(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2012-194403
(P2012-194403A)
(43)公開日　平成24年10月11日(2012.10.11)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G03C	1/00	(2006.01)	G03C	1/00	D	2H023
G03C	1/035	(2006.01)	G03C	1/035	G	
G03C	1/825	(2006.01)	G03C	1/825		

審査請求 有　請求項の数 5　ＯＬ　（全 25 頁）

(21)出願番号　特願2011-58615(P2011-58615)
(22)出願日　平成23年3月16日(2011.3.16)

(71)出願人　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100115107
弁理士　高松　猛
(72)発明者　大関　勝久
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内
(72)発明者　酒井　秀一
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内
(72)発明者　白井　英行
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】黒白ハロゲン化銀感光材料

(57)【要約】
【課題】経時による感度低下を抑制し、かつ鮮鋭度を、効率的に向上させることのできる黒白ハロゲン化銀感光材料を提供すること。
【解決手段】少なくとも１層のハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも１層の非感光性層とを支持体の同一の面上に有するハロゲン化銀感光材料であって、該非感光性層がカーボン粒子を３５ｍｇ／ｍ^{2}以上含有し、かつ、該カーボン粒子を含む非感光性層が、全てのハロゲン化銀乳剤層よりも支持体に近い側に位置する、黒白ハロゲン化銀感光材料。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１層のハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも１層の非感光性層とを支持体の同一の面上に有する黒白ハロゲン化銀感光材料であって、
該非感光性層がカーボン粒子を３５ｍｇ／ｍ^{2}以上含有し、かつ、
該カーボン粒子を含む非感光性層が、全てのハロゲン化銀乳剤層よりも支持体に近い側に位置する、黒白ハロゲン化銀感光材料。
【請求項２】
前記ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子の平均球相当径が０．２５μｍ以下である、請求項１に記載の黒白ハロゲン化銀感光材料。
【請求項３】
前記ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子の形状が立方体である、請求項１又は２に記載の黒白ハロゲン化銀感光材料。
【請求項４】
前記非感光性層が、更に固体分散染料を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の黒白ハロゲン化銀感光材料。
【請求項５】
前記カーボン粒子を含む非感光性層としてアンチハレーション層を有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の黒白ハロゲン化銀感光材料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は黒白ハロゲン化銀感光材料に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
黒白ハロゲン化銀感光材料（以下、単に「感光材料」とも呼ぶ）は、使用時に通常可視光によって露光され、画像を記録するものである。この際の感光材料の重要な性能のひとつが鮮鋭度である。鮮鋭度は感光材料中の光の拡散によって大きく損なわれる。この感光材料中の光の拡散には大きく分けて次の二つがある。ひとつは感光材料に含まれる層の境界における反射による長距離の拡散でありハレーションと呼ばれる。もうひとつは感光層中のハロゲン化銀粒子やオイル分散物等による散乱でイラジエーションと呼ばれる。
これらを防止するために、感光材料中にアンチハレーション層（ＡＨ層）が設けられたり、染料が使用されたりする。
イラジエーションを防止するためには、感光層中に染料を添加することが効果的であるが、感光層中の染料はハロゲン化銀粒子の感光性に影響を与えたり、フィルターとなってハロゲン化銀粒子の光吸収を低下させたりするため、使用が制限される。
また、反射光を吸収するためにアンチハレーション層に染料を含有させることが一般的だが、アンチハレーション層に染料を固定する場合には、固体分散型の染料を用いたり、オイル中に色素を分散させたりする。前者の場合には、固体分散物の一部が溶解して、感光層に移動し、ハロゲン化銀乳剤の感度に影響を与えるという問題が有った。また、後者の場合には、色素の安定なオイル分散物を調製するために、多くの労力が必要であった。
更に、これらの技術を用いた場合は、アンチハレーション層の影響により、湿度の高い環境で一定期間保存した後の感度が、保存前の感度に対して低下するという問題があった。
アンチハレーション層を感光材料の感光層とは反対側の支持体面に設けることも可能であるが、ハレーション防止機能は、感光層と同じ側に設けた場合に比較して、大きく損なわれる。
また、支持体材料、例えばポリエチレンテレフタレートやトリエチルセルロースに染料を混入した、いわゆる着色支持体を用いて、ハレーション防止することも可能で、一部の感光材料では用いられているが、開発には多くの時間とコストが必要である。

なお、特許文献１には、５～３０ｍｇ／ｍ^{2}の分散したカーボン粒子を含む感光材料が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開２００２－９９０６９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

前記のような状況から、安価で感光層中のハロゲン化銀乳剤の性能に影響を与えないハレーション防止技術が望まれていた。

また、特許文献１に記載の感光材料では、感光性層中や感光性層よりも光源に近い側に、カーボン粒子が位置するために、感度が損なわれ、充分なハレーション防止効果が得られないことがわかった。

本発明の目的は、ハロゲン化銀感光材料の経時による感度低下を抑制し、かつ鮮鋭度を、効率的に向上させる技術を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

上記課題は以下の手段により達成することができる。

［１］

少なくとも１層のハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも１層の非感光性層とを支持体の同一の面上に有する黒白ハロゲン化銀感光材料であって、

該非感光性層がカーボン粒子を３５ｍｇ／ｍ^{2}以上含有し、かつ、

該カーボン粒子を含む非感光性層が、全てのハロゲン化銀乳剤層よりも支持体に近い側に位置する、黒白ハロゲン化銀感光材料。

［２］

前記ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子の平均球相当径が０．２５μｍ以下である、上記［１］に記載の黒白ハロゲン化銀感光材料。

［３］

前記ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子の形状が立方体である、上記［１］又は［２］に記載の黒白ハロゲン化銀感光材料。

［４］

前記非感光性層が、更に固体分散染料を含む、上記［１］～［３］のいずれか１つに記載の黒白ハロゲン化銀感光材料。

［５］

前記カーボン粒子を含む非感光性層としてアンチハレーション層を有する、上記［１］～［４］のいずれか１つに記載の黒白ハロゲン化銀感光材料。

【発明の効果】

【０００６】

本発明によれば、経時による感度低下を抑制し、かつ鮮鋭度を、効率的に向上させることができるハロゲン化銀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形態】

【０００７】

本発明のハロゲン化銀感光材料は、少なくとも１層のハロゲン化銀乳剤層と、少なくとも１層の非感光性層とを支持体の同一の面上に有する黒白ハロゲン化銀感光材料であって、該非感光性層が３５ｍｇ／ｍ^{2}以上のカーボン粒子を含有し、かつ、該カーボン粒子を含む非感光性層が、全てのハロゲン化銀乳剤層よりも支持体に近い側に位置する。カーボン粒子は種々の層に含有させることができるが、全て前記非感光性層に含有させることが好ましい。該非感光性層のカーボン粒子の濃度は0.5重量％以上6重量％以下が好ましく、特に好ましくは、0.8重量％以上3重量％以下である。また、該非感光性層の厚みは好まし

くは0.2μm以上10μm以下であり、特に好ましくは1μm以上5μm以下である。該非感光性層は下記、アンチハレーション層であることが好ましい。

【０００８】

非感光性層とは感光性を有さない層であり、例えばアンチハレーション層、保護層が挙げられる。

＜アンチハレーション層＞

本発明でいうアンチハレーション層とは、該ハロゲン化銀乳剤層の感光域に吸収波長を有している親水性コロイド層をいい、透過型支持体のハロゲン化銀乳剤層に対して反対側に位置する場合と、透過型、反射型支持体に拘わらず該ハロゲン化銀乳剤層と支持体の中間に位置する場合とを含む。

アンチハレーション層に用いる染料は、ハロゲン化銀写真感光材料のアンチハレーション染料として用いられる公知の染料を用いることができ、特に限定はないが、固体分散染料を用いることが特に好ましい。

本発明のハロゲン化銀感光材料は、全てのハロゲン化銀乳剤層よりも支持体に近い側に位置する非感光性層を少なくとも１層有するが、好ましくは２層以上有する場合であり、少なくともアンチハレーション層と保護層を支持体上のハロゲン化銀乳剤層と同じ側に有することが好ましい。

本発明のハロゲン化銀感光材料において、支持体の同一面上に、アンチハレーション層とハロゲン化銀乳剤層が塗布される場合には、アンチハレーション層はハロゲン化銀乳剤層よりも支持体に近い側に塗布されることが好ましい。１つのアンチハレーション層の厚みは好ましくは0.2μm以上10μm以下であり、特に好ましくは1μm以上5μm以下である。

【０００９】

＜カーボン粒子＞

カーボン粒子の粒子サイズ（球相当直径）は、濃度、分散性等の性能に影響を与える。本発明においてはカーボン粒子の粒子サイズは特に限定はないが、好ましくは１０ｎｍから５００ｎｍであり、特に好ましくは３０ｎｍから１００ｎｍである。

また、カーボン粒子は、前述のサイズの粒子が凝集体を形成しても良い。

カーボン粒子の表面には親水性となるためのカルボキシル基や水酸基が存在することが好ましい。

カーボン粒子としては市販の粒子を使用することができる。例えば、三菱化学製、ＭＡ２２０（平均１次粒子径５５ｎｍ：水分散物）、２３０（平均１次粒子径３０ｎｍ：水分散物）、あるいは東海カーボン製トーカブラック等が挙げられる。これらのカーボン粒子は水分散物として用いることもできるが、ゼラチン水溶液に分散して用いるのが好ましい。

【００１０】

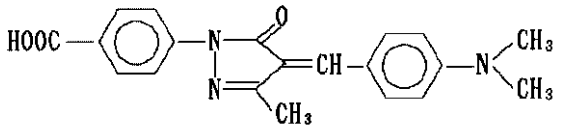
本発明のハロゲン化銀感光材料は、高湿経時での感度低下抑制の観点から、非感光性層（より好ましくはアンチハレーション層）にカーボン粒子を３５ｍｇ／ｍ^{2}以上含有する。好ましくは非感光性層にカーボン粒子を５０ｍｇ／ｍ^{2}以上含有する。また、ハロゲン化銀感光材料で得られる像のミニマム濃度の観点から、１００ｍｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましい。

【００１１】

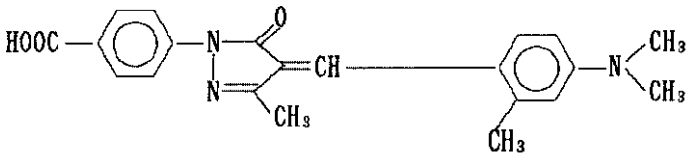
＜固体分散染料＞

アンチハレーションを抑え、ハロゲン化銀感光材料で得られる像の鮮鋭度を高める観点から、本発明のハロゲン化銀感光材料は、全てのハロゲン化銀乳剤層よりも支持体に近い側に位置する前記カーボン粒子を含有する非感光性層又は前記カーボン粒子を含有する非感光性層に隣接する非感光性層に、更に固体分散染料を含有することが好ましい。特に、前記カーボン粒子を含有する非感光性層と同じ層に固体分散染料を含有することが好ましい。固体分散染料については、特開昭５６－１２６３９号公報、同５５－１５５３５０号公報、同５５－１５５３５１号公報、同６３－２７８３８号公報、同６３－１９７９４３号公報、欧州特許第１５，６０１号等にも開示されている。

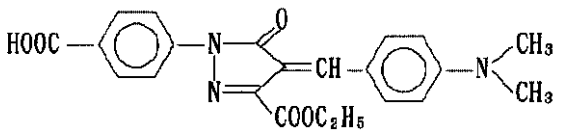
【００１２】
固体分散染料とは、ハレーション防止、イラジエーション防止、セーフライト安全性向上、表裏判別性向上などの目的で、ハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に含有させるもので、この染料は下記のような条件を満足することが必要である。
（１）　使用目的に応じた適正な分光吸収を有すること。
（２）　写真化学的に不活性であること。すなわちハロゲン化銀写真乳剤層の性能に化学的な意味での悪影響、たとえば感度の低下、潜像退行、又はカブリなどを与えないこと。
（３）　写真処理過程において脱色されるか、又は処理液中若しくは水洗水中に溶出して、処理後の写真感光材料上に有害な着色を残さないこと。
（４）　染着された層から他の層への拡散しないこと。
（５）　溶液中あるいは写真材料中での経時安定性に優れ変退色しないこと。
これらの条件を満たす染料としては、特開昭５６－１２６３９、同５５－１５５３５０、同５５－１５５３５１、同６３－２７８３８、同６３－１９７９４３、欧州特許第１５，６０１、同２７４，７２３、同２７６，５６６、同２９９，４３５、世界特許（ＷＯ）８８／０４７９４、特開平２－２６４９３６、特開平４－１４０３５等記載の固体分散された染料を用いることができる。
【００１３】
次に本発明に用いられる染料の具体例を挙げる。
【００１４】
【化１】
Ｓ－１



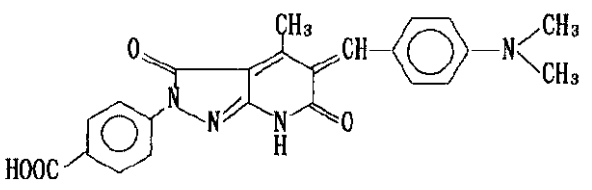
Ｓ－２



Ｓ－３



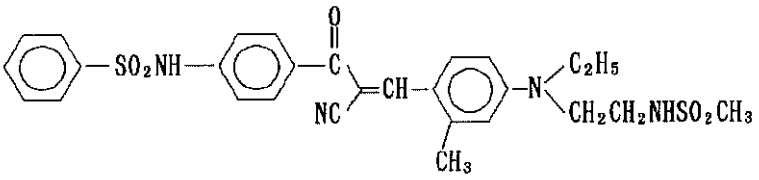
Ｓ－４



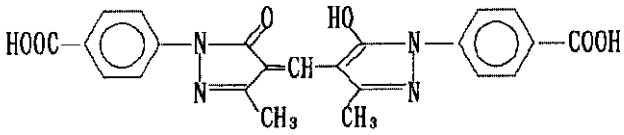
【００１５】

【化２】

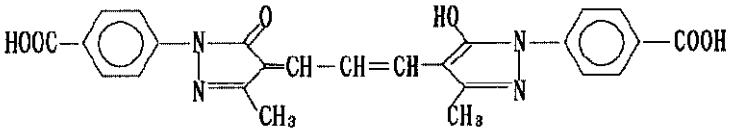
S－5



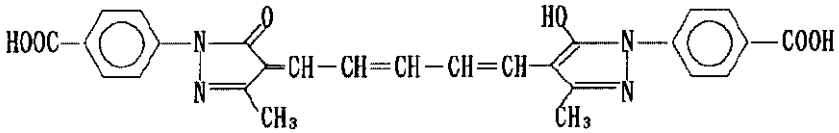
S－6



S－7



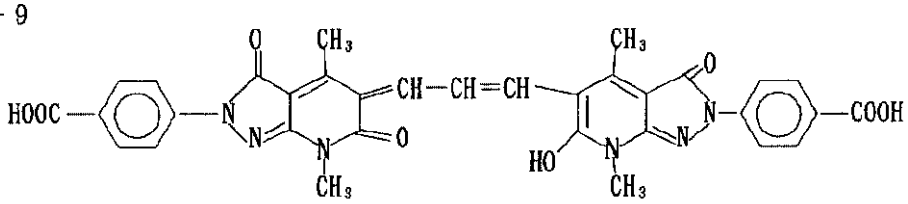
S－8



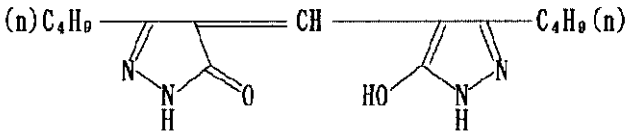
【００１６】

【化３】

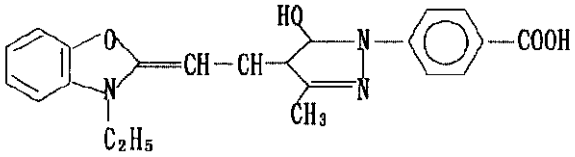
S－9



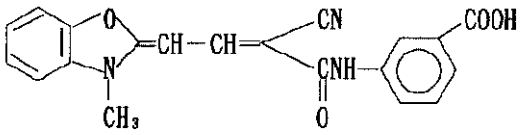
S－１０



S－１１



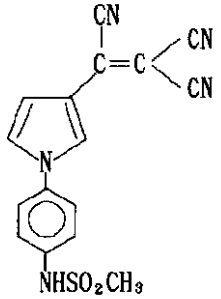
S－１２



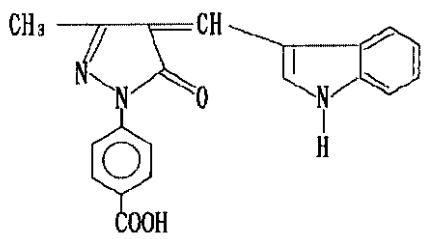
【００１７】

【化４】

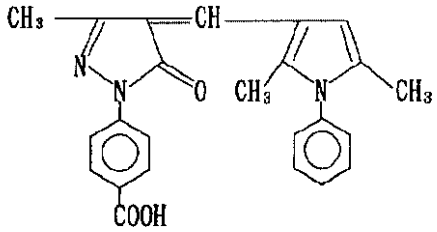
S－１３



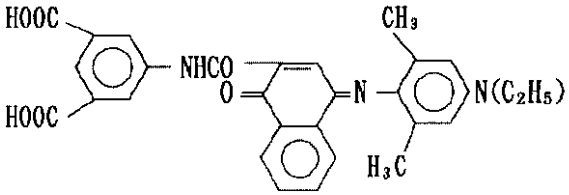
S－１４



S－１５



S－１６



【００１８】

本発明に用いられる染料は国際公開ＷＯ８８／０４７９４号、ヨーロッパ特許公開ＥＰ０２７４７２３Ａ１号、同２７６，５６６号、同２９９，４３５ 号、特開昭５２－９２７１６号、同５５－１５５３５０号、同５５－１５５３５１号、同６１－２０５９３４号、同４８－６８６２３号、米国特許２５２７５８３号、同３４８６８９７号、同３７４６５３９号、同３９３３７９８号、同４１３０４２９号、同４０４０８４１号、特開平３－７９３１号、同２－２８２２４４号、同３－１６７５４６号等に記載された方法及びその方法に準じて容易に合成することができる。本発明における微結晶分散状とは染料自体の溶解度が不足であるため、目的とする着色層中に分子状態で存在することができず、実質的に層中の拡散が不可能なサイズの固体として存在する。調製方法については国際公開（ＷＯ）８８／０４７９４、ヨーロッパ特許公開（ＥＰ）０２７６５６６Ａ１、特開昭６３－１９７９４３等に記載されているが、ボールミル粉砕し、界面活性剤とゼラチンにより安定化するのが一般的である。

【００１９】

本発明分散体中の染料は、平均粒径が０．１μｍから０．６μｍの範囲にあり、粒子サ

イズ分布の変動係数が５０％以下の微細な固体として存在する。ここで特に好ましくは平均粒径が０．１～０．５μｍの範囲の染料であり、更に好ましくは平均粒径０．１～０．５μｍで変動係数が３５％以下の染料分散体である。変動係数は投影面積を円近似したときの直径で表した分布において、標準偏差（Ｓ）を平均直径（ｄ）で除した値（Ｓ／ｄ）で表される。染料の使用量としては、５mg／m^2～３００mg／m^2、特に１０mg／m^2～１５０mg／m^2であることが好ましい。染料の分散固体をフィルター染料又はアンチハレーション染料として使用するときは、効果のある任意の量を使用できるが、光学濃度が０．０５ないし３．５の範囲になるように使用するのが好ましい。添加時期は塗布される前のいかなる工程でも良い。

【００２０】

本発明の方法を適用することのできる感光材料は、支持体上に少なくとも１層のハロゲン化銀乳剤層が設けられている。典型的な例としては、支持体上に、アンチハレーション層、ハロゲン化銀乳剤層、保護層を順に有するハロゲン化銀写真感光材料であって、アンチハレーション層にカーボン粒子と、固体分散染料を含有している。

本発明の黒白ハロゲン化銀感光材料のハロゲン化銀乳剤層に用いるハロゲン化銀乳剤について説明する。

＜ハロゲン化銀乳剤＞

ハロゲン化銀乳剤はオルソ乳剤、パンクロ乳剤、赤外線用乳剤、Ｘ線その他の不可視光記録用乳剤等を用いることが出来る。本発明を映画用サウンド記録材料として用いる場合には、各サウンド記録システムの露光波長に対応した波長域に十分な感度を持つように分光増感された乳剤を用いることが好ましい。

ハロゲン化銀乳剤で使用するハロゲン化銀粒子について詳細に説明する。

本発明の粒子は均一な構造であっても、コア部とコア部を取り囲むシェル部から構成される、いわゆるコア／シェル構造であってもよい。コア部は９０％以上が臭化銀であることが好ましい。コア部はハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなっていてもよい。シェル部は全粒子体積の５０％以下であることが好ましく、２０％以下であることが特に好ましい。沃化銀を含有する場合には、よりも多くのヨウ化物がシェル部（最表層）に含有されるのが好ましい。シェル部のヨウ化銀含有量は０．１モル％から１０モル％であることが好ましく、０．２モル％から６モル％であることが特に好ましい。ヨウ化銀の全粒子中の含有量は６モル％以下が好ましく、２モル％以下が特に好ましい。

【００２１】

本発明のハロゲン化銀平板粒子は平均粒子サイズ（球相当直径）は鮮鋭度向上の観点から好ましくは０．２５μｍ以下であり、特に好ましくは０．１μｍ～０．２５μｍである。本発明においては、上記粒子サイズを小サイズ化することと、前記カーボン粒子を用いることで、高画質化（鮮鋭度向上）と高湿経時での減感防止を両立することができる。

本発明のハロゲン化銀粒子の粒子サイズ分布は、多分散でも単分散でもよいが、単分散であることがより好ましい。

本発明のハロゲン化銀粒子の形状は特に限定されないが、鮮鋭度、色素吸着、形態安定性の観点から立方体であることが好ましい。

【００２２】

本発明のハロゲン化銀粒子には周期律表VIII族金属、即ちオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄から選ばれた金属のイオン又はその錯イオンを単独又は組み合わせて用いることができる。更にこれらの金属は、複数種用いてもよい。

上記金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩数位溶液中、又はその他の水溶液中に添加するか、あるいは予め、金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形でハロゲン化銀乳剤に添加し、この乳剤を溶解させる等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成、粒子形成直後のいずれかで行うことができるが、この添加時期は、金属イオンを粒子のど

の位置にどれだけの量含有させるかによって変えることができる。

【００２３】

本発明のハロゲン化銀粒子には、用いる金属イオンの提供化合物のうち５０モル％以上、好ましくは８０モル％以上が、より好ましくは１００％がハロゲン化銀粒子表面から粒子体積の５０％以下に相当するまでの表面層に局在しているのが好ましい。この表面層の体積は好ましくは３０％以下である。金属イオンを表面層に局在させることは、内部感度の上昇を抑制し、高感度を得るのに有利である。こうしたハロゲン化銀粒子の表面層に集中させて金属イオン提供化合物を含有せしめるには、例えば表面層を、表面層以外の部分のハロゲン化銀粒子（コア）を形成した後、表面層を形成するための水溶性銀塩溶液とハロゲン化物水溶液の添加にあわせて金属イオン提供化合物を供給することで行うことができる。

【００２４】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、第VIII族金属以外に、その乳剤粒子形成若しくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀１モルに対して、10^{-9}～10^{-2}モルが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感される。化学増感法としてはいわゆる金化合物による金増感法（例えば米国特許第２，４４８，０６０号、同３，３２０，０６９号）、イリジウム、白金、ロジウム、パラジウム等の金属による増感法（例えば米国特許第２，４４８，０６０号、同２，５６６，２４５号、同２，５６６，２６３号）、含硫黄化合物を用いる硫黄増感法（例えば米国特許第２，２２２，２６４号）、セレン化合物を用いるセレン増感、テルル化合物を用いるテルル増感あるいは錫塩類、二酸化チオ尿素、ポリアミン等による還元増感法（例えば米国特許第２，４８７，８５０号、同２，５１８，６９８号、同２，５２１，９２５号）がある。これらの増感法は単独若しくは併用して用いることができる。

【００２５】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界で知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。金増感を施すには、塩化金酸若しくはその塩、チオシアン酸金塩類、チオ硫酸金類等の化合物を用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて変わるが、ハロゲン化銀１モルあたり5×10^{-7}～5×10^{-2}モル、好ましくは1×10^{-6}～1×10^{-3}モルである。これらの化合物の添加時期は、本発明に用いる化学増感が終了するまでに行われる。

本発明においては、金増感を他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感と組み合わせることも好ましく行われる。

【００２６】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止するあるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれらの前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は特開昭６２－２１５２７２号の第３９頁～第７２頁に記載のものが好ましく用いられる。本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される、いわゆる表面潜像型乳剤が好ましい。

【００２７】

１層のハロゲン化銀乳剤層の厚みは、好ましくは0.5μm以上5μm以下であり、特に好ましくは1μm以上3μm以下である。

ハロゲン化銀乳剤層の数は1層でも良いが、1層以上10層以下が好ましく、特に1層以上3層以下が好ましい。また、1層に含まれる銀量は0.5g/m^2以上10 g/m^2以下が好ましく、特に１g/m^2以上５g/m^2以下が好ましい。

本発明の感光材料の塗布銀量は、鮮鋭度を良化させるなどのため、0.5g/m^2以上8.0g/m^2以下が好ましく、1.0g/m^2以上5.0g/m^2以下が更に好ましく、1.5g/m^2以上3.0g/m^2以下が最

も好ましい。
【００２８】
＜保護層＞
本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上に設けられた上記乳剤層の上に保護層を設けることが好ましい。また、支持体の裏側（乳剤層を持たない側）にバック層を有していても良い。上記ハロゲン化銀写真感光材料が、バック層、支持体、アンチハレーション層、乳剤層、中間層、紫外線吸収層及び保護層からなる構成を取っても良い。これらの層に、色素又は染料を使用する場合、本発明のメチン化合物を使用することが、脱色が容易であることから好ましい。
【００２９】
本発明で用いられるハロゲン化銀写真乳剤には、保護コロイドとしてゼラチンのほかにフタル化ゼラチンやマロン化ゼラチンのようなアシル化ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロースや、カルボキシメチルセルロースのようなセルロース化合物；テキストリンのような可溶性でんぷん；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドやポリスチレンスルホン酸のような親水性ポリマー；寸度安定化のための可塑剤；ラテックスポリマーやマット剤を加えることができる。
【００３０】
＜支持体＞
本発明のハロゲン化銀感光材料の支持体としては、透明であることが好ましい。支持体としては、ポリエステルフィルムが好適であり、例えば、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が挙げられる。又、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートも好ましい。前記ポリエステルフィルムは、逐次二軸延伸前、同時二軸延伸前、一軸延伸後で再延伸前、あるいは二軸延伸後のいずれであってもよい。
【００３１】
中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、安定性、強靭さなどの点で、２軸延伸、熱固定されたポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。
【００３２】
ポリエステル支持体の厚さとしては、特に制限はなく、１５～５００μｍが一般的であり、中でも、取扱性、汎用性などの点で、４０～２００μｍが好ましい。また、基体は、透明性を維持し得る範囲で、染料化ケイ素、アルミナゾル、クロム塩、ジルコニウム塩などを含有していてもよい。
【００３３】
また、基体面に対して下塗層を強固に接着させる目的で、予め、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焔処理、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、オゾン酸処理等の表面活性処理を施しておくことが好ましい。
【００３４】
写真像を得るための露光は通常の方法を用いて行えば良い。すなわち、自然光（日光）、タングステン電灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、レーザー、ＬＥＤ、ＣＲＴなどの公知の光源をいずれでも用いることができる。露光時間は通常カメラで用いられる１／１０００秒から１秒の露光時間はもちろん、１／１０００秒より短い露光、例えばキセノン蛍光灯を用いた１～10^{-4}～１／10^{8}秒の露光を用いることもできるし、１秒より長い露光を用いることもできる。必要に応じて色フィルターで露光にもちいられる光の分光組成を調節することができる。露光にレーザー光を用いることもできる。また電子線、Ｘ線、γ線、α線などによって励起された蛍光体から放出する光によって露光されてもよい。好ましくは、１／５秒から１秒の間のタングステン光源である。
【００３５】
本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、映画用のサウンド記録用ネガフィルム、映画字

幕作成用ネガフィルムとして、特に好ましい。本発明のハロゲン化銀写真感光材料の露光方法に特に限定はないが、好ましくは、現像処理済みの本発明ハロゲン化銀写真感光材料・画像情報の入ったインターミディエイト感光材料とを２枚重ねて、映画用ポジ感光材料に密着露光することが好ましい。具体的に露光する際に使用するプリンターとしては、Bell & Howell社製Ｃ型プリンターを用いてタングステン光源で露光する方法などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【００３６】

本発明の感光材料の写真処理には、例えば、リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）１７６号第２８～３０頁（ＲＤ－１７６４３）に記載されているような公知の方法を利用することができ、その処理液には公知のものを用いることができる。また、処理温度は通常、１８℃から５０℃の間に設定されるが、１８℃より低い温度又は５０℃を超える温度としてもよい。本発明の感光材料の写真処理には、銀画像を形成する現像処理（黒白写真処理）を用いることが好ましい。

【００３７】

黒白現像液には、ジヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン）、３－ピラゾリドン類（例えば１－フェニル－３－ピラゾリドン）、アミノフェノール類（例えばＮ－メチル－ｐ－アミノフェノール）等の公知の現像主薬を単独或は組み合わせて用いることができる。

【００３８】

この他Ｌ．Ｆ．Ａ．メソン著「フォトグラフィック・プロセシン・ケミストリー」、フォーカル・プレス刊（１９６６年）の２２６～２２９頁、米国特許第２，１９３，０１５号、同２，５９２，３６４号、特開昭４８－６４９３３号公報などに記載のものを用いてもよい。現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きｐＨ緩衝剤、臭化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、１－フェニル－３－ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許第４，０８３，７２３号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開（ＯＬＳ）２，６２２，９５０号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

【００３９】

これら現像処理の中でも、「H-24 Processing Modules for Motion Picture Films」の中にある「Processing KODAK Motion Picture Films, Module 15、Processing Black-and-White Films」記載の処理が最も好ましい。

【００４０】

本発明の感光材料に用いられる各種添加剤、現像処理方法等に関しては、特に制限は無く、例えば下記箇所に記載されたものを好ましく用いることができる。

【００４１】

【表１】

項目	該当箇所
1)ハロゲン化銀乳剤とその製法	特開平2－97937号公報第20頁右下欄12行目から同第21頁左下欄14行目、特開平2－12236号公報第7頁右上欄19行目から同第8頁左下欄12行目、および特願平3－189532号に記載のセレン増感法。
2)分光増感色素（併用してよい）	特開平2－55349号公報第7頁左上欄8行目から同第8頁右下欄8行目、同2－39042号公報第7頁右下欄8行目から第13頁右下欄5行目。特開平2－12236号公報第8頁左下欄13行目から同右下欄4行目、同2－103536号公報第16頁右下欄3行目から同第17頁左下欄20行目、さらに特開平1－112235号、同2－124560号、同3－7928号、特願平3－189532号及び同3－411064号に記載の分光増感色素。
3)ヒドラジン造核剤	特開平2－12236号公報第2頁右上欄19行目から同第7頁右上欄3行目の記載、同3－174143号公報第20頁右下欄1行目から同第27頁右上欄20行目の一般式(II)及び化合物例II－1ないしII－54。
4)造核促進剤	特開平2－103536号公報第9頁右上欄13行目から同第16頁左上欄10行目の一般式(II－m)ないし(II－p)及び化合物例II－1ないしII－22、特開平1－179939号公報に記載の化合物。

【００４２】

【表２】

項目	該当箇所
5)界面活性剤	特開平２－12236号公報第９頁右上欄7行目から同右下欄7行目、及び特開平２－18542号公報第2頁左下欄13行目から同第4頁右下欄18行目。
6)カブリ防止剤	特開平２－103536号公報第17頁右下欄19行目から同第18頁右上欄4行目及び同右下欄1行目から5行目、さらに特開平１－237538号公報に記載のチオスルフィン酸化合物。
7)ポリマーラテックス	特開平２－103536号公報第18頁左下欄12行目から同20行目。
8)酸基を有する化合物	特開平２－103536号公報第18頁右下欄6行目から同第19頁左上欄1行目。
9)マット剤、滑り剤、可塑剤	特開平２－103536号公報第19頁左上欄15行目から同第19頁右上欄15行目。
10)ポリヒドロキシベンゼン類	特開平２－55349号公報第11頁左上欄9頁から同右下欄17行目。
11)酸基を有する化合物	特開平２－103536号公報第18頁右下欄6行目から同第19頁左上欄1行目、及び同２－55349号公報第8頁右下欄13行目から同第11頁左上欄8行目。
12) 染料	特開平２－103536号公報第17頁右下欄1行目から同18行目、同２－39042号公報第4頁右上欄1行目から第6頁右上欄5行目。
13) バインダー	特開平２－18542号公報第3頁右下欄1行目から20行目。

【００４３】

【表３】

項目	該当箇所
14) 黒ポツ防止剤	米国特許第4956257号及び特開平１－118832号公報に記載の化合物。
15) レドックス化合物	特開平２－301743号公報の一般式(I)で表される化合物(特に化合物例1ないし50)、同3－174143号公報第3頁ないし第20頁に記載の一般式(R－1)、(R－2)、(R－3)、化合物例1ないし75、さらに特願平３－69466号、同3－15648号に記載の化合物。
16) モノメチン化合物	特開平２－287532号公報の一般式(II)の化合物(特に化合物例 II－1ないしII－26)。
17) ジヒドロキシベンゼン類	特開平３－39948号公報第11頁左上欄から第12頁左下欄の記載、及びEP452772A号公報に記載の化合物。
18) 現像液及び現像方法	特開平２－103536号公報第19頁右上欄16行目から同第21頁左上欄8行目。特開平２－55349号公報第13頁右下欄1行目から同第16左上欄10行目。

【実施例】

【００４４】

以下に実施例をあげ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００４５】

＜実施例１＞

（ハロゲン化銀乳剤の調製）

６５℃に保たれた表４の１液に、２液と３液を攪拌しながら同時に７分間かけて添加し、続いて１０％臭化カリウム水溶液１０．５ｃｃ、１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液６．５ｃｃ及び０．０５％１－アミノ－イミノスルフィン酸１０ｃｃを添加した。この後、表４の４液、５液を、ｐＡｇを７．１５になるようにコントロールしながら３４分間添加した。また、４液及び５液添加開始から２９分後に０．１％エチルチオスルフォン酸ナトリウム１８ｃｃ、３１分後に０．００１％６塩化イリジウム１８ｃｃを加えた。更に、１Ｎ硫酸１１ｃｃ、１０％ゼラチン水溶液を４００ｇ加えた。最終的に平均球相当直径０．２３μｍ、平均沃度含量２モル％の単分散立方体沃臭化銀乳剤を得た（球相当直径の変動係数８％）。

その後、フロキュレーション法によって水洗し、ゼラチンとフェノキシエタノール９．６ｇを加えた後、３５℃でｐＨを６．２に調整した。次に、塩化金酸とチオシアン酸カリウム、続いてチオ硫酸ナトリウム、増感剤１を添加し、６８℃で最適感度となる様に化学増感を行った。更に塗布後の感度変動が最小になるように、化合物１を添加し、沃臭化銀立方体乳剤１（平均球相当直径０．２３μｍ、平均沃度含量２モル％の単分散立方体沃臭化銀乳剤、球相当直径の変動係数８％）を得た。

【００４６】

【表４】

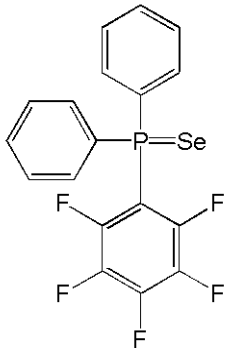
表４

（１液） ゼラチン ４８ｇ 臭化カリウム（１０％） ７．５ｍｌ ＮａＯＨ水溶液（１Ｎ） ８．５ｍｌ 水を加えて １２６６ｍｌ
（２液） 硝酸銀 １２．０ｇ ＮＨ４ＮＯ３ ０．５ｇ 水を加えて ２７６ｍｌ
（３液） 臭化カリウム ９．２ｇ 水を加えて ２７３．６ｍｌ
（４液） 硝酸銀 １９９ｇ NH_4NO_3 ２．６ｇ 水を加えて ６５５．７ｍｌ
（５液） 臭化カリウム １５０．３ｇ 沃化カリウム ４２．８ｇ 水を加えて ７２１．２ｍｌ

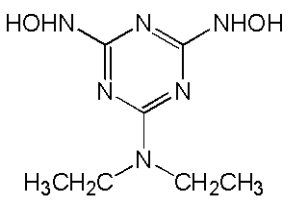
【００４７】

【化４】

増感剤１



化合物１



【００４８】

＜実施例２＞

粒子形成の温度６５℃を７０℃に変更した以外は、実施例１と同様にしてハロゲン化銀粒子を形成し、平均球相当直径０．２８μｍ、平均沃度含量２モル％の単分散立方体沃臭

化銀乳剤２を得た（球相当直径の変動係数８％）。

【００４９】

＜実施例３＞

感光材料試料１の作成

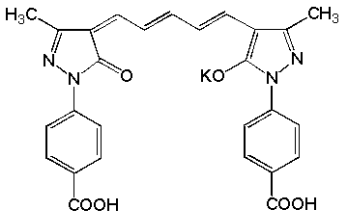
第１層塗布液（ＡＨ層）調製

ゼラチン	２．０ｇ／ｍ^2
固体分散染料１	表５又は６に記載
カーボン粒子（三菱化学社製ＭＡ２２０）	表５又は６に記載
油溶性染料１	２０ｍｇ／ｍ^2
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	１２ｍｇ／ｍ^2
染料１	７ｍｇ／ｍ^2
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	１３ｍｇ／ｍ^2
リン酸	４．５ｍｇ／ｍ^2
プロキセル（アーチケミカル製）	９ｍｇ／ｍ^2

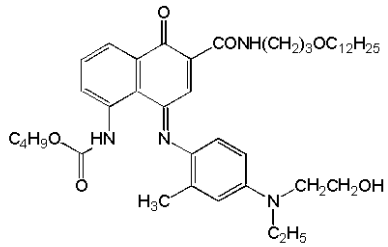
【００５０】

【化５】

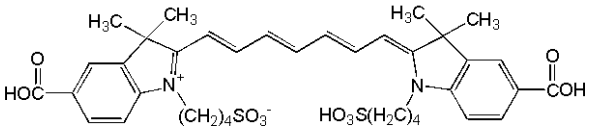
固体分散染料１



油溶性染料１



染料１



【００５１】

第２層（感光層）の塗布液調製

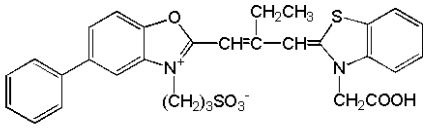
沃臭化銀立方体乳剤１	２７．５ｇ／ｍ^2
ゼラチン	０．５ｇ／ｍ^2
増感色素１	７．４ｍｇ／ｍ^2
増感色素２	３．６ｍｇ／ｍ^2
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	９７ｍｇ／ｍ^2
４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラアザインデン	１１４ｍｇ／ｍ^2
１－フェニル－５－メルカプトテトラゾール	２９ｍｇ／ｍ^2
リン酸	９０ｍｇ／ｍ^2
ＫＢｒ	２３ｍｇ／ｍ^2

更に、硬膜剤として２－ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）エタンを２０７ｍｇ／ｍ^{2}となるよう加えた。

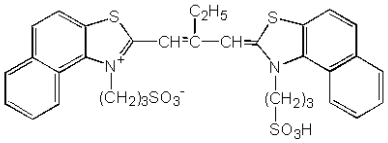
【００５２】

【化６】

増感色素１



増感色素２



【００５３】

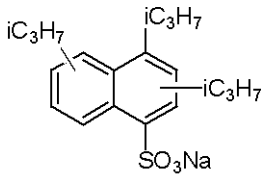
第３層（保護層）の塗布液調製

ゼラチン	０．５ｍｇ／ｍ^2
化合物－２	２ｍｇ／ｍ^2
化合物－３	１ｍｇ／ｍ^2
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	２ｍｇ／ｍ^2
コロイダルシリカ	８８ｍｇ／ｍ^2
化合物－４	２ｍｇ／ｍ^2
Ｌ－アスコルビン酸	２０ｍｇ／ｍ^2
１，５－ジヒドロキシ－２－ベンズアルドキシム	５ｍｇ／ｍ^2
酢酸ナトリウム	１００ｍｇ／ｍ^2
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	１５ｍｇ／ｍ^2
硫酸ストロンチウム	３０ｍｇ／ｍ^2
化合物－５	１７ｍｇ／ｍ^2
化合物－６	６ｍｇ／ｍ^2
流動パラフィン（関東化学）	４０ｍｇ／ｍ^2
プロキセル（アーチケミカル製）	２ｍｇ／ｍ^2

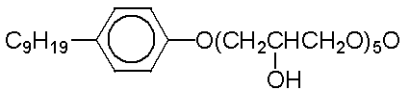
【００５４】

【化７】

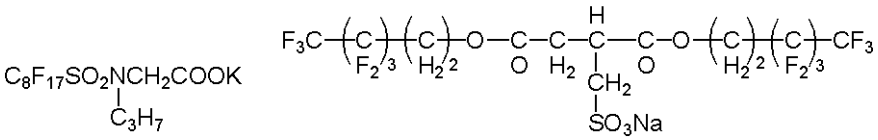
化合物－２



化合物－３

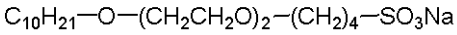


化合物－４

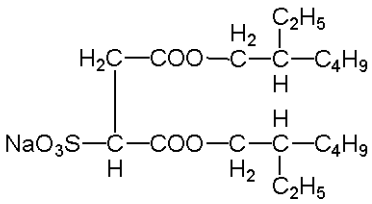


質量比1:1の混合物

化合物－５



化合物－６



【００５５】

下塗りを施したポリエチレンテレフタレート支持体（エスター支持体）上に、第１層から第３層の液の同時塗布、乾燥を行い、感光材料試料１を作製した。なお、第１層が基材側となるように塗布した。こうして試料１～７を作成した。

更に、第２層の沃臭化銀立方体乳剤１を表５に示す乳剤に変更した以外は、感光材料試料１と同様に感光材料試料８～１１を作製した。

【００５６】

（写真性の評価）

（露光）

キセノンランプ及びグリーンフィルター（中心波長５４０ｎｍ、半値幅５９ｎｍ）を用いて１／８０００秒間露光した。

【００５７】

（現像処理；コダックＤ９７処理）

上記のような露光を施した試料に下記処理工程及び処理液によって現像処理を施した。

＜工程＞

工程名	処理温度（℃）	処理時間（秒）	補充量（ｍｌ）（３５ｍｍ×３０．４８ｍ当たり）
１．現像	２１．０±０．１	２１０	６５０
２．水洗	２１	５０	１２００
３．定着	２１	３６０	６００
４．水洗	２１	６００	１２００
５．乾燥			

【００５８】

＜処理液＞

１リットル当たりの組成を示す。

工程名	薬品名	タンク液	補充液
現像			

富士フイルム（株）製モノール	０．５ｇ	０．７ｇ
亜硫酸ナトリウム	４０．０ｇ	７０．０ｇ
富士フイルム（株）製ハイドロキノン	３．０ｇ	１１．０ｇ
炭酸ナトリウム	２０．０ｇ	２０．０ｇ
臭化ナトリウム	１．７５ｇ	１．３０ｇ
水酸化ナトリウム	－－	２．０ｇ

定着

チオ硫酸ナトリウム	１５３．０ｇ	１５３．０ｇ
亜硫酸ナトリウム	１５．０ｇ	１５．０ｇ
酢酸（２８％）	４８．０ｍｌ	４８．０ｍｌ
ホウ酸	７．５ｇ	７．５ｇ
カリミョウバン	１５．０ｇ	１５．０ｇ

【００５９】

処理の終了した試料を、富士フイルム（株）社製ＴＣＤ型濃度測定装置を用いて反射濃度を測定した。感度はカブリ濃度よりも１．０高い発色濃度を与えるのに必要な露光量の逆数とし、試料１の感度を１００とした場合の相対値で表した。

【００６０】

（鮮鋭度の評価）

鮮鋭度はＭＴＦにより評価した。試料を、ＭＴＦ測定パターンを用いてキセノンランプで１／１０秒露光し、前述の現像処理を行った。ＭＴＦは４００×２μm^2のアパーチャーで測定し、空間周波数２０サイクル／ｍｍのＭＴＦ値を用いて、光学濃度が１．０の部分にて評価した。

【００６１】

（経時安定性の評価）

試料を、暗所で、４０℃、８０％ＲＨの条件で３日間保存（経時）した後、前記写真性の測定を行い、経時前の感度を１００とした場合の相対値で、経時安定性を評価した。結果を表５に示す。

【００６２】

【表５】

表５

感光材料試料No	カーボン粒子（mg／m²） 第１層（AH層）	固体分散染料１（mg／m²） 第１層（AH層）	ハロゲン化銀乳剤（サイズ）	鮮鋭度	経時前感度（試料１を１００とした相対値）	高湿経時減感（経時前を１００とした相対値）	備考
1	0	0	乳剤１ 立方体 （0.23μm）	0.82	100	93	比較例
2	25	0		0.92	90	95	比較例
3	35	0		0.97	86	99	本発明
4	50	0		0.98	83	100	本発明
5	0	15		0.92	88	88	比較例
6	0	21		0.97	84	82	比較例
7	0	31		0.98	80	75	比較例

【００６３】

表５の結果より、本発明に係る感光材料は、鮮鋭度改良効果を示すと同時に、同じ鮮鋭度を示す試料において、固体分散染料を用いた場合よりも、高い湿度で経時されても感度

変動（減感）が少ないことがわかった。

【００６４】

また、カーボン粒子の効果のハロゲン化銀粒子サイズ依存性とカーボン粒子塗布位置依存性を調べて、表６に示した。表６の試料では鮮鋭度がほぼ等しくなるようにカーボン粒子あるいは染料を塗布した。

【００６５】

【表６】

表6

感光材料試料No	カーボン粒子（mg／m²） 第1層（AH層）	固体分散染料1（mg／m²） 第1層（AH層）	カーボン粒子（mg／m²） 第2層（感光層）	ハロゲン化銀乳剤 立方体（サイズ）	鮮鋭度	経時前感度（試料1を100とした相対値）	高湿経時減感（経時前を100とした相対値）	備考
7	0	31	0	乳剤1（0.23μm）	0.98	80	75	比較例
8	25	15	0		0.98	81	85	比較例
9	35	9	0		0.98	83	98	本発明
4	50	0	0		0.98	83	100	本発明
10	0	31	0	乳剤2（0.28μm）	0.88	116	83	比較例
11	25	15	0		0.88	118	88	比較例
12	35	9	0		0.89	120	98	本発明
13	50	0	0		0.89	120	100	本発明
14	0	21	35	乳剤1（0.23μm）	0.99	76	93	比較例
15	0	21	50		0.99	69	93	比較例
16	0	21	50		0.99	69	93	比較例

【００６６】

表６の結果より、高い湿度で経時された場合の感度変動（高湿減感）は、特に、鮮鋭性

に優れる小サイズのハロゲン化銀粒子を用いた場合に大きいが、本発明に係るカーボン粒子層を有する感光材料は、小サイズでも減感が少なく、本発明のカーボン粒子層による、高湿減感改良効果は少サイズ粒子で大きいことがわかった。結果として、高い鮮鋭度と安定した感度を両立できた。更に、カーボン粒子を感光層に用いた場合に比較して、非感光層である第１層（ＡＨ層）に用いた場合に高湿経時減感の効果が大きいことがわかった。また、経時前感度はカーボン粒子を感光層にもちいた場合に、大きく損なわれた。

フロントページの続き

(72)発明者　豊嶋　悠樹
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士フイルム株式会社内

Ｆターム(参考) 2H023 AA04　BA04　FD00　FD01