

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年1月29日 (29.01.2004)

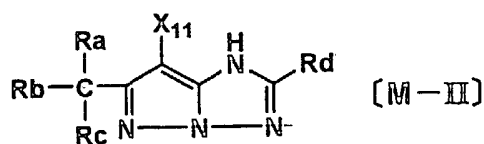
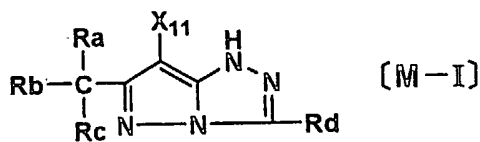
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/010219 A1

- (51) 国際特許分類: G03C 7/38, 1/79, 1/47, 1/74, 7/36 堀ノ内28 コニカ株式会社内 Kanagawa (JP). 西村 基 (NISHIMURA,Motoi) [JP/JP]; 〒250-0853 神奈川県 小田原市 堀ノ内28 コニカ株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/007313
- (22) 国際出願日: 2002年7月18日 (18.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都 新宿区 西新宿1丁目26番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西嶋 豊喜 (NISHIJIMA,Toyoki) [JP/JP]; 〒250-0853 神奈川県 小田原市
- (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC MATERIAL AND METHOD FOR IMAGE FORMATION

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀写真感光材料及び画像形成方法



(57) Abstract: The invention provides a silver halide photographic sensitive material which is excellent in light resistance and color reproduction and little suffers from surface defects and a method for forming images with the same. The material comprises a support for photographic paper which is made of a base paper whose surfaces are coated with a water-resistant resin and at least one silver halide emulsion layer formed on the support and is characterized in that the coating weight of the water-resistant resin on the silver halide emulsion layer side is 54 g/m² or above and that the silver halide emulsion layer contains a compound represented by the general formula [M-I] or [M-II].

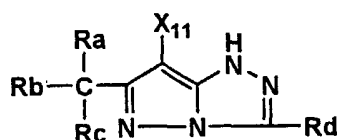
WO 2004/010219 A1



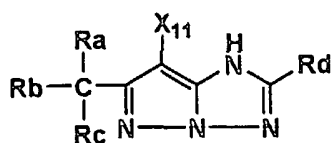
(57) 要約:

本発明は、耐光性及び色再現性に優れ、かつ表面欠陥の少ないハロゲン化銀写真感光材料及びそれを用いた画像形成方法を提供する。本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、紙基体の両面に耐水性樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体上に、少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤含有層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀乳剤含有層を有する面側の該耐水性樹脂被覆量が 5.4 g/m^2 以上であり、かつ該ハロゲン化銀乳剤含有層が、下記一般式〔M-I〕または一般式〔M-II〕で表される化合物を含有することを特徴とする。

一般式〔M-I〕



一般式〔M-II〕



明細書

ハロゲン化銀写真感光材料及び画像形成方法

5 技術分野

本発明は、耐光性、色再現性に優れ、かつ表面欠陥が低減したハロゲン化銀写真感光材料及びその画像形成方法に関する。

背景技術

- 10 ハロゲン化銀感光材料は、階調性に優れていること、高感度であることなどの理由により、広く用いられている。ハロゲン化銀写真感光材料が、露光、現像処理して画像形成される際には、露光方法としてネガフィルム画像を介してアナログ露光されることが多いが、最近では、レーザー走査露光等を用いたデジタル走査露光されるケースも増えてきている。
- 15 ハロゲン化銀写真感光材料に望まれる主要性能の一つとして、色再現性が挙げられる。画像の再現に使用される三原色のうち、特に、視感度の高いマゼンタ画像の特性は、色再現性に与える影響が大きい。マゼンタ画像の色再現性改良のため、ピラゾロトリアゾール系マゼンタカップラー等が使用されてきた。しかしながら、上記マゼンタカップラーも含め、色再現性のよい色素の
- 20 多くは、耐光性が劣ることが多いため、マゼンタ画像の耐光性改良が望まれていた。マゼンタカップラーの構造を工夫することにより、ある程度の耐光性の改良を行うことができたが更に改良する必要がある。フェノール系退色防止剤等の添加により改良することもできたが、これにも限界があり、また

多量に添加すると、表面欠陥が生じやすいという問題もあった。

従って、本発明の第一の目的は、マゼンタ画像の耐光性に優れたハロゲン化銀写真感光材料及び画像形成方法を提供することにある。

本発明の第二の目的は、マゼンタ画像の耐光性が良好で、かつ表面欠陥の
5 少ないハロゲン化銀写真感光材料及び画像形成方法を提供することにある。

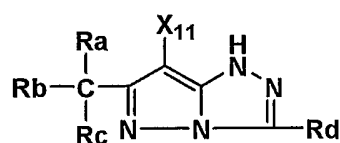
発明の開示

本発明の上記目的は、下記の各々の構成により達成される。

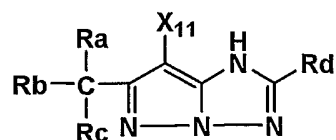
(1) 紙基体の両面に耐水性樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体上に、
10 少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤含有層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀乳剤含有層を有する面側の該耐水性樹脂の被覆量が5.4 g/m²以上であり、かつ該ハロゲン化銀乳剤含有層が、下記一般式
[M-I] または一般式 [M-II] で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

15

一般式 [M-I]



一般式 [M-II]



[式中、R a、R b、R c、R dは各々、水素原子又は置換基を表すが、R

a、R_b、R_cのうち二つが互いに結合して環を形成してもよい。X₁₁は発色現像主薬の酸化体との反応で離脱する基又は原子を表す。]

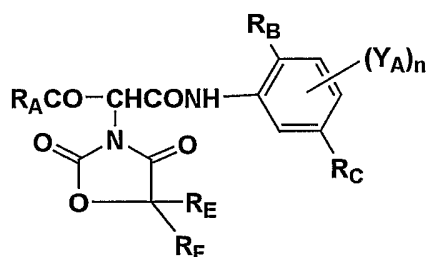
(2) ゼラチン総含有量が6.2 g/m²以下であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

5 (3) ハロゲン化銀の総含有量が、銀量に換算して0.60 g/m²以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(4) 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

10

一般式(1)



[式中、R_Aはアルキル基を表し、R_Bはハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、R_Cは、-COOR_{D1}、-COOR_{D2}COOR_{D1}、-NHCOOR_{D2}

15 SO₂R_{D1}、-N(R_{D3})SO₂R_{D1}又は-SO₂N(R_{D3})R_{D1}を表す。

R_{D1}は、一価の有機基を表し、R_{D2}は、アルキレン基を表し、R_{D3}は、アルキル基、アラルキル基又は水素原子を表す。Y_Aは一価の有機基を表し、nは0又は1を表し、R_E及びR_Fは各々水素原子又はアルキル基を表す。]

(5) (1)～(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料

を、ビーム光走査露光したのち、画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明の詳細について説明する。

本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討を進めた結果、紙基体の両面に耐水性樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体のうち、画像形成面側の耐水性樹脂被覆量が 54 g/m^2 以上であり、かつ特定のマゼンタカップラーを使用することにより、耐光性が改良され、かつ表面欠陥の少ないハロゲン化銀

10 写真感光材料を得ることができることを見出し、本発明に至った。

以下、本発明の詳細について説明する。

プリント用のハロゲン化銀写真感光材料であるカラー印画紙に使用される支持体は、紙基体の両面に耐水性樹脂被覆層を設けてなり、原紙表面に被覆する耐水性樹脂は、 $240 \sim 340^\circ\text{C}$ で熔融押出することのできる樹脂の中から適宜選択して用いられる。このような樹脂としては、例えば、ポリプロピレン (PP)、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) 等のポリオレフィン系樹脂が単独又は混合して、若しくは積層して用いられる。

本発明においては、支持体の紙基体に対し、ハロゲン化銀乳剤層が塗設される面側に被覆される耐水性樹脂の量が 54 g/m^2 以上であることが特徴のひとつであり、好ましくは 60 g/m^2 以上である。耐水性樹脂層中には油溶性の蛍光増白剤を使用することが好ましい。

次に、本発明に係る前記一般式 [M-I] 及び一般式 [M-II] で表され

る化合物について説明する。

前記一般式〔M-I〕及び〔M-II〕において、R a、R b、R c、R dは各々、水素原子又は置換基を表し、R a、R b、R cの内、二つが結合して環を形成してもよい。

- 5 R a、R b、R cが表す置換基としては、特に制限はないが、代表的にはアルキル、アリアル、シクロアルキル、複素環、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド等の各基が挙げられ、好ましくはアルキル基である。

- 前記一般式〔M-I〕及び〔M-II〕において、R a、R b、R cのうち
10 二つ以上が、水素原子ではないことが好ましく、より好ましくは、R a、R b、R cのいずれもが水素原子ではないことである。

- R dの表す置換基としては、特に制限はないが、代表的にはアルキル、アリアル、シクロアルキル、複素環、ハロゲン、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルコキシ、アリアルオキシ、複素環オキシ、アルキルチオ、
15 アリアルチオ、スルホニル、ウレイド、カルバモイル、スルファモイル等の各基が挙げられる。

この内、R a、R b、R cが共に水素原子ではない置換基であることが好ましく、この場合、一般式〔M-I〕で表されるものが更に好ましい。

- X₁₁は現像主薬の酸化体との反応で離脱しうる基又は原子を表し、水素原子、
20 子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基等が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子であり、更に好ましくは塩素原子である。

本発明に係る前記一般式〔M-I〕及び〔M-II〕で表される化合物の具

体例としては、特開平 1 1 - 7 2 8 6 4 号公報明細書の段落番号 (0 1 4 8) ~ 同 (0 1 5 4) に記載の例示化合物 MCP - 1 ~ MCP - 3 2 が挙げられる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料では、含有されるゼラチン総量が 6 . 2 g / m² 以下であることが好ましいが、より好ましくは 5 . 7 g / m² 以下である。

また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料では、含有されるハロゲン化銀の総量が、銀量に換算して 0 . 6 0 g / m² 以下が好ましいが、より好ましくは、0 . 4 8 g / m² 以下である。

10 次に、本発明に係る一般式 (1) で表されるイエローカプラーについて説明する。

前記一般式 (1) において、R_A で表されるアルキル基としては、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、i - プロピル基、t - ブチル基、ドデシル基、1 - ヘキシルノニル基、シクロプロピル基、シ
15 クロヘキシル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

これらアルキル基は更に置換されていてもよく、その置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子等)、アリール基 (例えば、フェニル基、p - t - オクチルフェニル基等)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基等)、アリールオキシ基 (例えば、2, 4 - ジ - t - ペンチルフェノキシ基等)、
20 スルホニル基 (例えば、メタンスルホニル基等)、アシル基 (例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、スルホニルアミノ基 (例えば、ドデカンスルホニルアミノ基等)、ヒドロキシ基等が挙げられる。

R_A としては、分岐アルキル基が好ましく、t - ブチル基が特に好ましい。

R_B で表されるアルコキシ基としては、直鎖、分岐のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-メチルエチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、ドデシルオキシ基、1-ヘキシルノニルオキシ基等を挙げることができる。中でもメトキシ基が好ましい。

- 5 R_B で表されるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子を挙げることができるが、塩素原子が好ましい。

- R_C で表される $-COOR_{D1}$ 、 $-COOR_{D2}COOR_{D1}$ 、 $-NHCO R_{D2}SO_2R_{D1}$ 、 $-N(R_{D3})SO_2R_{D1}$ 又は $-SO_2N(R_{D3})R_{D1}$ において、 R_{D1} で表される一価の有機基としては、耐拡散基としての機能が有する
- 10 基が好ましく、例えば、炭素数10以上の直鎖又は分岐のアルキル基（例えば、ドデシル基、オクタデシル基等）又はアリール基（2, 4-ジペンチルフェニル基等）等が好ましく、更に好ましくは炭素数14以上の直鎖又は分岐のアルキル基が好ましい。 R_{D2} で表されるアルキレン基としては、例えば、プロピレン基、トリメチレン基等が好ましい。 R_{D3} で表されるアルキル基と
- 15 しては、直鎖、分岐のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基等が好ましく、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基等を挙げることができる。 R_C としては、 $-COOR_{D1}$ 基が好ましい。

- R_E 及び R_F で表されるアルキル基としては、炭素数1~10の直鎖、分岐のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、
- 20 ブチル基、ヘキシル基等が挙げられ、メチル基が特に好ましい。

Y_A で表される一価の有機基としては、例えば、アルキル基（例えば、エチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ基等）、アシルオキ

シ基（例えば、メチルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アシル
アミノ基（例えば、アセトアミド基、フェニルカルボニルアミノ基等）、カル
バモイル基（例えば、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイ
5 等）、アルキルスルホニルアミノ基（例えば、エチルスルホニルアミノ基
等）、アリールスルホニルアミノ基（例えば、フェニルスルホニルアミノ基等）、
スルファモイル基（例えば、N-プロピルスルファモイル基、N-フェニル
スルファモイル基等）、イミド基（例えば、コハク酸イミド基、グルタルイミ
ド基など）等が挙げられる。

一般式（1）で表されるイエロー発色カプラーは、従来公知の方法により
10 合成することができる。また、一般式（1）で表される化合物を2種以上用
いる、あるいは本発明の効果を損ねない範囲において、一般式（1）で表さ
れるカプラーとその他のカプラーとを組み合わせ用いてもよい。

本発明においては、ハロゲン化銀写真感光材料中のイエロー発色カプラー
の塗布量は $0.50 \times 10^{-3} \sim 1.10 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 であることが好
15 ましく、特に好ましくは $0.60 \times 10^{-3} \sim 1.00 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 が
好ましい。ここでいうカプラーの塗布量とは、何れもイエロー発色カプラー
の総量を意味しており、一般式（1）で表される化合物のみの含有量ではな
い。

上記一般式（1）で表される化合物の中で、好ましい化合物は R_c がエス
20 テル連結基を有する化合物である。

一般式（1）で表される化合物の具体的な例としては、特開平10-14
2756号公報の段落番号（0047）～同（0048）に記載の化合物I
-1～I-23で示される化合物が挙げられる。

次に、本発明に係る光ビームによる走査露光について説明する。

本発明に係る光ビームによる走査露光は、光ビームによる線状露光（ラスター露光：主走査）と、この線状露光方向に対して垂直方向への感光材料の相対的な移動（副走査）の組み合わせで行われることが一般的である。例えば、円筒状のドラムの外周あるいは内周に感光材料を固定し、光ビームを照射しながらドラムを回転させることで主走査を行うと同時に、光源をドラムの回転方向に対して垂直に移動させることで副走査を行う方式（ドラム方式）や、回転させたポリゴンミラーに光ビームを照射することで反射ビームをポリゴンミラーの回転方向と水平に走査（主走査）するとともに、感光材料をポリゴンの回転方向に対して垂直に搬送することで副走査を行う方式（ポリゴン方式）等が多く用いられている。また、露光する感光材料の幅以上に光源をアレイ状に並べた露光装置を用いる場合には、主走査に相当する部分をアレイ状光源で代用したと捉えることができ、本発明の走査露光に含めて考えることができる。

15 本発明に用いることができる光源の種類としては、発光ダイオード（LED）、ガスレーザー、半導体レーザー（LD）、LDあるいはLDを励起光源として用いた固体レーザーと第2高調波変化素子（いわゆるSHG素子）との組み合わせ等、公知の光源をいずれも用いることができる。

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

味付剤や赤味付剤、塗布方法、露光方法、発色現像主薬、処理方法、現像処理装置、処理剤などは、特開平 1 1 - 3 4 7 6 1 5 号公報明細書 9 頁左 2 2 行目の段落番号 0 0 4 4 ~ 14 頁左 17 行目の段落番号 0 1 0 6 に記載の各化合物及び方法を用いることができる。

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

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

実施例 1

- 10 (試料 1 0 1 の作製)

坪量 1 8 0 g / m² の紙パルプの両面に高密度ポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。但し、ハロゲン化銀乳剤含有層を塗布する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを 1 5 質量% の含有量で分散して含む溶融ポリエチレンをラミネートし、反射支持体を作製した。この反射支持体をコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗層を設け、さらに以下に示す構成の各層を塗設して、ハロゲン化銀写真感光材料である試料 1 0 1 を作製した。硬膜剤としては、H - 1、H - 2、防腐剤としては、F - 1 を使用した。

- 15 持体をコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗層を設け、さらに以下に示す構成の各層を塗設して、ハロゲン化銀写真感光材料である試料 1 0 1 を作製した。硬膜剤としては、H - 1、H - 2、防腐剤としては、F - 1 を使用した。

[試料 1 0 1 の構成]

	第 7 層 (保護層)	g / m ²
20	ゼラチン	1. 0 0
	DBP	0. 0 0 2
	DI DP	0. 0 0 2
	二酸化珪素	0. 0 0 3

	第6層（紫外線吸収層）	
	ゼラチン	0.40
	AI-1	0.01
	紫外線吸収剤（UV-1）	0.084
5	紫外線吸収剤（UV-2）	0.027
	紫外線吸収剤（UV-3）	0.114
	ステイン防止剤（HQ-5）	0.04
	PVP	0.03
	第5層（赤感性層）	
10	ゼラチン	1.30
	赤感性塩臭化銀乳剤（Em-R）	0.21
	シアンカプラー（C-1）	0.25
	シアンカプラー（C-2）	0.08
	色素画像安定化剤（ST-1）	0.10
15	ステイン防止剤（HQ-1）	0.004
	DBP	0.10
	DOP	0.20
	第4層（紫外線吸収層）	
	ゼラチン	0.94
20	紫外線吸収剤（UV-1）	0.196
	紫外線吸収剤（UV-2）	0.063
	紫外線吸収剤（UV-3）	0.266
	AI-1	0.02

	ステイン防止剤 (H Q - 5)	0. 1 0
	第 3 層 (緑感性層)	
	ゼラチン	1. 3 0
	A I - 2	0. 0 1
5	緑感性塩臭化銀乳剤 (E m - G)	0. 1 4
	マゼンタカップラー (M - 1)	0. 2 0
	色素画像安定化剤 (S T - 3)	0. 2 0
	色素画像安定化剤 (S T - 4)	0. 1 7
	D I D P	0. 1 3
10	D B P	0. 1 3
	第 2 層 (中間層)	
	ゼラチン	1. 2 0
	A I - 3	0. 0 1
	ステイン防止剤 (H Q - 2)	0. 0 3
15	ステイン防止剤 (H Q - 3)	0. 0 3
	ステイン防止剤 (H Q - 4)	0. 0 5
	ステイン防止剤 (H Q - 5)	0. 2 3
	D I D P	0. 0 4
	D B P	0. 0 2
20	蛍光増白剤 (W - 1)	0. 1 0
	第 1 層 (青感性層)	
	ゼラチン	1. 2 0
	青感性塩臭化銀乳剤 (E m - B)	0. 2 6

	イエローカプラー (Y-1)	0.70
	色素画像安定化剤 (ST-1)	0.10
	色素画像安定化剤 (ST-2)	0.10
	ステイン防止剤 (HQ-1)	0.01
5	色素画像安定化剤 (ST-5)	0.10
	画像安定剤 A	0.15
	DNP	0.05
	DBP	0.15
	支持体：ポリエチレンラミネート紙 (微量の着色剤を含有)	
10	なお、上記の各ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して表示した。 以下に、上記試料 101 の作製に用いた各添加剤の詳細を示す。	
	DBP : ジブチルフタレート	
	DNP : ジノニルフタレート	
	DOP : ジオクチルフタレート	
15	DI DP : ジー i - デシルフタレート	
	PVP : ポリビニルピロリドン	
	H-1 : テトラキス (ビニルスルホニルメチル) メタン	
	H-2 : 2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム	
20	HQ-1 : 2, 5-ジ-tert-オクチルヒドロキノン	
	HQ-2 : 2, 5-ジ-sec-ドデシルヒドロキノン	
	HQ-3 : 2, 5-ジ-sec-テトラデシルヒドロキノン	
	HQ-4 : 2-sec-ドデシル-5-sec-テトラデシルヒドロキ	

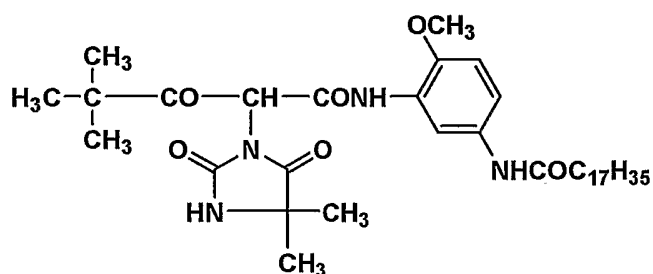
ノン

HQ-5 : 2, 5-ジ [(1, 1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル) プチル] ハイドロキノン

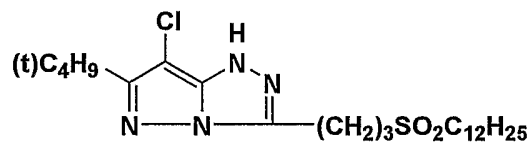
画像安定剤 A : p-tert-オクチルフェノール

5

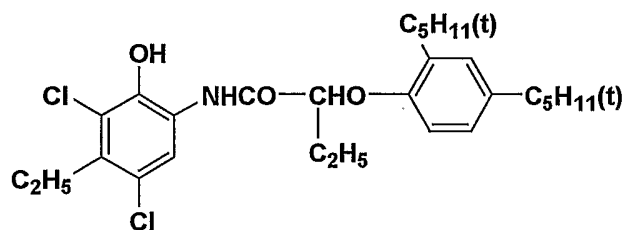
Y-1



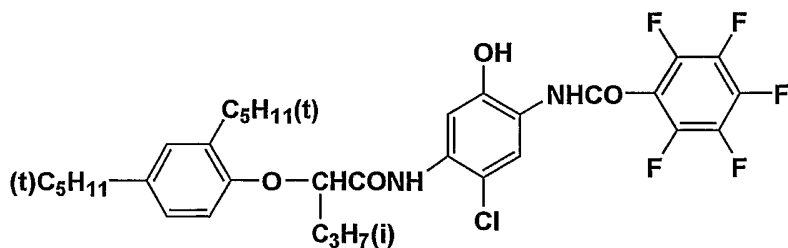
M-1



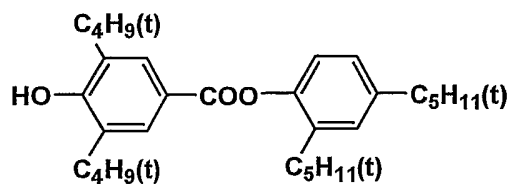
C-1



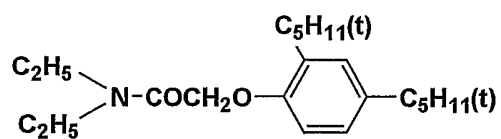
C-2



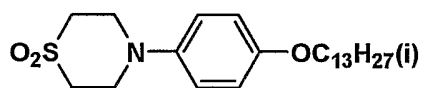
ST-1



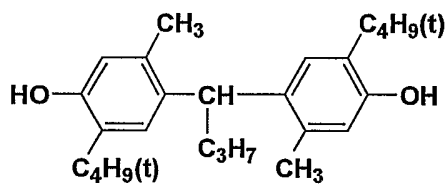
ST-2



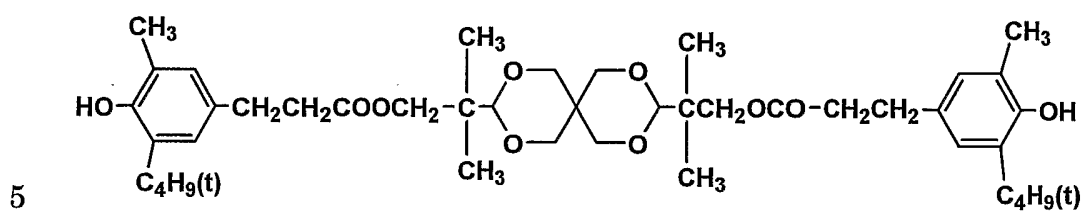
ST-3



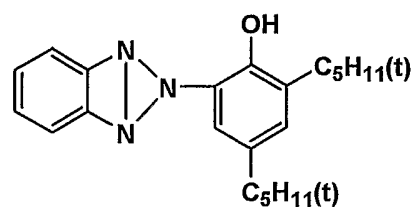
ST-4



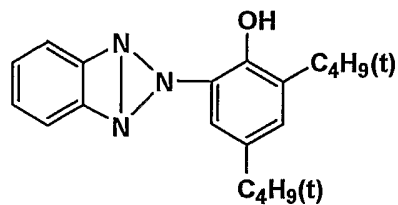
ST-5



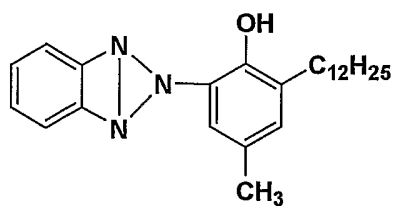
UV-1



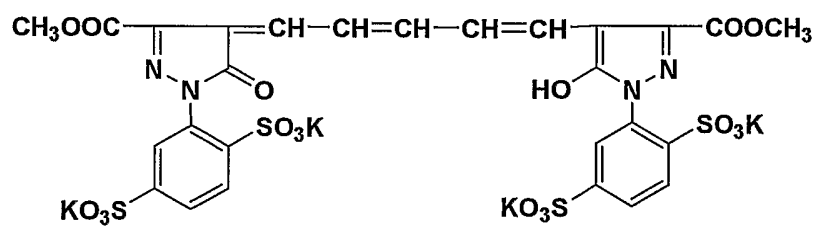
UV-2



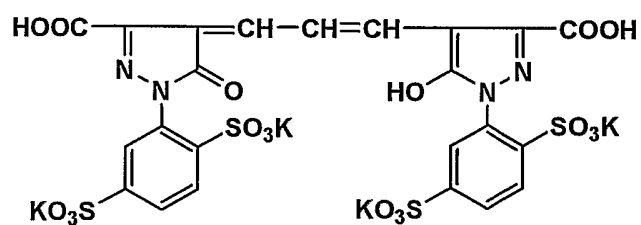
UV-3



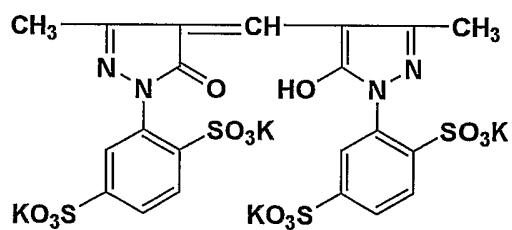
AI-1



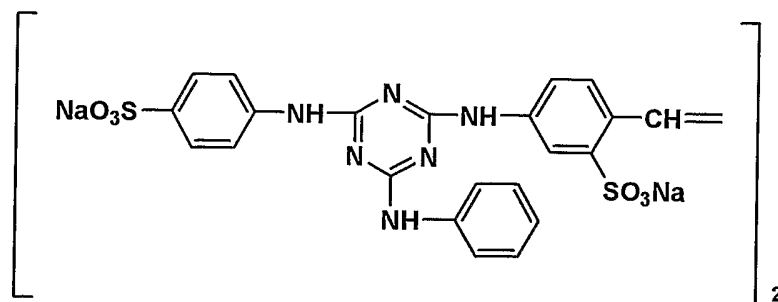
AI-2



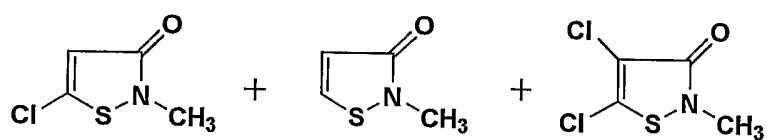
AI-3



W-1



F-1



(50%)

(46%)

(4%)

モル比

〔青感性ハロゲン化銀乳剤の調製〕

- 5 40℃に保温した2%ゼラチン水溶液1リットル中に下記(A液)及び(B液)をpAg=7.3、pH=3.0に制御しつつ30分かけて同時添加し、更に下記(C液)及び(D液)をpAg=8.0、pH=5.5に制御しつつ180分かけて同時添加した。この時、pAgの制御は特開昭59-45437号記載の方法により行い、pHの制御は硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。

(A液)

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

15 (B液)

硝酸銀	10g
-----	-----

	水を加えて	200 ml
	(C液)	
	塩化ナトリウム	102.7 g
	K_2IrCl_6	4×10^{-8} モル/モル Ag
5	$K_4Fe(CN)_6$	2×10^{-5} モル/モル Ag
	臭化カリウム	1.0 g
	水を加えて	600 ml
	(D液)	
	硝酸銀	300 g
10	水を加えて	600 ml

添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合して平均粒径 $0.71 \mu m$ 、粒径分布の変動係数 0.07 、塩化銀含有率 99.5 モル%の単分散立方体乳剤EMP-1を得た。次に(A液)と(B液)の添加時間および(C液)と(D液)の添加時間を変更した以外はEMP-1と同様に平均粒径 $0.64 \mu m$ 、粒径分布の変動係数 0.07 、塩化銀含有率 99.5 モル%の単分散立方体乳剤EMP-1Bを得た。

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

チオ硫酸ナトリウム	$0.8 \text{ mg} / \text{モル Ag X}$
塩化金酸	$0.5 \text{ mg} / \text{モル Ag X}$

	安定剤：STAB-1	3×10^{-4} モル/モルAgX
	安定剤：STAB-2	3×10^{-4} モル/モルAgX
	安定剤：STAB-3	3×10^{-4} モル/モルAgX
	増感色素：BS-1	4×10^{-4} モル/モルAgX
5	増感色素：BS-2	1×10^{-4} モル/モルAgX

[緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製]

(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして平均粒径 $0.40 \mu\text{m}$ 、変動係数 0.08 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤EMP-2を得た。次に、

- 10 (A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして、平均粒径 $0.50 \mu\text{m}$ 、変動係数 0.08 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤EMP-2Bを得た。

- 15 上記EMP-2に対し、下記化合物を用い 55°C にて最適に化学増感を行った。またEMP-2Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-2とEMP-2Bを銀量で $1:1$ の割合で混合し、緑感性ハロゲン化銀乳剤(Em-G)を得た。

	チオ硫酸ナトリウム	$1..5 \text{mg}$ /モルAgX
	塩化金酸	1.0mg /モルAgX
	安定剤：STAB-1	3×10^{-4} モル/モルAgX
20	安定剤：STAB-2	3×10^{-4} モル/モルAgX
	安定剤：STAB-3	3×10^{-4} モル/モルAgX
	増感色素：GS-1	4×10^{-4} モル/モルAgX

[赤感性ハロゲン化銀乳剤の調製]

(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして平均粒径 $0.40\mu\text{m}$ 、変動係数 0.08 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤EMP-3を得た。また平均粒径 $0.38\mu\text{m}$ 、変動係数 0.08 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤EMP-3Bを得た。

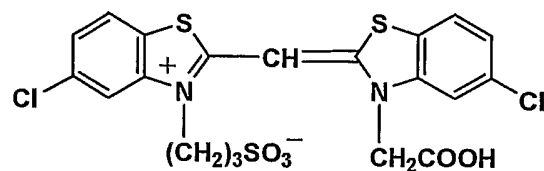
上記EMP-3に対し、下記化合物を用い 60°C にて最適に化学増感を行った。またEMP-3Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-3とEMP-3Bを銀量で $1:1$ の割合で混合し赤感性ハロゲン化銀乳剤(E_m-R)を得た。

- | | | |
|----|--|--|
| 10 | チオ硫酸ナトリウム | 1. $8\text{mg}/\text{モルAgX}$ |
| | 塩化金酸 | 2. $0\text{mg}/\text{モルAgX}$ |
| | 安定剤: STAB-1 | $3 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モルAgX}$ |
| | 安定剤: STAB-2 | $3 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モルAgX}$ |
| | 安定剤: STAB-3 | $3 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モルAgX}$ |
| 15 | 増感色素: RS-1 | $1 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モルAgX}$ |
| | 増感色素: RS-2 | $1 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モルAgX}$ |
| | STAB-1: 1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール | |
| | STAB-2: 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール | |
| 20 | STAB-3: 1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール | |

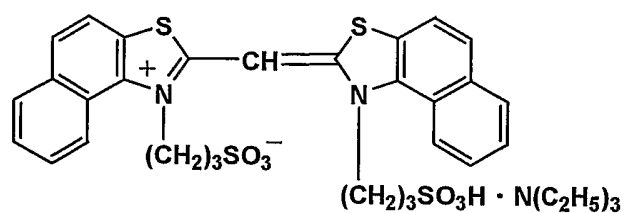
また、赤感性乳剤には、SS-1をハロゲン化銀1モル当たり 2.0×10^{-3} モル添加した。

上記各色感性乳剤の調製に用いた各添加剤の詳細を、以下に示す。

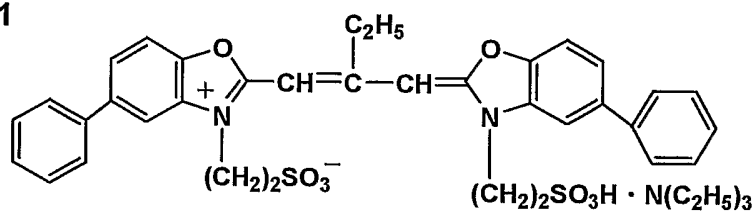
BS-1



BS-2

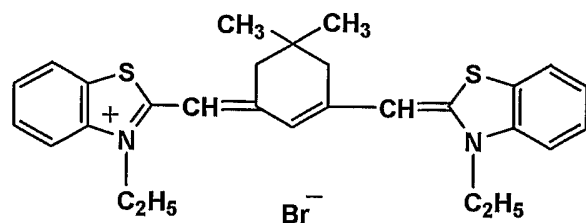


GS-1

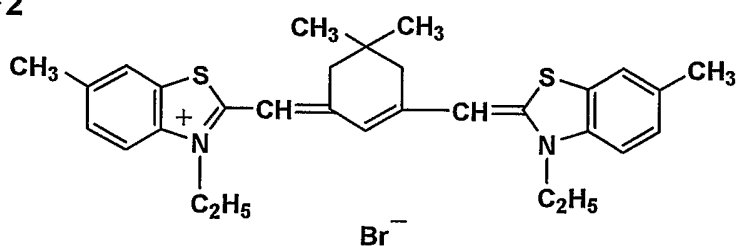


5

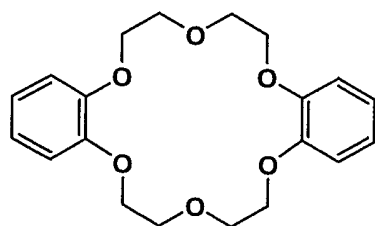
RS-1



RS-2



SS-1



このようにして、作製した試料を試料101とする。

(試料102～107の作製)

上記試料101の作製において、第3層で使用するマゼンタカップラーの種類及び支持体の画像形成面側のポリエチレン樹脂被覆量とを、下記表に示す

5 組み合わせに変更した以外は同様にして、試料102～107を作製した。

(試料108の作製)

上記試料104の作製において、全層で使用したゼラチン量を同一比率で低減して、総ゼラチン量を 5.50 g/m^2 とした以外は同様にして、試料108を作製した。

10 (試料109の作製)

上記試料104の作製において、第3層の銀量を低減して、総銀量を 0.57 g/m^2 とした以外は同様にして、試料109を作製した。

(試料110の作製)

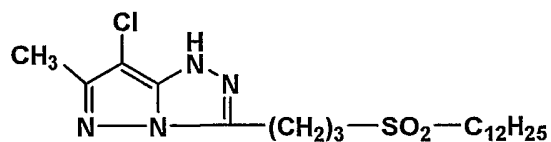
15 上記試料104の作製において、第1層のイエローカップラーを、下記Y-2とした以外は同様にして、試料110を作製した。

以上のようにして作製した各試料の詳細を、下表に示す。なお、表中に記載の*1は、支持体の画像形成面側のポリエチレン樹脂被覆量 (g/m^2)、*2は総ゼラチン量 (g/m^2)、*3は総銀量 (g/m^2) を表す。

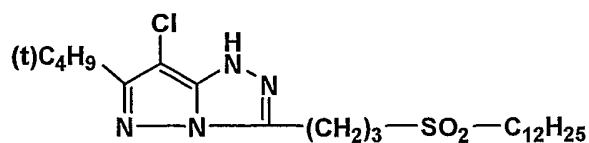
試料番号	第3層	第1層	* 1	* 2	* 3	備考
	マゼンタ カプラー	イエロー カプラー				
101	M-1	Y-1	4 5	7. 3 4	0. 6 1	比較例
5 102	M-1	Y-1	5 5	7. 3 4	0. 6 1	比較例
103	M-2	Y-1	4 5	7. 3 4	0. 6 1	比較例
104	M-2	Y-1	5 5	7. 3 4	0. 6 1	本発明
105	M-2	Y-1	6 0	7. 3 4	0. 6 1	本発明
106	M-3	Y-1	6 0	7. 3 4	0. 6 1	本発明
10 107	M-4	Y-1	6 0	7. 3 4	0. 6 1	本発明
108	M-2	Y-1	5 5	5. 5 0	0. 6 1	本発明
109	M-2	Y-1	5 5	7. 3 4	0. 5 7	本発明
110	M-2	Y-2	5 5	7. 3 4	0. 6 1	本発明

- 15 上記試料の作製に用いたマゼンタカプラーM-2～M-4及びイエローカプラーY-2の詳細を以下に示す。

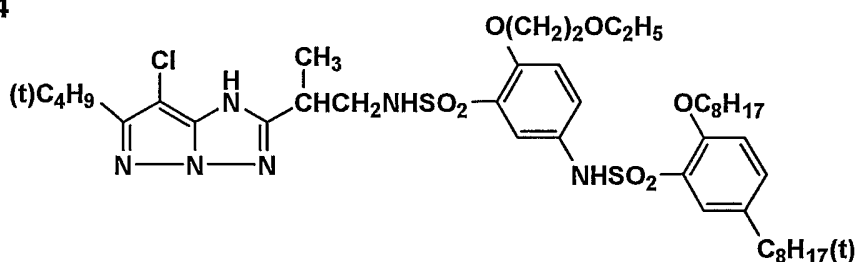
M-2



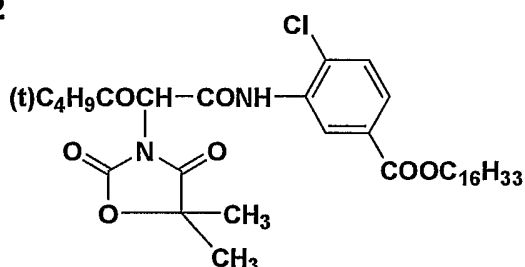
M-3



M-4



Y-2



(各試料の評価)

- 5 このようにして作製した各試料に対し、以下のような走査露光及び現像処理を行った。走査露光は、光源として半導体レーザー(発振波長650nm)、He-Neガスレーザー(発振波長544nm)、Arガスレーザー(発振波長458nm)を用い、画像データに基づき各々のレーザービームに対してAOMにより光量を変調しながら、ポリゴンに反射させて、各試料上に主走査を行うと同時に、主走査方向に対して垂直方向に感光材料を搬送して、副走査露光を行ってポートレート画像を出力した。この時、ビーム径はBGR各々100 μ mであることを、ビームモニターを用いて確認した。

次に、上記方法で露光した各試料を、下記現像処理工程により現像処理を行い、マゼンタ標準色を含むカラープリントを作製した。

15	処理工程	処理温度	時間	補充量
	発色現像	38.0 \pm 0.3 $^{\circ}$ C	45秒	80ml/m ²
	漂白定着	35.0 \pm 0.5 $^{\circ}$ C	45秒	120ml/m ²

安定化	30~34℃	60秒	150 ml / m ²
乾燥	60~80℃	30秒	

現像処理液の組成を下記に示す。

[発色現像液タンク液及び補充液]		タンク液	補充液
5	純水	800 ml	800 ml
	トリエチレンジアミン	2 g	3 g
	ジエチレングリコール	10 g	10 g
	臭化カリウム	0.01 g	—
	塩化カリウム	3.5 g	—
10	亜硫酸カリウム	0.25 g	0.5 g
	N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	6.0 g	10.0 g
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	6.8 g	6.0 g
	トリエタノールアミン	10.0 g	10.0 g
15	ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
	蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)	2.0 g	2.5 g
	炭酸カリウム	30 g	30 g
	水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=10.10に、補充液はpH=10.60に調整する。		
20	液はpH=10.60に調整する。		

[漂白定着液タンク液及び補充液]

ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩	65 g
ジエチレントリアミン五酢酸	3 g

チオ硫酸アンモニウム（70%水溶液）	100ml
2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール	2.0g
亜硫酸アンモニウム（40%水溶液）	27.5ml

水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷酢酸でpH=5.

5 0に調整する。

〔安定化液タンク液及び補充液〕

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

水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又はアンモニア水でpH=7.5

に調整する。

20 以上のようにして作成した各試料の画像について、下記の評価を行った。

（耐光性の評価）

画像形成した各試料を、アンダーグラス屋外曝露台にセットし、30日間太陽光を曝射し、曝射前後での緑色光反射濃度（マゼンタ色画像濃度 曝射

前濃度 = 1.0) を、コニカ社製の PDA-65 濃度計を用いて測定し、光による退色の度合 (退色率) を、下式により求めた。

$$\text{退色率 (\%)} = 100 \times (D - D_0 / D_0)$$

D_0 は光曝射前の濃度 (1.0)、 D は光曝射後の濃度である。

5 (表面欠陥の評価)

各試料の画像形成面側をルーペを用いて観察し、 10 m^2 当たりの表面欠陥 (表面故障) の数を測定した。

(色再現性の評価)

- 10 形成したマゼンタ単色画像について、基準のマゼンタ標準色と色相、彩度について目視観察し、標準色をほぼ忠実に再現しているものを○、色相あるいは彩度がずれているもの×として評価した。

以上により得られた結果を、下表に示す。

	試料番号	耐光性	表面欠陥	色再現性	備考
		マゼンタ退色率 (%)	(個 / 10 m ²)		
	101	34	13	×	比較例
	102	34	14	×	比較例
5	103	31	5	×	比較例
	104	29	4	○	本発明
	105	27	4	○	本発明
	106	18	1	○	本発明
	107	17	0	○	本発明
10	108	29	3	○	本発明
	109	29	3	○	本発明
	110	29	3	○	本発明

実施例 2

- 15 実施例 1 において、自動現像機としてコニカ (株) 製の N P S - 8 6 8 J、処理ケミカルとして E C O J E T - P を使用し、プロセス名 C P K - 2 - J 1 に従ってランニング処理した後、実施例 1 と同様の方法で各特性を評価した結果、本発明の試料は、比較の試料に対し、耐光性及び色再現性に優れ、かつ表面欠陥が少ないことを確認することができた。

20

産業上の利用の可能性

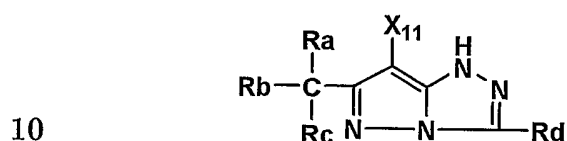
以上のように、本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料及びそれを用いた画像形成方法により、耐光性及び色再現性に優れ、かつ表面欠陥が低減され

たハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

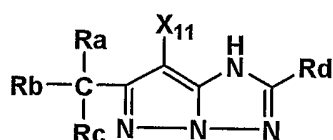
請求の範囲

1. 紙基体の両面に耐水性樹脂被覆層を有する写真印画紙用支持体上に、
 少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤含有層を有するハロゲン化銀写真感光材
 5 料において、ハロゲン化銀乳剤含有層を有する面側の該耐水性樹脂の被覆量
 が 5.4 g/m^2 以上であり、かつ該ハロゲン化銀乳剤含有層が、下記一般式
 [M-I] または一般式 [M-II] で表される化合物を含有することを特徴
 10 とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 [M-I]



一般式 [M-II]



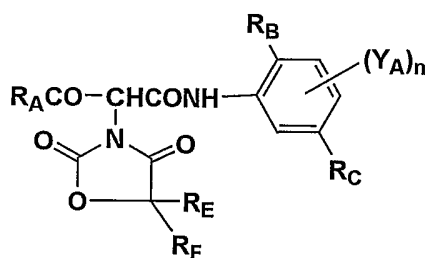
- [式中、R a、R b、R c、R d は各々、水素原子又は置換基を表すが、R
 a、R b、R c のうち二つが互いに結合して環を形成してもよい。X₁₁ は発
 15 色現像主薬の酸化体との反応で離脱する基又は原子を表す。]

2. ゼラチン総含有量が 6.2 g/m^2 以下であることを特徴とする請求
 の範囲第1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
3. ハロゲン化銀の総含有量が、銀量に換算して 0.60 g/m^2 以下で
 あることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のハロゲン化銀

写真感光材料。

4. 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(1)



5

[式中、 R_A はアルキル基を表し、 R_B はハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、 R_C は、 $-\text{COOR}_{D1}$ 、 $-\text{COOR}_{D2}\text{COOR}_{D1}$ 、 $-\text{NHCOOR}_{D2}$ 、 SO_2R_{D1} 、 $-\text{N}(\text{R}_{D3})\text{SO}_2\text{R}_{D1}$ 又は $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_{D3})\text{R}_{D1}$ を表す。 R_{D1} は、一価の有機基を表し、 R_{D2} は、アルキレン基を表し、 R_{D3} は、アルキル基、アラルキル基又は水素原子を表す。 Y_A は一価の有機基を表し、 n は0又は1を表し、 R_E 及び R_F は各々水素原子又はアルキル基を表す。]

10

5. 請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を、ビーム光走査露光したのち、画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/07313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03C7/38, 1/79, 1/047, 1/74, 7/36

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03C7/38, 1/79, 1/047, 1/74, 7/36

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 600443 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 June, 1994 (08.06.94), Full text & US 5422232 A & DE 69323400 E & JP 6-167770 A	1-3,5 4
X Y	JP 9-101594 A (Konica Corp.), 15 April, 1997 (15.04.97), Full text (Family: none)	1,2,4,5 3
X Y	JP 2000-352793 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 December, 2000 (19.12.00), Full text (Family: none)	1-3,5 4

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2002 (30.09.02)

Date of mailing of the international search report
15 October, 2002 (15.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07313

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 578248 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 January, 1994 (12.01.94), Full text & US 5364748 A & DE 69321528 E & JP 6-27616 A	3
Y	JP 11-7109 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99), Full text (Family: none)	3
Y	EP 474151 A (Konica Corp.), 11 March, 1992 (11.03.92), Full text & US 5227282 A & DE 69129348 E & JP 4-114154 A	4
Y	US 5928850 A (Konica Corp.), 27 July, 1999 (27.07.99), Full text & JP 10-142756 A	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ G03C7/38, 1/79, 1/047, 1/74, 7/36

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ G03C7/38, 1/79, 1/047, 1/74, 7/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 600443 A1 (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 1994. 06. 08, 全文 & US 5422232 A & DE 69323400 E & JP 6-167770 A	1-3, 5 4
X Y	JP 9-101594 A (コニカ株式会社) 1997. 04. 15, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3
X Y	JP 2000-352793 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 12. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5 4

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 30. 09. 02
 国際調査報告の発送日 15.10.02

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 勲	2H 9121
電話番号 03-3581-1101 内線 3231		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 578248 A2 (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 1994.01.12, 全文& US 5364748 A & DE 69321528 E & JP 6-27616 A	3
Y	JP 11-7109 A (富士写真フィルム株式会社) 1999.01.12, 全文(ファミリーなし)	3
Y	EP 474151 A (KONICA CORP) 1992.03.11, 全文& US 5227282 A & DE 69129348 E & JP 4-114154 A	4
Y	US 5928850 A (KONICA CORP) 1999.07.27, 全文& JP 10-142756 A	4