

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4022343号  
(P4022343)

(45) 発行日 平成19年12月19日(2007.12.19)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>G03C</b>	<b>1/053</b>	<b>(2006.01)</b>	G03C	1/053	
<b>G03C</b>	<b>1/38</b>	<b>(2006.01)</b>	G03C	1/38	
<b>G03C</b>	<b>1/83</b>	<b>(2006.01)</b>	G03C	1/83	
<b>G03C</b>	<b>1/06</b>	<b>(2006.01)</b>	G03C	1/06	502

請求項の数 3 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平11-273263	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成11年9月27日(1999.9.27)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2001-100350(P2001-100350A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成13年4月13日(2001.4.13)	(74) 代理人	100076439
審査請求日	平成16年9月22日(2004.9.22)		弁理士 飯田 敏三
		(72) 発明者	佐々木 広樹
			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
		(72) 発明者	仲西 正壽
			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
		審査官	中村 博之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

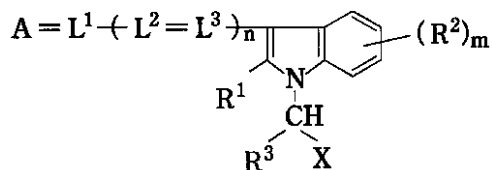
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層と水不溶性写真有用化合物の固体分散物を含む少なくとも1層の親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該固体分散物が、一般式1で表される水不溶性写真有用化合物と一般式2のポリマーとからなる分散物であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

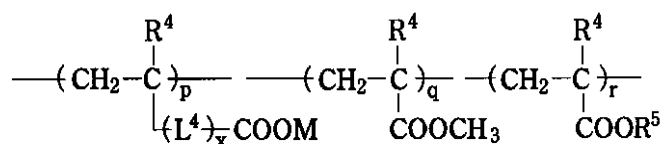
【化1】

一般式1



一般式1中、Aは酸性核を表し、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>およびL<sup>3</sup>はそれぞれ置換されてもよいメチン基を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>は水素原子または置換基(原子も含む)を表す。R<sup>2</sup>は置換基(原子も含む)を表す。nは0または1を表す。mは0から4までの整数を表し、mが2から4の整数のときR<sup>2</sup>は互いに異なってよい。Xは、ハメットの置換基定数  $\sigma_m$  が0.3以上1.5以下の電子吸引基を表す。

【化2】  
一般式2



一般式2中、 $\text{R}^4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1から6のアルキル基を表し、 $\text{R}^5$ は炭素数2から18までの置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数7から12の置換もしくは無置換のアラルキル基、炭素数6から18の置換もしくは無置換のアリール基を表す。L<sup>4</sup>は2価の連結基を表し、xは0または1を表す。Mは1価のカチオン基を表す。pは2から90重量%、qは5から80重量%、rは0から60重量%を表す。ここでp+q+r=100を表す。

10

【請求項2】

請求項1の該固体分散物が、一般式1で表される水不溶性写真有用化合物を分散した後に、一般式2のポリマーが添加されている固体分散物であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

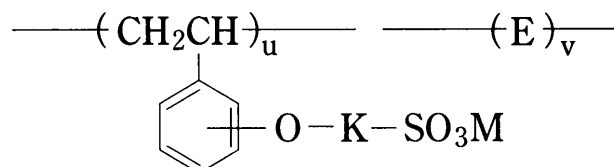
【請求項3】

請求項2の該固体分散物が、一般式3で表されるポリマーで分散した後に、一般式2のポリマーが添加されている固体分散物であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

20

【化3】

一般式3



30

ここで、Kは炭素原子1~50個を有する脂肪族の2価の連結基を表す。Mは1価のカチオン基を表す。Eは共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを表す。uは5~100mol%、vは0~95mol%を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に、水不溶性写真有用物質からなる固体分散微粒子の安定性を改良する化合物を含有する親水性コロイド層を有してなるハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン化銀写真分野においては、様々な写真機能を発現させるために種々の写真有用化合物を親水性コロイド層中に導入して、感光材料や受像材料などの写真要素を構築している。写真有用物質を親水性コロイド層に導入する方法の一つとして、写真有用物質が水に不溶性の場合には、固体分散法が有る。それは固体状態で水又は保護コロイド液中にミル等により微細分散して固体分散物として塗布液に添加する分散である。その分散剤、あるいは分散助剤として、従来から種々の界面活性剤が使用されている。例えば、低分子界面活性剤としては公知の界面活性剤や、特開昭52-92716号、国際公開WO88/04794号等に記載されている化合物を用いることができる。また、アニオン性高分子また

50

はノニオン性高分子としても公知のものや合成ポリマーを用いることができる。例えば、特開平4-324858号に記載されているポリマーを用いることができる。しかしながら、従来の写真要素に用いられた界面活性剤は、その目的、効果を出すためには、それぞれに適した界面活性剤を選択する必要がある、しかも、選択使用した界面活性剤であっても、写真有用物質の溶液や分散物の安定性が充分ではなく、析出や分散物の凝集が発生したり、写真要素の保存経時中にも析出やブリーディングを起こすことがある。また、用途によっては界面活性剤をかなり大量に用いる必要があったため、ベタツキ、生保存性の悪化、接着故障、添加薬品の層間拡散による故障（混色、経時劣化など）、塗布特性の悪化等、種々の副作用が発生した。

更に、薄層化、反応性の向上などのために、水に不溶性写真有用物質の分散物粒子を更に微粒子にすることが望まれている。更にまた、耐接着性、表面への水の付着抑制などのために、水系塗布でありながら表面を疎水的にすることが必要な場合があった。また、上記の目的を達成する為、水不溶性写真有用物質自身の改良も行われ、例えば、特開平8-50345号には、写真乳剤に対して化学的な悪影響がなく、写真感光材料中の特定の層のみを染色して他層に拡散することがなく、しかも現像処理時には速やかに脱色及び/又は溶出して写真感光材料に残留しない吸収特性に優れた染料化合物の記載があるが、総合して満足できるとは言い難かった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、種々の用途の写真要素中に水不溶性写真有用物質を安定に導入でき、更に該物質を写真要素中で極めて安定に存在させることができ、且つ副作用のほとんどない界面活性剤を使用した写真要素を提供することにある。また、本発明の他の目的は、水不溶性の写真有用物質の分散物の微粒子化を可能にする高分子（分散剤）使用した写真要素を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

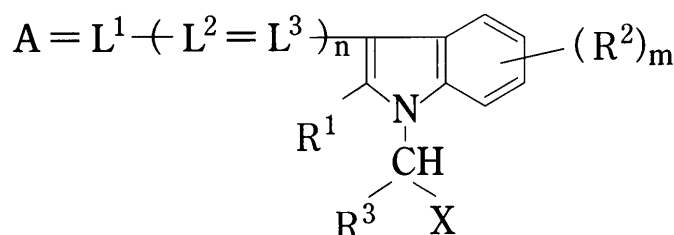
上記課題は、下記手段によって達成された。

(1) 支持体上に少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層と水不溶性写真有用化合物の固体分散物を含む少なくとも1層の親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該固体分散物が、一般式1で表される水不溶性写真有用化合物と一般式2のポリマーとからなる分散物であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0005】

【化4】

一般式1



【0006】

一般式1中、Aは酸性核を表し、 $L^1$ 、 $L^2$ および $L^3$ はそれぞれ置換されてもよいメチン基を表す。 $R^1$ および $R^3$ は水素原子または置換基（原子も含む）を表す。 $R^2$ は置換基（原子も含む）を表す。 $n$ は0または1を表す。 $m$ は0から4までの整数を表し、 $m$ が2から4の整数のとき $R^2$ は互いに異なってもよい。 $X$ は、ハメットの置換基定数  $\sigma_m$  が0.3以上1.5以

10

20

30

40

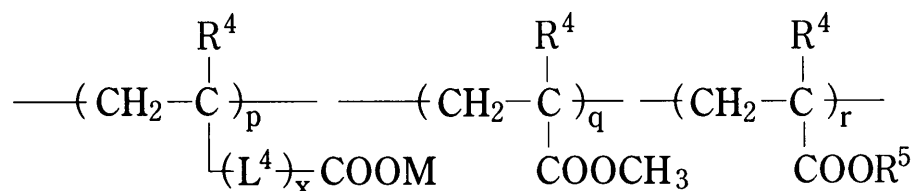
50

下の電子吸引基を表す。

【0007】

【化5】

### 一般式2



10

【0008】

一般式2中、 $\text{R}^4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1から6のアルキル基を表し、 $\text{R}^5$ は炭素数2から18までの置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数7から12の置換もしくは無置換のアラルキル基、炭素数6から18の置換もしくは無置換のアリール基を表す。 $\text{L}^4$ は2価の連結基を表し、 $x$ は0または1を表す。 $M$ は1価のカチオン基を表す。 $p$ は2から90重量%、 $q$ は5から80重量%、 $r$ は0から60重量%を表す。ここで $p+q+r=100$ を表す。

(2)(1)項の該固体分散物が、一般式1で表される水不溶性写真有用化合物を分散した後に、一般式2のポリマーが添加されている固体分散物であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

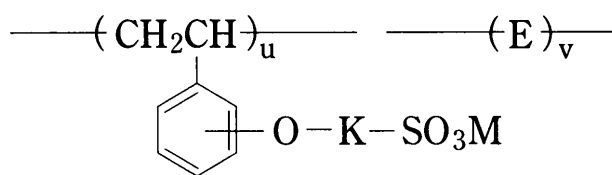
20

(3)(2)項の該固体分散物が、一般式3で表されるポリマーで分散した後に、一般式2のポリマーが添加されている固体分散物であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0009】

【化6】

### 一般式3



30

【0010】

ここで、 $K$ は炭素原子1~50個を有する脂肪族の2価の連結基を表す。 $M$ は1価のカチオン基を表す。 $E$ は共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを表す。 $u$ は5~100mol%、 $v$ は0~95mol%を表す。

40

なお、本発明において共重合ポリマーの一般式(2)又は(3)は各構成単位と、その構成比率を示すものであり、各構成単位の重合形式(ブロック重合体、ランダム重合体など)を限定するものではない。

【0011】

【発明の実施の形態】

一般式1において、 $A$ で表される酸性核としては、5-ピラゾロン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、ピラゾロピリドン、ローダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、オキサゾリジンジオン、ピラゾリジンジオン、インダンジオン、ヒドロキシピリドン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-2,4-ジオン、3-オキシ

50

- 2, 3 - ジヒドロベンゾ [ d ] チオフェン - 1, 1 - ジオキシドが好ましく、5 - ピラゾロン、ヒドロキシピリドン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸又はイソオキサゾロンがより好ましく、特に好ましいのは、5 - ピラゾロンである。

【 0 0 1 2 】

A はカルボキシ基を少なくとも1個有していることが好ましい。

X で示されるハメットの置換基定数  $\sigma$  (例えば、Chem. Rev., 91, 165 (1991) に記載されている) が、0.3 以上 1.5 以下の電子吸引基としては、例えば、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子 ( $\sigma$  値 = 0.34 以下同じ)、塩素原子 (0.37)、臭素原子 (0.39)、ヨウ素原子 (0.35))、トリフルオロメチル基 (0.43)、シアノ基 (0.56)、ホルミル基 (0.35)、アシル基 (例えば、アセチル (0.38)、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ (0.39))、カルボキシ基 (0.37)、アルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル (0.37))、アリーロキシカルボニル基 (例えば、フェノキシカルボニル (0.37))、アルキルカルバモイル基 (例えば、メチルカルバモイル (0.35))、ニトロ基 (0.71)、アルキルスルフィニル基 (例えば、メチルスルフィニル (0.52))、アルキルスルホニル基 (例えば、メチルスルホニル (0.60))、スルファモイル基 (0.53) 等が挙げられる。好ましくは、アルコキシカルボニル基又はシアノ基である。より好ましくはアルコキシカルボニル基である。

10

【 0 0 1 3 】

$L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$  で示されるメチン基は、置換基 (例えば、メチル基、エチル基、シアノ基、ハロゲン原子) を有していても良いが、無置換であることが好ましく、また、n は 0 であることが好ましい。

20

【 0 0 1 4 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、又は  $R^3$  で示される基は、例えば、炭素数 1 から 8 の置換もしくは無置換のアルキル基 (例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、t - ブチル、シクロヘキシル、メトキシエチル、エトキシエチル、エトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルエチル、シアノエチル、ジエチルアミノエチル、ヒドロキシエチル、クロロエチル、アセトキシエチル等)、炭素数 7 から 12 の置換もしくは無置換のアラルキル基 (例えば、ベンジル、2 - カルボキシベンジル等)、炭素数 6 から 18 の置換もしくは無置換のアリール基 (例えば、フェニル、4 - メチルフェニル、4 - メトキシフェニル、4 - カルボキシフェニル、3, 5 - ジカルボキシフェニル等)、炭素数 2 から 6 の置換もしくは無置換のアシル基 (例えば、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、クロロアセチル等)、炭素数 1 から 8 の置換もしくは無置換のスルホニル基 (例えば、メタンスルホニル、p - トルエンスルホニル等)、炭素数 2 から 6 の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、炭素数 1 から 4 の置換もしくは無置換のアルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、n - ブトキシ、メトキシエトキシ等)、炭素数 6 から 10 の置換もしくは無置換のアリーロキシ基 (例えば、フェノキシ、4 - メトキシフェノキシ等)、炭素数 2 から 8 の置換もしくは無置換のアシルオキシ基 (例えば、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ、クロロアセチルオキシ等)、炭素数 1 から 6 の置換もしくは無置換のスルホニルオキシ基 (例えば、メタンスルホニルオキシ等)、炭素数 2 から 8 の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基 (例えば、メチルカルバモイルオキシ、ジエチルカルバモイルオキシ等)、炭素数 0 から 8 の置換もしくは無置換のアミノ基 (例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、フェニルアミノ、メトキシフェニルアミノ、クロロフェニルアミノ、ホルホルノ、ピペリジノ、ピロリジノ、ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、n - ブトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、アセチルアミノ、エチルカルボニルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、クロロアセチルアミノメチルスルホニルアミノ等)、炭素数 1 から 8 の置換もしくは無置換のカルバモイル基 (例えば、無置換カルバモイル、メチ

30

40

50

ルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n*-ブチルカルバモイル、*t*-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ホルホルノカルバモイル、ピロリジノカルバモイル等)、炭素数1から8の置換もしくは無置換のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素)、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基等が挙げられる。

【0015】

$R^1$ は水素原子又はアルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、またはアリールオキシカルボニル基より選ばれる基であることが好ましい。特に好ましくは水素原子である。

$m$ は0、1又は2であることが好ましい。 $m=1$ 又は2のとき、 $R^2$ はアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基より選ばれる基であることが好ましい。特に好ましくは $m=0$ である。

10

【0016】

$R^3$ は水素原子又はアルキル基又はアリール基より選ばれる基であることが好ましい。特に好ましくはアルキル基である。

【0017】

好ましい組み合わせとしては、Aの酸性核が、5-ピラゾロン、ヒドロキシピリドン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸、イソオキサゾロンであり、 $n=0$ あり、 $m=0$ であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^3$ が水素原子又はアルキル基であり、Xがアルコキシカルボニル基、またはシアノ基の組み合わせである。特に好ましいのは、Aの酸性核が5-ピラゾロンであり、 $n=0$ あり、 $m=0$ であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^3$ がアルキル基であり、Xがアルコキシカルボニル基の組み合わせである。

20

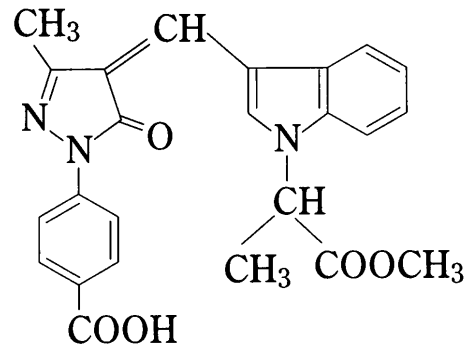
【0018】

以下に、一般式1で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

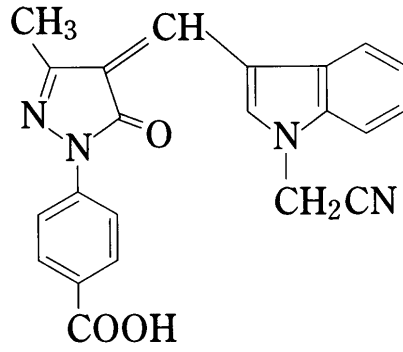
【化7】

D-1



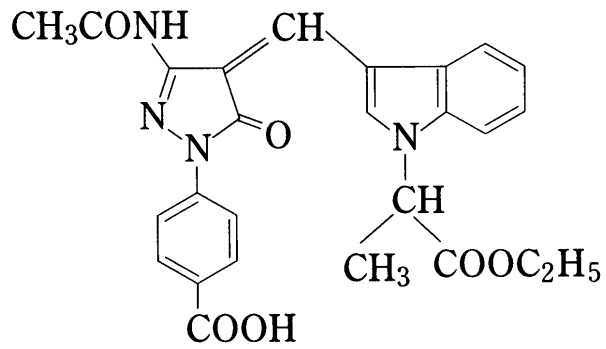
10

D-2



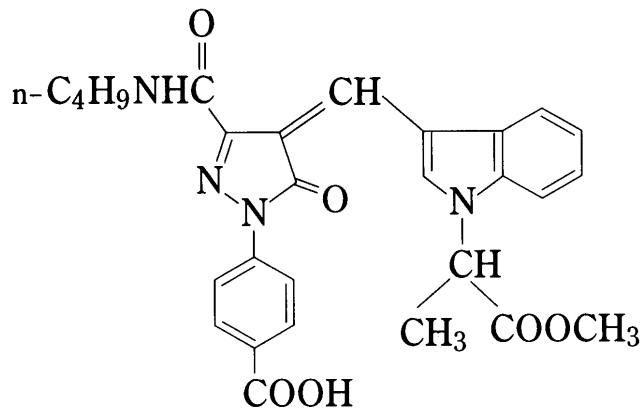
20

D-3



30

D-4

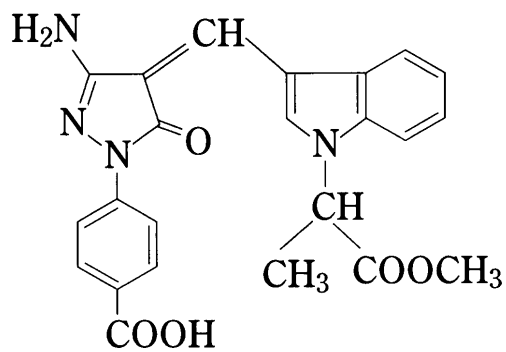


40

【 0 0 2 0 】

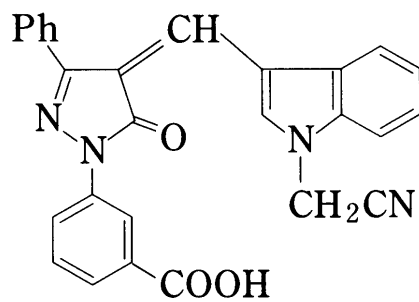
【 化 8 】

D-5



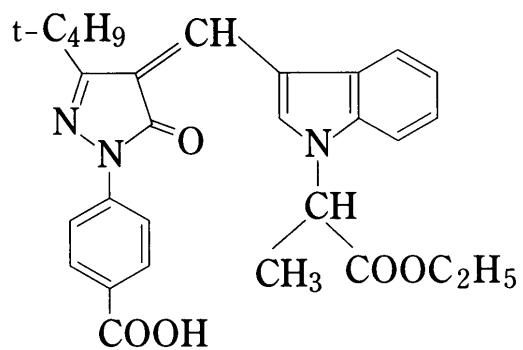
10

D-6



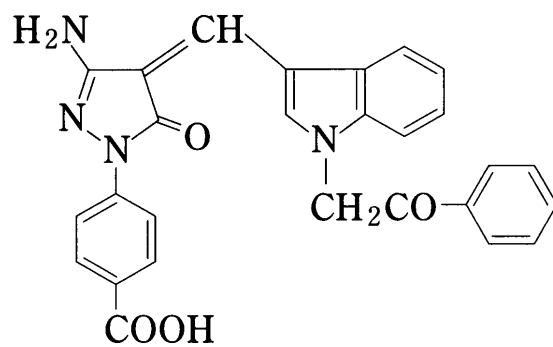
20

D-7



30

D-8

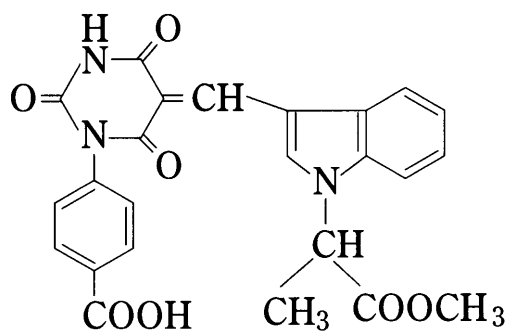


40

【 0 0 2 1 】

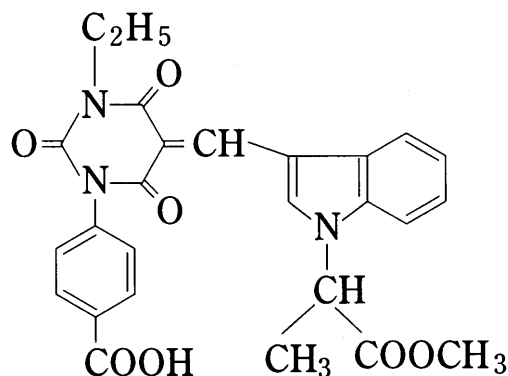
【 化 9 】

D-9



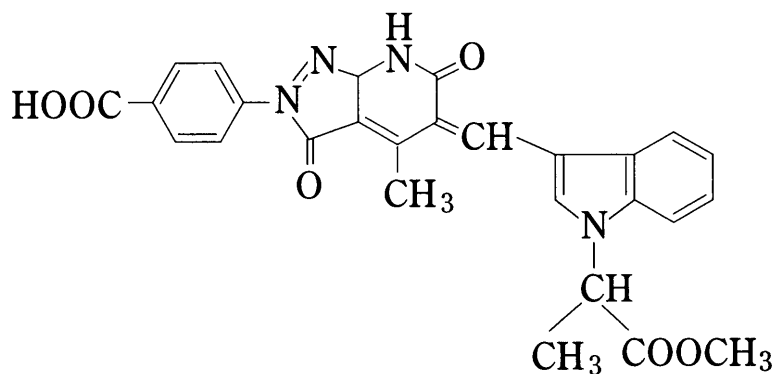
10

D-10



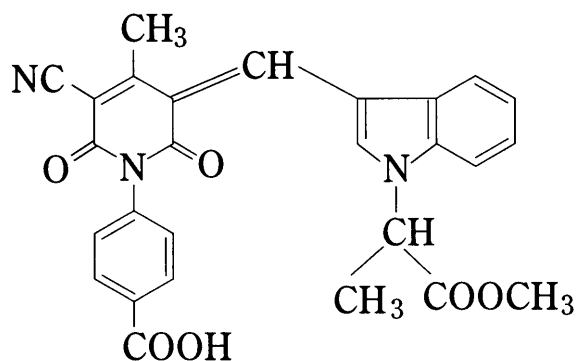
20

D-11



30

D-12



40

【 0 0 2 2 】

次に、一般式 2 のポリマーについて説明する。R<sup>4</sup>は、水素原子又は炭素数 1 から 8 の置換もしくは無置換のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル等）を示す。その中でも水素原子、メチル基が特に好ましい。R<sup>5</sup>は炭素数 2 から 18 までの置換あるいは無置換のアルキル基（例えば、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチル

50

ル - ヘキシル、*n* - ノニル、イソノニル、ラウリル、ステアリル、2 - ヒドロキシエチル、メトキシメチル、メトキシエチル、*n* - ブトキシメチル、エトキシメチル、エトキシブチル等)、炭素数7から12の置換もしくは無置換のアラルキル基(例えば、ベンジル、2 - カルボキシベンジル等)、炭素数6から18の置換もしくは無置換のアリール基(例えば、フェニル、4 - メチルフェニル、4 - メトキシフェニル、4 - カルボキシフェニル、3,5 - ジカルボキシフェニル等)を表す。これらの中で、アルキル基としては*n* - ブチル、*n* - ヘキシル、*n* - オクチル、*n* - ノニル、ラウリル、2 - ヒドロキシエチルが好ましく、アラルキル基としてはベンジルが好ましく、アリール基(例えば、フェニル、4 - メチルフェニル、4 - メトキシフェニル)が好ましい。更に好ましくは、*n* - ブチル、*n* - ヘキシル、*n* - オクチル、2 - ヒドロキシエチル、ベンジル、フェニルである。そして

10

これらの中から2種類以上選んでも良い。  
L<sup>4</sup>は2価の連結基を表し、具体的には、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-CONHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CONHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CONHC_6H_4-$ 等の2価の連結基を挙げられる。これらの中で、 $-COOCH_2CH_2-$ が最も好ましい。

xは0または1を表す。xは0が好ましい。

Mは1価のカチオン基を表し、具体的には、水素、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等のカチオンが挙げられる。これらの中で、ナトリウムカチオンが最も好ましい。

#### 【0023】

本発明の一般式2のポリマーは上述の構成のみから構成することができるが、所望により他のエチレン性不飽和モノマーを共重合させることも可能である。例えば、スチレン、*n* - メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、*N* - ビニルピロリドン、ジメチルアクリルアミドなどが挙げられる。これらの中ではスチレンが最も好ましい。このエチレン性不飽和モノマー成分の構成重量%としては10wt%未満である。

20

#### 【0024】

pは2から90重量%、qは5から80重量%、rは0から60重量%を表す。好ましくは、pは2から85重量%、qは5から75重量%、rは0から55重量%を表し、更に好ましくは、pは2から80重量%、qは5から70重量%、rは0から50重量%を表す。

#### 【0025】

一般式2のポリマーの重合方法は、公知の重合法に従って行うことができるが、工業的にラジカル溶液重合法で行うのが好ましい。開始剤としては、公知のアゾ系、又は過酸化物系重合開始剤を用いて重合できる。アゾ系、過酸化物系重合開始剤は水溶性化合物と油溶性化合物があげられる。水溶性アゾ化合物として具体的には、2,2' - アゾビス - (2 - メチルプロピオンアミジン)塩酸塩、2,2' - アゾビス - [(2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル)プロパン)]塩酸塩、2,2' - アゾビス(2 - メチルプロピオン酸アミド)2水和物等のアゾアミド化合物、4,4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸)などがあげられる。油溶性アゾ化合物としては、2,2' - アゾビスイソブチロニトリル、2,2' - アゾビスイソブチルパレロニトリル、4,4' - アゾビス(4 - シアノペンタン酸)、ジメチル - 2,2' - アゾビスイソブチレートなどがあげられる。水溶性過酸化物として具体的には過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどがあげられ、油溶性過酸化物としては過酸化ベンゾイルなどがあげられる。

30

#### 【0026】

上記重合開始剤は任意の量で使用することができるが、モノマー100重量%あたり0.05~5重量%、好ましくは0.1~2重量%添加するのがよい。0.05重量%より少ないと未反応モノマーが残る可能性があり、6重量%を越えると工業的に好ましくない。

#### 【0027】

また、重合時の反応溶液中のモノマー濃度は20~60wt%好ましくは30~50wt%である。

40

#### 【0028】

50

本発明の製造方法で得られるポリマーの分子量は、重量平均分子量（Mw）が1000～200000、好ましくは1500～150000である。更に好ましくは2000～100000である。これらは、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）により、標準物質を用いて容易に測定可能である。

【0029】

本発明の製造方法で得られるポリマーはそのままの状態でも使用できるが、カルボン酸基の一部または全部をアンモニアや有機アミンで中和して使用するのが好ましい。このようにして製造されたポリマーは水溶性または水分散性である。中和は、共重合体の塩は共重合体中のカルボン酸の一部又は全部をアンモニアあるいはアルカリ金属水酸化物で中和し、pHを5～10に調整して製造するのが好ましい。

10

アルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどがあげられる。これらのうち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムで中和するのが好ましい。水酸化ナトリウムが最も好ましい。

【0030】

また、本発明の製造方法で得られるポリマーを本発明に使用する場合は、溶媒を含有した重合体または溶媒を除去したポリマー水溶液または水分散液のどちらを使用してもよいが、好ましくは溶媒を除去するのが好ましい。

【0031】

以下に、一般式2の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。分子量は常法により測定した重量平均で表した。

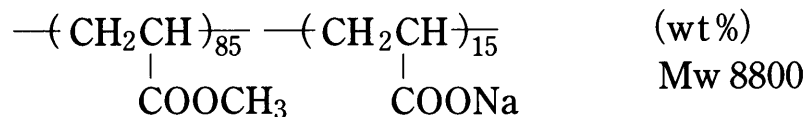
20

なお、下記のB-1およびB-2は参考例として挙げた化合物である。

【0032】

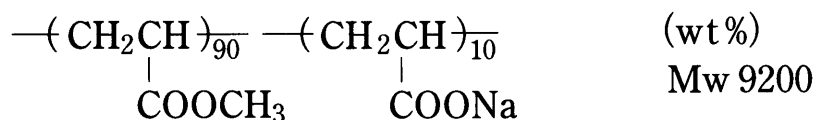
【化10】

B-1



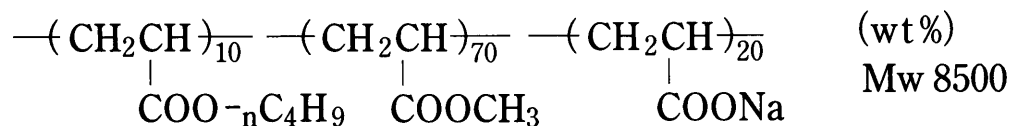
(Mwは重量平均分子量を表す)

B-2



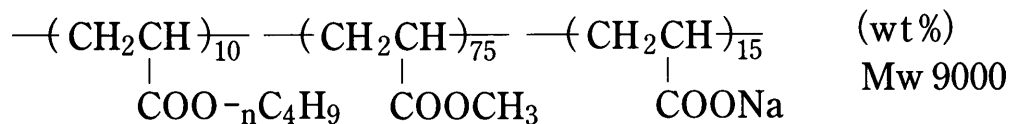
10

B-3



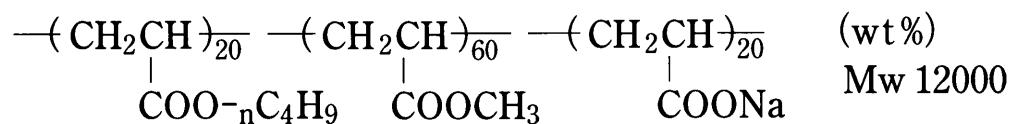
20

B-4

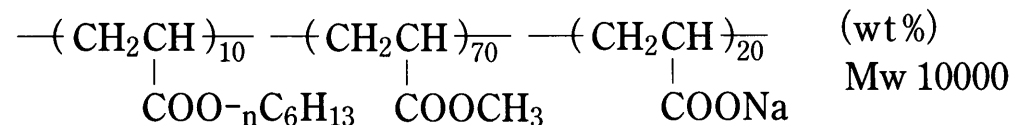


30

B-5



B-6

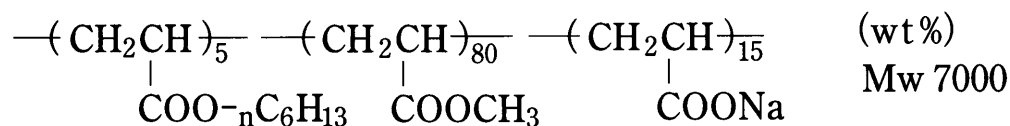


40

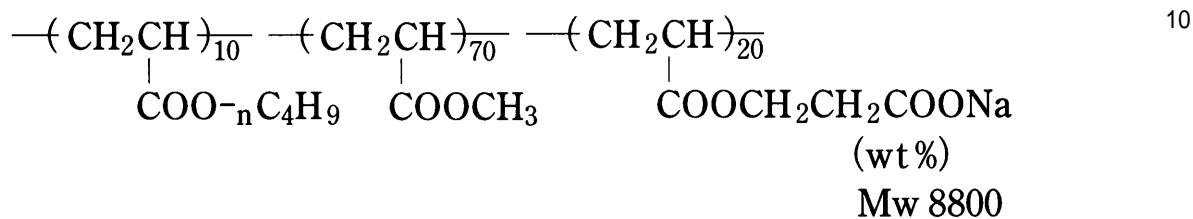
【 0 0 3 3 】

【 化 1 1 】

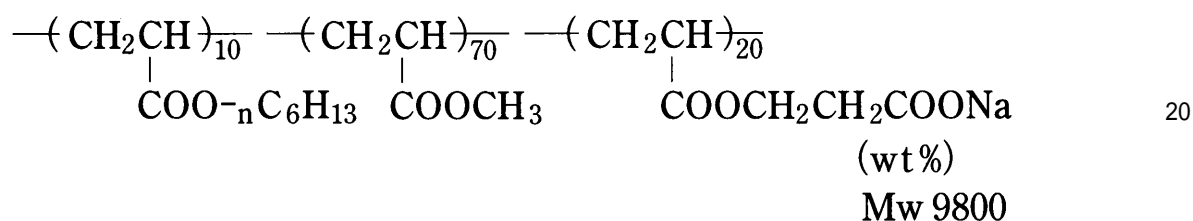
B-7



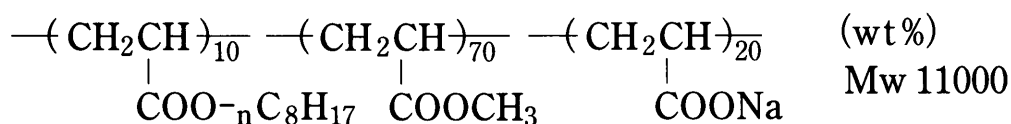
B-8



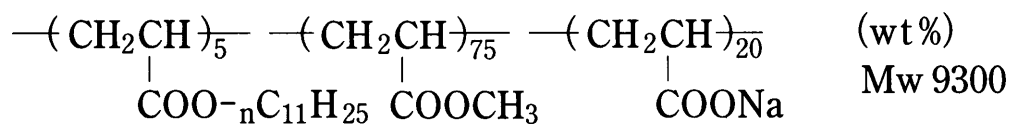
B-9



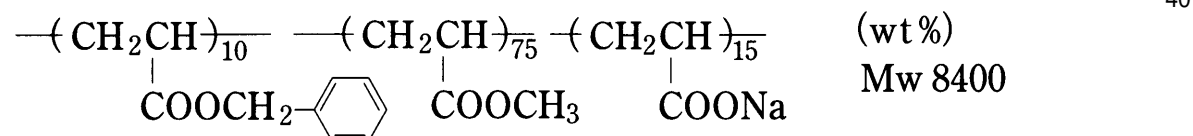
B-10



B-11

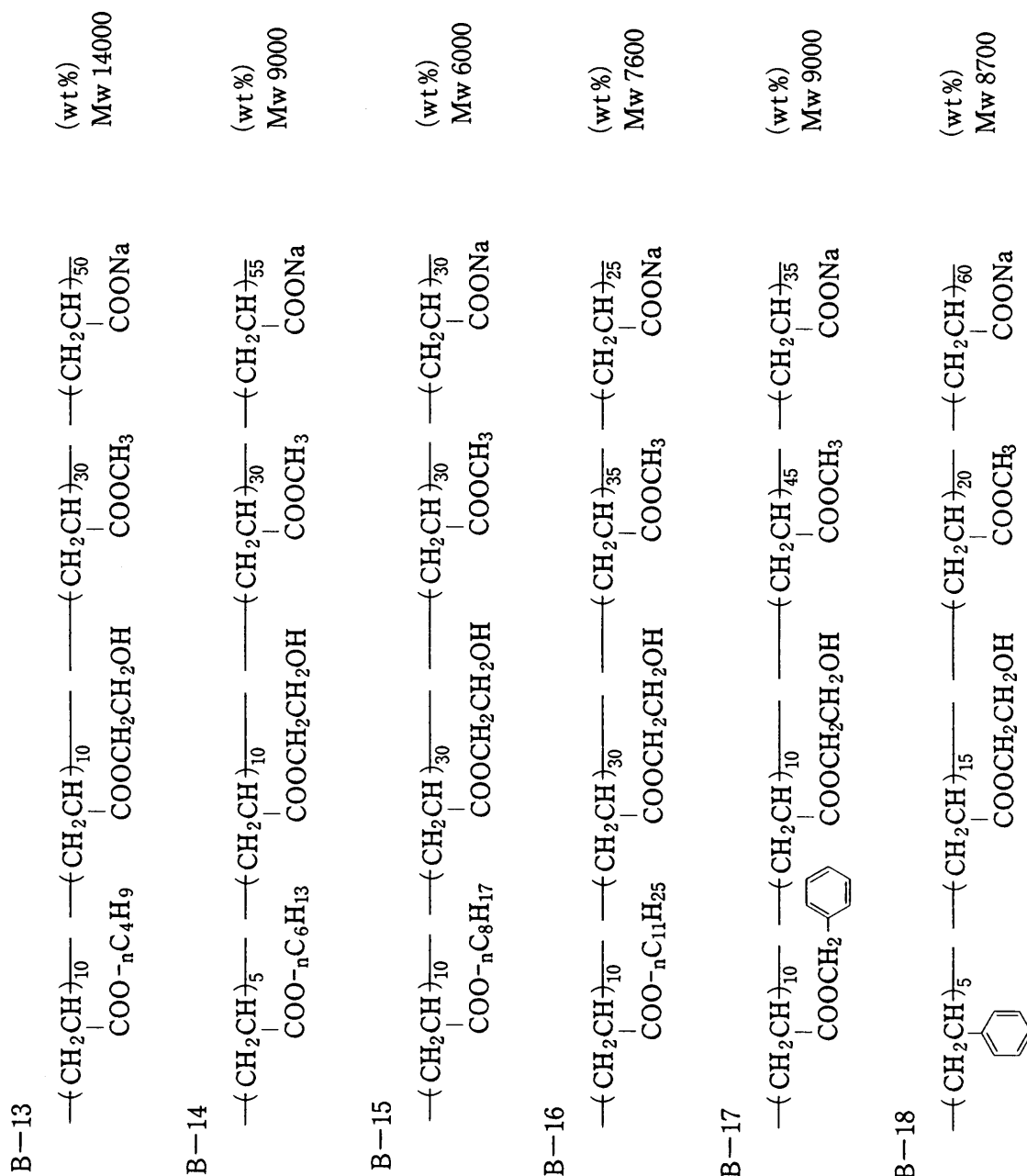


B-12



【 0 0 3 4 】

【 化 1 2 】



10

20

30

## 【0035】

次に、一般式3のポリマーについて説明する。ここで、Kは炭素原子1~50個を有する脂肪族の2価の連結基を表す。具体的には、プロピレン基、ブチレン基、アルキレンオキシ基、ポリアルキレンオキシ基またはアルキレン-アルキレンオキシ基が挙げられる。この中ではブチレン基が最も好ましい。Mは1価のカチオン基を表す。具体的には、水素、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等のカチオンが挙げられる。これらの中で、ナトリウムカチオンが最も好ましい。Eは前記モノマー単位以外の共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを表す。それらの中で最も好ましいのは、スチレン、スチレン誘導体（例えば、ビニルトルエン、アセトキシスチレン、t-ブトキシスチレン、プロモスチレン、クロロスチレン、ヒドロキシスチレン）である。uは5~100mol%、vは0~95mol%を表す。好ましくは、uは15~100mol%、vは0~85mol%、さらに好ましくは、uは20~100mol%、vは0~80mol%である。一般式3のポリマーの分子量は、重量平均分子量で $10^3$ から $10^6$ 以下、好ましくは、 $10^3$ ~ $10^5$ 以下、さらに好ましくは $2000$ ~ $3 \times 10^4$ である。

40

## 【0036】

50

本発明に使用される化合物は常法により合成できる。前駆体のポリマーの合成、保護基の切断については、Macromolecules 第16巻510頁（1983年）、第22巻509頁（1989年）を参考にすることができる。スルホン酸の導入については、工業化学雑誌 第73巻563頁（1970年）、同59巻221頁（1956年）およびJ. Am. Chem. Soc. 第77巻2496頁（1955年）を参考にすることができる。なおビニルフェノールモノマーの重合については、J. Polym. Sci. , A-1 7巻2175頁（1969年）、同2405頁（1969年）を参考にすることができるが、ビニルフェノールの水酸基を保護したモノマーを用いて前駆体ポリマーをまず合成し、保護基を切断し、それからスルホン酸を導入する方が好ましい。具体的には、例えば、ラジカル重合あるいはアニオン、カチオン重合により、t-ブトキシスチレンの単独重合体あるいはt-ブトキシスチレンとスチレンの共重合体（前駆体ポリマー）を合成し、保護基のt-ブチル基をトリフルオロメタンスルホン酸で切断し、生成した水酸基をナトリウムメチラート

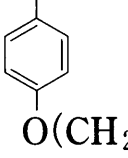
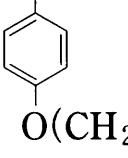
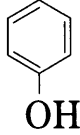


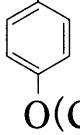

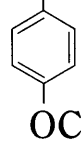
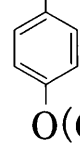
10

でフェノラートアニオンにした後、ブタンサルトンと反応させスルホン酸を導入することにより本発明の化合物を合成することができる。

具体的な化合物を以下に示す。分子量は重量平均で表したが、定法により測定することができる。この中で、ポリマーS-3が最も好ましい。

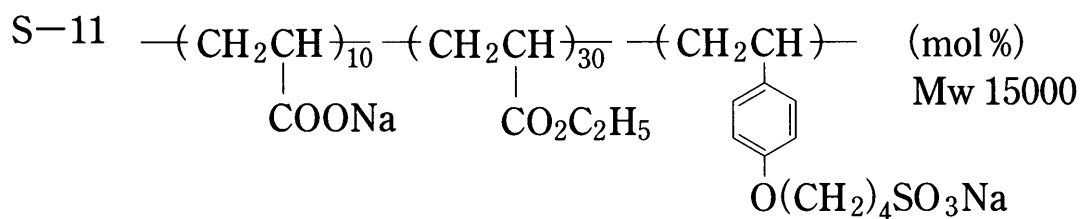
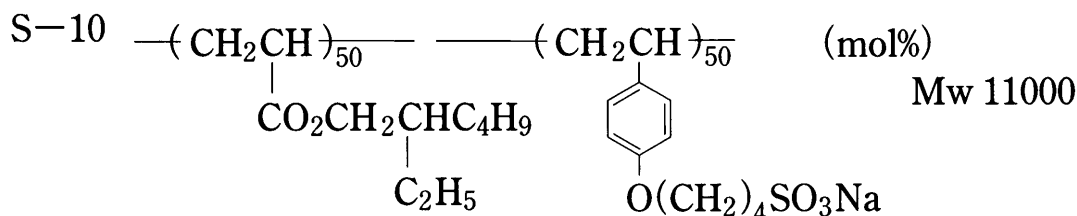
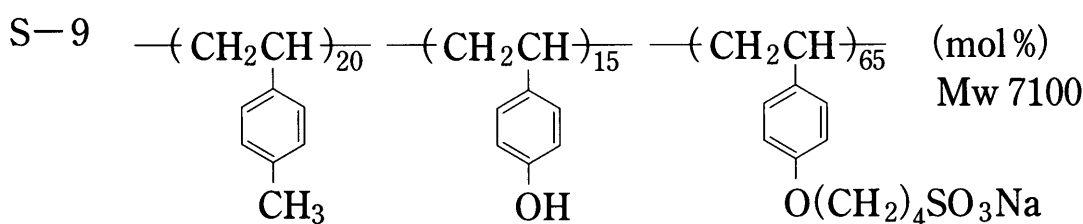
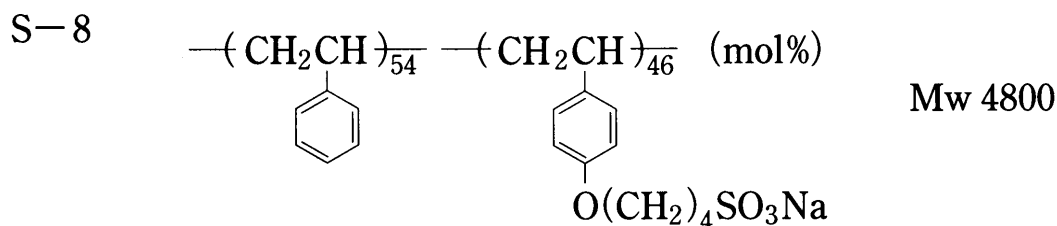
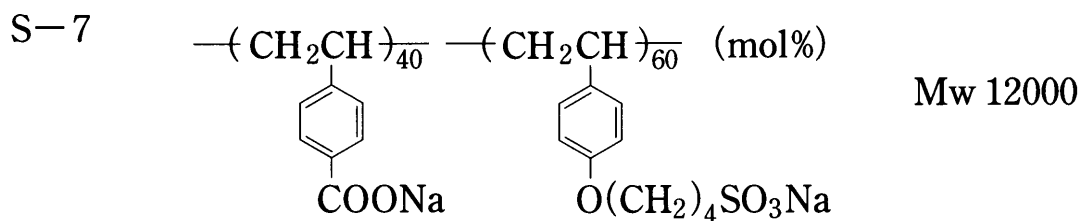
【0037】

【化13】

- S-1  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---}$  Mw 4800  
  
 (Mwは重量平均分子量を表す)
- S-2  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---}$  Mw 5500  
  
 10
- S-3  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{50}\text{---}$   $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{50}\text{---}$  (mol%) Mw 4500  
  
  
 20
- S-4  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{20}\text{---}$   $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{50}\text{---}$   $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{30}\text{---}$  (mol%) Mw 5400  
  
  

- S-5  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---}$  Mw 7400  
  
 30
- S-6  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---}$  Mw 10000  
  
 40

【 0 0 3 8 】

【 化 1 4 】



## 【 0 0 3 9 】

本発明に用いられる固体分散物を調製するための分散方法には乳化分散法と固体分散法があり、どちらの方法でも分散物の調製は可能であるが、最も好ましい分散法は固体分散法である。それは公知の方法で行うことができる。その詳細については、機能性顔料の応用技術（シーエムシー刊、1991年）などに記載されている。その中で、分散メディア法が最も好ましい。この方法では、粉末またはウエットケーキ状態の本発明の被分散物を本発明のポリマーとともに水中で水性スラリーにし、公知の粉碎機（例えばボールミルあるいはサンドミル、ローラーミル、スーパーアベックスミル、スパイクミルなど）を用いて分散メディア（ガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアビーズなど）の存在下で機械的に粉碎する。これらのうち、ビーズの平均直径は好ましくは、1mmないし、0.05mm、より好ましくは、0.5mmないし0.1mm、さらに好ましくは、0.3mmないし0.1mmのものが用いられる。充填率は70%以上、好ましくは80%以上、周速は8m/s以上、好ましくは10m/s以上、温度は100 以下、好ましくは40 以下、仕事密度は分散室の実容積当たり0.5kw/L以上、好ましくは2kw/L以上が用いられる。これらの他に、ロールミル、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、コロイドミル、デゾルバー、高速インペラー攪拌機によって粉碎する方法や、超音波分散機（例えばマイクロフルイダイザーなど）による粉碎方法も用いることが

できる。

#### 【0040】

そして本発明の組み合わせからなる分散固体を調製する場合、2通りの方法があり、その目的、効果の程度に応じて選ばれる。一つ目は、一般式2からなるポリマーを分散剤として使用する場合、もう一つは、別の分散剤にて一般式1からなる水不溶性写真有用物質の分散固体を調製した後に、一般式2からなるポリマーを添加する方法である。まず前者について説明する。この場合、前記のポリマーを複数種類用いてもよい。このポリマーの使用量は被分散物に対して1wt%~100wt%が好ましく、2wt%~40wt%が特に好ましい。また場合により低分子界面活性剤を分散後にさらに添加してもよいが、その使用量は前記のポリマーの1/2以下、好ましくは1/5以下、さらに好ましくは1/10以下がよい。

10

次に後者について説明する。この場合、まず低分子界面活性剤またはスルホン酸系高分子またはノニオン性高分子を用いて、一般式1からなる水不溶性写真有用物質の分散固体を調製する。その後、本発明の一般式2からなるポリマーを添加する。該添加が終了した後、緩やかな攪拌、あるいはもう一度分散機に注入して短時間分散攪拌を行ってもよい。低分子界面活性剤としては公知の界面活性剤や、特開昭52-92716号、国際公開WO88/04794号等に記載されている化合物を用いることができる。スルホン酸系高分子またはノニオン性高分子としては公知のものや合成ポリマーを用いることができる。これらの中で、スルホン酸系低分子界面活性剤あるいはスルホン酸系高分子が望ましいが、一般式3からなるスルホン酸系高分子が最も望ましい。

#### 【0041】

その使用量は一般式1からなる被分散物に対して1wt%~50wt%が好ましく、2wt%~30wt%が特に好ましい。その後、添加する一般式2からなるポリマーについても1種類以上用いることができ、その使用量は被分散物に対して1wt%~100wt%が好ましく、2wt%~40wt%が特に好ましい。

20

本発明に用いられる一般式1で表される水不溶性写真有用化合物は微粒子状で、例えばウェットケーキを用いるときは、製造ウェットケーキ中の粒径であり、通常粒径1~100 $\mu\text{m}$ であり、10~100 $\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

また一般式2又は3で表されるポリマーは分散剤又は分散助剤として用いられ、好ましくは水溶性塩として用いられるが、水不溶性のポリマーの場合は粒径0.05~0.5 $\mu\text{m}$ のラテックスとして用いられる。

30

#### 【0042】

本発明による被分散物の分散固体をハロゲン化銀写真感光材料に組み込む場合、その目的によって、必要量を層中に添加することができる。特に被分散物が一般式1のように吸収がある場合、光学濃度が0.05ないし3.0の範囲で使用するのが好ましい。具体的な必要量は、化合物によって異なるが、一般に $10^{-3}\text{g}/\text{m}^2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 、特に $10^{-3}\text{g}/\text{m}^2\sim 1.0\text{g}/\text{m}^2$ の範囲に好ましい量を見出すことができる。また、本発明の分散固体は目的に応じて任意の位置に組み込むことができる。すなわち下塗り層中、ハロゲン化銀乳剤層と支持体の間のアンチハレーション層中、ハロゲン化銀乳剤層中、イエローフィルター層中、中間層中、保護層中、ハロゲン化銀乳剤層に対し支持体の反対側のバック層中、その他の補助層中の親水性コロイド層中に添加することができる。

40

必要に応じて、1層のみならず複数の層中に添加してもよいし、複数の化合物を1層あるいは複数の層中に独立にあるいは混合して使用してもよい。本発明の分散固体は、他の各種の水溶性染料、媒染剤に吸着させた水溶性の染料、乳化分散された染料あるいは本発明とは別の方法で製造した分散固体状染料と必要に応じて組み合わせ使用することができる。親水性コロイドとしてはゼラチンが最も好ましく、公知の各種のゼラチンが用いられる。例えば、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンなどのゼラチンの製造法が異なるものや、あるいは、得られたこのゼラチンを化学的に、フタル化やスルホニル化などの変性を行ったゼラチンを用いることもできる。また必要な場合には、脱塩処理を行って使用することもできる。本発明の分散固体とゼラチンの混合比率は、使用する本発明の分散固体の種類、分散度、必要とされる吸光度、使用しうるゼラチンの量によって異なるが、1/10

50

<sup>3</sup> ~ 1 / 3 の範囲が好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明の好ましいハロゲン化銀写真感光材料としてカラーリバーサルフィルムとカラーネガフィルムを挙げることができる。ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。本発明の効果は、金化合物と含イオウ化合物で増感した乳剤を使用したときに特に顕著に認められる。このような工程で使用される添加剤は、リサーチ・ディスクロージャーNo. 1 7 6 4 3 および同No. 1 8 7 1 6 に記載されており、その該当箇所を後に挙げた。

【 0 0 4 4 】

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。 10

	添加剤種類	RD 1 7 6 4 3	RD 1 8 7 1 6	
1	化学増感剤	2 3 頁	6 4 8 頁右欄	
2	感度上昇剤		同上	
3	分光増感剤、 強色増感剤	2 3 ~ 2 4 頁	6 4 8 頁右欄 ~ 6 4 9 頁右欄	
4	増白剤	2 4 頁		20
5	かぶり防止剤 および安定剤	2 4 ~ 2 5 頁	6 4 9 頁右欄	
6	光吸収剤、フイ ルター染料、紫 外線吸収剤	2 5 ~ 2 6 頁	6 4 9 頁右欄 ~ 6 5 0 頁左欄	
7	ステイン防止剤	2 5 頁右欄	6 5 0 頁左 ~ 右欄	
8	色素画像安定剤	2 5 頁		30
9	硬膜剤	2 6 頁	6 5 1 頁左欄	
1 0	バインダー	2 6 頁	同上	
1 1	可塑剤、潤滑剤	2 7 頁	6 5 0 頁左欄	
1 2	塗布助剤、表面 活性剤	2 6 ~ 2 7 頁	6 5 0 頁右欄	

【 0 0 4 5 】

【 実施例 】

以下の実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、勿論本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。 40

実施例 1

以下の分散処方によりプレミックス品を調製した後、アシザワ製アジテータミル L M K により分散を行い、染料 ( D - 1 ) の分散固体を調製した ( 染料濃度 25wt% の分散物 ) 。

## 分散処方

染料 (D-1) のウェットケーキ (固形分85.0%)	58.2g
分散剤	染料固形分に対して5%~18%
水	up to 198g

ここで、分散後の染料は、平均粒径  $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$  であり、各分散剤は水溶性ポリマーである。

この処方で、表 1 に示すように分散法 (分散剤の種類、量、添加方法) を変えて、その物性を試験し、その結果を表 1 に示した。ここで分散固体の分散性、分散安定性については吸光度を測定した。吸光度 (吸収最大波長:  $\text{max}$ )、分散度とその変化および分散物の沈降から判断した。まず分散性については吸光度を測定した。吸光度 (吸収最大波長) の測定は、すべてのサンプルに対して、所定濃度に水で希釈して吸収スペクトルを測定した。440nm前後に  $\text{max}$  が存在するが、表 1 の No. 1 の  $\text{max}$  の吸光度 ( $D_{\text{max}}$  と表示する) を 100 とし、その相対値で結果を表した。分散度は、上記吸収スペクトルの吸光度比 (すなわち 500nm での吸光度 /  $\text{max}$  での吸光度) をそれぞれ求めて表 1 に示した。分散安定性については、分散度の変化 ( ) と沈降の有無で判断した。分散度の変化は、まず 40 で 1 週間経時させた前後の染料濃度 25wt% の分散物の吸収スペクトルを上記のように測定し、分散度 (500nm での吸光度 /  $\text{max}$  での吸光度) をそれぞれ求め、経時前後の差 ( (分散度の変化) = 経時 (分散度) - フレッシュ (分散度) ) で表した。すなわち分散安定性が悪化すると分散度の値は上昇するため、経時前後の差は大きくなる。次に沈降性は染料濃度 25wt% の分散物を室温で 1ヶ月放置した場合の沈降の有無を目視で判断した。なお、分散剤として、比較用としては、ポリアクリル酸ナトリウム塩 ( (重量平均分子量 10000) ) を別途合成)、p - オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム塩を使用した (表中、それぞれ PAANa、W - 1 と表記した)。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

10

20

表1

No.	分散剤種／量	後添加分散剤種／量	Dmax	分散度	$\delta$ (分散度の変化)	沈降の有無
1(参考例)	B-1/20wt%	無し	100	0.21	0.02	無し
2(本発明例)	B-4/20wt%	B-1/5wt%	101	0.20	0.04	無し
3(本発明例)	B-3/20wt%	PAANA	99	0.21	0.03	無し
4(本発明例)	W-1/5wt%	B-5/10wt%	103	0.22	0.02	無し
5(本発明例)	B-5/15wt%	W-1/3wt%	100	0.21	0.02	無し
6(本発明例)	B-7/20wt%	無し	102	0.20	0.03	無し
7(本発明例)	S-4/6wt%	B-10/18wt%	99	0.19	0.02	無し
8(本発明例)	B-9/20wt%	W-1/5wt%	101	0.20	0.03	無し
9(本発明例)	B-6/20wt%	S-4/3wt%	104	0.18	0.04	無し
10(比較例)	PAANA/20wt%	無し	90	0.46	0.23	有り
11(比較例)	W-1/10wt%	無し	99	0.39	0.38	有り
12(比較例)	S-4/8wt%	無し	99	0.21	0.04	無し
13(比較例)	S-4/8wt%	PAANA/10wt%	92	0.22	0.13	わずかに有り
14(比較例)	W-1/10wt%	PAANA/10wt%	85	0.35	0.17	有り

## 【0047】

## 実施例2

## 有機固体分散染料の調製

実施例1の化合物(D-1)(特開平11-38568号の実施例の第12層の固体分散染料ExF-5と同じ)を次の方法で分散した。すなわち、参考例の分散剤B-1の20%水溶液を4.95gと水13.5mlとを700mlのポットミルに入れ、染料ExF-5のウェットケーキ(固形分85.0%)5.82gと酸化ジルコニアビーズ(直径1mm)500mlを添加して内容物を分散した。実施例1の分散度が0.42になるように分散時間を調節した。この分散には実施例1と同じ装置のミルを用いた。分散後内容物を取り出し、ビーズを濾過して除き、12.5%ゼラチン

水溶液8gを添加し、染料のゼラチン分散物を得た。

試料101～105の作製

D-1の分散法(分散剤種、量、添加法)を実施例1のNo.1(表1参照)からNo.2(本発明例)、No.9(本発明例)、No.10(比較例)、No.12(比較例)に変更して有機固体分散染料を調製する以外は全く同様にして特開平11-38568号の実施例1に記載の多層感光材料101～105を作製した。なお、上記以外の固体分散染料の調製については、以下の条件で作製した。すなわち水21.7mlおよび5%のp-オクチルフェノキシエトキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3mlならびに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル(重合度10)0.5mlとを700mlのポットミルに入れ、染料ExF-2(あるいはExF-3、ExF-4)5.0gと酸化ジルコニアビーズ(直径1mm)500mlを添加して内容物を2時間分散した。この分散には実施例1と同じ装置を用いた。分散後内容物を取り出し、ビーズを濾過して除き、12.5%ゼラチン水溶液8gを添加し、染料のゼラチン分散物を得た。

【0048】

まず第12層のイエローフィルター層の塗布液の物理安定性を以下の方法で評価した。40%の高湿下に2週間保存した前後の試料塗布液の一定時間当たりの濾過量(フィルターは富士写真フィルム製FG30(孔径30 $\mu$ m、10インチ))を測定した。試料101のイエローフィルター層の塗布液の保存前の濾過量を100としたときの相対値を表2に示す。さらに該イエローフィルター層の塗布液をPETベース上に単層塗布して、塗布膜の吸収スペクトルとブツの発生の有無を目視で判断した。試料101のイエローフィルター層の塗布液の保存前の塗布膜の吸光度(吸収最大波長: max)を100としたときの相対値を表3にあわせて示す。

【0049】

【表2】

表2

イエローフィルター層塗布液	濾過量	吸光度	ブツの発生の有無	分散方法
試料101(保存前)	100	100	無し	参考例No.1
試料101(保存後)	101	99	無し	参考例No.1
試料102(保存前)	103	103	無し	本発明例No.2
試料102(保存後)	102	103	無し	本発明例No.2
試料103(保存前)	101	99	無し	本発明例No.9
試料103(保存後)	100	100	無し	本発明例No.9
試料104(保存前)	93	93	無し	比較例No.10
試料104(保存後)	91	93	無し	比較例No.10
試料105(保存前)	92	91	無し	比較例No.12
試料105(保存後)	92	90	無し	比較例No.12

【0050】

【表3】

表3

試料 No.	色再現性 (色相指数)	高温下での生保存性	潜像保存性
101(参考例)	96	-0.03	-0.03
102(本発明例)	95	-0.03	-0.02
103(本発明例)	96	-0.02	-0.03
104(比較例)	88	-0.07	-0.06
105(比較例)	89	-0.07	-0.07

10

## 【0051】

現像処理またはその他の試験は特開平11-38568号の実施例1と同じ方法に従った。

実施例1の結果を示す上記表1より明らかなように、本発明で規定する分散剤によって、被分散物である染料(D-1)を分散すると、分散性がよくて、添加方法に依らず良好である。また分散安定性に関しても該分散剤を用いて分散を行うと、分散度の経時変化も少なく、沈降も見られず非常に分散安定性が高いことが分かる。そして実施例2の結果を示す表2から明らかなように本発明で規定する分散剤を用いるとイエローフィルター層の吸光度も高く製造適性も高い。さらに、表3に示される結果から明らかなように、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、色再現性に優れ、かつ生保存性、潜像保存性に優れていることが分かる。

20

表1の結果から明らかなように、No.12(比較例)は実施例1においては良好な性質を示したが、実施例2の試験においては十分な効果を示さなかった。すなわち、本発明に比べ、吸光度、濾過性が低いうえ、保存性と色再現性が劣る結果となった。

## 【0052】

## 【発明の効果】

本発明の特定の水不溶性写真有用化合物(染料化合物)と特定のポリマーを用いて作製されたハロゲン化銀写真感光材料は、色再現性に優れ、かつ生保存性と潜像保存性が同時に改善された。

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05 - 045794 (JP, A)  
特開平06 - 308670 (JP, A)  
特開平08 - 050345 (JP, A)  
特開平08 - 320529 (JP, A)  
特開平11 - 143020 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- G03C 1/053  
G03C 1/04-06  
G03C 1/38  
G03C 1/825-83