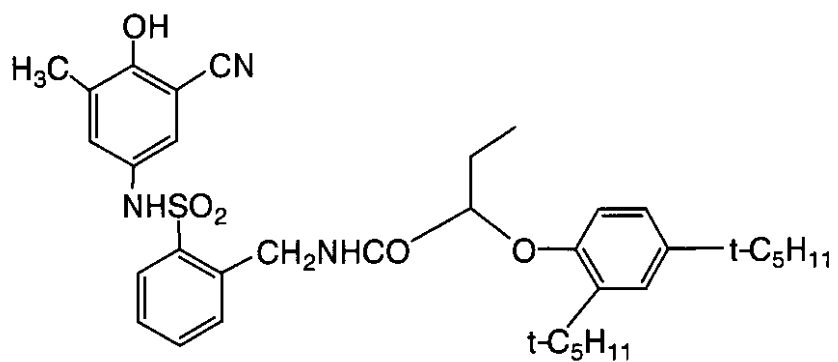


20

【 0 0 3 9 】

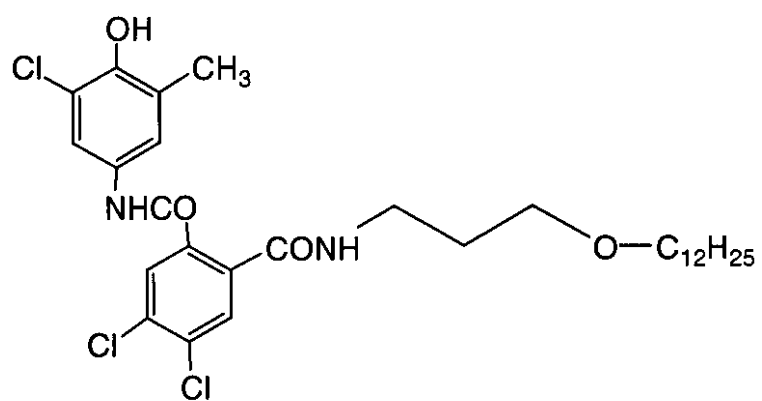
【 化 1 0 】

D-23



10

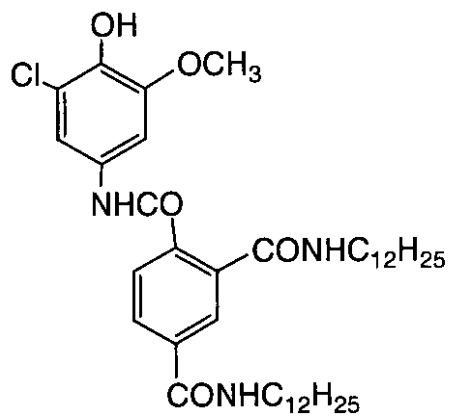
D-25



20

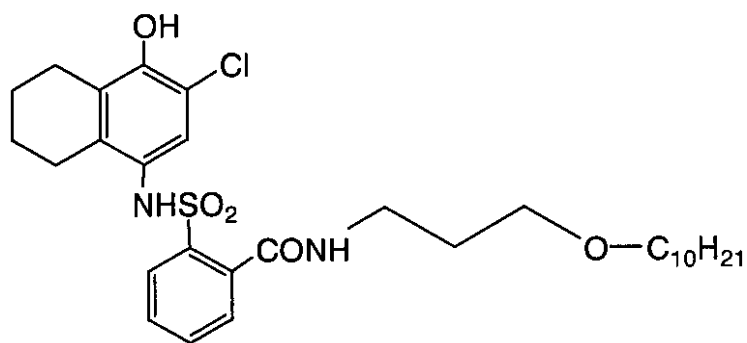
【 0 0 4 0 】  
【 化 1 1 】

D-28



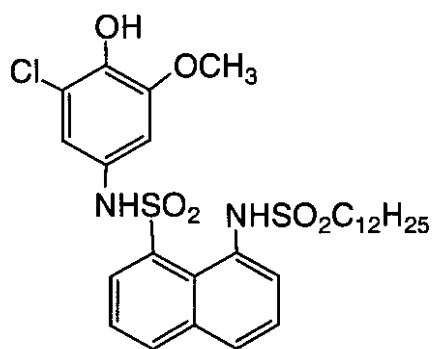
10

D-29



20

D-32



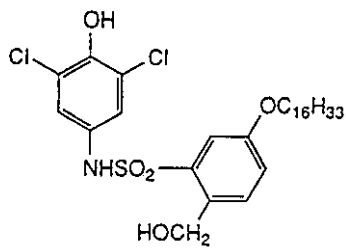
30

以上

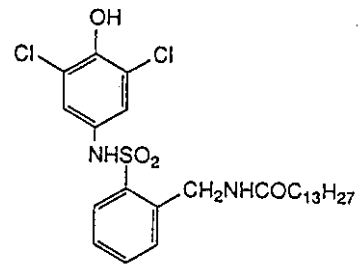
【 0 0 4 1 】

【 化 1 2 】

D - 33

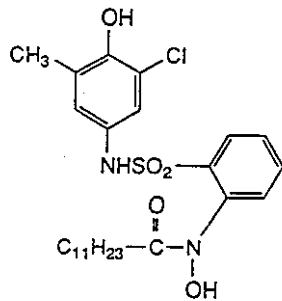


D - 37

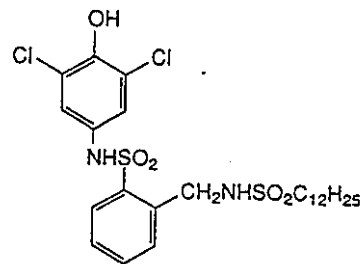


10

D - 34

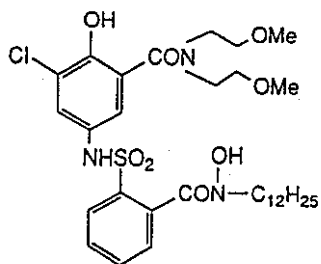


D - 38



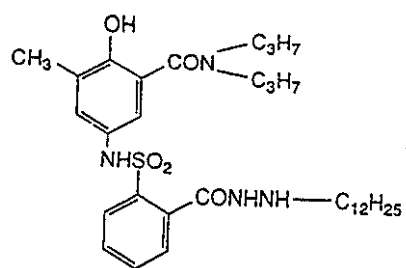
20

D - 35



30

D - 36



40

## 【 0 0 4 2 】

本発明において、色素供与性化合物は、酸化カップリング反応によって色素を形成する化合物（カプラー）を使用する。このカプラーは、4当量カプラーであっても2当量カプラーであってもよく、前記一般式（1）で表される現像主薬は、いずれのカプラーとも反応して色素を形成可能である。

前記カプラーの具体例は、4当量、2当量の両者ともセオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス（4th. Ed. T. H. James 編集 Macmillan, 19

50

77) 291頁～334頁、及び354頁～361頁、特開昭58-12353号、同58-149046号、同58-149047号、同59-11114号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-12951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号などに詳しく記載されている。

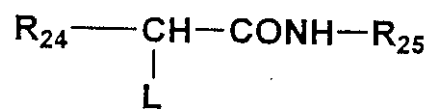
【0043】

本発明に好ましく使用されるカブラーとしては、以下の一般式(2)～(13)に記載するような構造の化合物がある。これらはそれぞれ一般に活性メチレン、ピラゾロン、ピラゾロアゾール、フェノール、ナフトール、ピロロトリアゾールと総称される化合物であり、当該分野で公知の化合物である。

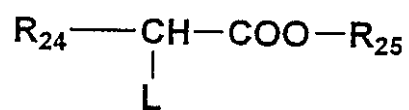
【0044】

【化13】

(2)

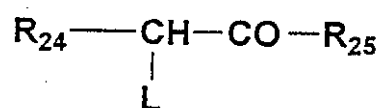


(3)

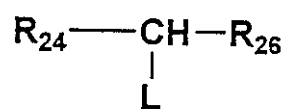


10

(4)

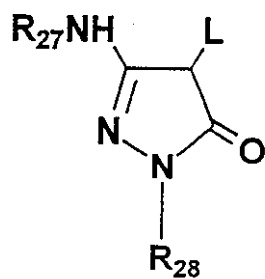


(5)



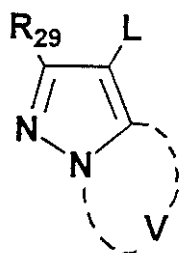
20

(6)



30

(7)

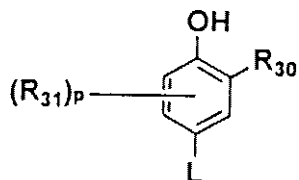


40

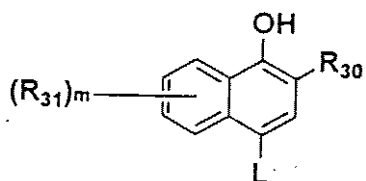
【 0 0 4 5 】

【 化 1 4 】

(8)

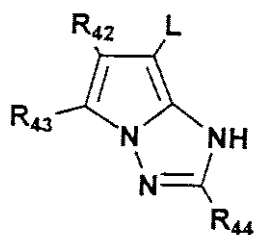


(9)



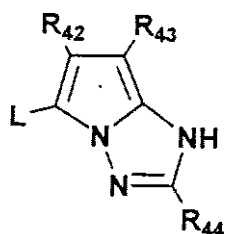
10

(10)

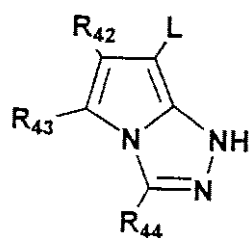


20

(11)

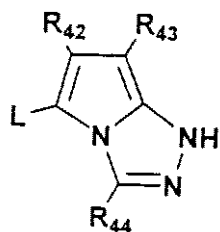


(12)



30

(13)



40

## 【 0 0 4 6 】

前記一般式(2)~(5)で表される化合物は、活性メチレン系カプラーと称されるカプラーである、これらの一般式中、 $R_{24}$ は、置換基を有してもよいアルキル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。

前記一般式(2)~(5)で表される化合物において、 $R_{25}$ は、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。

50

前記一般式(5)において、 $R_{26}$ は、置換基を有してもよいアリール基又はヘテロ環基を表す。

【0047】

$R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、及び $R_{26}$ が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、水酸基、スルホ基など種々の置換基が挙げられる。

$R_{24}$ の好ましい例としては、アシル基、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

10

【0048】

前記一般式(2)~(5)で表される化合物において、Lは、水素原子又は現像主薬酸化体とのカップリング反応により脱離可能な基である。

Lの具体例としては、カルボキシル基、ホルミル基、ハロゲン原子、(例えば臭素、ヨウ素)、カルバモイル基、置換基を有するメチレン基(置換基としては、アリール基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基等)、アシル基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルファモイルオキシ基、N置換ヘテロ環基等が挙げられる。

20

【0049】

前記一般式(2)~(5)で表される化合物において、 $R_{24}$ と $R_{25}$ とは互いに結合して環を形成していてもよく、 $R_{24}$ と $R_{26}$ とは互いに結合して環を形成していてもよい。

【0050】

前記一般式(6)で表される化合物は、5-ピラゾロン系マゼンタカプラーと称されるカプラーである。

前記一般式(6)中、 $R_{27}$ は、アルキル基、アリール基、アシル基、又はカルバモイル基を表す。 $R_{28}$ は、フェニル基又は1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はアシルアミノ基が置換したフェニル基を表す。Lについては、前記一般式(2)~(5)で表される化合物と同様である。

30

【0051】

前記一般式(6)で表される5-ピラゾロン系マゼンタカプラーにおいては、 $R_{27}$ がアリール基又はアシル基であるのが好ましく、 $R_{28}$ が1個以上のハロゲン原子が置換したフェニル基であるのが好ましい。

【0052】

好ましい $R_{27}$ としては、フェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル基、2-クロロ-5-(3-オクタデセニル-1-スクシンイミド)フェニル基、2-クロロ-5-オクタデシルスルホンアミドフェニル基、又は2-クロロ-5-(2-(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェノキシ)テトラデカンアミド)フェニル基等のアリール基、又は、アセチル基、ピバロイル基、テトラデカノイル基、2-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)アセチル基、2-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)ブタノイル基、ベンゾイル基、3-(2,4-ジ-t-アミルフェノキシアセトアジド)ベンゾイル基等のアシル基などが挙げられ、これらの基は更に置換基を有してもよく、それらは炭素原子、酸素原子、窒素原子、又はイオウ原子で連結する有機置換基又はハロゲン原子である。

40

【0053】

好ましい $R_{28}$ としては、2,4,6-トリクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニ

50

ル基、2-クロロフェニル基等の置換フェニル基などが挙げられる。

【0054】

前記一般式(7)で表される化合物は、ピラゾロアゾール系カプラーと称されるカプラーである。

前記一般式(7)中、 $R_{29}$ は、水素原子又は置換基を表す。Vは、窒素原子を2~4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は置換基(縮合環を含む)を有してもよい。Lについては、前記一般式(2)~(5)で表される化合物と同様である。

【0055】

前記一般式(7)で表されるピラゾロアゾール系カプラーの中でも、発色色素の吸収特性の点で、米国特許第4500630号に記載のイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール類、米国特許第450654号に記載のピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾール類、米国特許第3725067号に記載のピラゾロ〔5,1-c〕〔1,2,4〕トリアゾール類が好ましく、光堅牢性の点で、これらの内、ピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾール類が好ましい。

10

【0056】

$R_{29}$ 、L及びVで表されるアゾール環の置換基の詳細については、例えば、米国特許第4540654号明細書の第2カラム第41行~第8カラム第27行に記載されている。好ましくは、特開昭61-65245号に記載されているような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール基の2,3又は6位に直結したピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-65245号に記載されている分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号に記載されるアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカプラー、特開昭62-209457号もしくは同63-307453号に記載されている6位にアルコキシ基やアリーロキシ基をもつピラゾロトリアゾールカプラー、及び特願平1-22279号に記載される分子内にカルボンアミド基をもつピラゾロトリアゾールカプラーである。

20

【0057】

前記一般式(8)で表される化合物、前記一般式(9)で表される化合物は、それぞれフェノール系カプラー、ナフトール系カプラーと称されるカプラーである。

これらの一般式中、 $R_{30}$ は、水素原子、又は、 $-NHCO R_{32}$ 、 $-SO_2NR_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $-NH SO_2R_{32}$ 、 $-NHCO R_{32}$ 、 $-NHCONR_{32}R_{33}$ 若しくは $-NH SO_2NR_{32}R_{33}$ から選択される基を表す。 $R_{32}$ 及び $R_{33}$ は、水素原子又は置換基を表す。 $R_{31}$ は、置換基を表し、pは、0~2から選ばれる整数、mは、0~4から選ばれる整数を表す。Lについては、前記一般式(2)~(5)で表される化合物と同様である。 $R_{31} \sim R_{33}$ としては、前記 $R_{24} \sim R_{26}$ の置換基として述べたものが挙げられる。

30

【0058】

前記一般式(8)で表されるフェノール系カプラーの好ましい例としては、米国特許第2369929号、同第2801171号、同第2772162号、同第2895826号、同第3772002号、等に記載の2-アルキルアミノ-5-アルキルフェノール系、米国特許第2772162号、同第3758308号、同第4126396号、同第4334011号、同第4327173号、西独特許公開第3329729号、特開昭59-166956号等に記載の2,5-ジアシルアミノフェノール系、米国特許第3446622号、同第4333999号、同第4451559号、同第4427767号等に記載の2-フェニルウレイド-5-アシルアミノフェノール系等が挙げられる。

40

【0059】

前記一般式(9)で表されるナフトール系カプラーの好ましい例としては、米国特許第2474293号、同第4052212号、同第4146396号、同大4228233号、同第4296200号等に記載の2-カルバモイル-1-ナフトール系及び米国特許4690889号等に記載の2-カルバモイル-5-アミド-1-ナフトール系等が挙げられ

50

る。

【0060】

前記一般式(10)~(13)で表される化合物は、ピロロトリアゾールと称されるカプラーである。

これらの一般式において、 $R_{42}$ 、 $R_{43}$ 、及び $R_{44}$ は、水素原子又は置換基を表す。Lについては、前記一般式(2)~(5)で表される化合物と同様である。 $R_{42}$ 、 $R_{43}$ 及び $R_{44}$ の置換基としては、前記 $R_{24}$ ~ $R_{26}$ の置換基として述べたものが挙げられる。

前記一般式(10)~(13)で表されるピロロトリアゾール系カプラーの好ましい例としては、欧州特許第488248A1号、同第491197A1号、同第545300号に記載の、 $R_{42}$ 及び $R_{43}$ の少なくとも一方が電子吸引基であるカプラーが挙げられる。

10

【0061】

本発明においては、上述したものの他、縮環フェノール系カプラー、イミダゾール系カプラー、ピロール系カプラー、3-ヒドロキシピリジン系カプラー、活性メチン系カプラー、5,5-縮環複素環系カプラー、5,6-縮環複素環系カプラーといった構造を有するカプラーを使用できる。

【0062】

前記縮環フェノール系カプラーとしては、米国特許第4327173号、同第4564586号、同第4904575号等に記載のカプラーが使用できる。

20

【0063】

前記イミダゾール系カプラーとしては、米国特許第4818672号、同第5051347号等に記載のカプラーが使用できる。

【0064】

前記ピロール系カプラーとしては、特開平4-188137号、同4-190347号等に記載のカプラーが使用できる。

【0065】

前記3-ヒドロキシピリジン系カプラーとしては、特開平1-315736号等に記載のカプラーが使用できる。

【0066】

前記活性メチン系カプラーとしては、米国特許第5104783号、同第5162196号等に記載のカプラーが使用できる。

30

【0067】

前記5,5-縮環複素環系カプラーとしては、米国特許第5164289号に記載のピロロピラゾール系カプラー、特開平4-174429号に記載のピロロイミダゾール系カプラー等が使用できる。

【0068】

前記5,6-縮環複素環系カプラーとしては、米国特許第4950585号に記載のピラゾロピリミジン系カプラー、特開平4-204730号に記載のピロロトリアジン系カプラー、欧州特許第556700号に記載のカプラー等が使用できる。

40

【0069】

本発明では上述のカプラーの外に、西独特許第3819051A号、同第3823049号、米国特許第4840883号、同第5024930号、同第5051347号、同第4481268号、欧州特許第304856A2号、同第329036号、同第354549A2号、同第374781A2号、同第379110A2号、同第386930A1号、特開昭63-141055号、同64-32260号、同32261号、特開平2-297547号、同2-44340号、同2-110555号、同3-7938号、同3-160440号、同3-172839号、同4-172447号、同4-179949号、同4-182645号、同4-184437号、同4-188138号、同4-188139号、同4-194847号、同4-204532号、同4-204731号、同

50

4 - 2 0 4 7 3 2 号等に記載されているカプラーも使用できる。

【 0 0 7 0 】

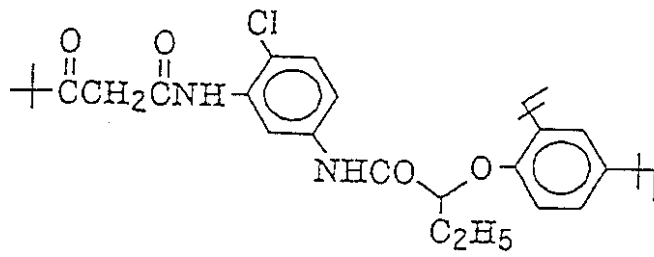
本発明で使用できるカプラーの具体例 ( C - 1 ~ C - 1 9 9 ) を以下に示す。該カプラーとしては、4 当量カプラー、2 当量カプラーの順に列挙する。さらに2 当量カプラーは、バラスト基が離脱基となっている、拡散転写型感光材料用のものについても記載する。なお、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

【 0 0 7 1 】

【 化 1 5 】

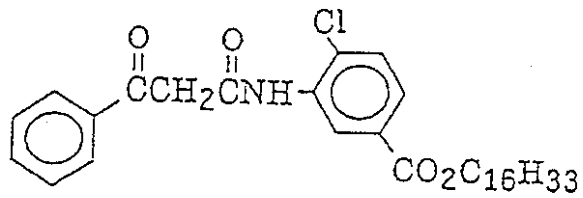
## 4等量カブラーの具体例

C-1

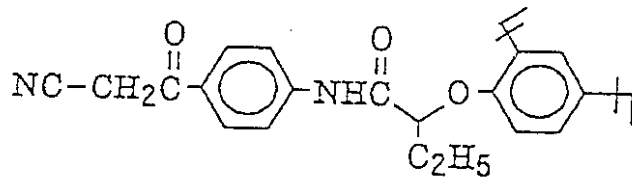


10

C-2

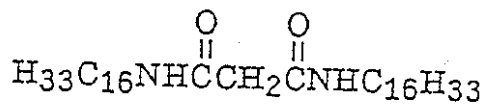


C-3

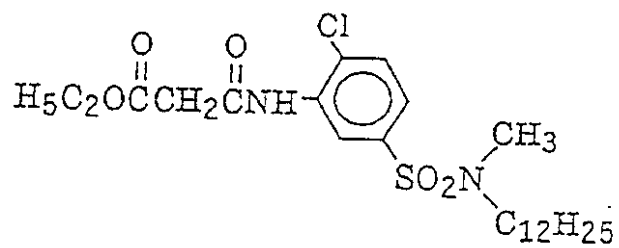


20

C-4

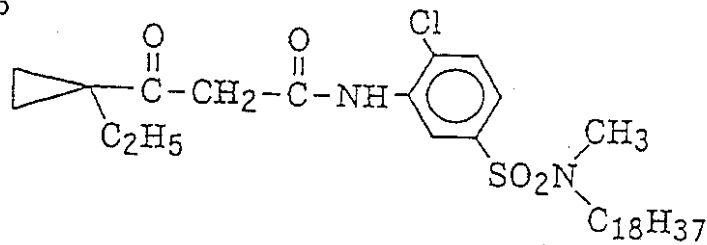


C-5



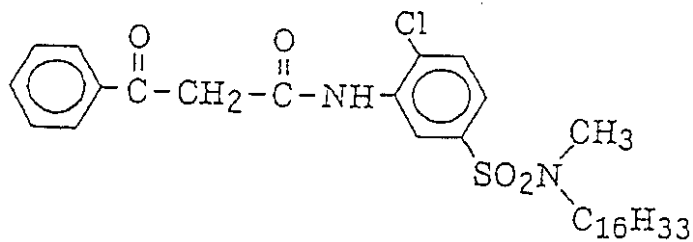
30

C-6

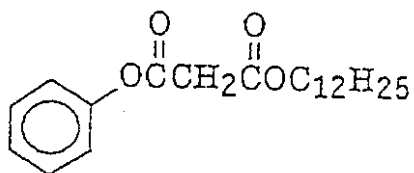


40

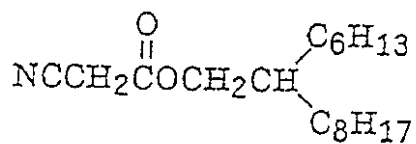
C-7



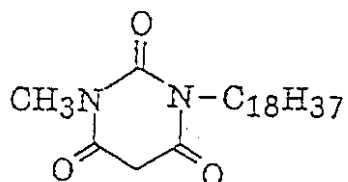
C-8



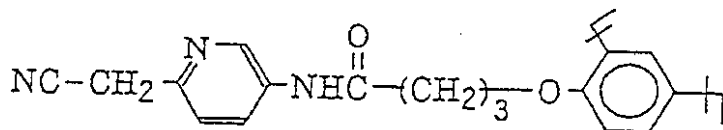
C-9



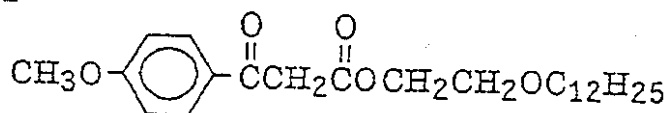
C-10



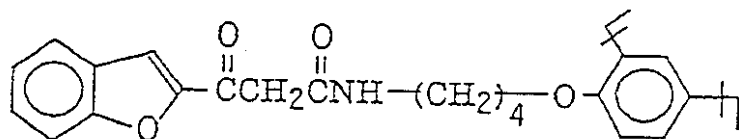
C-11



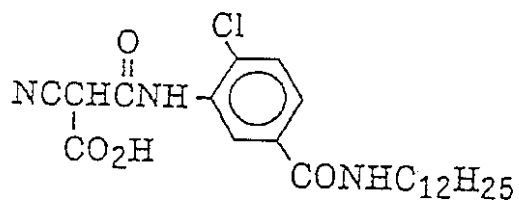
C-12



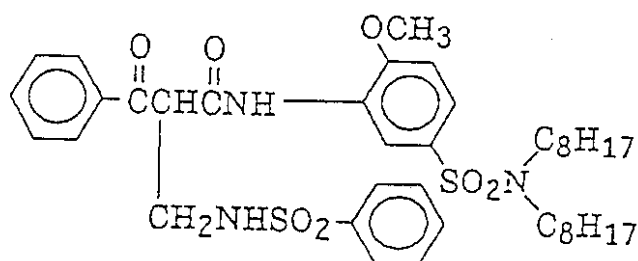
C-13



C-14



C-15



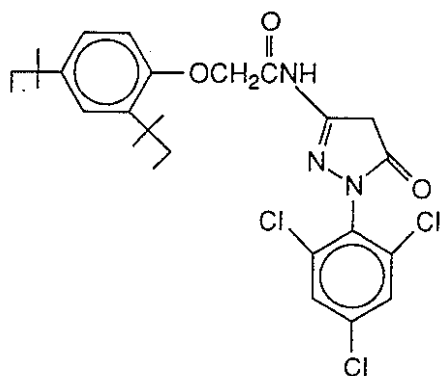
10

20

30

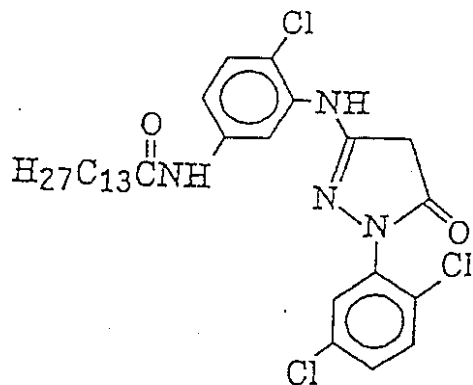
40

C-16



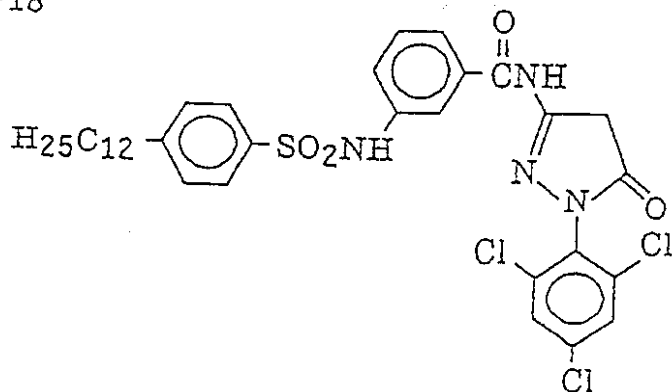
10

C-17



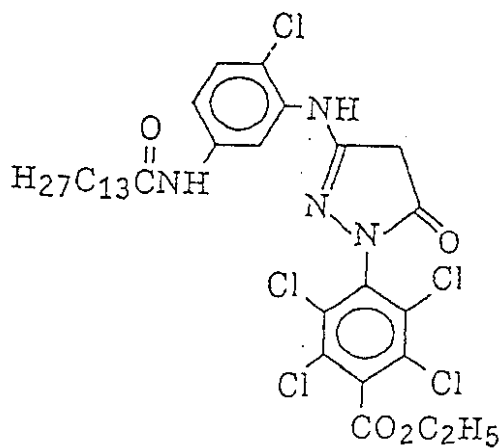
20

C-18



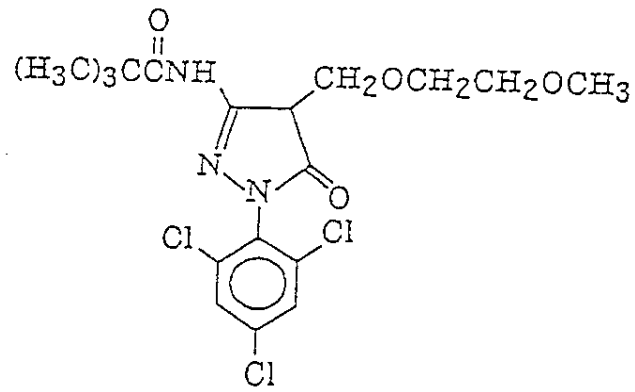
30

C-19



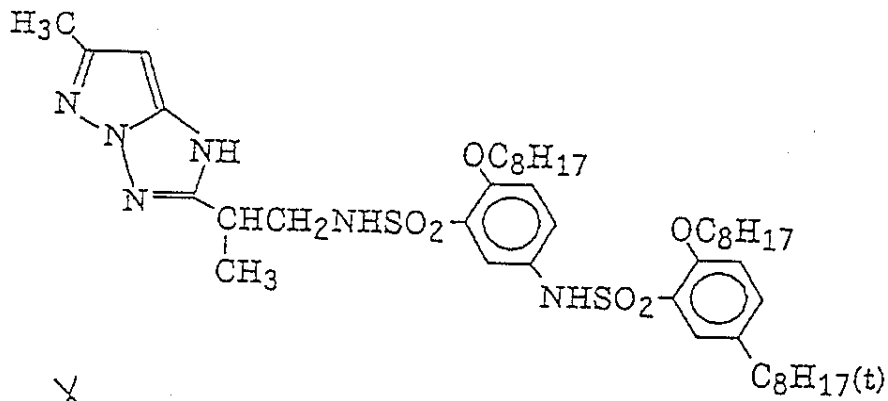
40

C-20



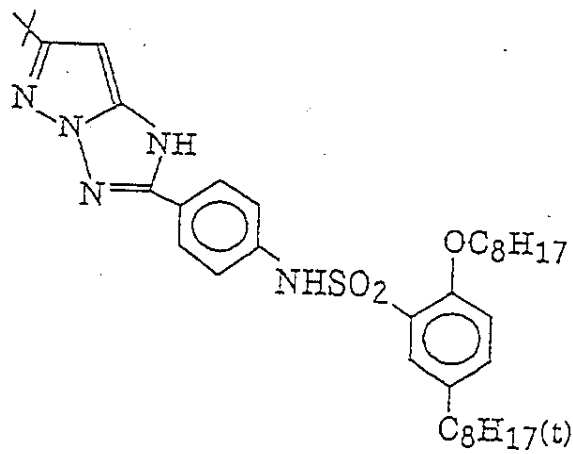
10

C-21



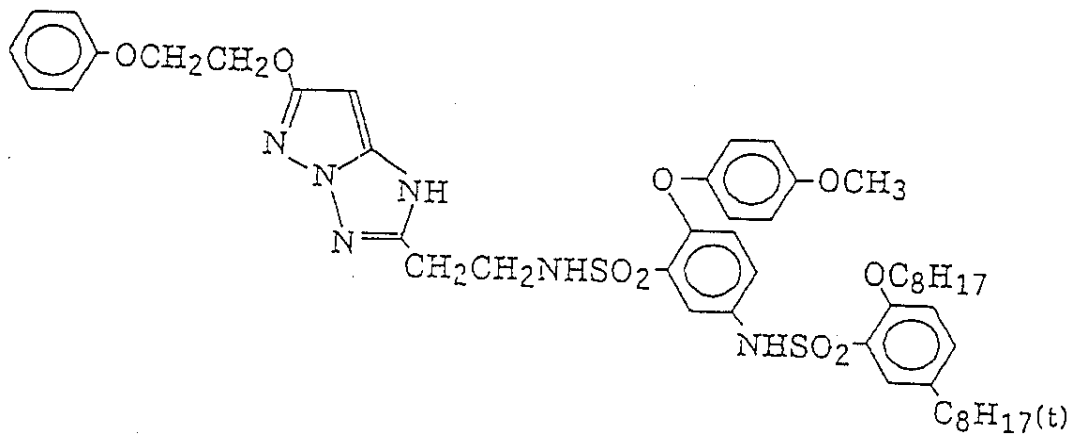
20

C-22



30

C-23

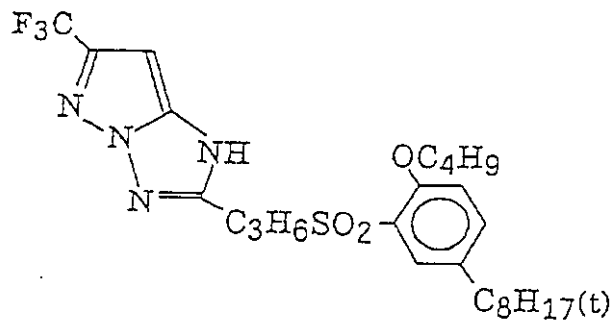


40

【 0 0 7 5 】

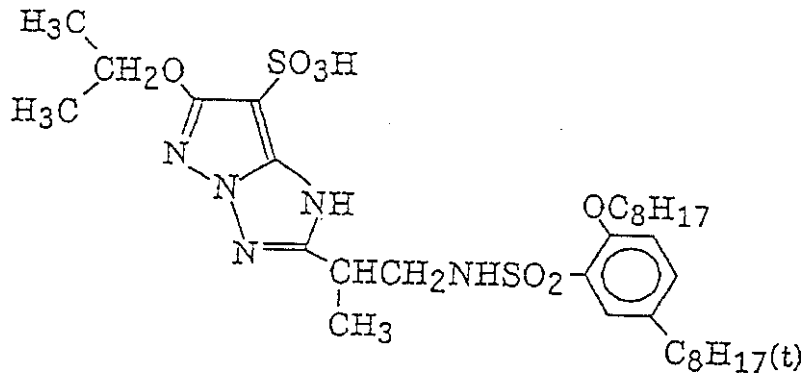
【 化 1 9 】

C-24



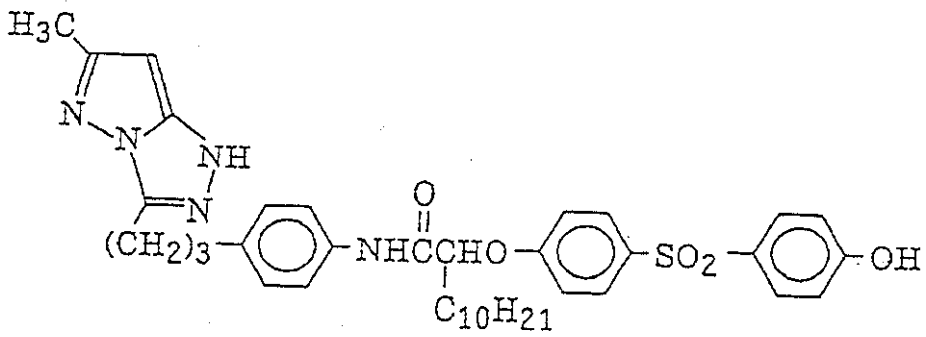
10

C-25



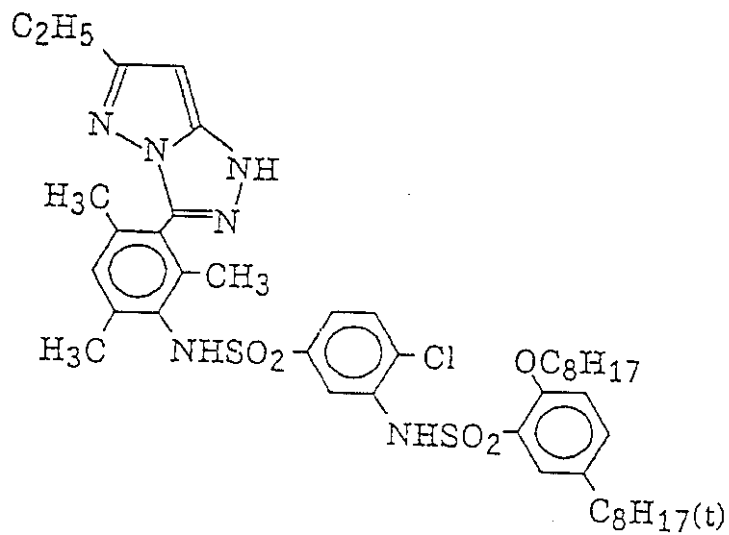
20

C-26



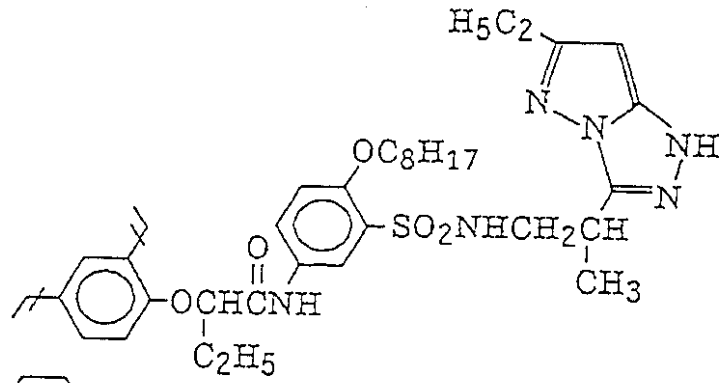
30

C-27



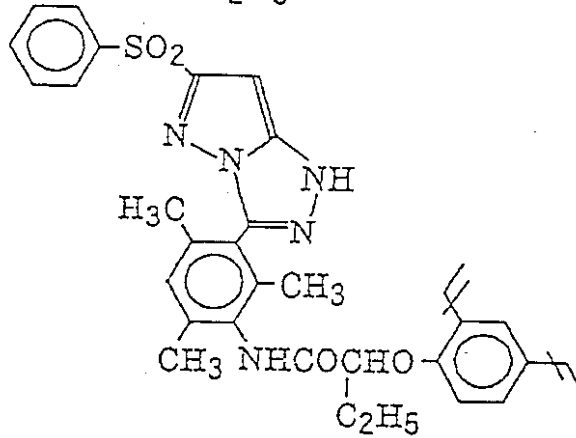
40

C-28



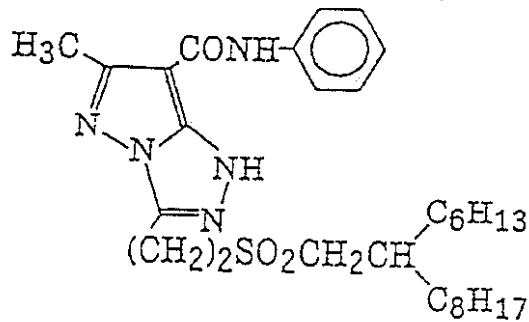
10

C-29



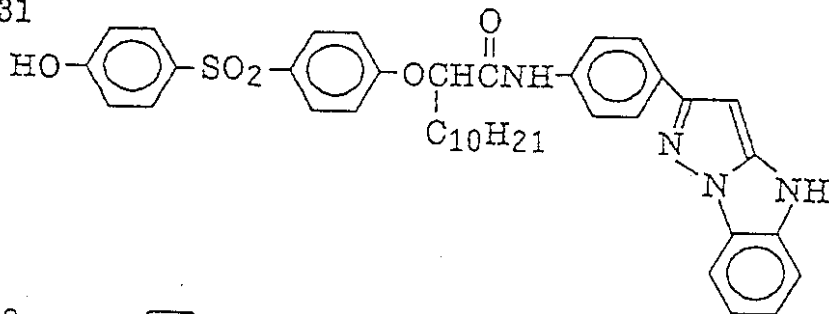
20

C-30

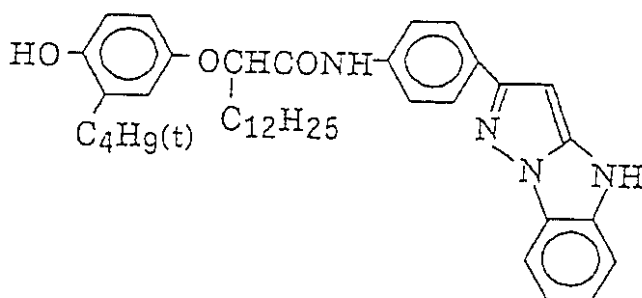


30

C-31

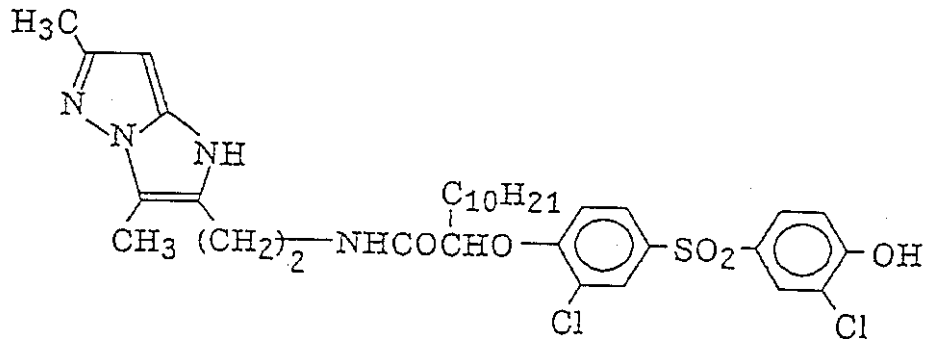


C-32



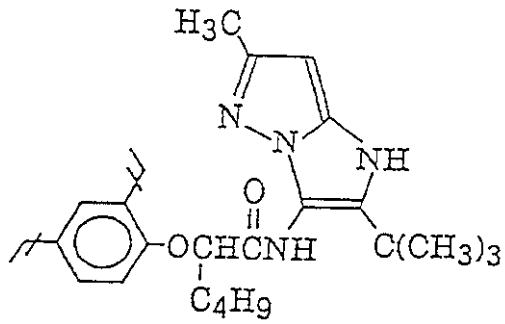
40

C-33



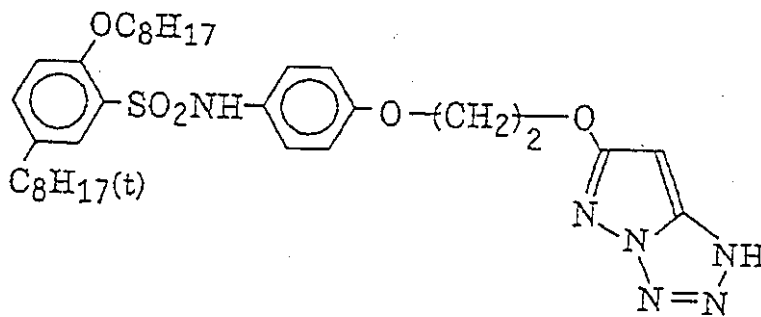
10

C-34



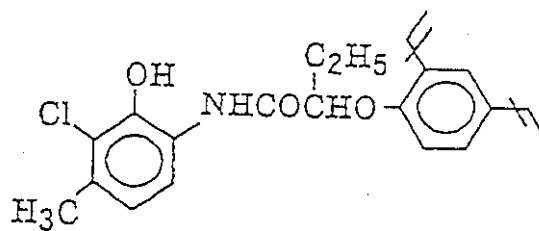
20

C-35

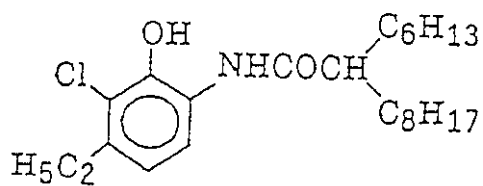


30

C-36



C-37

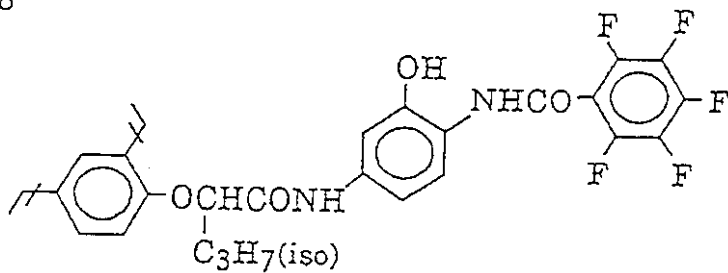


40

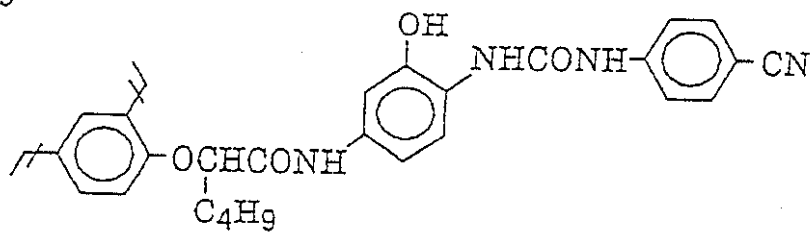
【 0 0 7 8 】

【 化 2 2 】

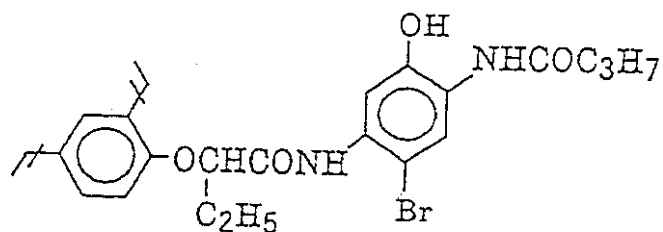
C-38



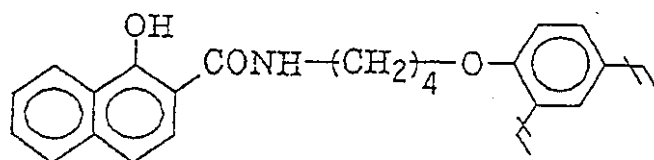
C-39



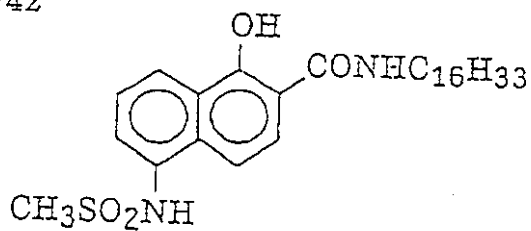
C-40



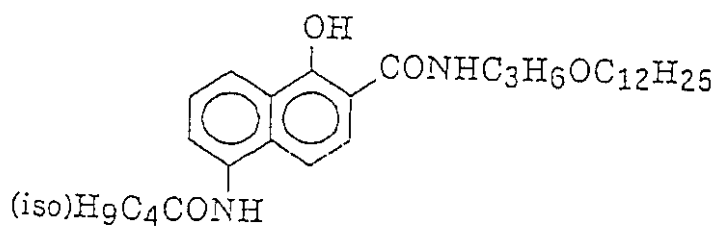
C-41



C-42



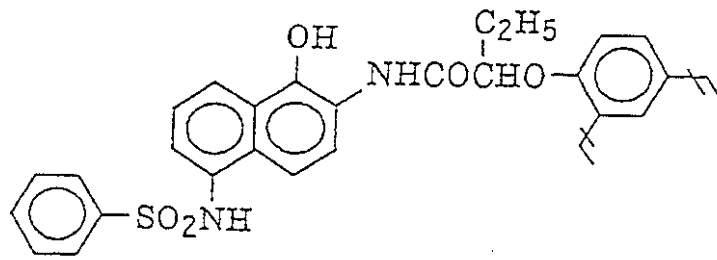
C-43



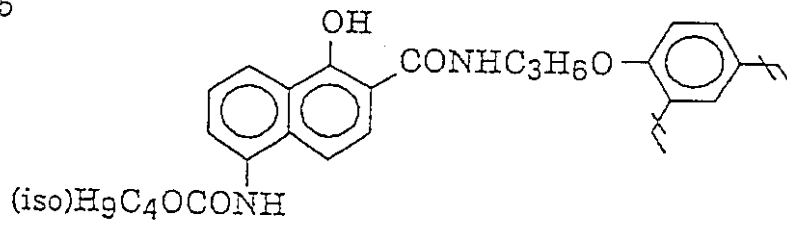
【 0 0 7 9 】

【 化 2 3 】

C-44

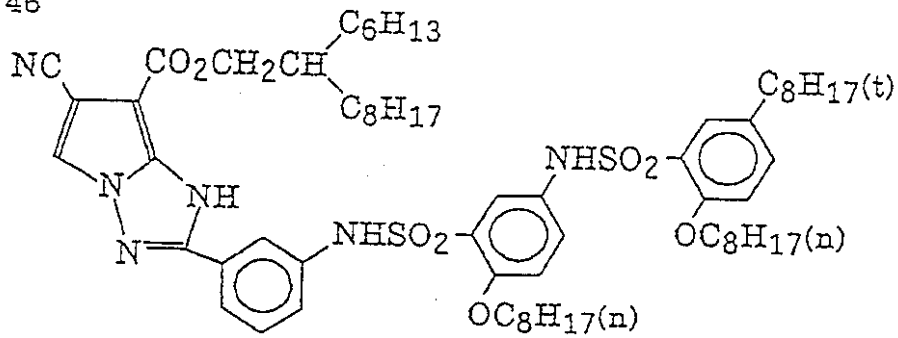


C-45



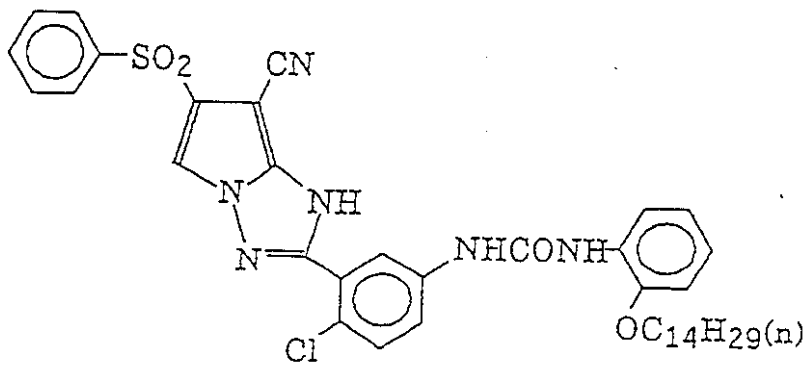
10

C-46



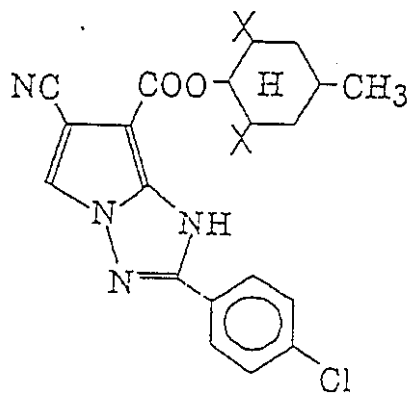
20

C-47



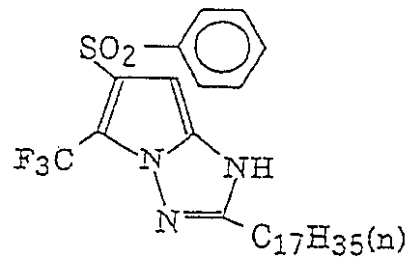
30

C-48

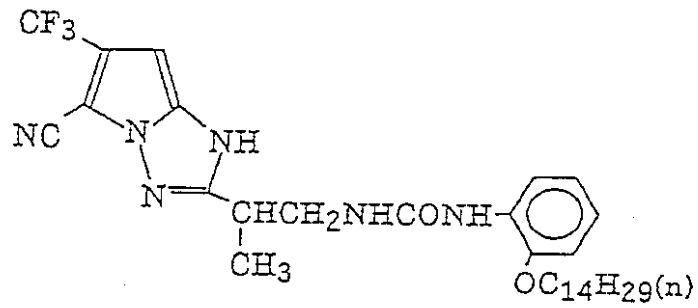


40

C-49

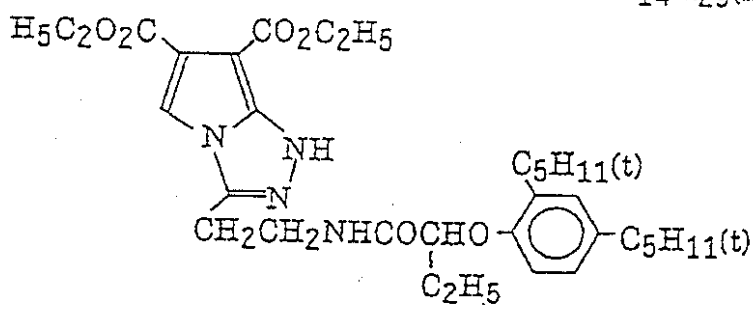


C-50



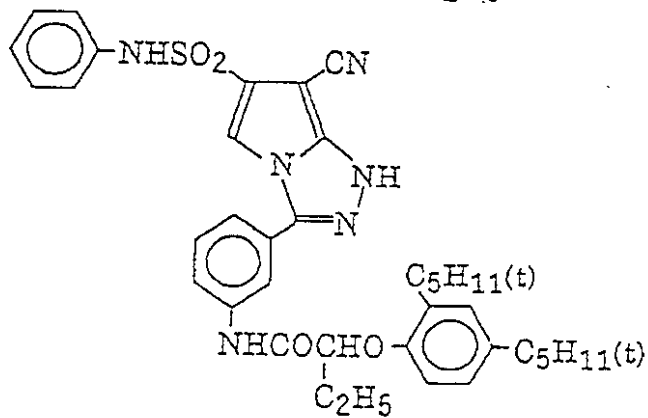
10

C-51



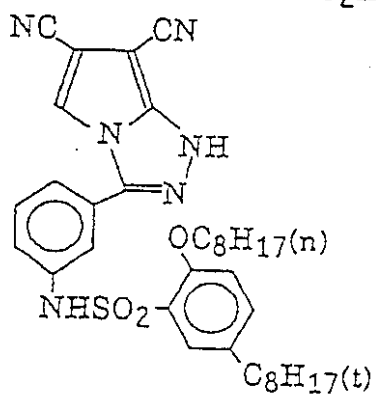
20

C-52



30

C-53

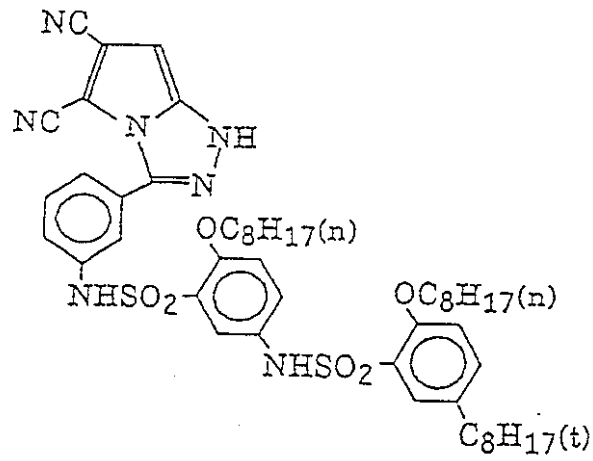


40

【 0 0 8 1 】

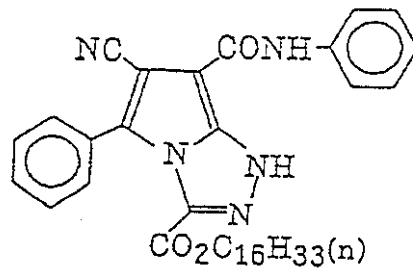
【 化 2 5 】

C-54



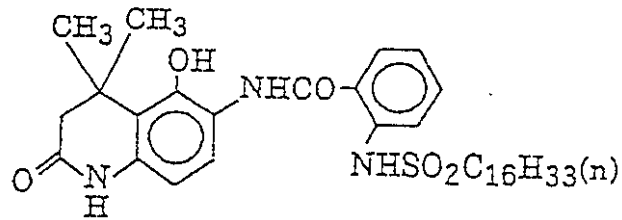
10

C-55

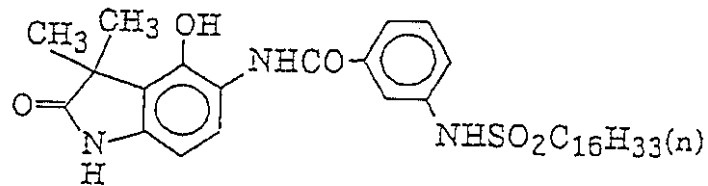


20

C-56

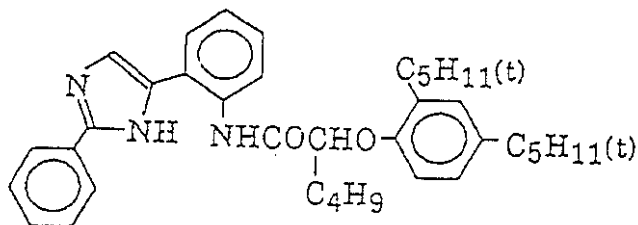


C-57



30

C-58

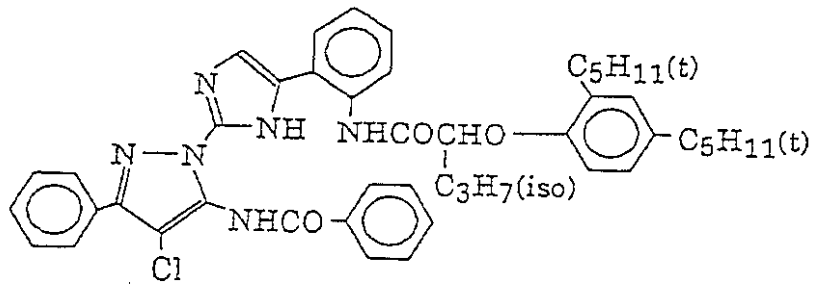


40

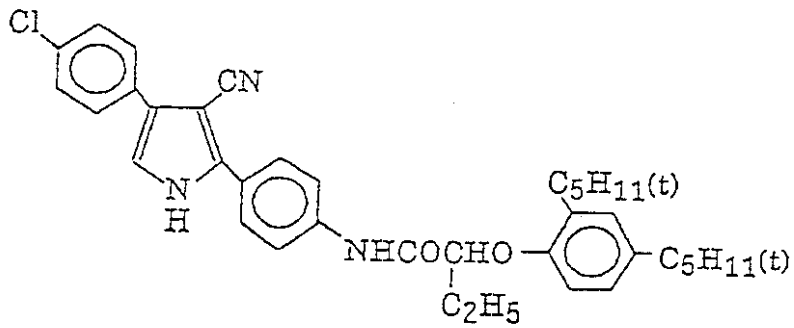
【 0 0 8 2 】

【 化 2 6 】

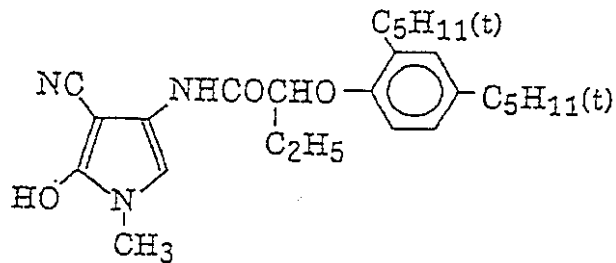
C-59



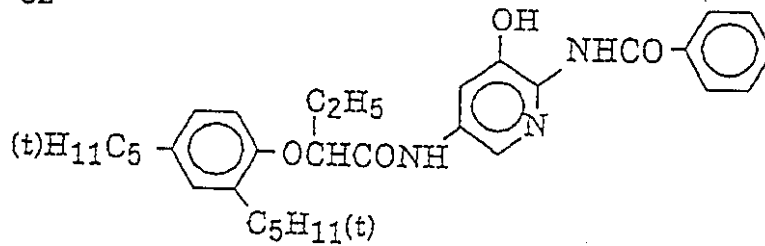
C-60



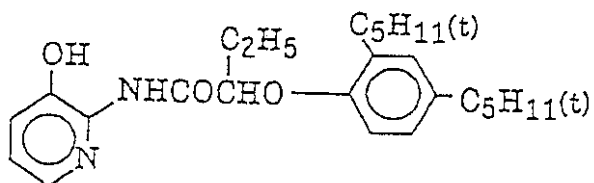
C-61



C-62



C-63



10

20

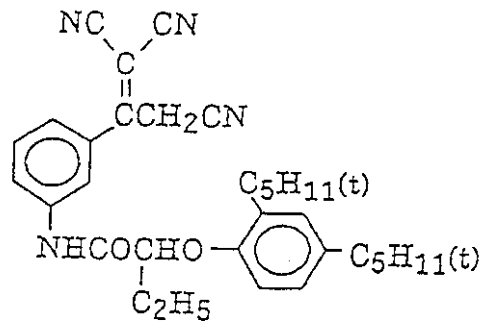
30

40

【 0 0 8 3 】

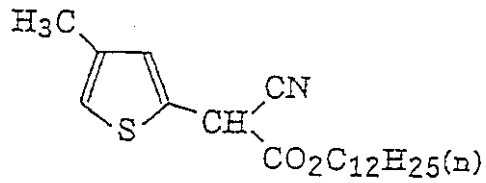
【 化 2 7 】

C-64

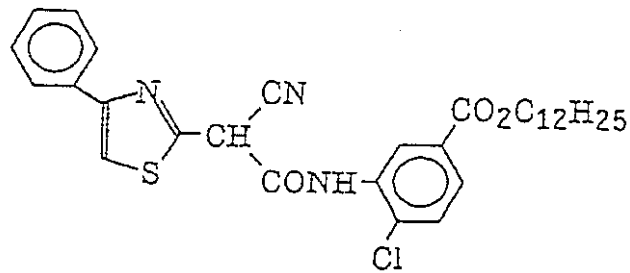


10

C-65

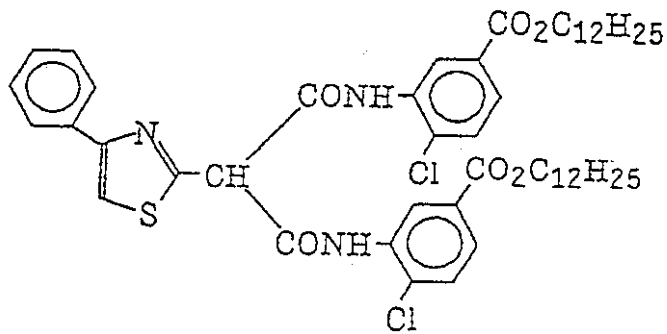


C-66



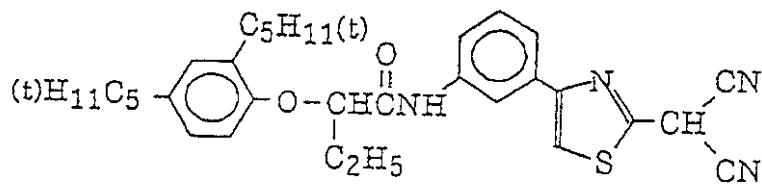
20

C-67

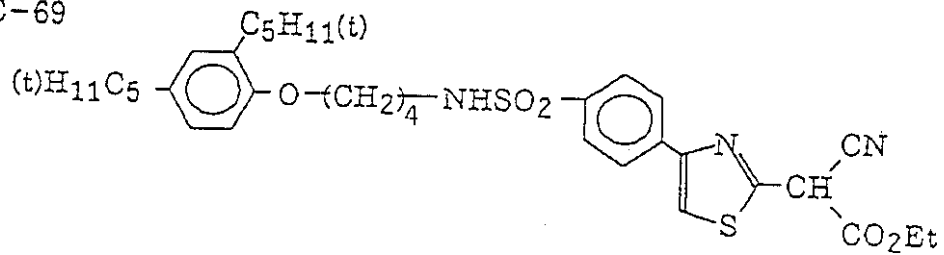


30

C-68

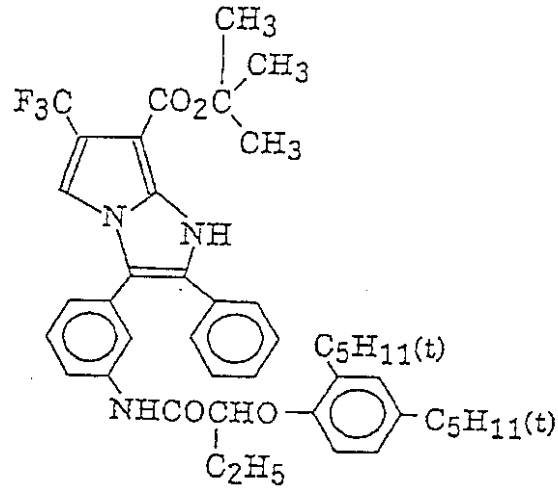


C-69



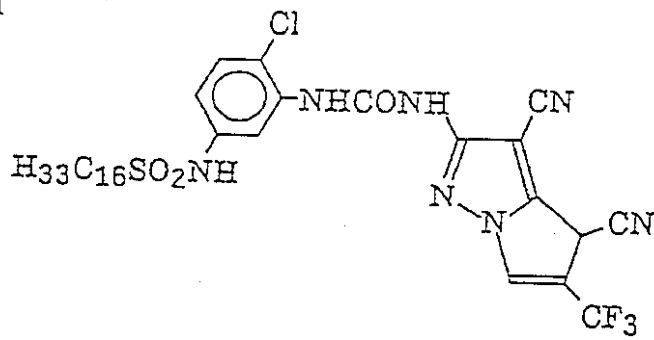
40

C-70



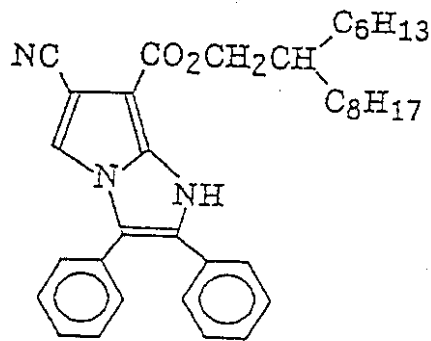
10

C-71



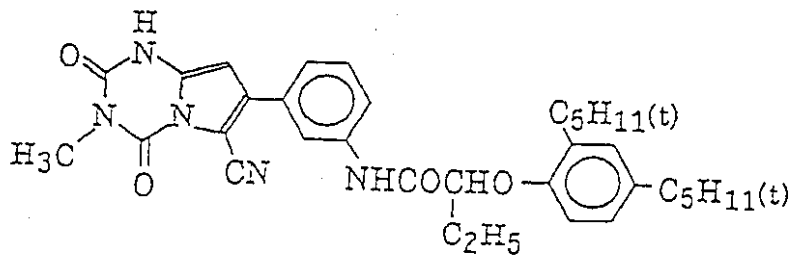
20

C-72



30

C-73

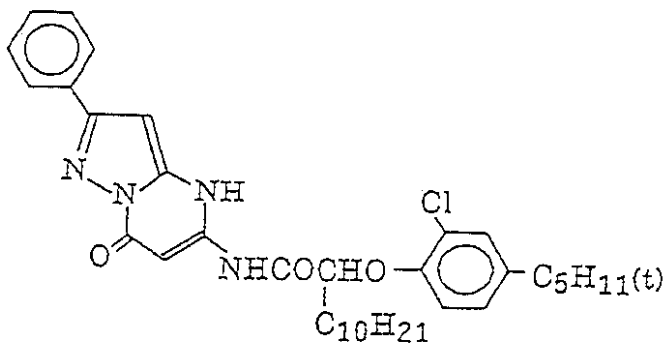


40

【 0 0 8 5 】

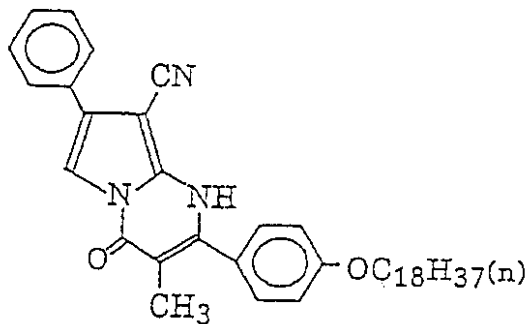
【 化 2 9 】

C-74



10

C-75

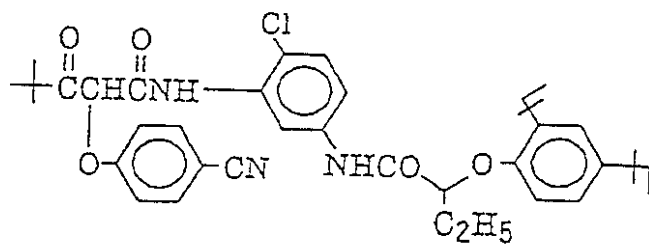


20

【 0 0 8 6 】  
【 化 3 0 】

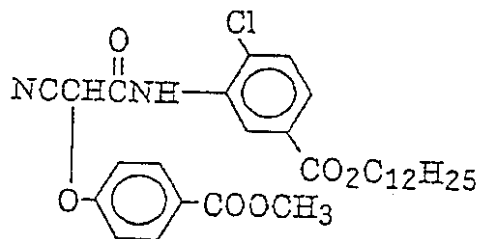
## 2等量カブラーの具体例

C-76

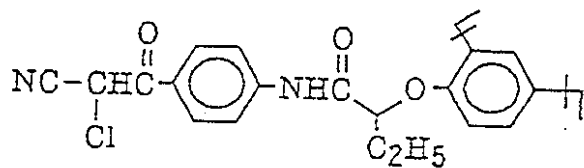


10

C-77



C-78

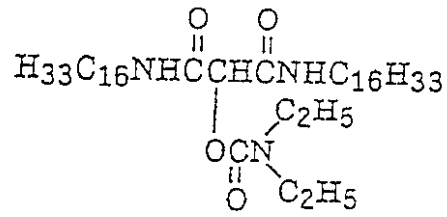


20

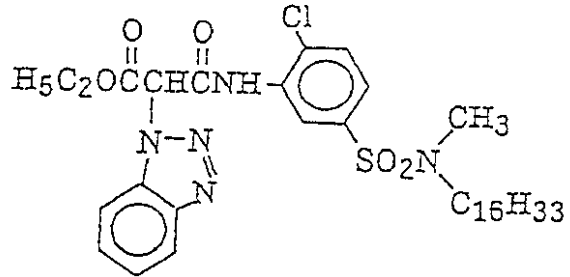
【 0 0 8 7 】

【 化 3 1 】

C-79

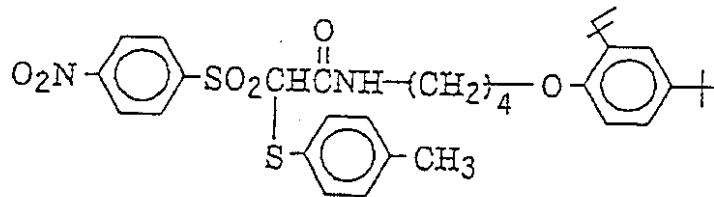


C-80



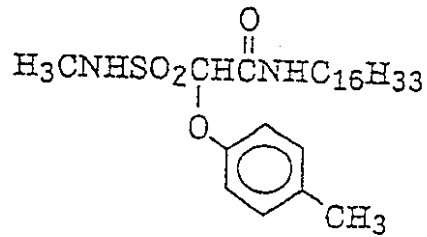
10

C-81



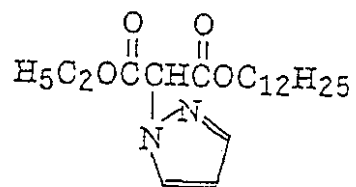
20

C-82

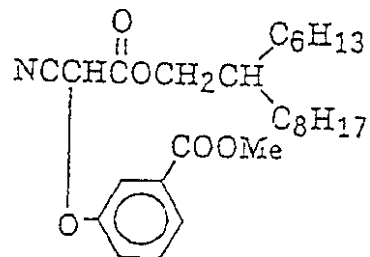


30

C-83



C-84

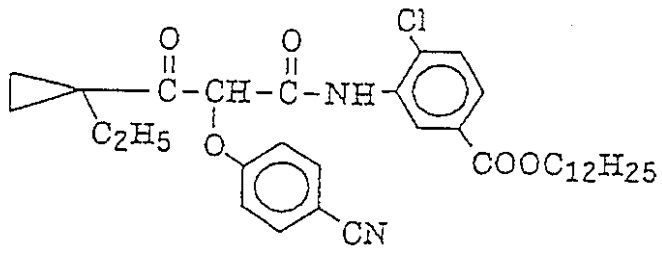


40

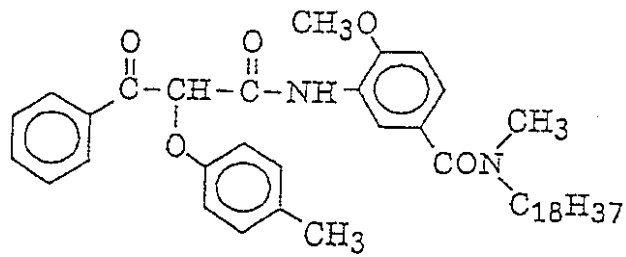
【 0 0 8 8 】

【 化 3 2 】

C-85

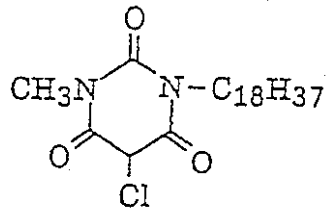


C-86



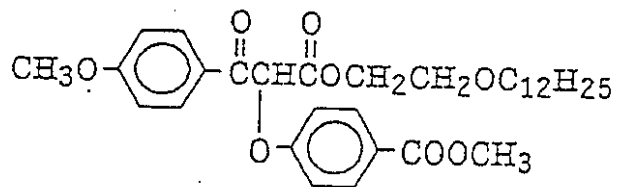
10

C-87



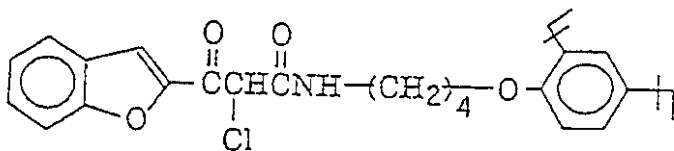
20

C-88



30

C-89

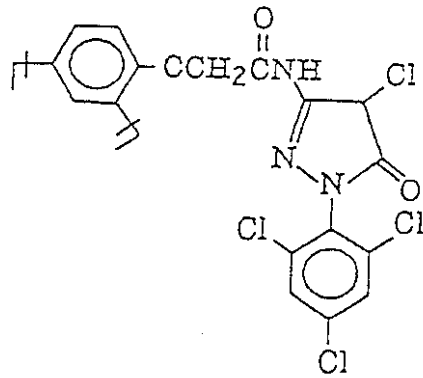


40

【 0 0 8 9 】

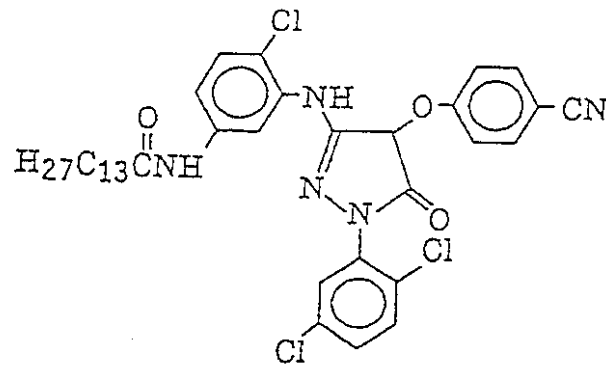
【 化 3 3 】

C-90



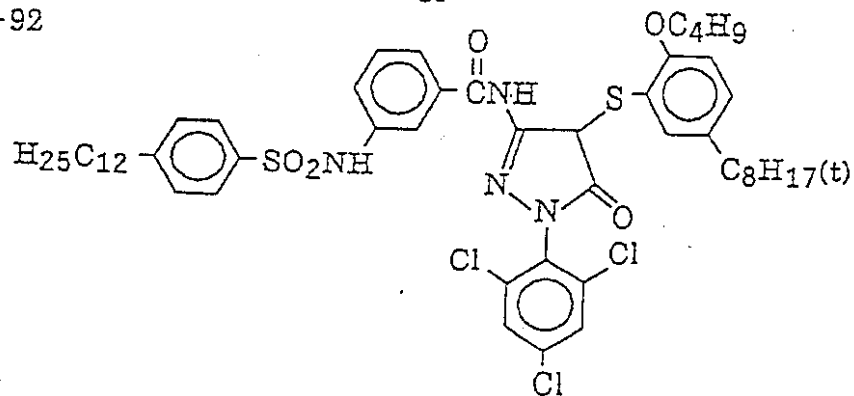
10

C-91



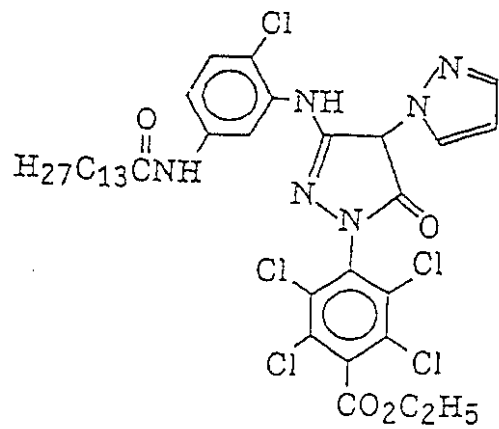
20

C-92



30

C-93

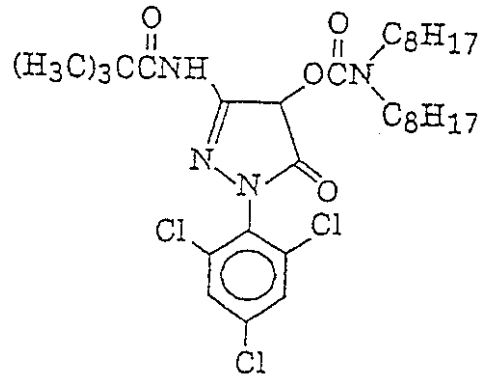


40

【 0 0 9 0 】

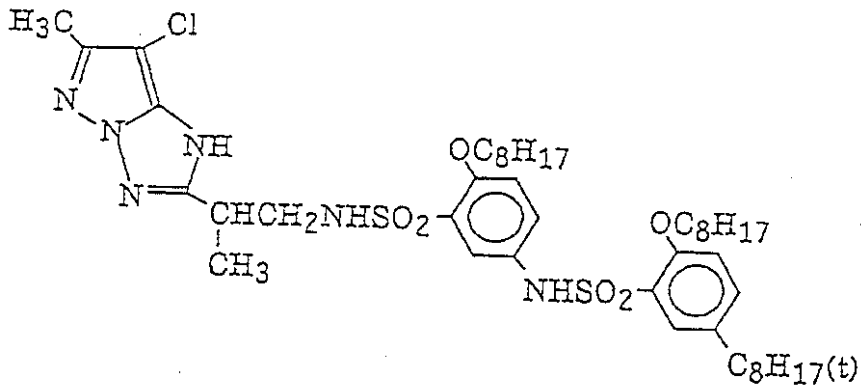
【 化 3 4 】

C-94



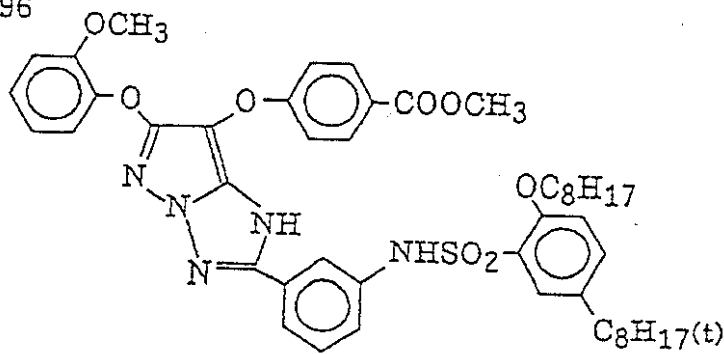
10

C-95



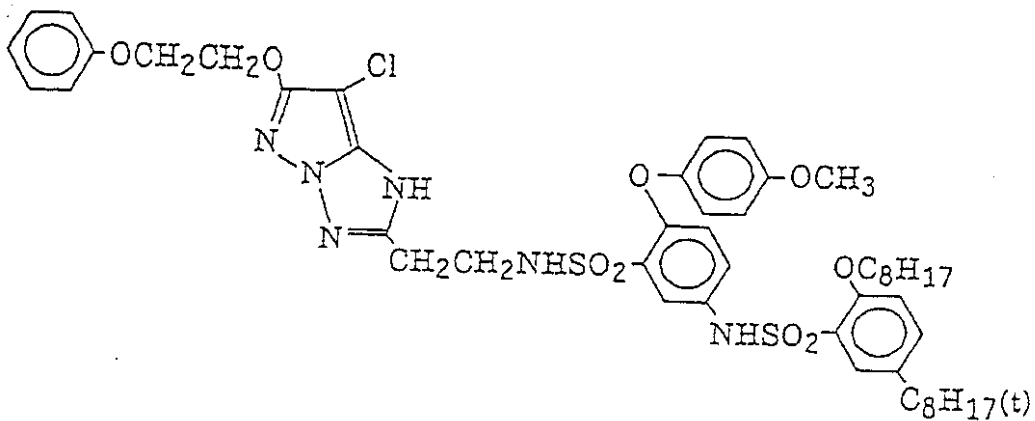
20

C-96



30

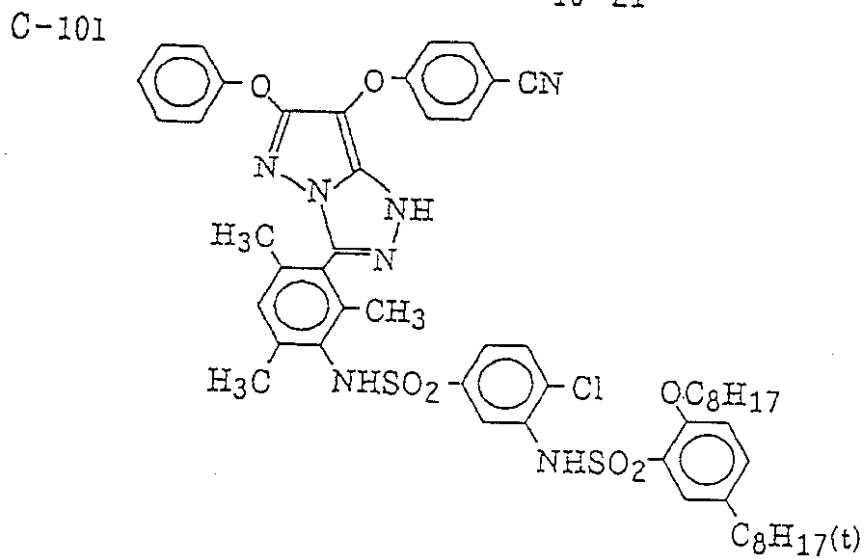
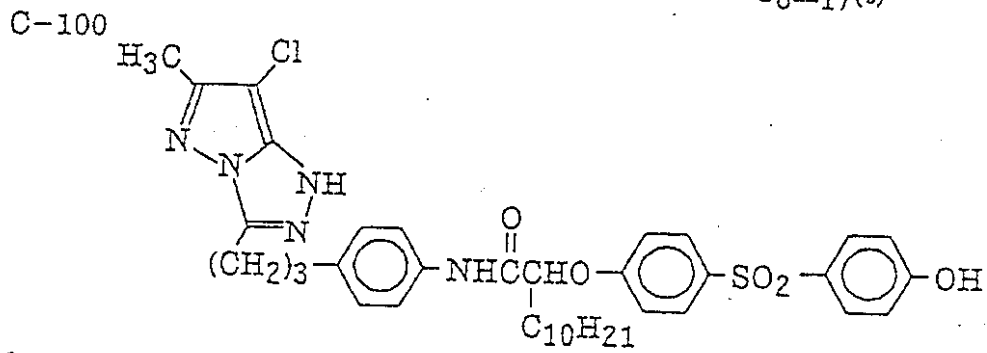
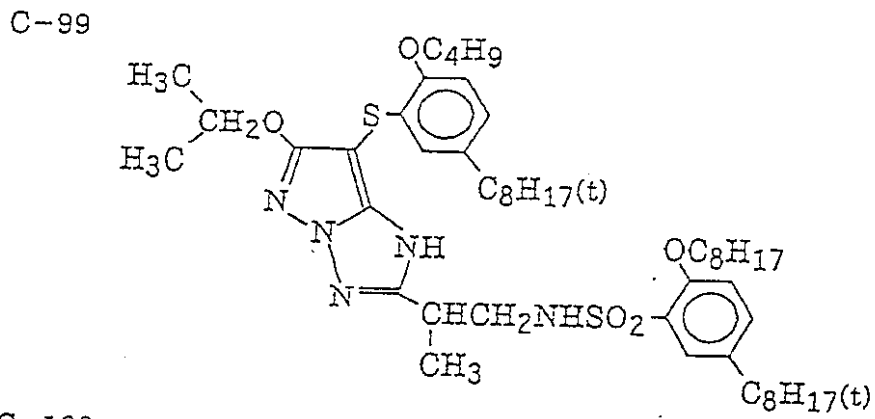
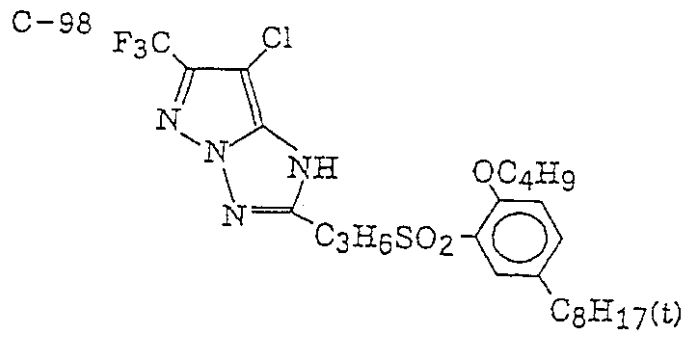
C-97



40

【 0 0 9 1 】

【 化 3 5 】

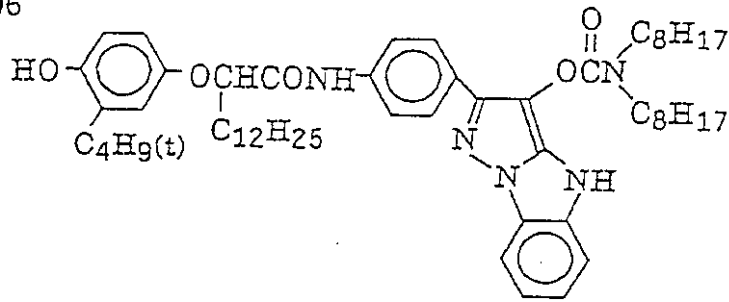


【 0 0 9 2 】

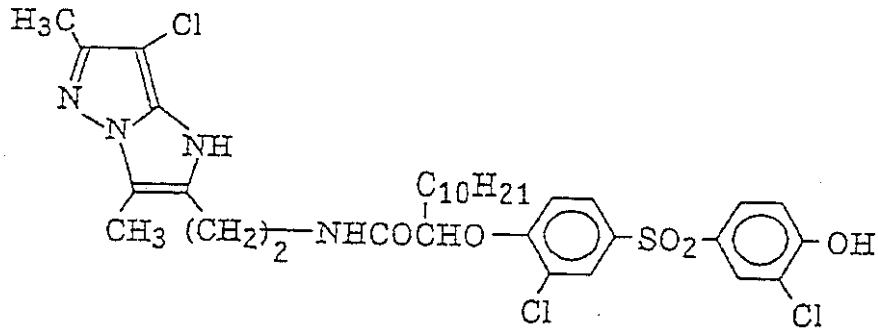
【 化 3 6 】



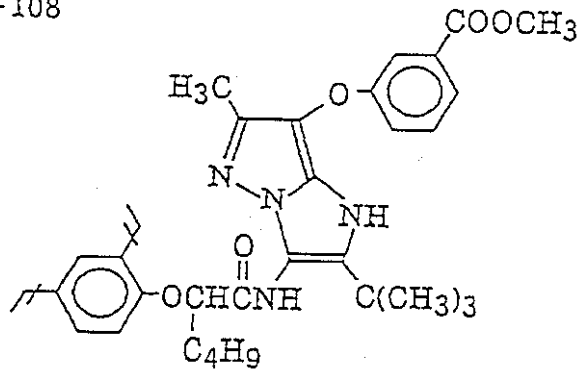
C-106



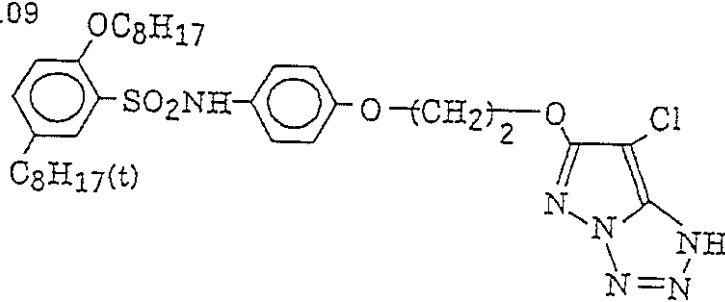
C-107



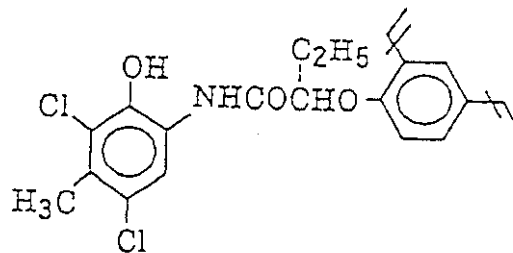
C-108



C-109



C-110



10

20

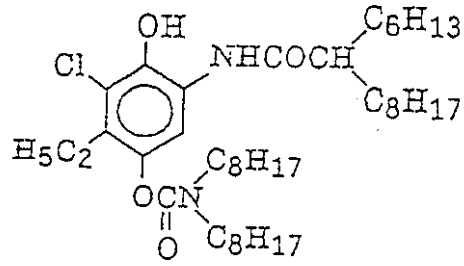
30

40

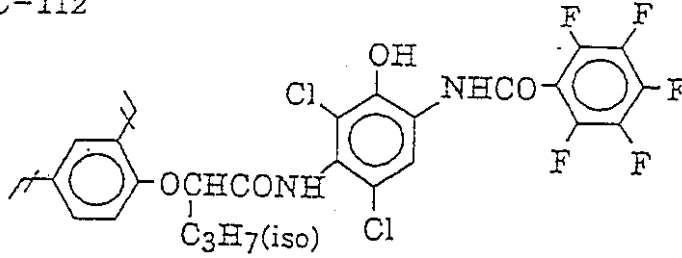
【 0 0 9 4 】

【 化 3 8 】

C-111

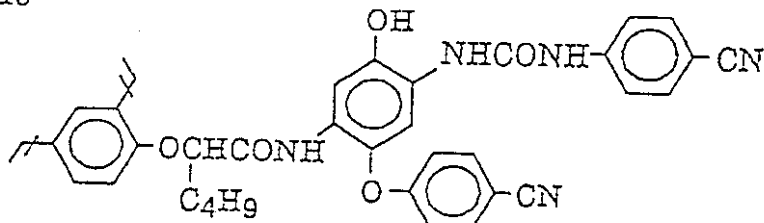


C-112



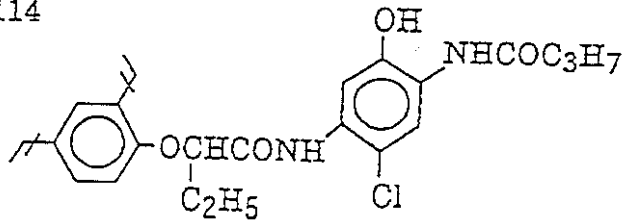
10

C-113

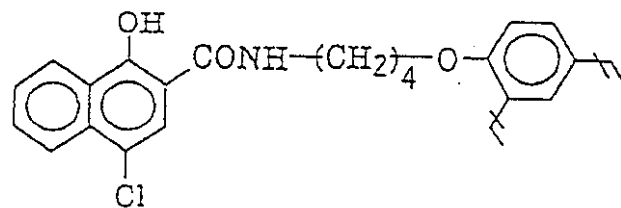


20

C-114

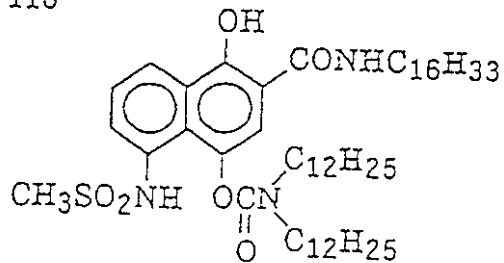


C-115



30

C-116

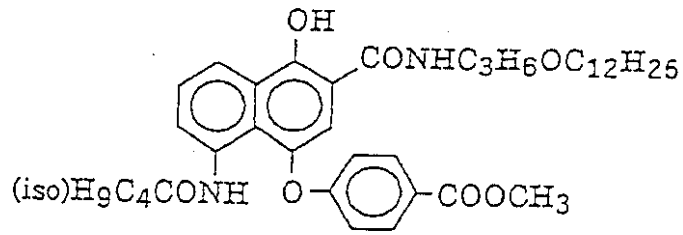


40

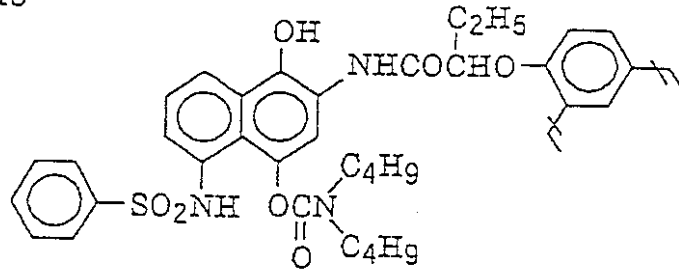
【 0 0 9 5 】

【 化 3 9 】

C-117

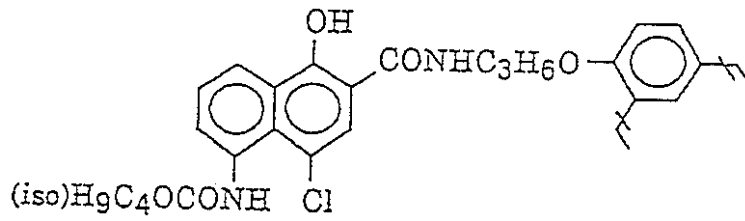


C-118



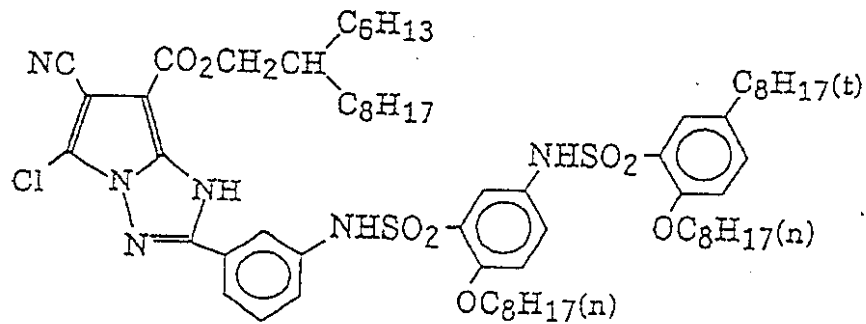
10

C-119



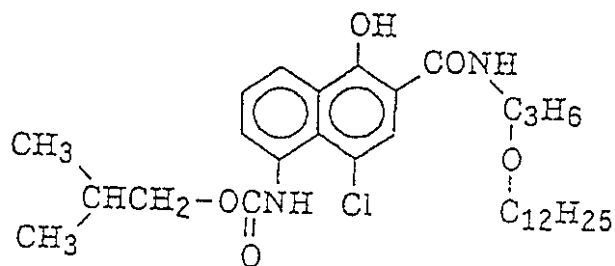
20

C-120



30

C-121

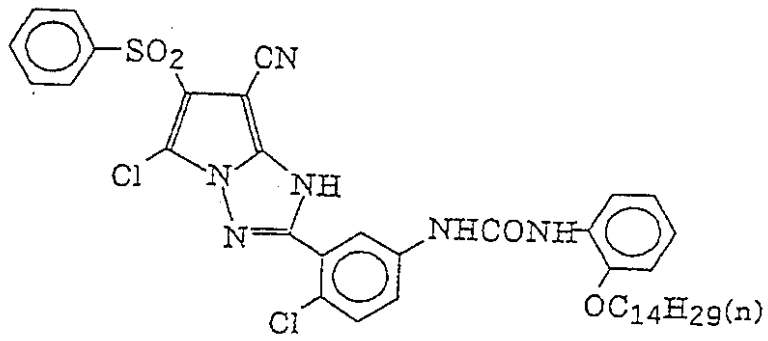


40

【 0 0 9 6 】

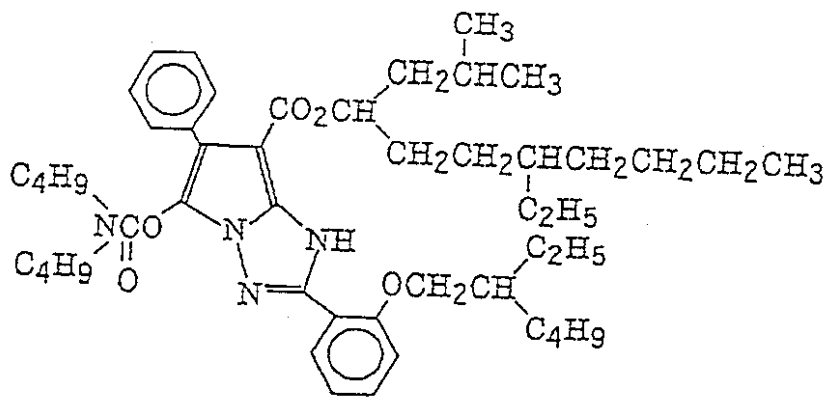
【 化 4 0 】

C-122



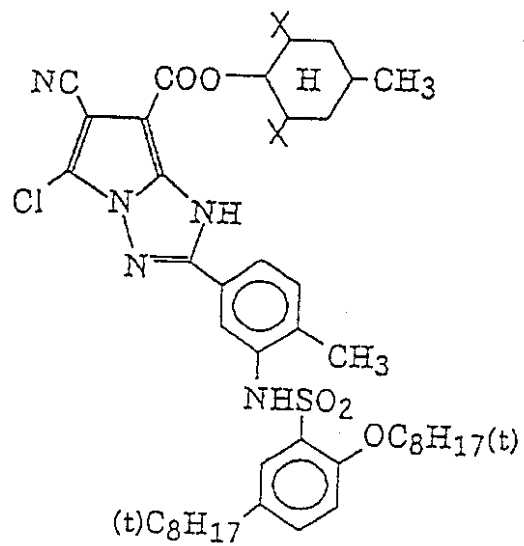
10

C-123



20

C-124



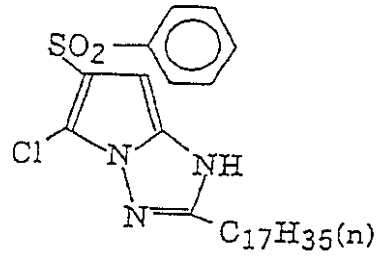
30

40

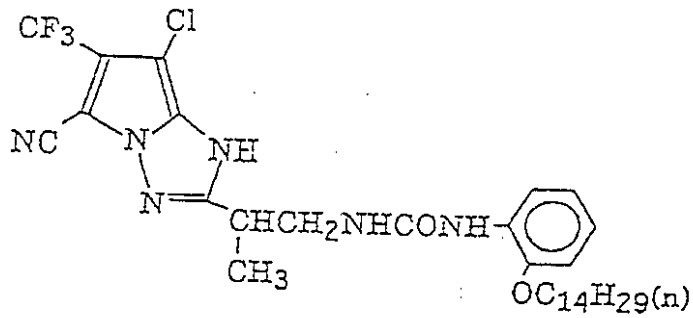
【 0 0 9 7 】

【 化 4 1 】

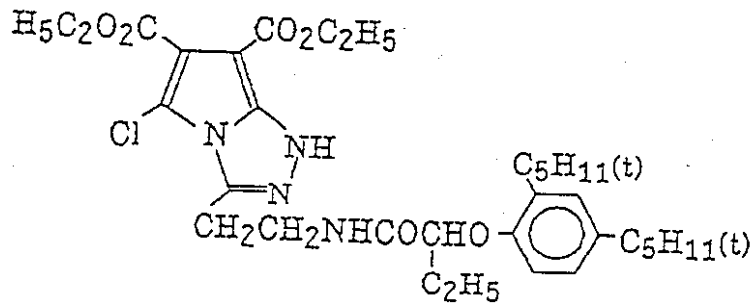
C-125



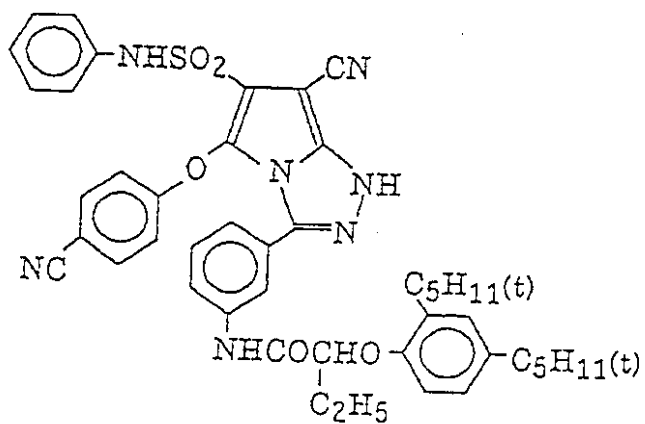
C-126



C-127



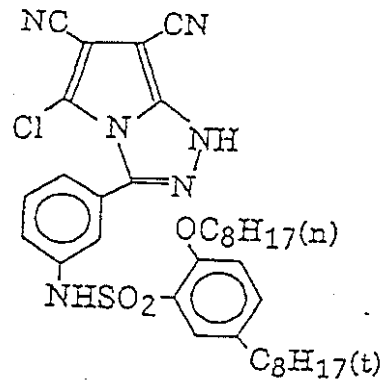
C-128



【 0 0 9 8 】

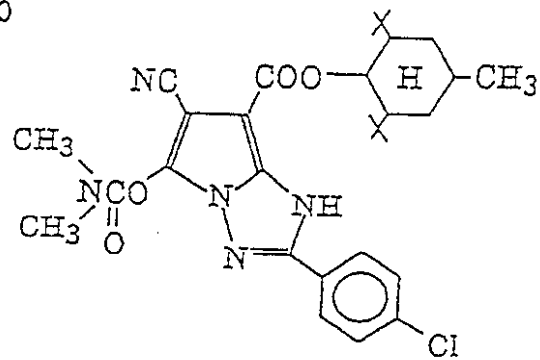
【 化 4 2 】

C-129



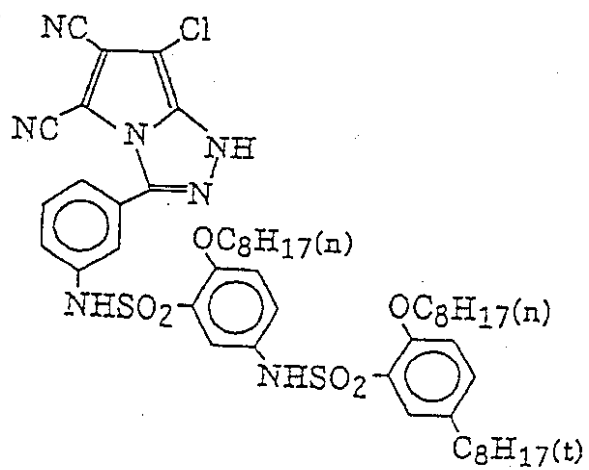
10

C-130



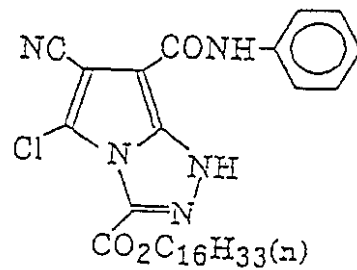
20

C-131



30

C-132

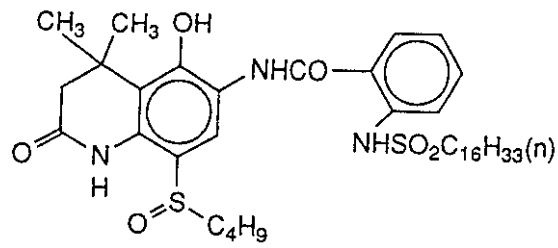


40

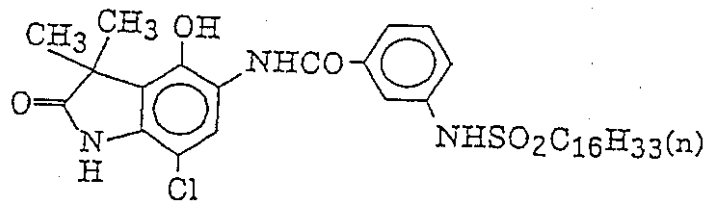
【 0 0 9 9 】

【 化 4 3 】

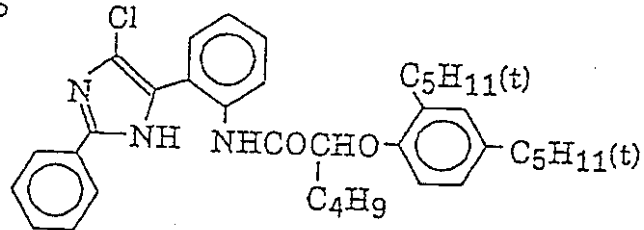
C-133



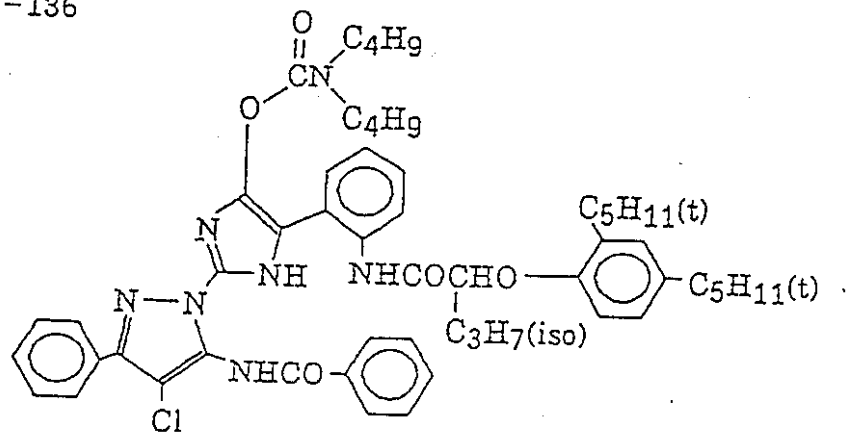
C-134



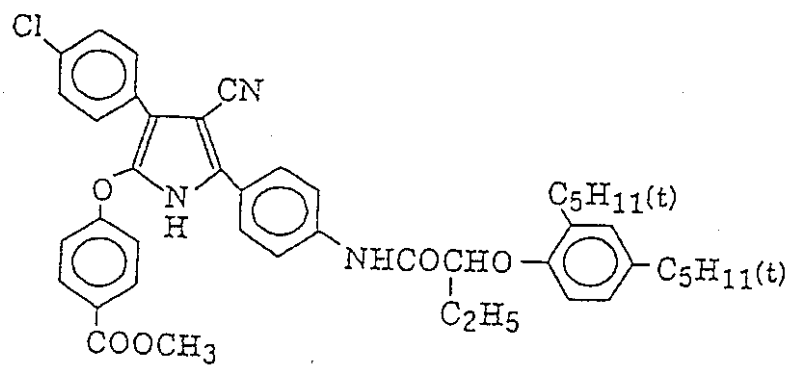
C-135



C-136



C-137



【 0 1 0 0 】  
【 化 4 4 】

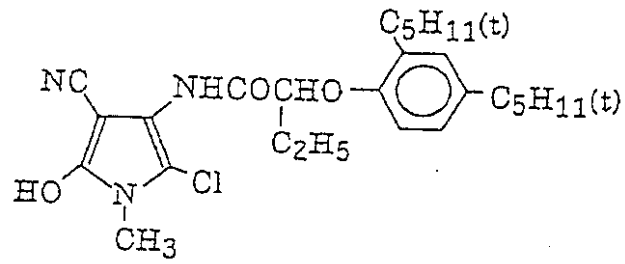
10

20

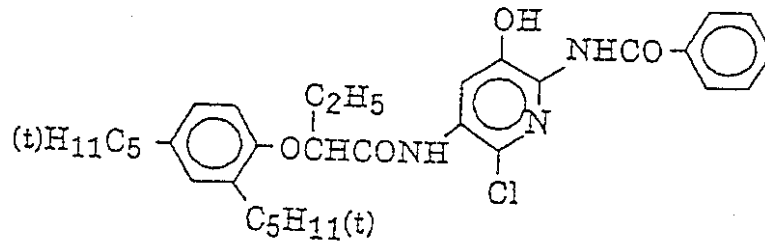
30

40

C-138

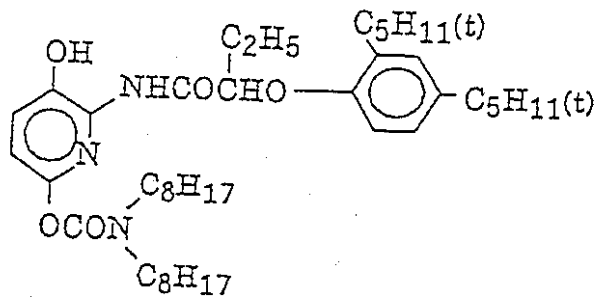


C-139



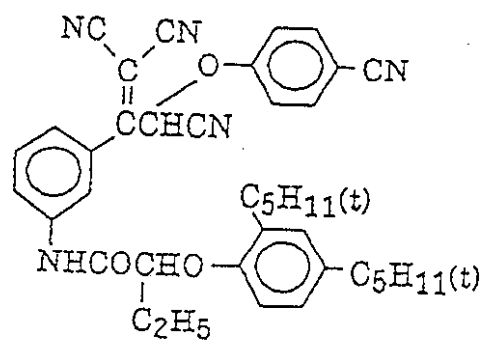
10

C-140



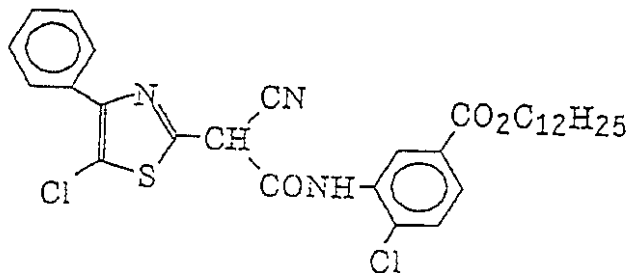
20

C-141



30

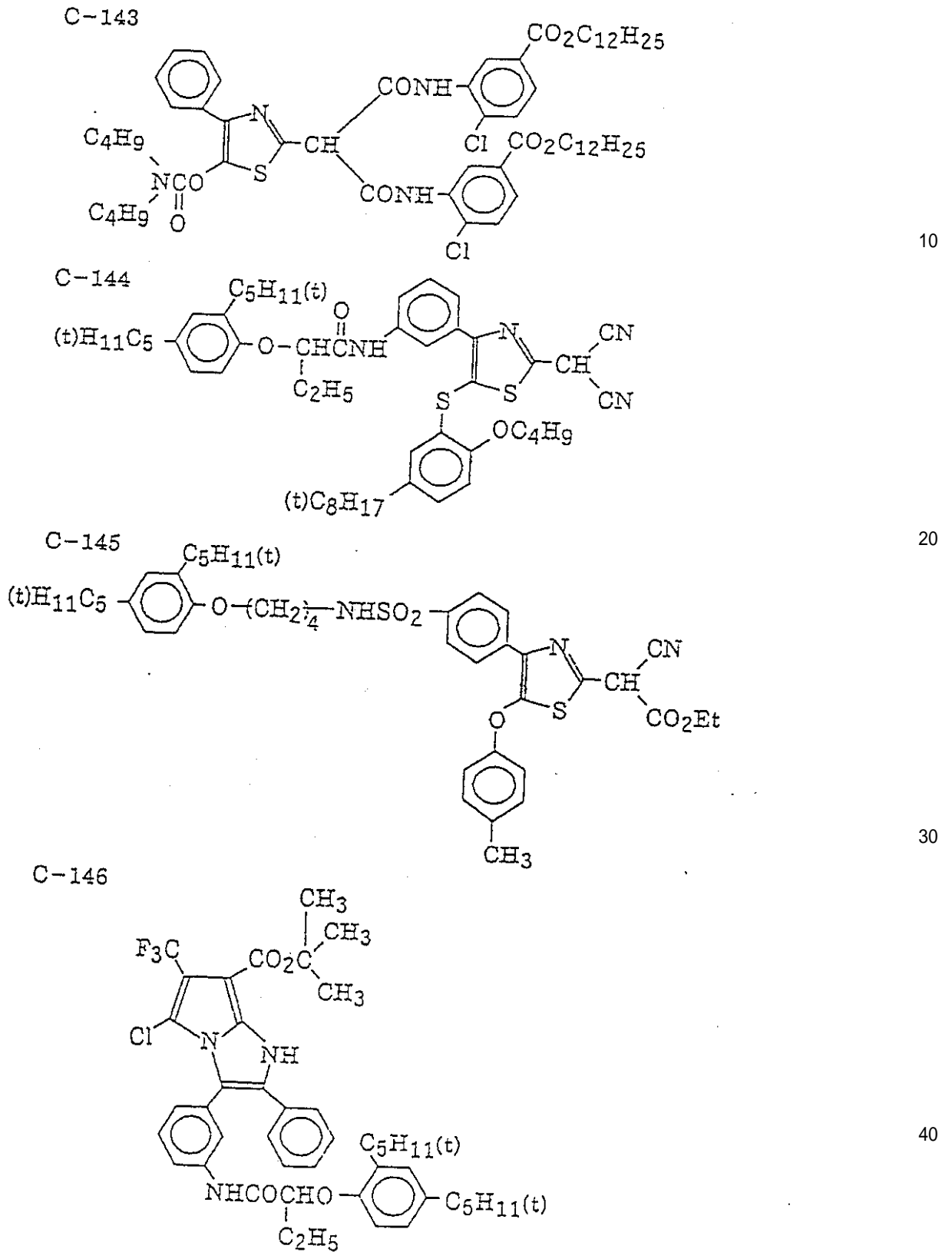
C-142



40

【 0 1 0 1 】

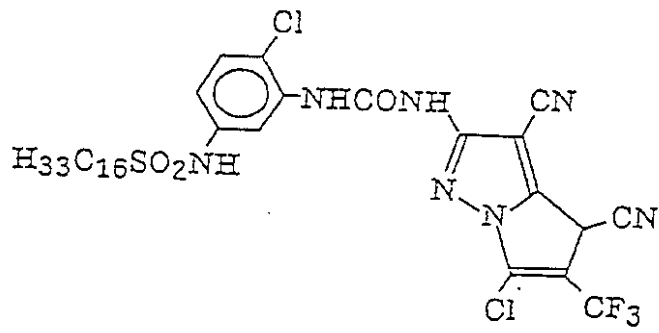
【 化 4 5 】



【 0 1 0 2 】

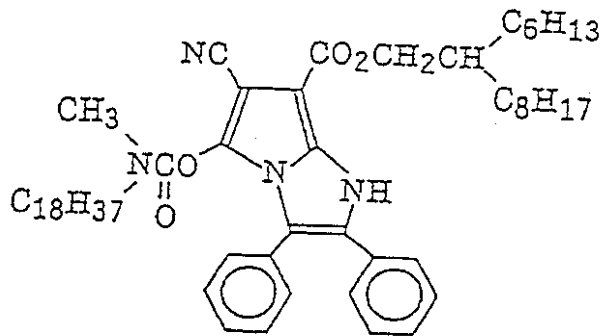
【 化 4 6 】

C-147



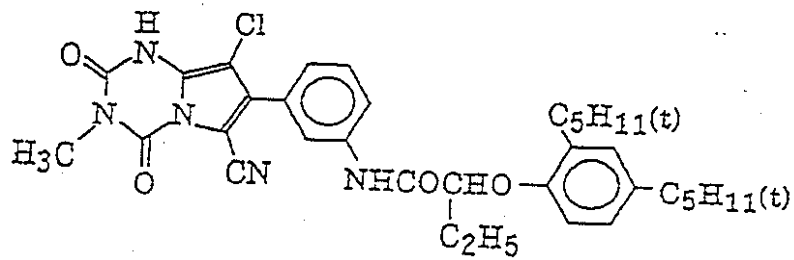
10

C-148



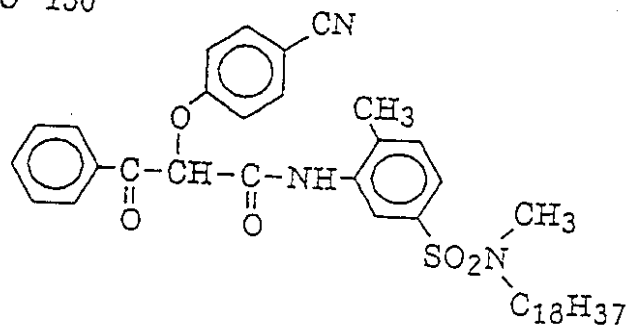
20

C-149



30

C-150

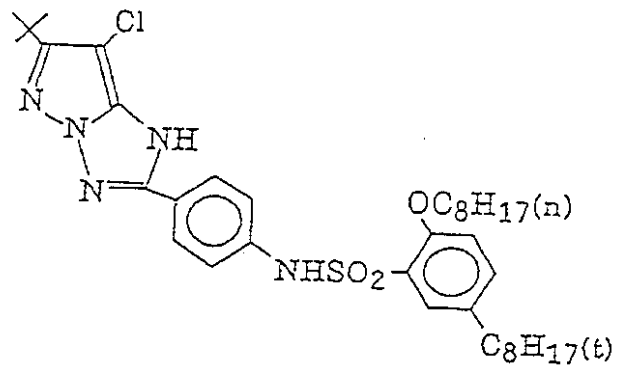


40

【 0 1 0 3 】

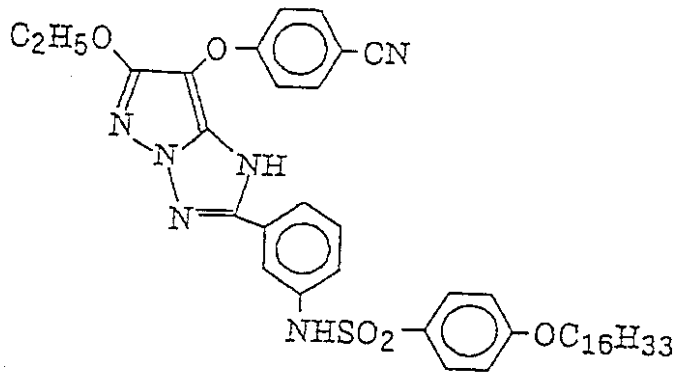
【 化 4 7 】

C-151



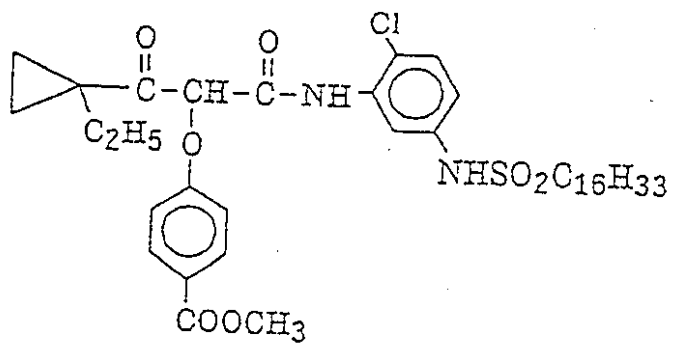
10

C-152



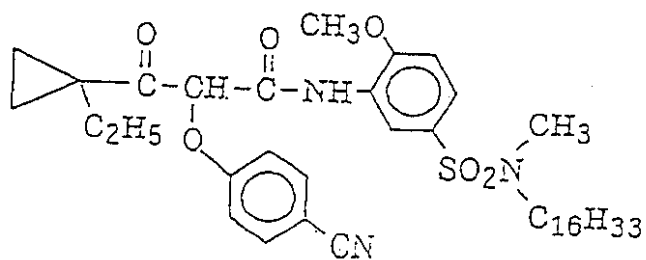
20

C-153



30

C-154

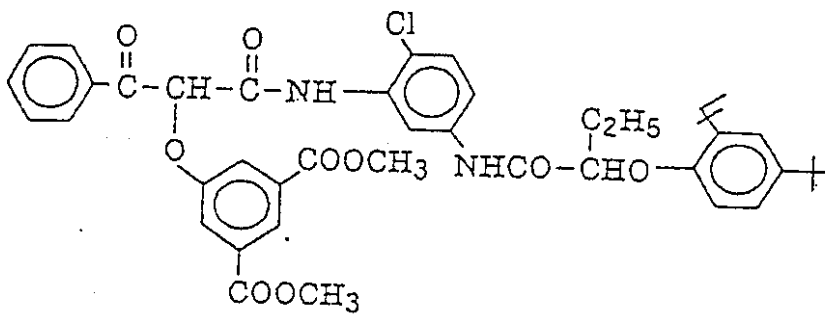


40

【 0 1 0 4 】

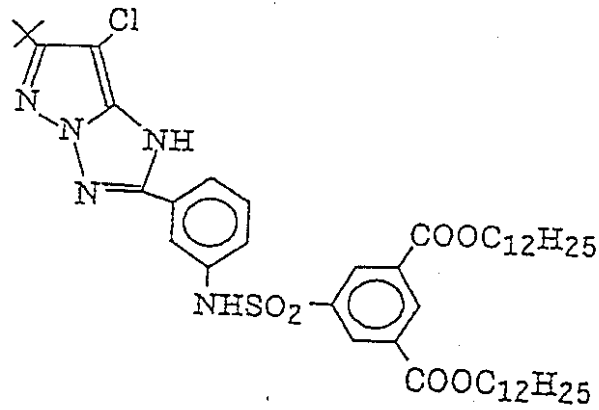
【 化 4 8 】

C-155



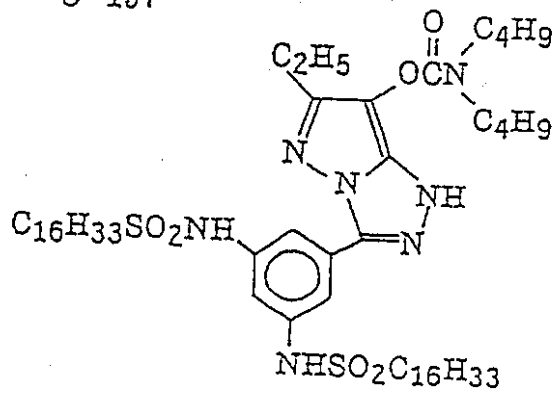
10

C-156



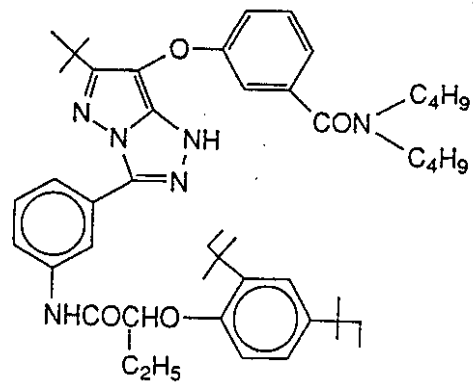
20

C-157



30

C-158

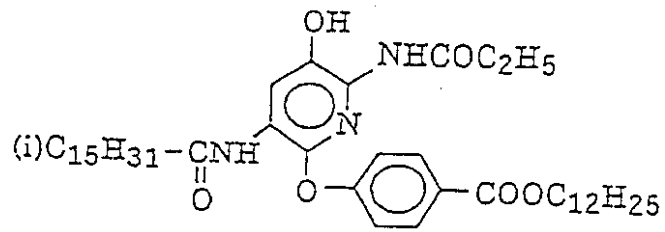


40

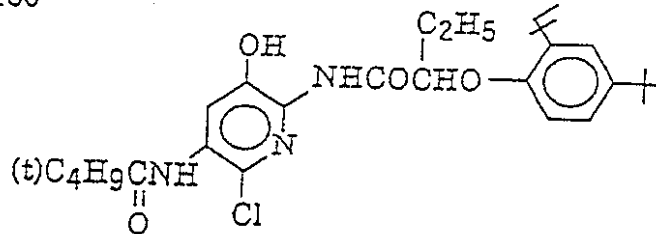
【 0 1 0 5 】

【 化 4 9 】

C-159

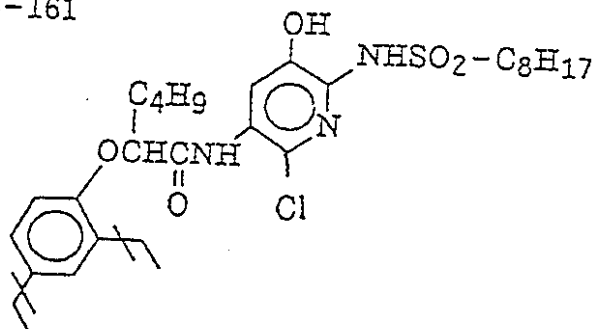


C-160



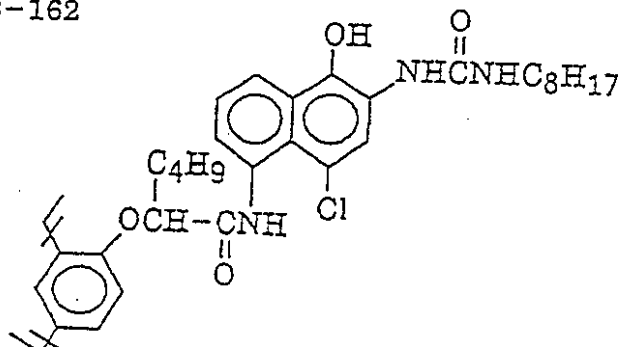
10

C-161



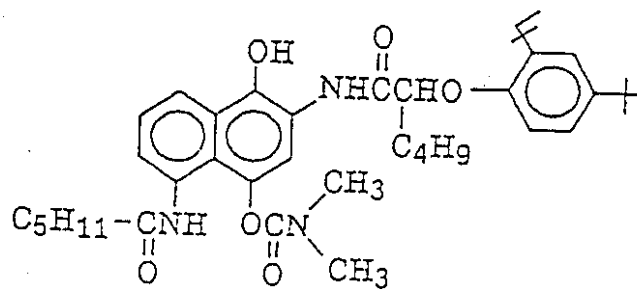
20

C-162



30

C-163



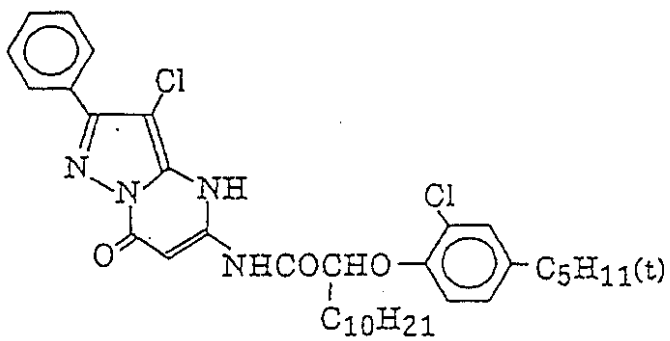
40

【 0 1 0 6 】

【 化 5 0 】

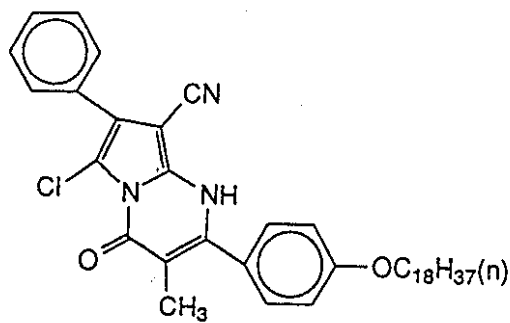


C-168



10

C-169



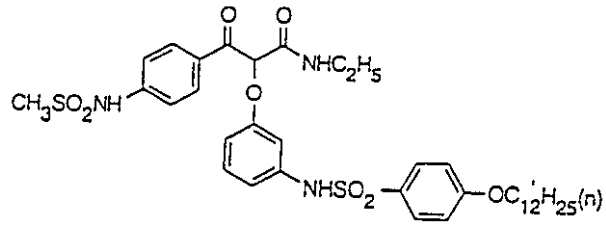
20

30

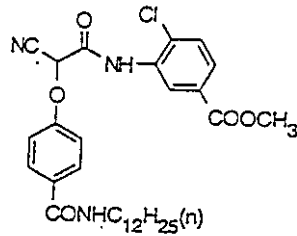
【 0 1 0 8 】

【 化 5 2 】

C-170

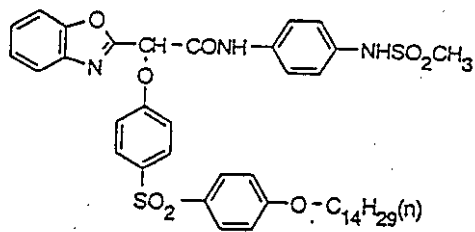


C-171



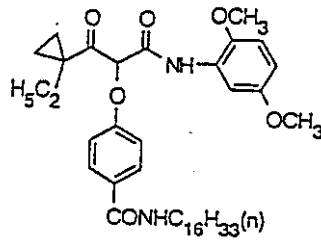
10

C-172



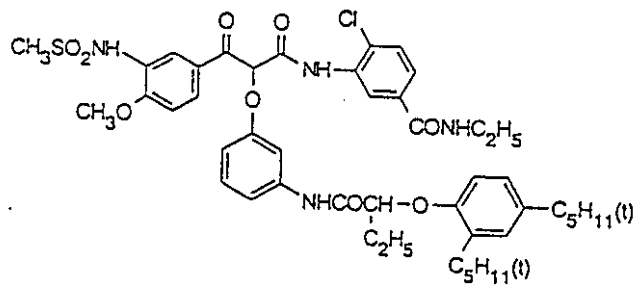
20

C-173



30

C-174

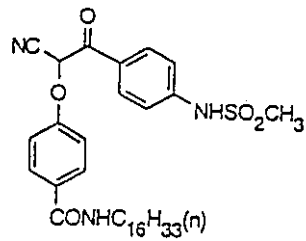


40

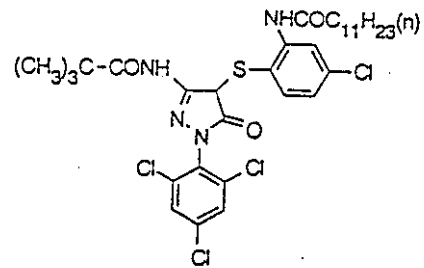
【0109】

【化53】

C-175

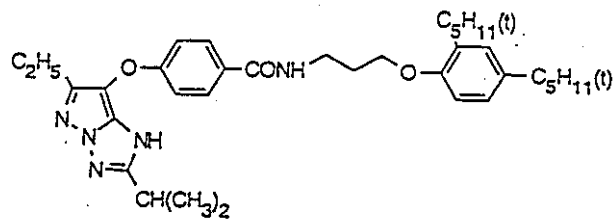


C-176



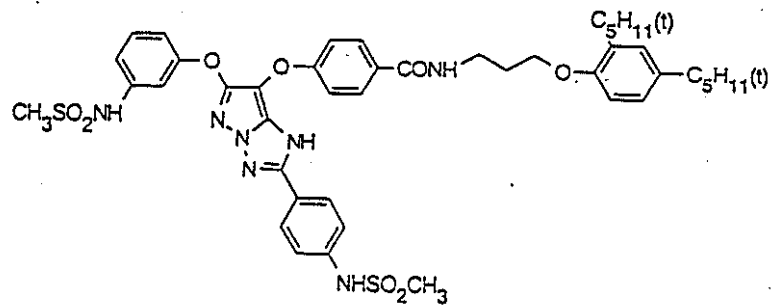
10

C-177



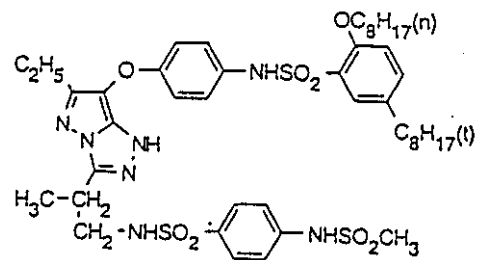
20

C-178



30

C-179

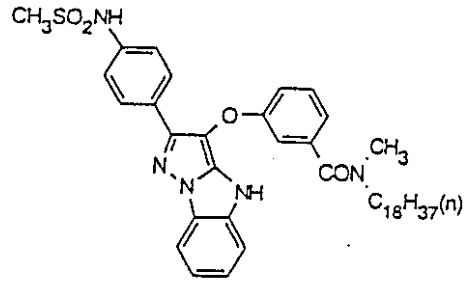


40

【0110】

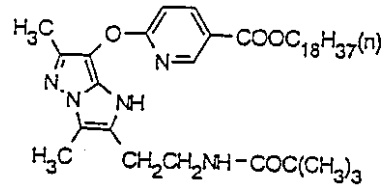
【化54】

C-180

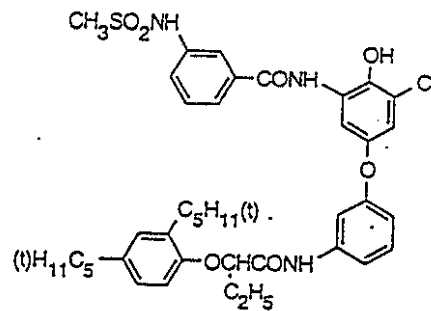


10

C-181

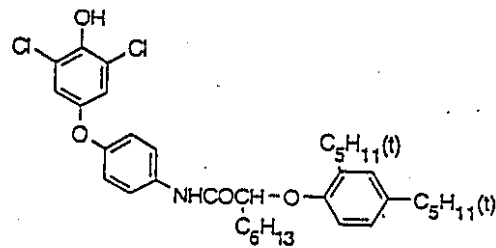


C-182



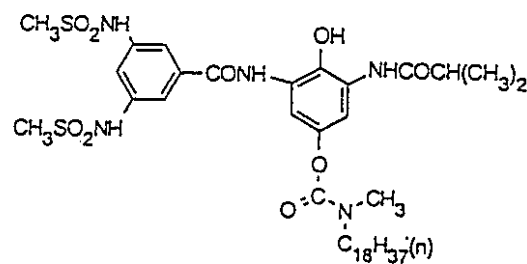
20

C-183



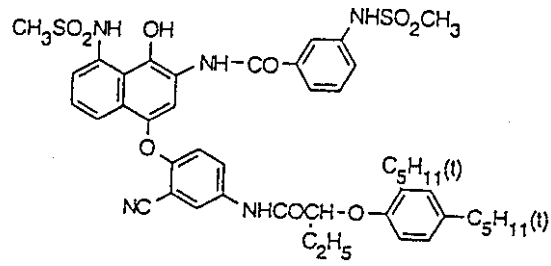
30

C-184

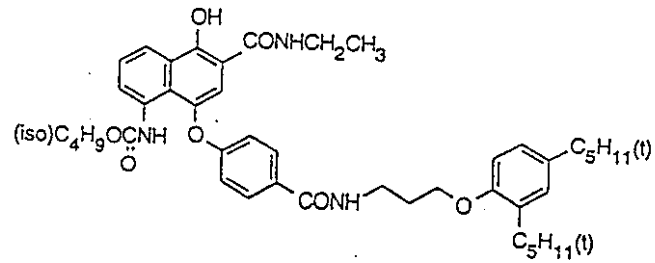


40

C-185

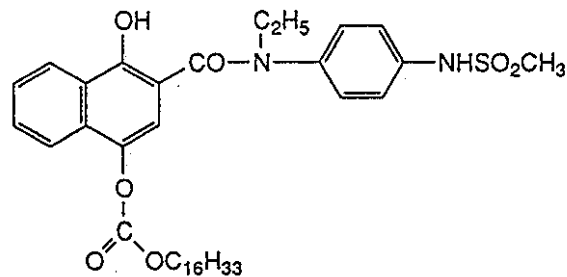


C-186



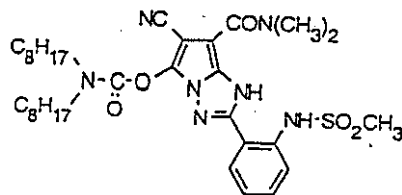
10

C-187



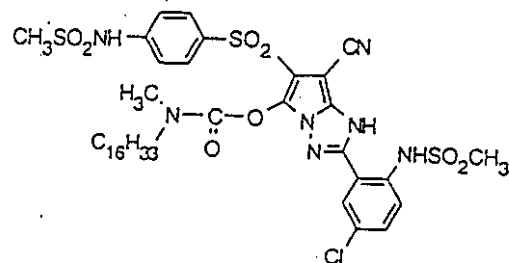
20

C-188



30

C-189

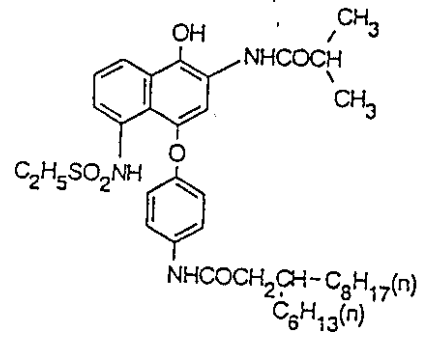


40

【0112】

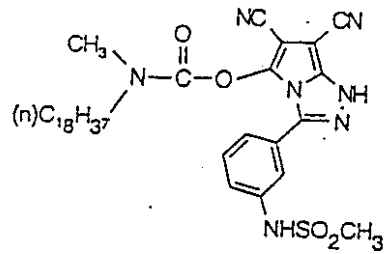
【化56】

C-190



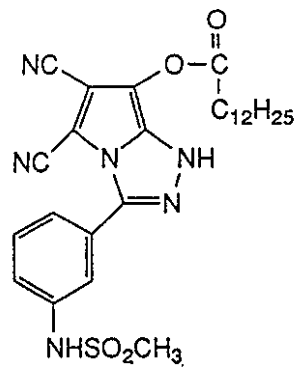
10

C-191



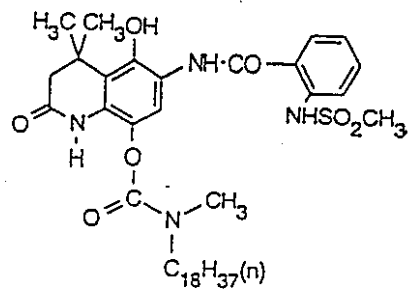
20

C-192



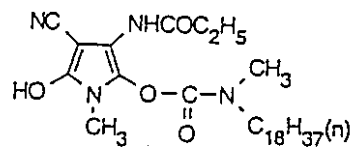
30

C-193

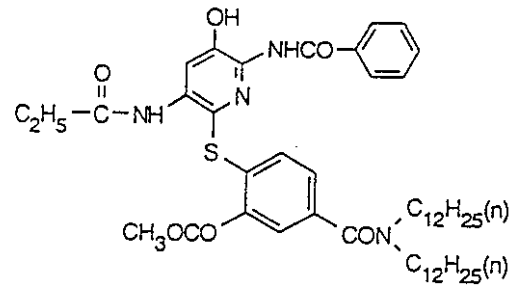


40

C-194

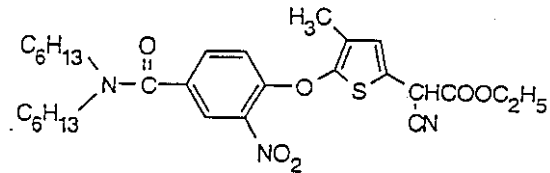


C-195

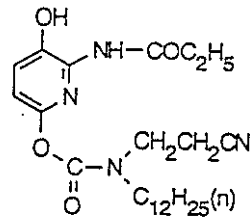


10

C-196

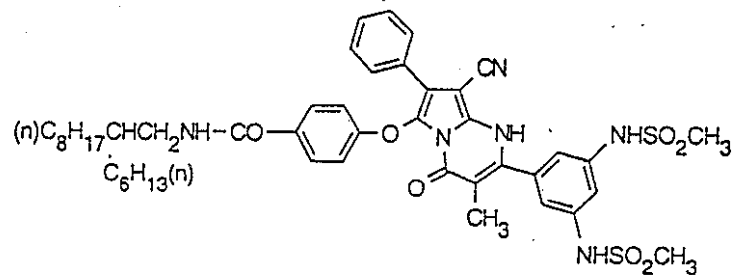


C-197



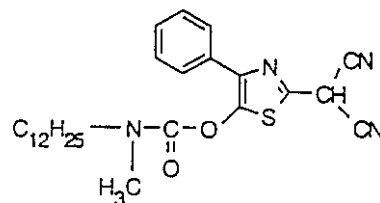
20

C-198



30

C-199



40

## 【0114】

前記カプラーの添加量は、そのモル吸光係数( )にもよるが、反射濃度で1.0以上の画像濃度を得るためには、カップリングにより生成する色素の が50000~500000程度のカプラーの場合、塗布量として0.001~100ミリモル/m<sup>2</sup>程度、好ましくは0.01~10ミリモル/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは0.05~5ミリモル/m<sup>2</sup>

50

程度が適当である。

【0115】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、基本的には支持体上に感光性ハロゲン化銀、色素供与性化合物としてカプラー、還元剤、バインダーを有するものであり、さらに必要に応じて有機金属塩酸化剤などを含有させることができる。これらの成分は同一の層に添加することが多いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することができる。

【0116】

イエロー、マゼンタ及びシアンの3原色を用いて色度図上の広範囲の色を得るためには、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層を組み合わせて用いる。例えば、青感層、緑感層及び赤感層の組合せによる3層、緑感層、赤感層及び赤外感層の組み合わせによる3層などがある。各感光層は通常のカラースタイル感光材料で知られている種々の配列順序を採ることができる。これらの各感光層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

10

【0117】

ハロゲン化銀写真感光材料には、必要に応じて、保護層、下塗り層、中間層、アンチハレーション層、バック層等の種々の補助層を設けることができる。さらに色分離性を改良するために種々のフィルター染料を添加することもできる。

【0118】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料において使用し得るハロゲン化銀乳剤としては、特に制限はなく、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。

20

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤であっても、内部潜像型乳剤であってもよい。前記内部潜像型乳剤は、造核剤や光カプラーとを組合わせて直接反転乳剤として使用される。また、粒子内部と粒子表層が異なる相を持ったいわゆるコアシェル乳剤であってもよく、またエピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよい。前記ハロゲン化銀乳剤は、単分散でも多分散でもよく、特開平1-167743号、同4-223463号記載のように単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好ましく用いられる。粒子サイズは0.1~2 $\mu$ m、特に0.2~1.5 $\mu$ mが好ましい。ハロゲン化銀粒子の晶癖としては、立方体、8面体、14面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、高アスペクト比の平板状のような変則的な結晶系を有するもの、双晶面のような結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合系その他のいずれでもよい。

30

【0119】

具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャ・誌(以下RDと略記する)No.17029(1978年)、同No.17643(1978年12月)22~23頁、同No.18716(1979年11月)648頁、同No.307105(1989年11月)863~865頁、特開昭62-253159号、同64-13546号、特開平2-236546号、同3-110555号、及びグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊(P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelickman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964)等に記載されている方法を用いて調製したハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

40

【0120】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料を製造する過程では、過剰の塩を除去する、いわゆる脱塩を行うことが好ましい。このための手段として、ゼラチンをゲル化させて行うヌードル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンよりなる無機塩類(例えば硫酸ナトリウム)

50

、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム）、あるいはゼラチン誘導体（例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど）を利用した沈降法を用いてもよい。沈降法が好ましく用いられる。

【0121】

ハロゲン化銀写真感光材料における乳剤には、種々の目的でイリジウム、ロジウム、白金、カドミウム、亜鉛、タリウム、鉛、鉄、オスミウムなどの重金属を含有させてもよい。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。その添加量としては、使用する目的により異なり一概に規定することはできないが一般的には、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モル程度である。また含有させる時には、粒子に均一に入れてもよいし、また粒子の内部や表面に局在させてもよい。具体的には、特開平2-236542号、同1-116637号、同5-181246号等に記載の乳剤が好ましく用いられる。

10

【0122】

本発明においては、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてロダン塩、アンモニア、4置換チオエーテル化合物や特公昭47-11386号記載の有機チオエーテル誘導体又は特開昭53-144319号に記載されている含硫黄化合物等を用いることができる。

【0123】

その他の条件については、前記のグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊（P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964）等の記載を参照すれば良い。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片測混合法、同時混合法、それらの組み合わせのいずれを用いてもよい。単分散乳剤を得るためには、同時混合法が好ましく用いられる。

20

30

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる逆混合法も用いることができる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ、いわゆるコントロールダブルジェット法も用いることができる。

【0124】

また、粒子成長を早めるために、添加する銀塩及びハロゲン塩の添加濃度、添加量、添加速度を上昇させてもよい（特開昭55-142329号、同55-158124号、米国特許第3,650,757号等）。

更に反応液の攪拌方法は、公知のいずれの攪拌方法でもよい。ハロゲン化銀粒子形成中の反応液の温度、pH等は、目的に応じてどのように設定してもよい。好ましいpH範囲は2.2~8.5、より好ましくは2.5~7.5である。

40

【0125】

感光性ハロゲン化銀乳剤は、通常は、化学増感されたハロゲン化銀乳剤である。本発明における感光性ハロゲン化銀乳剤の化学増感には、通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法などのカルコゲン増感法、金、白金、パラジウムなどを用いる貴金属増感法及び還元増感法などを単独又は組合わせて用いることができる（例えば特開平3-110555号、同5-241267号など）。これらの化学増感を含窒素複素環化合物の存在下で行うこともできる（特開昭62-253159号）。また、後掲する被り防止剤を化学増感終了後に添加することができる。具体的には、特開平5-45833号、特開昭62-40446号記載の方法を用いることができる。

50

化学増感時のpHとしては、5.3～10.5が好ましく、5.5～8.5がより好ましい。pAgとしては、6.0～10.5が好ましく、6.8～9.0がより好ましい。本発明において使用する感光性ハロゲン化銀乳剤の塗設量としては、銀換算 $1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 程度である。

**【0126】**

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀に、緑感性、赤感性及び赤外感性の感色性を持たせるためには、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によって分光増感するのがよい。また、必要に応じて青感性乳剤に青色領域の分光増感を施してもよい。

用いる色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素等が挙げられる。

具体的には、米国特許第4,617,257号、特開昭59-180550号、同64-13546号、特開平5-45828号、同5-45834号などに記載の増感色素が挙げられる。

これらの増感色素は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。増感色素の組合わせは、特に強色増感や分光感度の波長調節の目的でしばしば採用される。

**【0127】**

増感色素と共に、それ自身分光増感作用を有しない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい(例えば米国特許第3,615,641号、特開昭63-23145号等に記載のもの)。

これらの増感色素を乳剤中に添加する時期としては、化学熟成時又はその前後でもよいし、米国特許第4,183,756号、同4,225,566号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。また、これらの増感色素や強色増感剤は、メタノールなどの有機溶媒の溶液、ゼラチンなどの分散物あるいは界面活性剤の溶液で添加すればよい。その添加量としては、一般にハロゲン化銀1モル当り $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル程度である。

**【0128】**

このような工程で使用される添加剤及び本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用できる公知の写真用添加剤は、前記RDNo.17643、同No.18715及び同No.307105に記載されている。その該当箇所を下記にまとめた。

**【0129】**

10

20

30

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105	
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁	
2. 感度上昇剤		648頁右欄		
3. 分光増感剤	23～24頁	648頁右欄	866～868頁	
強色増感剤		～649頁右欄		
4. 蛍光増白剤	24頁	648頁右欄	868頁	
5. 被り防止剤	24～25頁	649頁右欄	868～870頁	10
安定剤				
6. 光吸収剤	25～26頁	649頁右欄	873頁	
フィルター染料		～650頁左欄		
紫外線吸収剤				
7. 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁	
8. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～875頁	
9. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁	20
10. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁	
11. 塗布助剤、	26～27頁	650頁右欄	875～876頁	
表面活性剤				
12. スタチック	27頁	650頁右欄	876～877頁	
防止剤				
13. マット剤			878～879頁	

## 【0130】

ハロゲン化銀写真感光材料の構成層のバインダーには、親水性のものが好ましく用いられる。その例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー及び特開昭64-13546号の(71)頁～(75)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明又は半透明の親水性バインダーが好ましく、例えば、ゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質又はセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物とポリビニールアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の合成高分子化合物が挙げられる。また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、即ち-COOM又は-SO<sub>3</sub>M(Mは、水素原子又はアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体又はこのビニルモノマー同士、又は他のビニルモノマーとの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせることもできる。特にゼラチンと上記バインダーとの組み合わせが好ましい。前記ゼラチンは、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウムなどの含有量を減らした、いわゆる脱灰ゼラチンから選択すればよい。これらのゼラチンは、1種単独で使用してもよいが、2種以上を併用するのも好ましい。

## 【0131】

本発明においては、感光性ハロゲン化銀乳剤と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,5

30

40

50

00, 626号第52~53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第4, 775, 613号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は、2種以上を併用してもよい。

以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モル当たり、0.01~10モル、好ましくは0.01~1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0.05~10g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.1~4g/m<sup>2</sup>が適当である。

#### 【0132】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については、米国特許第4, 500, 626号の第51~52欄に記載されている。また、特願平6-206331号に記載されているような、ハロゲン化銀を定着し得る化合物を使用することもできる。

#### 【0133】

ハロゲン化銀写真感光材料の構成層に用いる硬膜剤としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第4, 678, 739号第41欄、同4, 791, 042号、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号、特開平42-18044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N,N-エチレン-ビス（ビニルスルホニルアセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234157号などに記載の化合物）が挙げられる。

これらの硬膜剤の量としては、塗布されたゼラチン1g当たり0.001~1gであり、0.005~0.5gが好ましい。また、添加する層としては、感光材料や色素固定材料の構成層のいずれの層でもよいし、2層以上に分割して添加してもよい。

#### 【0134】

ハロゲン化銀写真感光材料の構成層には、種々の被り防止剤又は写真安定剤及びそれらのプレカーサーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5, 089, 378号、同4, 500, 627号、同4, 614, 702号、特開昭64-13546号（7）~（9）頁、（57）~（71）頁及び（81）~（97）頁、米国特許第4, 775, 610号、同4, 626, 500号、同4, 983, 494号、特開昭62-174747号、同62-239148号、同63-264747号、特開平1-150135号、同2-110557号、同2-178650号、RD17643（1978年）（24）~（25）頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物の量としては、銀1モル当たり $5 \times 10^{-6}$ ~ $1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ モルがより好ましい。

#### 【0135】

ハロゲン化銀写真感光材料の構成層には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は、前記リサーチ・ディスクロージャー、特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。

ハロゲン化銀写真感光材料の構成層には、スベリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。前記有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭51-20944号、同62-135825号等に記載されているフッ素系界面活性剤、又はフッ素油などのオイル状フッ素系化合物若しくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

#### 【0136】

ハロゲン化銀写真感光材料には、接着防止、スベリ性改良、非光沢面化などの目的でマット剤を用いることができる。

前記マット剤としては、二酸化ケイ素、ポリオレフィン、ポリメタクリレートなどの特開昭61-88256号（29）頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ボ

10

20

30

40

50

リカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。

その他、前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。これらのマツト剤は、最上層（保護層）のみならず必要に応じて下層に添加することもできる。

その他、ハロゲン化銀写真感光材料の構成層には、熱溶剤、消泡剤、防菌防バイ剤、コロイダルシリカ等を含ませてもよい。これらの添加剤の具体例は、特開昭61-88256号第(26)~(32)頁、特開平3-11338号、特公平2-51496号等に記載されている。

#### 【0137】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、画像形成促進剤を用いることができる。前記画像形成促進剤には、銀塩酸化剤と還元剤との酸化還元反応の促進、色素生成反応の促進等の機能があり、物理化学的な機能からは塩基又は塩基プレカーサー、求核性化合物、高沸点有機溶媒（オイル）、熱溶剤、界面活性剤、銀又は銀イオンと相互作用を持つ化合物等に分類される。ただし、これらの物質群は一般に複合機能を有しており、上記の促進効果のいくつかを併せ持つのが常である。これらの詳細については、米国特許第4,678,739号第38~40欄に記載されている。

10

#### 【0138】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、現像時の処理温度及び処理時間の変動に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。

前記現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和又は塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物又は銀及び銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸プレカーサー、加熱により共存する塩基と置換反応を起こす親電子化合物、又は含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物及びその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253159号(31)~(32)頁に記載されている。

20

#### 【0139】

ハロゲン化銀写真感光材料に画像を露光し記録する方法としては、例えば、カメラなどを用いて風景や人物などを直接撮影する方法、プリンターや引伸機などを用いてリバーサルフィルムやネガフィルムを通して露光する方法、複写機の露光装置などを用いて、原画をスリットなどを通して走査露光する方法、画像情報を電気信号を經由して発光ダイオード、各種レーザー（レーザーダイオード、ガスレーザーなど）などを発光させ走査露光する方法（特開平2-129625号、同5-176144号、同5-199372号、同6-127021号等に記載の方法）、画像情報をCRT、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディスプレイなどの画像表示装置に出力し、直接又は光学系を介して露光する方法などがある。

30

#### 【0140】

ハロゲン化銀写真感光材料へ画像を記録する光源としては、上記のように、自然光、タングステンランプ、発光ダイオード、レーザー光源、CRT光源などの米国特許第4,500,626号第56欄、特開平2-53378号、同2-54672号記載の光源や露光方法を用いることができる。

40

また、非線形光学材料とレーザー光等のコヒーレントな光源とを組み合わせた波長変換素子を用いて画像露光することもできる。

ここで前記非線形光学材料とは、レーザー光のような強い光電界を与えたときに現れる分極と電界との間の非線形性を発現可能な材料であり、ニオブ酸リチウム、リン酸二水素カリウム（KDP）、沃素酸リチウム、BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などに代表される無機化合物や、尿素誘導体、ニトロアニリン誘導体、例えば3-メチル-4-ニトロピリジン-N-オキシド（POM）のようなニトロピリジン-N-オキシド誘導体、特開昭61-53462号、同62-210432号に記載の化合物が好ましく用いられる。波長変換素子の形態としては、単結晶光導波路型、ファイバー型等が知られておりそのいずれもが有用である。

また、前記の画像情報は、ビデオカメラ、電子スチルカメラ等から得られる画像信号、日

50

本テレビジョン信号規格（NTSC）に代表されるテレビ信号、原画をスキャナーなど多数の画素に分割して得た画像信号、CG、CADで代表されるコンピューターを用いて作成された画像信号を利用できる。

【0141】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、加熱現像のための加熱手段として導電性の発熱体を有する形態であってもよい。この場合の発熱要素には、特開昭61-145544号等に記載のものを利用できる。

前記加熱現像のための工程における、加熱温度は約80～180であり、加熱時間は0.1秒～60秒である。

【0142】

現像工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外及び遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。ハロゲン化銀写真感光材料と色素固定材料とを重ね合わせる方法としては、例えば、特開昭62-253159号、特開昭61-147244号（27）頁記載の方法が適用できる。

【0143】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は何らこれらの実施例に限定されるものではない。

【0144】

（実施例1）

- 感光性ハロゲン化銀乳剤 - 1 の調製 -

よく攪拌しているゼラチン水溶液（水1000ml中に不活性ゼラチン30g、臭化カリウム2g）に、溶剤としてアンモニア・硝酸アンモニウムを溶剤として加えて75に保温し、ここに硝酸銀1モルを含む水溶液1000mlと、臭化カリウム1モルと沃化カリウム0.03モルとを含む水溶液1000mlを78分かけて同時に添加した。水洗、脱塩の後、不活性ゼラチンを加えて再分散し、球相当径0.76 $\mu$ mのヨード含有率3モル%の沃臭化銀乳剤を調製した。球相当径は、コールターカウンター社のモデルTA-3で測定した。

上記乳剤に、56でチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムを添加し、最適に化学増感した。この乳剤に増感色素を、塗布液調液時に添加して感色性を与えた。

【0145】

- 水酸化亜鉛分散物の調製 -

一次粒子の粒子サイズが0.2 $\mu$ mの水酸化亜鉛の粉末31g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1.6g及びポリアクリル酸ソーダ0.4g、石灰処理オセインゼラチン8.5g、水158.5mlを混合し、この混合物をガラスビーズを用いたミルで1時間分散した。分散後、ガラスビーズを濾別し、水酸化亜鉛の分散物188gを得た。

【0146】

- カプラーの乳化分散物の調製 -

表1に示す組成の油相成分、水相成分をそれぞれ溶解し、60の均一な溶液とする。油相成分と水相成分とを合わせ、1lのステンレス容器中で、直径5cmのディスパーサーのついたディゾルバーにより、10000rpmで20分間分散した。これに、後加水として、表1に示す量の温水を加え、2000rpmで10分間混合した。このようにして、カプラーの乳化分散物を調製した。

【0147】

【表1】

10

20

30

40

		乳化物
油	マゼンダカプラー (1)	6.36g
	現像主薬 (2)	5.46g
	高沸点溶媒 (3)	5.91g
相	酢酸エチル	24.0 ml
水	石灰処理ゼラチン	12.0 g
	界面活性剤 (4)	0.60 g
相	水	138.0ml
後加水		180.0ml

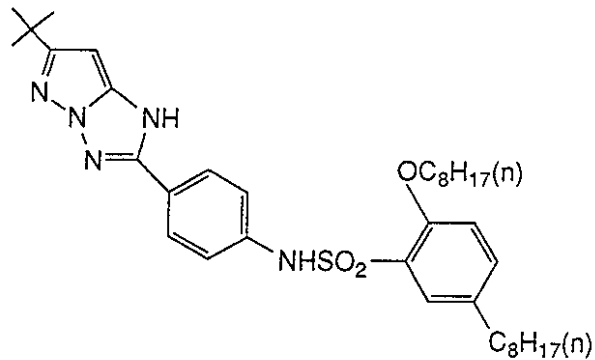
10

【 0 1 4 8 】

20

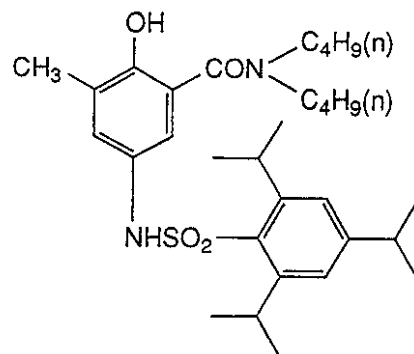
【 化 5 8 】

マゼンダカプラー (1)



30

現像主薬 (2)

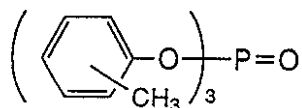


40

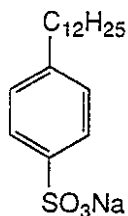
【 0 1 4 9 】

【 化 5 9 】

## 高沸点溶媒 (3)



## 界面活性剤 (4)



10

20

## 【0150】

こうして得られた材料を用いて、表2に示す多層構成のハロゲン化銀写真感光材料101(比較例)を作製した。

## 【0151】

## 【表2】

## 感光材料101の構成

層構成	添加素材	添加量(mg/m <sup>2</sup> )
第3層 保護層	石灰処理ゼラチン	1000
	マット剤(シリカ)	50
	界面活性剤(5)	100
	界面活性剤(6)	300
	水溶性ポリマー(7)	15
	硬膜剤(8)	40
第2層 中間層	石灰処理ゼラチン	1000
	界面活性剤(6)	15
	水酸化亜鉛	1130
	水溶性ポリマー(7)	15
第1層 発色層	感光性ハロゲン化銀乳剤-1	銀換算1728
	石灰処理ゼラチン	1600
	増感色素(9)	0.18
	増感色素(10)	1.80
	増感色素(11)	0.49
	カブリ防止剤(12)	6
	カプラー(1)	636
	現像主薬(2)	546
	高沸点溶媒(3)	591
	界面活性剤(4)	60
	水溶性ポリマー(7)	20
透明PETベース(102μm)		

10

20

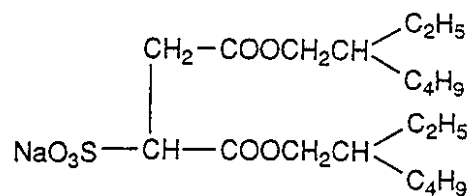
30

【0152】

【化60】

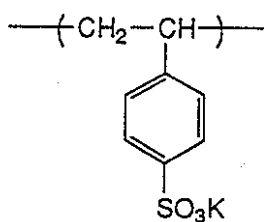
界面活性剤 (5)

界面活性剤 (6)



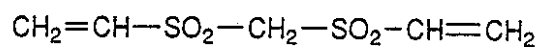
10

水溶性ポリマー (7)



20

硬膜剤 (8)

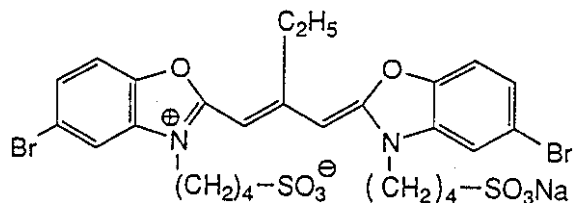


30

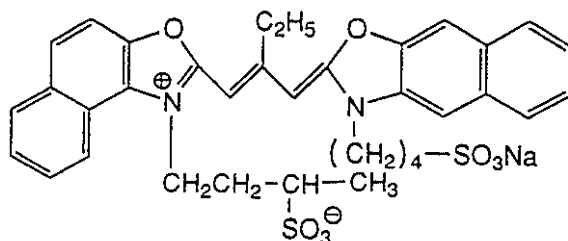
【 0 1 5 3 】

【 化 6 1 】

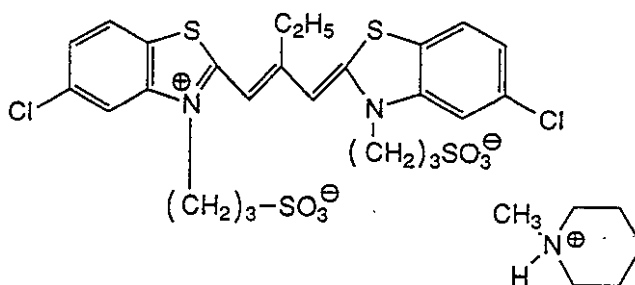
## 増感色素 (9)



## 増感色素 (10)



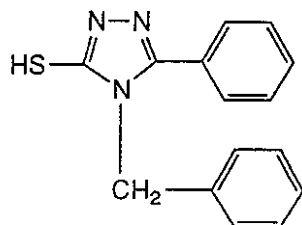
## 増感色素 (11)



【 0 1 5 4 】

【 化 6 2 】

## カブリ防止剤 (12)



【 0 1 5 5 】

次いで、表 3、4 及び 5 に示す内容の処理シート R - 1 を作製した。なお、表 4 は、表 3 の続き部分を示すものである。

【 0 1 5 6 】

【 表 3 】

## 処理材料R-1の構成

層構成	添加素材	添加量(mg/m <sup>2</sup> )
第4層 保護層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(13)	60
	水溶性ポリマー(14)	200
	添加剤(15)	80
	硫化パラジウム	3
	硝酸カリウム	12
	マット剤(16)	10
	界面活性剤(6)	7
	界面活性剤(17)	7
	界面活性剤(18)	10
第3層 中間層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(14)	24
	硬膜剤(19)	180
	界面活性剤(4)	9
第2層 塩基発生層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(14)	360
	水溶性ポリマー(20)	700
	水溶性ポリマー(21)	600
	高沸点溶媒(22)	2000
	添加剤(23)	20
	ヒダントインカリウム	260
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
界面活性剤(4)	24	

10

20

30

40

【0157】

【表4】

第1層 下塗り層	石灰処理ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(12)	12
	界面活性剤(6)	14
	硬膜剤(19)	185
透明支持体A (63 μm)		

10

【0158】

【表5】

支持体Aの構成

層名称	組成物	重量(mg/m <sup>2</sup> )
表面下塗り層	石灰処理ゼラチン	100
ポリマー層	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	ポリマー(メチルメタクリレート-スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メタクリル酸共重合体)	1000
	PMMAラテックス	120

30

【0159】

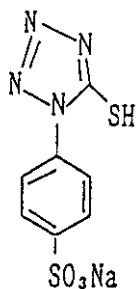
【化63】

40

水溶性ポリマー (13) <sup>(カッパ-)</sup>  
κ-カラギーナン

水溶性ポリマー (14) スミカゲルL-5H (住友化学(株)製)

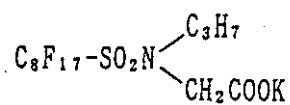
添加剤 (15)



10

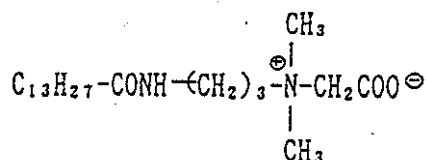
マツト剤 (16) SYLOID 79 (富士デヴィソン製)

界面活性剤 (17)

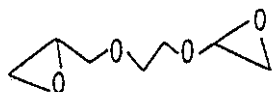


20

界面活性剤 (18)



硬膜剤 (19)



30

水溶性ポリマー (20) デキストラン (分子量 7万)

水溶性ポリマー (21) MPポリマー MP102 (クラレ(株)製)

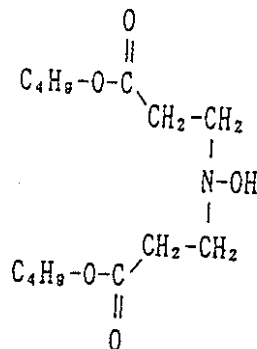
【0160】

【化64】

40

高沸点溶媒 (22) 塩パラ 40 (味の素 (株) 製)

添加剤 (23)



10

【0161】

20

次に、表 6 に示す通りに各層のカプラー及び/又は現像主薬を、ハロゲン化銀写真感光材料 101 (比較例) に対して等モル置き換えた以外は、ハロゲン化銀写真感光材料 101 (比較例) と全く同じ組成のハロゲン化銀写真感光材料 102 ~ 117 (比較例) 及び 118 ~ 125 (本発明) をそれぞれ作製した。

なお、表 6 における現像主薬の欄の「D-1」及び「D-7」は、前述の一般式 (1) で表される化合物 (現像主薬) である。また、カプラーの欄における「C-6」、「C-22」、「C-45」、「C-48」、「C-85」、「C-96」、「C-117」及び「C-124」は、前述のしたカプラーの具体例のものを意味している。

こうして得られたハロゲン化銀写真感光材料 101 ~ 117 (比較例) 及び 118 ~ 125 (本発明) に連続的に濃度の変化したグレーのフィルターを通して 2500 lux で 0.01 秒露光した。この露光済の感材面に 40℃ の温水を 15 ml/m<sup>2</sup> 付与し、処理シートと互いの膜面同志を重ね合わせた後、ヒートドラムを用いて 83℃ で 30 秒間熱現像した。

30

処理後、処理シートを剥離すると、ハロゲン化銀写真感光材料側に露光したフィルターに対応して、画像が鮮明に得られた。処理直後にこのサンプルの露光部の Dmax 及び白地部の Dmin の透過濃度を X-rite 濃測機で測定した結果を表 7 に示す。なお、表 7 ではカプラーに対応して、測定フィルターを変更している。(B)、(G)、(R) とあるのは、それぞれ B フィルター、G フィルター、R フィルターでの濃度測定値を表す。

【0162】

【表 6】

40

感光材料No.	カプラー	現像主薬	
101 (比較例)	(1) = C-22	(2)	
102 (比較例)	(1) = C-22	A	
103 (本発明)	(1) = C-22	D-11	
104 (比較例)	C-6	(2)	
105 (比較例)	C-48	B	10
106 (本発明)	C-45	D-1	
107 (本発明)	C-6	D-1	
108 (本発明)	C-48	D-11	
109 (比較例)	C-96	(2)	
110 (比較例)	C-85	(2)	
111 (比較例)	C-124	(2)	
112 (比較例)	C-96	A	20
113 (比較例)	C-85	A	
114 (比較例)	C-124	A	
115 (比較例)	C-96	B	
116 (比較例)	C-117	B	
117 (比較例)	C-117	A	
118 (本発明)	C-96	D-1	30
119 (本発明)	C-85	D-1	
120 (本発明)	C-124	D-1	
121 (本発明)	C-96	D-11	
122 (本発明)	C-85	D-11	
123 (本発明)	C-124	D-11	
124 (本発明)	C-96	D-18	
125 (本発明)	C-117	D-18	40

【0163】

【表7】

感光材料No.	発色色相	Dmax	Dmin
1 0 1 (比較例)	G	3. 4 2	0. 2 8
1 0 2 (比較例)	G	3. 3 3	0. 2 8
1 0 3 (本発明)	G	3. 4 4	0. 2 8
1 0 4 (比較例)	B	2. 2 1	0. 2 7
1 0 5 (比較例)	R	3. 6 1	0. 2 7
1 0 6 (本発明)	R	3. 6 2	0. 2 7
1 0 7 (本発明)	B	2. 1 9	0. 2 8
1 0 8 (本発明)	R	3. 5 5	0. 2 7
1 0 9 (比較例)	G	0. 2 8	0. 1 1
1 1 0 (比較例)	B	0. 2 9	0. 1 1
1 1 1 (比較例)	R	0. 2 8	0. 1 2
1 1 2 (比較例)	G	0. 2 8	0. 1 1
1 1 3 (比較例)	B	0. 2 7	0. 1 3
1 1 4 (比較例)	R	0. 2 9	0. 1 2
1 1 5 (比較例)	G	0. 2 9	0. 1 1
1 1 6 (比較例)	R	0. 2 9	0. 1 1
1 1 7 (比較例)	R	0. 3 0	0. 1 2
1 1 8 (本発明)	G	3. 2 7	0. 2 7
1 1 9 (本発明)	B	2. 2 1	0. 2 8
1 2 0 (本発明)	R	3. 3 7	0. 2 7
1 2 1 (本発明)	G	3. 3 0	0. 2 8
1 2 2 (本発明)	B	2. 0 9	0. 2 8
1 2 3 (本発明)	R	3. 3 7	0. 2 7
1 2 4 (本発明)	G	3. 2 9	0. 2 8
1 2 5 (本発明)	R	3. 4 0	0. 2 8

10

20

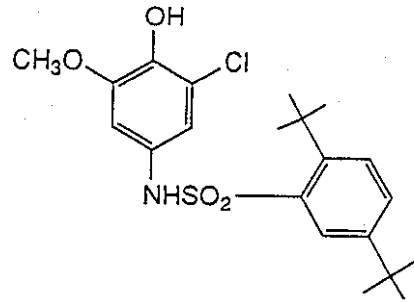
30

40

【 0 1 6 4 】

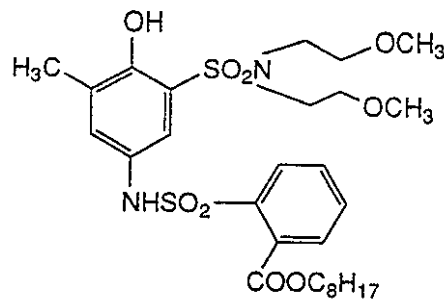
【 化 6 5 】

## 現像主薬 A



10

## 現像主薬 B



20

## 【0165】

表7の結果より、ハロゲン化銀写真感光材料101～108には4当量カプラーが用いられており、いずれの場合にも色素像が形成されている。カプラーを変更したハロゲン化銀写真感光材料109～125では、本発明における前記一般式(1)で表される化合物(現像主薬)を用いたハロゲン化銀写真感光材料118～125(本発明)のみが発色していることがわかる。以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

30

## 【0166】

(実施例2)

- 感光性ハロゲン化銀乳剤 - 2 の調製 -

よく攪拌している表8に示す組成の水溶液に表9に示す組成の(I)液と(II)液とを同時に9分間等流量で添加した。その5分後に、表9に示す組成の(III)液と(IV)液とを同時に32分間等流量で添加した。また、(III)液と(IV)液との添加終了後に色素のメタノール溶液60ml(色素1の360mgと色素2の73.4mgとを含む)を一括して添加した。常法により水洗、脱塩(沈降剤aを用いてpHを4.0で行った)後、石灰処理オセインゼラチン22gを加えて、pHを6.0、pAgを7.6に調節した後、チオ硫酸ナトリウム1.8mgと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン180mgとを加えて60分で最適に化学増感した後、カブリ(被り)防止剤3の90mgを添加した後、冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.30μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

40

## 【0167】

【表8】

組成	
H <sub>2</sub> O	620 cc
石灰処理ゼラチン	20 g
KBr	0.3 g
NaCl	2.0 g
ハロゲン化銀溶剤④	0.03 g
1N硫酸	1.6 cc
温度 45℃	

10

【0168】

20

【表9】

	(I)液	(II)液	(III)液	(IV)液
AgNO <sub>3</sub>	30.0 g	—————	70.0 g	—————
KBr	—————	13.7 g	—————	44.2 g
NaCl	—————	3.62 g	—————	2.4 g
黄血塩	—————	—————	—————	0.07 g
K <sub>2</sub> I <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	—————	—————	—————	0.04 mg
総量	水を加えて 188 ml	水を加えて 188 ml	水を加えて 250 ml	水を加えて 250 ml

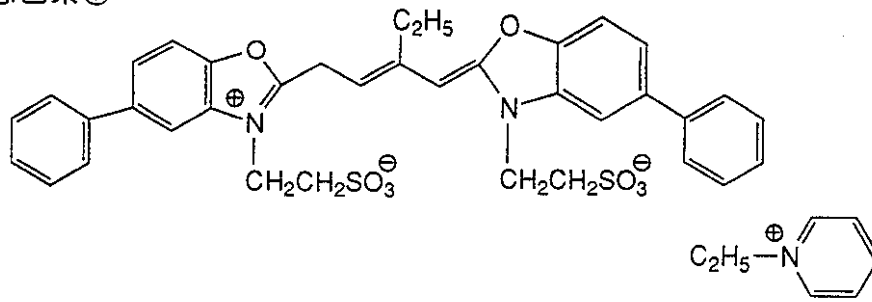
30

【0169】

【化66】

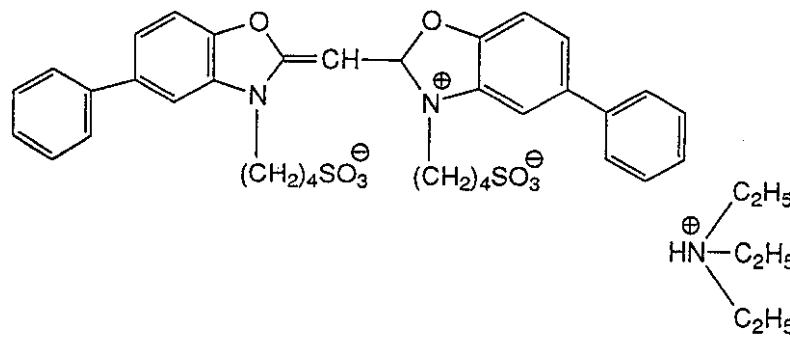
40

## 増感色素①



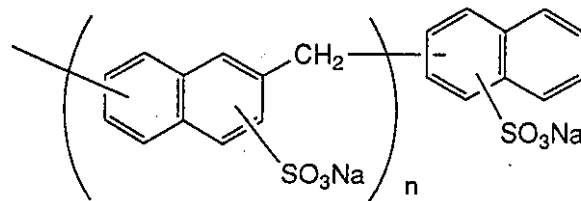
10

## 増感色素②



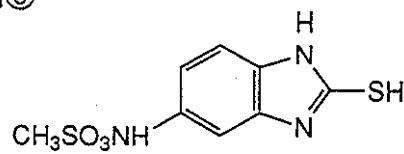
20

## 沈降剤 a

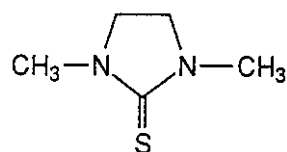


30

## カブリ防止剤③



## ハロゲン化銀溶剤④



40

【 0 1 7 0 】

次に、表 1 0 に示す組成のハロゲン化銀写真感光材料 2 0 1 ( 比較例 ) を作製した。

【 0 1 7 1 】

【 表 1 0 】

50

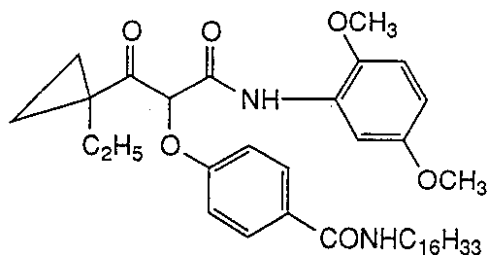
## 感光材料201の構成

層構成	添加素材	添加量 (mg/m <sup>2</sup> )	
第3層 保護層	石灰処理ゼラチン	600	10
	マット剤 (シリカ)	50	
	界面活性剤 (5)	80	
	界面活性剤 (6)	200	
	水溶性ポリマー (7)	15	
	硬膜剤 (8)	18	
第2層 中間層	石灰処理ゼラチン	400	20
	界面活性剤 (6)	15	
	水酸化亜鉛	700	
	水溶性ポリマー (7)	15	
第1層 発色層	感光性ハロゲン化銀乳剤-2	銀換算 540	30
	石灰処理ゼラチン	600	
	カブリ防止剤 (11)	2	
	カプラー (24)	195	
	現像主薬 (2)	164	
	高沸点溶媒 (3)	180	
	界面活性剤 (4)	20	
	水溶性ポリマー (7)	10	
透明PETベース (102 μm)			40

【0172】

【化67】

## カプラー (24)



10

## 【0173】

さらに、実施例1における処理シートR-1から、硫化パラジウム、ヒダントインカリウムを除いた以外は処理シートR-1と全く同じ組成の受像シートR-2を作製した。

## 【0174】

次に、表11に示す通り、各層のカプラー及び現像主薬を、ハロゲン化銀写真感光材料201(比較例)に対して等モル置き換えるように変更した以外は、ハロゲン化銀写真感光材料201と全く同じ組成のハロゲン化銀写真感光材料202~210(比較例)及び211~220(本発明)をそれぞれ作製した。

なお、表11における現像主薬の欄の「D-1」、「D-3」、「D-7」及び「D-18」は、前述の一般式(1)で表される化合物(現像主薬)である。また、カプラーの欄における「C-173」、「C-177」、「C-182」及び「C-188」は、前述のしたカプラーの具体例のものを意味している。

## 【0175】

## 【表11】

20

30

感光材料No.	カプラー	現像主薬
201 (比較例)	(29) = C-173	(2)
202 (比較例)	C-177	(2)
203 (比較例)	C-188	(2)
204 (比較例)	C-182	(2)
205 (比較例)	C-173	A
206 (比較例)	C-177	A
207 (比較例)	C-188	A
208 (比較例)	C-173	B
209 (比較例)	C-177	B
210 (比較例)	C-188	B
211 (本発明)	C-173	D-1
212 (本発明)	C-177	D-1
213 (本発明)	C-188	D-1
214 (本発明)	C-173	D-18
215 (本発明)	C-177	D-18
216 (本発明)	C-188	D-18
217 (本発明)	C-173	D-11
218 (本発明)	C-177	D-11
219 (本発明)	C-188	D-11
220 (本発明)	C-188	D-10

10

20

30

40

## 【0176】

こうして得られたハロゲン化銀写真感光材料201~210(比較例)及び211~220(本発明)に連続的に濃度の変化したグレーのフィルターを通して2500luxで0.01秒露光した。この露光済の感材面に40℃の温水を15ml/m<sup>2</sup>付与し、受像シートと互いの膜面同志を重ね合わせた後、ヒートドラムを用いて83℃で17秒間熱現像した。処理後受像シートを剥離すると、受像シート上に、ハロゲン化銀写真感光材料側に露光したフィルターに対応して、転写色素画像が鮮明に得られた。

処理直後にこのサンプルの露光部のDmax及び白地部のDminの反射濃度をX-ri

50

t e濃測機で測定した結果を表12に示した。なお、表12では実施例1の場合と同様、カプラーに対応して、測定フィルターを変更している。(B)、(G)、(R)とあるのは、それぞれBフィルター、Gフィルター、Rフィルターでの濃度測定値を表す。

【0177】

【表12】

感光材料No.	発色色相	Dmax	Dmin
201 (比較例)	B	0.24	1.12
202 (比較例)	G	0.24	0.16
203 (比較例)	R	0.26	0.12
204 (比較例)	R	0.25	0.12
205 (比較例)	B	0.25	0.14
206 (比較例)	G	0.24	0.16
207 (比較例)	R	0.25	0.11
208 (比較例)	B	0.24	0.11
209 (比較例)	G	0.22	0.17
210 (比較例)	R	0.23	0.12
211 (本発明)	B	1.57	0.12
212 (本発明)	G	2.03	0.18
213 (本発明)	R	2.10	0.15
214 (本発明)	B	1.53	0.13
215 (本発明)	G	2.02	0.18
216 (本発明)	R	2.14	0.14
217 (本発明)	B	1.59	0.13
218 (本発明)	G	2.04	0.19
219 (本発明)	R	2.20	0.13
220 (本発明)	R	2.18	0.13

【0178】

表12の結果より、離脱基にパラスト基が置換したカプラーを用いているため、ハロゲン化銀写真感光材料201~210(比較例)では、いずれの現像主薬を用いても受像シート上に色素像が形成されていない。一方、一般式(1)で表される化合物を用いたハロゲン化銀写真感光材料210~220(本発明)では、色素像が形成されていることがわか

10

20

30

40

50

る。以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

【0179】

【発明の効果】

本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、用いるカプラーの種類に制限されず、適宜選択した公知のカプラー（特に2当量カプラー）と効率よく発色反応し得る現像主薬を内蔵したハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 幸蔵  
神奈川県南足柄市中沼210 富士写真フイルム株式会社内

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特開平07-325358(JP,A)  
特開平05-249602(JP,A)  
特開平07-028186(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G03C 1/42

G03C 7/32

G03C 8/40