

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)

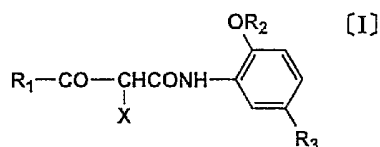
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046820 A1

- (51) 国際特許分類: G03C 7/36, 7/407 (NISHIMURA, Motoi) [JP/JP]; 〒250-0853 神奈川県 小田原市 堀ノ内 2 8 株式会社コニカ内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/012116
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 20 日 (20.11.2002)
- (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (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).
- (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 2 6 番 2 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村 基
- 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 PHOTSENSITIVE MATERIAL AND ITS PROCESSING METHOD

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法



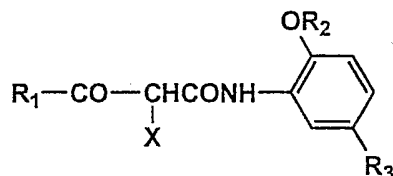
atom. General formula [1]

(57) Abstract: A silver halide photosensitive material for making a color print by exposure and development. Particularly, a silver halide photosensitive material free from variation of gradation balance due to variation of the amount of processings when a small amount of refill is done and its processing method are disclosed. The material is characterized by containing two compounds expressed by general formula [1] shown below, in one of which R₃ is a halogen atom, and in the other of which R₃ is a hydrogen

(57) 要約:

本発明は、露光、現像してカラープリントを作成するハロゲン化銀写真感光材料であって、特に低補充処理において処理変動による階調バランスの変化が小さいハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法を提供する。本発明は、下記一般式〔I〕で表される化合物であって、R₃がハロゲン原子である化合物と R₃が水素原子である化合物の両方を含有することを特徴とする。

一般式〔I〕



明細書

ハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法

5 技術分野

本発明は、露光、現像してカラープリントを作成するハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に低補充処理において処理変動による階調バランスの変化が小さいハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法に関する。

10 背景技術

一般に芳香族一級アミン現像主薬を含む発色現像液及び発色現像液は、空気と接触すると自動酸化され、処理液組成が変化することが知られている。

特に最近ミニラボ機の普及により一般のカメラ店やDP取り扱い店の店頭処理が増加している。一方環境保全の観点からは処理廃液の低減化が強く要望
15 されている。

これに対応するため、感光材料の処理に於いては処理液の安定化と処理液の低補充化が計られてきた。処理液の低補充化へのアプローチは、例えば発色現像液については一度オーバーフローした液をイオン交換樹脂法や電気透析法による現像液の再生法や濃厚低補充法、更にはオーバーフロー液に再生剤を加え
20 再び補充液として用いる方法等が提案され実用化されている。

このような発色現像液の低補充化に伴って最も重要なことは補充液の安定化と処理される感光材料の品質安定である。低補充化に伴って補充液の補充タンク内での滞留時間は一定容積を持つ補充タンクでは低補充化を計る程長くなる。

従って発色現像補充液が空気と接触する時間も長くなる。また補充タンクは自
現機の設計上処理タンクのサイドに組み込まれており、縦長の直方体の形状を
している場合が多い。発色現像補充液を補充タンクに満杯にした場合は比較的
空気接触面積は少ないが補充されるに従い徐々に液量が少なくなるため、補充
5 タンクの半分以下の液量になってからは補充液の容量当たりの相対的な空気接
触面積が徐々に増大することになる。従って低補充化を計った場合には、低補
充化を計る程長期に空気接触時間が長くなり、発色現像補充液の酸化が促進さ
れる。発色現像補充液及び発色現像液中の芳香族一級アミン系の発色現像主薬
は非常に酸化され易い化合物であり、一般には酸化防止剤または保恒剤と称さ
10 れる化合物が併用されるのが通常である。発色現像主薬の酸化防止剤としては、
従来から最もよく用いられていた化合物は亜硫酸塩及びヒドロキシルアミン硫
酸塩及びヒドロキシルアミン塩酸塩である。

また最近は 1 Hour Photo と称する短時間処理（45分～1時間
仕上げ）を売り物にするミニラボ店が増加しつつある。

15 このため現像処理性の優れた塩化銀の含有率の高いカラーペーパーが普及し
てきている。この塩化銀主体のカラーペーパーを処理する発色現像液には前記
した亜硫酸塩やヒドロキシルアミン塩を多量に添加するとハロゲン化銀の溶解
物理現像現象が起こり、潜像核を持ったハロゲン化銀を溶解してしまい発色現
像主薬との反応を妨げてしまい、十分な色素濃度を与えないことが知られてい
20 る。

そこで、塩化銀含有率の高い乳剤を用いた感光材料への現像特性に影響を与
えにくい発色現像液の酸化防止剤として、例えば特開昭62-250444号
等に記載されたアルカノールアミン類を用いる方法、特開昭63-32547

号等に記載されたジアルキルヒドロキシルアミン類を用いる方法、特開昭63-48548号等に記載されたヒドラジン誘導体を用いる方法等が知られてきている。

また、発色現像工程で低補充化を行う際には、少量の補充液での発色現像処理液の活性度を維持することが必要なことから、発色現像補充液中のCD-3等の発色現像主薬の濃度を9 g/L以上、場合によっては11 g/Lを越える極めて高い濃度に維持することが必要となる。しかしながら、通常用いられる発色現像主薬はパラフェニレンジアミン系化合物が大部分であり、これらパラフェニレンジアミン系化合物は現像液のpHが10~12という極めて高いアルカリ性の溶液中では、フリーアミンの形で結晶として析出し易い欠点を有している。この欠点を補うために例えば特開平3-59654号にはナフタレンスルホン酸誘導体を使用する技術が記載されている。

また、低補充処理に於いて、週の始めには多量の処理を行うが、週末には殆ど処理を行わない様な、極めてその処理量が一定でない処理を連続して長期に行う際には、徐々にプリントのイエロー色素の最大濃度が低下したり、変動するという現象が発生し、これによってプリントのシャドー部の階調バランスを崩してしまい、例えば黒い礼服の部分がブルーバランスとなり良好なプリント品質を得ることができなくなってしまう、大きな問題となる。

イエローカプラーに関しては、発色性、色再現性、画像保存性の観点で、様々な構造を有するカプラーが開示されているが（例えば、特許文献1及び2参照。）、低補充処理時の階調変動を抑制するには不十分であった。

本発明の目的は、露光、現像してカラープリントを作成するハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に低補充処理において処理変動による階調バランスの変

化が小さいハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法を提供することにある。

(特許文献 1)

特開平 5 - 3 0 7 2 4 9 号公報 (特許請求の範囲)

5 (特許文献 2)

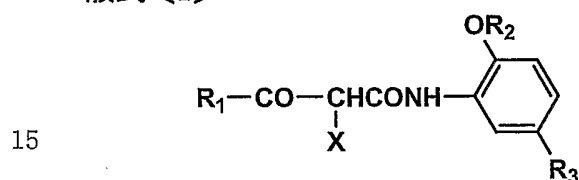
米国特許第 5, 7 8 9, 1 4 6 号明細書

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。

- 10 (1) 下記一般式 [I] で表される化合物であって、 R_3 がハロゲン原子である化合物と R_3 が水素原子である化合物の両方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。

一般式 [I]



[式中、 R_1 は脂肪族基及び芳香族基を表し、 R_2 は耐拡散性の脂肪族基及び芳香族基を表す。 R_3 は水素原子またはハロゲン原子を表し、 X は現像主薬の酸化体とのカップリング時に脱離しうる 5 または 6 員の含窒素複素環基を表す。]

- 20 (2) 前記 R_3 が水素原子である化合物を 0.1 質量% ~ 10 質量% 含有す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。

- (3) (1) または (2) に記載のハロゲン化銀写真感光材料を、補充量が 1 m^2 当たり 30 ml ~ 100 ml であり、且つ補充液の現像主薬濃度が 5.0

～20 g/Lの処理液で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明の上記目的は、前記一般式〔I〕で表されるイエローカプラーを青感光性層に含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。特に置換基 R_3 がハロゲン原子である化合物と R_3 が水素原子である化合物の両方を含有することによって達成された。

式中、 R_1 は脂肪族基及び芳香族基を表し、 R_2 は耐拡散性の脂肪族基及び芳香族基を表す。 R_3 は水素原子またはハロゲン原子を表し、Xは現像主薬の酸化体とのカップリング時に脱離しうる5または6員の含窒素複素環基を表す。

上記一般式〔I〕において R_1 で表される脂肪族基としては、直鎖または分岐のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ドデシル基、及び1-ヘキシルノニル基等が挙げられる。これら R_1 で表されるアルキル基は更に置換基を有することができ、置換基としては、例えば、
15 ハロゲン原子（例えば塩素原子、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*-アミルフェノキシ基等）、スルホニル基（例えばメタンスルホニル基等）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、
20 ベンゾイルアミノ基等）、スルホニルアミノ基（例えば*n*-ドデカンスルホニルアミノ基等）、及びヒドロキシ基等が挙げられる。

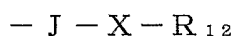
上記一般式〔I〕において R_1 で表される芳香族基としては炭素数6から14までのアリール基（例えばフェニル基、1-ナフチル基、及び9-アントラニ

ル基等)が挙げられる。R₁で表されるアリール基は更に置換基を有することができ、置換基としては例えば、ニトロ基、シアノ基、アミノ基(例えばジメチルアミノ基、アニリノ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基等)、前記一般式〔I〕においてR₁で表されるアルキル基と同義の基、または前記一般式 5 〔I〕においてR₁で表されるアルキル基の置換基として示される基と同義の置換基等が挙げられる。

R₁は好ましくはアルキル基であり、分岐アルキル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。

上記一般式〔I〕においてR₂で表される耐拡散性の脂肪族基としては、好ま 10 しくは炭素原子数8から21の直鎖または分岐のアルキル基、例えば、2-エチルヘキシル基、イソトリデシル基、ヘキサデシル基、あるいはオクタデシル基等が挙げられる。また、R₂で表される耐拡散性のアルキル基は、例えば以下の一般式〔II〕で表されるような、中間に官能基を介する構造を有していてもよい。

15 一般式〔II〕



式中、Jは炭素原子数1から20までの直鎖または分岐のアルキレン基、例えば、メチレン基、1,2-エチレン基、1,1-ジメチルメチレン基、1-デシルメチレン基等を表し、R₁₂は炭素原子数1から20までの直鎖または分 20 岐のアルキル基、例えば前記一般式〔I〕におけるR₁で表されるアルキル基と同義の基を表す。Xは-O-、-OCO-、-OSO₂-、-CO-、-COO-、-CON(R₁₃)-、-CON(R₁₃)SO₂-、-N(R₁₃)-、-N(R₁₃)CO-、-N(R₁₃)SO₂-、-N(R₁₃)CON(R₁₄)-、-N(R

$_{13}) \text{COO}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_n-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_n\text{N}(\text{R}_{13})-$ 、あるいは $-\text{S}(\text{O})_n\text{N}(\text{R}_{13})\text{CO}-$ 等の結合を表す。(式中、 R_{13} 及び R_{14} は、水素原子または前記一般式〔I〕において R_1 で表されるアルキル基及びアリール基と同義の基を表す。 n は0から2までの整数を表す。) また、 R_{12} と J とは互いに結合し、
 5 環状構造を形成してもよい。

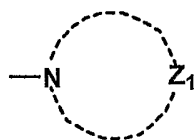
これら R_2 で表されるアルキル基は更に置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、例えば、前記一般式〔I〕における R_1 で表されるアルキル基の置換基と同義の基を表す。

前記一般式〔I〕において R_2 で表される耐拡散性の芳香族基としては、例え
 10 ば、前記一般式〔I〕における R_1 で表されるアリール基と同義の基が挙げられる。この R_2 で表されるアリール基は更に置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、例えば、前記一般式〔I〕における R_1 で表されるアリール基の置換基と同義の基が挙げられる。これら R_2 で表されるアリール基の置換基のうち、炭素原子数4から10の直鎖または分岐のアルキル基が好ましい。前
 15 記一般式〔I〕において R_2 は、好ましくは耐拡散性の脂肪族基であり、特に好ましくは炭素数8～21の直鎖アルキル基である。

前記一般式〔I〕において R_3 は水素原子またはハロゲン原子を表し、ハロゲン原子としては、塩素原子または臭素原子が挙げられる。 R_3 は好ましくは塩素原子である。

20 前記一般式〔I〕において X は現像主薬の酸化体とのカップリング時に離脱しうる含窒素複素環基を表し、下記一般式〔III〕で表される。

一般式〔III〕

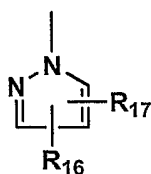


- 5 上記一般式〔III〕において Z_1 は窒素原子と共同して5～6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ここで非金属原子群を形成するために必要な原子団としては、例えば、置換及び無置換のメチレン及びメチン、 $>C=O$ 、 $>N-R_{15}$ (R_{15} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、あるいは複素環基を表す)、 $-N=$ 、 $-O-$ 、及び $-S(O)_m-$ (m は0から
- 10 2までの整数を表す)等が挙げられる。

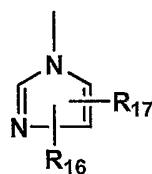
本発明において一般式〔III〕で表される含窒素複素環基 X は下記一般式〔I V〕、〔V〕、〔VI〕、〔VII〕、〔VIII〕または〔IX〕で表される基であることが好ましい。

一般式〔IV〕

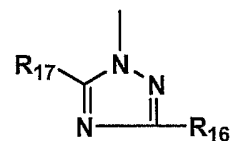
15



一般式〔V〕

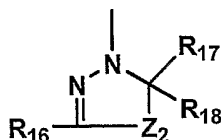


一般式〔VI〕

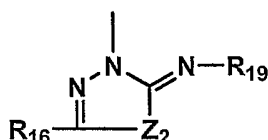


一般式〔VII〕

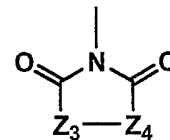
20



一般式〔VIII〕



一般式〔IX〕



上記一般式〔IV〕、〔V〕、〔VI〕、〔VII〕または〔VIII〕において、 R_{16} 、 R_{17} 、及び R_{18} はそれぞれ含窒素複素環上に置換可能な基を表し、例えば前記一

一般式〔I〕において R_1 で表されるアルキル基及びアリール基の置換基として挙げられている基と同義の基を挙げるができる。

上記一般式〔VIII〕において R_{19} は例えば、前記一般式〔I〕において R_1 で表されるアルキル基及びアリール基と同義の基を表し、更にまたカルボニル基（例えばアセチル基、トリフルオロアセチルピバロイル基等のアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイル基等のアリールカルボニル基等）、及びスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等のアルキルスルホニル基、及びp-トルエンスルホニル基等のアリールスルホニル基）等を表す。

上記一般式〔VII〕及び〔VIII〕において Z_2 は $>N-R_{20}$ （ R_{20} は前記一般式〔III〕における基 Z_1 の R_{15} と同義の基を表す）、 $-O-$ 、または $-S(O)_k-$ （ k は0から2までの整数を表す）を表す。

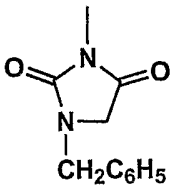
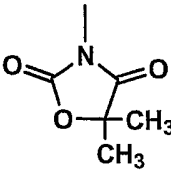
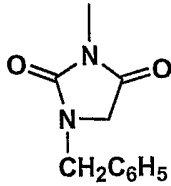
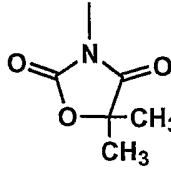
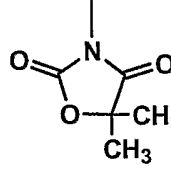
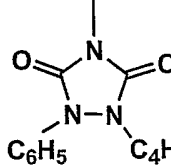
上記一般式〔IX〕において Z_3 は $>N-R_{21}$ （ R_{21} は前記一般式〔III〕における基 Z_1 の R_{15} と同義の基を表す）または、 $-O-$ を表す。上記一般式〔IX〕において Z_4 は $>N-R_{22}$ （ R_{22} は前記一般式〔III〕における基 Z_1 の R_{15} と同義の基を表す）または、 $>C(R_{23})(R_{24})$ （ R_{23} 及び R_{24} は水素原子あるいは上記一般式〔I〕において R_1 で表されるアルキル基及びアリール基の置換基として挙げられている基と同義の基を表す）を表す。

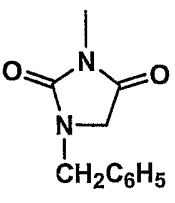
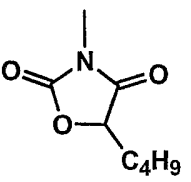
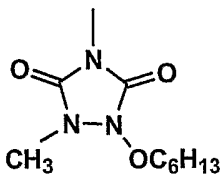
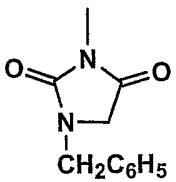
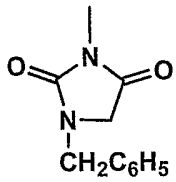
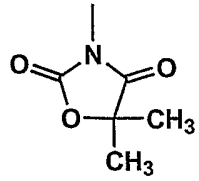
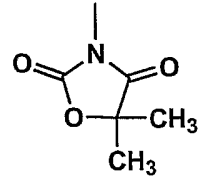
20 本発明において、一般式〔III〕で表される含窒素複素環基 X は上記一般式〔IX〕で表される基が特に好ましい。

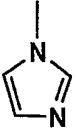
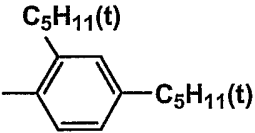
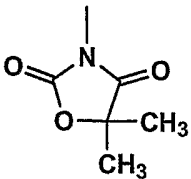
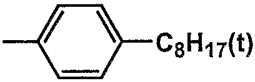
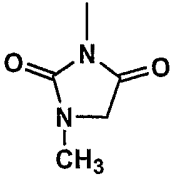
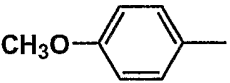
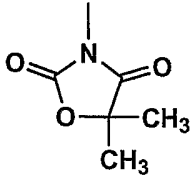
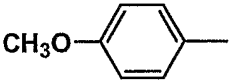
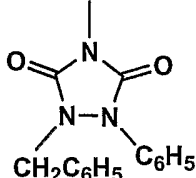
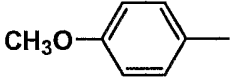
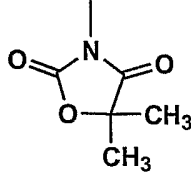
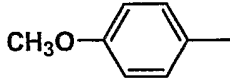
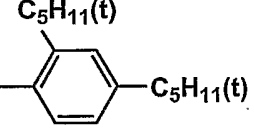
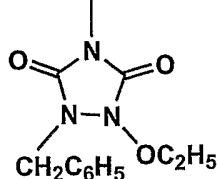
前記一般式〔I〕で表される二当量イエローカプラーはいずれかの置換基において結合し、ビス体、トリス体、テトラキス体、あるいはポリマー体を形成

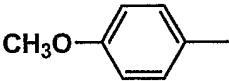
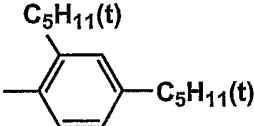
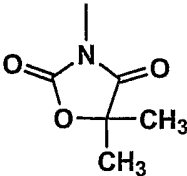
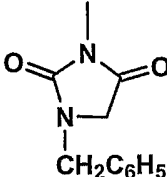
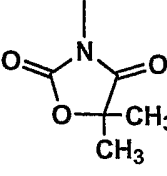
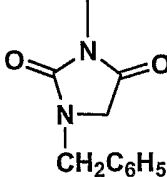
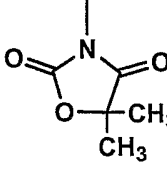
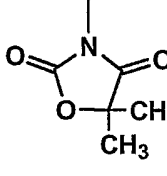
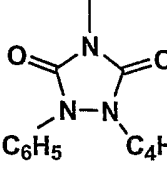
してもよい。

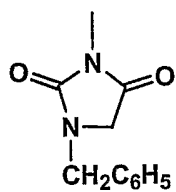
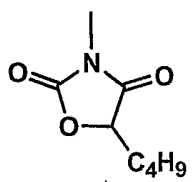
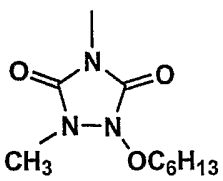
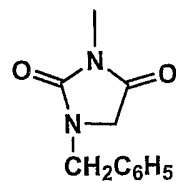
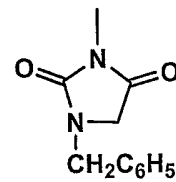
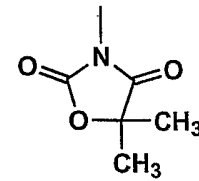
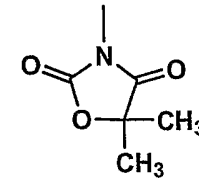
本発明に用いられる一般式〔I〕で表される2当量イエローカプラーの代表的具体例を下記に示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

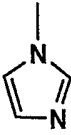
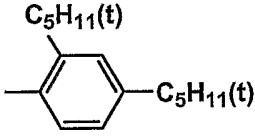
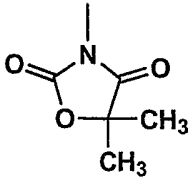
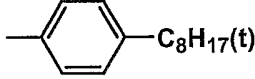
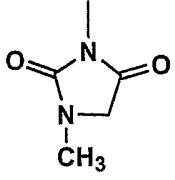
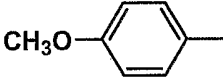
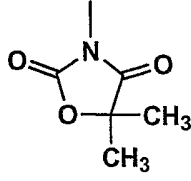
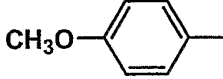
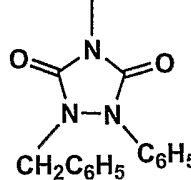
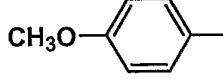
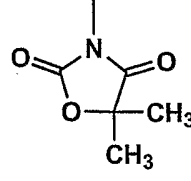
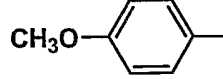
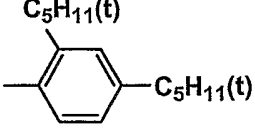
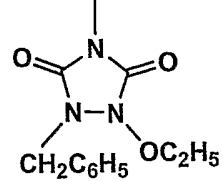
No.	R ₁	R ₂	R ₃	X
5 1	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₈ H ₃₇	Cl	
2	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₈ H ₃₇	Cl	
10 3	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₆ H ₃₃	Cl	
15 4	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₆ H ₃₃	Cl	
5	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₄ H ₂₉	Cl	
20 6	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₄ H ₂₉	Cl	

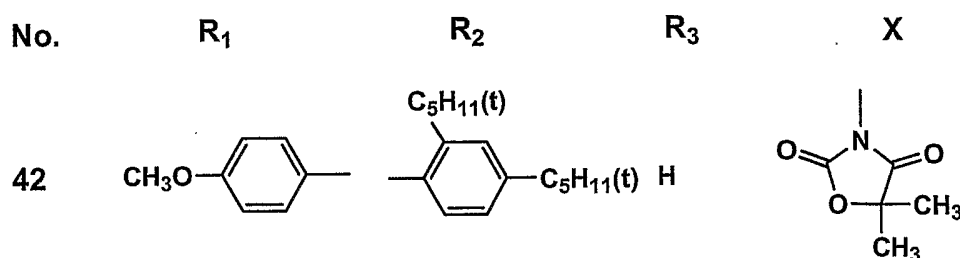
No.	R ₁	R ₂	R ₃	X
7	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₄ H ₂₉	Cl	
8	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₂ H ₂₅	Cl	
9	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₂ H ₂₅	Cl	
10	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₂ H ₂₅	Cl	
11	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₀ H ₂₁	Cl	
12	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₀ H ₂₁	Cl	
13	(CH ₃) ₃ C—	—CH ₂ CO ₂ C ₁₄ H ₂₉	Cl	

No.	R ₁	R ₂	R ₃	X
14	(CH ₃) ₃ C—	—CH ₂ CON(C ₈ H ₁₇ (t)) ₂	Cl	
5 15	(CH ₃) ₃ C—		Cl	
16	(CH ₃) ₃ C—		Cl	
10 17		—C ₁₈ H ₃₇	Cl	
18		—C ₁₂ H ₂₅	Cl	
15 19		—CH ₂ CO ₂ C ₁₂ H ₂₅	Cl	
20 20			Cl	

No.	R ₁	R ₂	R ₃	X
21			Cl	
22	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₈ H ₃₇	H	
23	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₈ H ₃₇	H	
24	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₆ H ₃₃	H	
25	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₆ H ₃₃	H	
26	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₄ H ₂₉	H	
27	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₄ H ₂₉	H	

No.	R ₁	R ₂	R ₃	X
28	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₄ H ₂₉	H	
29	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₂ H ₂₅	H	
30	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₂ H ₂₅	H	
31	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₂ H ₂₅	H	
32	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₀ H ₂₁	H	
33	(CH ₃) ₃ C—	—C ₁₀ H ₂₁	H	
34	(CH ₃) ₃ C—	—CH ₂ CO ₂ C ₁₄ H ₂₉	H	

No.	R ₁	R ₂	R ₃	X
35	(CH ₃) ₃ C—	—CH ₂ CON(C ₈ H ₁₇ (t)) ₂	H	
5 36	(CH ₃) ₃ C—	 C ₅ H ₁₁ (t)	H	
37	(CH ₃) ₃ C—	 C ₈ H ₁₇ (t)	H	
10 38	 CH ₃ O—	—C ₁₈ H ₃₇	H	
39	 CH ₃ O—	—C ₁₂ H ₂₅	H	
15 40	 CH ₃ O—	—CH ₂ CO ₂ C ₁₂ H ₂₅	H	
20 41	 CH ₃ O—	 C ₅ H ₁₁ (t)	H	



5

本発明の一般式〔I〕で表されるイエローカプラーは従来公知の方法により容易に合成することができる。本発明のイエローカプラーの代表的な合成例は特開平10-198008号公報明細書の段落番号(0039)～(0056)に示されている。

- 10 本発明のイエローカプラーを使用するには、置換基R₃がハロゲン原子である化合物とR₃が水素原子である化合物の両方を青感性層に含有することを特徴とする。両者の含有比率に、特に制限はないが、置換基R₃が水素原子である化合物を、0.1質量%～10質量%含有させることが好ましい。更に好ましくは0.1質量%～5質量%であり、特に1質量%～5質量%が好ましい。また、
- 15 置換基R₃がハロゲン原子である化合物とR₃が水素原子である化合物を併用する場合、一般式〔I〕の置換基R₁、R₂及びXが各々同一の構造である化合物を用いることが好ましい。

これら構造の異なるカプラーを併用することにより、本発明の目的である階調変動が大幅に改善される。

- 20 また本発明では、公知のあらゆるピバロイルアセトアニリド系またはベンゾイルアセトアニリド系イエローカプラーと併用することもできる。

本発明のイエローカプラーをカラー写真感光材料のハロゲン化銀写真乳剤中に含有させるには、例えば、トリクレジルホスフェートまたはジブチルフタレ

ート等の沸点 175℃ 以上の高沸点有機溶媒及び酢酸エチル、メタノール、アセトン、クロロホルム、塩化メチルまたはプロピオン酸ブチルのような、従来、カプラー分散液を調整する際に用いられている低沸点有機溶媒の 1 種または 2 種以上に、単独でまたは併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、ついでこの混合物を高速度回転ミキサーまたはコロイドミルで乳化分散させた後、得られた乳化分散液をハロゲン化銀写真乳剤中に直接添加するか、あるいは上記乳化分散液をセツトした後、細断し、ついで水洗等の手段により低沸点有機溶媒を除去した後、これをハロゲン化銀写真乳剤中に添加すればよい。

- 10 一般に、本発明のイエローカプラーはハロゲン化銀 1 モル当り約 1×10^{-3} モル～約 1 モル添加するのが好ましいが、この添加量はその適用目的により、これ以外の量に変更してもよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料はどのような種類及び用途のものでもよく、そして、そのハロゲン化銀としては、例えば塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等が用いられる。好ましくは、塩化銀または塩素含量の極めて高い塩臭化銀である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、本発明に係るイエローカプラーと共に、多色カラー画像を形成するための他のカラーカプラーを含有させることができる。

- 20 本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、上記説明した構成要素以外に、ハロゲン化銀写真乳剤、乳剤添加剤、増感方法、分光増感色素、カブリ防止剤、安定剤、イラジエーション防止染料、乳化分散法、色濁り防止剤、画像安定剤、硬膜剤、可塑剤、媒染剤、現像促進剤、現像遅延剤、蛍光増白剤、マ

ット剤、溶剤、帯電防止剤、界面活性剤、バインダー、支持体、塗布方法、露光方法、現像処理関連などとしては、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) ~ 1 4 頁左 1 7 行目の段落番号 (0 1 0 6) に記載の方法を使用することができる。

- 5 なお、本発明のイエローカプラーを含有するハロゲン化銀写真カラー感光材料に紫外線吸収剤を含有させることによって、その感光材料に生ずる黄色画像の耐久性を更に向上させることができる。

本発明に係る現像処理方法について説明する。

本発明に係る発色現像液の補充量は、感光材料 1 m² 当たり 3 0 m l ~ 1 0 0
10 m l であることが好ましく、更に好ましくは 3 0 m l ~ 7 5 m l である。

本発明に係る発色現像補充液の p H は 1 0 . 0 ~ 1 3 . 0 に設定されるのが好ましく、補充量の減少を計る程 p H 設定値を高くするのが好ましい。

例えば補充量が 7 5 m l / m² 以下では p H を 1 0 . 6 以上に設定するのが好ましく、5 0 m l / m² 以下では p H を 1 0 . 9 以上に設定するのが好ましく、
15 更に 3 0 m l / m² 以下では p H を 1 1 . 2 以上に設定するのが好ましい態様となる。また本発明に用いられる発色現像主薬は芳香族第一級アミンカラー現像主薬が用いられる。好ましい例は p - フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

- 1 N, N - ジエチル - p - フェニレンジアミン
- 20 2 2 - アミノ - 5 - ジエチルアミノトルエン
- 3 2 - アミノ - 5 - (N - エチル - N - ラウリルアミノ) トルエン
- 4 4 - (N - エチル - N - (β - ヒドロキシエチル) アミノ) アニリン
- 5 2 - メチル - 4 - (N - エチル - N - (β - ヒドロキシエチル) アミノ)

アニリン

6 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -(メタンスルホンアミド)エチル)アニリン

7 N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホン
5 アミド

8 N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン

9 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン

10 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- β -エトキシエチルアニ
ン

10 11 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- β -エトキシエチルアニ
ン

上記 p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは 4-アミノ-3-
メチル-N-エチル-N-(β -(メタンスルホンアミド)エチル)アニリン
(例示化合物 6) 及び、2-メチル-4-(N-エチル-N-(β -ヒドロキ
15 シエチル)アミノ)アニリン(例示化合物 5)である。

また、これらの p-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、
p-トルエンスルホン酸塩等の塩であってもよい。

上記発色現像主薬は本発明の発色現像補充液 1 L 当たり、5.0~20 g 用
いられることが好ましいが、補充量の減少を計る程、発色現像主薬の添加量は
20 高く設計するのが好ましい。

例えば補充量が 75 ml/m²では 10.0 g/L 以上が好ましく、50 ml
/m²では 11.5 g/L 以上が好ましく、30 ml/m²では 12.5 g/L
以上に設計されるのが好ましい態様である。

本発明においては、その他公知の現像補充液成分が添加される。例えば pH を維持するために緩衝剤として炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、メタホウ酸ナトリウム、メタホウ酸カリウム、サルチル酸ナトリウム、5-スルホサルチル酸ナトリウム、5-スルホサルチル酸カリウム等が挙げられる。これらの添加量は好ましくは 10.0～50.0 g/L であり、更に好ましくは 20.0～40.0 g/L である。

その他カルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤としてまたは他の金属イオン例えば Fe イオンや Cu イオンの隠蔽剤として各種キレート剤が添加される。

10 例えばニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ N, N, N-メチレンホスホン酸、エチレンジアミン N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸、1, 3-ジアミノ-1, 2-プロパノール四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ホスホノブタン 1, 2, 15 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン 1, 1'-ジホスホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン N, N'-ジカルボン酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-3, 5-ジスルホン酸等が挙げられる。これらのキレート剤で好ましくはジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 20 1'-ジホスホン酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-3, 5-ジスルホン酸が用いられる。またこれらのキレート剤は一種類用いてもよいし、2 種以上に併用してもよい。これらのキレート剤の添加量は発色現像補充液 1 L 当たり 0.05～10.0 g が好ましく用いられる。

更に本発明の発色現像補充液には、現像促進剤としてチオエーテル系化合物（特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許3,813,247号等に記載されている。）やp-アミノフェノール類（米国特許2,610,125号、同4,119,462号等に記載されている。）及びポリアルキレンオキサイド類（特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号、米国特許3,532,501号等に記載されている。）等を必要に応じて添加することができる。また、必要に応じて塩素イオン、臭素イオン及び任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンツイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、アデニン等の有機カブリ防止剤も添加することができる。

更に本発明の発色現像補充液には、白地性向上の目的で蛍光増白剤例えば4,4'-ジアミノ-2,2'-ジスルホスチルベン系化合物が有利に用いられる。添加量は、発色現像補充液1L当たり好ましくは0.2~10gであり、更に好ましくは0.5~5.0gである。

また本発明に用いられる定着液、漂白液、漂白定着液、安定液はカラー写真業界公知の組成物、組成液が使用できる。

次に、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

（試料101の作製）

坪量170g/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、乳剤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13質量%の含有量で分散して含む熔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、更に以下に示す構成の各層を塗設して、ハロゲン5 化銀写真感光材料である試料101を作製した。

但し、塗布液は下記の如く調製した。

第1層塗布液

イエローカプラー(Y-1)23.4kg、色素画像安定剤(ST-1)3.34kg、色素画像安定剤(ST-2)3.34kg、色素画像安定剤(ST-5)3.34kg、ステイン防止剤(HQ-1)0.34kg、画像安定剤A5.0kg、高沸点有機溶媒(DBP)5.0kg及び高沸点有機溶媒(DNP)1.67kgに酢酸エチル601を加えて溶解し、10%界面活性剤(SU-1)5Lを含有する7%ゼラチン水溶液320Lと混ぜてマントンゴーリングホモジナイザーを用いて乳化分散させ、イエローカプラー分散液500L15 を作製した。この分散液を、下記条件で調製した青感性乳剤と混合した後、塗布用として界面活性剤(SU-2)を塗布液1Lに対し0.765g相当となるように添加し、第1層塗布液を調製した。

第2層～第7層塗布液も上記第1層塗布液と同様に調製した。

硬膜剤としては、第2層及び第4層にH-1、第7層にH-2を添加した。

20 また、防腐剤としては、F-1を使用した。

〔試料101の構成〕

第7層(保護層)	g/m ²
ゼラチン	1.00

	DBP	0. 0 0 2
	DIDP	0. 0 0 2
	二酸化珪素	0. 0 0 3
	第6層（紫外線吸収層）	
5	ゼラチン	0. 4 0
	紫外線吸収剤（UV-1）	0. 0 8 4
	紫外線吸収剤（UV-2）	0. 0 2 7
	紫外線吸収剤（UV-3）	0. 1 1 4
	ステイン防止剤（HQ-5）	0. 0 4
10	PVP	0. 0 3
	第5層（赤感性層）	
	ゼラチン	1. 3 0
	赤感性塩臭化銀乳剤（Em-R）	0. 2 1
	シアンカプラー（C-1）	0. 2 5
15	シアンカプラー（C-2）	0. 0 8
	色素画像安定化剤（ST-1）	0. 1 0
	ステイン防止剤（HQ-1）	0. 0 0 4
	DBP	0. 1 0
	DOP	0. 2 0
20	第4層（紫外線吸収層）	
	ゼラチン	0. 9 4
	紫外線吸収剤（UV-1）	0. 1 9 6
	紫外線吸収剤（UV-2）	0. 0 6 3

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

	ゼラチン	1. 20
	青感性塩臭化銀乳剤 (E m-B)	0. 26
	イエローカプラー (Y-1)	0. 70
	色素画像安定化剤 (S T-1)	0. 10
5	色素画像安定化剤 (S T-2)	0. 10
	ステイン防止剤 (H Q-1)	0. 01
	色素画像安定化剤 (S T-5)	0. 10
	画像安定剤 A	0. 15
	D N P	0. 05
10	D B P	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）

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。

D B P：ジブチルフタレート

15 D N P：ジノニルフタレート

D O P：ジオクチルフタレート

D I D P：ジ- i -デシルフタレート

P V P：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

20 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

H Q-1：2, 5-ジ- t -オクチルヒドロキノン

H Q-2：2, 5-ジ-s e c -ドデシルヒドロキノン

H Q-3：2, 5-ジ-s e c -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

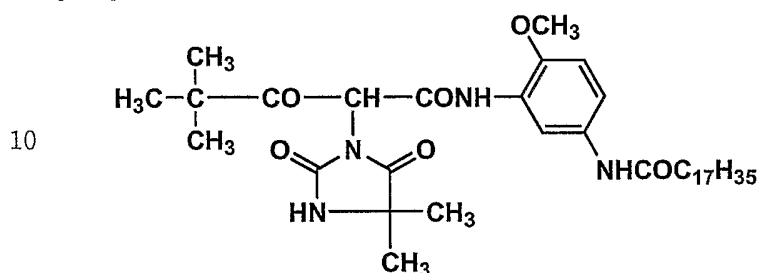
HQ-5 : 2,5-ジ[(1,1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル)ブチル]ヒドロキノン

5 画像安定剤A : p-tert-オクチルフェノール

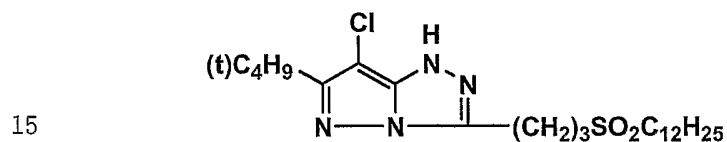
SU-1 : i-プロピル-ナフタレン-スルホン酸ナトリウム

SU-2 : スルホ琥珀酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム

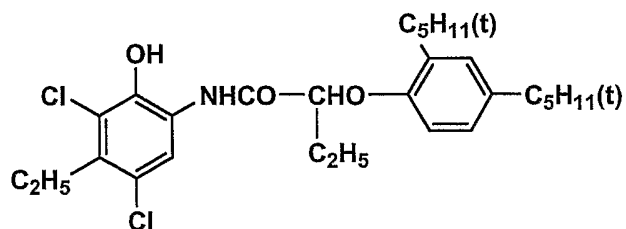
Y-1



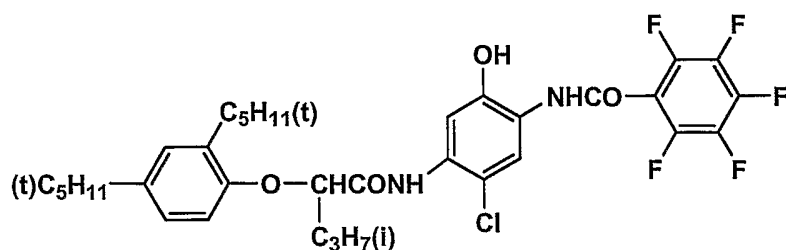
M-1



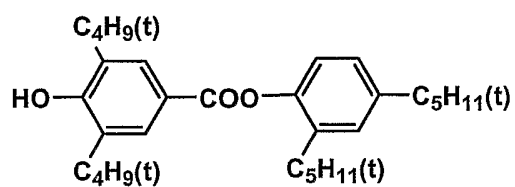
C-1



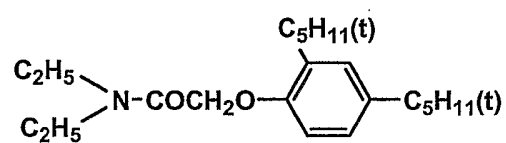
20 C-2



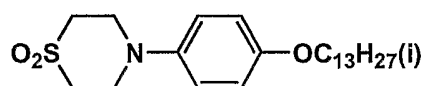
ST-1



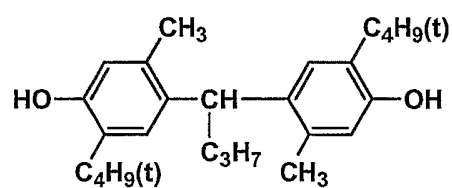
5 ST-2



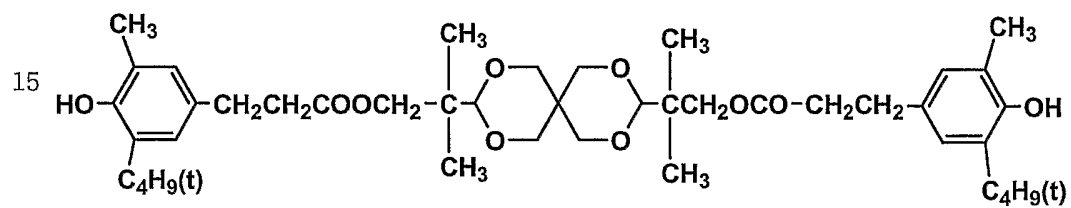
ST-3



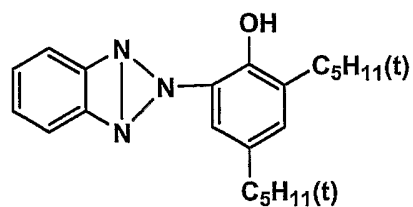
10 ST-4



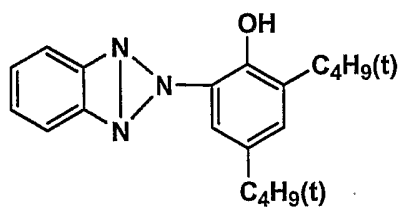
ST-5



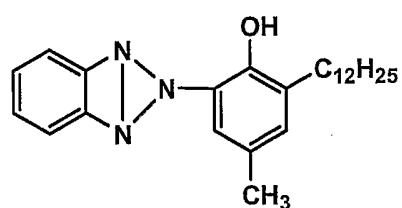
UV-1



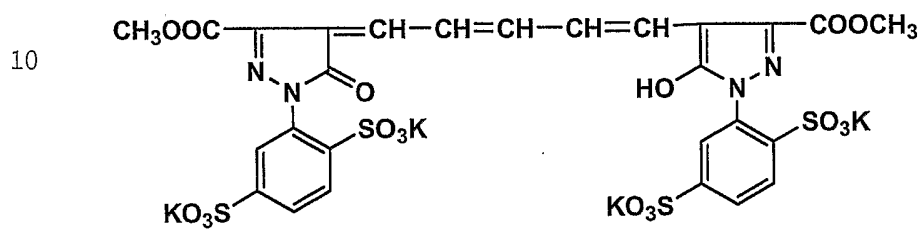
UV-2



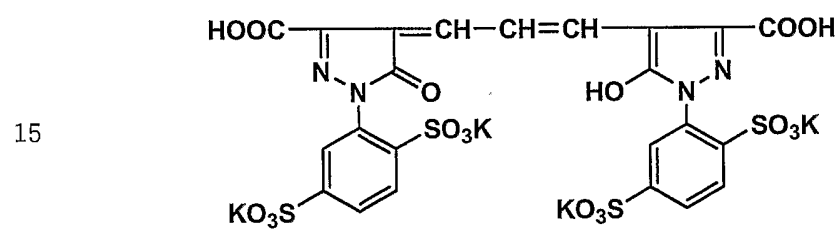
5 UV-3



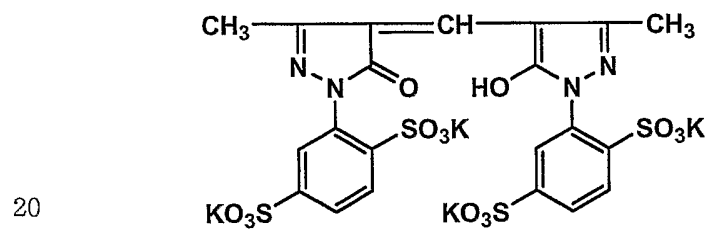
AI-1



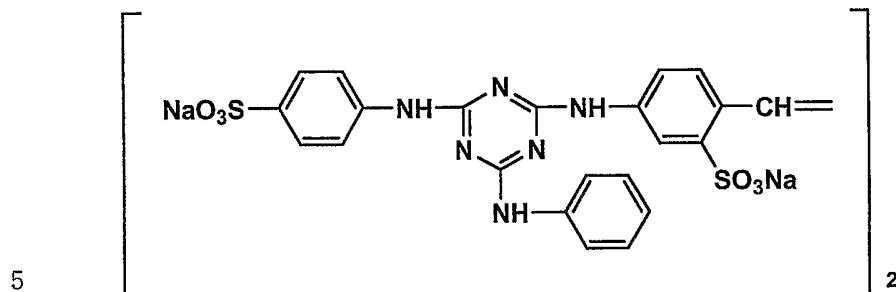
AI-2



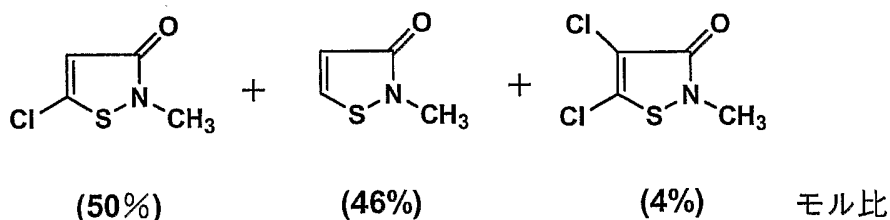
AI-3



W-1



F-1



10

〔青感性ハロゲン化銀乳剤の調製〕

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の制御は硫酸また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	3.42 g
臭化カリウム	0.03 g
水を加えて	200 ml

（B液）

硝酸銀	10 g
-----	------

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 μm 、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)の添加時間及び
15 (C液)と(D液)の添加時間を変更した以外はEMP-1と同様にして平均粒径0.64 μm 、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℃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
20 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 mg／モル Ag X

塩化金酸 0.5 mg／モル Ag X

安定剤：S T A B - 1	3×10^{-4} モル／モル A g X
安定剤：S T A B - 2	3×10^{-4} モル／モル A g X
安定剤：S T A B - 3	3×10^{-4} モル／モル A g X
増感色素：B S - 1	4×10^{-4} モル／モル A g X
5 増感色素：B S - 2	1×10^{-4} モル／モル A g X

〔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、(A液)
 10 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。

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
 15 乳剤(Em-G)を得た。

チオ硫酸ナトリウム	1.5mg／モル A g X
塩化金酸	1.0mg／モル A g X
安定剤：S T A B - 1	3×10^{-4} モル／モル A g X
20 安定剤：S T A B - 2	3×10^{-4} モル／モル A g X
安定剤：S T A B - 3	3×10^{-4} モル／モル A g X
増感色素：G S - 1	4×10^{-4} モル／モル A g X

〔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。

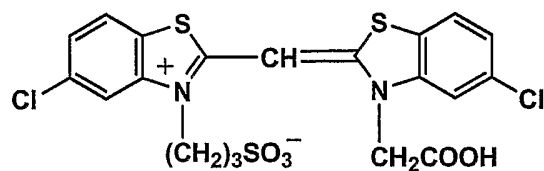
上記EMP-3に対し、下記化合物を用い 60°C にて最適に化学増感を行った。またEMP-3Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-3とEMP-3Bを銀量で $1:1$ の割合で混合し赤感性ハロゲン化銀乳剤(Em-R)を得た。

- | | | |
|----|--|---|
| 10 | チオ硫酸ナトリウム | $1.8\text{mg}/\text{mol AgX}$ |
| | 塩化金酸 | $2.0\text{mg}/\text{mol AgX}$ |
| | 安定剤: STAB-1 | $3 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$ |
| | 安定剤: STAB-2 | $3 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$ |
| | 安定剤: STAB-3 | $3 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$ |
| 15 | 増感色素: RS-1 | $1 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$ |
| | 増感色素: RS-2 | $1 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{mol AgX}$ |
| | 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 | |

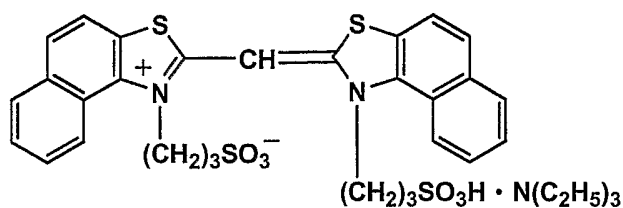
また、赤感性乳剤には、SS-1をハロゲン化銀1モル当り 2.0×10^{-3} モル添加した。

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。

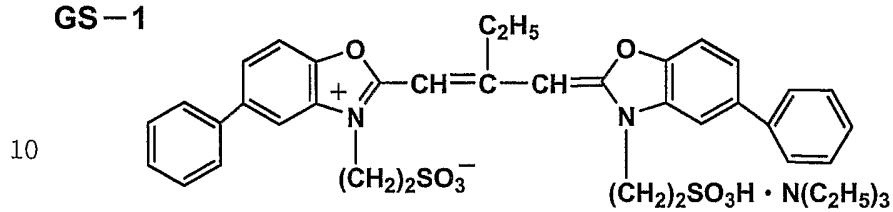
BS-1



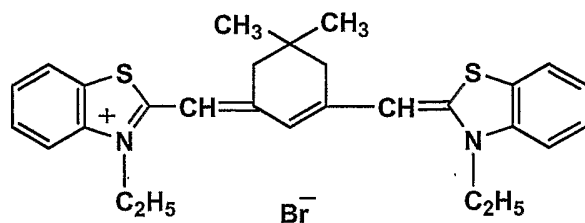
5 BS-2



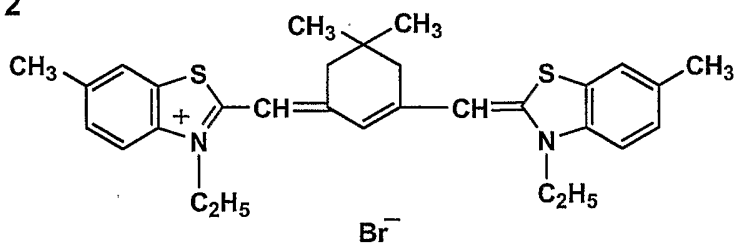
GS-1



RS-1

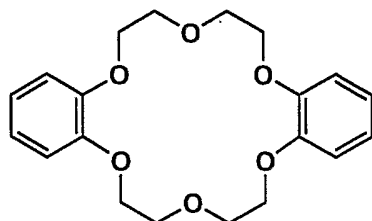


15 RS-2



SS-1

20



このようにして、作製した試料を試料101とする。

(試料 1 0 2 ~ 1 2 1 の作製)

上記試料 1 0 1 の作製において、イエローカプラー Y - 1 の代わりに、下表に示すイエローカプラー（本発明のカプラーについては例示化合物 N o . で示す。）を用い、下表に記載の構成からなる試料 1 0 2 ~ 1 2 1 を作製した。（括弧内の％は質量比を表す。）

試料番号	イエローカプラー (1)	イエローカプラー (2)	備考
1 0 1	Y - 1 (1 0 0 %)	—	比較例
1 0 2	Y - 2 (1 0 0 %)	—	比較例
5 1 0 3	Y - 3 (1 0 0 %)	—	比較例
1 0 4	例示 1 (1 0 0 %)	—	比較例
1 0 5	例示 2 2 (1 0 0 %)	—	比較例
1 0 6	例示 1 (9 9 . 9 %)	例示 2 2 (0 . 1 %)	本発明
1 0 7	例示 1 (9 9 . 0 %)	例示 2 2 (1 . 0 %)	本発明
10 1 0 8	例示 1 (9 5 . 0 %)	例示 2 2 (5 . 0 %)	本発明
1 0 9	例示 1 (9 0 . 0 %)	例示 2 2 (1 0 . 0 %)	本発明
1 1 0	例示 2 (1 0 0 %)	—	比較例
1 1 1	例示 2 (9 9 . 0 %)	例示 2 3 (1 . 0 %)	本発明
1 1 2	例示 5 (1 0 0 %)	—	比較例
15 1 1 3	例示 5 (9 9 . 0 %)	例示 2 6 (1 . 0 %)	本発明
1 1 4	例示 8 (1 0 0 %)	—	比較例
1 1 5	例示 8 (9 9 . 0 %)	例示 2 9 (1 . 0 %)	本発明
1 1 6	例示 1 0 (1 0 0 %)	—	比較例
1 1 7	例示 1 0 (9 9 . 0 %)	例示 3 1 (1 . 0 %)	本発明
20 1 1 8	例示 1 7 (1 0 0 %)	—	比較例
1 1 9	例示 1 7 (9 9 . 0 %)	例示 3 8 (1 . 0 %)	本発明
1 2 0	例示 2 1 (1 0 0 %)	—	比較例

1 2 1 例示 2 1 (9 9 . 0 %) 例示 4 2 (1 . 0 %) 本発明

Y-2 : 特開平 1 0 - 1 9 8 0 0 8 号明細書段落番号 (0 0 7 2) 記載の比較カプラー Y-2

Y-3 : 特開平 1 0 - 1 9 8 0 0 8 号明細書段落番号 (0 0 7 2) 記載の比較カプラー Y-3

(各試料の評価)

このようにして作製した各試料に、黒い礼服を撮影したカラーネガフィルムを用いてプリント露光し、イエロー発色部分の処理変動性を調べるために、通常処理開始後 1 週間目のランニング液で以下の処理を行った。

処理工程	処 理 温 度	時間	補充量
発色現像	3 8 . 0 ± 0 . 3 °C	4 5 秒	下記量 / m ²
漂白定着	3 5 . 0 ± 0 . 5 °C	4 5 秒	1 2 0 m l / m ²
安定化	3 0 ~ 3 4 °C	6 0 秒	1 5 0 m l / m ²
乾 燥	6 0 ~ 8 0 °C	3 0 秒	

補充量は、感光材料 1 m² 当たり、2 0 m l 、 3 0 m l 、 7 5 m l 、 1 0 0 m l 及び 1 5 0 m l と変化させた。

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
20	純水	8 0 0 m l	8 0 0 m l
	トリエチレンジアミン	2 g	3 g
	ジエチレングリコール	1 0 g	1 0 g
	臭化カリウム	0 . 0 1 g	—

	塩化カリウム	3.5 g	—
	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
5	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
	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スルホン酸誘導体)		
		2.0 g	2.5 g
10	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。

〔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
15	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)	100 ml
	2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール	2.0 g
	亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	27.5 ml

水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウムまたは氷酢酸でpH=5.20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	1.0 g
	5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.02 g

- | | |
|---|--------|
| 2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン | 0.02 g |
| ジエチレングリコール | 1.0 g |
| 蛍光増白剤（チノパール S F P） | 2.0 g |
| 1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 | 1.8 g |
| 5 塩化ビスマス（45%水溶液） | 0.65 g |
| 硫酸マグネシウム・7水塩 | 0.2 g |
| PVP | 1.0 g |
| アンモニア水（水酸化アンモニウム25%水溶液） | 2.5 g |
| ニトリロ三酢酸・三ナトリウム塩 | 1.5 g |
| 10 水を加えて全量を1リットルとし、硫酸またはアンモニア水でpH=7.5に調整する。 | |
- このようにして得られたプリントの礼服の黒地部分を、10人の観察者により、下記基準で10段階評価で目視観察し、その平均点で階調バランスの変動の程度を評価した。
- 15 1：黒地が青色か、または黄色であり大幅に不自然である
- 5：黒地がやや青みがかかるか、またはやや黄色みがかかりやや不自然である
- 10：黒地が黒として認められ、自然である
- 上記以外のランクについては、それぞれのランクを基準に等分に分割して設定した。
- 20 以上により得られた評価結果を、下表に示す。

	試料番号	発色現像液補充量					備考
		20 m l	30 m l	75 m l	100 m l	150 m l	
	101	1	2	2	5	8	比較例
5	102	1	2	3	4	8	比較例
	103	2	3	3	5	8	比較例
	104	1	2	2	4	8	比較例
	105	1	2	2	4	8	比較例
	106	2	4	5	6	9	本発明
10	107	5	7	7	8	9	本発明
	108	4	6	6	8	9	本発明
	109	3	6	6	8	9	本発明
	110	1	2	4	6	8	比較例
	111	2	3	5	7	9	本発明
15	112	1	2	4	6	8	比較例
	113	3	4	5	8	9	本発明
	114	2	3	5	6	8	比較例
	115	6	7	8	9	9	本発明
	116	1	2	4	6	8	比較例
20	117	2	3	5	8	9	本発明
	118	1	3	4	6	8	比較例
	119	2	4	5	7	9	本発明

1 2 0	1	2	4	5	7	比較例
1 2 1	2	3	5	6	9	本発明

上表の結果より、本発明の試料は、低補充処理においても階調バランス変動
 5 が比較試料に対して改善されており、黒地再現に優れていることが分かる。また、補充量 30 ml ～ 75 ml の範囲でも安定性が改善されていることが分かる。

実施例 2

実施例 1 において、自動現像機としてコニカ（株）製 N P S - 8 6 8 J、処
 10 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。実施例 1 と同様の評価を行った結果、本発明の試料は比較の試料に対して、階調変動に優れ黒地の再現性が優れていることを確認することができた。

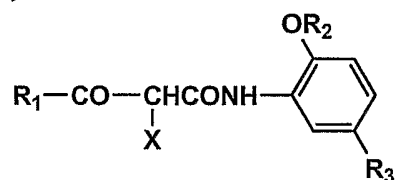
15 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明で規定する構成により、露光、現像してカラープリントを作成するハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に低補充処理において処理変動による階調バランスの変化が小さいハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 下記一般式〔I〕で表される化合物であって、 R_3 がハロゲン原子である化合物と R_3 が水素原子である化合物の両方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。

一般式〔I〕



- 10 〔式中、 R_1 は脂肪族基及び芳香族基を表し、 R_2 は耐拡散性の脂肪族基及び芳香族基を表す。 R_3 は水素原子またはハロゲン原子を表し、 X は現像主薬の酸化体とのカップリング時に脱離しうる5または6員の含窒素複素環基を表す。〕
2. 前記 R_3 が水素原子である化合物を0.1質量%～10質量%含有す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。
- 15 3. 請求の範囲第1項または2項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を、補充量が1m²当たり30ml～100mlであり、且つ補充液の現像主薬濃度が5.0～20g/Lの処理液で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/12116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03C7/36, 7/407

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 G03C7/36, 7/407

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-288066 A (Konica Corp.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims; Par. Nos. [0055] to [0060], [0070]; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-75245 A (Konica Corp.), 23 March, 2001 (23.03.01), Claims; Par. Nos. [0050] to [0066]; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-330930 A (Konica Corp.), 30 November, 2001 (30.11.01), Claims; Par. Nos. [0034] to [0051]; examples (Family: none)	1-3

☒ 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 28 January, 2003 (28.01.03)	Date of mailing of the international search report 12 February, 2003 (12.02.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12116

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-72430 A (Konica Corp.), 12 March, 2002 (12.03.02), Claims; Par. Nos. [0033] to [0043]; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 2000-56422 A (Konica Corp.), 25 February, 2000 (25.02.00), Claims; Par. Nos. [0114] to [0121]; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 2000-352804 A (Konica Corp.), 19 December, 2000 (19.12.00), Claims; Par. Nos. [0048] to [0051]; examples (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03C7/36, 7/407

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 G03C7/36, 7/407

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 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003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)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

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
Y	J P 11-288066 A (コニカ株式会社) 1999. 10. 19, 特許請求の範囲, 【0055】 ~ 【0060】, 【0070】, 実施例 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P 2001-75245 A (コニカ株式会社) 2001. 03. 23, 特許請求の範囲, 【0050】 ~ 【0066】, 実施例 (ファミリーなし)	1-3
Y	J P 2001-330930 A (コニカ株式会社) 2001. 11. 30, 特許請求の範囲, 【0034】 ~ 【0051】, 実施	1-3

☒ 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

の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

28. 01. 03

国際調査報告の発送日

12.02.03

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
	例(ファミリーなし)	
Y	JP 2002-72430 A(コニカ株式会社) 2002.03.12, 特許請求の範囲, 【0033】～【0043】, 実施 例(ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2000-56422 A(コニカ株式会社) 2000.02.25, 特許請求の範囲, 【0114】～【0121】, 実施 例(ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2000-352804 A(コニカ株式会社) 2000.12.19, 特許請求の範囲, 【0048】～【0051】, 実施 例(ファミリーなし)	1-3