

(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)

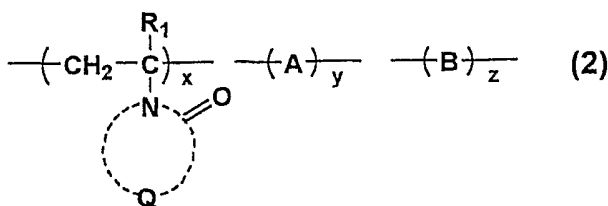
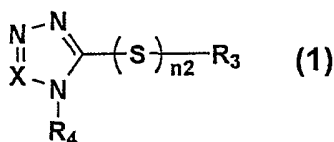
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046821 A1

- (51) 国際特許分類: G03C 7/392, 1/34, 1/04, 1/74, 1/06, 1/035
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/011908
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 15 日 (15.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都 新宿区 西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩垣 賢 (IWA-GAKI, Masaru) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER HALIDE COLOR PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀カラー写真感光材料



(57) Abstract: A silver halide color photosensitive material exhibiting an excellent granularity even though it has a high photosensitivity and exhibiting favorable photography performance hardly changing even if a silver halide emulsion coating solution is left before coating and excellent performance stability after long-term storage. The material comprises a support and further comprises, over one side of the support, at least one red-photosensitive layer, at least one green-photosensitive layer, at least one blue-photosensitive layer, and at least one non-photosensitive layer. The material is characterized in that at least one photosensitive layer of the red-, green-, and blue-photosensitive layers contains a compound expressed by general formula (1) shown below and a compound expressed by general formula (2) shown below, and in that the compound expressed by general formula (1) is added to a coating liquid for the

photosensitive layer before the compound expressed by general formula (2) is added while the coating liquid is prepared.

/ 続葉有 /

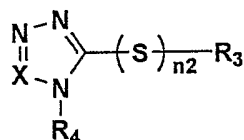
WO 2004/046821 A1



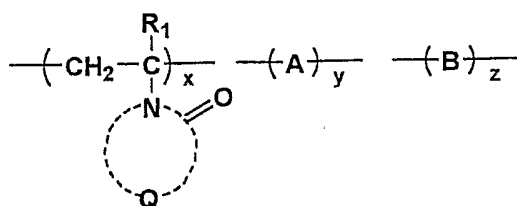
(57) 要約:

本発明は、高感度でありながら粒状性に優れ、塗布時にハロゲン化銀乳剤塗布液を停滞させても写真性能の変動が低減され、かつ長期保存での性能安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。このハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上の一方の側に、それぞれ少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該赤感光性層、緑感光性層及び青感光性層の少なくとも1層の感光性層が、下記一般式(1)で示される化合物と一般式(2)で示される化合物とを含有し、かつ該感光性層の塗布液調製時に、該一般式(1)で示される化合物を、該一般式(2)で示される化合物より先に塗布液中に添加することを特徴とする。

一般式(1)



一般式(2)



明細書

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

5 技術分野

本発明は、高感度でありながら粒状性に優れ、塗布時にハロゲン化銀乳剤塗布液を停滞させても写真性能の変動が低減され、かつ長期保存での性能安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

10 背景技術

近年、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に対する性能上の要請は益々厳しくなっており、感度、カブリ、粒状性等の写真諸特性及び保存性に対して、より高水準の要求が生じている。

特に、最近にあっては、コンパクトズームカメラやレンズ付フィルムの普及
15 やアドバンスフォトシステムによるスモールフォーマット化と写真需要の底辺拡大により、上記諸性能の向上はハロゲン化銀カラー写真感光材料の必須条件となっている。

一般に、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の製造過程で、その製造に用いられる感光性層用塗布液には、感光性ハロゲン化銀と共に、カプラー、D I R化
20 合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、色汚染防止剤等の各機能性化合物が必要に応じて用いられるが、それらの化合物の多くは水に難溶性であるため、主に、界面活性剤の存在下で乳化して、水中油滴型の乳化物として塗布液中に添加されている。このため、感光性ハロゲン化銀を含有する塗布液に共存する多量の

界面活性剤は、その塗布液を調製して長時間経過すると、感光性ハロゲン化銀の写真性能を劣化させることが知られている。

また、上記界面活性剤は、乳化剤として使用されるだけでなく、ハロゲン化銀カラー写真感光材料のような、多数の構成層を形成するため、各構成層の
5 界面張力を調整するためにも必要とされている。

上記課題を解決する方法として、例えば、異なる種類の界面活性剤を組み合わせることにより、塗布液の停滞安定性を改善する調製方法が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。しかしながら、この方法では、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に要求される他の写真性能のうち、特に、粒状性や保存安定
10 性に関する改良効果が決して充分であるとはいえない。

また、特定の構造を有するマゼンタカプラーと共に、ポリビニルピロリドン類、親水性抑制剤、あるいは塗膜銀電位を特定の条件とすることにより、粒状性や保存安定性（有害ガス耐性）を改良する方法が提案されている（例えば、特許文献 2 参照。）が、塗布液の停滞安定性に関しては一切の記載も示唆もなさ
15 れてはいない。

（特許文献 1）

特開平 8－69082 号公報（特許請求の範囲）

（特許文献 2）

特開平 10－20463 号公報（特許請求の範囲）

20

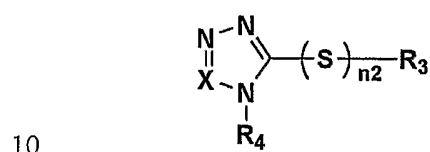
発明の開示

本発明の上記目的は、下記の各々の構成により達成される。

（1） 支持体上の一方の側に、それぞれ少なくとも 1 層の赤感光性層、緑感

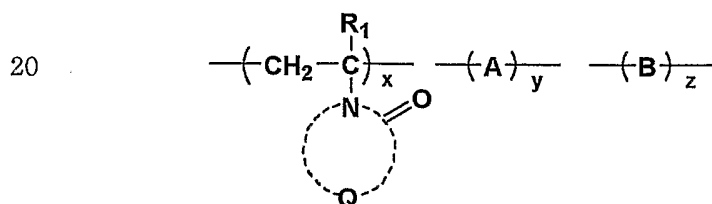
光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該赤感光性層、緑感光性層及び青感光性層の少なくとも1層の感光性層が、下記一般式(1)で示される化合物と一般式(2)で示される化合物とを含有し、かつ該感光性層の塗布液調製時に、該一般式(1)で示される化合物を、該一般式(2)で示される化合物より先に塗布液中に添加することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)



〔式中、XはNまたはC.R'を表し、R'は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表す。R₃およびR₄は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。n₂は0または1を表す。R₃およびR₄は-SO₃H、-COOH及び-OH並びにそれらの塩から選ばれる基の少なくとも1つを直接または間接に有する。〕

一般式(2)



〔式中、 R_1 は水素原子またはアルキル基を表す。QはN、C=Oと共に5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。A、Bは各々共重合可能なエチレン性不飽和化合物を表す。 x 、 y 、 z は各々モル%を表し、 $10 \leq x \leq 100$ 、 $0 \leq y \leq 90$ 、 $0 \leq z \leq 90$ である。また、数平均分子量は、 $200 \sim 5200$ 、 000 である。〕

(2) 塗膜銀電位が80～130 mVであることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(3) 前記感光性層が、更に、 $CL_{org}P$ が2.0以上、12.0以下のメルカプト基を有する抑制剤を含有することを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 前記感光性層が、平均沃化銀含有率が4モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(5) 特定写真感度が、200以上であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

発明を実施するための最良の形態

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上の一方の側に、それぞれ少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該赤感光性層、緑感光性層及び青感光性層の少なくとも1層の感光性層が、前記一般式(1)で示される化合物と一般式(2)で示される化合物とを含有し、かつ該感光性層の塗布液調製時に、該一般式(1)で示される化合物を、該一般式(2)で示される化

合物より先に塗布液中に添加することが特徴である。

本発明に係る前記一般式(1)で示される化合物の詳細について説明する。

前記一般式(1)において、XはNまたはCR'を表し、R'は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表す。R₃およびR₄は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。n₂は0または1を表す。R₃およびR₄は-SO₃H、-COOH及び-OH並びにそれらの塩から選ばれる基の少なくとも1つを直接または間接に有する。

一般式(1)において、R₃およびR₄で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル等の各基が挙げられる。これらのアルキル基は、更にハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、弗素等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、1,1-ジメチルエトキシ、ヘキシルオキシ、ドデシルオキシ等の各基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ等の各基)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル等の各基)、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、ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルカルボニル等の各基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等の各基)、アルケニル基(例えば、ビニル、アリル等の各基)、複素環基(例えば、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、モルホルル、ピペリジル、ピペラジル、セレナゾリル、スルホラニル、ピペリジニル、テトラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、チエニル、ピロリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラゾリル、

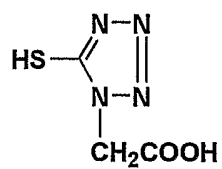
フリル等の各基)、アルキニル基(例えば、プロパルギルの各基)、アミノ基(例えば、アミノ、N、N-ジメチルアミノ、アニリノ等の各基)、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、スルホンアミド基(例えば、メチルスルホニルアミノ、エチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、オクチル
5 スルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等の各基)等によって置換されてもよい。

R₃およびR₄で表されるアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられ、アルキニル基としては、例えばプロパルギル基が挙げられ、またアリアル基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、さ
10 らに、複素環基としては、例えば、ピリジル基(例えば、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル等の各基)、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、チェニル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スルホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾ
リル基、テトラゾリル基等が挙げられる。

15 上記アルケニル基、アルキニル基、アリアル基及び複素環基は、いずれもR₃およびR₄で表されるアルキル基及びアルキル基の置換基として示した基と同様な基によって置換することができる。

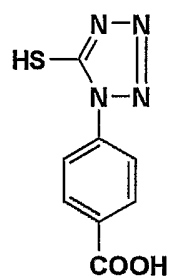
以下に、一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

1-1



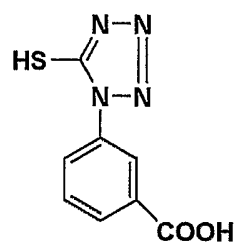
1-2

5



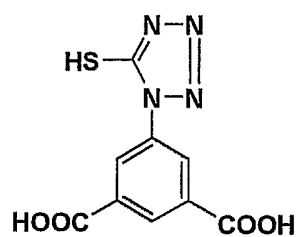
1-3

10



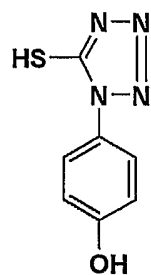
1-4

15



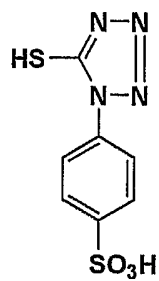
1-5

20



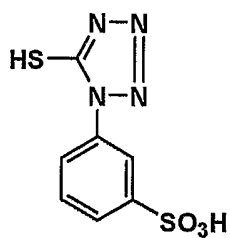
1-6

5



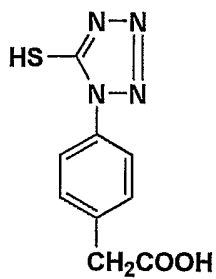
1-7

10



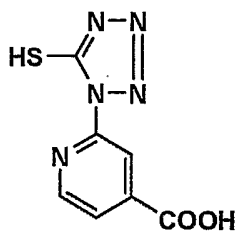
1-8

15

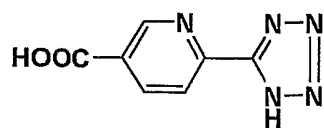


1-9

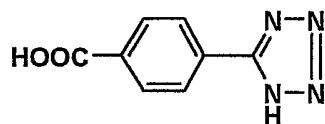
20



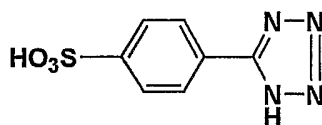
1-10



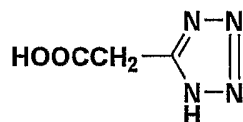
1-11



5 1-12

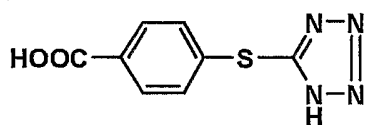


1-13

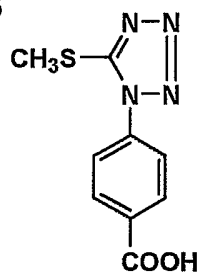


10

1-14

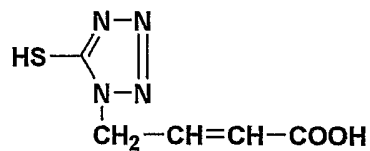


1-15



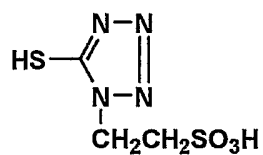
15

1-16



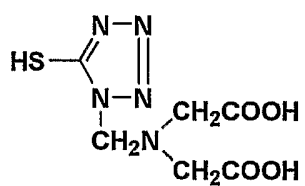
20

1-17



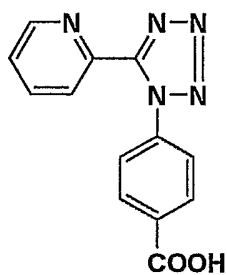
1-18

5



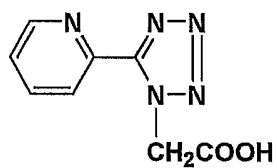
1-19

10



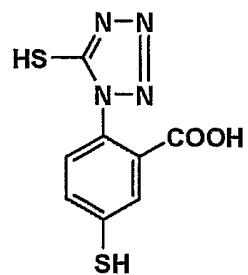
1-20

15

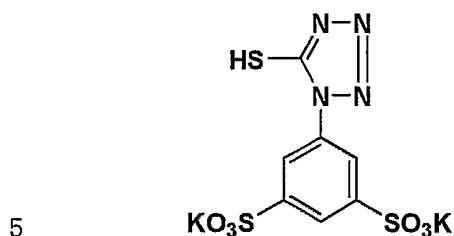


1-21

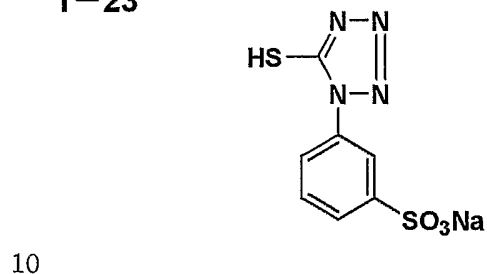
20



1-22



1-23



次いで、本発明に係る前記一般式(2)で示される化合物の詳細について説明する。

前記一般式(2)において、 R_1 は水素原子またはアルキル基を表す。QはN、
 15 C=Oと共に5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。A、Bは
 各々共重合可能なエチレン性不飽和化合物を表す。 x 、 y 、 z は各々モル%を
 表し、 $10 \leq x \leq 100$ 、 $0 \leq y \leq 90$ 、 $0 \leq z \leq 90$ である。また、数平均
 分子量は、 $200 \sim 200,000$ である。

一般式(2)のA、Bで表されるエチレン性不飽和化合物としては、例えば、
 20 アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタク
 リルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、ビニル
 異節環化合物、スチレン類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、イ
 タコン酸エステル類、クロトン酸エステル類、オレフィン類が挙げられる。

具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルア
 リレート、*n*-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-クロロエチ
 ルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、N-(β -ジメチルアミノ
 エチル)アクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、
 5 フェニルアクリレート：メチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、
 イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメ
 タクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート：アリルブチルエーテル、
 アリルフェニルエーテル：メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル：メ
 トキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、(2-ジ
 10 メチルアミノエーテル)ビニルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルク
 ロルフェニルエーテル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアク
 リルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、
 N-(1, 1-ジメチル-3-ヒドロキシブチル)アクリルアミド、N, N-
 ジメチルアクリルアミド、アクリロイルヒドラジン、N-メトキシメチルメタ
 15 クリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-ヒドロキシブチル)メタクリル
 アミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド：ビニルピリジン、N-ビニル
 イミダゾール、N-ビニルカルバゾール、ビニルチオフェン：スチレン、クロ
 ルメチルスチレン、*p*-アセトキシスチレン、*p*-メチルスチレン：*p*-ビニ
 ル安息香酸、*p*-ビニル安息香酸メチル：クロトンアミド、クロトン酸ブチル、
 20 グリセリンモノクロトネート：メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン：
 エチレン、プロピレン、1-ブテン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1-
 -ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン：イタコン酸メチル、イタコン
 酸エチル、イタコン酸ジエチル：ソルビン酸メチル、マレイン酸エチル、マレ

イン酸ブチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸オクチル：フマル酸エチル、フマル酸ジブチル、フマル酸オクチル：塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン等のハロゲン化オレフィン類：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類がある。

- 5 一般式(2)で表される化合物の好ましい具体例として以下のものが挙げられるが、これらに限定はされない。なお、各共重合体のカッコ内の数値は、モル構成比である。

P-1：ポリ(N-ビニルピロリドン)

P-2：N-ビニルピロリドン／ビニルアルコール共重合体(80／20)

- 10 P-3：N-ビニルピロリドン／ビニルアルコール共重合体(70／30)

P-4：N-ビニルピロリドン／ビニルアセテート共重合体(70／30)

P-5：N-ビニルピロリドン／アクリル酸共重合体(90／10)

P-6：N-ビニルピロリドン／2-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体
(70／30)

- 15 P-7：N-ビニルピロリドン／アクリルアミド共重合体(80／20)

P-8：N-ビニルピロリドン／アクリルアミド共重合体(60／40)

P-9：N-ビニルピロリドン／ジメチルアクリルアミド共重合体
(70／30)

P-10：N-ビニルピロリドン／ビニルアセトアミド共重合体(70／30)

- 20 P-11：N-ビニルピロリドン／ビニルアセテート／ビニルアルコール
共重合体(60／30／10)

P-12：N-ビニルピロリドン／2-ヒドロキシエチルアクリレート／
ビニルアセテート共重合体(70／20／10)

P-13: ポリ (N-ビニルオキサゾリドン)

P-14: ポリ (N-ビニルピペリドン)

P-15: ポリ (N-ビニルサクシンイミド)

P-16: ポリ (N-ビニルグルタルイミド)

5 P-17: N-ビニルピロリドン/2-メトキシエチルアクリレート共重合体
(70/30)

P-18: N-ビニルピロリドン/メチルビニルエーテル共重合体
(80/20)

10 P-19: N-ビニルピロリドン/N-ビニルピペリドン/2-ヒドロキシ
エチルアクリレート共重合体 (50/30/20)

P-20: N-ビニル-ε-カプロラクタム/アクリルアミド共重合体
(60/40)

本発明において、一般式(2)で表される化合物の数平均分子量は200～
200,000である。

15 添加量としては、特に制限はないが、好ましくは感光性層中に一般式(2)
で表される化合物を1.0mg/m²以上含有することであり、1.0mg/m²
以上、500mg/m²以下がより好ましく、1.0mg/m²以上、500mg/m²
以下が、特に好ましい。添加量が500mg/m²を超えると、本発明
の目的である停滞安定性の向上効果は望めるが、保存安定性の改良効果が充分
20 ではない。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、塗膜銀電位が80～
130mVであることが好ましい。

本発明でいう塗膜銀電位とは、塗膜全体の銀電位であり、例えば、ハロゲン

化銀カラー写真感光材料の 500 cm^2 を短冊状に断裁し、暗室にて 100 ml の純水に6時間浸した後、市販の飽和銀―塩化銀電極を比較電極とした銀イオン電極を用いて測定して求めることができる。この時、支持体を挟んで感光性層の塗設面側とは反対側の面に、バッキング層等の非感光性層を有するときに5 は、これら非感光性層を予め取り除いてから行う。

本発明においては、塗膜銀電位は $80\sim130\text{ mV}$ であることが好ましいが、 $90\sim120\text{ mV}$ であることがより好ましく、 $95\sim110\text{ mV}$ であることが特に好ましい。

上記塗膜銀電位の調整は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を構成する各層10 の形成に用いる塗布液に、銀電位を調整する機能を有する化合物、例えば、 AgNO_3 、 KBr 、 NaBr 、 KCl 等の水溶液を適宜添加することにより、所望の塗膜銀電位を得ることができる。

塗膜銀電位を調整するための水溶液を添加する塗布液としては、支持体から最も遠い非感光性層（表面層）を形成する塗布液であっても、その隣接層やそ15 の他の層を構成する塗布液であってもよく、該隣接層やその他の層を構成する塗布液に添加した場合には、塗布時及び乾燥過程での拡散により、表面層の塗膜銀電位の調整を行うことができる。更に、感光性層塗設面側を構成する層の全ての塗布液に、銀電位を調整する水溶液をそれぞれ添加してもよい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、前記一般式（1）及び20 び一般式（2）で示される化合物を含有する感光性層に、更に CLogP が3.5以上、12.0以下のメルカプト基を有する疎水性抑制剤を含有することが好ましい。

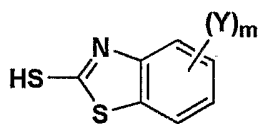
本発明でいう CLogP とは、抑制剤の油／水分配係数を表し、油／水分配

係数は、MedChem1.01ソフトウェアプログラムを用いて計算することが
 できる。MedChemソフトウェアプログラムは、Medicinal
 Chemistry Project, Pomona College, P
 omona Californiaで開発されたソフトウェアプログラムであ
 る。

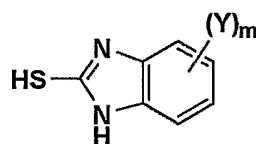
本発明において疎水性抑制剤の CL_{ogP} としては、2.0 以上、12.0 未満が好ましいが、より好ましくは 2.2 以上、10.0 未満である。

本発明において用いることのできる CLogP が 2.0 以上、12.0 以下のメルカプト基を有する疎水性抑制剤としては、下記一般式 (3) ~ (12) から選ばれる化合物が好ましい。

一般式(3)

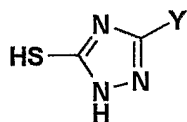


一般式(4)

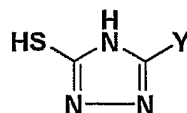


15

一般式(5)

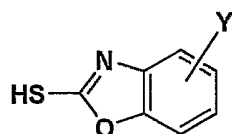


一般式(6)

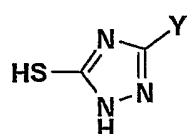


20

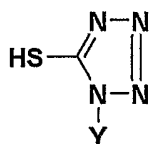
一般式(7)



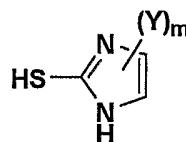
一般式(8)



一般式(9)

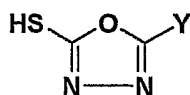


一般式(10)

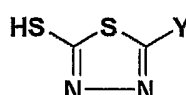


5

一般式(11)



一般式(12)



上記一般式(3)～(12)において、Yは置換基であり、ベンゼン環また
 10 は複素環に置換しうる任意の基を表す。代表的なものとしてはアルキル基(例
 えば、メチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基等)、アリール基(例
 えば、フェニル基、トリル基等)、複素環基(例えば、2-テトラヒドロフリル基、4-
 イミダゾリル基、インドリン-1-イル基、および2-ピリジル基等)、カル
 15 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
 ー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)、オ
 キシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカ
 ルボニル基、n-ドデシルオキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、
 フェノキシカルボニル基、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシカルボニル基、
 20 1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基、および2-
 ピリジルオキシカルボニル基、1-フェニルピラゾリル-5-オキシカルボ
 ニル基などの複素環オキシカルボニル基等)、カルバモイル基(例えば、ジメチ
 ルカルバモイル基、4-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミノ

カルボニル基等のアルキルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、1-ナ
フチルカルバモイル基等のアリールカルバモイル基)、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、およびp-トルエンスルホニル基等のアリールスルホニル基)、スルファ
5 モイル基(例えば、ジメチルスルファモイル基、4-(2, 4-ジ-tert-アミ
ルフェノキシ)ブチルアミノスルホニル基等のアルキルスルファモイル基、フ
ェニルスルファモイル基等のアリールスルファモイル基)、ハロゲン原子(例え
ば、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基(例えば、2
-プロピレン基、オレイル基等)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えば、メト
10 キシ基、2-エトキシエトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ
基、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ基、4-(4-ヒドロキシフェニルス
ルホニル)フェノキシ基等)、複素環オキシ基(例えば、4-ピリジルオキシ基、
2-ヘキサヒドロピラニルオキシ基等)、カルボニルオキシ基(例えば、アセチ
ルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基等のアルキ
15 ルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキ
シ基等のアリールカルボニルオキシ基等)、ウレタン基(例えば、N, N-ジメ
チルウレタン基等のアルキルウレタン基、N-フェニルウレタン基、N-(p
-シアノフェニル)ウレタン基等のアリールウレタン基)、スルホニルオキシ基
(例えば、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ
20 基、n-ドデカンスルホニルオキシ基等のアルキルスルホニルオキシ基、ベン
ゼンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基等のアリールスル
ホニルオキシ基)、アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基、シクロヘキシルアミ
ノ基、n-ドデシルアミノ基等のアルキルアミノ基、アニリノ基、p-tert-オ

クチルアニリノ基等のアリアルミノ基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メ
タンスルホニルアミノ基、ヘプタフルオロプロパンスルホニルアミノ基、 n -
ヘキサデシルスルホニルアミノ基等のアルキルスルホニルアミノ基、 p -トル
エンスルホニルアミノ基、ペンタフルオロベンゼンスルホニルアミノ等のアリ
5 ールスルホニルアミノ基)、スルファモイルアミノ基(例えば、 N 、 N -ジメチ
ルスルファモイルアミノ基等のアルキルスルファモイルアミノ基、 N -フェニ
ルスルファモイルアミノ基等のアリアルスルファモイルアミノ基)、アシルアミ
ノ基(例えば、アセチルアミノ基、ミリストイルアミノ基等のアルキルカルボ
ニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等アリアルカルボニルアミノ基)、ウレイド
10 基(例えば、 N 、 N -ジメチルウレイド基等のアルキルウレイド基、 N -フェ
ニルウレイド基、 N -(p -シアノフェニル)ウレイド基等のアリアルウレイ
ド基)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、 t -オクチルチオ基等)、ア
リアルチオ基(例えば、フェニルチオ基等)等が挙げられる。 m は0~4の整
数を表す。

- 15 本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、感光性層が、平均沃
化銀含有率が4モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含有することが好ましい。

感光性層中のハロゲン化銀乳剤の平均沃化銀含有率が4モル%以下であるこ
とにより、本発明の目的を達成する。本発明においては、少なくとも1層で構
成される感光性層のハロゲン化銀乳剤の平均沃化銀含有率が、4モル%以下で
20 あることが好ましく、1~3モル%であることがより好ましい。本発明で規定
する平均沃化銀含有率からなるハロゲン化銀乳剤は、後述する公知の方法によ
り得ることができる。

本発明において、個々のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率及び平均沃化銀含

有率は、EPMA法（Electron Probe Micro Analyzer法）を用いることにより求めることが可能である。この方法は、乳剤粒子を互いに接触しないように良く分散したサンプルを作製し、電子ビームを照射する電子線励起によるX線分析より極微小な部分の元素分析が行える。この方法により、各粒子から放射される銀及び沃度の特性X線強度を求めることにより、個々の粒子のハロゲン組成が決定できる。少なくとも50個の粒子についてEPMA法により沃化銀含有率を求めれば、これらの平均から平均沃化銀含有率が求められる。また、平均沃化銀含有率の測定は、蛍光X線分析法、ICP（誘導プラズマ）発光分析法、ICP質量分析法など、よく知られた他の方法で、乳剤全体の沃化銀含有率を測定することによっても求めることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特定写真感度が200以上であることが好ましく、200～5000であることがより好ましく、200～3200であることが特に好ましい。

15 本発明でいうハロゲン化銀カラー写真感光材料の特定写真感度とは、ISO感度測定方法に準じて制定されたJIS K 7614-1981に則った試験方法に従い決定するものとする。

（1）試験条件；試験は温度 $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $60 \pm 10\%$ の室内で行い、試験する感光材料はこの状態に1時間以上放置した後使用する。

20 （2）露光；露光面における基準光の相対分光エネルギー分布は下記に示されるようなものとする。

	波長 n m	相対分光エネルギー (1 *)	波長 n m	相対分光エネルギー
	3 6 0	2	3 7 0	8
	3 8 0	1 4	3 9 0	2 3
	4 0 0	4 5	4 1 0	5 7
5	4 2 0	6 3	4 3 0	6 2
	4 4 0	8 1	4 5 0	9 3
	4 6 0	9 7	4 7 0	9 8
	4 8 0	1 0 1	4 9 0	9 7
	5 0 0	1 0 0	5 4 0	1 0 2
10	5 5 0	1 0 3	5 6 0	1 0 0
	5 7 0	9 7	5 8 0	9 8
	5 9 0	9 0	6 0 0	9 3
	6 1 0	9 4	6 2 0	9 2
	6 3 0	8 8	6 4 0	8 9
15	6 5 0	8 6	6 6 0	8 6
	6 7 0	8 9	6 8 0	8 5
	6 9 0	7 5	7 0 0	7 7

注 (1 *) 5 6 0 n m の値を 1 0 0 に基準化して定めた値である。

- 20 露光面における照度変化は光学くさびを用いて行ない、用いる光学くさびはどの部分でも分光透過濃度の変動が 3 6 0 ~ 7 0 0 n m の波長域で 4 0 0 n m 未満の領域は 1 0 % 以内、4 0 0 n m 以上の領域は 5 % 以内のものをを用いる。露光時間は 1 / 1 0 0 秒とする。

(3) 現像処理

露光から現像処理までの間は、試験する感光材料を温度 $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $60 \pm 10\%$ の状態に保つ

現像処理は露光後 30 分以上 6 時間以内に完了させる

5 現像処理 British Journal of Photography Annual 1988, P. 196-198 記載のイーストマンコダック社製 C-41 処理を行なう。

(4) 濃度測定

濃度は $\text{Log}_{10}(\phi_0/\phi)$ で表す。 ϕ_0 は濃度測定のための照明光束、 ϕ は被測定部の透過光束である。濃度測定の幾何条件は照明光束が法線方向の平行光束であり、透過光束として透過して半空間に拡散された全光束を用いることを基準とし、これ以外の測定方法を用いる場合には標準濃度片による補正を行なう。また、測定の際、乳剤膜面は受光装置側に対面させるものとする。濃度測定は青、緑、赤のステータス M 濃度とし、その分光特性は温度計に使用する光源、光学系、光学フィルター、受光装置の総合的な特性としては、特開平 6-67350 公報段落番号 [0036] 記載した値になるようにする。

(5) 特定写真感度の決定

(1) ~ (4) に示した条件で処理、濃度測定された結果を用いて、以下の手順で特定写真感度を決定する。青、緑、赤の各々の最小濃度に対して、0.15 高い濃度に対応する露光量をルクス・秒で表してそれぞれ HB、HO、HR とする。HB、HR のうち値の大きい方（感度の低い方）を HS とする。

特定写真感度 S を下式に従い計算する。

$$S = (2 / HG \times HS)^{1/2}$$

次いで、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性層のその他の構成要素について、以下説明する。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤の調製については、Research Disclosure（以降、RDと略す）No. 308119に記載されている5 各項目に記載されているものを用いることができる。

以下に記載箇所を示す。

〔項目〕	〔RD308119の頁〕
沃度組成	993 I-A項
製造方法	993 I-A項 及び994 E項
10 晶癖 正常晶	993 I-A項
晶癖 双晶	993 I-A項
エピタキシャル	993 I-A項
ハロゲン組成一様	993 I-B項
ハロゲン組成一様でない	993 I-B項
15 ハロゲンコンバージョン	994 I-C項
ハロゲン置換	994 I-C項
金属含有	994 I-D項
単分散	995 I-F項
溶媒添加	995 I-F項
20 潜像形成位置 表面	995 I-G項
潜像形成位置 内部	995 I-G項
適用ハロゲン化銀写真感光材料ネガ	995 I-H項
ポジ（内部カブリ粒子含）	995 I-H項

乳剤を混合している 995 I-J項

脱塩 995 II-A項

本発明においては、ハロゲン化銀乳剤に関して、物理熟成、化学熟成及び分光増感を行ったものを使用する。この様な工程で使用される添加剤は、RD No. 17643、No. 18716及びNo. 308119に記載されている。以下に記載箇所を示す。

[項目] [RD308119の頁] [RD17643][RD18716]

	化学増感剤	996	III-A項	23	648
	分光増感剤	996	IV-A-A、		
10			B、C、D、	23~24	648~649
			H、I、J項		
	強色増感剤	996	IV-A-E、J項		
				23~24	648~649
	カブリ防止剤	998	VI	24~25	649
15	安定剤	998	VI	24~25	649

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に使用できる公知の写真用添加剤も、上記RDに記載されている。以下に関連のある記載箇所を示す。

[項目] [RD308119の頁][RD17643][RD18716]

	色濁り防止剤	1002	VII-I項	25	650
20	色素画像安定剤	1001	VII-J項	25	
	増白剤	998	V	24	
	紫外線吸収剤	1003	VIII-I項、		
			XIII-C項	25~26	

	光吸収剤	1 0 0 3 VIII	2 5 ~ 2 6	
	光散乱剤	1 0 0 3 VIII		
	フィルター染料	1 0 0 3 VIII	2 5 ~ 2 6	
	バインダー	1 0 0 3 IX	2 6	6 5 1
5	スタチック防止剤	1 0 0 6 XIII	2 7	6 5 0
	硬膜剤	1 0 0 4 X	2 6	6 5 1
	可塑剤	1 0 0 6 XII	2 7	6 5 0
	潤滑剤	1 0 0 6 XII	2 7	6 5 0
	活性剤・塗布助剤	1 0 0 5 XI	2 6 ~ 2 7	6 5 0
10	マット剤	1 0 0 7 XVI		

現像剤（ハロゲン化銀カラー写真感光材料に含有）

1 0 0 1 XXB項

本発明に係る感光性層には、種々のカップラーを使用することが出来、その具体例は、上記RDに記載されている。以下に関連のある記載箇所を示す。

15	〔項目〕	〔RD 3 0 8 1 1 9の頁〕	〔RD 1 7 6 4 3〕
	イエローカップラー	1 0 0 1 VII-D項	VIIC~G項
	マゼンタカップラー	1 0 0 1 VII-D項	VIIC~G項
	シアンカップラー	1 0 0 1 VII-D項	VIIC~G項
	カラードカップラー	1 0 0 2 VII-G項	VIIG項
20	D I Rカップラー	1 0 0 1 VII-F項	VIIF項
	B A Rカップラー	1 0 0 2 VII-F項	
	その他の有用残基放出	1 0 0 1 VII-F項	
	カップラー		

アルカリ可溶カプラー 1001VII-E項

上記各添加剤は、RD308119XIVに記載されている分散法などにより、添加することが出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、前述RD308119VII-5 K項に記載されているフィルター層や中間層等の補助層を設けることも出来る。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、前述RD308119VII-K項に記載されている順層、逆層、ユニット構成等の様々な層構成をとることが出来る。

10 本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料を現像処理するには、例えばT. H. ジェームズ著、セオリイ オブ ザ ホトグラフィック プロセス第4版 (The Theory of The Photographic Process Forth Edition) 第291～334頁及びジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティ (Journal of the American Chemical Society) 第73巻、No. 3、100頁(1951)に記載されている公知の現像剤を使用することができる。また、前述のRD17643の28～29頁、RD18716の615頁及びRD308119XIXに記載された通常の方法によって、現像処理することができる。

20 以下、実施例により本発明を更に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。

〔試料101の作製〕

下引き層を施した厚さ125 μ mのトリアセチルセルロースフィルム支持体

上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成してハロゲン化銀カラー写真感光材料である試料 101 を作製した。

下記の各素材の添加量は 1 m^2 当たりのグラム数で表す。但し、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀の量に換算し、増感色素 (SD で示す) は銀 1 モル当たりの 5 モル数で示した。

(第1層：ハレーション防止層)		(g/m^2)
	黒色コロイド銀	0.13
	UV-1	0.30
	CM-1	0.11
10	OIL-1	0.23
	ゼラチン	1.20
(第2層：中間層)		
	OIL-3	0.267
	ゼラチン	0.89
15	(第3層：低感度赤感色性層)	
	沃臭化銀乳剤 a	0.31
	沃臭化銀乳剤 c	0.22
	SD-1	1.28×10^{-4}
	SD-2	1.78×10^{-5}
20	SD-3	8.40×10^{-5}
	C-1	0.324
	CC-1	0.056
	D-1	0.014

	A S - 2	0. 0 0 2
	O I L - 2	0. 3 2 0
	ゼラチン	1. 0 6
	(第4層：中感度赤感色性層)	
5	沃臭化銀乳剤 b	0. 0 8
	沃臭化銀乳剤 d	0. 4 0
	S D - 1	$2. 5 6 \times 10^{-4}$
	S D - 2	$3. 5 0 \times 10^{-5}$
	S D - 3	$1. 7 2 \times 10^{-4}$
10	C - 1	0. 2 1 9
	C C - 1	0. 0 4 4
	D - 1	0. 0 2 4
	D - 3	0. 0 0 2
	A S - 2	0. 0 0 2
15	O I L - 2	0. 0 0 1
	ゼラチン	0. 8 4
	(第5層：高感度赤感色性層)	
	沃臭化銀乳剤 d	0. 1 0
	沃臭化銀乳剤 g	0. 3 8
20	S D - 1	$7. 1 1 \times 10^{-5}$
	S D - 2	$9. 7 8 \times 10^{-6}$
	S D - 3	$4. 7 2 \times 10^{-5}$
	C - 1	0. 0 4 6

	C-2	0.041
	CC-1	0.019
	D-3	0.003
	AS-2	0.001
5	OIL-2	0.088
	ゼラチン	0.84
	(第6層：中間層)	
	AS-1	0.20
	OIL-1	0.25
10	ゼラチン	0.91
	(第7層：低感度緑感色性層)	
	沃臭化銀乳剤 b	0.23
	沃臭化銀乳剤 c	0.10
	SD-4	1.17×10^{-4}
15	SD-5	1.28×10^{-5}
	SD-6	1.61×10^{-5}
	M-1	0.275
	CM-1	0.085
	D-2	0.003
20	D-3	0.001
	AS-2	0.001
	X-2	0.069
	AS-3	0.033

	O I L - 1	0. 4 1 0
	ゼラチン	1. 1 4
	(第8層：中感度緑感色性層)	
	沃臭化銀乳剤 c	0. 0 9
5	沃臭化銀乳剤 d	0. 3 3
	S D - 4	$3. 8 3 \times 10^{-4}$
	S D - 5	$4. 0 0 \times 10^{-5}$
	S D - 6	$5. 0 0 \times 10^{-5}$
	M - 1	0. 1 0 1
10	C M - 1	0. 0 3 9
	D - 2	0. 0 0 1
	D - 3	0. 0 1 2
	A S - 2	0. 0 0 1
	X - 2	0. 0 1 4
15	A S - 3	0. 0 0 7
	O I L - 1	0. 2 8 0
	ゼラチン	1. 0 6
	(第9層：高感度緑感色性層)	
	沃臭化銀乳剤 f	0. 5 0
20	S D - 4	$1. 0 1 \times 10^{-4}$
	S D - 5	$3. 7 8 \times 10^{-5}$
	S D - 6	$6. 3 3 \times 10^{-6}$
	化合物 A (1 - 2)	0. 0 0 3 6

	化合物 C (3 - 1)	0. 0 0 1 4
	M - 1	0. 0 5 8
	C M - 1	0. 0 2 9
	A S - 2	0. 0 0 1
5	X - 2	0. 0 1 5
	A S - 3	0. 0 0 7
	O I L - 1	0. 1 4 1
	ゼラチン	1. 1 1
	(第 1 0 層 : イエローフィルター層)	
10	黄色コロイド銀	0. 0 6
	A S - 1	0. 0 7
	O I L - 1	0. 0 9
	ゼラチン	0. 9 0
	(第 1 1 層 : 低感度青感色性層)	
15	沃臭化銀乳剤 b	0. 1 1
	沃臭化銀乳剤 d	0. 1 7
	沃臭化銀乳剤 e	0. 1 7
	S D - 7	$2. 7 8 \times 1 0^{-4}$
	S D - 8	$7. 1 7 \times 1 0^{-5}$
20	Y - 1	0. 9 2 5
	A S - 2	0. 0 0 3
	O I L - 1	0. 3 7 1
	ゼラチン	1. 9 1

(第12層：高感度青感色性層)

	沃臭化銀乳剤 e	0.03
	沃臭化銀乳剤 h	0.25
	S D - 7	2.78×10^{-5}
5	S D - 8	1.83×10^{-5}
	Y - 1	0.078
	A S - 2	0.001
	D - 4	0.038
	O I L - 1	0.047
10	ゼラチン	0.61

(第13層：第1保護層)

	沃臭化銀乳剤 i	0.22
	U V - 1	0.10
	U V - 2	0.06
15	X - 1	0.04
	ゼラチン	0.70

(第14層：第2保護層)

	P M - 1	0.10
	P M - 2	0.018
20	W A X - 1	0.02
	S U - 1	0.003
	ゼラチン	0.55

尚、上記の組成物の他に、塗布助剤 S U - 2、S U - 3、分散助剤 S U - 4、

粘度調整剤 V-1、安定剤 S T-1、塩化カルシウム、硬膜剤 H-1、H-2
及び防腐剤 A s e-1 を適宜添加した。

上記試料 101 の作製に用いた各沃臭化銀乳剤の特徴を下表に表示する。なお、平均粒径は沃臭化銀乳剤 c、d、e、f、g、h については、投影面積が
5 同じである円相当の直径（平均値）で、沃臭化銀乳剤 a、b、i については、
立方体の一辺長（平均値）で表した。

	沃臭化銀乳剤	平均粒径	平均沃度含有量	平均アスペクト比
		(μm)	(モル%)	(平均粒径/厚さ)
10	沃臭化銀乳剤 a	0.27	2.0	—
	沃臭化銀乳剤 b	0.28	2.0	—
	沃臭化銀乳剤 c	0.61	3.1	5.43
	沃臭化銀乳剤 d	0.89	3.7	6.10
15	沃臭化銀乳剤 e	0.95	8.0	3.07
	沃臭化銀乳剤 f	1.43	5.0	6.76
	沃臭化銀乳剤 g	1.50	3.1	6.60
	沃臭化銀乳剤 h	1.23	7.9	2.85
	沃臭化銀乳剤 i	0.043	1.9	—

20

沃臭化銀乳剤 i を除く各乳剤は、上記に記載した各増感色素を添加した後、
トリフェニルホスフィンセレナイド、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、チオシ
アン酸カリウム等を添加し、カブリー感度の関係が最適になるように化学増感

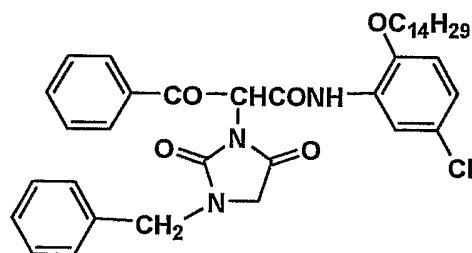
を施した。

なお、第9層の高感度緑感色性層用の塗布液を調製する際には、上記化学増感を施した沃臭化銀乳剤 f を添加した後、一般式(1)で表される化合物 A (1-2) を塗布液中に添加した。また、市販の飽和銀-塩化銀電極を比較電極と5した銀イオン電極を用いて測定した試料 101 の塗膜銀電位は、140 mV であり、特定写真感度を前述の国際規格である ISO 感度に準じ制定された日本工業規格 JIS K 7614-1981 に規定された方法に従って測定した結果、200 であった。

以下に、上記試料 101 の作製に用いた化合物の詳細を示す。

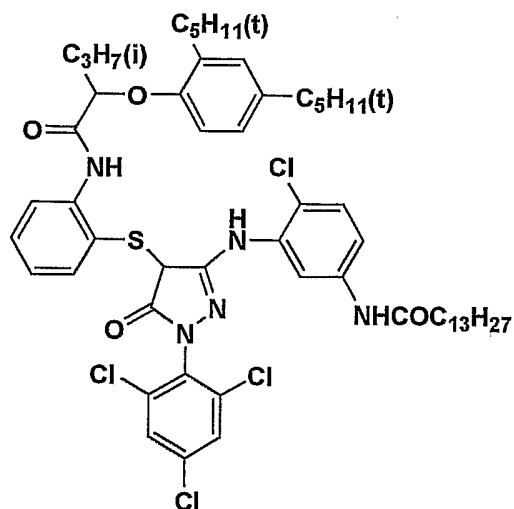
10

Y-1



15

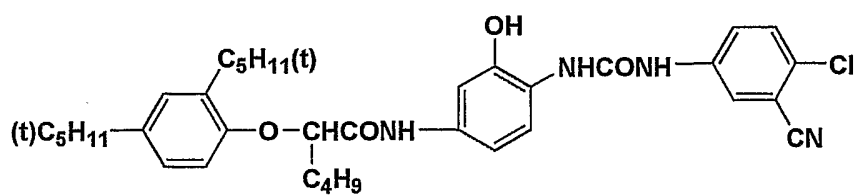
M-1



20

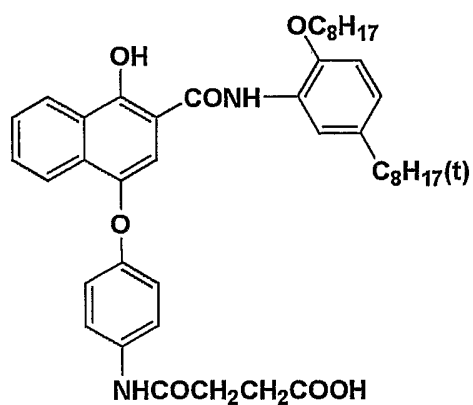
35

C-1



C-2

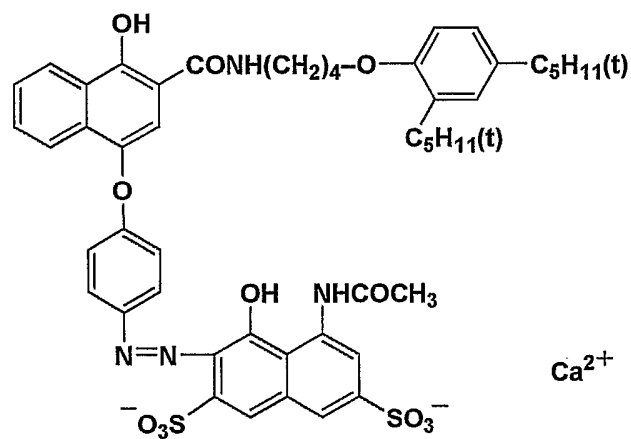
5



10

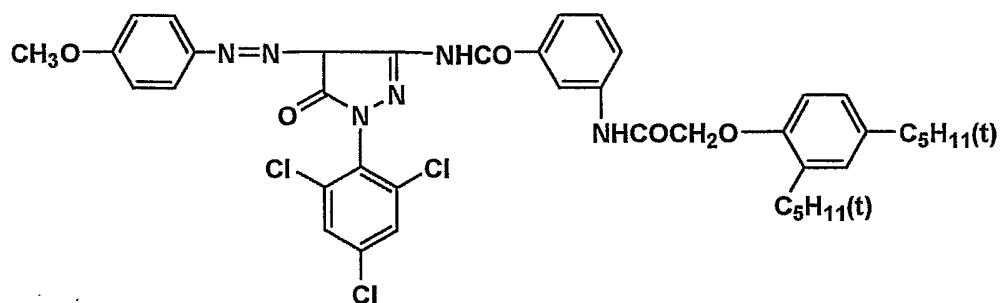
CC-1

15

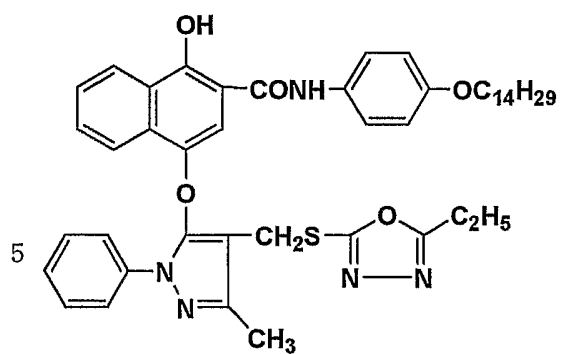


CM-1

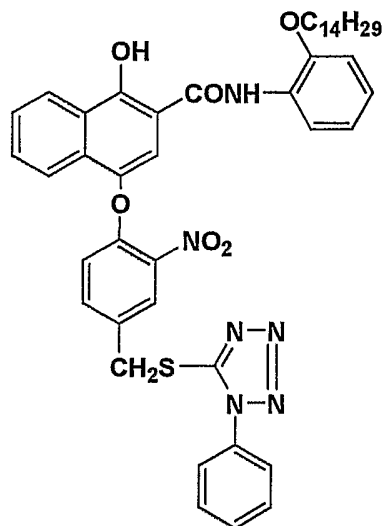
20



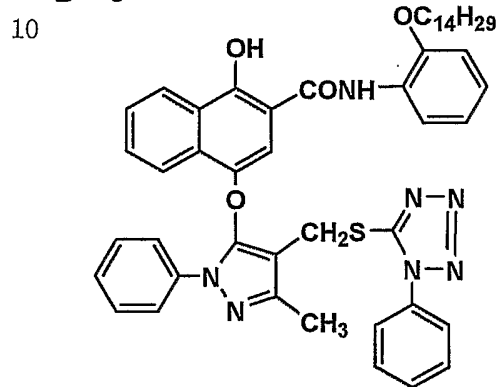
D-1



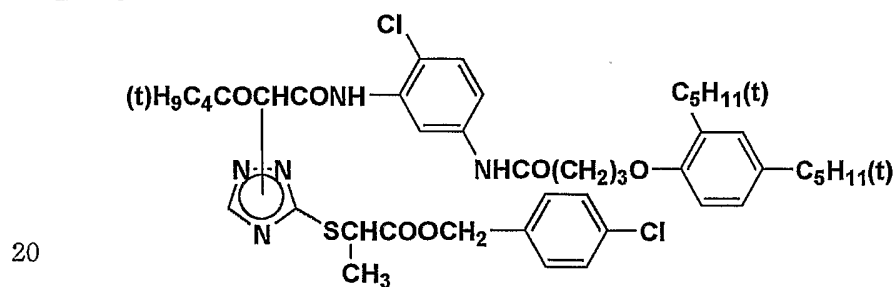
D-2



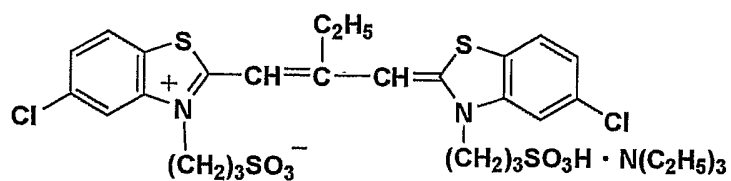
D-3



D-4

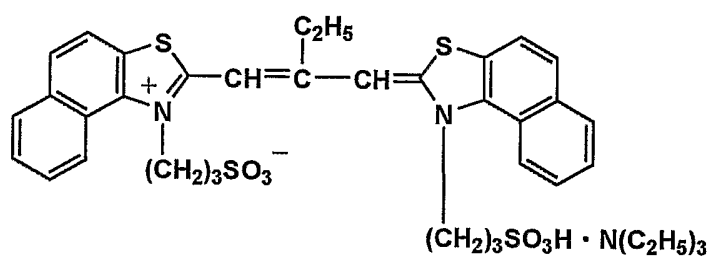


SD-1



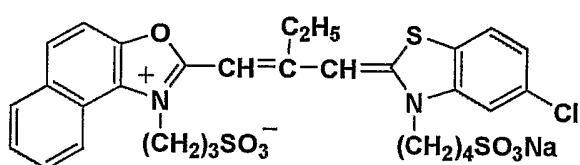
SD-2

5

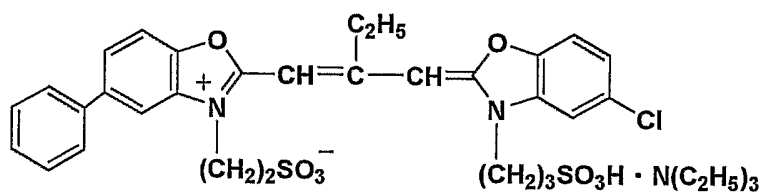


SD-3

10

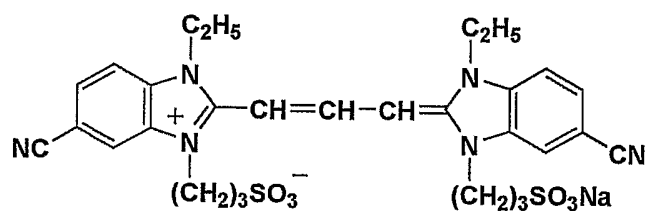


SD-4



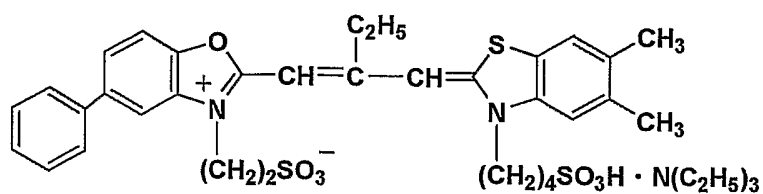
SD-5

15

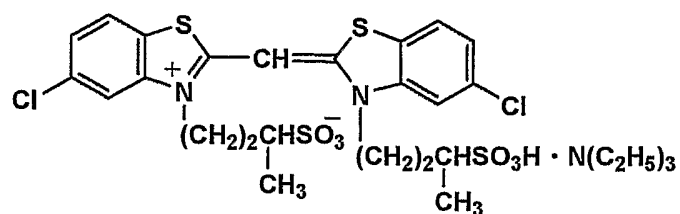


SD-6

20

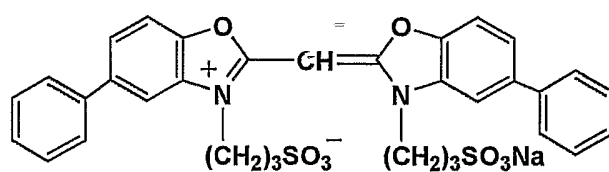


SD-7



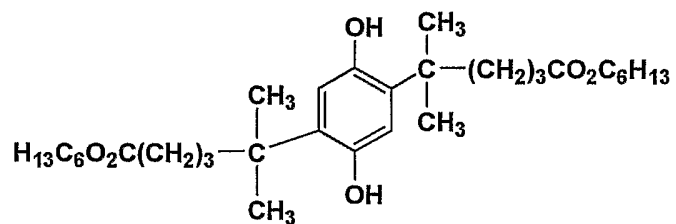
5

SD-8



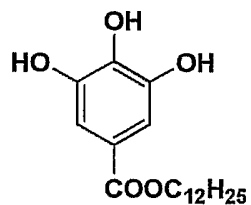
AS-1

10



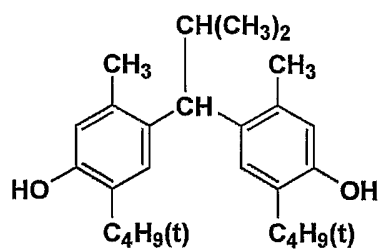
AS-2

15

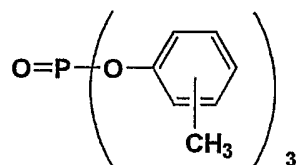


AS-3

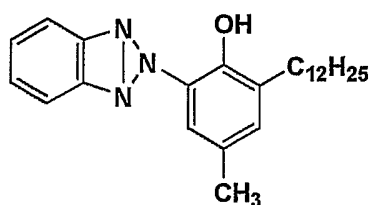
20



OIL-1

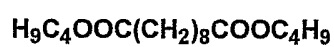


UV-1



5

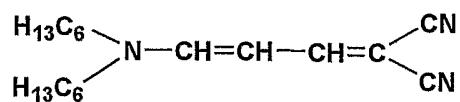
OIL-2



OIL-3

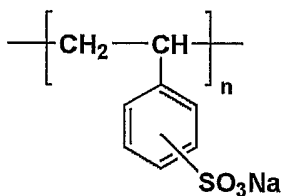
流動パラフィン

UV-2



10

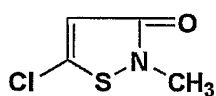
V-1



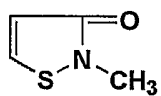
n:重合度

Ase-1(下記3成分の混合物)

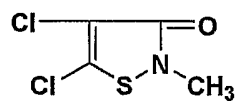
15



(成分A)



(成分B)

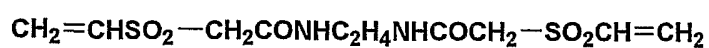


(成分C)

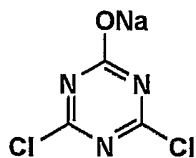
成分A:成分B:成分C=50:46:4(モル比)

H-1

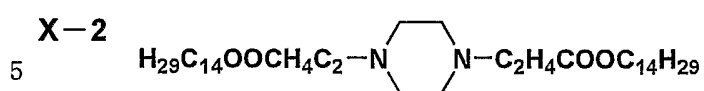
20



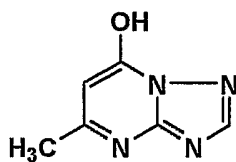
H-2



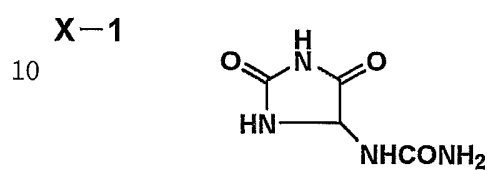
X-2



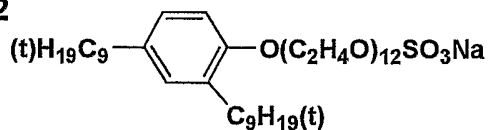
ST-1



X-1

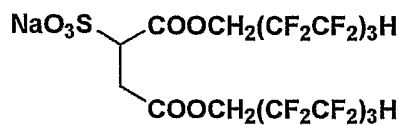


SU-2

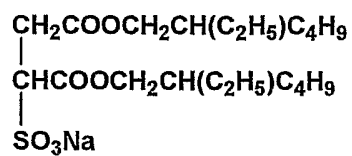


15

SU-1

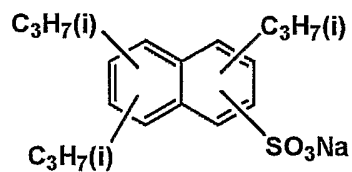


SU-3

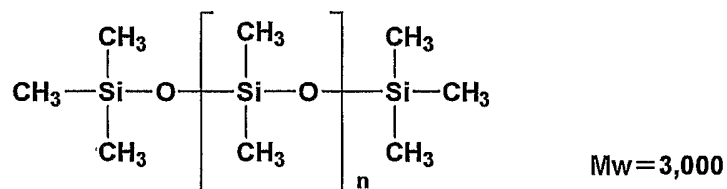


20

SU-4

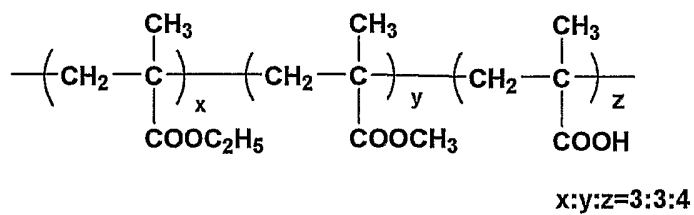


WAX-1



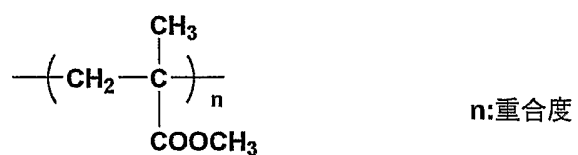
5

PM-1



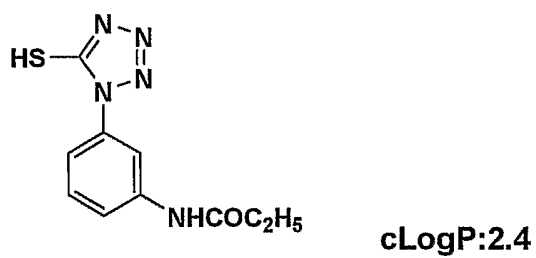
10

PM-2



化合物C(3-1)

15



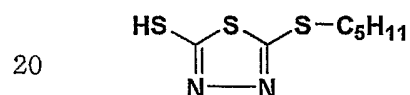
〔試料102～110の作製〕

20 上記試料101の作製において、第9層である高感度緑感色性層の構成を、
下表のように変更した以外は同様にして、試料102～110を作製した。

試料 番号	一般式 (1) 化合物 A	一般式 (2) 化合物 B	化合物 C	平均沃度 含有量	塗膜電位 (m V)	
5	1 0 1	1 - 2	—	3 - 1	5. 0 モル%	1 4 0
	1 0 2	1 - 2	P - 5 *	3 - 1	5. 0 モル%	1 4 0
	1 0 3	1 - 2	P - 5 *	3 - 1	5. 0 モル%	1 1 0
	1 0 4	1 - 2 *	P - 5	3 - 1	5. 0 モル%	1 1 0
	1 0 5	1 - 2 *	P - 5	—	5. 0 モル%	1 1 0
10	1 0 6	1 - 2 *	P - 5	3 - 1	3. 0 モル%	1 1 0
	1 0 7	1 - 2 *	P - 7	3 - 1	3. 0 モル%	1 1 0
	1 0 8	1 - 2 *	P - 7	3 - 1	3. 0 モル%	9 0
	1 0 9	1 - 2 *	P - 7	3 - 2	3. 0 モル%	9 0
	1 1 0	1 - 2 3	P - 1	3 - 2	3. 0 モル%	9 0

表中に記載の*を付した各化合物は、第9層の高感度緑感色性層用の塗布液
 15 を調製する際に、化学増感を施した沃臭化銀乳剤 f を添加した後、塗布液中に
 直ちに添加した。また、上記各化合物 B の添加量は、それぞれ 0. 0 0 2 g /
 m²である。

化合物C(3-2)



cLogP:2.9

〔各試料の露光、現像及び特性評価〕

(露光及び現像)

以上のようにして作製した各試料を、J I S K 7 6 1 4 - 1 9 8 1 に準じて、ウェッジを介して露光を行った後、特開平 1 0 - 1 2 3 6 5 2 号公報の段落番号〔 0 2 2 0 〕～同〔 0 2 2 7 〕に記載の現像処理方法に従ってカラー
5 発色現像処理を行った。

(特性評価)

上記方法でカラー発色現像処理を行った各試料について、透過型濃度計である X - r i t e 社製濃度計によりイエロー、マゼンタ、シアンの各透過 S t a t u s M 濃度の測定を行い、各写真用 D - L o g E 特性曲線を作成した。

10 <緑感光性層感度の測定>

上記作成した写真用 D - L o g E 特性曲線において、マゼンタ濃度特性曲線に最小濃度から + 0 . 1 0 の濃度を得るのに要する露光量の逆数を感度と定義し、試料 1 0 1 の感度を 1 0 0 とする相対感度を求めた。

<保存性の評価>

15 上記作製した各試料を 2 部準備し、1 部は 2 3 ° C 、 5 0 % R H の環境下で 7 日間保存してこれを基準試料とし、他の 1 部は 4 0 ° C 、 8 0 % R H の環境下で同じく 1 週間の強制劣化処理を行い、これを強制劣化試料とした。

上記各処理を行った試料を、前述の方法と同様にして露光及び現像処理を行い、それぞれの最小マゼンタ濃度 (D m i n) の差 $\Delta D m i n$ (強制劣化試料
20 $D m i n$ - 基準試料 $D m i n$) を求め、これを保存性の尺度とした。

<粒状性の評価>

上記感度の測定で用いた現像済み各試料のマゼンタ画像の粒状性について、R M S 値 (カブリ濃度 + 0 . 3 0 のマゼンタ濃度を開口走査面積 2 5 0 μm^2 の

マイクロデンシトメーターで緑色フィルターを通して走査したときに生じる濃度値の変動の1000倍値)を測定した。粒状性は、試料101のRMS値を100とした相対値で表し、数値が小さいほど、粒状性に優れていることを表す。

5 <塗布液停滯安定性の評価>

上記試料101～110の作製に用いた第9層である高感度緑感色性層塗布液を、全ての添加剤を添加して調製した後、30分以内に塗布を行った各基準試料と、全ての添加剤を添加して調製した後、40℃で10時間の塗布液停滯を施した後塗布を行った各停滯済み試料とを作製し、前記の方法と同様にして
10 露光、現像及び緑感光性層感度の測定を行い、緑感光性層感度の変化率 ΔS_g を下式に従って求め、これを塗布液停滯性安定性の尺度とした。

緑感光性層感度の変化率 $\Delta S_g = [(\text{基準試料の緑感光性層感度} - \text{停滯済み試料の緑感光性層感度}) / \text{基準試料の緑感光性層感度}] \times 100 (\%)$

以上により得られた各評価結果を、下表に示す。

試料 番号	相対 感度	保存性 ΔD_{min}	粒状性	塗布液 停滞安定性	備考
101	100	+0.28	100	-24%	比較例
5 102	101	+0.21	104	-21%	比較例
103	103	+0.19	101	-19%	比較例
104	127	+0.10	92	-11%	本発明
105	121	+0.11	93	-12%	本発明
106	143	+0.08	87	-9%	本発明
10 107	141	+0.07	86	-9%	本発明
108	152	+0.02	81	-3%	本発明
109	149	+0.03	80	-3%	本発明
110	150	+0.02	82	-4%	本発明

15 産業上の利用の可能性

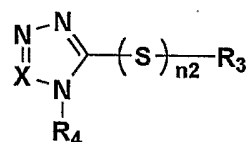
以上のように、本発明で規定する構成により、高感度でありながら粒状性に優れ、塗布時にハロゲン化銀乳剤塗布液を停滞させても写真性能の変動が低減され、かつ長期保存での性能安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができる。

請求の範囲

1. 支持体上の一方の側に、それぞれ少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該赤感光性層、緑感光性層及び青感光性層の少なくとも1層の感光性層が、下記一般式(1)で示される化合物と一般式(2)で示される化合物とを含有し、かつ該感光性層の塗布液調製時に、該一般式(1)で示される化合物を、該一般式(2)で示される化合物より先に塗布液中に添加することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

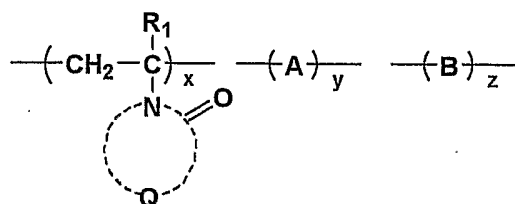
10

一般式(1)



- 15 [式中、XはNまたはCR'を表し、R'は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表す。R₃およびR₄は各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。n₂は0または1を表す。R₃およびR₄は-SO₃H、-COOH及び-OH並びにそれらの塩から選ばれる基の少なくとも1つを直接または
- 20 間接に有する。]

一般式(2)



5

〔式中、 R_1 は水素原子またはアルキル基を表す。 Q は N 、 $\text{C}=\text{O}$ と共に5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 A 、 B は各々共重合可能なエチレン性不飽和化合物を表す。 x 、 y 、 z は各々モル%を表し、 $10 \leq x \leq 100$ 、 $0 \leq y \leq 90$ 、 $0 \leq z \leq 90$ である。また、数平均分子量は、 $200 \sim 200,000$ である。〕

2. 塗膜銀電位が80～130 mVであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。
3. 前記感光性層が、更に、 CLogP が2.0以上、12.0以下のメルカプト基を有する抑制剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。
4. 前記感光性層が、平均沃化銀含有率が4モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。
5. 特定写真感度が、200以上であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03C7/392, 1/34, 1/04, 1/74, 1/06, 1/035

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 G03C7/392, 1/34, 1/04, 1/74, 1/06, 1/035

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-72396 A (Konica Corp.), 12 March, 2002 (12.03.02), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2002-107885 A (Konica Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2002-311528 A (Konica Corp.), 23 October, 2002 (23.10.02), Full text (Family: none)	1-5

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 February, 2003 (10.02.03)Date of mailing of the international search report
04 March, 2003 (04.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/11908

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-268163 A (Konica Corp.), 18 September, 2002 (18.09.02), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2002-99060 A (Konica Corp.), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2000-29179 A (Konica Corp.), 28 January, 2000 (28.01.00), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 11-65015 A (Konica Corp.), 05 March, 1999 (05.03.99), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2002-6432 A (Konica Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2000-112051 A (Konica Corp.), 21 April, 2000 (21.04.00), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2000-235240 A (Konica Corp.), 29 August, 2000 (29.08.00), Full text (Family: none)	1-5
X	US 5543282 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 August, 1996 (06.08.96), Full text & JP 6-3783 A & EP 574948 A1	1-5
X	JP 6-138569 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 May, 1994 (20.05.94), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 7-219104 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 August, 1995 (18.08.95), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 9-15776 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 January, 1997 (17.01.97), Full text (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11908

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-224340 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 September, 1993 (03.09.93), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2000-89423 A (Konica Corp.), 31 March, 2000 (31.03.00), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2000-275767 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.00), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2000-171941 A (Konica Corp.), 23 June, 2000 (23.06.00), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2000-122209 A (Konica Corp.), 28 April, 2000 (28.04.00), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 9-146201 A (Konica Corp.), 06 June, 1997 (06.06.97), Full text (Family: none)	1-5
Y	US 5290673 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 May, 1994 (02.05.94), Full text & JP 2-168247 A & EP 378841 A	1-5
A	JP 10-78628 A (Konica Corp.), 24 March, 1998 (24.03.98), Full text (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11908

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In the description, samples such as sample 110 prepared by adding a compound not previously are treated as working examples.

Therefore, there is no technical feature common to claims 1-5, and the claims do not comply with the requirement of unity of invention.

The "compound expressed by general formula (1)" stated in claim 1 is defined as one having groups denoted by R_3 and R_4 . However, the compound illustrated in the description is one having only one of them. That is, substantially only one kind of compound, i.e., compound (1-2), is stated substantially as a working example of the invention of the claim.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03C7/392、1/34、1/04、1/74、1/06、1/035

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 G03C7/392、1/34、1/04、1/74、1/06、1/035

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-72396 A (コニカ株式会社) 2002.03.12, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2002-107885 A (コニカ株式会社) 2002.04.10, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2002-311528 A (コニカ株式会社) 2002.10.23, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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

10.02.03

国際調査報告の発送日

04.03.03

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)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230



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
X	JP 2002-268163 A (コニカ株式会社) 2002. 09. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2002-99060 A (コニカ株式会社) 2002. 04. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-29179 A (コニカ株式会社) 2000. 01. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 11-65015 A (コニカ株式会社) 1999. 03. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2002-6432 A (コニカ株式会社) 2002. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-112051 A (コニカ株式会社) 2000. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-235240 A (コニカ株式会社) 2000. 08. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	US 5543282 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.,) 1996. 08. 06, 全文 & JP 6-3783 A & EP 574948 A1	1-5
X	JP 6-138569 A (富士写真フイルム株式会社) 1994. 05. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 7-219104 A (富士写真フイルム株式会社) 1995. 08. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 9-15776 A (富士写真フイルム株式会社) 1997. 01. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 5-224340 A (富士写真フイルム株式会社) 1993. 09. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-89423 A (コニカ株式会社) 2000. 03. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-275767 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-171941 A (コニカ株式会社) 2000. 06. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-5

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
X	J P 2000-122209 A (コニカ株式会社) 2000.04.28, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	J P 9-146201 A (コニカ株式会社) 1997.06.06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	US 5290673 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.,) 1994.05.02, 全文, & J P 2-168247 A & E P 378841 A	1-5
A	J P 10-78628 A (コニカ株式会社) 1998.03.24, 全文 (ファミリーなし)	1-5

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

試料110のように、先に添加したわけではないものも、実施例とされている。

したがって、請求の範囲1-5における、共通する発明の特定事項が不明であるから、発明の単一性を満たす条件として十分でない。

また、請求の範囲に記載された「一般式(1)で示される化合物」に関しても、その定義は、R₃とR₄が呈された基を有するものであるのに対し、明細書に例示されているのは、いずれか一方のみがその基を有するものであり、実質請求の範囲の実施例としては、化合物(1-2)とされた1種のみしか用いられていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。