

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-106100

(P2006-106100A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

|                                      |               |             |
|--------------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int. Cl.                        | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>G03C 7/18 (2006.01)</b>           | G03C 7/18     | 2H016       |
| <b>G03C 1/035 (2006.01)</b>          | G03C 1/035 A  | 2H023       |
| <b>G03C 1/06 (2006.01)</b>           | G03C 1/035 G  |             |
| <b>G03C 7/00 (2006.01)</b>           | G03C 1/035 H  |             |
|                                      | G03C 1/06 5O1 |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 65 頁) 最終頁に続く |               |             |

(21) 出願番号 特願2004-288934 (P2004-288934)  
 (22) 出願日 平成16年9月30日 (2004.9.30)

(71) 出願人 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 福澤 裕  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 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】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】感度・粒状性に優れ、かつ色再現性に優れ、かつ処理後に残色が小さいハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】全ハロゲン化粒子の投影面積の70%以上が、下記(a)～(c)を満たすハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤層を有し、(1)感光材料がインターイメージ効果付与層を含有する。(a) 互いに平行な2つの主平面を有するアスペクト比5以上の平板状ハロゲン化銀ホスト粒子、および平板状ハロゲン化銀ホスト粒子表面上にエピタキシャル接合したハロゲン化銀の突起部より構成される。(b) 平板状ハロゲン化銀ホスト粒子および突起部の臭化銀含率がともに70モル%以上である。(c) 突起部の銀量の、平板状ハロゲン化銀ホスト粒子の銀量に対する割合が12%以下である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に各々少なくとも 1 層のイエロー発色するカラーカプラーを含有する青感光性乳剤層ユニット、マゼンタ発色するカラーカプラーを含有する緑感光性乳剤層ユニットおよびシアン発色するカラーカプラーを含有する赤感光性乳剤層ユニットを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、

全ハロゲン化粒子の投影面積の 70% 以上が、下記 (a) ~ (c) を満たすハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも 1 層有し、

かつ、該感光材料がインターイメージ効果付与層を、少なくとも 1 層含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

10

(a) 互いに平行な 2 つの主平面を有するアスペクト比 5 以上の平板状ハロゲン化銀ホスト粒子、および該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子表面上にエピタキシャル接合したハロゲン化銀の突起部より構成される。

(b) 該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子および該突起部の臭化銀含率が、ともに 70 モル % 以上である。

(c) 該突起部の銀量の、該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子の銀量に対する割合が 12 % 以下である。

## 【請求項 2】

支持体上に各々少なくとも 1 層のイエロー発色するカラーカプラーを含有する青感光性乳剤層ユニット、マゼンタ発色するカラーカプラーを含有する緑感光性乳剤層ユニットおよびシアン発色するカラーカプラーを含有する赤感光性乳剤層ユニットを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、

20

全ハロゲン化粒子の投影面積の 70% 以上が、下記 (a) ~ (c) を満たすハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも 1 層有し、

かつ、該感光材料が、下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真材料。

(a) 互いに平行な 2 つの主平面を有するアスペクト比 5 以上の平板状ハロゲン化銀ホスト粒子、および該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子表面上にエピタキシャル接合したハロゲン化銀の突起部より構成される。

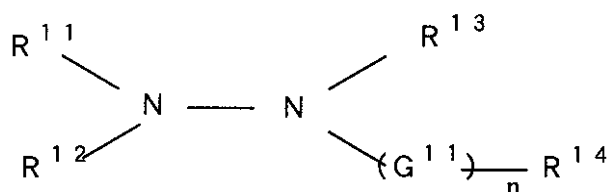
(b) 該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子および該突起部の臭化銀含率がともに 70 モル % 以上である。

30

(c) 該突起部の銀量の、該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子の銀量に対する割合が 12 % 以下である。

## 【化 1】

## 一般式 (I)



40

式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  は各々独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は共に水素原子か、あるいは一方が水素原子で他方がアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアシル基のいずれか一つを表す。 $G^{11}$  はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホリル基、オキサリル基またはイミノメチレン基を表し、 $n$  は 0 又は 1 を表す。

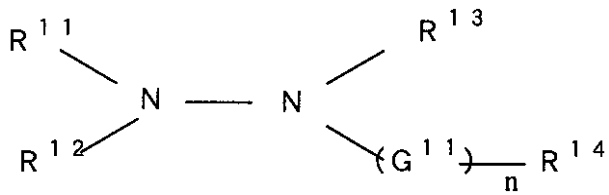
## 【請求項 3】

前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀カラー写真材料。

50

## 【化 2】

## 一般式 (I)



式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は各々独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は共に水素原子か、あるいは一方が水素原子で他方がアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアシル基のいずれか一つを表す。 $G^{11}$ はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホリル基、オキサリル基またはイミノメチレン基を表し、 $n$ は0又は1を表す。

## 【請求項 4】

前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、像様露光された後、黑白現像され、その後残存ハロゲン化銀を用いて、カラー発色現像させることによりポジ像を得るために使用されるハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、粒状性と色再現性ならびに処理後のステインと保存中の写真性の安定性が同時に向上したハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、特にカラー反転処理に適したハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

カラー感光材料においては、画質と色再現性は重要な特性であり、その両者の特性を向上させるため技術開発が種々行われてきた。

画質の中で粒状性は重要な特性であり、一般的には感光性ハロゲン化銀粒子のサイズが小さいほど粒状性に優れるが、感度が低くなるというトレードオフの関係にある。このため、同等粒子サイズでより高い感度を、または同等感度でより小さなサイズを目指す、感度・粒状比の向上技術の開発が従来から進められてきた。

## 【0003】

ハロゲン化銀乳剤の感度・粒状比を向上する技術は、(1)一粒子あたりの光吸収量を増やすこと。(2)吸収した光の利用効率を上げること、つまり量子感度を高めることに大別される。ハロゲン化銀感光材料の感度・粒状比を改良するためには、この両者を改良することが必要である。平板状ハロゲン化銀粒子は、その形状が通常晶である立方体や八面体にくらべて、体積あたりの表面積が大きく、一粒子あたりに吸着できる分光増感色素量を増やすことができるため、光吸収量も増やすことができる(例えば、特許文献1参照)。これらの平板状粒子の量子感度を改良するため、転位を導入する技術がある。転位に代表される粒子に導入された結晶欠陥は、光電子に対して浅い電子トラップとして機能し、光電子と正孔の再結合を防止するため、量子感度が向上すると考えられている。この技術により、光吸収量の多い平板状粒子の量子感度を高めることが可能となり、多くの製品の感度粒状比を改良することに貢献してきた(例えば、特許文献2参照)。

## 【0004】

一方で、転位導入した平板状粒子の問題は、転位導入がアスペクト比向上の妨げとなることである。通常、粒子への転位は、その成長途中でハロゲン組成の異なる層を形成させることで層間の格子ギャップにより導入される。このため、転位導入後は、原子的にほとんど平滑であった主平面上にステップやキックが形成されるため、エッジ方向だけではな

く厚み方向へも成長するため、平行双晶平板状粒子の異方成長性が損なわれると考えられている。この理由で、転位導入した平板状粒子は高アスペクト比化が難しく、さらなる光吸収の向上の妨げとなっていた。

#### 【0005】

高アスペクト比を妨げずに量子感度を向上させる手段として、潜像形成サイトをハロゲン化銀層で薄く覆う浅内潜技術（例えば、特許文献3参照。）や、高アスペクト比のホスト粒子にハロゲン化銀の突起を形成させた粒子が知られている（例えば特許文献4、5参照。）。

しかしながら、これらの技術やハロゲン化銀粒子、特に後者のハロゲン化銀粒子のハロゲン化銀乳剤は、粒状性は良化するものの、この層から他層へ与える I I E が、従来の転位型ハロゲン化銀粒子を使用した場合に比べ十分ではないこと、および増感色素量に起因する処理後のステインの増加（本発明では以降、残色と称する）が大きいことが問題であった。

色再現性については、分光感度、マスキングによる色材の副吸収の補正やインターイメージ効果（I I E）の利用など、色再現性を向上させる種々の試みがなされてきた。特に好ましい色再現性となるように制御する手段として I I E の制御は重要である。カラー反転感光材料の I I E は、第一現像中に感光性ハロゲン化銀粒子から放出される沃化物イオンが拡散し他層のハロゲン化銀粒子に吸着し、その現像を抑制することで生じる。つまり I I E を与える層のハロゲン化銀乳剤の沃化物含量を増やし、I I E を受けさせたい層の沃化物含量はなるべく少なくしたい。この基本特性のため、I I E の付与性と受容性を独立に制御することは難しく、例えば I I E を与えたいが、同時に受けやすくしたい場合困難を生じる。これを解決する手段として、I I E を付与する特別な層（I I E 付与層）を設置することが考案されている（例えば、特許文献6参照。）。この I I E を付与する特別な層を設置した場合、隣接する乳剤層への色濁りが生じるため、色濁り防止剤の使用量を増量する必要性が生じた。そのため処理後の増感色素の残留が多くなり残色が悪化した。また、色濁り防止剤が画像保存性の効果としてのステイン防止を示すことは知られている（例えば特許文献7参照。）。が、増感色素の残色についての効果は知られていなかった。

【特許文献1】特開昭59-133540号公報

【特許文献2】特開昭63-220238号公報

【特許文献3】特開昭63-158546号公報

【特許文献4】特開2003-15245号公報

【特許文献5】特開平8-69069号公報

【特許文献6】特開2002-351029号公報

【特許文献7】特開2003-43647号公報（第57頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明の目的は、前記の問題点を克服し、感度・粒状性に優れ、かつ色再現性に優れ、かつ処理後に残色が小さいハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明者等は、鋭意検討した結果、上記の目的は、下記手段によって達成された。すなわち、

（1）支持体上に各々少なくとも1層のイエロー発色するカラーカプラーを含有する青感光性乳剤層ユニット、マゼンタ発色するカラーカプラーを含有する緑感光性乳剤層ユニットおよびシアン発色するカラーカプラーを含有する赤感光性乳剤層ユニットを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、

全ハロゲン化粒子の投影面積の70%以上が、下記（a）～（c）を満たすハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも1層有し、

かつ、該感光材料がインターイメージ効果付与層を、少なくとも1層含有することを特

10

20

30

40

50

徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(a) 互いに平行な2つの主平面を有するアスペクト比5以上の平板状ハロゲン化銀ホスト粒子、および該ホスト粒子表面上にエピタキシャル接合したハロゲン化銀の突起部より構成される。

(b) 該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子および該突起部の臭化銀含率がともに70モル%以上である。

(c) 該突起部の銀量の、該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子の銀量に対する割合が12%以下である。

#### 【0008】

(2) 支持体上に各々少なくとも1層のイエロー発色するカラーカプラーを含有する青感光性乳剤層ユニット、マゼンタ発色するカラーカプラーを含有する緑感光性乳剤層ユニットおよびシアン発色するカラーカプラーを含有する赤感光性乳剤層ユニットを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、

全ハロゲン化粒子の投影面積の70%以上が、下記(a)～(c)を満たすハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも1層有し、

かつ、該感光材料が、下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真材料。

(a) 互いに平行な2つの主平面を有するアスペクト比5以上の平板状ハロゲン化銀ホスト粒子、および該ホスト粒子表面上にエピタキシャル接合したハロゲン化銀の突起部より構成される。

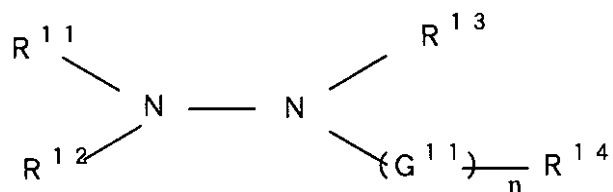
(b) 該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子および該突起部の臭化銀含率がともに70モル%以上である。

(c) 該突起部の銀量の、該平板状ハロゲン化銀ホスト粒子の銀量に対する割合が12%以下である。

#### 【0009】

#### 【化1】

一般式(I)



#### 【0010】

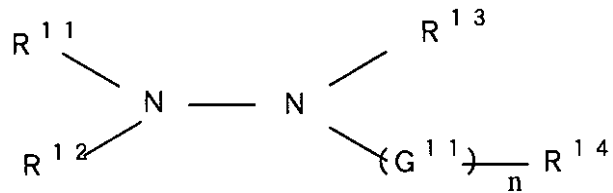
式中、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は各々独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は共に水素原子か、あるいは一方が水素原子で他方がアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアシル基のいずれか一つを表す。 $G^{11}$ はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホリル基、オキサリル基またはイミノメチレン基を表し、 $n$ は0又は1を表す。

#### 【0011】

(3) 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真材料。

## 【化 2】

## 一般式 (I)



## 【0012】

式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は各々独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は共に水素原子か、あるいは一方が水素原子で他方がアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアシル基のいずれか一つを表す。 $G^{11}$ はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスホリル基、オキサリル基またはイミノメチレン基を表し、 $n$ は0又は1を表す。

## 【0013】

(4) 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、像様露光された後、黑白現像され、その後残存ハロゲン化銀を用いて、カラー発色現像させることによりポジ像を得るために使用されるハロゲン化銀カラー写真感光材料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カラー写真感光材料。

## 【発明の効果】

## 【0014】

感度・粒状性に優れ、かつ色再現性に優れ、かつ処理後に残色が小さいハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

次に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、互いに平行な2つの主平面を有するアスペクト比5以上の平板状ハロゲン化銀ホスト粒子(以下「ホスト平板粒子」または「ホスト粒子」と言う)、および該ホスト粒子表面上にエピタキシャル接合したハロゲン化銀の突起部(以下「ハロゲン化銀突起部」または「突起部」と言う)より構成されるハロゲン化銀粒子が、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の70%以上を占めることを特徴とする。

該ハロゲン化銀粒子は全投影面積の80%以上を占めることがさらに好ましく、全投影面積の90%以上を占めることが最も好ましい。ここで突起部とはホスト粒子に対して隆起した部分のことであり、電子顕微鏡観察により確認することができる。

## 【0016】

本発明におけるホスト平板粒子は、互いに平行な2つの主平面とこれらの主平面を連結する側面とから構成される。主平面の形状は直線で囲まれる任意の多角形、または円や楕円等のあるいは不定形の曲線で囲まれる形状、あるいは直線と曲線の組み合わせで囲まれる形状のいずれでもよいが、頂点を少なくとも1つ有することが好ましい。さらには3つの頂点を持つ三角形、または4つの頂点を持つ四角形、または5個の頂点をもつ五角形、または6個の頂点を持つ六角形のいずれか、またはそれらの組み合わせがより好ましい。ここで頂点とは、隣接する2辺が作る丸みを帯びていない角を意味する。角が丸みを帯びている場合には、丸みを帯びた曲線部分の長さを2等分する点を意味する。

## 【0017】

本発明におけるホスト平板粒子の主平面はどのような種類の結晶構造であっても良い。すなわち主平面の結晶構造は(111)面でも(100)面でも(110)面でも良く、さらに高次の面でもよいが、最も好ましい態様は主平面が(111)面または(100)面の平板粒子である。(111)面を主平面とする平板粒子の場合、その主平面の形状が6個の頂点を持つ六角形である粒子が全投影面積の70%以上を占める態様が好ましい。

また(100)面を主平面とする平板粒子の場合は、その主平面の形状が4個の頂点を持つ四角形が全投影面積の70%以上を占める態様が好ましい。

#### 【0018】

本発明におけるホスト平板粒子は、粒子の円相当径を粒子厚みで除したアスペクト比が5以上であることを特徴とする。このアスペクト比は5以上200以下であることが好ましく、10以上200以下であることがさらに好ましく、15以上200以下であることが最も好ましい。ここで粒子の円相当径とは、主平面の投影面積と等しい面積を持つ円の直径である。

#### 【0019】

ホスト平板粒子の円相当径は、例えばレプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影し、撮影倍率を補正することにより個々の粒子の投影面積を求め、それを円相当径に換算して求めることができる。粒子厚みはエピタキシャル沈着のために単純にはレプリカの影(シャドウ)の長さからは算出できない場合があるが、エピタキシャル沈着する前のレプリカの影の長さを測定することにより算出することができる。もしくはエピタキシャル沈着後でも乳剤を塗布した試料を切断し、その断面の電子顕微鏡写真を撮影することにより容易に求めることができる。 10

#### 【0020】

本発明におけるホスト平板粒子の円相当径は0.5~10.0 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.7~10.0 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また粒子厚みは0.02 $\mu\text{m}$ ~0.5 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.02~0.2 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、0.03~0.15 $\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。 20

#### 【0021】

本発明におけるホスト平板粒子は、円相当径の粒子間変動係数が40%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、25%以下であることが特に好ましい。ここで円相当径の粒子間変動係数とは、個々の粒子についての円相当径の分布の標準偏差を平均円相当径で除して100を乗じた値である。

#### 【0022】

本発明において、ハロゲン化銀突起部はホスト平板粒子表面上の任意の位置にエピタキシャル接合により形成されるが、その形成位置はホスト平板粒子の主平面上、または頂点部、または頂点部以外の辺上が好ましく、最も好ましい形成位置は頂点部である。ここで頂点部とは平板粒子を主平面から垂直方向に見た時に頂点に隣接する2辺の内、短い方の辺の長さの1/3を半径とする円内の部分を意味する。詳しくは、ホスト平板粒子の主平面上のすべての頂点部に該突起部が存在するハロゲン化銀粒子が全投影面積の70%以上を占める態様が好ましく、80%以上を占める態様がより好ましく、90%以上を占める態様がさらに好ましい。 30

#### 【0023】

本発明のハロゲン化銀突起部の銀量はホスト平板粒子の銀量に対して12%以下(好ましくは0.1%以上12%以下)の割合であることを特徴とする。該銀量の割合は0.5%以上10%以下であることがより好ましく、1%以上8%以下であることがさらに好ましい。該銀量の割合が少なすぎるとエピタキシャル形成の繰り返し再現性が悪くなり、多すぎると感度低下や粒状性の悪化という問題を引き起こす。また、ハロゲン化銀突起部の粒子表面に占める割合は、ホスト平板粒子表面の50%以下であることが好ましく、さらに20%以下であることがより好ましい。 40

#### 【0024】

本発明のハロゲン化銀突起部には、擬似ハロゲン化物が含有されることが好ましい。「擬似ハロゲン化物」の語は、特開平7-72569号に記載されている如く、ハロゲン化物の性質に近い(即ち、十分に電氣的に陰性な1価の陰イオン基で、少なくともハロゲン化物と同じ正のハメットシグマ値を表わす、例えば、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{OCN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{SeCN}^-$ 、 $\text{TeCN}^-$ 、 $\text{N}_3^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、および $\text{CH}^-$ を提供できるもの)として知られている化合物群を言う。突起部分の該擬似ハロゲン化物の好ましい含有量は、突起部の銀量 50

に対し0.01～10モル%であり、更に好ましくは、0.1～7モル%である。

【0025】

本発明のハロゲン化銀粒子は、ホスト粒子および突起部のハロゲン組成がいずれも純臭化銀、または臭化銀含有率が70モル%以上の沃臭化銀、塩臭化銀、もしくは塩沃臭化銀である。70モル%未満の場合は、保存後のかぶり上昇が大きくなるという弊害を生ずる。該臭化銀含有率は80モル%以上がさらに好ましく、90モル%以上が最も好ましい。

【0026】

本発明のハロゲン化銀粒子は、全粒子の平均沃化銀含有率がいずれも20モル%以下であることが好ましく、15モル%以下であることがさらに好ましく、10モル%以下であることが最も好ましい。該沃化銀含有率が20モル%を超えると十分な高感度をえることができない。またホスト粒子の外殻8%（対ホスト粒子銀量）の平均沃化銀含有率よりも突起部の平均沃化銀含有率が低い態様が好ましい。ここで、ホスト粒子の外殻8%とは、ホスト粒子の表面から粒子中心方向への層状領域の銀量が、ホスト粒子の全銀量に対して8%を占める領域をいう。 10

【0027】

本発明のハロゲン化銀粒子は、ホスト粒子および突起部の塩化銀含有率がいずれも8モル%以下であることが好ましく、4モル%以下であることがより好ましく、さらには1モル%以下であることが最も好ましい。

【0028】

本発明のハロゲン化銀粒子は沃化銀含有率の粒子間分布が単分散であることが好ましい。より詳しくは、全粒子の平均沃化銀含有率をIモル%とした場合に、沃化銀含有率が0.6Iないし1.4Iの範囲内にあるハロゲン化銀粒子が全投影面積の70%以上を占める態様が好ましい。さらには沃化銀含有率が0.7Iないし1.3Iの範囲内にあるハロゲン化銀粒子が全投影面積の70%以上を占める態様が好ましい。 20

【0029】

次に本発明のインターイメージ効果付与層（以下、IIE付与層と称する）について説明する。

【0030】

本発明のカラー写真感光材料は、沃化銀を含有することによってインターイメージ効果を与えうるハロゲン化銀乳剤を含むIIE付与層を少なくとも1層有する。このIIE付与層に含まれるハロゲン化銀乳剤は、感光性であっても非感光性であっても良いが、沃化銀を1モル%以上含むハロゲン化銀であることが好ましく、沃化銀を10モル%以上含むハロゲン化銀であることがより好ましい。該IIE付与層に含まれるハロゲン化銀乳剤は、沃化銀を1モル%以上含むハロゲン化銀であれば、他のハロゲン組成は特に制限はないが、沃化銀を10モル%以上含む沃臭化銀が好ましい。また、インターイメージ効果付与層の銀の塗布量は、0.1～1.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.2～0.7g/m<sup>2</sup>であることが更に好ましい。 30

【0031】

本発明のIIE付与層の分光感度は、赤感色性、緑感色性、青感色性のものが考えられる。本発明のカラー写真感光材料は、このうち、少なくとも1種類のIIE付与層を含むが、赤感色性と緑感色性の2種類を含むことが好ましく、さらに赤感色性、緑感色性、青感色性の3種類を含むことがさらに好ましい。 40

【0032】

上記の3種類のIIE付与層の分光感度分布の重心には、好ましい範囲が存在する。赤感色性IIE付与層の分光感度分布の重心波長（ $\lambda_{ir}$ ）は580nm以上700nm以下が好ましく、緑感色性IIE付与層の分光感度分布の重心波長（ $\lambda_{ig}$ ）は500nm以上570nm以下が好ましく、青感色性IIE付与層の分光感度分布の重心波長（ $\lambda_{ib}$ ）は、400nm以上470nm以下が好ましい。 $\lambda_{ir}$ 、 $\lambda_{ig}$ 、 $\lambda_{ib}$ は、以下の式により計算できる。

【0033】

【数 1】

$$\lambda_{ir} = \frac{\int_{500}^{700} \lambda \cdot S_r(\lambda) d\lambda}{\int_{500}^{700} S_r(\lambda) d\lambda}$$

$$\lambda_{ig} = \frac{\int_{500}^{700} \lambda \cdot S_g(\lambda) d\lambda}{\int_{500}^{700} S_g(\lambda) d\lambda}$$

$$\lambda_{ib} = \frac{\int_{400}^{550} \lambda \cdot S_b(\lambda) d\lambda}{\int_{400}^{550} S_b(\lambda) d\lambda}$$

10

【0034】

ここで、 $S_n(\lambda)$  はそれぞれの感色性層の発色濃度 1.0 における分光感度分布であるが、感光性乳剤層が発色しない場合、 $S_n(\lambda)$  は該乳剤を用いて単一層を塗布した試料を銀現像し、この黒化銀濃度 0.2 を与えるスペクトル応答の結果から求めることができる。なお、上記の  $n$  は  $r$ 、 $g$  または  $b$  を表す。

分光感度分布の重心波長は、多くの場合、当該乳剤に吸着した分光増感色素の J 会合体の吸収波長と対応しており、分光感度分布の最大値を与える波長と一致することが多い。

【0035】

該 IIE 効果層は、実質的に像形成を行わないことが好ましい。カップラーを含んでもよいが、その場合も各赤感色性、緑感色性、青感色性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるカップラー全体の 1/5 モル% 以下であることが好ましく、1/10 モル% 以下であることがより好ましい。

20

【0036】

本発明のカラー写真感光材料は、シアン像が表す分光感度分布、即ちシアン発色カップラーを含む赤感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心波長が 580 nm 以上 630 nm 以下であることが好ましく、590 nm 以上 620 nm 以下に存在することがより好ましい。また、マゼンタ像が表す分光感度分布、即ち緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心波長は、520 nm 以上 560 nm 以下が好ましく、530 nm 以上 550 nm 以下がさらに好ましい。

30

【0037】

該緑感性インターイメージ効果付与層および赤感性インターイメージ効果付与層、任意の位置に配置することができるが、赤感性層に近く配置されることが好ましい。カラー写真感光材料において一般的な、支持体から最も遠い位置に青感性層が配置され、次に緑感性層、支持体に最も近い位置に赤感性層が配置される構成の場合は、青感性層よりは支持体に近い位置に配置することが好ましく、緑感性層よりも支持体に近い位置に配置されることがさらに好ましく、赤感性層と支持体の間に配置されることがさらに好ましく、赤感性層、赤感性インターイメージ効果付与層、緑感性インターイメージ効果付与層、支持体の順に配置されることが最も好ましい。該緑感性インターイメージ効果付与層と支持体の間には、支持体に近い側から下塗り層/アンチハレーション層が設置されることが好ましい。

40

【0038】

青感性インターイメージ効果付与層は、イエローフィルター層よりも支持体から離れた側に配置されることが好ましい。特に好ましい配置は、支持体と離れた側から、低感度青感性層、青感性インターイメージ効果付与層、イエローフィルター層の順である。

【0039】

IIE 付与層中および/または、IIE 付与層と他の感色性層間には、中間層を設けることが好ましい。該中間層中には、競争化合物（画像形成カップラーと競争して発色現像薬酸化体と反応し、かつ色素画像を形成しない化合物）を併用することが好ましい。競争化合物としては、ヒドロキノン類、カテコール類、ヒドラジン類、スルホンアミドフェノ

50

ール類などの還元性化合物、または発色現像薬酸化体とカップリングするが実質的にカラー画像を形成しない化合物（例えばドイツ国特許 1, 155, 675 号、英国特許 861, 138 号、米国特許 3, 876, 428 号、同 3, 912, 513 号に開示されたような無呈色カプラー、あるいは特開平 6-83002 号に開示されたような生成色素が処理工程中に流出するカプラーなど）が挙げられる。競争化合物の添加量は感光材料 1 m<sup>2</sup> あたり 0.01 g ~ 10 g であり、好ましくは 0.10 g ~ 5.0 g である。

#### 【0040】

次に一般式 (I) で表される化合物について更に詳しく説明する。

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup> で表される脂肪族基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のものであって、特に炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。ここで分岐アルキル基はその中に 1 つまたはそれ以上のヘテロ原子を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてもよい。またこのアルキル基は、アリール基、アルコキシ基、スルフィニル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基等の置換基を有していてもよい。

例えば *t*-ブチル、*n*-オクチル、*t*-オクチル、シクロヘキシル、ピロリジル、イミダゾリル、テトラヒドロフリル、モリフォリニルなどをその例として挙げることができる。

一般式 (I) において R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup> で表される芳香族基は単環または 2 環のアリール基と縮合してヘテロ環基である。ここで不飽和ヘテロ環基は単環または 2 環のアリール基と縮合してヘテロアリール基を形成してもよい。

例えばベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、キノリン環、イキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等があり、なかでもベンゼン環を含むものが好ましい。特に好ましいものはアリール基である。

#### 【0041】

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup> のアリール基または不飽和ヘテロ環基は置換基を持ってもよい。代表的置換基としては、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アリールオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基やカルボキシ基などである。

#### 【0042】

R<sup>11</sup> で表されるアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のもので直鎖でも、分岐分岐鎖でも環状でもよい。具体的にはメチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシルなどである。アラルキル基としては、好ましくは炭素数 7 ~ 30 のもので、具体的にはベンジル、フェネチル、ナフチルメチルなどである。アリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 30 のもので具体的にはフェニル、ナフチルなどである。ヘテロ環基としては好ましくは炭素数 1 ~ 12 のもので具体的にはイミダゾリル、ピリジルなどであり、アルコキシ基としては好ましくは炭素数 1 ~ 30 のもので具体的にはフェノキシ、ナフチルオキシ基などである。アミノ基としては、好ましくは炭素数 0 ~ 30 のものである。具体的には無置換アミノ、メチルアミノ、フェニルアミノなどである。アルコキシカルボニル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のもので具体的にはエトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルなどである。アリールオキシカルボニル基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 30 のもので具体的にはフェノキシカルボニル、ナフチルカルボニルなどである。カルバモイル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のもので具体的にはカルバモイル、*N*, *N*-ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどである。アシル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のもので、例えばアセチル、オクタノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタデカノイル、ベンゾイル、ニコチノイル、テノイルなどがあげられる。

#### 【0043】

ここで R<sup>14</sup> は置換基を有していてもよく、具体的には R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup> の置換基として前記し

10

20

30

40

50

たものと同じものが挙げられる。

本発明の一般式（Ⅰ）で表される化合物は耐拡散化されていることが好ましく、 $>N-N<$ 当たりの分子量としては300以上20000以下であり、400以上1200以下が好ましく、450以上800以下がより好ましい。

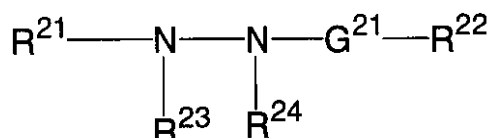
【0044】

一般式（Ⅰ）で表されるもののうち、好ましいものは一般式（ⅠⅠ）で表されるものである。

【0045】

【化3】

一般式（ⅠⅠ）



10

【0046】

式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 及び $G^{21}$ はそれぞれ一般式（Ⅰ）の $R^{11}$ 、 $R^{14}$ 及び $G^{11}$ で述べたものと同じものを表し、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ は共に水素原子か、あるいは一方が水素原子で他方がアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はアシル基のどれかひとつを表す。

20

【0047】

更に詳しく説明すると、 $R^{21}$ は置換基で置換されていてもよく、具体的には前記一般式（Ⅰ）の $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ の置換基と同じものを挙げることができ、特にウレイド基、アルコキシ基、アルキル基、アシルアミノ基、置換アミノ基、スルホニルアミノ基、ウレタン基、アリールオキシ基が好ましい。又、これらの置換基は可能なときは互いに連結して環を形成してもよい。 $R^{21}$ として好ましいのは、芳香族基、芳香族ヘテロ環又はアリール置換メチル基であり、更に好ましくはアリール基である。

$R^{22}$ で表される基のうち好ましいものは、水素原子、アルキル基（例えばメチル）、アリール基（例えば2-ヒドロキシメチルフェニル）、アラルキル基（例えばヒドロキシベンジル）などである。 $R^{22}$ の置換基としては、前記 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ に関して列挙した置換基が適用できる他、例えばアシル基、アシルオキシ基、アルキルもしくはアリールオキシカルボニル基、アルケニル基、アルキニル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子やニトロ基なども適用できる。これらの置換基は更にこれらの置換基で置換されていてもよい。また可能な場合は、これらの基が互いに連結して環を形成してもよい。

30

【0048】

$R^{21}$ 及び $R^{22}$ の少なくとも一方はその中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスと基が組み込まれているものが好ましい。バラスト基は8以上の炭素数を有する写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、エーテル基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、スルホンアミド基、チオエーテル基、スルホニル基、アシル基及びこれらの基の組み合わせからなるものの中から選ぶことができる。 $R^{21}$ と $R^{22}$ の炭素数の総和は13以上が好ましく、より好ましくは炭素数20ないし60である。 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ の置換基には解離性基を含まないことが好ましい。

40

【0049】

$R^{23}$ 、 $R^{24}$ としては水素原子、炭素数20以下のアルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基（好ましくはフェニルスルホニル基又はハメットの置換基定数（ $\sigma_p$ ）の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基）、炭素数20以下のアシル基（好ましくはベンゾイル基又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖又は分岐状又は環状の無置換及び置換脂肪族アシ

50

ル基)置換基としては例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基が挙げられる。 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ としては水素原子が最も好ましい。

【0050】

— $G^{21}$ — $R^{22}$ で表されるものとしては、具体的にはホルミル基、アシル基(例えばアセチル、プロピオニル、トリフルオロアセチル、クロロアセチル、ベンゾイル、4-クロロベンゾイル、ピルボイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイル)、メトキシアリル基(メチルオキサモイル)、エトキシアリル基(エチルオキサモイル)、アルキルスルホニル基(メタンスルホニル、2-クロロエタンスルホニル)、アリールスルホニル基(ベンゼンスルホニル)、アルキルスルフィニル基(メタンスルフィニル)、アリールスルフィニル基(ベンゼンスルフィニル)、カルバモイル基(メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル)、スルファモイル基(ジメチルスルファモイル)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、メトキシエトキシカルボニル、メトキシエトキシエトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル)、スルファモイル基(メチルスルファモイル)、アルコキシスルホニル(メトキシスルホニル、エトキシスルホニル)、チオイアシル基(メチルチオカルボニル)、チオカルバモイル基(メチルチオカルバモイル)又はヘテロ環基(ピリジル)を表す。特にホルミル基、アシル基、ヘテロ環基が好ましい。

10

【0051】

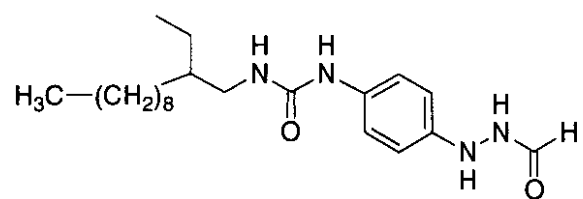
一般式(I)で示される化合物の具体例を以下に記す。但し、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0052】

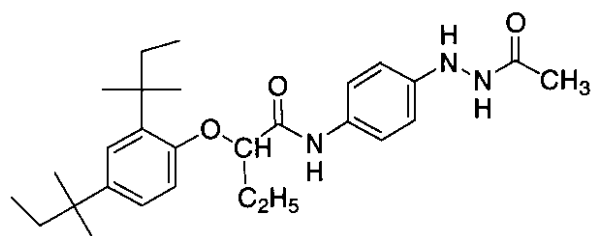
20

【化 4】

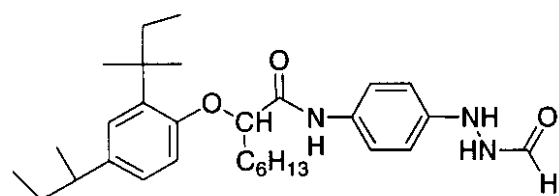
(I-1)



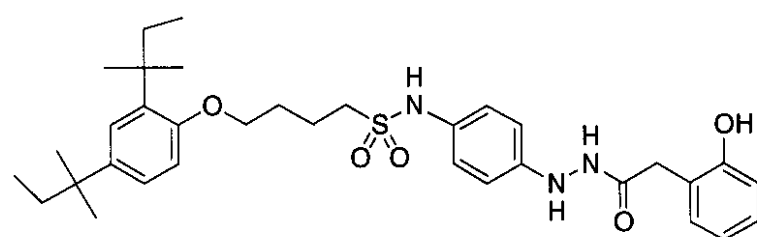
(I-2)



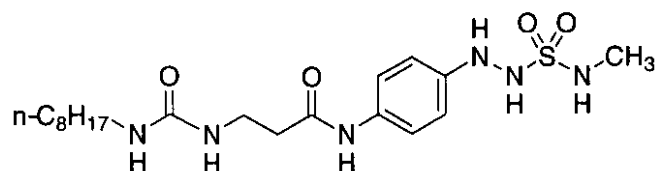
(I-3)



(I-4)



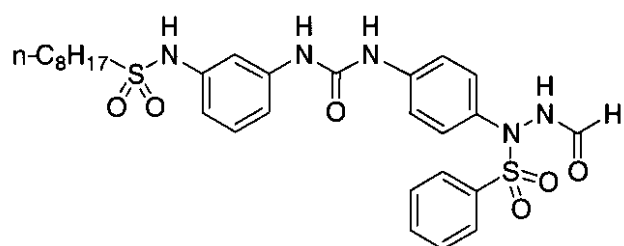
(I-5)



【0053】

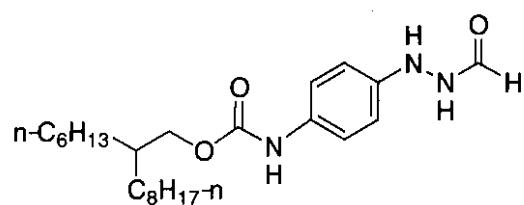
【化 5】

(I - 6)



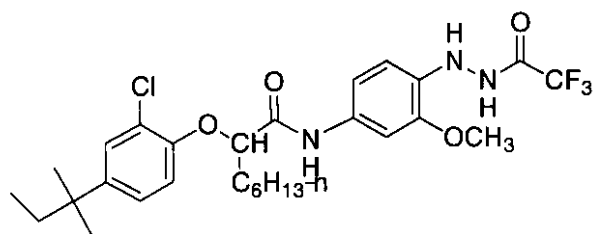
10

(I - 7)



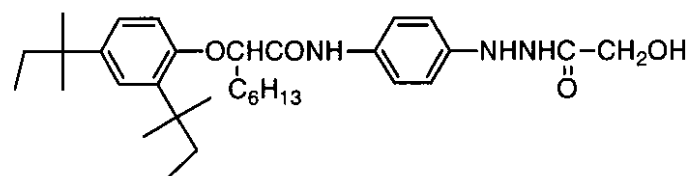
(I - 8)

20



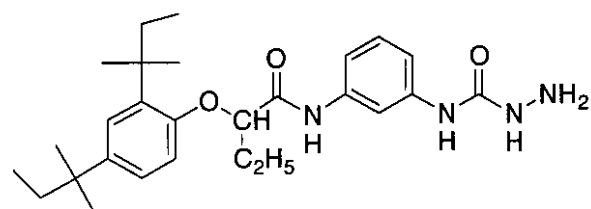
(I - 9)

30



(I - 10)

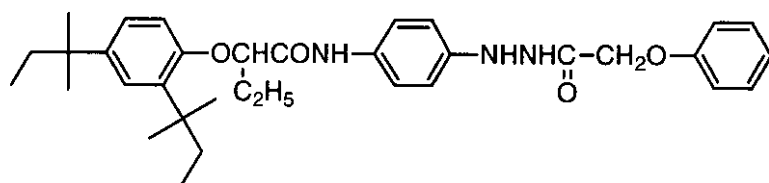
40



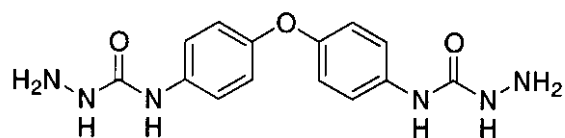
【 0 0 5 4 】

【化 6】

(I-11)

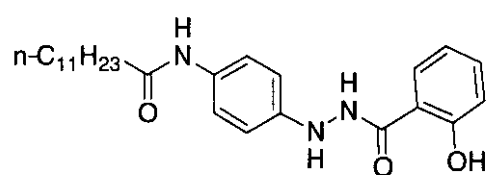


(I-12)



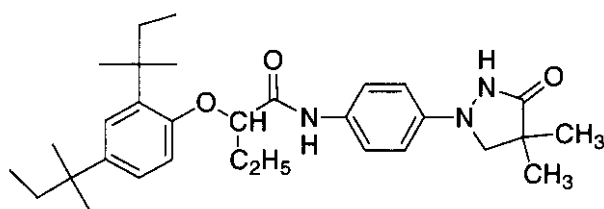
10

(I-13)

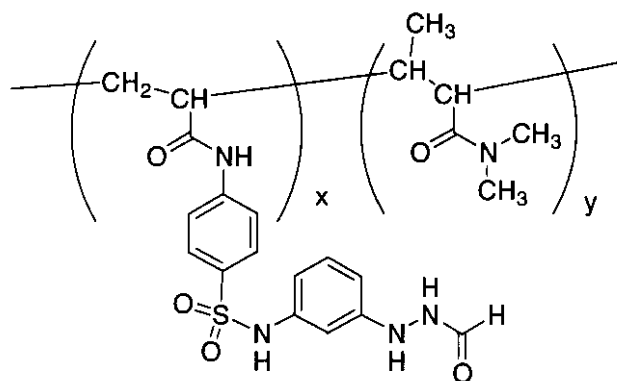


20

(I-14)



(I-15)



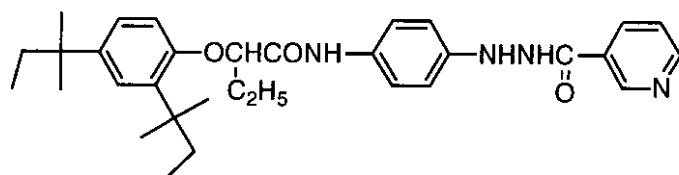
30

40

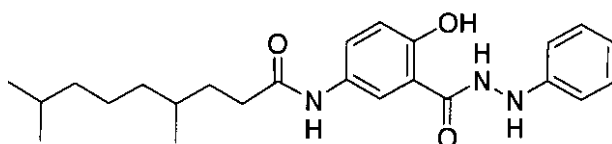
【0055】

【化 7】

(I-16)

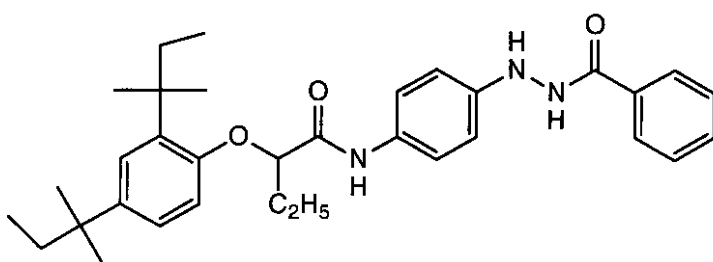


(I-17)



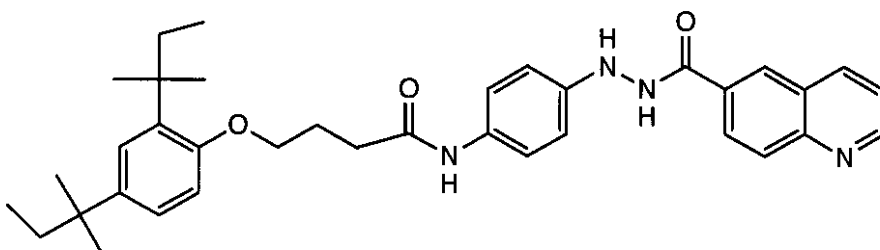
10

(I-18)



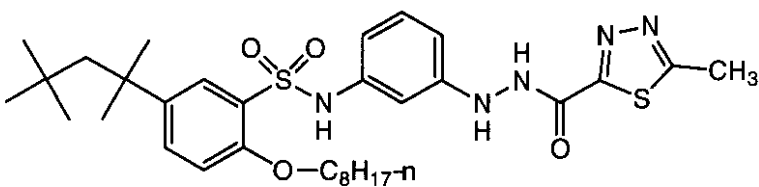
20

(I-19)



30

(I-20)

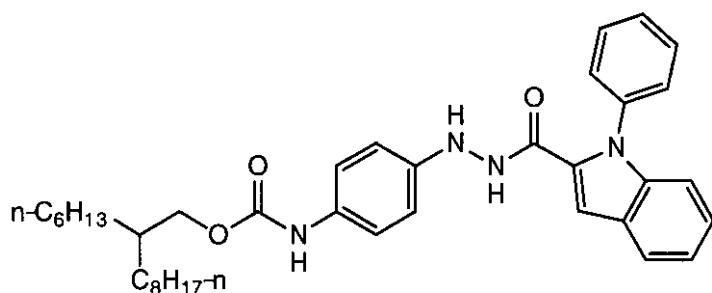


40

【0056】

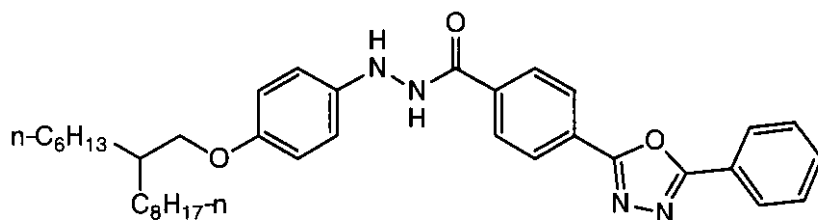
## 【化 8】

(I-21)



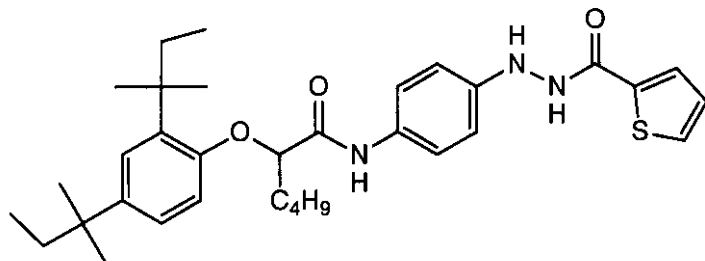
10

(I-22)

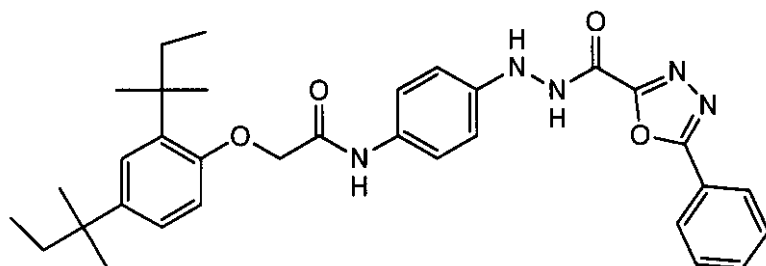


20

(I-23)



(I-24)



30

## 【0057】

40

一般式 (I) で表される化合物は、例えば特開平 8-262664 号公報、特開平 3-164735 号公報に記載の方法、もしくはこれらに記載の方法に準じて容易に合成することができる。

## 【0058】

本発明においては、一般式 (I) で表される化合物の他に公知の酸化防止剤等を併せて用いたり、あるいは別層に添加しても良い。併せて用いる場合、本発明の化合物の含有比はモル比にして 50 モル % 以上、より好ましくは 70 モル % 以上である。併用する化合物としては、ハイドロキノン誘導体が好ましく、特開平 3-248152 号の一般式 (I I) で表される化合物が好ましく用いられる。

本発明の化合物は、感光材料中の保護層、感光性ハロゲン化銀層、中間層、フィルター

50

層、下塗り層、アンチハレーション層などの少なくとも1層に含有させて用いることができるが、感光性乳剤層に隣接及び／または二つの感光性乳剤層（感色性は同じでも異なっている）の間の中間層に用いることが好ましい。

本発明の化合物をこれらの層中に添加するには、塗布液にそのまま、あるいはアルコール（例えばメチルアルコール）等のハロゲン化銀カラー写真感光材料に影響を及ぼさない低沸点有機溶媒に溶かして添加することができる。また、ラテックス等のポリマーに分散、含浸することもできるし、高沸点有機溶媒に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散することもできる。あるいは、固体分散法として粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることができる。

#### 【0059】

使用される高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2，4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1，1-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェートなど）、安息香酸エステル類（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2，4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N，N-ジエチルドデカンアミド、N，N-ジエチラウリルアミド、N，N，N'，N'-テトラキス（2-エチルヘキシル）イソフタル酸アミド、N，N，N'，N'-テトラキスシクロヘキシルイソフタル酸アミド、オルト-ヘキサデシルオキシベンズアミドなど）、または特開2000-29159号、特開2001-281821号、特開2002-40606号、特開平8-110624号記載の化合物など、アルコール類（例えば、イソステアリルアルコール、オレイルアルコールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、ソステアリルラクテート、トリオクチルトシレートなど）、アニリン誘導体（例えば、N，N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%～80%のパラフィン類など）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2，4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-（4-ドデシルオキシフェニルスルホニル）フェノールなど）、カルボン酸類（例えば、2-（2，4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタノデカン酸など）、アルキルリン酸類（例えば、ジ-（2-エチルヘキシル）リン酸、ジフェニルリン酸）等が挙げられる。

#### 【0060】

また上記高沸点溶媒以外に、特開平6-258803号公報、に記載の化合物を高沸点溶媒として用いることも好ましい。

その他、ポリマー分散法のひとつとしてのラテックス分散法の工程、効果、含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4，199，363号、西独特許出願第（OLS）2，541，274号、同2，541，230号、特公昭53-41091号及び欧州特許公開第029104号などに記載されており、また有機溶媒可溶性ポリマーによる分散についてはPCT国際公開第WO88/00723号パンフレットに記載されている。

また補助溶媒としては沸点が30℃以上約160℃以下の有機溶剤（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール）を併用してもよい。

#### 【0061】

本発明においては、本発明の I I E 付与層以外の重層効果制御手段として、カラー感光材料で一般的に行われている方法と同様に、現像の際に乳剤層間のヨードイオンの移動が可能ないように複数のハロゲン化銀乳剤層を配置し、各々のハロゲン化銀乳剤の沃化銀含率、乳剤粒子サイズ、乳剤粒子の形状、乳剤塗布量を最適化して所望の重層効果を得ることができる。本発明においては、これらの重層効果制御手段を併用してもよい。

#### 【0062】

上記重層効果制御手段の一つとして、表面および／または内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子を感色性乳剤層ユニットの少なくとも1層および／または感色性乳剤層ユニットの隣接層の少なくとも1層に用いることが好ましい。なお、感色性乳剤層ユニットには同一感色性の各乳剤層に挟まれた補助層も含まれる。本発明において、表面および／または内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、化学的な方法あるいは光により、粒子の表面および／または内部をかぶらせ、露光とは無関係に現像可能になるよう調製されたハロゲン化銀粒子のことをいう。

10

#### 【0063】

表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子（表面かぶらせ型ハロゲン化銀粒子）は、ハロゲン化銀の粒子形成中及び／又は粒子形成後にこれらのハロゲン化銀粒子を化学的な方法あるいは光によってかぶらせることによって調製しうる。前記のかぶらせ工程は、pH及びpAgの適当な条件の下で、還元剤や金塩を添加する方法、あるいは低pAg下で加熱する方法、または一様な露光を与える方法などによって行なうことができる。還元剤としては、例えば、塩化第1スズ、ヒドラジン系化合物、エタノールアミン、二酸化チオ尿素を用いることができる。これらのかぶらせ物質によるかぶらせ工程はかぶらせ物質の感光性乳剤層への拡散による経時かぶり防止等の目的で水洗工程の前に配することが好ましい。

20

#### 【0064】

一方、内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子（内部かぶらせ型ハロゲン化銀粒子）は、上記の表面かぶらせ型ハロゲン化銀粒子を核（コア）としてこれらの粒子の表面に外殻（シェル）を形成することによって調製しうる。内部かぶらせ型ハロゲン化銀については、特開昭59-214852号に詳しく記載されている。これらの内部かぶらせ型ハロゲン化銀粒子は、そのシェル厚を調節することによって増感処理に対する効果を調節しうる。さらに、内部かぶらせ型ハロゲン化銀粒子は、粒子形成スタート時から、上記のかぶらせ法を用い、かぶらせたコアを形成した後に、未かぶらせのシェルをつけることによって形成しうる。必要に応じて内部から表面にいたるまですべてかぶらせることも可能である。

30

#### 【0065】

これらのかぶらせハロゲン化銀粒子は、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれであっても構わないが、臭化銀もしくは沃臭化銀であることが好ましく、この場合、その沃化物含有率は5モル%以下が好ましく、2モル%以下がさらに好ましい。またこれらのかぶらせハロゲン化銀粒子は粒子内部にハロゲン組成の異なる内部構造を有していてもよい。本発明に用いるかぶらせハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズは特に限定しないが、これらのかぶらせハロゲン化銀粒子を添加する感色性乳剤層ユニットのハロゲン化銀粒子の平均サイズよりも小さいことが好ましく、また、感色性乳剤層ユニットの隣接層に添加する場合は隣接する乳剤層のハロゲン化銀粒子の平均サイズよりも小さいことが好ましい。具体的には0.05 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m以下であることが好ましく、0.05 $\mu$ m以上0.3 $\mu$ m以下であることがより好ましく、0.05 $\mu$ m以上さらには0.2 $\mu$ m以下であることが最も好ましい。また、これらのかぶらせハロゲン化銀粒子の粒子形状には特別な限定はなく、規則的な（regular）粒子でも、不規則な（irregular）粒子でも良い。また、これらのかぶらせハロゲン化銀粒子の粒子サイズ分布は、多分散でもよいが単分散である方が好ましい。これらのかぶらせハロゲン化銀粒子の使用量は本発明において必要とする程度に応じて任意に変化させうるが、本発明のカラー感光材料の全層に含まれる感光性ハロゲン化銀の総量に対する比率で示した場合、0.05～50モル%が好ましく、0.1～25モル%がより好ましい。

40

#### 【0066】

50

前記重層効果制御手段の一つとして、コロイド銀を感色性乳剤層ユニットの少なくとも1層および／または感色性乳剤層ユニットの隣接層の少なくとも1層に用いることが好ましい。上記コロイド銀は、黄色、褐色、黒色のいずれでもよいが、最大吸収波長が400nmから500nmの黄色を呈していることが好ましく、より好ましくは430nmから460nmの黄色を呈している事が好ましい。種々の型のコロイド銀の調製は、例えばWiley & Sons, New York, 1933年発行、Weiser著のColloidal Elements (Carey Leaのデキストリン還元法による黄色コロイド銀) 又はドイツ特許第1,096,193号(褐色および黒色のコロイド銀) または米国特許第2,688,601号(青色のコロイド銀) に記載されている。本発明において、コロイド銀の好ましい使用量は各添加層当たり0.001から0.4g/m<sup>2</sup> であり、0.003から0.3g/m<sup>2</sup> がさらに好ましい。

10

#### 【0067】

本発明において、表面および／または内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、またはコロイド銀は、いずれかの感色性乳剤層ユニットまたは感色性乳剤層ユニットの隣接層に含有されていればよいが、すべての感色性乳剤層ユニットの少なくとも1層および／またはすべての感色性乳剤層ユニットの隣接層の少なくとも1層に含有されていることが好ましい。表面かぶらせ型ハロゲン化銀粒子、内部かぶらせ型ハロゲン化銀粒子、コロイド銀は、それぞれ単独で用いても良いし、併用しても良い。表面かぶらせ型ハロゲン化銀粒子とコロイド銀は、感色性乳剤層ユニットの隣接層に含有せしめることが好ましい。各感色性乳剤層ユニットが感度や分光感度などが異なる2層以上の乳剤層からなる場合、表面かぶらせ型ハロゲン化銀粒子とコロイド銀は、各感色性乳剤層ユニットの最低感乳剤層の隣接層に含有せしめることが好ましい。一方、内部かぶらせ型ハロゲン化銀粒子は、感色性乳剤層ユニットに含有させることが好ましい。各感色性乳剤層ユニットが感度や分光感度などが異なる2層以上の乳剤層からなる場合、内部かぶらせ型ハロゲン化銀粒子は、各感色性乳剤層ユニットの最低感乳剤層および／または最低感乳剤層の次に低感な乳剤層に含有せしめることが好ましい。

20

#### 【0068】

前記重層効果制御手段の一つとして、感色性乳剤層ユニットの少なくとも1層に、潜像を主として粒子内部に形成する内部潜像型ハロゲン化銀粒子を用いることが好ましい。内部潜像型ハロゲン化銀粒子として、例えば、特開昭63-264740号に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤が好ましく用いられる。このコア／シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-133542号に詳しく記載されている。内部潜像型乳剤のシェルの厚みに特に制限はないが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。各感色性乳剤層ユニットが感度や分光感度などが異なる2層以上からなる場合、内部潜像型ハロゲン化銀粒子は、各感色性乳剤層ユニットの最低感乳剤層および／または最低感乳剤層の次に低感な乳剤層に含有せしめることが好ましい。

30

#### 【0069】

前記重層効果制御手段の一つとして、米国特許3,364,022号、同3,379,529号、特公平6-21942号、特公平6-21943号、特開平4-151144号、特開平4-359248号に記載されたDIR化合物をカラー反転写真感光材料に含有せしめることが好ましい。これらのDIR化合物は、任意の乳剤層および／または非感光性層のどちらに添加しても良い。また両方に添加しても良い。添加量としては0.01ミリモル/m<sup>2</sup>~0.2ミリモル/m<sup>2</sup>の範囲で用いるのが好ましい。

40

#### 【0070】

前記重層効果制御手段の一つとして、米国特許第4,663,271号、同4,705,744号、同4,707,436号、特開昭62-160448号、同63-89850号の明細書に記載の、BL、GL、RLの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することも好ましい。

#### 【0071】

本発明のハロゲン化銀写真乳剤、およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に用い

50

ることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年)に記載されたものを用いることができる。

#### 【0072】

これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第436, 938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

#### 【0073】

| 項 目              | 該 当 箇 所                                                                        |    |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1) 層構成           | 第146頁34行目～第147頁25行目                                                            |    |
| 2) 併用しうるハロゲン化銀乳剤 | 第147頁26行目～第148頁12行目                                                            | 10 |
| 3) 併用しうるイエローカプラー | 第137頁35行目～第146頁33行目、<br>第149頁21行目～23行目                                         |    |
| 4) 併用しうるマゼンタカプラー | 第149頁24行目～第28行目；欧州特許<br>第421, 453A1号明細書の第3頁5行目～第25頁55行目                        |    |
| 5) 併用しうるシアンカプラー  | 第149頁29行目～33行目；欧州特許第<br>432, 804A2号明細書の第3頁28行目～第40頁2行目                         |    |
| 6) ポリマーカプラー      | 第149頁34行目～38行目；欧州特許第<br>435, 334A2号明細書の第113頁39行目～第123頁37行目                     |    |
| 7) カラードカプラー      | 第53頁42行目～第137頁34行目、第<br>149頁39行目～45行目                                          | 20 |
| 8) 併用しうる機能性カプラー  | 第7頁1行目～第53頁41行目、第14<br>9頁46行目～第150頁3行目；欧州特許第435, 334A2号明細書の第3頁1行<br>目～第29頁50行目 |    |
| 9) 防腐・防黴剤        | 第150頁25行目～28行目                                                                 |    |
| 10) ホルマリンスカベンジャー | 第149頁15行目～17行目                                                                 |    |
| 11) 併用し得るその他の添加剤 | 第153頁38行目～47行目；欧州特許<br>第421, 453A1号明細書の第75頁21行目～第84頁56行目、第27頁40行<br>目～第37頁40行目 |    |
| 12) 分散方法         | 第150頁4行目～24行目                                                                  |    |
| 13) 支持体          | 第150頁32行目～34行目                                                                 | 30 |
| 14) 膜厚・膜物性       | 第150頁35行目～49行目                                                                 |    |
| 15) 発色現像工程       | 第150頁50行目～第151頁47行目                                                            |    |
| 16) 脱銀工程         | 第151頁48行目～第152頁53行目                                                            |    |
| 17) 自動現像機        | 第152頁54行目～第153頁2行目                                                             |    |
| 18) 水洗・安定工程      | 第153頁3行目～37行目                                                                  |    |

#### 【0074】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号、実公平3-39784号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットにも有効である。

#### 【0075】

本発明には、透明磁気記録層を用いることができる。本発明に用いられる透明磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では $S_{\text{BET}}$ で $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化( $\sigma_s$ )は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5\text{ A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5\text{ A/m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび／またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子

は特開平 6-161032 号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平 4-259911、同 5-81652 号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

#### 【0076】

次に磁性粒子に用いられるバインダーは、特開平 4-219569 号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記樹脂の  $T_g$  は  $-40^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量は 0.2 万  $\sim$  100 万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート 3 mol とトリメチロールプロパン 1 mol の反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平 6-59357 号に記載されている。

10

20

#### 【0077】

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平 6-35092 号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平 5-088283 号に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは  $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.2 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.3 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  である。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは  $0.5 : 100 \sim 60 : 100$  からなり、より好ましくは  $1 : 100 \sim 30 : 100$  である。磁性体粒子の塗布量は  $0.005 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $0.01 \sim 2 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは  $0.02 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$  である。本発明に用いられる磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバーロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用出来、特開平 5-341436 号等に記載の塗布液が好ましい。

30

#### 【0078】

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも 1 種以上がモース硬度が 5 以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感光材料については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130 に記載されている。

40

#### 【0079】

次に本発明に用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感光材料、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号 94-602

50

3 (発明協会; 1994. 3. 15.) に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-、及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5, 000ないし200, 000である。本発明のポリエステルのT<sub>g</sub>は50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。 10

#### 【0080】

次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上T<sub>g</sub>未満、より好ましくはT<sub>g</sub>-20℃以上T<sub>g</sub>未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し(例えばSnO<sub>2</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の導電性無機微粒子を塗布する)、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後(帯電防止剤、滑り剤等)、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiarexin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。 20

#### 【0081】

次に、本発明では支持体と感光材料の構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩(クロム明ばんなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど)、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物(2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-5-トリアジンなど)、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子(0.01~10μm)をマット剤として含有させてもよい。 30 40

#### 【0082】

また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が10<sup>7</sup>Ω・cm以下、より好ましくは10<sup>5</sup>Ω・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0μm結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感光材料への含有量としては 50

、 $5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が好ましく特に好ましくは $10 \sim 350 \text{ mg/m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

#### 【0083】

本発明の感光材料には滑り剤がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で $0.25$ 以下 $0.01$ 以上である。この時の測定は直径 $5 \text{ mm}$ のステンレス球に対し、 $60 \text{ cm/分}$ で搬送した時の値を表す( $25^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{ RH}$ )。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

10

#### 【0084】

本発明の感光材料にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸 $=9/1$ 又は $5/5$ (モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の $90\%$ 以上が含有されることが好ましい。又、マット性を高めるために $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート( $0.2 \mu\text{m}$ )、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸 $=9/1$ (モル比)、 $0.3 \mu\text{m}$ )、ポリスチレン粒子( $0.25 \mu\text{m}$ )、コロイダルシリカ( $0.03 \mu\text{m}$ )が挙げられる。

20

#### 【0085】

次に本発明で用いられるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平 $1-312537$ 、同 $1-312538$ に記載されている。特に $25^\circ\text{C}$ 、 $25\% \text{ RH}$ での抵抗が $1012 \Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在の $135$ サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の $135$ サイズの $25 \text{ mm}$ のカートリッジの径を $22 \text{ mm}$ 以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 $30 \text{ cm}^3$ 以下好ましくは $25 \text{ cm}^3$ 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は $5 \text{ g} \sim 15 \text{ g}$ が好ましい。

30

#### 【0086】

更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらは $US4,834,306$ 、同 $5,226,613$ に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

40

#### 【0087】

本発明の感光材料は、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はなく、いかなる配置もとるうる。本発明の感光材料の感色性乳剤層ユニットは、感度

50

の異なる2層以上の分層からなることが好ましく、3層以上の分層からなることが特に好ましい。感色性乳剤層ユニットが感度の異なる3つ以上の分層からなる場合、各分層の銀塗布量の割合は、該感色性層の総銀量を100%とした場合、高感度層が15～45%、中感度層が20～50%、低感度層が20～50%であることが好ましい。高感度層の塗布銀量は中および低感度層の塗布銀量よりも少ないことが好ましい。感色性乳剤層ユニットが感度の異なる複数の分層からなる場合には、感度の低い分層ほど沃化銀含有率を高くすることが望ましい。各感光性乳剤層ユニットが感度の異なる3つの分層からなる場合には、最も感度の高い感光性分層の沃化銀含有率は最も感度の低い感光性分層の沃化銀含有率よりも1.0モル%～5モル%低いことが特に好ましい。

#### 【0088】

10

感色性乳剤層ユニットの中、および上層、下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該非感光性層には、例えば特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号、米国特許5,378,590号明細書に記載されるようなカプラー、D I R化合物が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでもよい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択することができる。

#### 【0089】

本発明の感光材料の塗布銀量は、 $6.0 \text{ g/m}^2$ 以下が好ましく、 $5.0 \text{ g/m}^2$ 以下がさらに好ましく、 $4.5 \text{ g/m}^2$ 以下が最も好ましい。

#### 【0090】

20

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0091】

試料101（従来型のハロゲン化銀粒子を使う比較感光材料）の作製

#### （1）トリアセチルセルロースフィルムの作成

トリアセチルセルロースを通常の溶液流延法により、ジクロロメタン／メタノール＝92／8（質量比）にトリアセチルセルロースを溶解（質量で13%）、可塑剤トリフェニルフォスフェートとビフェニルジフェニルフォスフェートを質量比2：1で、合計がトリアセチルセルロースに対して14%になるように添加したものをバンド法にて作成した。乾燥後の支持体の厚みは97  $\mu\text{m}$ であった。

30

#### 【0092】

#### （2）下塗り層の内容

上記トリアセチルセルロースフィルムの両面に対して以下の下塗りを施した。数字は下塗り液1.0リットルあたりに含まれる質量を表す。

|          |         |
|----------|---------|
| ゼラチン     | 10.0 g  |
| サリチル酸    | 0.5 g   |
| グリセリン    | 4.0 g   |
| アセトン     | 700 ml  |
| メタノール    | 200 ml  |
| ジクロロメタン  | 80 ml   |
| ホルムアルデヒド | 0.1 mg  |
| 水を加えて    | 1.0リットル |

40

#### 【0093】

#### （3）バック層の塗布

上記のように下塗りを施した支持体の片面に以下に示すバック層を塗布した。

|     |                                       |         |
|-----|---------------------------------------|---------|
| 第1層 | バインダー：酸処理ゼラチン（等電点9.0）                 | 1.00 g  |
|     | ポリマーラテックスP-2（平均粒径0.1 $\mu\text{m}$ ）  | 0.13 g  |
|     | ポリマーラテックス：P-3（平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ ） | 0.23 g  |
|     | 紫外線吸収剤U-1                             | 0.030 g |
|     | 紫外線吸収剤U-2                             | 0.010 g |

50

|                 |         |
|-----------------|---------|
| 紫外線吸収剤 U-3      | 0.010 g |
| 紫外線吸収剤 U-4      | 0.020 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l-2 | 0.030 g |
| 界面活性剤 W-2       | 0.010 g |
| 界面活性剤 W-4       | 3.0 m g |

## 【0094】

|     |                            |         |    |
|-----|----------------------------|---------|----|
| 第2層 | バインダー：酸処理ゼラチン（等電点 9.0）     | 3.10 g  |    |
|     | ポリマーラテックス：P-3（平均粒径 0.2 μm） | 0.11 g  |    |
|     | 紫外線吸収剤 U-1                 | 0.030 g |    |
|     | 紫外線吸収剤 U-3                 | 0.010 g | 10 |
|     | 紫外線吸収剤 U-4                 | 0.020 g |    |
|     | 高沸点有機溶媒 O i l-2            | 0.030 g |    |
|     | 界面活性剤 W-2                  | 0.010 g |    |
|     | 界面活性剤 W-4                  | 3.0 m g |    |
|     | 染料 D-2                     | 0.10 g  |    |
|     | 染料 D-10                    | 0.12 g  |    |
|     | 硫酸カリウム                     | 0.25 g  |    |
|     | 塩化カルシウム                    | 0.5 m g |    |
|     | 水酸化ナトリウム                   | 0.03 g  |    |

## 【0095】

|     |                        |         |    |
|-----|------------------------|---------|----|
| 第3層 | バインダー：酸処理ゼラチン（等電点 9.0） | 3.30 g  | 20 |
|     | 界面活性剤 W-2              | 0.020 g |    |
|     | 硫酸カリウム                 | 0.30 g  |    |
|     | 水酸化ナトリウム               | 0.03 g  |    |

## 【0096】

|     |                                           |         |    |
|-----|-------------------------------------------|---------|----|
| 第4層 | バインダー：石灰処理ゼラチン（等電点 5.4）                   | 1.15 g  |    |
|     | メタクリル酸とメチルメタクリレートの 1：9 の共重合体（平均粒径 2.0 μm） | 0.040 g |    |
|     | メタクリル酸とメチルメタクリレートの 6：4 の共重合体（平均粒径 2.0 μm） | 0.030 g | 30 |
|     | 界面活性剤 W-2                                 | 0.060 g |    |
|     | 界面活性剤 W-1                                 | 7.0 m g |    |
|     | 硬化剤 H-1                                   | 0.23 g  |    |

## 【0097】

（4）感光性乳剤層の塗布

<乳剤 A の作製>（転位線を有する平均球相当径 0.3 μm の乳剤の調製）

1）粒子形成

臭化カリウム 4.3 g と平均分子量（M）2 万の低分子量ゼラチン 2.5 g を含む 30℃ の水溶液 1.6 リットル中に、攪拌しながらダブルジェット法で硝酸銀水溶液（100 mL 中に 20.48 g の硝酸銀を含む）とを 40℃ に保ち攪拌した。硝酸銀 3 g を含む水溶液 40 mL と臭化カリウム及びヨウ化カリウム水溶液（100 mL 中に 14.3 g 臭化カリウムと 2.7 g のヨウ化カリウムを含む）を攪拌しながら、同時にそれぞれ 105 mL / 分で 41 mL を添加した。ゼラチン水溶液（不活性ゼラチン 35.6 g、水 284 mL を含む）を添加した後、58℃ に昇温し硝酸銀水溶液（硝酸銀 2.4 g を含む）を 30 秒で添加し、5 分熟成した。

続いて硝酸銀 47 g を含む硝酸銀水溶液（A）と臭化カリウム水溶液を 20 分で添加した。このとき pA g は、8.7 に保った。

## 【0098】

40℃ に降温した後、還元増感剤-1、イリジウム塩-1 を添加した。硝酸銀（6.9 g）水溶液とヨウ化カリウム（6.5 g）水溶液（C）をダブルジェットで添加し、引き

続き硝酸銀 166 g を含む硝酸銀水溶液 (B) と臭化カリウム水溶液を pAg を 9.2 に保ちながら添加した。この添加中にロジウム塩-1 を添加した。この後、35℃に冷却し、常法のフロキュレーション法で水洗し、ゼラチン 77 g を加え、pH 6.2、pAg 8.8 に調整した。得られた乳剤は平均円相当径 0.18 μm、円相当径の変動係数 10%、平均アスペクト比 2.3、平均沃化銀含量 3.5 モル% の平板状粒子であった。

【0099】

(2) 分光増感および化学増感

上記乳剤を 62℃に昇温し後掲の増感色素 S-2 を  $7.15 \times 10^{-4}$  モル、S-3 を  $6 \times 10^{-4}$  モル、S-8 を  $1.2 \times 10^{-4}$  モル、S-13 を  $2.2 \times 10^{-4}$  モル添加し 10 分間おいて後、チオ硫酸ナトリウム  $2.6 \times 10^{-5}$  モル/モル Ag、N, Nジメチルセレンオウレア  $1.1 \times 10^{-5}$  モル/モル Ag、チオシアン酸カリウム  $3.0 \times 10^{-3}$  モル/モル Ag、塩化金酸  $8.6 \times 10^{-6}$  モル/モル Ag 添加した。増感色素量および化学増感剤の量、および化学熟成の時間は 1/100 秒露光したときの感度が最も高くなるようにした。この化学熟成終了後、安定剤としてテトラザインデン (以下 TAI とする) を  $5 \times 10^{-4}$  モル/モル Ag 添加した。さらに増感色素 S-1 を  $0.5 \times 10^{-4}$  モル添加した。このようにして得られた乳剤を A とする。

10

【0100】

<乳剤 B~Q の調製>

表 1 又は表 2 に示す条件を追加・変更して調製した以外は乳剤 A の調製と同様の方法で、乳剤 B~Q を調製した。

20

【0101】

【表 1】

表1. ハロゲン化銀乳剤の構成①

| 試料101に用いた沃臭化銀乳剤 |                              |                                  |             |                     |                    |                    |                      |                           |        |   |   |   |   |   |
|-----------------|------------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------------|--------|---|---|---|---|---|
| 乳剤              | 特徴                           | ホスト粒子                            |             |                     |                    | 突起部                |                      | ハロゲン化銀<br>粒子のハロゲ<br>ン組成構造 | その他の特徴 |   |   |   |   |   |
|                 |                              | 球相当<br>平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 変動係数<br>(%) | 平均Ag含<br>率<br>(モル%) | 臭化銀<br>含率<br>(モル%) | 臭化銀<br>含率<br>(モル%) | 銀量<br>(対ホスト粒<br>子銀量) |                           | ①      | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ |
|                 |                              |                                  |             |                     |                    |                    |                      |                           |        |   |   |   |   |   |
| A               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比2.5 | 0.18                             | 10          | 3.5                 | 96.5               | —                  | —                    | 3重構造                      | ○      | ○ | ○ | ○ | — | — |
| B               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比3.0 | 0.20                             | 10          | 2.5                 | 97.5               | —                  | —                    | 4重構造                      | —      | — | ○ | — | ○ | — |
| C               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比4.5 | 0.32                             | 11          | 3.8                 | 96.2               | —                  | —                    | 3重構造                      | —      | ○ | — | ○ | ○ | — |
| D               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比6.0 | 0.32                             | 21          | 4.8                 | 95.2               | —                  | —                    | 3重構造                      | —      | ○ | — | ○ | ○ | — |
| E               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比6.0 | 0.48                             | 12          | 2.0                 | 98.0               | —                  | —                    | 4重構造                      | —      | ○ | — | — | — | — |
| F               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比8.0 | 0.65                             | 12          | 1.6                 | 98.4               | —                  | —                    | 3重構造                      | —      | ○ | — | — | ○ | — |
| G               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比2.5 | 0.14                             | 9           | 3.5                 | 96.5               | —                  | —                    | 4重構造                      | ○      |   | ○ | ○ | — | — |
| H               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比2.8 | 0.22                             | 12          | 1.9                 | 98.1               | —                  | —                    | 4重構造                      | —      | ○ | — | — | ○ | — |
| I               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比4.0 | 0.35                             | 12          | 3.5                 | 96.5               | —                  | —                    | 5重構造                      | ○      | ○ | — | ○ | ○ | — |
| J               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比7.0 | 0.40                             | 21          | 2.0                 | 98.0               | —                  | —                    | 4重構造                      | —      | ○ | — | ○ | ○ | — |
| K               | 単分散(111)平板状粒<br>子平均アスペクト比8.5 | 0.65                             | 13          | 1.7                 | 98.3               | —                  | —                    | 3重構造                      | ○      | ○ | — | — | ○ | — |

【0102】

10

20

30

40

【表 2】

表2. 表1の続き

|   |                              |      |    |     |      |   |   |      |   |   |   |   |   |   |
|---|------------------------------|------|----|-----|------|---|---|------|---|---|---|---|---|---|
| L | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比2.8 | 0.30 | 9  | 7.5 | 92.5 | — | — | 3重構造 | — | — | — | — | — | — |
| M | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比2.8 | 0.30 | 9  | 7.5 | 92.5 | — | — | 3重構造 | — | — | — | — | — | — |
| N | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比3.0 | 0.35 | 13 | 2.1 | 97.9 | — | — | 5重構造 | — | — | — | — | — | — |
| O | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比5.0 | 0.45 | 9  | 2.5 | 97.5 | — | — | 4重構造 | — | — | — | — | — | — |
| P | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比9.0 | 0.70 | 21 | 2.8 | 97.2 | — | — | 3重構造 | — | — | — | — | — | — |
| Q | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比9.0 | 0.85 | 8  | 1.0 | 99.0 | — | — | 4重構造 | — | — | — | — | — | — |

(その他の特徴)

- ①: 粒子形成中に還元増感剤を添加した。  
 ②: 後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。  
 ③: 粒子形成中にロジウム塩を添加した。  
 ④: 後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で10%の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシェル付けした。  
 ⑤: 1粒子当たり平均10本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。  
 ⑥: 平板状粒子の頂点部分に臭化銀の突起部分を有する粒子が全投影面積の70%以上を占める。

また、乳剤B、C、E、H、J、N、Q、R、S、Tには、乳剤調整時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ゼラチンを添加した。

【0103】

&lt;分光増感&gt;

各乳剤の分光増感色素は、乳剤Aと粒子表面積あたり被覆総モル数が等しくなる量で使  
 用した。

【0104】

【表 3】

表3. 乳剤の分光増感

| 乳剤 | 添加した増感色素 | 増感色素添加時期 |
|----|----------|----------|
| A  | S-1      | 後熟した後    |
|    | S-2      | 後熟する前    |
|    | S-3      | 後熟する前    |
|    | S-8      | 後熟する前    |
|    | S-13     | 後熟する前    |
| B  | S-2      | 後熟する前    |
|    | S-8      | 後熟する前    |
|    | S-13     | 後熟する前    |
|    | S-14     | 後熟する前    |
| C  | S-2      | 後熟する前    |
|    | S-8      | 後熟する前    |
|    | S-13     | 後熟する前    |
| D  | S-2      | 後熟した後    |
|    | S-3      | 後熟する前    |
|    | S-8      | 後熟する前    |
|    | S-13     | 後熟する前    |
| E  | S-1      | 後熟する前    |
|    | S-2      | 後熟する前    |
|    | S-8      | 後熟する前    |
|    | S-13     | 後熟した後    |
| F  | S-2      | 後熟する前    |
|    | S-3      | 後熟する前    |
|    | S-8      | 後熟する前    |
| G  | S-4      | 後熟した後    |
|    | S-5      | 後熟した後    |
|    | S-12     | 後熟した後    |
| H  | S-4      | 後熟する前    |
|    | S-5      | 後熟した後    |
|    | S-9      | 後熟する前    |
|    | S-14     | 後熟した後    |
| I  | S-4      | 後熟する前    |
|    | S-9      | 後熟する前    |
|    | S-12     | 後熟する前    |

10

20

30

40

【表 4】

表4. 表3の続き

|     |      |       |
|-----|------|-------|
| J   | S-4  | 後熟する前 |
|     | S-5  | 後熟した後 |
|     | S-12 | 後熟する前 |
| K   | S-4  | 後熟する前 |
|     | S-9  | 後熟する前 |
|     | S-12 | 後熟する前 |
|     | S-14 | 後熟する前 |
| L、M | S-6  | 後熟した後 |
|     | S-10 | 後熟した後 |
|     | S-11 | 後熟した後 |
| N   | S-6  | 後熟した後 |
|     | S-7  | 後熟した後 |
|     | S-10 | 後熟した後 |
|     | S-11 | 後熟した後 |
| O   | S-10 | 後熟した後 |
|     | S-11 | 後熟した後 |
| P   | S-6  | 後熟した後 |
|     | S-7  | 後熟した後 |
|     | S-10 | 後熟する前 |
|     | S-11 | 後熟する前 |
| Q   | S-6  | 後熟する前 |
|     | S-7  | 後熟する前 |
|     | S-10 | 後熟する前 |
|     | S-11 | 後熟する前 |

10

20

30

## 【0106】

バック層を塗布したのと反対側に、以下に示す感光性乳剤層を塗布し、試料101とした。数字は $\text{m}^2$ あたりの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

以下に示したゼラチンは、分子量（質量平均分子量）10万～20万のものをを用いた。主な金属イオンの含有量は、カルシウム2500～3000ppm、鉄1～7ppm、ナトリウム1500～3000ppmであった。またカルシウム含量が1000ppm以下のゼラチンも併用した。

40

各層は、含有せしめる有機化合物はゼラチンを含む乳化分散物（界面活性剤としてはW-2、W-3を使用した）として調製し、感光性乳剤、黄色コロイド銀もそれぞれゼラチン分散物として調製し、これらを混合して記載した添加量が得られるようにした塗布液を調製し、塗布に供した。Cpd-H、O、P、Q、染料D-1、2、3、5、6、8、9、10、H-1、P-3、F-1～9は水またはメタノール、ジメチルホルムアミド、エタノール、ジメチルアセトアミドなど適当な水混和性有機溶媒に溶解し、各層の塗布液に添加した。

このように調整された各層のゼラチン濃度（ゼラチン固形分の質量／塗布液体積）は、2.5%～15.0%の範囲、また各塗布液のpHは、5.0～8.5の範囲、ハロゲン

50

化銀乳剤を含む層の塗布液においては、pH 6.0、温度 40℃に調整したときの pAg の値は 7.0～9.5 の範囲であった。

塗布後は、温度 10℃～45℃の範囲に保った多段階の乾燥工程にて乾燥し試料を得た。

#### 【0107】

第1層：ハレーション防止層

|                  |         |    |
|------------------|---------|----|
| 黒色コロイド銀          | 0.20 g  |    |
| ゼラチン             | 2.20 g  |    |
| 化合物 Cp d-B       | 0.010 g |    |
| 紫外線吸収剤 U-1       | 0.050 g | 10 |
| 紫外線吸収剤 U-3       | 0.020 g |    |
| 紫外線吸収剤 U-4       | 0.020 g |    |
| 紫外線吸収剤 U-5       | 0.010 g |    |
| 紫外線吸収剤 U-2       | 0.070 g |    |
| 化合物 Cp d-F       | 0.20 g  |    |
| 化合物 Cp d-R       | 0.020 g |    |
| 化合物 Cp d-S       | 0.020 g |    |
| 高沸点有機溶媒 Oi l-2   | 0.020 g |    |
| 高沸点有機溶媒 Oi l-6   | 0.020 g |    |
| 高沸点有機溶媒 Oi l-8   | 0.020 g | 20 |
| 染料 D-4           | 1.0 mg  |    |
| 染料 D-8           | 1.0 mg  |    |
| 染料 E-1 の微結晶固体分散物 | 0.05 g  |    |

#### 【0108】

第2層：中間層

|                |         |
|----------------|---------|
| ゼラチン           | 0.4 g   |
| 化合物 Cp d-F     | 0.050 g |
| 高沸点有機溶媒 Oi l-6 | 0.010 g |

#### 【0109】

第3層：中間層

|                |         |  |
|----------------|---------|--|
| ゼラチン           | 1.50 g  |  |
| 化合物 Cp d-M     | 0.10 g  |  |
| 化合物 Cp d-F     | 0.030 g |  |
| 化合物 Cp d-D     | 0.010 g |  |
| 化合物 Cp d-K     | 3.0 mg  |  |
| 紫外線吸収剤 U-6     | 0.010 g |  |
| 高沸点有機溶媒 Oi l-6 | 0.10 g  |  |
| 高沸点有機溶媒 Oi l-3 | 0.010 g |  |
| 高沸点有機溶媒 Oi l-4 | 0.010 g |  |

#### 【0110】

第4層：低感度赤感性乳剤層

|            |    |        |    |
|------------|----|--------|----|
| 乳剤 A       | 銀量 | 0.05 g |    |
| 乳剤 B       | 銀量 | 0.40 g |    |
| 乳剤 C       | 銀量 | 0.15 g |    |
| 黄色コロイド銀    | 銀量 | 0.1 mg |    |
| ゼラチン       |    | 0.60 g |    |
| カプラー C-1   |    | 0.11 g |    |
| カプラー C-2   |    | 7.0 mg |    |
| 紫外線吸収剤 U-2 |    | 3.0 mg |    |
| 化合物 Cp d-D |    | 1.0 mg | 50 |

|                     |            |
|---------------------|------------|
| 化合物 C p d - J       | 2. 0 m g   |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 5   | 0. 0 5 0 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 1 0 | 0. 0 1 0 g |

## 【0 1 1 1】

第5層：中感度赤感性乳剤層

|                                       |    |            |    |
|---------------------------------------|----|------------|----|
| 乳剤 C                                  | 銀量 | 0. 1 2 g   |    |
| 乳剤 D                                  | 銀量 | 0. 1 2 g   |    |
| 内部を被らせた臭化銀乳剤（平均球相当径 0. 1 1 μ m 立方体粒子） |    |            |    |
|                                       | 銀量 | 0. 0 1 g   |    |
| ゼラチン                                  |    | 0. 6 0 g   | 10 |
| カプラー C - 1                            |    | 0. 1 6 g   |    |
| カプラー C - 2                            |    | 7. 0 m g   |    |
| 化合物 C p d - D                         |    | 1. 5 m g   |    |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 5                     |    | 0. 0 5 0 g |    |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 1 0                   |    | 0. 0 1 0 g |    |
| 化合物 C p d - T                         |    | 2. 0 m g   |    |

## 【0 1 1 2】

第6層：高感度赤感性乳剤層

|                                            |    |            |    |
|--------------------------------------------|----|------------|----|
| 乳剤 E                                       | 銀量 | 0. 3 2 g   |    |
| 乳剤 F                                       | 銀量 | 0. 1 4 g   | 20 |
| 微粒子沃臭化銀（沃化銀含有率 0. 1 モル%、平均球相当径 0. 0 5 μ m） |    |            |    |
| ゼラチン                                       |    | 1. 5 0 g   |    |
| カプラー C - 1                                 |    | 0. 7 5 g   |    |
| カプラー C - 2                                 |    | 0. 0 2 5 g |    |
| カプラー C - 3                                 |    | 0. 0 2 0 g |    |
| 紫外線吸収剤 U - 1                               |    | 0. 0 1 0 g |    |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 5                          |    | 0. 2 5 g   |    |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 9                          |    | 0. 0 5 g   |    |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 1 0                        |    | 0. 1 0 g   |    |
| 化合物 C p d - D                              |    | 5. 0 m g   | 30 |
| 化合物 C p d - L                              |    | 1. 0 m g   |    |
| 化合物 C p d - T                              |    | 0. 0 2 0 g |    |
| 添加物 P - 1                                  |    | 0. 0 1 0 g |    |
| 添加物 P - 3                                  |    | 0. 0 3 0 g |    |

## 【0 1 1 3】

第7層：中間層

|                   |  |            |    |
|-------------------|--|------------|----|
| ゼラチン              |  | 0. 5 0 g   |    |
| 添加物 P - 2         |  | 0. 1 0 g   |    |
| 染料 D - 5          |  | 0. 0 2 0 g |    |
| 染料 D - 9          |  | 6. 0 m g   | 40 |
| 化合物 C p d - I     |  | 0. 0 2 0 g |    |
| 化合物 C p d - O     |  | 3. 0 m g   |    |
| 化合物 C p d - P     |  | 5. 0 m g   |    |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6 |  | 0. 0 5 0 g |    |

## 【0 1 1 4】

第8層：中間層

|               |    |            |    |
|---------------|----|------------|----|
| 黄色コロイド銀       | 銀量 | 3. 0 m g   |    |
| ゼラチン          |    | 1. 0 0 g   |    |
| 添加物 P - 2     |    | 0. 0 5 g   |    |
| 化合物 C p d - A |    | 0. 0 5 0 g | 50 |

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| 化合物 C p d - D     | 0 . 0 3 0 g |
| 化合物 C p d - M     | 0 . 1 0 g   |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 3 | 0 . 0 1 0 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6 | 0 . 1 0 g   |

## 【0115】

第9層：低感度緑感性乳剤層

|                   |    |             |    |
|-------------------|----|-------------|----|
| 乳剤 G              | 銀量 | 0 . 0 7 g   |    |
| 乳剤 H              | 銀量 | 0 . 3 1 g   |    |
| 乳剤 I              | 銀量 | 0 . 3 1 g   |    |
| ゼラチン              |    | 1 . 0 0 g   | 10 |
| カプラー C - 4        |    | 0 . 0 1 3 g |    |
| カプラー C - 5        |    | 0 . 0 8 0 g |    |
| カプラー C - 1 0      |    | 0 . 0 2 0 g |    |
| 化合物 C p d - B     |    | 0 . 0 1 2 g |    |
| 化合物 C p d - G     |    | 3 . 0 m g   |    |
| 化合物 C p d - K     |    | 2 . 4 m g   |    |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 2 |    | 0 . 0 2 4 g |    |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 5 |    | 0 . 0 2 4 g |    |
| 添加剤 P - 1         |    | 5 . 0 m g   |    |

## 【0116】

第10層：中感度緑感性乳剤層

|                   |    |             |    |
|-------------------|----|-------------|----|
| 乳剤 I              | 銀量 | 0 . 1 5 g   |    |
| 乳剤 J              | 銀量 | 0 . 2 8 g   |    |
| ゼラチン              |    | 0 . 7 0 g   |    |
| カプラー C - 4        |    | 0 . 2 0 g   |    |
| カプラー C - 5        |    | 0 . 1 0 g   |    |
| カプラー C - 6        |    | 0 . 0 1 0 g |    |
| カプラー C - 1 0      |    | 0 . 0 1 0 g |    |
| 化合物 C p d - B     |    | 0 . 0 3 0 g |    |
| 化合物 C p d - U     |    | 9 . 0 m g   | 30 |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 2 |    | 0 . 0 1 5 g |    |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 5 |    | 0 . 0 3 0 g |    |
| 添加剤 P - 1         |    | 0 . 0 1 0 g |    |

## 【0117】

第11層：高感度緑感性乳剤層

|                                          |    |             |    |
|------------------------------------------|----|-------------|----|
| 乳剤 K                                     | 銀量 | 0 . 3 0 g   |    |
| 内部を被らせた臭化銀乳剤（平均球相当径 0 . 1 1 $\mu$ m 立方体） |    |             |    |
|                                          | 銀量 | 3 . 0 m g   |    |
| ゼラチン                                     |    | 1 . 2 0 g   |    |
| カプラー C - 4                               |    | 0 . 3 3 g   | 40 |
| カプラー C - 5                               |    | 0 . 2 0 g   |    |
| カプラー C - 7                               |    | 0 . 1 0 g   |    |
| 化合物 C p d - B                            |    | 0 . 0 3 0 g |    |
| 化合物 C p d - U                            |    | 0 . 0 3 0 g |    |
| 添加剤 P - 1                                |    | 0 . 1 0 g   |    |

## 【0118】

第12層：イエローフィルター層

|               |    |             |    |
|---------------|----|-------------|----|
| 黄色コロイド銀       | 銀量 | 2 . 0 m g   |    |
| ゼラチン          |    | 1 . 0 g     |    |
| 化合物 C p d - C |    | 0 . 0 1 0 g | 50 |

|                    |             |
|--------------------|-------------|
| 化合物 C p d - M      | 0 . 0 2 0 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 1  | 0 . 0 2 0 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 6  | 0 . 0 2 0 g |
| 染料 E - 2 の微結晶固体分散物 | 0 . 2 5 g   |

## 【 0 1 1 9 】

## 第 1 3 層：低感度青感性乳剤層

|               |    |             |
|---------------|----|-------------|
| 乳剤 L          | 銀量 | 0 . 0 7 g   |
| 乳剤 M          | 銀量 | 0 . 0 5 g   |
| 乳剤 N          | 銀量 | 0 . 0 9 g   |
| ゼラチン          |    | 0 . 8 0 g   |
| カプラー C - 8    |    | 0 . 0 5 0 g |
| カプラー C - 1 0  |    | 0 . 5 0 g   |
| 化合物 C p d - B |    | 0 . 0 2 0 g |
| 化合物 C p d - I |    | 1 0 . 0 m g |
| 化合物 C p d - K |    | 1 . 5 m g   |
| 紫外線吸収剤 U - 5  |    | 0 . 0 1 5 g |
| 添加剤 P - 1     |    | 0 . 0 2 0 g |

10

## 【 0 1 2 0 】

## 第 1 4 層：中感度青感性乳剤層

|               |    |             |
|---------------|----|-------------|
| 乳剤 N          | 銀量 | 0 . 0 8 g   |
| 乳剤 O          | 銀量 | 0 . 0 8 g   |
| ゼラチン          |    | 0 . 6 5 g   |
| カプラー C - 8    |    | 0 . 0 5 0 g |
| カプラー C - 1 0  |    | 0 . 3 0 g   |
| 化合物 C p d - B |    | 0 . 0 1 0 g |
| 化合物 C p d - E |    | 0 . 0 2 0 g |
| 化合物 C p d - N |    | 2 . 0 m g   |
| 紫外線吸収剤 U - 5  |    | 0 . 0 1 5 g |
| 添加剤 P - 1     |    | 0 . 0 2 0 g |

20

## 【 0 1 2 1 】

## 第 1 5 層：高感度青感性乳剤層

|                   |    |             |
|-------------------|----|-------------|
| 乳剤 P              | 銀量 | 0 . 2 0 g   |
| 乳剤 Q              | 銀量 | 0 . 1 9 g   |
| ゼラチン              |    | 2 . 0 0 g   |
| カプラー C - 8        |    | 0 . 1 0 g   |
| カプラー C - 1 0      |    | 1 . 1 0 g   |
| カプラー C - 3        |    | 0 . 0 1 0 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l - 5 |    | 0 . 0 2 0 g |
| 化合物 C p d - B     |    | 0 . 0 6 0 g |
| 化合物 C p d - D     |    | 3 . 0 m g   |
| 化合物 C p d - E     |    | 0 . 0 2 0 g |
| 化合物 C p d - F     |    | 0 . 0 2 0 g |
| 化合物 C p d - N     |    | 5 . 0 m g   |
| 紫外線吸収剤 U - 5      |    | 0 . 0 6 0 g |
| 添加剤 P - 1         |    | 0 . 0 1 0 g |

30

## 【 0 1 2 2 】

## 第 1 6 層：第 1 保護層

|              |             |
|--------------|-------------|
| ゼラチン         | 0 . 7 0 g   |
| 紫外線吸収剤 U - 1 | 0 . 0 2 0 g |
| 紫外線吸収剤 U - 5 | 0 . 0 3 0 g |

50

|                 |         |
|-----------------|---------|
| 紫外線吸収剤 U-2      | 0.10 g  |
| 化合物 C p d-B     | 0.030 g |
| 化合物 C p d-O     | 5.0 mg  |
| 化合物 C p d-A     | 0.030 g |
| 化合物 C p d-H     | 0.20 g  |
| 染料 D-1          | 8.0 mg  |
| 染料 D-2          | 0.010 g |
| 染料 D-3          | 0.010 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l-3 | 0.040 g |

## 【0123】

10

第17層：第2保護層

|                                            |    |         |
|--------------------------------------------|----|---------|
| コロイド銀                                      | 銀量 | 2.5 mg  |
| 微粒子沃臭化銀乳剤（平均球相当径 0.06 $\mu$ m、沃化銀含有率 1モル%） |    |         |
|                                            | 銀量 | 0.10 g  |
| ゼラチン                                       |    | 0.80 g  |
| 紫外線吸収剤 U-2                                 |    | 0.030 g |
| 紫外線吸収剤 U-5                                 |    | 0.030 g |
| 高沸点有機溶媒 O i l-3                            |    | 0.010 g |

## 【0124】

第18層：第3保護層

20

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| ゼラチン                           | 1.00 g  |
| ポリメチルメタクリレート（平均粒径 1.5 $\mu$ m） |         |
|                                | 0.10 g  |
| メチルメタクリレートとメタクリル酸の 6：4 の共重合体   |         |
| （平均粒径 1.5 $\mu$ m）             | 0.15 g  |
| シリコンオイル S O-1                  | 0.20 g  |
| 界面活性剤 W-1                      | 0.020 g |
| 界面活性剤 W-2                      | 0.040 g |

## 【0125】

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤 F-1～F-10を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤 H-1 及び塗布用、乳化用界面活性剤 W-2、W-3、W-4を添加した。更に防腐、防黴剤としてフェノール、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

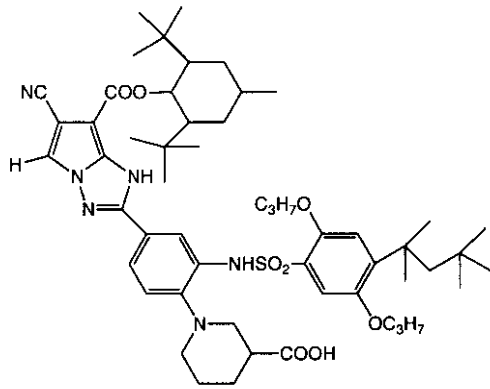
## 【0126】

以上のように作成した試料 101 の乾燥状態での塗布膜厚は 26.5  $\mu$ m、温度 25℃ で蒸留水で膨潤させた場合の膨潤率は、1.88 倍であった。

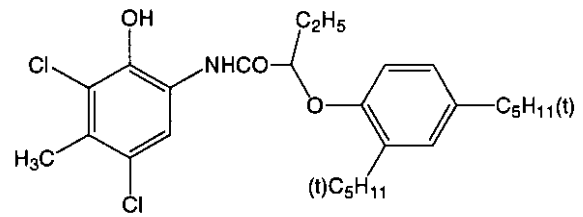
## 【0127】

【化 9】

C-1

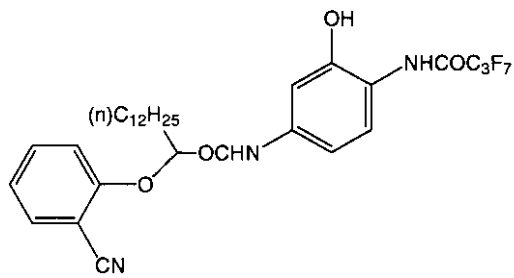


C-2

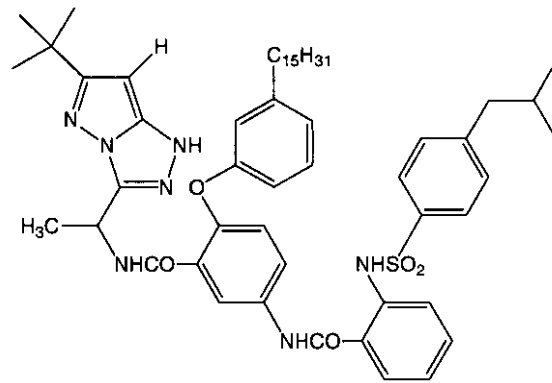


10

C-3

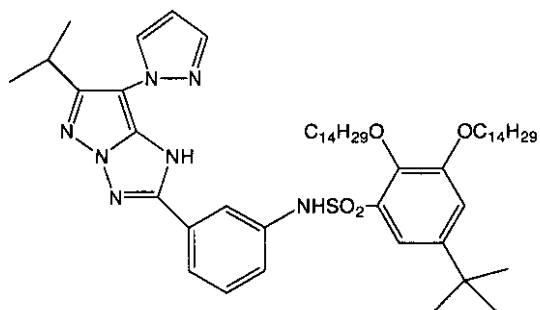


C-4

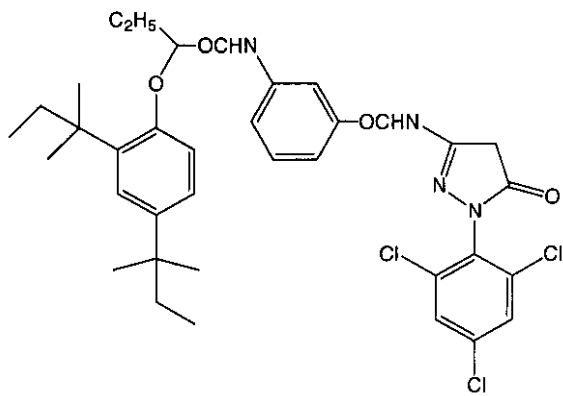


20

C-5



C-6



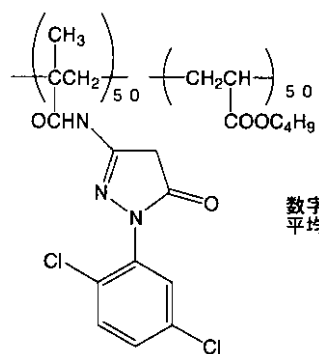
30

40

【 0 1 2 8 】

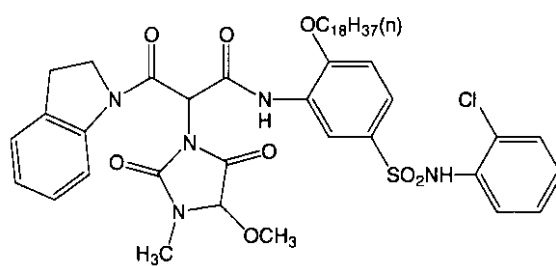
【化 1 0】

C-7



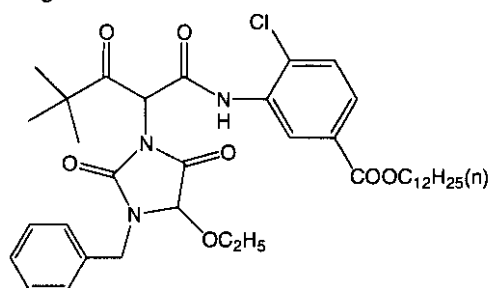
数字は質量%  
平均分子量：約 25,000

C-8

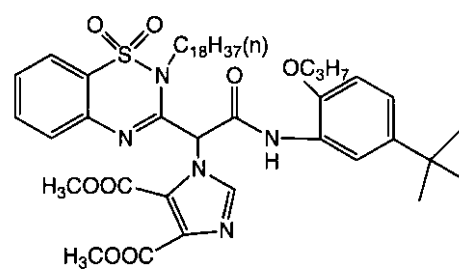


10

C-9



C-10



20

【 0 1 2 9】

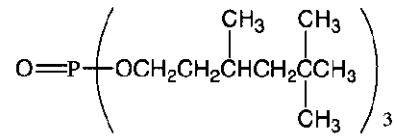
## 【化 1 1】

Oil-1 リン酸トリ-n-ヘキシル

Oil-2 リン酸トリクレジル

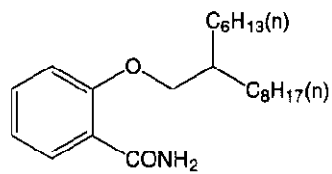
Oil-3

Oil-4 リン酸トリシクロヘキシル

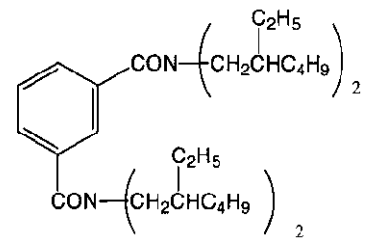


10

Oil-5

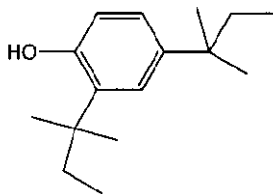


Oil-6

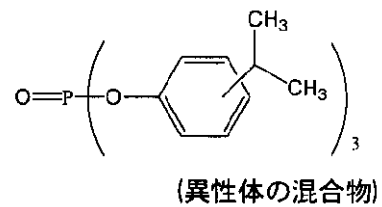


20

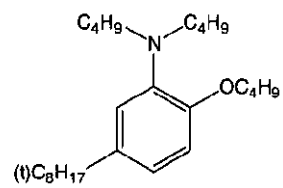
Oil-7



Oil-8

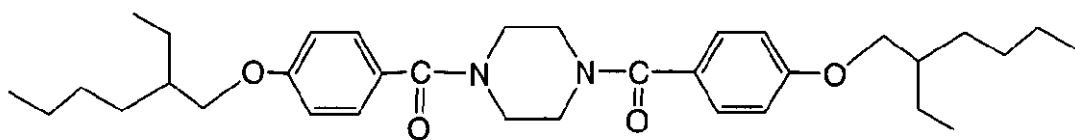


Oil-9



30

Oil-10

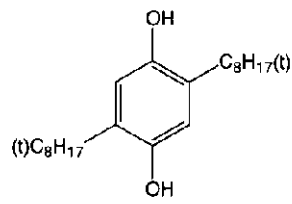


40

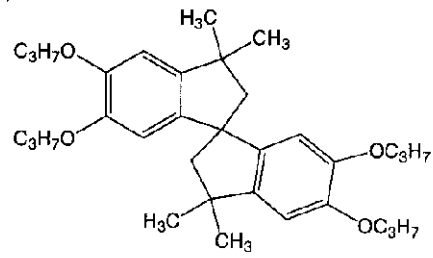
## 【0130】

【化 1 2】

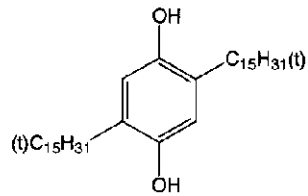
C p d - A



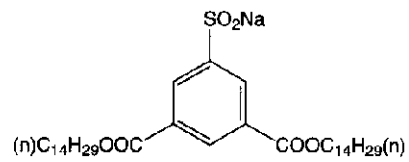
C p d - B



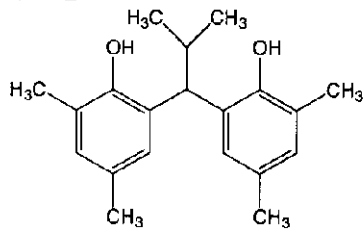
C p d - C



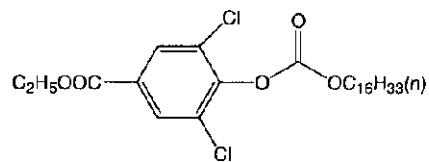
C p d - D



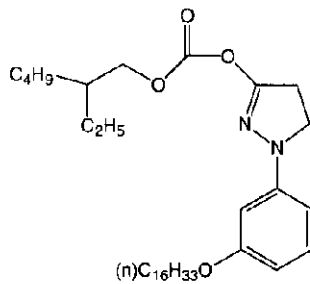
C p d - E



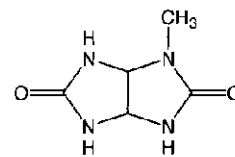
C p d - F



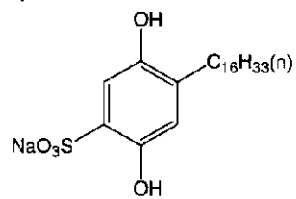
C p d - G



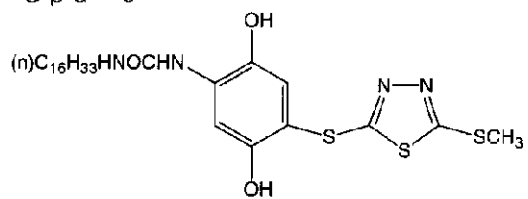
C p d - H



C p d - I



C p d - J



10

20

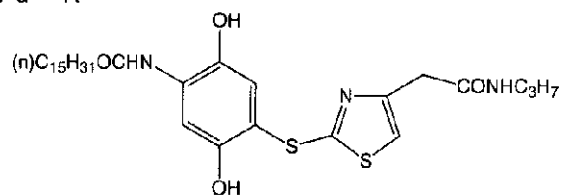
30

40

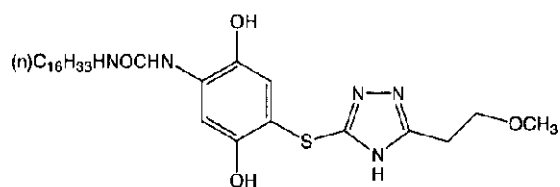
【 0 1 3 1】

【化 1 3】

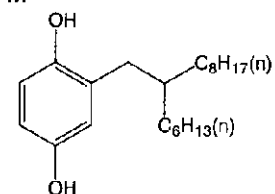
C p d - K



C p d - L

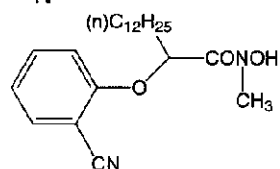


C p d - M

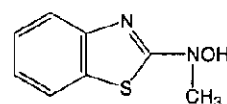


10

C p d - N

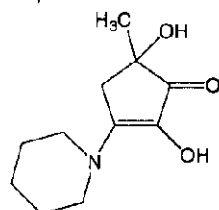


C p d - O

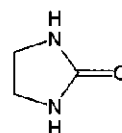


20

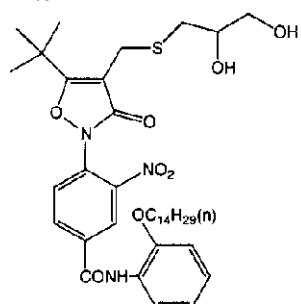
C p d - P



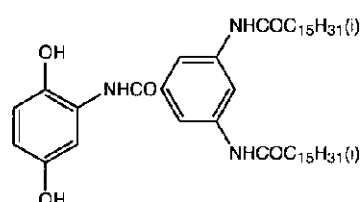
C p d - Q



C p d - R



C p d - S

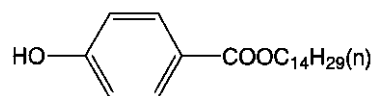


30

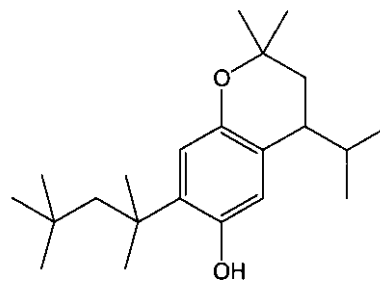
【 0 1 3 2】

【化 1 4】

C p d - T

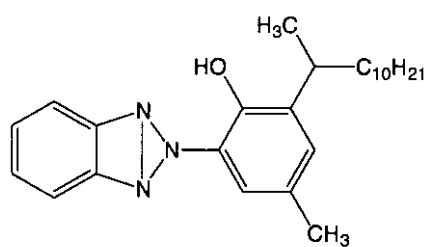


C p d - U

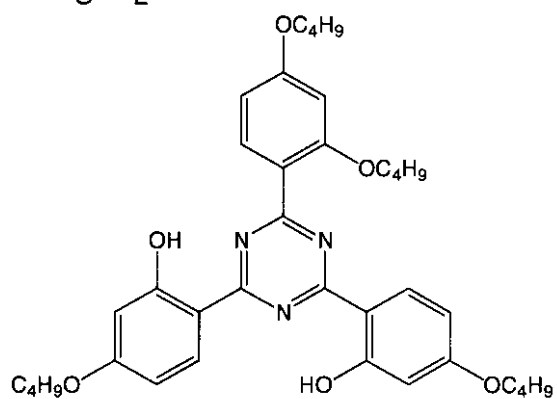


10

U - 1

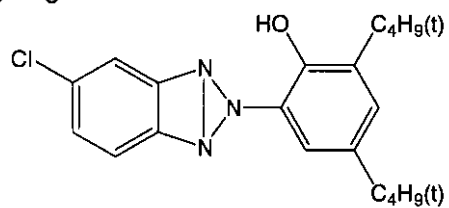


U - 2

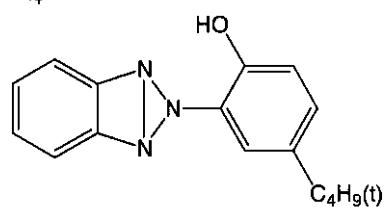


20

U - 3

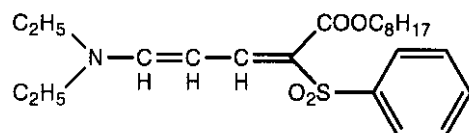


U - 4

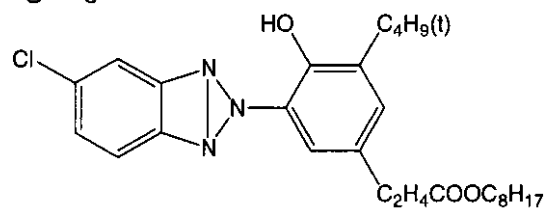


30

U - 5



U - 6

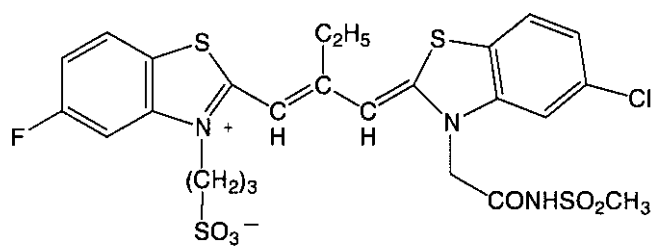


40

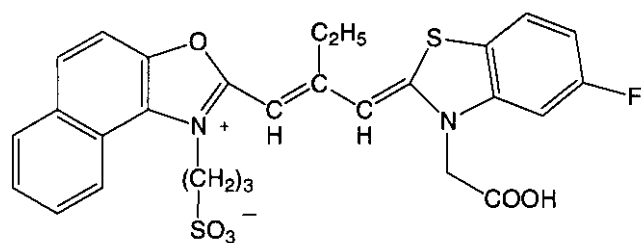
【 0 1 3 3 】

【化 1 5】

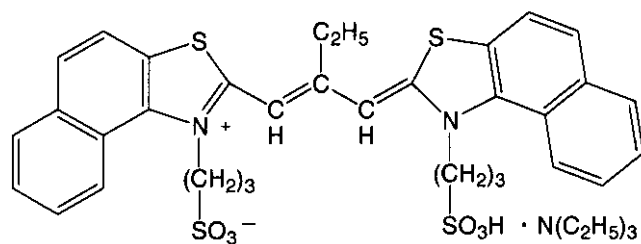
S-1



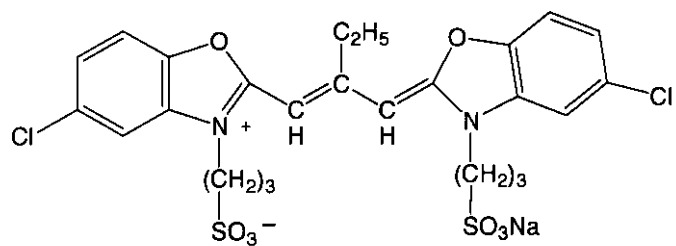
S-2



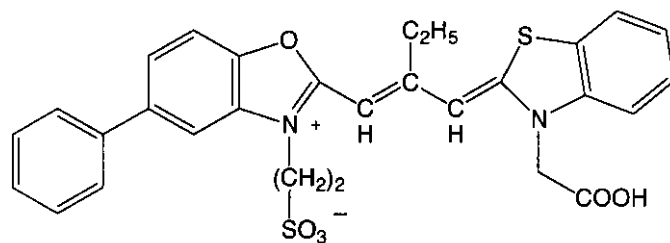
S-3



S-4



S-5



【 0 1 3 4】

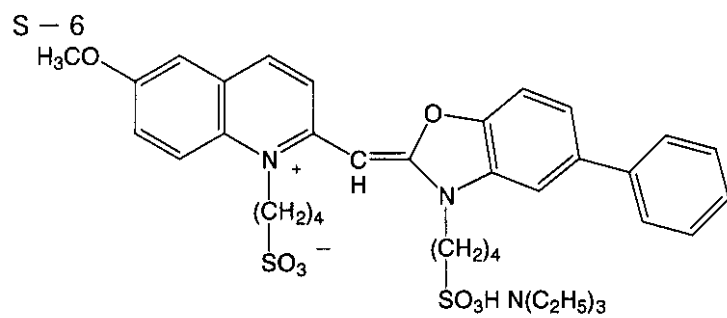
10

20

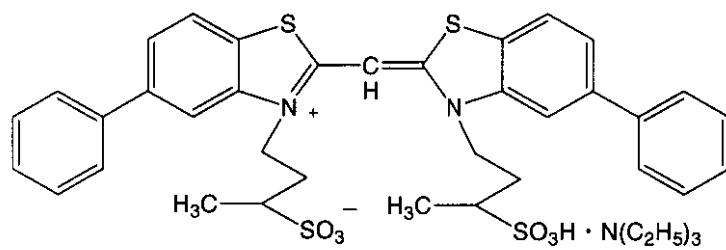
30

40

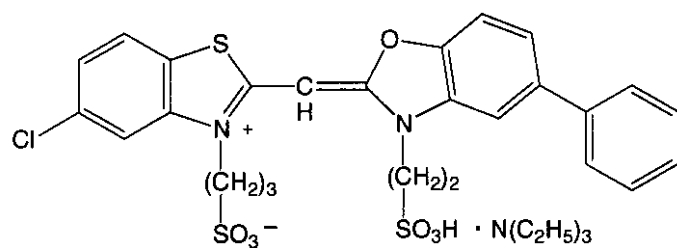
【化 1 6】



S-7



S-8



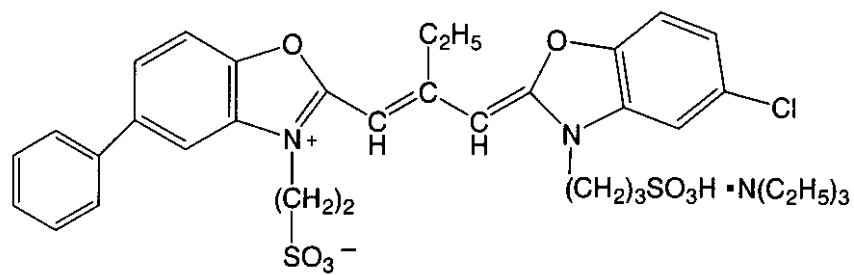
【 0 1 3 5】

10

20

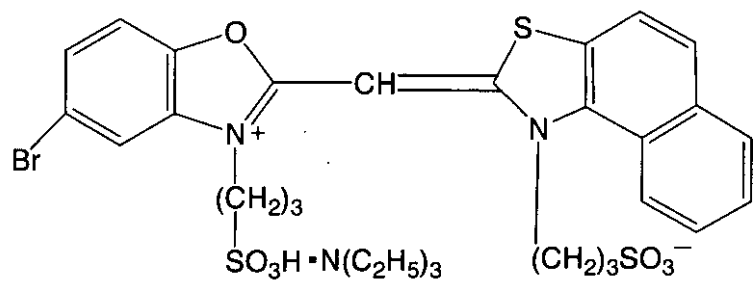
【化 1 7】

S-9



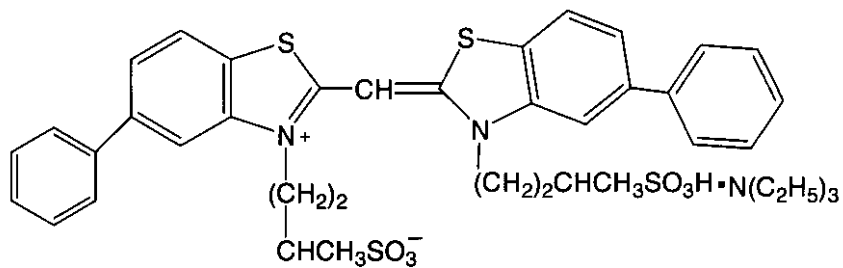
10

S-10



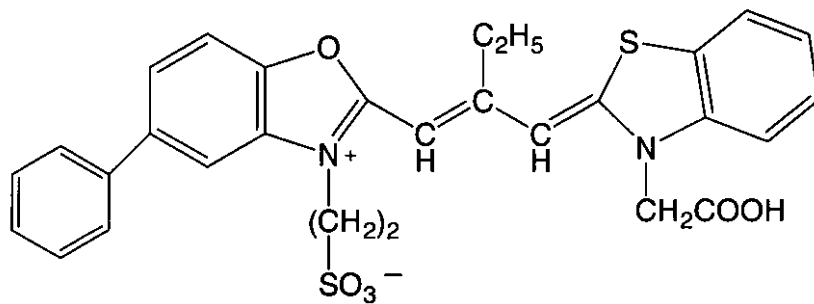
20

S-11



30

S-12

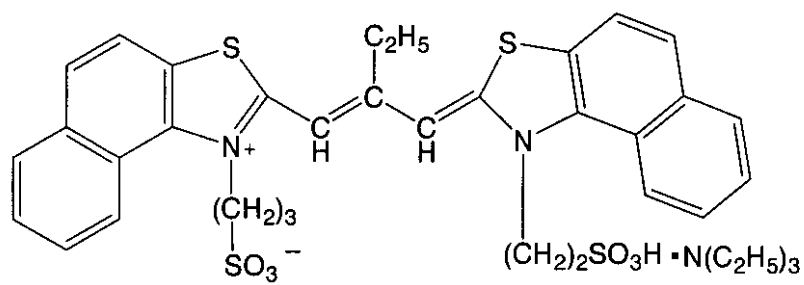


40

【0 1 3 6】

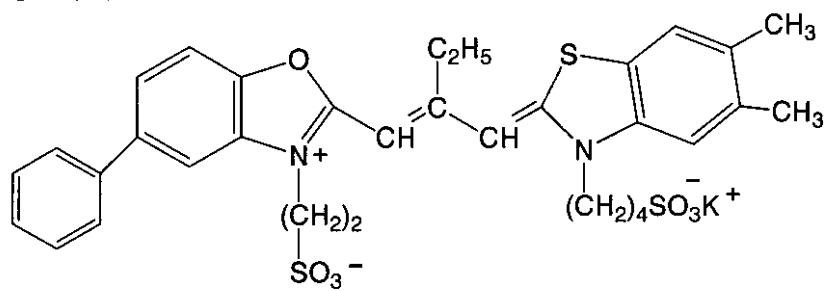
【化 1 8】

S-13



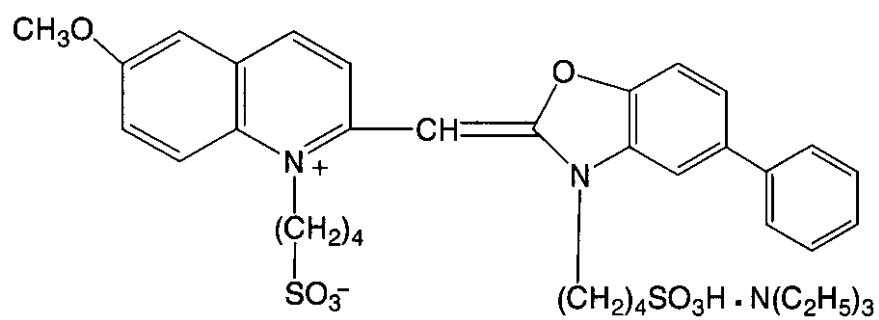
10

S-14



20

S-15

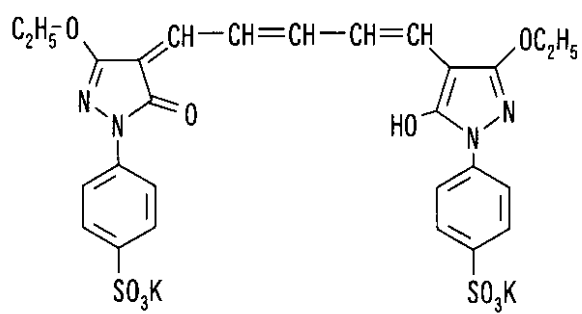


30

【 0 1 3 7 】

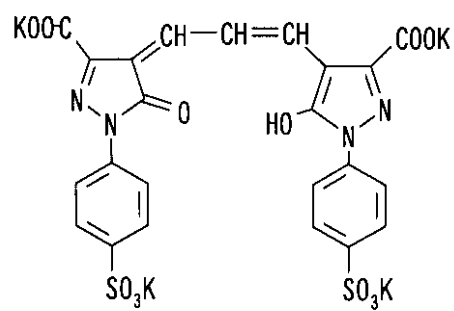
【化 1 9】

D-1



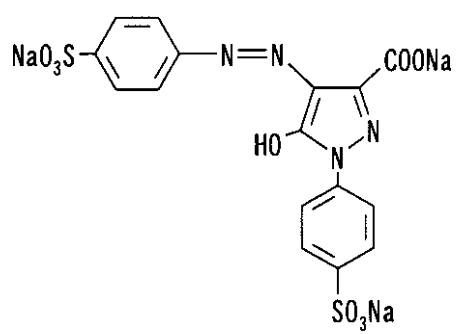
10

D-2



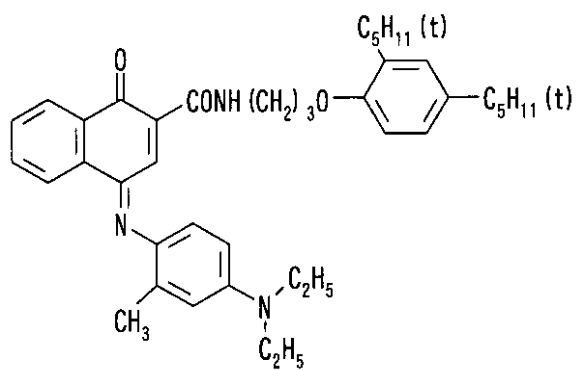
20

D-3



30

D-4

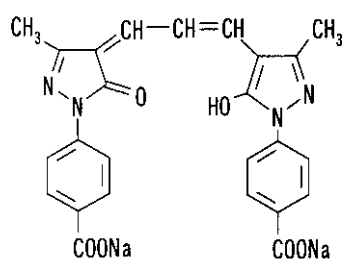


40

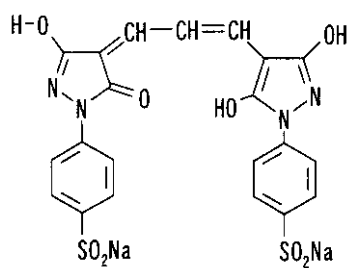
【 0 1 3 8】

【化 2 0】

D-5

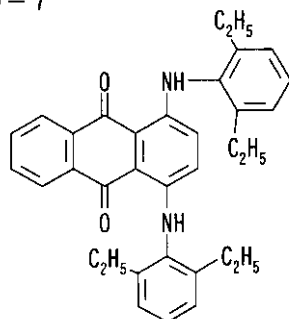


D-6

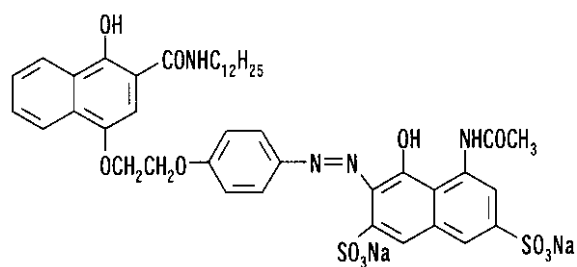


10

D-7

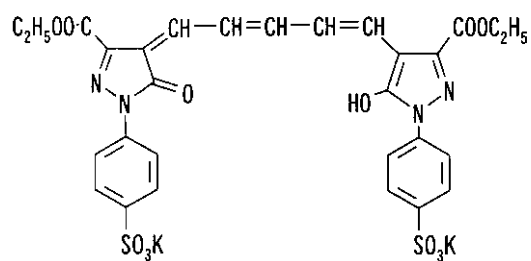


D-8

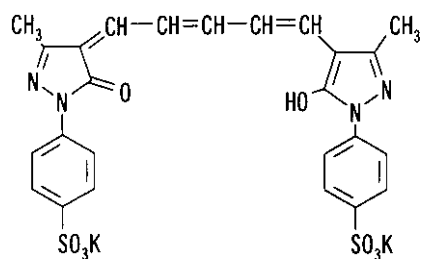


20

D-9

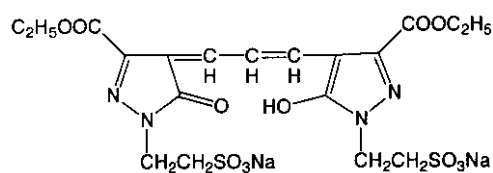


D-10



30

D-11

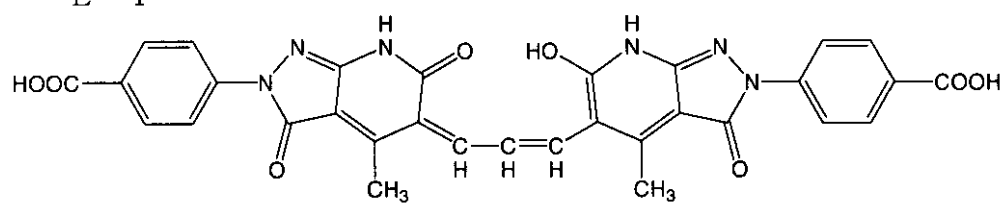


40

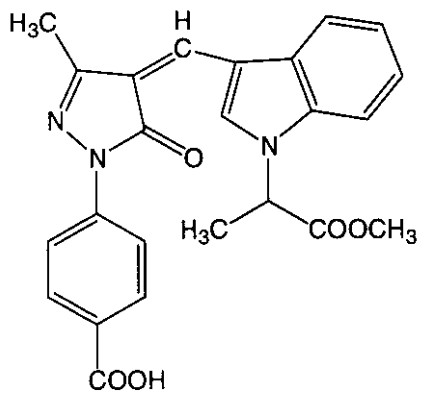
【0139】

【化 2 1】

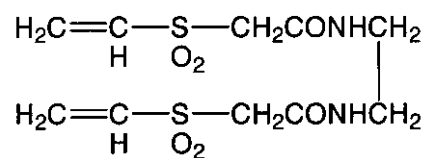
E - 1



E - 2



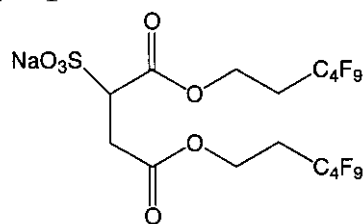
H - 1



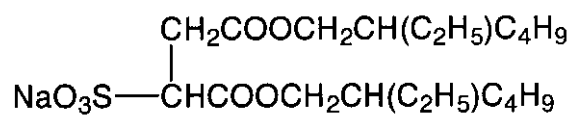
【 0 1 4 0 】

【化 2 2】

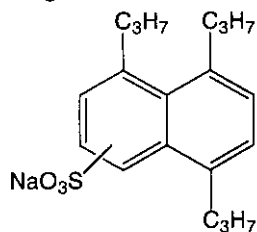
W-1



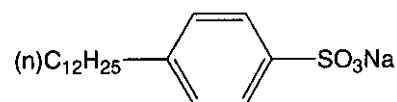
W-2



W-3

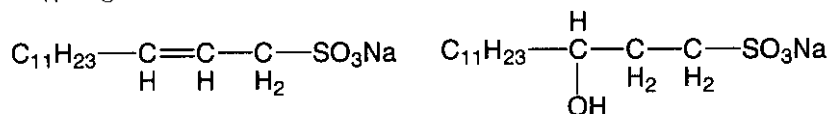


W-4



10

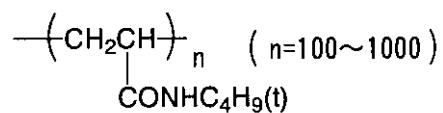
W-5



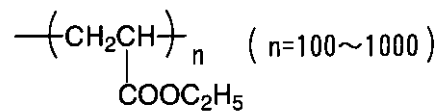
混合物 (60% : 40%)

20

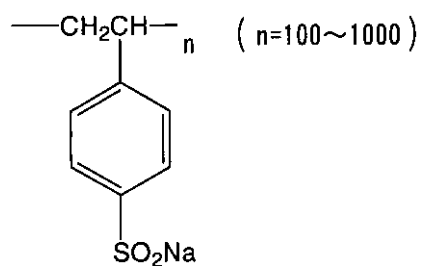
P-1



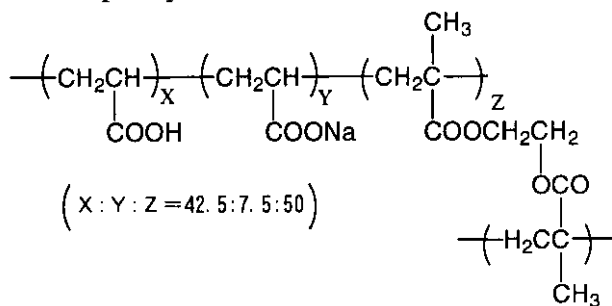
P-2



P-3



P-4



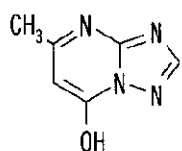
30

40

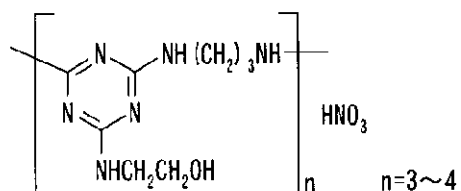
【0 1 4 1】

【化 2 3】

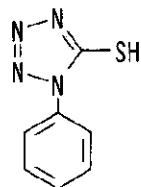
F-1



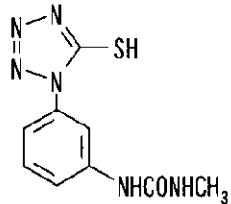
F-2



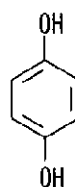
F-3



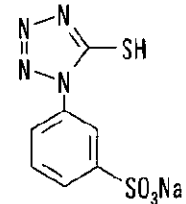
F-4



F-5

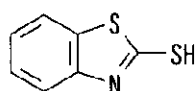


F-6

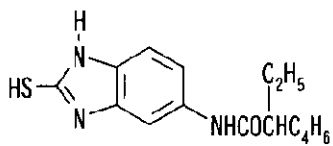


10

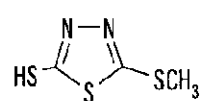
F-7



F-8

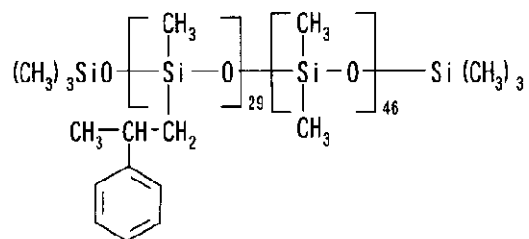


F-9



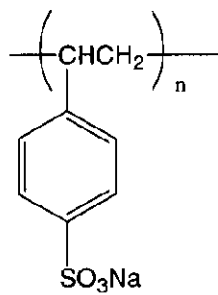
20

SO-1



30

F-10

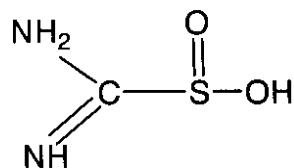


40

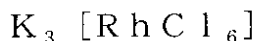
【0 1 4 2】

## 【化 2 4】

還元増感剤－1

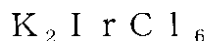


ロジウム塩－1



10

イリジウム塩－1



## 【0 1 4 3】

有機固体分散染料の調製

20

(染料 E－1 の微結晶固体分散物の調製)

染料 E－1 のウェットケーキ (E－1 の正味量として 270 g) に BASF 社製 Pluronic F88 (エチレンオキシド－プロピレンオキシド ブロック共重合体) 100 g および水を加えて攪拌し 4000 g とした。次に、アイメックス (株) 製ウルトラビスコミル (UVM－2) に平均粒径 0.5 mm のジルコニアビーズを 1700 ml 充填し、スラリーを通して周速約 10 m/sec、吐出量 0.5 l/min で 2 時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度 3 % に希釈した後、安定化のために 90 °C で 10 時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は 0.30 μm であり、粒径の分布の広さ (粒径標準偏差 × 100 / 平均粒径) は 20 % であった。

## 【0 1 4 4】

30

(染料 E－2 の微結晶固体分散物の調製)

水を 30 質量 % 含む E－2 のウェットケーキ 1400 g に水及び W－3 を 270 g 加えて攪拌し、E－2 濃度 40 質量 % のスラリーとした。次に分碎機、アイメックス (株) 製ウルトラビスコミル (UVM－2) に平均粒径 0.5 mm のジルコニアビーズを 1700 ml 充填し、スラリーを通して周速約 10 m/sec、吐出量 0.5 リットル/min で 8 時間粉碎した。これをイオン交換水で、20 質量 % に希釈し、E－2 の微結晶固体分散物を得た。平均粒子サイズは、0.15 μm であった。

## 【0 1 4 5】

得られた試料 101 の一部をストリップスに裁断し、本文に記載の方法で下記の現像処理 A の工程を経てセンシトメトリーを行い赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心波長を求めた結果、それぞれ 619 nm、548 nm、443 nm であった。また、第 3 層：短波緑感性インターイメー

効果付与層と第 4 層：赤感性インターイメー

効果付与層については、それぞれ単一層塗布し、その銀現像濃度から分光感度分布の重心波長を求めた結果、短波緑感性インターイメー

効果付与層は 522 nm、赤感性インターイメー

効果付与層は 652 nm であった。銀現像処理は、下記現像処理 A の第一水洗後、途中の工程を飛ばして定着以降の処理工程を行う現像処理である。

40

## 【0 1 4 6】

(現像処理 A)

評価にあたっては、試料 101 の未露光のものと完全に爆光したものを 1 : 1 の比率で

50

、補充量がタンク容量の4倍になるまでランニング処理した後に使用した。

| 処理工程  | 時間 | 温度  | タンク容量  | 補充量                       |
|-------|----|-----|--------|---------------------------|
| 第一現像  | 6分 | 38℃ | 12リットル | 2200ミリリットル/m <sup>2</sup> |
| 第一水洗  | 2分 | 38℃ | 4リットル  | 7500ミリリットル/m <sup>2</sup> |
| 反転    | 2分 | 38℃ | 4リットル  | 1100ミリリットル/m <sup>2</sup> |
| 発色現像  | 6分 | 38℃ | 12リットル | 2200ミリリットル/m <sup>2</sup> |
| 前漂白   | 2分 | 38℃ | 4リットル  | 1100ミリリットル/m <sup>2</sup> |
| 漂白    | 6分 | 38℃ | 12リットル | 220ミリリットル/m <sup>2</sup>  |
| 定着    | 4分 | 38℃ | 8リットル  | 1100ミリリットル/m <sup>2</sup> |
| 第二水洗  | 4分 | 40℃ | 8リットル  | 7500ミリリットル/m <sup>2</sup> |
| 最終リンス | 1分 | 25℃ | 2リットル  | 1100ミリリットル/m <sup>2</sup> |

10

#### 【0147】

各処理液の組成は以下の通りであった。

| 〔第一現像液〕                          | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕  |
|----------------------------------|--------|--------|
| ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩 | 1.5g   | 1.5g   |
| ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩            | 2.0g   | 2.0g   |
| 亜硫酸ナトリウム                         | 30g    | 30g    |
| ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム              | 20g    | 20g    |
| 炭酸カリウム                           | 15g    | 20g    |
| 重炭酸カリウム                          | 12g    | 15g    |
| 1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン | 1.5g   | 2.0g   |
| 臭化カリウム                           | 2.5g   | 1.4g   |
| チオシアン酸カリウム                       | 1.2g   | 1.2g   |
| ヨウ化カリウム                          | 2.0mg  | —      |
| ジエチレングリコール                       | 13g    | 15g    |
| 水を加えて                            | 1000ml | 1000ml |
| pH                               | 9.65   | 9.65   |

20

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

30

#### 【0148】

| 〔反転液〕                            | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕   |
|----------------------------------|--------|---------|
| ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩 | 3.0g   | タンク液に同じ |
| 塩化第一スズ・2水塩                       | 1.0g   | タンク液に同じ |
| 水酸化ナトリウム                         | 8g     | タンク液に同じ |
| 氷酢酸                              | 15mL   | タンク液に同じ |
| 水を加えて                            | 1000mL | タンク液に同じ |
| pH                               | 6.00   | タンク液に同じ |

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

40

#### 【0149】

| 〔発色現像液〕                          | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|----------------------------------|--------|-------|
| ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩 | 2.0g   | 2.0g  |
| 亜硫酸ナトリウム                         | 7.0g   | 7.0g  |
| リン酸3ナトリウム・12水塩                   | 25g    | 25g   |
| 臭化カリウム                           | 1.0g   | —     |
| ヨウ化カリウム                          | 50mg   | —     |
| 水酸化ナトリウム                         | 10.0g  | 10.0g |
| シトラジン酸                           | 0.5g   | 0.5g  |

50

|                                                     |         |         |
|-----------------------------------------------------|---------|---------|
| N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩 | 9.0 g   | 9.0 g   |
| 3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール                                | 0.6 g   | 0.7 g   |
| 水を加えて                                               | 1000 mL | 1000 mL |
| pH                                                  | 11.85   | 12.00   |

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

#### 【0150】

| 〔前漂白〕                   | 〔タンク液〕  | 〔補充液〕   |    |
|-------------------------|---------|---------|----|
| エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩 | 8.0 g   | 8.0 g   | 10 |
| 亜硫酸ナトリウム                | 6.0 g   | 8.0 g   |    |
| 1-チオグリセロール              | 0.4 g   | 0.4 g   |    |
| ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物    | 25 g    | 25 g    |    |
| 水を加えて                   | 1000 mL | 1000 mL |    |
| pH                      | 6.30    | 6.10    |    |

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

#### 【0151】

| 〔漂白液〕                          | 〔タンク液〕  | 〔補充液〕   |    |
|--------------------------------|---------|---------|----|
| エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩        | 2.0 g   | 4.0 g   | 20 |
| エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム・2水塩 | 120 g   | 240 g   |    |
| 臭化カリウム                         | 100 g   | 200 g   |    |
| 硝酸アンモニウム                       | 10 g    | 20 g    |    |
| 水を加えて                          | 1000 mL | 1000 mL |    |
| pH                             | 5.70    | 5.50    |    |

pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

#### 【0152】

| 〔定着液〕      | 〔タンク液〕  | 〔補充液〕   |    |
|------------|---------|---------|----|
| チオ硫酸アンモニウム | 80 g    | タンク液に同じ | 30 |
| 亜硫酸ナトリウム   | 5.0 g   | タンク液に同じ |    |
| 重亜硫酸ナトリウム  | 5.0 g   | タンク液に同じ |    |
| 水を加えて      | 1000 mL | タンク液に同じ |    |
| pH         | 6.60    |         |    |

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

#### 【0153】

| 〔安定液〕                                        | 〔タンク液〕  | 〔補充液〕   |    |
|----------------------------------------------|---------|---------|----|
| 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル | 0.02 g  | 0.03 g  | 40 |
| ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル(平均重合度10)           | 0.3 g   | 0.3 g   |    |
| ポリマレイン酸(平均分子量2,000)                          | 0.1 g   | 0.15 g  |    |
| 水を加えて                                        | 1000 mL | 1000 mL |    |
| pH                                           | 7.0     | 7.0     |    |

#### 【0154】

(2) 試料102(比較例): 試料101のハロゲン化銀乳剤を本発明のハロゲン化銀乳剤に変更した試料

本発明のハロゲン化銀乳剤の調製(乳剤C')

##### (1) ホスト粒子形成工程

臭化カリウム1gと平均分子量1~2万の低分子量ゼラチン3gを含む水溶液1000ミリリットル(以下、「mL」とも表記する。)を40℃に保ち攪拌した。硝酸銀3gを含む水溶液40mLと臭化カリウム2.2gを含む水溶液40mLとを1分30秒間にわ

たりダブルジェット法で添加した。その後50℃に昇温し、コハク化ゼラチン22gを添加し、またホールトラップゾーンを導入するために二酸化チオ尿素を宿主粒子銀量1モルに対し $2.0 \times 10^{-5}$ モル添加した。硝酸銀133gを含む水溶液800mLと、臭化カリウム99.7gおよびヨウ化カリウム5.4gを含む水溶液900mLをダブルジェット法で流量加速しながら40分間にわたって添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。

#### 【0155】

##### (2) エピタキシャル沈着工程

上記の宿主粒子形成工程に引き続いて下記の工程操作を行い、エピタキシャル沈着を実施した。40℃に降温し、硝酸銀水溶液を添加することにより銀電位を+50mVに調製した。カルシウム濃度が2Mの硝酸カルシウム水溶液を100mL添加した後、分光増感色素S-2とS-8とS-13を86:7:7のモル比で飽和被覆量の98%の比率で添加した。

次にKSCNを宿主粒子の銀量1モルに対して $2.0 \times 10^{-3}$ モル添加し、引き続いて硝酸銀7gを含む水溶液100mLと、臭化カリウム4.9gと $K_2[IrCl_6]$ 0.5mgを含む水溶液100mLとをダブルジェット法で20分間にわたって定流量で添加し、エピタキシャル沈着を行った。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+100mVに保った。エピタキシャル沈着に用いた銀量は宿主粒子に対して4.4%の量であった。

#### 【0156】

##### (3) 脱塩・分散工程

35℃にて公知のプロキュレーション法により脱塩し、ゼラチンを加え、カルシウム濃度が2Mの硝酸カルシウム水溶液を6cc添加し、50℃でpH5.9、pAg7.3に調整した。

#### 【0157】

##### (4) 化学増感工程

乳剤を50℃に保ち、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN,N-ジメチルセレノ尿素を添加し最適に化学増感を施した後、化合物F-6を粒子全体の銀量1モルに対し $3.0 \times 10^{-4}$ モル添加し、化学増感工程を終了した。

#### 【0158】

このようにして得られた乳剤C'は平均円相当径0.32μm、円相当径の変動係数17%、平均厚み0.045μm、平均アスペクト比16の(111)面を主平面とする平均沃化銀含率3.8モル% (平均臭化銀含率96.2モル%)の沃臭化銀平板粒子を宿主粒子とし、該宿主平板粒子の主として頂点に突起部が形成されたハロゲン化銀粒子が全投影面積の88%を占めた。該突起部の平均ハロゲン組成は沃化銀含率:臭化銀含率:塩化銀含率=1.5:98.5:0(モル%)であった。

また乳剤C'を本文中の表面感度/全現像感度の定義に基づいてそれぞれの感度を求めたところ、表面感度よりも全現像感度の方が高くなった。乳剤C'は乳剤Cと同等の平均球相当を有している。

#### 【0159】

乳剤C'をもとに、周知の方法で乳剤のサイズと沃化銀含量を変更し乳剤A、B、D、E、Fとほぼ同等の球相当径を有する赤感色性乳剤A'、B'、D'、E'、F'を調製した。

さらに、乳剤A'~F'をもとに、増感色素S-4、S-5、S-6、S-9とし、平均球相当径と沃化銀含量が乳剤G、H、I、J、Kと同等となるように調節した本発明の緑感色性乳剤G'、H'、I'、J'、K'を調製した。同様に、試料101の青感色性乳剤L、M、N、O、P、Qと同等の球相当径を有する本発明の青感色性乳剤L'、M'、N'、O'、P'、Q'を調製した。

#### 【0160】

【表 5】

表5. ハロゲン化銀乳剤の構成②

| 試験102に用いた沃臭化銀乳剤 |                                  |                                  |             |                     |                    |                    |                      |                   |        |   |   |   |   |   |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|-------------------|--------|---|---|---|---|---|
| 乳剤              | 特徴                               | ホスト粒子                            |             |                     |                    | 突起部                |                      | ハロゲン化銀<br>粒子の組成構造 | その他の特徴 |   |   |   |   |   |
|                 |                                  | 球相当<br>平均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 変動係数<br>(%) | 平均Ag含<br>率<br>(モル%) | 臭化銀<br>含率<br>(モル%) | 臭化銀<br>含率<br>(モル%) | 銀量<br>(対ホスト粒<br>子銀量) |                   | ①      | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ |
|                 |                                  |                                  |             |                     |                    |                    |                      |                   |        |   |   |   |   |   |
| A'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 10 | 0.18                             | 20          | 3.5                 | 96.5               | 98.5               | 5.8%                 | 3重構造              | ○      | ○ | ○ | — | — | ○ |
| B'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 10 | 0.20                             | 19          | 2.5                 | 97.5               | 98.5               | 5.0%                 | 3重構造              | —      | — | — | — | — | ○ |
| C'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 16 | 0.32                             | 17          | 3.8                 | 96.2               | 98.5               | 4.4%                 | 3重構造              | —      | ○ | — | — | — | ○ |
| D'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 15 | 0.32                             | 18          | 4.8                 | 95.2               | 98.5               | 4.0%                 | 3重構造              | —      | ○ | — | — | — | ○ |
| E'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 21 | 0.48                             | 13          | 2.0                 | 98.0               | 98.5               | 3.2%                 | 3重構造              | —      | ○ | — | — | — | ○ |
| F'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 29 | 0.65                             | 12          | 1.6                 | 98.4               | 98.5               | 3.0%                 | 3重構造              | —      | ○ | — | — | — | ○ |
| G'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 7  | 0.14                             | 21          | 3.5                 | 96.5               | 98.5               | 6.0%                 | 3重構造              | ○      | — | ○ | — | — | ○ |
| H'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 13 | 0.22                             | 15          | 1.9                 | 98.1               | 98.5               | 5.0%                 | 3重構造              | —      | ○ | — | — | — | ○ |
| I'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 18 | 0.35                             | 14          | 3.5                 | 96.5               | 98.5               | 4.4%                 | 3重構造              | ○      | ○ | — | — | — | ○ |
| J'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 19 | 0.40                             | 13          | 2.0                 | 98.0               | 98.5               | 3.5%                 | 3重構造              | —      | ○ | — | — | — | ○ |
| K'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 30 | 0.65                             | 12          | 1.7                 | 98.3               | 98.5               | 3.0%                 | 3重構造              | ○      | ○ | — | — | — | ○ |
| L'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 12 | 0.30                             | 19          | 7.5                 | 92.5               | 98.5               | 4.0%                 | 3重構造              | —      | — | ○ | — | — | ○ |
| M'              | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子平均アスペクト比 12 | 0.30                             | 19          | 7.5                 | 92.5               | 98.5               | 4.0%                 | 3重構造              | —      | ○ | ○ | — | — | ○ |

10

20

30

40

【表 6】

表6. 表5の続き

|    |                                   |      |    |     |      |      |      |      |   |   |   |   |   |
|----|-----------------------------------|------|----|-----|------|------|------|------|---|---|---|---|---|
| N' | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子 平均アスペクト比 19 | 0.35 | 14 | 2.1 | 97.9 | 98.5 | 4.4% | 3重構造 | ○ | — | — | — | ○ |
| O' | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子 平均アスペクト比 20 | 0.45 | 12 | 2.5 | 97.5 | 98.5 | 3.5% | 3重構造 | — | — | — | — | ○ |
| P' | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子 平均アスペクト比 28 | 0.70 | 11 | 2.8 | 97.2 | 98.5 | 2.8% | 3重構造 | ○ | — | — | — | ○ |
| Q' | 突起部を有する(111)平板状<br>粒子 平均アスペクト比 30 | 0.85 | 8  | 1.0 | 99.0 | 98.5 | 2.2% | 3重構造 | ○ | — | — | — | ○ |

【0 1 6 2】

10

20

30

40

【表 7】

| 乳剤    | 添加した増感色素 | 増感色素添加時期    |
|-------|----------|-------------|
| A'    | S-2      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-8      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-13     | エピタキシャル沈着直前 |
| B'    | S-2      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-8      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-13     | エピタキシャル沈着直前 |
| C'    | S-2      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-8      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-13     | エピタキシャル沈着直前 |
| D'    | S-2      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-8      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-13     | エピタキシャル沈着直前 |
| E'    | S-1      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-2      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-3      | エピタキシャル沈着直前 |
| F'    | S-2      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-8      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-13     | エピタキシャル沈着直前 |
| G'    | S-4      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-12     | エピタキシャル沈着直前 |
| H'    | S-4      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-12     | エピタキシャル沈着直前 |
| I'    | S-4      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-12     | エピタキシャル沈着直前 |
| J'    | S-4      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-12     | エピタキシャル沈着直前 |
| K'    | S-4      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-12     | エピタキシャル沈着直前 |
| L'、M' | S-7      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-11     | エピタキシャル沈着直前 |
| N'    | S-7      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-11     | エピタキシャル沈着直前 |
| O'    | S-7      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-11     | エピタキシャル沈着直前 |
| P'    | S-7      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-11     | エピタキシャル沈着直前 |
| Q'    | S-6      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-7      | エピタキシャル沈着直前 |
|       | S-11     | エピタキシャル沈着直前 |

10

20

30

40

## 【0163】

試料101の赤感色性乳剤A～Fを本発明の赤感色性乳剤A'～F'に、緑感色性乳剤G～Kを本発明の緑感色性乳剤G'～K'に、青感色性乳剤L～Qを本発明の青感色性乳剤L'～Q'に変更し試料102を作製した。

試料102の分光増感色素の塗布量は試料101に対して、単位面積あたりモル数で2.8倍になった。

50

## 【0164】

試料103（本発明）：試料102に対して本発明のインターイメージ付与層を設置した試料

まず、試料102の第2層：中間層と第3層：低感度赤感性乳剤層の間に以下の層を挿入した。

第I-1層：短波緑感性インターイメージ付与層

|                      |    |        |    |
|----------------------|----|--------|----|
| 乳剤R                  | 銀量 | 0.03g  |    |
| 乳剤S                  | 銀量 | 0.05g  |    |
| 乳剤T                  | 銀量 | 0.24g  |    |
| 微粒子沃化銀（平均球相当径0.05μm） |    |        | 10 |
|                      | 銀量 | 0.005g |    |
| ゼラチン                 |    | 0.5g   |    |
| 化合物Cpd-M             |    | 0.030g |    |
| 高沸点有機溶媒Oil-6         |    | 0.030g |    |
| 高沸点有機溶媒Oil-7         |    | 5.0mg  |    |
| 染料D-7                |    | 4.0mg  |    |

## 【0165】

第I-2層：赤感性インターイメージ効果付与層

|              |    |        |    |
|--------------|----|--------|----|
| 乳剤U          | 銀量 | 0.14g  |    |
| ゼラチン         |    | 0.25g  | 20 |
| 化合物Cpd-M     |    | 0.010g |    |
| 高沸点有機溶媒Oil-6 |    | 0.010g |    |
| 高沸点有機溶媒Oil-7 |    | 1.7mg  |    |

## 【0166】

第I-3中間層

|              |  |        |    |
|--------------|--|--------|----|
| ゼラチン         |  | 1.50g  |    |
| 化合物Cpd-M     |  | 0.10g  |    |
| 化合物Cpd-F     |  | 0.030g |    |
| 化合物Cpd-D     |  | 0.010g |    |
| 化合物Cpd-K     |  | 3.0mg  | 30 |
| 紫外線吸収剤U-6    |  | 0.010g |    |
| 高沸点有機溶媒Oil-6 |  | 0.10g  |    |
| 高沸点有機溶媒Oil-3 |  | 0.010g |    |
| 高沸点有機溶媒Oil-4 |  | 0.010g |    |

## 【0167】

使用した乳剤R～Uは、乳剤Aの作製と同様の方法により表8に示す条件で作製した。

## 【0168】

【表 8】

表8. ハロゲン化銀乳剤の構成③

| 試料 103 に用いた沃臭化銀乳剤 |                              |                            |             |                      |                    |                    |                           |                      |   |   |   |   |   |   |
|-------------------|------------------------------|----------------------------|-------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|----------------------|---|---|---|---|---|---|
| 乳 剤               | 特 徴                          | ホスト粒子                      |             |                      | 突起部                |                    | ハロゲン化銀<br>粒子のハロゲン<br>組成構造 | その他の特徴               |   |   |   |   |   |   |
|                   |                              | 球相当<br>平均粒径<br>( $\mu m$ ) | 変動係数<br>(%) | 平均AgI<br>含量<br>(モル%) | 臭化銀<br>含量<br>(モル%) | 臭化銀<br>含量<br>(モル%) |                           | 銀量<br>(対ホスト<br>粒子銀量) | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ | ⑥ |
|                   |                              |                            |             |                      |                    |                    |                           |                      |   |   |   |   |   |   |
| R                 | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比5.0 | 0.4                        | 15          | 8.0                  | 92.0               | —                  | —                         | 4重構造                 | ○ | ○ | — | — | ○ | — |
| S                 | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比4.0 | 0.7                        | 13          | 12.5                 | 87.5               | —                  | —                         | 4重構造                 | — | ○ | — | — | ○ | — |
| T                 | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比4.0 | 0.45                       | 13          | 10.5                 | 89.5               | —                  | —                         | 4重構造                 | ○ | ○ | — | — | ○ | — |
| U                 | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比3.0 | 0.5                        | 15          | 12.0                 | 88.0               | —                  | —                         | 4重構造                 | — | ○ | — | — | ○ | — |
| V                 | 単分散(111)平板状粒子<br>平均アスペクト比3.0 | 0.7                        | 12          | 12.0                 | 88.0               | —                  | —                         | 4重構造                 | — | ○ | — | — | ○ | — |

【0169】

10

20

30

40

【表 9】

表9. 乳剤の分光増感

| 乳剤 | 添加した増感色素 | 増感色素添加時期 |
|----|----------|----------|
| R  | S-15     | 後熟した後    |
|    | S-4      | 後熟した後    |
| S  | S-15     | 後熟した後    |
|    | S-4      | 後熟した後    |
|    | S-10     | 後熟する前    |
| T  | S-6      | 後熟する前    |
|    | S-10     | 後熟する前    |
| U  | S-2      | 後熟する前    |
|    | S-8      | 後熟する前    |
|    | S-13     | 後熟する前    |
| V  | S-10     | 後熟した後    |
|    | S-11     | 後熟した後    |

10

20

## 【0170】

次に、第12層：イエローフィルター層と第13層：低感度青感性乳剤層の間に以下の青感性インターイメージ効果付与層を挿入して、本発明の試料103を作成した。

## 【0171】

第11-1層：青感性インターイメージ効果付与層

|              |    |        |
|--------------|----|--------|
| 乳剤V          | 銀量 | 0.20g  |
| ゼラチン         |    | 0.40g  |
| 高沸点有機溶媒Oil-6 |    | 0.010g |
| 高沸点有機溶媒Oil-7 |    | 1.7mg  |

30

## 【0172】

使用した乳剤Vは、乳剤Aの作製と同様の方法により表8に示す条件で作製した。

## 【0173】

試料104（比較例）：試料101に対して本発明のインターイメージ付与層を設置した試料

試料101に対して、試料103と同様にして、試料103で設置したインターイメージ付与層を設置した。

## 【0174】

（試料の評価）

前述の試料101～104をストリップスに裁断して以下の方法でセンシトメトリーをおこなった。

40

（感度の評価）

上記のストリップスをISO TC 42 (WG3) IOW 32に記載の方法に準拠し、現像処理Aを施して感度を測定した。

## 【0175】

（粒状性の評価）

上記のサンプルを、視覚濃度が1.0になるように均一露光したサンプルを現像処理Aを施したものを、アパーチャー径48μmのマイクロ濃度計で拡散透過濃度を測定し、RMS粒状性を測定した。

（色彩度の評価）

試料101～104のサンプルを幅60mmに裁断して、ブローニーサイズに加工して

50

、カメラに装填し、マクベス色表（６段階のグレーを含む２４色）を撮影した。撮影時の色温度は５３００Ｋに設定した。

#### 【０１７６】

各試料間で感度と若干のカラーバランスに差があったため、あらかじめ、テスト撮影を行って、マクベス色票Ｎｏ２２のグレーパッチがフィルム上で視覚濃度０．８５±０．０５になる露光量と、各サンプルのグレーチャートが同じグレーに見えるようなカラー補正量を求めてから撮影をおこなった。撮影は、絞りを１／３づつ変えて７コマ撮影し、Ｎｏ２２のグレーチャート部分の濃度が０．８５に最も近いコマを選び、これを評価画像とした。すべての試料で、この部分の濃度は０．８５±０．０３以内であった。この評価画像のマクベスチャート２４色部分の分光透過率をそれぞれ測定して、 $i$  番目のＣＩＥＬＡＢ 10  
、色空間上の彩度 $C^*i$ （ $i = 1 \sim 24$ ）を求めた。つぎに以下の式で各々の試料の平均彩度 $C^*ave$ を求め、試料１０１の $C^*ave$ を１００として、相対値で示した。

#### 【０１７７】

（残色の評価）

試料２０１から２０９を２セット用意し、１セットは白色光で各サンプルの最低濃度が出るような露光を施し、下記現像処理－Ａにおいて第２水洗の温度を２０℃にした以外は同様にした現像処理－Ｂを施した。

もう１セットは、同様に最低濃度が出る条件で露光したのち、現像処理－Ａにおいて第２水洗を４０℃で２０分に延長した現像処理－Ｃを施した。

その後両者の濃度（５５０ｎｍ）を測定し、差を特性値とした。値が大きいほど現像処理－Ｂにおける増感色素の残留が多く好ましくない。 20

#### 【０１７８】

得られた結果を表１０に示す。

#### 【０１７９】

#### 【表１０】

表10. 試料101～103の評価のまとめ

| 試料番号 | 感度  | RMS粒状性 | 彩度  | 備考  |
|------|-----|--------|-----|-----|
| 101  | 104 | 0.093  | 100 | 比較例 |
| 102  | 390 | 0.090  | 80  | 比較例 |
| 103  | 385 | 0.089  | 122 | 本発明 |
| 104  | 100 | 0.093  | 106 | 比較例 |

30

#### 【０１８０】

試料１０１に対して本発明の乳剤に変更した試料１０２は感度が大幅に上がり、粒状性も好ましい方向であるが、彩度の低下を招いていた。一方、試料１０１と１０４の比較から、従来の乳剤に対しインターイメージ付与層を設置しても彩度の大幅な向上は期待できなかった。これに対し、本発明の乳剤と本発明のインターイメージ付与層を設置した試料１０３は、本発明の目的とする画質と色再現性を好ましく発現していることは明らかである。 40

#### 【実施例２】

#### 【０１８１】

実施例１の試料１０１、１０２、１０３の第４層、第９層、第１３層のＣｐｄ－Ｍを表１１のように等モルの本発明にかかる一般式（Ｉ）で表される化合物に変更し、試料２０１～２０９を作製した。ここで、インターイメージ効果付与層の設置は、実施例１の試料１０３と同様の方法で行った。

#### 【０１８２】

結果をまとめて表１１に示した。

#### 【０１８３】

50

【表 1 1】

表11. 試料201～209の試料の構成と評価結果

| 試料  | 乳剤A～Qの変更    | インターイメージ効果<br>付与層の設置 | 色濁り防止剤の変更<br>第4、9、13層 | 彩度  | 残色   | 備考  |
|-----|-------------|----------------------|-----------------------|-----|------|-----|
| 201 | 本文中記載の通りである | 無し                   | Cpd-M                 | 100 | 0.06 | 比較例 |
| 202 | 102と同じ      | 無し                   | Cpd-M                 | 80  | 0.13 | 比較例 |
| 203 | 102と同じ      | 無し                   | I-2                   | 85  | 0.07 | 本発明 |
| 204 | 本文中記載の通りである | 有り                   | Cpd-M                 | 106 | 0.16 | 比較例 |
| 205 | 102と同じ      | 有り                   | I-2                   | 125 | 0.09 | 本発明 |
| 206 | 102と同じ      | 有り                   | I-3                   | 120 | 0.09 | 本発明 |
| 207 | 102と同じ      | 有り                   | I-11                  | 121 | 0.09 | 本発明 |
| 208 | 102と同じ      | 有り                   | I-16                  | 120 | 0.08 | 本発明 |
| 209 | 102と同じ      | 有り                   | Cpd-Mの80%をI-2で置き換えた。  | 122 | 0.10 | 本発明 |

10

20

30

40

## 【0184】

試料201に対し本発明の乳剤を使用した試料202は残色が悪化した。この試料202の第4層、第9層、第13層の化合物Cpd-Mを本発明の化合物に変更した試料203は、残色が低下し好ましい結果を示していることは明らかである。また、従来の乳剤を使用し、本発明のインターイメージ効果付与層を設置した試料204は、彩度の大幅な向

50

上が望めず、さらに残色が悪化した。この試料に対し本発明の乳剤を使用して前記操作と同じく第4層、第9層、第13層の化合物Cpd-Mを本発明の化合物に変更した試料205～208は、残色の良化度が大きく本発明の効果を好ましく示している。また、本発明の効果を損なわない程度に本発明外の色濁り防止剤を混合した試料209においても好ましい結果が得られている。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 C 7/00 5 3 0

(72)発明者 前野 裕

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 新居 一巳

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H016 AA00 BB01 BB02 BC02

2H023 BA04 BA05 CD15