(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3672603号
(P3672603)
(45)発行日　平成17年7月20日(2005.7.20)　(24)登録日　平成17年4月28日(2005.4.28)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C09B 23/00　C09B 23/00　B
C09B 23/00　L
G03C 1/20　G03C 1/20

請求項の数 10　(全 74 頁)

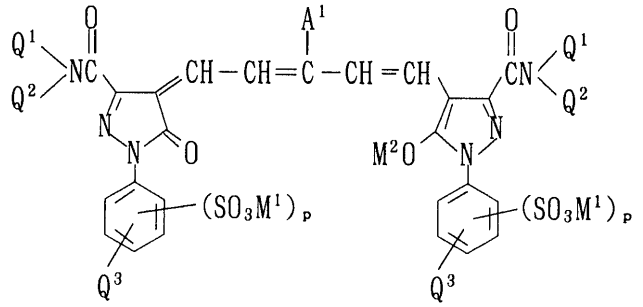
(21)出願番号　特願平7-24548
(22)出願日　平成7年1月20日(1995.1.20)
(65)公開番号　特開平8-109334
(43)公開日　平成8年4月30日(1996.4.30)
審査請求日　平成13年10月19日(2001.10.19)
(31)優先権主張番号　特願平6-214314
(32)優先日　平成6年8月17日(1994.8.17)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　100074675
弁理士　柳川　泰男
(72)発明者　中村　哲生
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　大野　茂
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　河合　清
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物及びそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉ）で表されるピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物。
一般式（Ｉ）
【化１】



式中、A^1は無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～７のアルコキシ基、炭素数２～７のアルコキシカルボニル基および炭素数０～７のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～８のアルキル基、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４

のアルコキシカルボニル基および炭素数０～４のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数６～１０のフェニル基を表し、Q^1及びQ^2はそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～７のアルコキシ基、炭素数２～７のアルコキシカルボニル基および炭素数０～７のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～８のアルキル基を表し、Q^1とQ^2は互いに連結して５または６員環を形成してもよい。Q^3は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メチル基、またはメトキシ基を表し、M^1及びM^2はそれぞれ水素原子または１価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、ｐは２～５の整数を表す。

【請求項２】

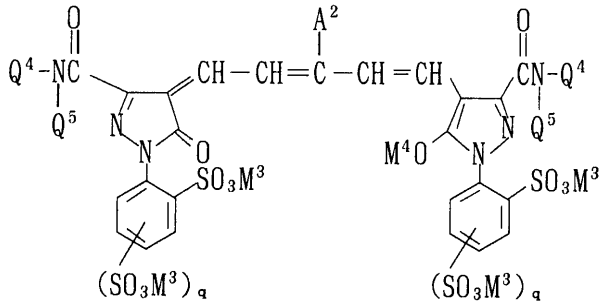
前記一般式（Ｉ）において、A^1が無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、Q^1及びQ^2がそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４のアルコキシカルボニル基および炭素数０～４のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～５のアルキル基を表し、Q^3が水素原子を表し、ｐが２または３を表すことを特徴とする請求項１に記載のピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物。

【請求項３】

前記一般式（Ｉ）で表される化合物が下記一般式（II）で表されることを特徴とする請求項１または２に記載のピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物。

一般式（II）

【化２】



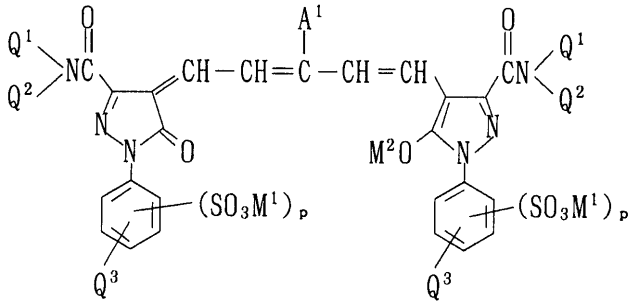
式中、A^2は無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、Q^4及びQ^5はそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、M^3及びM^4はそれぞれ水素原子または１価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、ｑは１または２を表す。

【請求項４】

一般式（Ｉ）で表される化合物を少なくとも一種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）

【化３】



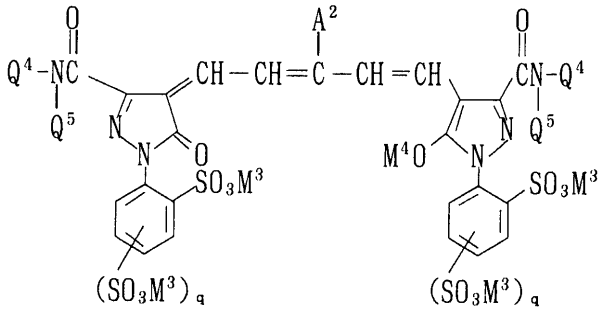
式中、A^1は無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～７のアルコキシ基、炭素数２～７のアルコキシカルボニル基および炭素数０～７のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～８のアルキル基、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４のアルコキシカルボニル基および炭素数０～４のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数６～１０のフェニル基を表し、Q^1及びQ^2はそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～７のアルコキシ基、炭素数２～７のアルコキシカルボニル基および炭素数０～７のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～８のアルキル基を表し、Q^1とQ^2は互いに連結して５または６員環を形成してもよい。Q^3は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メチル基、またはメトキシ基を表し、M^1及びM^2はそれぞれ水素原子または１価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、ｐは２～５の整数を表す。

【請求項５】

前記一般式（Ｉ）で表される化合物が下記一般式（II）で表されることを特徴とする請求項４に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

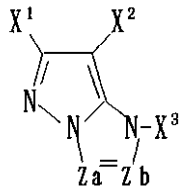
一般式（II）

【化４】

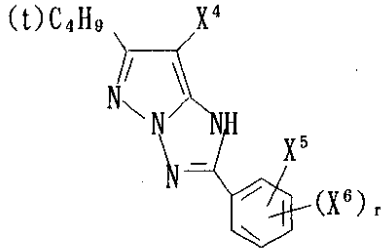


式中、A^2は無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、Q^4及びQ^5はそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、M^3及びM^4はそれぞれ水素原子または１価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、ｑは１または２を表す。

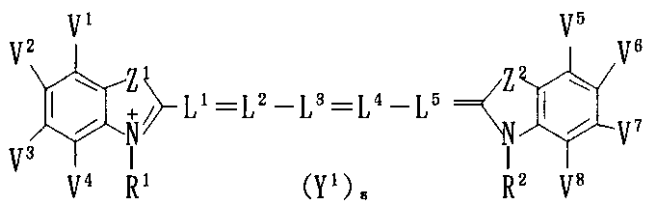
【請求項６】
反射支持体上に少なくとも一層の親水性コロイド層を有し、反射スペクトルの吸収極大を６８０ｎｍ以上７２０ｎｍ以下の範囲に有することを特徴とする請求項４または５に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
【請求項７】
下記一般式（III)で表されるカプラーを少なくとも一種含有することを特徴とする請求項４～６いずれか１項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
一般式（III）
【化５】



式中、X^1は水素原子または置換基を表し、X^2は水素原子またはカップリング離脱基を表し、Z_a，Z_bは－Ｃ(X^3)＝または－Ｎ＝を表し、X^3は水素原子または置換基を表す。X^1，X^2、またはZ_a，Z_b上のX^3で２量体以上の多量体を形成していてもよい。
【請求項８】
前記一般式（III)で表されるカプラーが、下記一般式（IV）で表されることを特徴とする請求項７に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
一般式（IV）
【化６】



式中、X^4は水素原子またはカップリング離脱基を表し、X^5及びX^6は置換基を表し、ｒは０から４の整数を表す。ｒが２以上のとき複数のX^6は同じでも異なっていてもよい。
【請求項９】
下記一般式（Ｖ）で表される赤感性増感色素で分光増感されたハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とする請求項４～８いずれか１項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
一般式（Ｖ）
【化７】



式中、Z^1は窒素原子、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を、Z^2は酸素原子、硫黄原

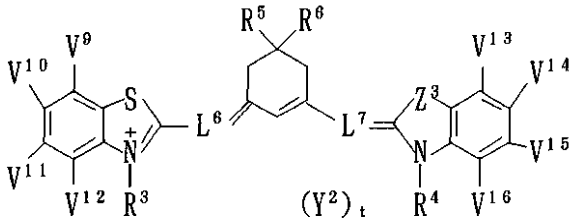
子またはセレン原子を表す。L^1，L^2，L^3，L^4，L^5はメチン基を表し、置換されていても他のメチン基と５または６員環を形成していてもよい。R^1及びR^2は同一でも異なってもよいアルキル基を表し、置換基を有していてもよく、またR^1はL^1と、R^2はL^5と互いに連結して５または６員環を形成してもよい。V^1，V^2，V^3，V^4，V^5，V^6，V^7，V^8はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホ基、アリールオキシ基またはアリール基を表し、V^1～V^8の中で隣接する炭素原子に結合している２つは互いに縮合環を形成してもよい。Y^1は電荷均衡対イオンを表し、ｓは０以上の電荷を中和するのに必要な値を表す。

【請求項１０】

前記一般式（Ｖ）で表される赤感性増感色素が下記一般式（VI）で表されることを特徴とする請求項９に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式（VI）

【化８】



式中、Z^3は酸素原子または硫黄原子を表す。L^6，L^7はメチン基を表し、置換されていてもよい。R^3及びR^4は同一でも異なってもよいアルキル基を表し、置換基を有していてもよく、またR^3はL^6と、R^4はL^7と互いに連結して５または６員環を形成してもよい。V^9，V^{10}，V^{11}，V^{12}，V^{13}，V^{14}，V^{15}，V^{16}は一般式（Ｖ）におけるV^1～V^8と同義であるが、V^9～V^{16}の中で隣接する炭素原子に結合している２つは互いに縮合環を形成することはなく、かつそれぞれのハメットのσp値をσp_i（ｉ＝９～１６）として$\Sigma = \sigma p_9 + \sigma p_{10} + \sigma p_{11} + \sigma p_{12} + \sigma p_{13} + \sigma p_{14} + \sigma p_{15} + \sigma p_{16}$とするとき、$Z^3$が酸素原子ならば$\Sigma \leqq -0.08$、$Z^3$が硫黄原子ならば$\Sigma \leqq -0.15$である。$R^5$，$R^6$はそれぞれ水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基を表す。Y^2は電荷均衡対イオンを表し、ｔは０以上の電荷を中和するのに必要な値を表す。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規なピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物に関し、さらに詳しくは、写真材料中において安定に存在し、写真材料中で６８０ｎｍ以上の吸収極大を有し、写真化学的に不活性であるとともに、写真処理過程において容易に脱色されるピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

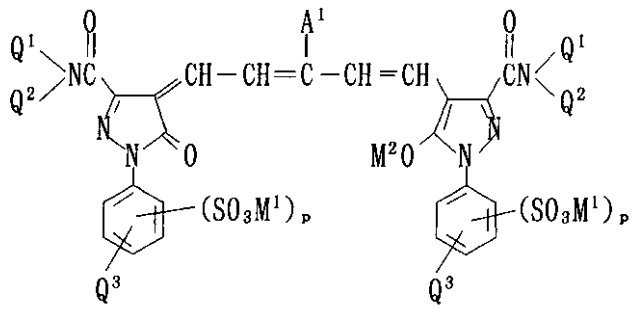
ハロゲン化銀写真感光材料において、入射光の分光組成の制御や光吸収フィルター、ハレーション防止、イラジエーション防止、感光性乳剤層の感度調整等の目的で写真乳剤層またはその他の親水性コロイド層を染料で着色することがしばしば行われる。

これらの目的で使用される染料は、下記のような条件を満足することが必要である。

（１）使用目的に応じた適正な分光吸収を有すること。

（２）写真化学的に不活性であること。すなわちハロゲン化銀写真乳剤層の性能に化学的な意味での悪影響、たとえば感度の低下、潜像退行、またはカブリなどを与えないこと。またカプラーや現像主薬と反応しないこと。

（３）写真処理過程において脱色されるか、または処理液中もしくは水洗水中に溶出除去されて、処理後の写真感光材料上に有害な着色を残さないこと。
（４）溶液中及び写真材料中での経時安定性に優れ、変退色しないこと。
【０００３】
現在、ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、赤感性層の鮮鋭度向上の目的で写真感光材料中に添加するシアン染料が要求されている。シアン染料の吸収特性としては、青感性層や緑感性層の感度を損なわずに赤色光のみを効率的に吸収する意味で、６８０ｎｍ以上、７２０ｎｍ以下の吸収極大を有することが望まれる。
【０００４】
以上の条件を満たす染料を見いだすために、当業者により多くの努力がなされており、特にピラゾロン－ペンタメチンオキソノール染料は数多く検討されてきている。例えばピラゾロンの３位がアルコキシカルボニル基の染料は特公昭５１－４６６０７号に、３位がカルバモイル基の染料は特開昭５８－１４３３４２号、特開平２－９７９４０号、特公平３－４０３７１号に、３位がアシル基の染料は特開昭６２－２７３５２７号に、３位がシアノ基の染料は特公昭６０－５３３０４号に記載されている。
【０００５】
しかしながら、ピラゾロンの置換基の変更のみでは、写真感光材料中で６８０ｎｍ以上の吸収極大を有する染料は得ることができなかった。
一方、ペンタメチンオキソノール染料の長波長化の手段として、メチン鎖の中央（以下メソ位という）のメチン炭素上をアルキル基やアリール基で置換する方法が知られており、これにより写真感光材料中で６８０ｎｍ以上の吸収極大を有する染料が実現可能になるものの、このような染料は水溶液及び／または写真感光材料中での安定性が極めて悪く、実用に耐えるものを見い出すことは困難であった。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、第１に写真感光材料中で６８０ｎｍ以上の吸収極大を有し、しかも水溶液中及び写真感光材料中での安定性に優れた化合物を提供することであり、第２に現像処理時に迅速に脱色する化合物を提供することであり、第３に上記の化合物を少なくとも１種含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明者らが鋭意検討した結果、本発明の目的は下記の（１）～（１１）によって達成された。
【０００８】
(1) 下記一般式（Ｉ）で表されるピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物。
一般式（Ｉ）
【０００９】
【化９】



【００１０】

式中、A^1は無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～７のアルコキシ基、炭素数２～７のアルコキシカルボニル基および炭素数０～７のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～８のアルキル基、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４のアルコキシカルボニル基および炭素数０～４のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数６～１０のフェニル基を表し、Q^1及びQ^2はそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～７のアルコキシ基、炭素数２～７のアルコキシカルボニル基および炭素数０～７のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～８のアルキル基を表し、Q^1とQ^2は互いに連結して５または６員環を形成してもよい。Q^3は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メチル基、またはメトキシ基を表し、M^1及びM^2はそれぞれ水素原子または１価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、ｐは２～５の整数を表す。

【００１１】

(2) 前記一般式（Ｉ）において、A^1が無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、Q^1及びQ^2がそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４のアルコキシカルボニル基および炭素数０～４のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～５のアルキル基を表し、Q^3が水素原子を表し、ｐが２または３を表すことを特徴とする上記(1) に記載のピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物。

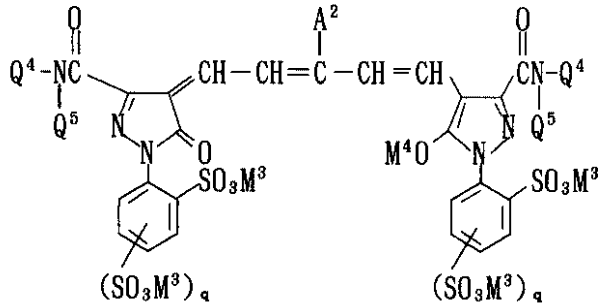
【００１２】

(3) 前記一般式（Ｉ）で表される化合物が下記一般式（II）で表されることを特徴とする上記(1) または(2) に記載のピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物。

一般式（II）

【００１３】

【化１０】



【００１４】

式中、A^2は無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、Q^4及びQ^5はそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、M^3及びM^4はそれぞれ水素原子または１価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、ｑは１または２を表す。

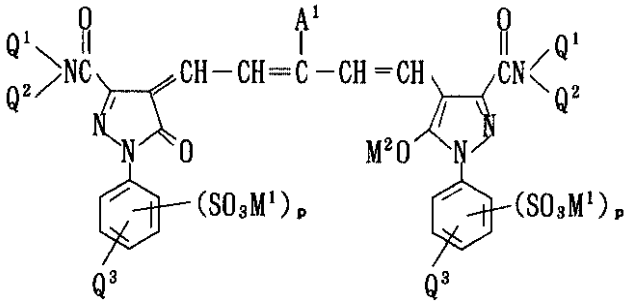
【００１５】

(4) 一般式（Ｉ）で表される化合物を少なくとも一種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）

【００１６】

【化１１】



【００１７】

式中、A^1は無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～７のアルコキシ基、炭素数２～７のアルコキシカルボニル基および炭素数０～７のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～８のアルキル基、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数２～４のアルコキシカルボニル基および炭素数０～４のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数６～１０のフェニル基を表し、Q^1及びQ^2はそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～７のアルコキシ基、炭素数２～７のアルコキシカルボニル基および炭素数０～７のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～８のアルキル基を表し、Q^1とQ^2は互いに連結して５または６員環を形成してもよい。Q^3は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、ヒドロキシル基、メチル基、またはメトキシ基を表し、M^1及びM^2はそれぞれ水素原子または１価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、ｐは２～５の整数を表す。

【００１８】

(5) 前記一般式（Ｉ）で表される化合物において、A^1が無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、Q^1及びQ^2がそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、Q^3が水素原子を表し、ｐが２または３を表すことを特徴とする上記(4) に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

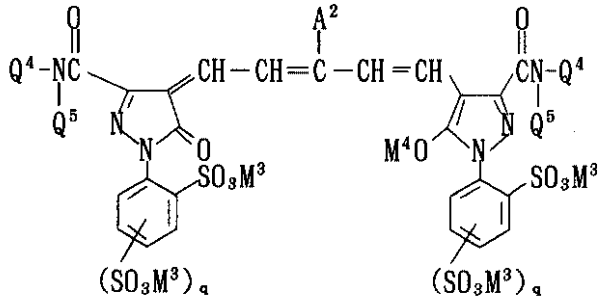
【００１９】

(6) 前記一般式（Ｉ）で表される化合物が下記一般式（II）で表されることを特徴とする上記(4) に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

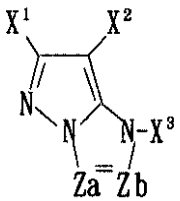
一般式（II）

【００２０】

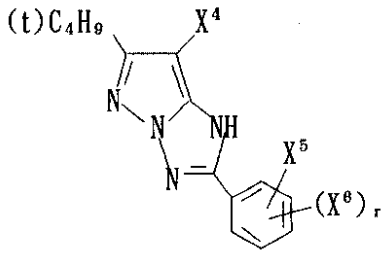
【化１２】



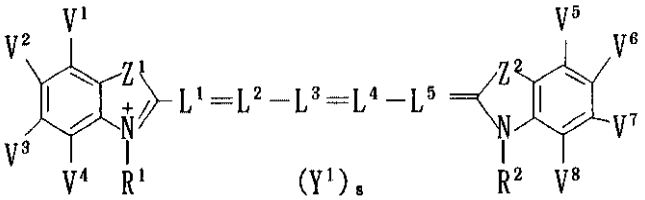
【００２１】
式中、A^2は無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、Q^4及びQ^5はそれぞれ水素原子、または無置換もしくはハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～２のアルコキシ基、炭素数２のアルコキシカルボニル基および炭素数０～２のアミノ基からなる群より選ばれる置換基を有する炭素数１～３のアルキル基を表し、M^3及びM^4はそれぞれ水素原子または１価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、ｑは１または２を表す。
【００２２】
(7) 反射支持体上に少なくとも一層の親水性コロイド層を有し、反射スペクトルの吸収極大を６８０ｎｍ以上７２０ｎｍ以下の範囲に有することを特徴とする上記(4)、(5)または(6)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
【００２３】
(8) 下記一般式（III)で表されるカプラーを少なくとも一種含有することを特徴とする上記(4)～(7)いずれか１つに記載のハロゲン化銀写真感光材料。
一般式（III)
【００２４】
【化１３】



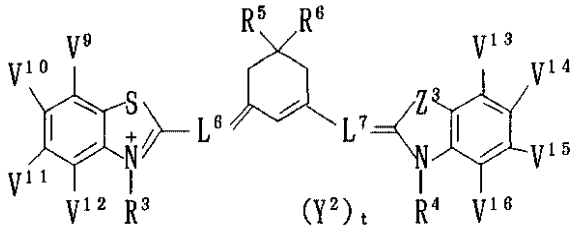
【００２５】
式中、X^1は水素原子または置換基を表し、X^2は水素原子またはカップリング離脱基を表し、Z_a，Z_bは－Ｃ(X^3)＝または－Ｎ＝を表し、X^3は水素原子または置換基を表す。X^1，X^2、またはZ_a，Z_b上のX^3で２量体以上の多量体を形成していてもよい。
【００２６】
(9) 前記一般式（III)で表されるカプラーが、下記一般式（IV）で表されることを特徴とする上記(8)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
一般式（IV）
【００２７】
【化１４】



【００２８】
式中、X^4は水素原子またはカップリング離脱基を表し、X^5及びX^6は置換基を表し、ｒは０から４の整数を表す。ｒが２以上のとき複数のX^6は同じでも異なっていてもよい。
【００２９】
(10)下記一般式（Ｖ）で表される赤感性増感色素で分光増感されたハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とする上記(4) ～(9) いずれか１つに記載のハロゲン化銀写真感光材料。
一般式（Ｖ）
【００３０】
【化１５】



【００３１】
式中、Z^1は窒素原子、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を、Z^2は酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を表す。L^1，L^2，L^3，L^4，L^5はメチン基を表し、置換されていても他のメチン基と５または６員環を形成していてもよい。R^1及びR^2は同一でも異なってもよいアルキル基を表し、置換基を有していてもよく、またR^1はL^1と、R^2はL^5と互いに連結して５または６員環を形成してもよい。V^1，V^2，V^3，V^4，V^5，V^6，V^7，V^8はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、スルホ基、アリールオキシ基またはアリール基を表し、V^1～V^8の中で隣接する炭素原子に結合している２つは互いに縮合環を形成してもよい。Y^1は電荷均衡対イオンを表し、ｓは０以上の電荷を中和するのに必要な値を表す。
【００３２】
(11)前記一般式（Ｖ）で表される赤感性増感色素が下記一般式（VI）で表されることを特徴とする上記(10)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
一般式（VI）
【００３３】
【化１６】



【００３４】
式中、Z^3は酸素原子または硫黄原子を表す。L^6，L^7はメチン基を表し、置換されていてもよい。R^3及びR^4は同一でも異なってもよいアルキル基を表し、置換基を有していてもよく、またR^3はL^6と、R^4はL^7と互いに連結して５または６員環を形成してもよい。V^9，V^{10}，V^{11}，V^{12}，V^{13}，V^{14}，V^{15}，V^{16}は一般式（Ｖ）におけるV^1～V^8と同義であるが、V^9～V^{16}の中で隣接する炭素原子に結合している２つは互いに縮合環を形成することはなく、かつそれぞれのハメットのσp値をσp_i（ｉ＝９～１６）として$\Sigma = \sigma p_9 + \sigma p_{10} + \sigma p_{11} + \sigma p_{12} + \sigma p_{13} + \sigma p_{14} + \sigma p_{15} + \sigma p_{16}$とするとき、$Z^3$が酸素原子ならばΣ≦-0.08、$Z^3$が硫黄原子ならばΣ≦-0.15である。$R^5$，$R^6$はそれぞれ水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基を表す。Y^2は電荷均衡対イオンを表し、ｔは０以上の電荷を中和するのに必要な値を表す。

【００３５】
以下に本発明を詳細に説明する。
まず本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物について詳しく説明する。
A^1，Q^1，Q^2で表される炭素数１～８のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができ、さらに置換基を有していても良い。置換基はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数６～７のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）、炭素数１～７のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ）、炭素数２～７のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル）および炭素数０～７のアミノ基（例えばアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ）からなる群より選ばれる。

【００３６】
A^1で表されるフェニル基は置換基を有していても良い。置換基はハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、炭素数１～４のアルキル基（例えばメチル、エチル、ブチル）、炭素数１～４のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ）、炭素数２～４のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル）および炭素数０～４のアミノ基（例えばアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ）からなる群より選ばれる。

【００３７】
Q^1とQ^2が互いに連結して形成する５または６員環としては、炭素環、複素環のいずれでも良く、例えばピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環等を挙げることができる。また環上に置換基（前記のA^1，Q^1，Q^2で表される炭素数１～８のアルキル基が有していても良い置換基と同様の各基）を有していても良い。

【００３８】
A^1として好ましいのは無置換もしくは置換基を有する炭素数１～３のアルキル基（例えばメチル、エチル、ヒドロキシエチル、カルボキシエチル、スルホエチル）であり、特に好ましくはメチル基、エチル基またはスルホエチル基である。
Q^1，Q^2として好ましいのは水素原子、または無置換もしくは置換基を有する炭素数１～５のアルキル基（例えばメチル、エチル、ヒドロキシエチル、カルボキシエチル、スルホエチル、メトキシエチル、エトキシカルボニルメチル）であり、特に好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、スルホエチル基である。またQ^1とQ^2が互いに連結して形成する

５または６員環としてはピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環が好ましい。
【００３９】
Q^3は、好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基またはカルボキシル基であり、特に好ましくは水素原子である。
【００４０】
M^1，M^2で表される１価の陽イオンとなる原子団としては、例えばアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウムが挙げられ、１価の陽イオンとなる金属原子としては例えばリチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。
M^1は好ましくはナトリウム、カリウム、M^2は好ましくは水素原子、ナトリウム、カリウムである。
【００４１】
ｐは好ましくは２または３であり、さらに好ましくは２である。特にフェニル基上のSO_3M^1基のうち少なくとも１個の置換位置はピラゾロンに対して２位（オルト位）であることが好ましい。
【００４２】
本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物においては以下の組み合わせが好ましい。すなわち、A^1が無置換もしくは置換基（例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基）を有する炭素数１～３のアルキル基であり、Q^1及びQ^2がそれぞれ水素原子、または無置換もしくは置換基（例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、メトキシ基、エトキシカルボニル基）を有する炭素数１～５のアルキル基であり、Q^3が水素原子であり、M^1がナトリウムまたはカリウムであり、M^2が水素原子、ナトリウムまたはカリウムであり、ｐが２または３である組み合わせである。
より好ましい組み合わせは一般式(II)で表される。
【００４３】
次に本発明の一般式（II）で表される化合物について詳しく説明する。
A^2で表される無置換もしくは置換基を有する炭素数１～３のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基が挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基またはスルホエチル基であり、特に好ましくはメチル基である。
【００４４】
Q^4，Q^5で表される無置換もしくは置換基を有する炭素数１～３のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基が挙げられる。
Q^4，Q^5はそれぞれ水素原子、メチル基、エチル基またはスルホエチル基であることが好ましく、Q^4が水素原子、メチル基またはスルホエチル基でQ^5がメチル基であることが特に好ましい。
【００４５】
M^3，M^4で表される１価の陽イオンとなる原子団としては、例えばアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウムが挙げられ、１価の陽イオンとなる金属原子としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。
M^3は好ましくはナトリウム、カリウム、M^4は好ましくは水素原子、ナトリウム、カリウムである。
【００４６】
ｑは好ましくは１である。またｑ＝１の場合、SO_3M^3のフェニル基上の置換位置はピラゾロンに対して（すでにあるSO_3M^3の位置を２位とすると）４位、５位、６位のいずれかであることが好ましく、特に好ましくは５位である。
【００４７】
本発明の一般式(II)で表される化合物においては以下の組み合わせが好ましい。すなわちA^2がメチル基、エチル基またはスルホエチル基であり、Q^4及びQ^5がそれぞれ水素原子、メチル基またはスルホエチル基であり、M^3がナトリウムまたはカリウムであり、M^4が

水素原子、ナトリウムまたはカリウムであり、ｑが１である組み合わせである。

【００４８】

本発明の一般式(II)で表される化合物におけるより好ましい組み合わせは、A^2がメチル基であり、Q^4が水素原子、メチル基またはスルホエチル基であり、Q^5がメチル基であり、M^3がナトリウムまたはカリウムであり、M^4が水素原子、ナトリウムまたはカリウムであり、ｑが１（置換位置は５位）である組み合わせである。

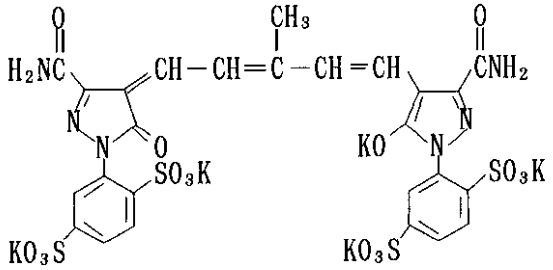
【００４９】

以下に本発明に用いられる一般式(Ｉ)または一般式(II)のピラゾロン－ペンタメチンオキソノール化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

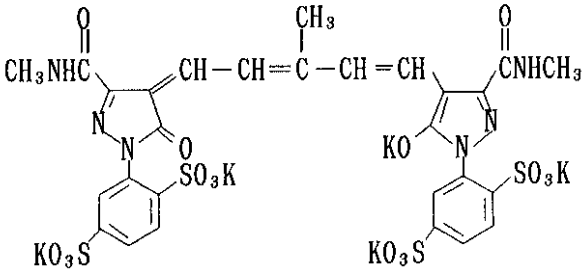
【００５０】

【化１７】

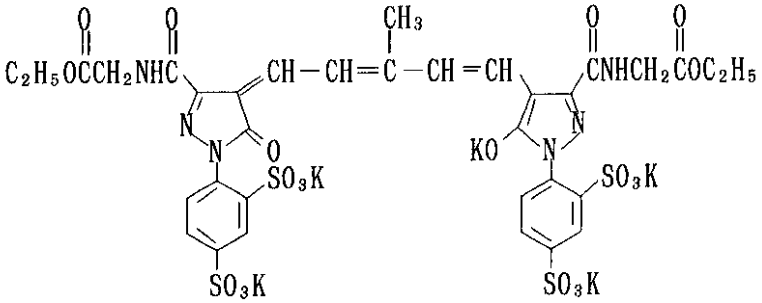
D－1



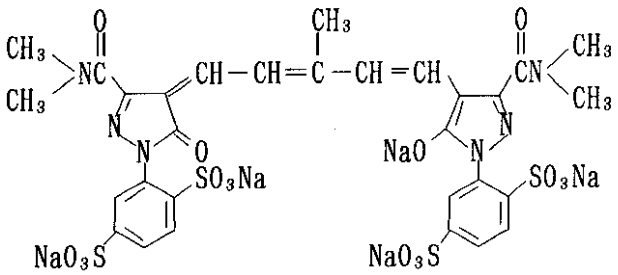
D－2



D－3



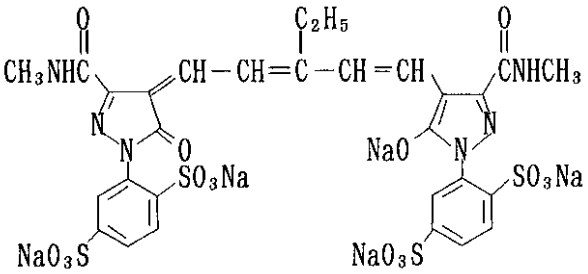
D－4



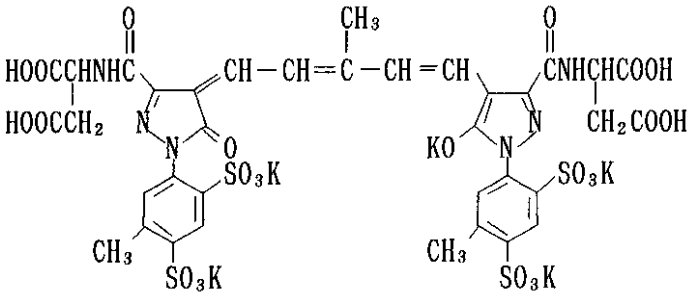
【００５１】

【化１８】

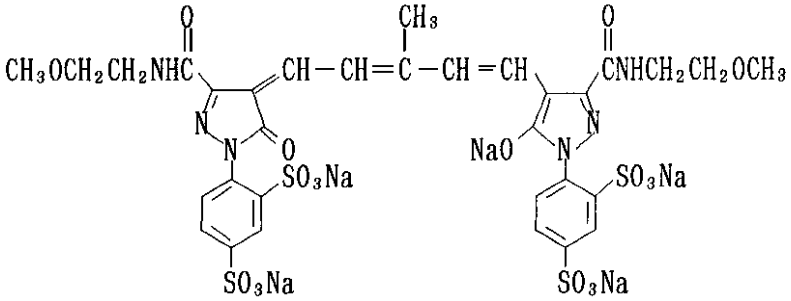
D－5



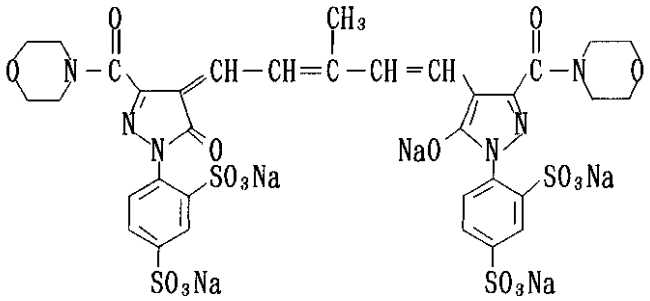
D－6



D－7



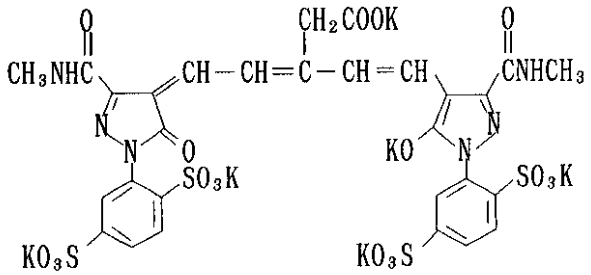
D－8



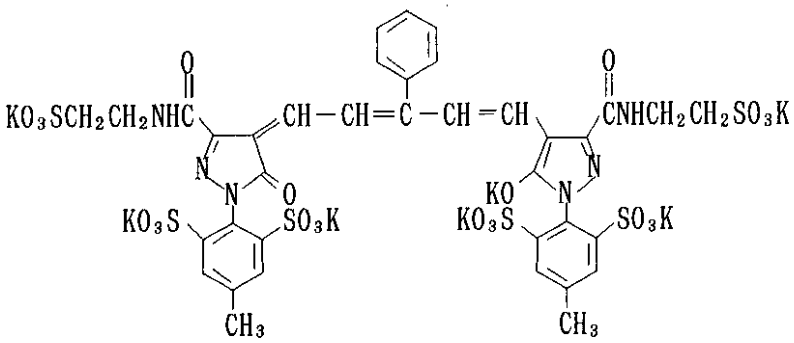
【００５２】

【化１９】

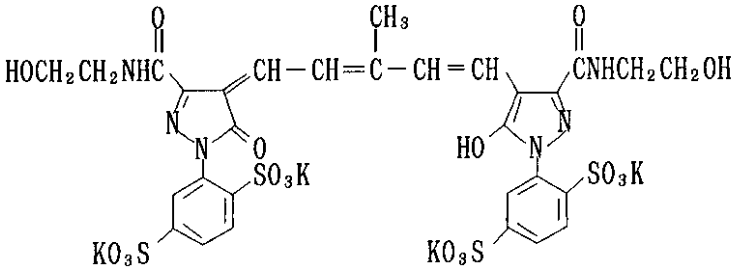
D－9



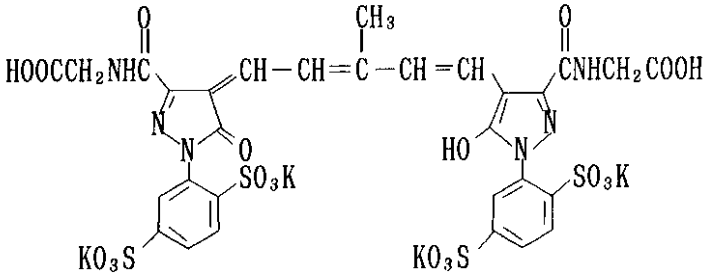
D－10



D－11

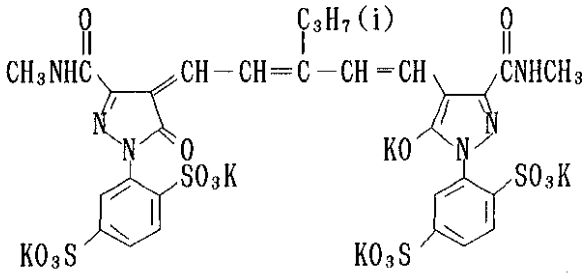


D－12

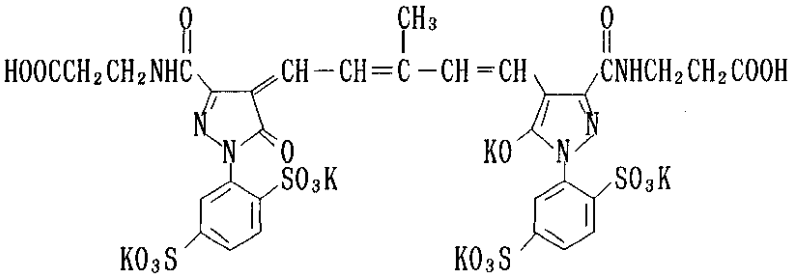


【００５３】
【化２０】

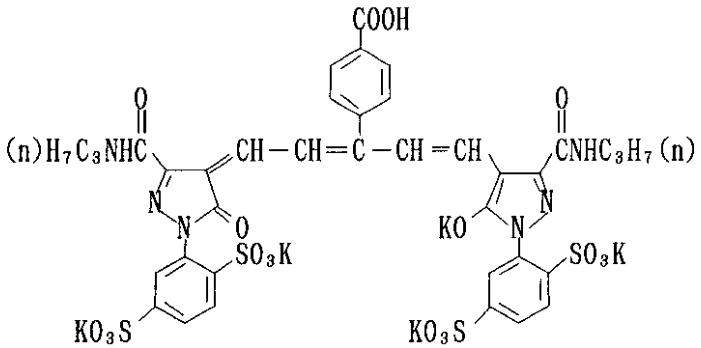
D－13



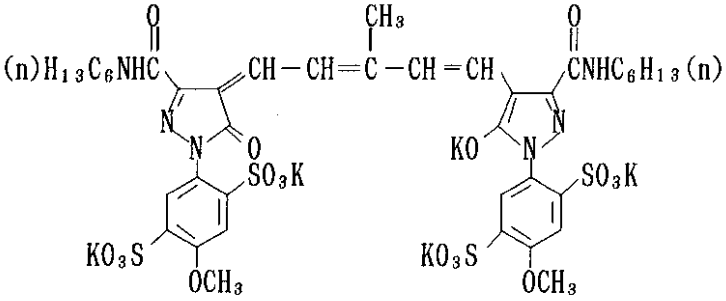
D－14



D－15



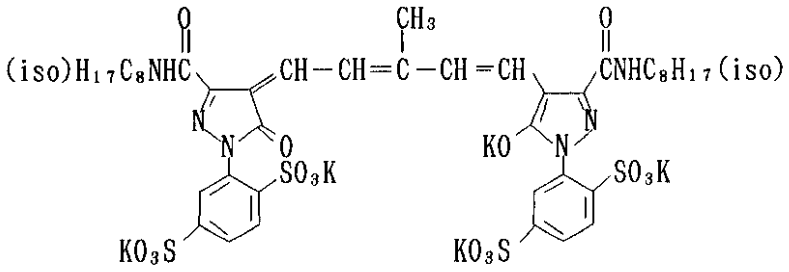
D－16



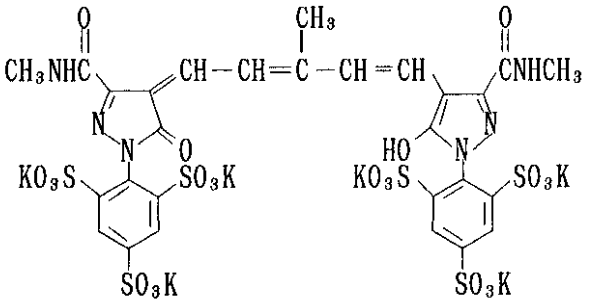
【００５４】

【化２１】

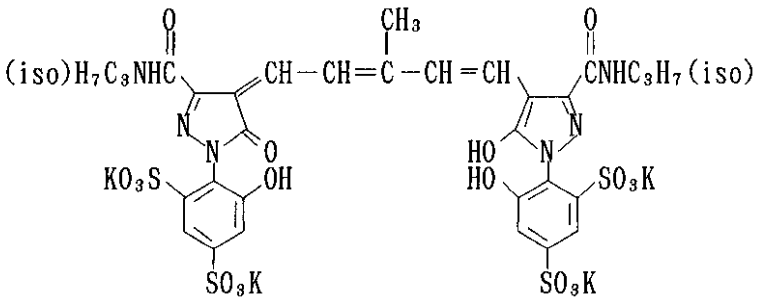
D－17



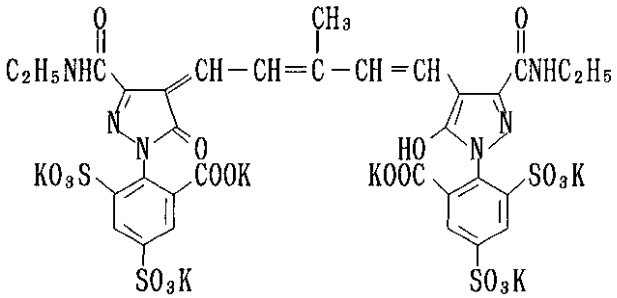
D－18



D－19



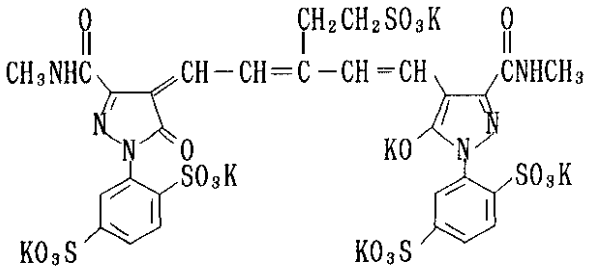
D－20



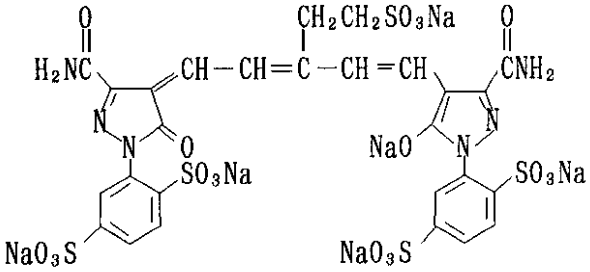
【００５５】

【化２２】

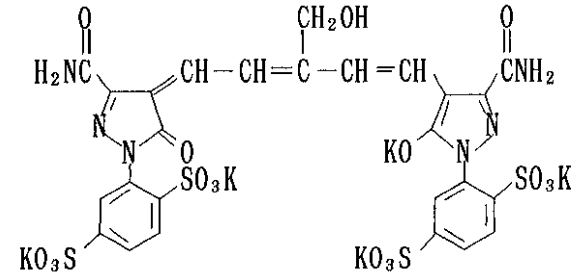
D－21



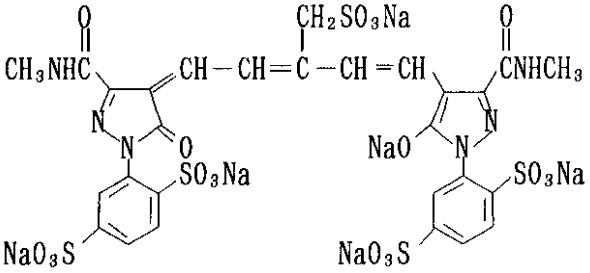
D－22



D－23



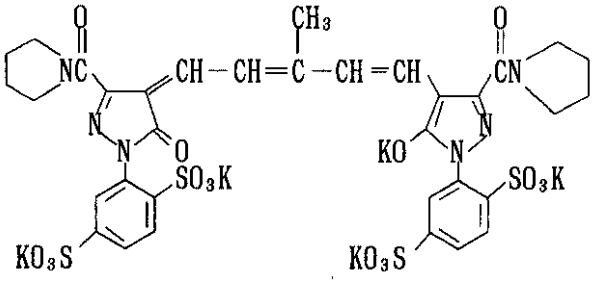
D－24



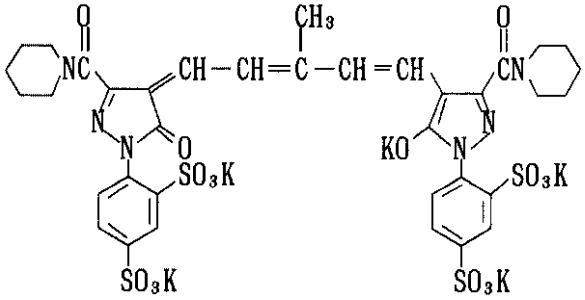
【００５６】

【化２３】

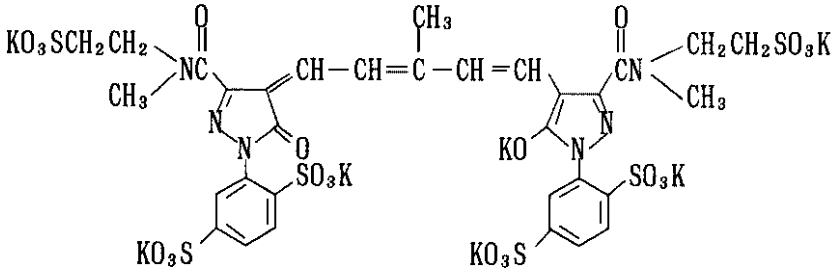
D－25



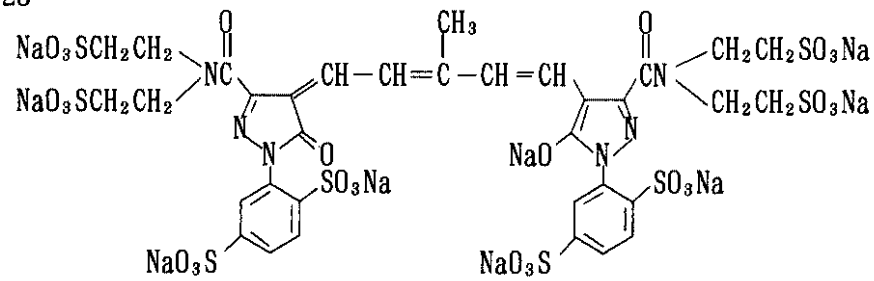
D－26



D－27



D－28

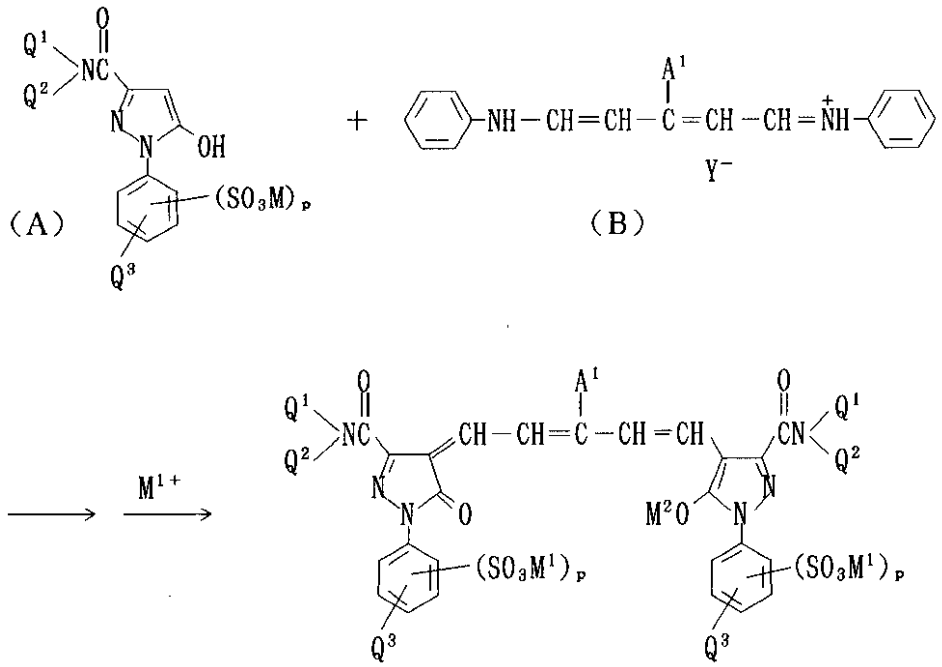


【００５７】

一般式（Ｉ）または一般式（II）で表される化合物は、当業者によって知られた方法、例えば以下の反応式のような、5-ヒドロキシピラゾール化合物（Ａ）とメソ位置換グルタコンアルデヒドジアニル化合物（Ｂ）との反応によって合成することができ、具体的には化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）とを適当な溶媒（例えばメタノール、エタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、水、あるいはこれらの混合溶媒）中で塩基（例えばピリジン、γ－ピコリン、トリエチルアミン等）存在下に反応させ、さらに必要ならば酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、ヨウ化カリウムなどと反応させて造塩することによって合成できる。

【００５８】

【化２４】



【００５９】
反応式中、Q^1，Q^2，Q^3，ｐ，A^1，M^1，M^2は一般式（Ｉ）について記したものと同義であり、Ｍは水素原子または１価の陽イオンとなる原子団（例えばアンモニウム）あるいは金属原子（例えばナトリウム、カリウム）を表し、Ｙは１価の陰イオンとなる原子（例えば塩素、臭素、ヨウ素）または原子団（例えばパークロレート、ｐ－トルエンスルホネート）を表す。
【００６０】
また原料として使われる３位に（置換）カルバモイル基を有する5-ヒドロキシピラゾール化合物は、例えば以下の方法で合成が可能である。
▲１▼　３位にカルボキシル基またはエステル基を有する5-ヒドロキシピラゾール化合物と、アミン（アンモニア）を直接反応させる方法。
▲２▼　３位にカルボキシル基を有する5-ヒドロキシピラゾール化合物とアミンを縮合剤（例えばジシクロヘキシルカルボジイミド）の存在下に反応させる方法。
▲３▼　３位にカルボキシル基を有する5-ヒドロキシピラゾール化合物の、３位を酸ハロゲン化物あるいは酸無水物等に変換した後にアミンと反応させる方法。
反応に際して5-ヒドロキシピラゾールのエノール等の保護が必要な場合には、常法に従って適宜保護基を導入し、３位を目的の（置換）カルバモイル基とした後に脱保護してやることにより、収率良く目的の5-ヒドロキシピラゾール化合物を得ることができる。
【００６１】
メソ位置換グルタコンアルデヒドジアニル化合物は、例えばZhurnal ObshcheiKhimii、第34巻1758～1771頁(1964 年）に記載の方法で合成できる。
【００６２】
本発明の一般式（Ｉ）または一般式（II）で表される化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料の感光性層あるいは非感光性層に分子分散状態で含まれることが好ましい。ここで分子分散状態とは、化合物が乳剤層やその他の親水性コロイド層に均一に分散されており、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で１０万倍の倍率で観察してもなんらの固体も検出されない状態のことをいう。
【００６３】
本発明の一般式（Ｉ）または一般式（II）で表される化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料の感光性層あるいは非感光性層中に、以下のような種々の方法で分子分散させることができる。

▲１▼ 化合物を感光性層あるいは非感光性層に直接分散させる方法。
▲２▼ 化合物を適当な溶媒（例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、特開昭４８－９７１５号や米国特許第３，７５６，８３０号明細書に記載のハロゲン化アルコール、アセトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ピリジン等、あるいはこれらの混合溶媒など）の中に溶解され、溶液の形で添加する方法。
このうち水、メタノール、または水／メタノール混合溶媒を用いるのが好ましい。

【００６４】
本発明の一般式（Ｉ）または（II）で表される化合物は、効果のある任意の量を使用できるが、光学濃度が０．０５ないし３．０の範囲になるように使用するのが好ましい。添加量としては０．５～１０００ｍｇ／m^2 が好ましく、より好ましくは１～５００ｍｇ／m^2 であり、さらに好ましくは５～２００ｍｇ／m^2 である。添加時期は塗布される以前のいかなる工程でも良い。

【００６５】
親水性コロイドとしては、ゼラチンが代表的なものであるが、その他写真用に使用しうるものとして従来知られているものはいずれも使用できる。

【００６６】
本発明の感光材料の構成は、反射支持体を用いた種々のハロゲン化銀写真感光材料に適用することができる。例えば本発明を使用したカラー感光材料は、反射支持体上にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層ずつ塗設して構成することができる。
一般のカラー印画紙では、ハロゲン化銀乳剤の感光する光と補色の関係にある色素を形成するカラーカプラーを含有させることで減色法の色再現を行なうことができる。一般的なカラー印画紙では、ハロゲン化銀乳剤粒子は前述の発色層の順に青感性、緑感性、赤感性の分光増感色素によりそれぞれ分光増感され、また反射支持体上に前出の順で塗設して構成することができる。また、反転カラーペーパーにおいては、ハロゲン化銀乳剤粒子は前述の発色層の順に青感性、緑感性、赤感性の分光増感色素によりそれぞれ分光増感され、支持体上に赤感層、緑感層、青感層の順で塗設して構成される。しかしながら、これと異なる順序であっても良い。つまり迅速処理の観点から平均粒子サイズの最も大きなハロゲン化銀粒子を含む感光層が最上層にくることが好ましい場合や、光照射下での保存性の観点から、最下層をマゼンタ発色感光層にすることが好ましい場合もある。また感光層と発色色相とは、上記の対応を持たない構成としても良く、赤外感光性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層用いることもできる。また、これら感光層はそれぞれ複数層設けることもできる。またこれら感光材料の感光層と支持体との間、あるいは感光層と感光層の間、感光層の上層（支持体から最も遠い層）には、混色防止、イラジエーション／ハレーション防止、光フィルター、感光層の保護等種々の目的の為に非感光性層が設けられる。
また、白黒印画紙の場合には、パンクロあるいはオルソ領域に分光増感されたあるいは分光増感されていないハロゲン化銀乳剤層を少なくとも１層、該支持体上に塗設して構成される。

【００６７】
本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、ハロゲン化銀粒子としては、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩沃臭化銀等の何れも用いることが出来るが、処理の迅速化、簡易化等の目的の為に、塩臭化銀乳剤が好ましい。これら塩臭化銀乳剤としては、９５モル％以上が塩化銀である塩化銀、塩臭化銀、または塩沃臭化銀粒子を好ましく使用することができる。特に、現像処理時間を速めるためには実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀もしくは塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が１モル％以下、好ましくは０．２モル％以下のことを言う。一方、高照度感度を高める、分光増感感度を高める、あるいは感光材料の経時安定性を高める等の目的で、特開平３－８４５４５号に記載されているような乳剤表面に０．０１～３モル％の沃化銀を含有した高塩化銀粒子が好ましく用いられる場合もある。
乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なっていても等しくても良いが、粒子間で等しいハロゲ

ン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。また、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとっても組成の等しい所謂均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア（芯）とそれを取り囲むシェル（殻）〔一層または複数層〕とでハロゲン組成の異なる所謂積層型構造の粒子あるいは、粒子内部もしくは表面に非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造（粒子表面にある場合は粒子のエッジ、コーナーあるいは面上に異組成の部分が接合した構造）の粒子などを適宜選択して用いることができる。高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも後二者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が上記のような構造を有する場合には、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であっても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであっても良い。

【００６８】

本発明で使用する高塩化銀乳剤においては臭化銀局在相を先に述べたような層状もしくは非層状にハロゲン化銀粒子内部および／または表面に有する構造のものが好ましい。上記局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において少なくとも１０モル％のものが好ましく、２０モル％を越えるものがより好ましい。臭化銀局在相の臭化銀含有率は、Ｘ線回折法（例えば、「日本化学会編、新実験化学講座６、構造解析」丸善、に記載されている。）等を用いて分析することができる。そして、これらの局在相は、粒子内部、粒子表面のエッジ、コーナーあるいは面上にあることができるが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものを挙げることができる。

また、現像処理液の補充量を低減する目的でハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合にはその塩化銀含有率が９８モル％～１００モル％であるような、ほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

【００６９】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は、０．１μｍ～２μｍが好ましい。

また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）２０％以下、望ましくは１５％以下、更に好ましくは１０％以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体あるいは八面体のような規則的な（regular)結晶形を有するもの、球状、板状などのような変則的な（irregular)結晶形を有するもの、あるいはこれらの複合形を有するものを用いることができる。また、種々の結晶形を有するものの混合したものからなっていても良い。本発明においてはこれらの中でも上記規則的な結晶形を有する粒子を５０％以上、好ましくは７０％以上、より好ましくは９０％以上含有するのが良い。

また、これら以外にも平均アスペクト比（円換算直径／厚み）が５以上、好ましくは８以上の平板状粒子が投影面積として全粒子の５０％を越えるような乳剤も好ましく用いることができる。

【００７０】

本発明に用いる塩（臭）化銀乳剤は、P.Glafkides 著 Chimie et Phisique Photographique(Paul Montel社刊、１９６７年）、G.F.Duffin著 Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press 社刊、１９６６年）、V.L.Zelikman et al著 Making and Coating Photographic Emulsion (Focal Press社刊、１９６４年）などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、及びそれらの組合せなどのいずれの方法を用いても良い。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のｐＡｇを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコ

ントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【００７１】

本発明のハロゲン化銀粒子の局在相またはその基質には、異種金属イオンまたはその錯イオンを含有させることが好ましい。好ましい金属としては周期律表の第VIII族、第IIｂ族に属する金属イオンあるいは金属錯体、及び鉛イオン、タリウムイオンの中から選ばれる。主として局在相にはイリジウム、ロジウム、鉄などから選ばれるイオンまたはその錯イオン、また主として基質にはオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄などから選ばれた金属イオンまたはその錯イオンを組合せて用いることができる。また局在相と基質とで金属イオンの種類と濃度をかえて用いることができる。これらの金属は複数種用いても良い。特に鉄、イリジウム化合物は臭化銀局在相中に存在させることが好ましい。

【００７２】

これらの金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中またはその他の水溶液中、あるいはあらかじめ金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子の局在相および／またはその他の粒子部分（基質）に含有せしめる。

本発明で用いられる金属イオンを乳剤粒子中に含有させるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかでおこなうことができる。これは金属イオンを粒子のどの位置に含有させるかによって変えることができる。

【００７３】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感及び分光増感を施される。

化学増感法については、カルコゲン増感剤を使用した化学増感（具体的には不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感あるいはセレン化合物によるセレン増感、テルル化合物によるテルル増感があげられる。）、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感などを単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭６２－２１５２７２号公報の第１８頁右下欄～第２２頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

本発明の感光材料の構成の効果は、金増感された高塩化銀乳剤を用いた際より顕著である。

本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される所謂表面潜像型乳剤である。

【００７４】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開昭６２－２１５２７２号公報明細書の第３９頁～第７２頁に記載のものが好ましく用いられる。更にＥＰ０４４７６４７号に記載された５－アリールアミノ－１，２，３，４－チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【００７５】

分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。

本発明の感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては例えば、F.M.Harmer著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds（John Wiley & Sons New York,London 社刊１９６４年）に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭６２－２１５２７２号公報の第２２頁右上欄～第３８頁に記載のものが好ましく用いられる。

【００７６】

本発明の感光材料において赤外域を効率よく分光増感する場合、特開平３－１５０４９号１２頁左上欄～２１頁左下欄、あるいは特開平３－２０７３０号４頁左下欄～１５頁左下欄、ＥＰ－０，４２０，０１１号４頁２１行～６頁５４行、ＥＰ－０，４２０，０１２号４頁１２行～１０頁３３行、ＥＰ－０，４４３，４６６号、ＵＳ－４，９７５，３６２号に記載の増感色素が好ましく使用される。

【００７７】

これら分光増感色素をハロゲン化銀乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセルソルブ、２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤へ添加してもよい。また、特公昭４４－２３３８９号、特公昭４４－２７５５５号、特公昭５７－２２０８９号等に記載のように酸または塩基を共存させて水溶液としたり、米国特許３８２２１３５号、米国特許４００６０２５号等に記載のように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤へ添加してもよい。また、フェノキシエタノール等の実質上水と非混和性の溶媒に溶解したのち、水または親水性コロイドに分散したものを乳剤に添加してもよい。特開昭５３－１０２７３３号、特開昭５８－１０５１４１号に記載のように親水性コロイド中に直接分散させ、その分散物を乳剤に添加してもよい。乳剤中に添加する時期としては、これまで有用であると知られている乳剤調製のいかなる段階であってもよい。つまりハロゲン化銀乳剤の粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後から水洗工程に入る前、化学増感前、化学増感中、化学増感直後から乳剤を冷却固化するまで、塗布液調製時、のいずれから選ぶことができる。もっとも普通には化学増感の完了後、塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第３６２８９６９号、および同第４２２５６６６号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭５８－１１３９２８号に記載されているように化学増感に先立って行なうこともでき、またハロゲン化銀粒子沈殿生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第４２２５６６６号に教示されているように分光増感色素を分けて添加すること、すなわち一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第４１８３７５６号に教示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。この中で特に乳剤の水洗工程前或いは化学増感前に増感色素を添加することが好ましい。

【００７８】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀１モルあたり０．５×１０$^{-6}$モル～１．０×１０$^{-2}$モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、１．０×１０$^{-6}$モル～５．０×１０$^{-3}$モルの範囲である。

本発明において、特に赤域から赤外域に分光増感感度を有する増感色素を使用する場合、特開平２－１５７７４９号１３頁右下欄～２２頁右下欄記載の化合物を併用することが好ましい。これらの化合物を使用することで、特異的に感材の保存性及び処理の安定性、強色増感効果を高めることができる。なかでも同特許中の一般式（IV）、（Ｖ）および（VI）の化合物を併用して使用することが特に好ましい。これらの化合物はハロゲン化銀１モル当り０．５×１０$^{-5}$モル～５．０×１０$^{-2}$モル、好ましくは５．０×１０$^{-5}$モル～５．０×１０$^{-3}$モルの量が用いられ、増感色素１モルあたり０．１倍～１００００倍、好ましくは０．５倍～５０００倍の範囲に有利な使用量がある。

【００７９】

本発明で用いられる赤感性増感色素は、好ましくは一般式（Ｖ）で表される増感色素である。以下に一般式（Ｖ）で表される増感色素について詳しく説明する。

【００８０】

Z^1 は好ましくは硫黄原子、Z^2 は好ましくは酸素原子または硫黄原子である。

L^1，L^2，L^3，L^4，L^5 はメチン基を表し、例えば置換または無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル）、置換または無置換のアリール基（例えばフェニル）またはハロゲン原子（例えば塩素、臭素）で置換されていてもよい。またメチン基同士で５または６員炭素環を形成してもよく、特にL^2 とL^4 とで６員環を形成することが好ましい。

【００８１】
R^1 及びR^2 は同一でも異なっていてもよいアルキル基を表わし、好ましくは炭素数１～１８の無置換アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル）および置換アルキル基｛置換基として例えばカルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素など）、ヒドロキシ基、炭素数２～８のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル）、炭素数１～８のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ）、炭素数６～１０の単環式のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、ｐ－トリルオキシ）、炭素数２～８のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ）、炭素数２～８のアシル基（例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル、メシル）、炭素数１～８のカルバモイル基（例えばカルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、モルホリノカルボニル、ピペリジノカルボニル）、炭素数０～８のスルファモイル基（例えばスルファモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、ピペリジノスルホニル）、炭素数６～１０のアリール基（例えばフェニル、４－クロルフェニル、４－メチルフェニル、α－ナフチル）などで置換された炭素数１８以下のアルキル基｝が挙げられる。
特に好ましくは無置換アルキル基（例えばメチル、エチル）、スルホアルキル基（例えば２－スルホエチル、３－スルホプロピル、４－スルホブチル）である。
またR^1 はL^1 と、および／またはR^2 はL^5 と連結して５または６員炭素環を形成してもよい。

【００８２】
V^1 、V^2 、V^3 、V^4 、V^5 、V^6 、V^7 およびV^8 としては、それぞれ水素原子、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素）、無置換のアルキル基、より好ましくは炭素数１～１０の無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル）、置換アルキル基、より好ましくは炭素数１～１８の置換アルキル基（例えばベンゾイル、α－ナフチルメチル、２－フェニルエチル、トリフルオロメチル）、アシル基、より好ましくは炭素数２～１０のアシル基（例えばアセチル、ベンゾイル、メシル）、アシルオキシ基、より好ましくは炭素数２～１０のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ基など）、アルコキシカルボニル基、より好ましくは炭素数２～１０のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル）、炭素数１～１０の置換もしくは無置換のカルバモイル基（例えばカルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、モルホリノカルボニル、ピペリジノカルボニル）、炭素数０～１０の置換もしくは無置換のスルファモイル基（例えばスルファモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、ピペリジノスルホニル）、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、より好ましくは炭素数２～８のアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ）、アルコキシ基、より好ましくは炭素数１～１０のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ）、アルキルチオ基、より好ましくは炭素数１～１０のアルキルチオ基（例えばエチルチオ）、アルキルスルホニル基、好ましくは炭素数１～１０のアルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニルなど）、スルホン酸基、アリールオキシ基、好ましくは炭素数６～１０のアリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アリール基、好ましくは炭素数６～１０のアリール基（例えばフェニル、トリル）を表わす。また、V^1 ～V^8 の中で隣接する炭素原子に結合している２つは、互いに結合して縮合環を形成してもよい。例えば縮合環としては、ベンゼン環および複素環（例えば、ピロール、チオフェン、フラン、ピリジン、イミダゾール、トリアゾール、チアゾール）が挙げられる

【００８３】
$(Y^1)_S$ は、色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在または不存在を示すために式の中に含められている。従って、ｓは必要に応じて０以上の適当な値をとることができる。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷をもたないかどうかは、その助色団および置換基に依存する。対イオン $(Y^1)_S$ は、色素が製造された後で容易に交換されうる。典型的な陽イオンは無機ま

たは有機のアンモニウムイオンおよびアルカリ金属イオンであり、一方、陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えばハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばｐ－トルエンスルホン酸イオン、ｐ－クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば１，３－ベンゼンジスルホン酸イオン、１，５－ナフタレンジスルホン酸イオン、２，６－ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンなどが挙げられる。好ましくはｐ－トルエンスルホン酸イオン、ヨウ素イオンである。

【００８４】

一般式（Ｖ）で表される赤感性増感色素において、より好ましい増感色素は一般式（VI）で表される。

Z^3 は酸素原子または硫黄原子を表すが、好ましくは硫黄原子である。

R^3 及びR^4 の好ましい例は、一般式（Ｖ）のR^1 及びR^2 について記したものと同様である。

【００８５】

V^9 ，V^{10}，V^{11}，V^{12}，V^{13}，V^{14}，V^{15}，V^{16}は一般式（Ｖ）におけるV^1 ～V^8 と同義であるが、V^9 ～V^{16}の中で隣接する炭素原子に結合している２つは互いに縮合環を形成することはない。さらにそれぞれのハメットのσｐ値をσp_i （ｉ＝９～１６）として

$$\Sigma = \sigma p_9 + \sigma p_{10} + \sigma p_{11} + \sigma p_{12} + \sigma p_{13} + \sigma p_{14} + \sigma p_{15} + \sigma p_{16}$$

とするとき、Z^3 が酸素原子ならば$\Sigma \leqq -0.08$ であることが好ましく、より好ましくは$\Sigma \leqq -0.15$ であり、特に好ましくは$-0.90 \leqq \Sigma \leqq -0.17$ である。Z^3 が硫黄原子ならば$\Sigma \leqq -0.15$ であることが好ましく、より好ましくは$\Sigma \leqq -0.30$ であり、特に好ましくは$-1.05 \leqq \Sigma \leqq -0.34$ である。

ここでσｐは、Chemical Reviews、第９１巻１６８～１７５頁（１９９１年）に記載された値を表す。σｐの測定方法は、Chemical Reviews、第１７巻１２５～１３６頁（１９３５年）に記載されている。

【００８６】

V^9 ，V^{10}，V^{11}，V^{12}，V^{13}，V^{14}，V^{15}，V^{16}は好ましくは水素原子、炭素数６以下の無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｔ－ブチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシル）、炭素数８以下の置換アルキル基（例えばカルボキシメチル、２－カルボキシエチル、ベンジル、フェネチル、ジメチルアミノプロピル）、ヒドロキシル基、アミノ基（例えばアミノ、ヒドロキシアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジフェニルアミノ）、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ）及びアリール基（例えばフェニル）であり、特に好ましくはV^9 ，V^{12}，V^{13}，V^{16}は水素原子、V^{10}，V^{11}，V^{14}，V^{15}は水素原子、メチル基またはメトキシ基である。

【００８７】

R^5 ，R^6 はそれぞれ水素原子、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアリール基を表し、好ましくは水素原子、メチル基、フェニル基であり、より好ましくはメチル基である。

Y^2 は電荷均衡対イオンを表し、ｔは０以上の電荷を中和するのに必要な値を表す。

【００８８】

本発明に用いられる増感色素の還元電位は、－１．２８５Ｖ(vs SCE)またはそれより卑の電位であることが好ましい。この還元電位の測定はJournal of Imaging Science、第３０巻２７～３５頁（１９８６年）に記載された、位相弁別式第二高調波交流ポーラログラフィーにより測定することができる。

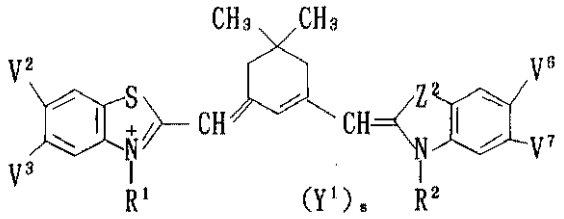
【００８９】

以下に本発明に用いることができる一般式（Ｖ）または（VI）で表される増感色素の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００９０】

【表１】

表１



色素	Z^2	R^1	R^2	V^2	V^3	V^6	V^7	Y^1	s
S-1	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3	H	H	H	I^-	1
S-2	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3	CH_3	H	H	I^-	1
S-3	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3	H	CH_3	H	I^-	1
S-4	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3	H	H	CH_3	I^-	1
S-5	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	H	CH_3	H	CH_3	I^-	1
S-6	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3O	H	H	H	I^-	1
S-7	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	H	H	H	H	I^-	1
S-8	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3O	CH_3O	H	H	I^-	1
S-9	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3O	H	CH_3O	H	I^-	1
S-10	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3O	H	H	CH_3O	I^-	1
S-11	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	H	CH_3O	H	CH_3O	I^-	1
S-12	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	I^-	1
S-13	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3O	CH_3O	CH_3O	CH_3O	I^-	1
S-14	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3O	CH_3	H	H	I^-	1
S-15	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	C_2H_5O	H	C_2H_5O	H	I^-	1
S-16	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	C_2H_5	H	C_2H_5	H	I^-	1
S-17	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	$n\text{-}C_3H_7$	H	$n\text{-}C_3H_7$	H	I^-	1
S-18	S	CH_3CH_2	CH_3CH_2	$N(CH_3)_2$	H	H	H	I^-	1

【００９１】

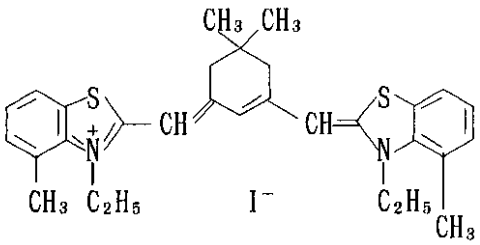
【表２】

表２

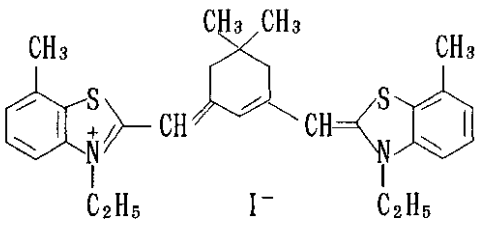
色素	Z^2	R^1	R^2	V^2	V^3	V^6	V^7	Y^1	s
S-19	S	$(CH_2)_3SO_3^-$	CH_3CH_2	CH_3	H	CH_3	H	—	—
S-20	S	$(CH_2)_4SO_3^-$	CH_3CH_2	CH_3	H	CH_3	H	—	—
S-21	S	$(CH_2)_3SO_3^-$	$(CH_2)_3SO_3^-$	CH_3	H	CH_3	H	$HN^+ Et_2$	1
S-22	S	$(CH_2)_4SO_3^-$	$(CH_2)_4SO_3^-$	CH_3	H	CH_3	H		1
S-23	S	$CH_3(CH_2)_4$	CH_3CH_2	CH_3	H	CH_3	H	I^-	1
S-24	S	$CH_3(CH_2)_4$	$(CH_2)_3SO_4^-$	CH_3	H	CH_3	H	—	—
S-25	S	CH_3	CH_3	CH_3	H	CH_3	H	I^-	1
S-26	S	$(CH_2)_3SO_4^-$	$(CH_2)_4SO_4^-$	CH_3	H	CH_3	H	$HN^+ Et_2$	1
S-27	S	CH_3	$CH_3(CH_2)_2$	CH_3	H	CH_3	H	I^-	1
S-28	S	$(CH_2)_3SO_3^-$	CH_3CH_2	CH_3O	CH_3O	H	H	—	—
S-29	S	CH_3CH_2	$(CH_2)_3SO_3^-$	CH_3O	CH_3O	H	H	—	—
S-30	O	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3	H	H	H	I^-	1
S-31	O	CH_3CH_2	CH_3CH_2	H	CH_3	H	H	I^-	1
S-32	O	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3	CH_3	H	H	I^-	1
S-33	O	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3	H	CH_3	H	I^-	1
S-34	O	CH_3CH_2	CH_3CH_2	CH_3	H	H	CH_3	I^-	1
S-35	O	CH_3CH_2	CH_3CH_2	H	CH_3	H	CH_3	I^-	1

【００９２】
【化２５】

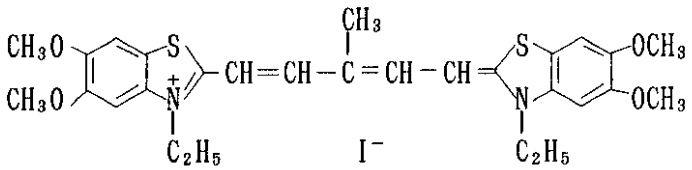
S－36



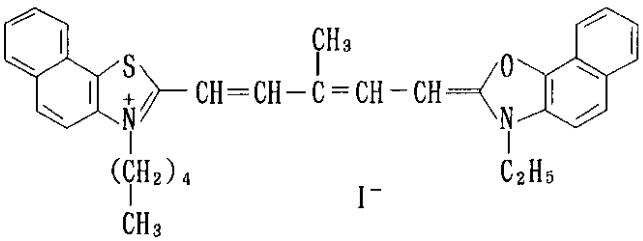
S－37



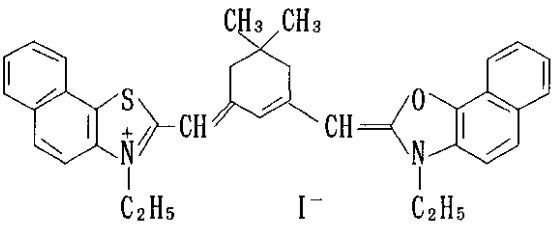
S－38



S－39



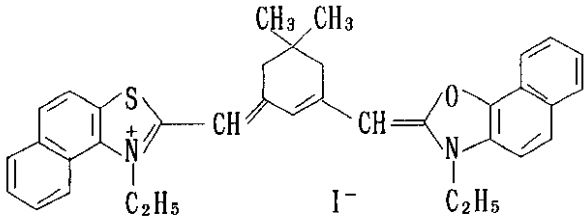
S－40



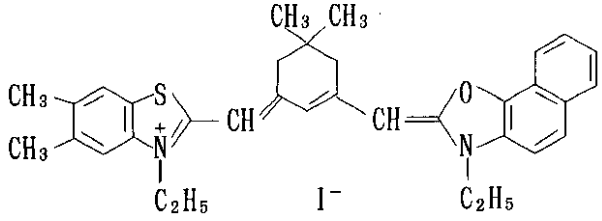
【００９３】

【化２６】

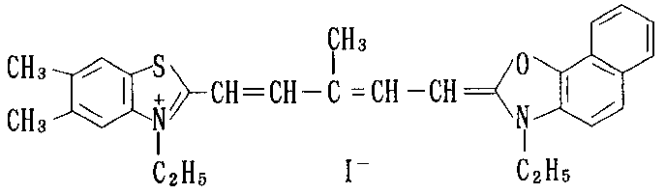
S－41



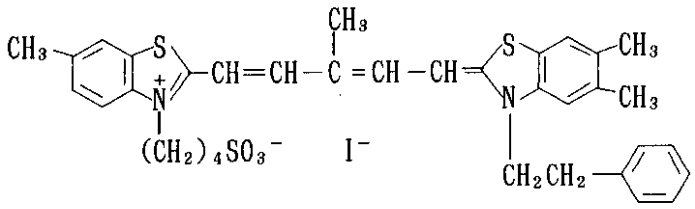
S－42



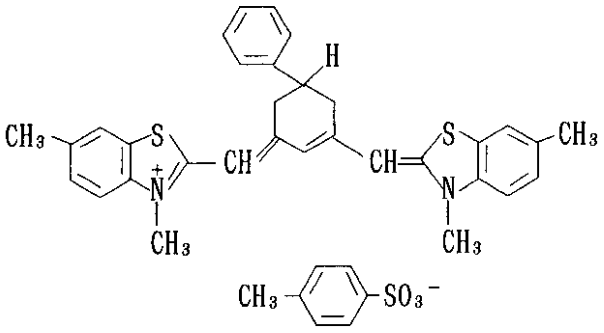
S－43



S－44



S－45



【００９４】

本発明に用いられる一般式（Ｖ）または（VI）で表される増感色素はF. M. Hamer 著「Heterocyclic Compounds - Cyanine Dyes and Related Compounds」第IX章２７０～２８７頁、John Wiley and Sons 社刊（１９６４年）、D. M. Sturmer 著「Heterocyclic Compounds - Special Topics in Heterocyclic Chmistry」第VIII章第IV節４８２～５１５頁、John Wiley and Sons 社刊（１９７７年）などに記載の方法に基づいて容易に合成することができる。

【００９５】

一般式（Ｖ）または（VI）で表される増感色素の添加量は、ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀１モル当たり一般に約4×10^{-6}～8×10^{-3}モルで用いることができるが、好ま

しくは１×１０$^{-6}$～１×１０$^{-3}$モル、より好ましくは５×１０$^{-5}$～５×１０$^{-4}$モルである。

【００９６】

本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発生光源(SHG)、等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発生光源(SHG)を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが望ましい。

【００９７】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大は使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することが出来る。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合せて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の３つの領域に持たせることが可能である。装置を安価で安定性の高い、コンパクトなものにするために光源として半導体レーザーを使用するためには、少なくとも２層が６７０ｎｍ以上に分光感度極大を有していることが好ましい。これは、入手可能な安価で、安定なIII－Ｖ族系半導体レーザーの発光波長域が現在赤から赤外領域にしかないためである。しかしながら実験室レベルでは、緑や青域のII－VI族系半導体レーザーの発振が確認されており、半導体レーザーの製造技術が発達すればこれらの半導体レーザーを安価に安定に使用することができるであろうことは十分に予想される。このような場合は、少なくとも２層が６７０ｎｍ以上に分光感度極大を有する必要性は小さくなる。

【００９８】

このような走査露光においては、感光材料中のハロゲン化銀が露光される時間とは、ある微小面積を露光するのに要する時間となる。この微小面積としてはそれぞれのディジタルデータから光量を制御する最小単位を一般的に使用し、画素と称している。したがって、この画素の大きさで画素当たりの露光時間は変わってくる。この画素の大きさは、画素密度に依存し現実的な範囲としては、５０～２０００ｄｐｉである。露光時間はこの画素密度を４００ｄｐｉとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると好ましい露光時間としては１０$^{-4}$秒以下、更に好ましくは１０$^{-6}$秒以下である。

【００９９】

本発明に係わる感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止する、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層を着色することが好ましい。本発明の化合物は、この着色物質として使用することもでき、圧力性改良の目的と合わせて使用することが好ましい。本発明の化合物に併用できる水溶性染料として欧州特許ＥＰ０３３７４９０Ａ２号明細書の第２７～７６頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）がある。

これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、欧州特許ＥＰ０５３９９７８Ａ１号、特開平５－１２７３２４号、同５－１２７３２５号に記載された水溶性染料があり、これらを併用することが好ましい場合もある。

このような着色は、着色物質の添加層の位置に係わらず着色物質は拡散し、感材構成層全体にわたる。この着色濃度は露光する光源の光量極大波長において０．２以上、好ましくは０．３以上、更に好ましくは０．５以上である。特に、本発明の化合物を用いて着色した着色領域の吸収極大の濃度は０．３以上であることが好ましい。

【０１００】

本発明においては、上記の水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用して処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていても良い。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。これらの着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては４００ｎｍから７００ｎｍの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が０．２以上３．０以下であることが好ましい。さらに好ましくは０．５以上２．５以下、特に０．８以上２．０以下が好ましい。

【０１０１】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平２－２８２２４４号３頁右上欄から８頁に記載された染料や、特開平３－７９３１号３頁右上欄から１１頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平１－２３９５４４号に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、たとえば、少なくともｐＨ６以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともｐＨ８以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平２－３０８２４４号の第４～１３頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平２－８４６３７号の第１８～２６頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第２，６８８，６０１号、同３，４５９，５６３号に示されている。また、特開平５－１３４３５８号に記載の厚さ２０ｎｍ迄の平板状の薄いコロイド銀粒子を用いることも好ましい。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【０１０２】

本発明に係わる感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイド単独あるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、カルシウム含有量が８００ｐｐｍ以下、より好ましくは２００ｐｐｍ以下の低カルシウムゼラチンを用いることが好ましい。また親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭６３－２７１２４７号公報に記載のような防黴剤を添加するのが好ましい。

【０１０３】

本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第４，８８０，７２６号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色が取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

【０１０４】

露光済みの感光材料は慣用のカラー現像処理が施されうるが、本発明のカラー感光材料の場合には迅速処理の目的からカラー現像の後、漂白定着処理するのが好ましい。特に前記高塩化銀乳剤が用いられる場合には、漂白定着液のｐＨは脱銀促進等の目的から約６．５以下が好ましく、更に約６以下が好ましい。

【０１０５】

本発明に係わる感光材料に適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）および写真構成層（層配置など）、並びにこの感材を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、下記の特許公報、特に欧州特許ＥＰ０，３５５，６６０Ａ２号（特開平２－１３９５４４号）明細書に記載されているものが好ましく用いられる。

【０１０６】

【表３】

表 3

写真構成要素等	特開昭62－215272号	特開平２-33144号	EP0,355,660A2号
ハロゲン化銀乳剤	10頁右上欄６行目～ 12頁左下欄５行目と 12頁右下欄下から４行目～ 13頁左上欄17行目	28頁右上欄16行目～ 29頁右下欄11行目と 30頁２行目～５行目	45頁53行目～47頁３行目と 47頁20行目～22行目
ハロゲン化銀溶剤	12頁左下欄６行目～14行目と 13頁左上欄下から３行目～ 18頁左下欄の末行目	――――	――――
化学増感剤	12頁左下欄下から３行目～ 右下欄下から５行目と 18頁右下欄１行目～ 22頁右上欄下から９行目	29頁右下欄12行目～ 末行目	47頁４行目～９行目
分光増感剤 （分光増感法）	22頁右上欄下から８行目～ 38頁末行目	30頁左上欄１行目～ 13行目	47頁10行目～15行目
乳剤安定剤	39頁左上欄１行目～ 72頁右上欄末行目	30頁左上欄14行目～ 右上欄１行目	47頁16行目～19行目
現像促進剤	72頁左下欄１行目～ 91頁右上欄３行目	――――	――――

【０１０７】
【表４】

表 4

写真構成要素等	特開昭62－215272号	特開平２-33144号	EP0,355,660A2号
カラーカプラー（シアン、マゼンタ、イエローカプラー）	91頁右上欄４行目～121頁左上欄６行目	３頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と30頁右上欄６行目～35頁右下欄11行目	４頁15行目～27行目、５頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目
発色増強剤	121頁左上欄７行目～125頁右上欄１行目	―――	―――
紫外線吸収剤	125頁右上欄２行目～127頁左下欄末行目	37頁右下欄14行目～38頁左上欄11行目	65頁22行目～31行目
退色防止剤（画像安定化剤）	127頁右下欄１行目～137頁左下欄８行目	36頁右上欄12行目～37頁左上欄19行目	４頁30行目～５頁23行目、29頁１行目～45頁25行目、45頁33行目～40行目、65頁２行目～21行目
高沸点および／または低沸点有機溶媒	137頁左下欄９行目～144頁右上欄末行目	35頁右下欄14行目～36頁左上欄下から４行目	64頁１行目～51行目
写真用添加剤の分散法	144頁左下欄１行目～146頁右上欄７行目	27頁右下欄10行目～28頁左上欄末行目と35頁右下欄12行目～36頁右上欄７行目	63頁51行目～64頁56行目

【０１０８】
【表５】

表 5

写真構成要素等	特開昭62－215272号	特開平２-33144号	EP0,355,660A2号
硬膜剤	146頁右上欄８行目～155頁左下欄４行目	――――	――――
現像主薬プレカーサー	155頁左下欄５行目～155頁右下欄２行目	――――	――――
現像抑制剤放出化合物	155頁右下欄３行目～９行目	――――	――――
感材層構成	156頁左上欄15行目～156頁右下欄14行目	28頁右上欄１行目～15行目	45頁41行目～52行目
染料	156頁右下欄15行目～184頁右下欄末行目	38頁左上欄12行目～右上欄７行目	66頁18行目～22行目
混色防止剤	185頁左上欄１行目～188頁右下欄３行目	36頁右上欄８行目～11行目	64頁57行目～65頁１行目
階調調節剤	188頁右下欄４行目～８行目	――――	――――
スティン防止剤	188頁右下欄９行目～193頁右下欄10行目	37頁左上欄末行目～右下欄13行目	65頁32行目～66頁17行目

【０１０９】
【表６】

表 6

写真構成要素等	特開昭62－215272号	特開平２-33144号	EP0, 355, 660A2号
界面活性剤	201頁左下欄１行目～ 210頁右上欄末行目	18頁右上欄１行目～ 24頁右下欄末行目と 27頁左下欄下から 10行目～右下欄９行目	―――
含弗素化合物 （帯電防止剤、塗布助剤、潤滑剤、接着防止剤などとして）	210頁左下欄１行目～ 222頁左下欄５行目	25頁左上欄１行目～ 27頁右下欄９行目	―――
バインダー （親水性コロイド）	222頁左下欄６行目～ 225頁左上欄末行目	38頁右上欄８行目～ 18行目	66頁23行目～28行目
増粘剤	225頁右上欄１行目～ 227頁右上欄２行目	―――	―――
帯電防止剤	227頁右上欄３行目～ 230頁左上欄１行目	―――	―――
ポリマーラテックス	230頁左上欄２行目～ 239頁末行目	―――	―――
マット剤	240頁左上欄１行目～ 240頁右上欄末行目	―――	―――

【０１１０】
【表７】

表　7

写真構成要素等	特開昭62－215272号	特開平２-33144号	EP0,355,660A2号
写真処理法（処理工程や添加剤など）	３頁右上欄７行目～10頁右上欄５行目	39頁左上欄４行目～42頁左上欄末行目	67頁14行目～69頁28行目
注）特開昭６２－２１５２７２号の引用箇所には、この公報の末尾に掲載された昭和６２年３月１６日付の手続補正書により補正された内容も含む。 また、上記のカラーカプラーのうち、イエローカプラーとしては、特開昭６３－２３１４５１号、同６３－１２３０４７号、同６３－２４１５４７号や特開平１－１７３４９９号、同１－２１３６４８号、同１－２５０９４４号に記載の、いわゆる短波型イエローカプラーを用いるのも好ましい。			

【０１１１】
シアン、マゼンタ、またはイエローカプラーは前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（または不存在下で）ローラブルラテックスポリマー（例えば米国特許第４，２０３，７１６号）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーともに溶解して親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。
好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第４，８５７，４４９号明細書の第７欄～１５欄及び国際公開ＷＯ８８／００７２３号明細書の第１２頁～３０頁に記載の単独重合体または共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーに使用

が色像安定性等の上で好ましい。

【０１１２】

本発明に係わる感光材料には、カプラーと共に欧州特許ＥＰ０２７７５８９Ａ２号明細書に記載のような色像保存性改良化合物を使用することが好ましい。特にピラゾロアゾールカプラーや、ピロロトリアゾールカプラーとの併用が好ましい。

即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する前記特許明細書中の化合物および／または発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する前記特許明細書中の化合物を同時または単独に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。

【０１１３】

またシアンカプラーとしては、特開平２－３３１４４号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許ＥＰ０３３３１８５Ａ２号明細書に記載の３－ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー（４２）の４当量カプラーに塩素離脱基をもたせて２当量化したものや、カプラー（６）や（９）が特に好ましい）や特開昭６４－３２２６０号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー例３、８、３４が特に好ましい）、欧州特許ＥＰ０４５６２２６Ａ１号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許ＥＰ０４８４９０９号に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラー、欧州特許ＥＰ０４８８２４８号明細書及びＥＰ０４９１１９７Ａ１号明細書に記載のピロロトリアゾール型シアンカプラーの使用が好ましい。その中でもピロロトリアゾール型シアンカプラーの使用が特に好ましい。

【０１１４】

また、イエローカプラーとしては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許ＥＰ０４４７９６９Ａ１号明細書に記載のアシル基に３～５員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許ＥＰ０４８２５５２Ａ１号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、米国特許第５，１１８，５９９号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が１－アルキルシクロプロパン－１－カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【０１１５】

本発明に使用されるマゼンタカプラーとしては、前記の表の公知文献に記載されたような５－ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性、処理依存性の点で一般式（III)で表されるカプラーを使用することが好ましい。以下に一般式（III)で表されるカプラーについて詳しく説明する。

【０１１６】

一般式（III)において多量体とは１分子中に２つ以上の一般式（III)で表される基を有しているものを意味し、ビス体やポリマーカプラーもこれに含まれる。ここでポリマーカプラーは一般式（III)で表される部分を有する単量体（好ましくはビニル基を有するもの）からなるホモポリマーでもよいし、芳香族１級アミン現像主薬酸化体とカップリングしない非発色性エチレン様単量体と共重合ポリマーをつくっていてもよい。

【０１１７】

Z_a，Z_b は－Ｃ（X^3）＝または－Ｎ＝を表すが、好ましくは Z_a は－Ｎ＝であり、Z_b は－Ｃ（X^3）＝である。

【０１１８】

X^1 及びX^3 はアルキル基（好ましくは炭素数１～３２の、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ｔ－ブチル、１－オクチル、トリデシル）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～３２のシクロアルキル基で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～３２のアルケニル基で、例えば、ビニル、アリル、３－ブテン－１－イル）、アリール基（好ましくは炭素数６から３２のアリール基で、例えば、フェニル、１－ナフチル、２－ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数１から３２の、５から８員環のヘテロ環基で、例えば、２－チエニル、４－ピリジル、２－フリル、２－ピリミジニル、１－ピリジル、２－ベンゾチアゾリル、１－イミダゾリル、１－ピラゾリル、ベンゾトリアゾール－２－イル）、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～３２のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、１－ブトキシ、２－ブトキシ、イソプロポキシ、ｔ－ブトキシ、ドデシルオキシ）、シクロアルキルオキシ基（好ましくは炭素数３から３２のシクロアルキルオキシ基で、例えば、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～３２のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、２－ナフトキシ）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数１～３２のヘテロ環オキシ基で、例えば、１－フェニルテトラゾール－５－オキシ、２－テトラヒドロピラニルオキシ、２－フリルオキシ）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数１～３２のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシ）、

【０１１９】

アシルオキシ基（好ましくは炭素数２～３２のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ、ピバロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、ドデカノイルオキシ）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～３２のアルコキシカルボニルオキシ基で、例えば、エトキシカルボニルオキシ、ｔ－ブトキシカルボニルオキシ）、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ（好ましくは炭素数４～３２のシクロアルキルオキシカルボニルオキシ基で、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数７～３２のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ）、カルバモイルオキシ基（好ましくは炭素数１～３２のカルバモイルオキシ基で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイルオキシ、Ｎ－ブチルカルバモイルオキシ）、スルファモイルオキシ基（好ましくは炭素数１～３２のスルファモイルオキシ基で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジエチルスルファモイルオキシ、Ｎ－プロピルスルファモイルオキシ）、アルカンスルホニルオキシ基（好ましくは炭素数１～３２のアルカンスルホニルオキシ基で、例えば、メタンスルホニルオキシ、ヘキサデカンスルホニルオキシ）、アレーンスルホニルオキシ（好ましくは炭素数６～３２のアレーンスルホニルオキシ基で、例えば、ベンゼンスルホニルオキシ）、

【０１２０】

アシル基（好ましくは炭素数１～３２のアシル基で、例えば、ホルミル、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル、テトラデカノイル）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～３２のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル）、シクロアルキルオキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～３２のシクロアルキルオキシカルボニル基で、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数７～３２のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル）、カルバモイル基（好ましくは炭素数１～３２のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジブチルカルバモイル、Ｎ－エチル－Ｎ－オクチルカルバモイル、Ｎ－プロピルカルバモイル）、アミノ基（好ましくは炭素数３２以下のアミノ基で、例えば、アミノ、メチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジオクチルアミノ、テトラデシルアミノ、オクタデシルアミノ）、アニリノ基（好ましくは炭素数６～３２のアニリノ基で、例えば、アニリノ、Ｎ－メチルアニリノ）、ヘテロ環アミノ基（好ましくは炭素数１～３２のヘテロ環アミノ基で、例えば、４－ピリジルアミノ）、

カルボンアミド基（好ましくは炭素数２～３２のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド）、ウレイド基（好ましくは炭素数１～３２のウレイド基で、例えば、ウレイド、Ｎ，Ｎ－ジメチルウレイド、Ｎ－フェニルウレイド）、イミド基（好ましくは炭素数１０以下のイミド基で、例えば、Ｎ－スクシンイミド、Ｎ－フタルイミド）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数２～３２のアルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、ｔ－ブトキシカルボニルアミノ、オクタデシルオキシカルボニルアミノ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数７～３２のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、

【０１２１】

スルホンアミド基（好ましくは炭素数１～３２のスルホンアミド基で、例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド）、フルファモイルアミノ基（好ましくは炭素数１～３２のスルファモイルアミノ基で、例えば、Ｎ，Ｎ－ジプロピルスルファモイルアミノ、Ｎ－エチル－Ｎ－ドデシルスルファモイルアミノ）、アゾ基（好ましくは炭素数１～３２のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～３２のアルキルチオ基で、例えば、エチルチオ、オクチルチオ）、アリールチオ基（好ましくは炭素数６～３２のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数１～３２のヘテロ環チオ基で、例えば、２－ベンゾチアゾリルチオ、２－ピリジルチオ、１－フェニルテトラゾリルチオ）、アルキルスルフィニル基（好ましくは炭素数１～３２のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル）、アレーンスルフィニル（好ましくは炭素数６～３２のアレーンスルフィニル基で、例えば、ベンゼンスルフィニル）、アルカンスルホニル基（好ましくは炭素数１～３２のアルカンスルホニル基で、例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル）、アレーンスルホニル基（好ましくは炭素数６～３２のアレーンスルホニル基で、例えば、ベンゼンスルホニル、１－ナフタレンスルホニル）、スルファモイル基（好ましくは炭素数３２以下のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル、Ｎ，Ｎ－ジプロピルスルファモイル、Ｎ－エチル－Ｎ－ドデシルスルファモイル）、スルホ基、ホスホニル基（好ましくは炭素数１～３２のホスホニル基で、例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）を表す。

【０１２２】

X^2 は水素原子または現像主薬酸化体との反応により離脱可能な基を表す。詳しくは、離脱可能な基はハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイルアミノ基、ヘテロ環基、アリールアゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基などを表す。これらの基の好ましい範囲及び具体例はX^1 及びX^3 で表される基の説明で挙げたものと同じである。X^2 はこれら以外にアルデヒドまたはケトンを介して２分子の４当量カプラーが結合したビス形カプラーの場合もあり、またX^2 は現像促進剤、現像抑制剤、脱銀促進剤またはロイコ色素などの写真有用基もしくはそれらの前駆体であってもよい。

【０１２３】

X^1 、X^2 およびX^3 で表される基はさらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルファモイルオキシ基、アルカンスルホニルオキシ基、アレーンスルホニルオキシ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、イ

ミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、スルホ基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、スルファモイル基、ホスホニル基を挙げることができる。

【０１２４】

一般式（III)で表される化合物は置換基X^1、X^2およびX^3で２量体以上の多量体もしくはポリマーを形成してもよい。

【０１２５】

X^1は好ましくは２級または３級のアルキル基（例えばイソプロピル基、シクロプロピル基、ｔ－ブチル基、１－メチルシクロプロピル基等）で有り、より好ましくは３級アルキル基であり、特に好ましくはｔ－ブチル基である。

【０１２６】

X^3はアリール基が好ましく、特にフェニル基が好ましい。さらにフェニル基上に置換基（例えばハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルフィニル基、スルホ基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基またはホスホニル基）を有していることが好ましい。

【０１２７】

X^2は水素原子、塩素原子、臭素原子、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環基が好ましく、塩素原子またはアリールオキシ基がさらに好ましく、塩素原子が最も好ましい。

【０１２８】

一般式（III)で表されるカプラーにおいて、より好ましいカプラーは一般式（Ⅳ）で表される。

X^4として好ましいのは、一般式（III)のX^2の好ましい例として挙げたものと同様の各基である。

【０１２９】

X^5はアルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはスルファモイル基が好ましく、カルボンアミド基またはスルホンアミド基がより好ましく、特に好ましくはカルボンアミド基である。

【０１３０】

X^6はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基スルフィニル基、スルホ基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、スルファモイル基、ホスホニル基が好ましい。ｒは０～３の整数が好ましく、０または１がさらに好ましく、特に０であることが好ましい。

【０１３１】

本発明においては、一般式（Ⅳ）中、X^4が塩素原子又はアリールオキシ基であり、X^5がパラ位にカルボンアミド基を有するもので、ｒが０である組合せが特に好ましい。

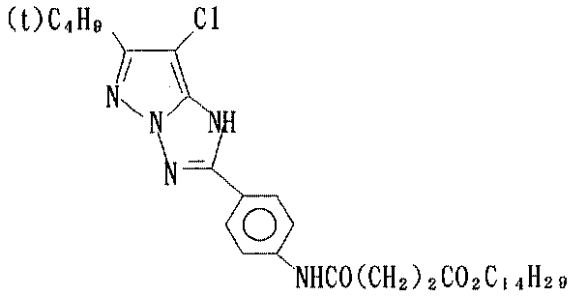
【０１３２】

以下に本発明に用いることができる一般式（III)または（IV）で表されるカプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

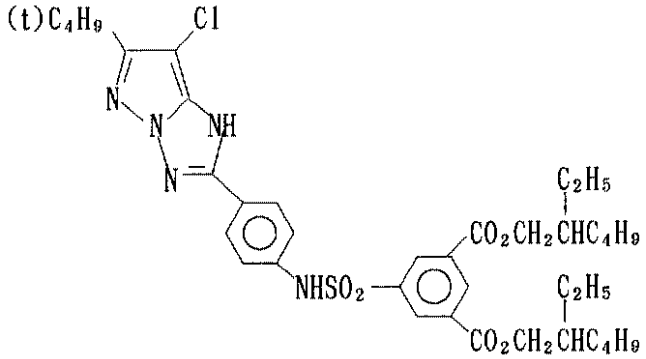
【０１３３】

【化２７】

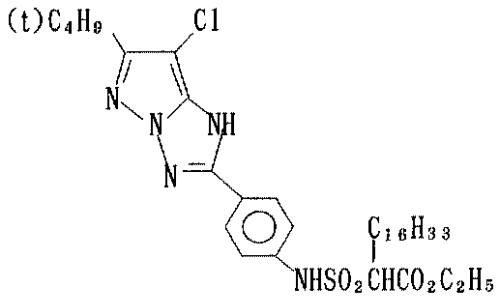
M－1



M－2



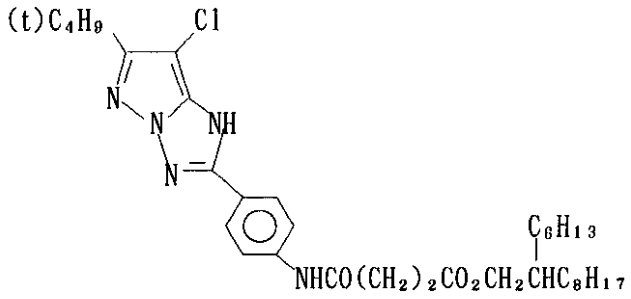
M－3



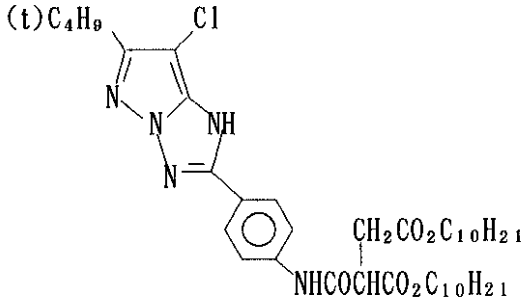
【０１３４】

【化２８】

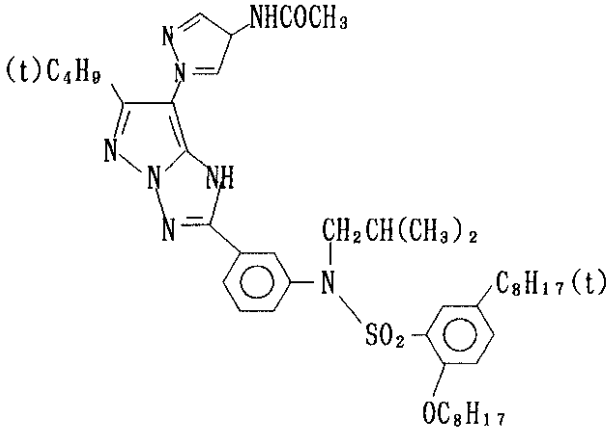
M－4



M－5

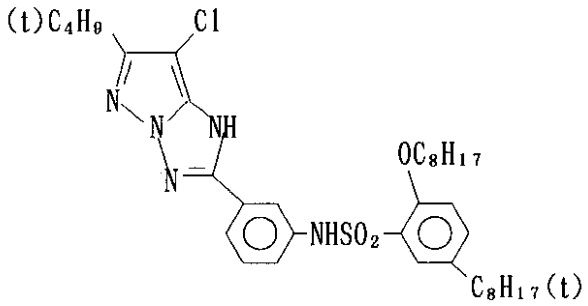


M－6

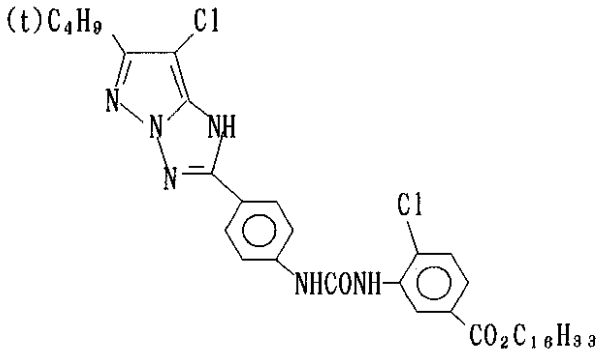


【０１３５】
【化２９】

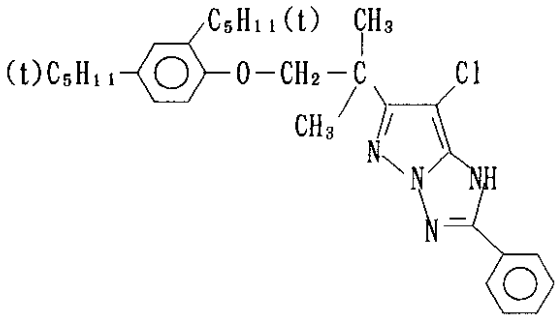
M－7



M－8

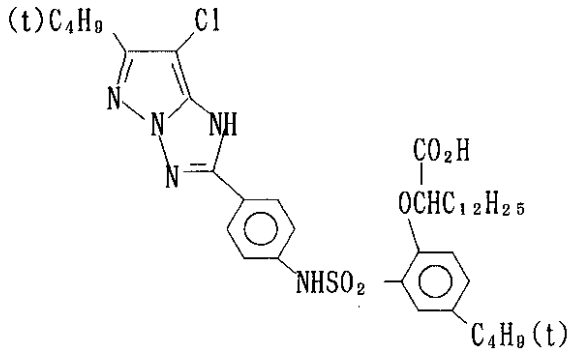


M－9

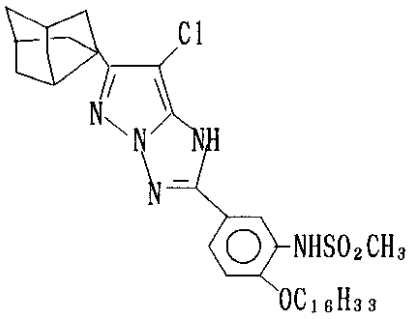


【０１３６】
【化３０】

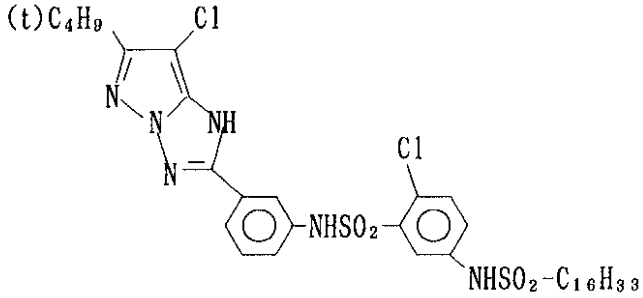
M－10



M－11

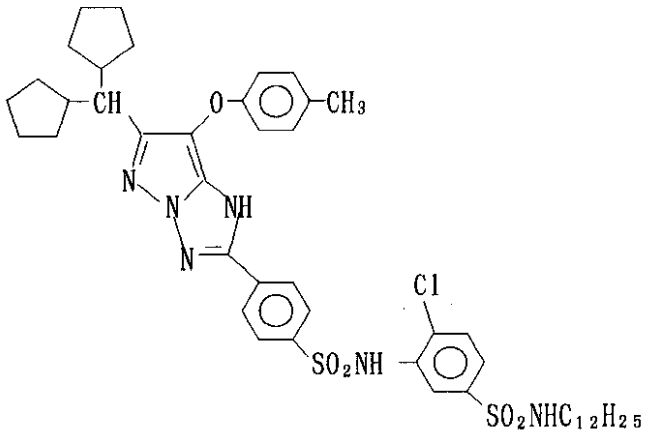


M－12

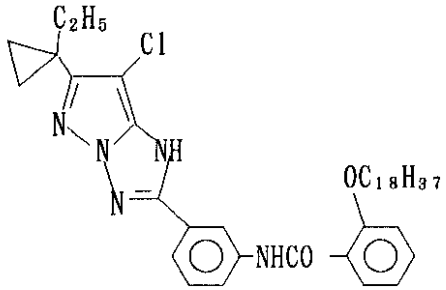


【０１３７】
【化３１】

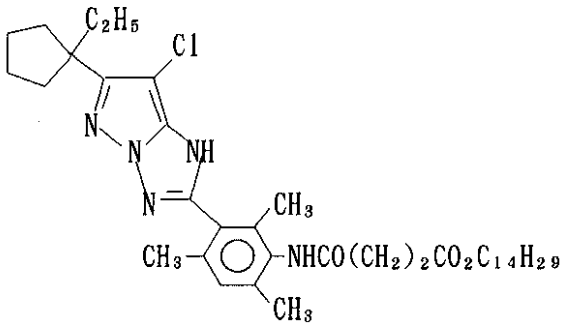
M－13



M－14

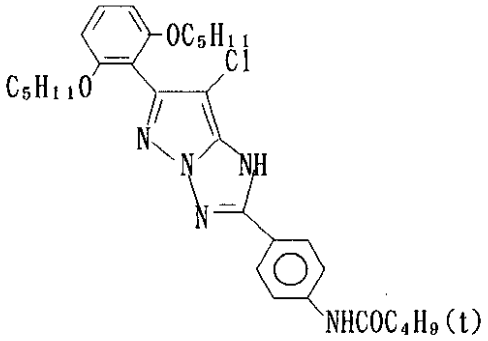


M－15

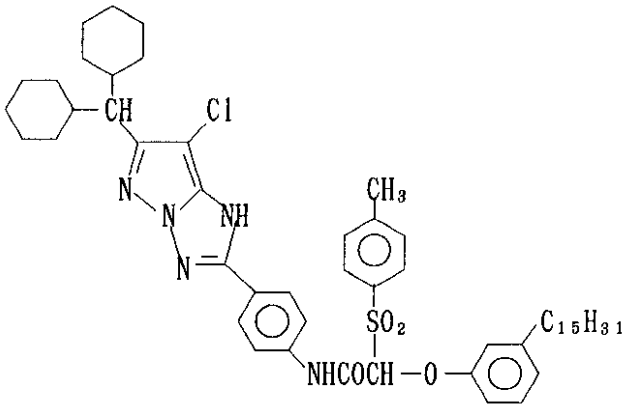


【０１３８】
【化３２】

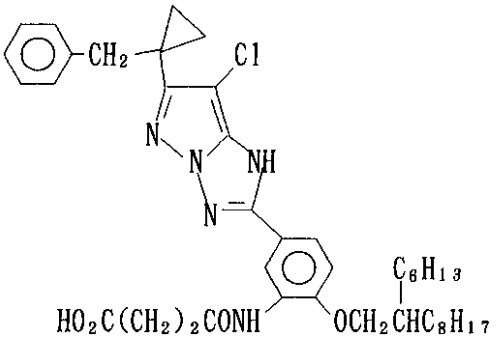
M－16



M－17



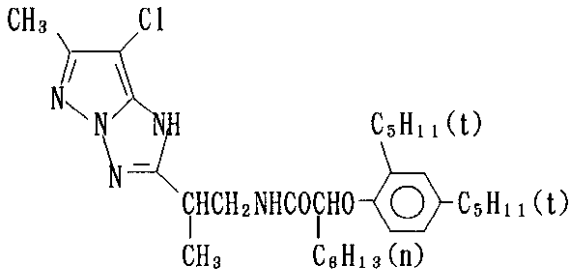
M－18



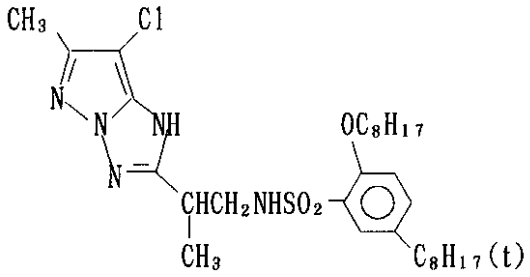
【０１３９】

【化３３】

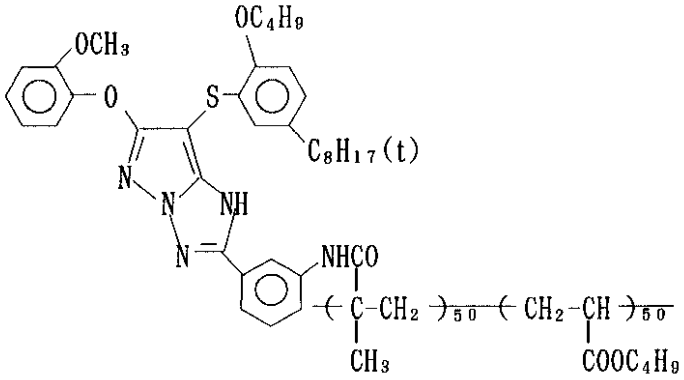
M－19



M－20

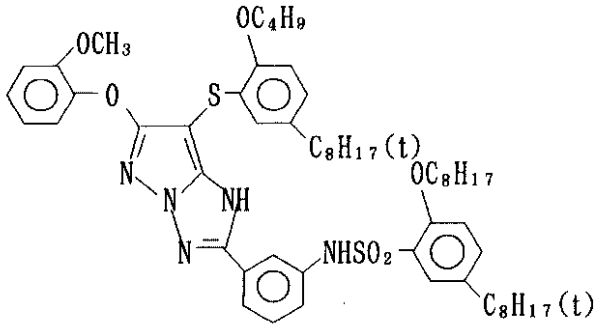


M－21

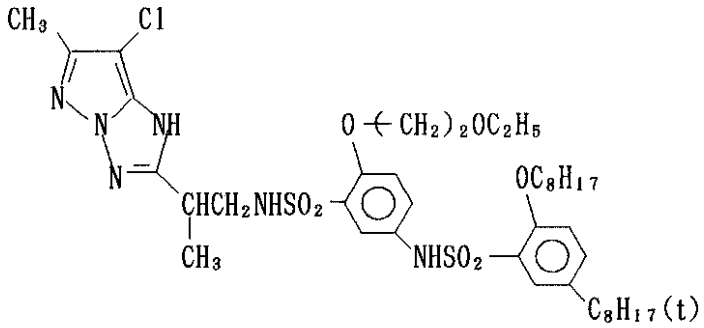


【０１４０】
【化３４】

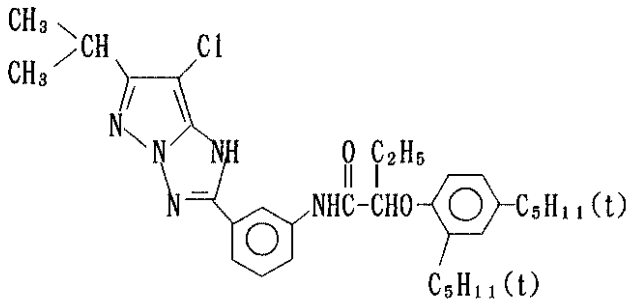
M－22



M－23



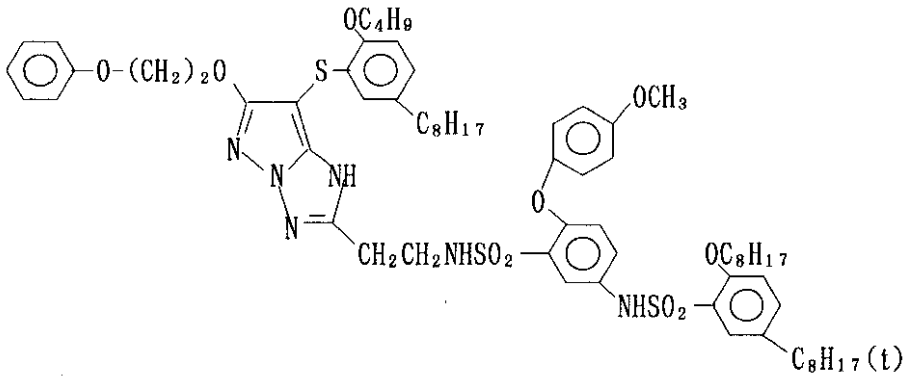
M－24



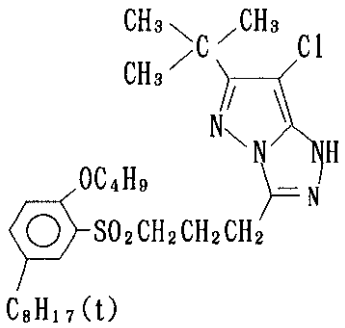
【０１４１】

【化３５】

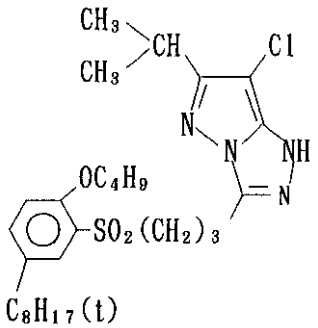
M－25



M－26

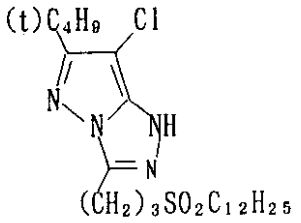


M－27

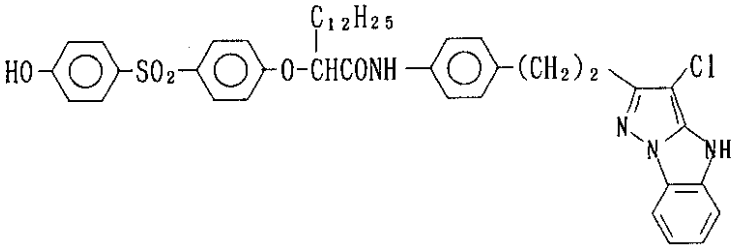


【０１４２】
【化３６】

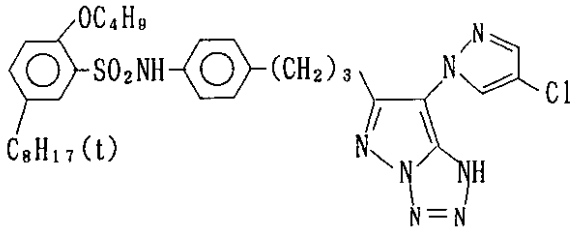
M－28



M－29



M－30



【０１４３】

一般式(III) 又は(IV)で表されるカプラーの添加量は３×１０$^{-5}$～３×１０$^{-3}$モル／m^{2}が適当であり、好ましくは３×１０$^{-4}$～２×１０$^{-3}$モル／m^{2}である。

本発明のカラー感光材料の処理方法としては、上記表中記載の方法以外に、特開平２－２０７２５０号の２６頁右下欄１行目～３４頁右上欄９行目及び特開平４－９７３５５号の５頁左上欄１７行目～１８頁右下欄２０行目に記載の処理素材及び処理方法が好ましい。

【０１４４】

【実施例】

実施例１（化合物Ｄ－１の合成）

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２０mlとメタノール１００mlの混合溶媒を氷冷下攪拌し、１－（２，５－ジスルホフェニル）－３－カルバモイル－５－ヒドロキシピラゾール７．４ｇとトリエチルアミン９．１mlを加えて溶解した。この溶液にＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド３０mlに分散した３－メチルグルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩３．６ｇを15分間かけて添加し、室温で５時間反応させた。得られた青色溶液を除塵濾過し、濾液にメタノール６０mlに溶解した酢酸カリウム１１．８ｇを添加し、さらにイソプロピルアルコール２００mlを加えると青色沈澱が生じた。この沈澱を濾別しメタノール洗浄後、水１２mlに溶解させメタノール６０mlを徐々に加えて析出させた。この沈澱を濾取し、メタノールとアセトンで十分洗浄後乾燥させ、化合物Ｄ－１の粉末３．５ｇ（収率３５％）を得た。

ＮＭＲ、マススペクトル及び元素分析で構造を確認した。

λmax(水) 656 nm、融点３００℃以上。

【０１４５】

実施例２（化合物Ｄ－２の合成）
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド４０mlを氷冷下攪拌し、１－（２，５－ジスルホフェニル）－３－メチルカルバモイル－５－ヒドロキシピラゾール８．２ｇとトリエチルアミン９．１mlを加えて溶解した。この溶液にＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド３０mlに分散した３－メチルグルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩２．９ｇを１５分間かけて添加し、室温で３時間反応させた。得られた青色溶液を除塵濾過し、濾液にメタノール６０mlに溶解した酢酸カリウム１１．８ｇを添加すると青色沈澱が生じた。この沈澱を濾別しメタノール洗浄後、水３０mlに溶解させエタノール１５０mlを徐々に加えて析出させた。この沈澱を濾取し、メタノールとアセトンで十分洗浄後乾燥させ、化合物Ｄ－２の粉末６．５ｇ（収率６６％）を得た。ＮＭＲ、マススペクトル及び元素分析で構造を確認した。
λmax(水) 654 nm、融点３００℃以上。

【０１４６】

実施例３（化合物Ｄ－３の合成）
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド４０mlを氷冷下攪拌し、１－（２，４－ジスルホフェニル）－３－エトキシカルボニルメチルカルバモイル－５－ヒドロキシピラゾール９．０ｇとトリエチルアミン９．１mlを加えて溶解した。この溶液にＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド３０mlに分散した３－メチルグルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩２．９ｇを１５分間かけて添加し、室温で８時間反応させた。得られた青色溶液を除塵濾過し、濾液にメタノール６０mlに溶解した酢酸カリウム１１．８ｇを添加すると青色沈澱が生じた。この沈澱を濾別しメタノール洗浄後、水２０mlに溶解させメタノール１００mlを徐々に加えて析出させた。この沈澱を濾取し、メタノールとアセトンで十分洗浄後乾燥させ、化合物Ｄ－３の粉末４．６ｇ（収率３９％）を得た。ＮＭＲ、マススペクトル及び元素分析で構造を確認した。
λmax(水) 657 nm、融点３００℃以上。

【０１４７】

実施例４（化合物Ｄ－４の合成）
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド４０mlを氷冷下攪拌し、１－（２，５－ジスルホフェニル）－３－ジメチルカルバモイル－５－ヒドロキシピラゾール８．３ｇとトリエチルアミン９．１mlを加えて溶解した。この溶液にＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド３０mlに分散した３－メチルグルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩２．９ｇを１５分間かけて添加し、室温で５時間反応させた。得られた青色溶液を除塵濾過し、濾液にメタノール６０mlに溶解した酢酸ナトリウム９．９ｇを添加すると青色沈澱が生じた。この沈澱を濾別しメタノール洗浄後、水３０mlに溶解させメタノール１５０mlを徐々に加えて析出させた。この沈澱を濾取し、メタノールとアセトンで十分洗浄後乾燥させ、化合物Ｄ－４の粉末６．０ｇ（収率５７％）を得た。ＮＭＲ、マススペクトル及び元素分析で構造を確認した。
λmax(水) 651 nm、融点３００℃以上。

【０１４８】

実施例５（化合物Ｄ－５）の合成
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド４５mlを氷冷下攪拌し、１－（２，５－ジスルホフェニル）－３－メチルカルバモイル－５－ヒドロキシピラゾール７．５ｇとトリエチルアミン９．８mlを加えて溶解した。この溶液にＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド３０mlに分散した３－エチルグルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩３．１ｇを１５分間かけて添加し、室温で５時間反応させた。得られた青色溶液を除塵濾過し、濾液にメタノール６０mlに溶解した酢酸ナトリウム９．９ｇを添加すると青色沈澱が生じた。この沈澱を濾別しメタノール洗浄後、水１５mlに溶解させメタノール５０mlを徐々に加えて析出させた。この沈澱を濾取し、メタノールとアセトンで十分洗浄後乾燥させ、化合物Ｄ－５の粉末３．５ｇ（収率３７％）を得た。ＮＭＲ、マススペクトル及び元素分析で構造を確認した。
λmax(水) 658 nm、融点３００℃以上。

【０１４９】

実施例６（化合物Ｄ－１１）の合成

１－（２，５－ジスルホフェニル）－３－（２－ヒドロキシエチルカルバモイル）－５－ヒドロキシピラゾール８．２ｇ、トリエチルアミン９．１ml、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド４０mlを混合し、この溶液に水冷下攪拌しつつ３－メチルグルタコンアルデヒドジアニル臭化水素酸塩３．５ｇを加えた。室温で２時間攪拌した後、除塵濾過し、濾液にメタノール４５mlに溶解した酢酸カリウム９ｇを添加した。生成した沈澱を濾別しメタノールで洗浄後、水３０mlに溶解しメタノール１００mlを加えて結晶を析出させた。この結晶を濾取し、メタノールで洗浄後乾燥することにより、化合物Ｄ－１１を８．２ｇ（収率７６％）得た。ＮＭＲ、マススペクトル及び元素分析で構造を確認した。
λmax(水) 652 nm、融点３００℃以上。

【０１５０】

実施例７（化合物Ｄ－２１）の合成
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２０mlを氷冷下攪拌し、１－（２，５－ジスルホフェニル）－３－メチルカルバモイル－５－ヒドロキシピラゾール３．４ｇとトリエチルアミン５．６mlを加えて溶解した。この溶液にメタノール２５mlに分散した３－（２－スルホエチル）グルタコンアルデヒドジアニル２．１ｇを10分間かけて添加し、室温で６時間反応させた。得られた青色溶液を除塵濾過し、濾液にメタノール６０mlに溶解した酢酸カリウム１１．８ｇを添加すると青色沈殿が生じた。この沈澱を濾別しメタノール洗浄後、水１２mlに溶解させ、メタノール６０mlを徐々に加えて析出させる操作を３回繰り返した。この沈殿を濾取し、メタノールとアセトンで十分洗浄後乾燥させ、化合物Ｄ－２１の粉末１．７ｇ（収率３１％）を得た。ＮＭＲ、マススペクトル及び元素分析で構造を確認した。
λmax(水) 670 nm、融点３００℃以上。

【０１５１】

実施例８（化合物Ｄ－２７）の合成
Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド５０mlを氷冷下攪拌し、１－（２，５－ジスルホフェニル）－３－（Ｎ－メチル－２－スルホエチルカルバモイル）－５－ヒドロキシピラゾール・２ナトリウム塩１０．１ｇとトリエチルアミン１０．８mlを加えて溶解した。さらに－１０℃まで冷却し、この溶液に３－メチルグルタコンアルデヒドジアニル臭化水素酸塩の粉末４．６ｇを20分間かけて添加し、５℃で４時間反応させた。得られた青色溶液を除塵濾過し、濾液にメタノール５０mlに溶解した酢酸カリウム７．０ｇを添加すると青色沈殿が生じた。この沈澱を濾別しメタノール洗浄後、水２０mlに溶解させ、メタノール６０mlに溶解した酢酸カリウム１５．０ｇを徐々に加えて析出させる操作を２回繰り返した。この沈殿を濾取し、メタノールとアセトンで十分洗浄後乾燥させ、化合物Ｄ－２６の粉末２．１ｇ（収率９％）を得た。ＮＭＲ、マススペクトル及び元素分析で構造を確認した。
λmax(水) 651 nm、融点３００℃以上。

【０１５２】

実施例９
以下の方法で、染料の水溶液中での安定性の評価を行った。

溶媒：ＢＲ（ブリトン－ロビンソン）緩衝液（ｐＨ6.0及びｐＨ10.0）

染料濃度：1×10^{-5} mol/l

温度：２５℃（恒温槽使用）、遮光

調液直後と２４時間後の溶液の吸収スペクトルの吸収極大における濃度（Ａ）を測定し、Ａ(２４時間後)／Ａ(直後)を求め染料の残存率を算出した。この値が１に近いほど染料は安定であることになる。
得られた結果を表８に示す。

【０１５３】

【表８】

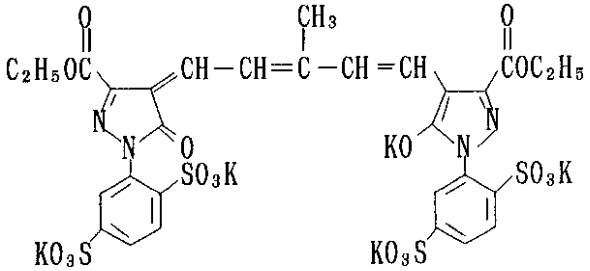
表８

染　料	２４時間後の残存率		備　考
	ｐＨ６．０	ｐＨ１０．０	
Ｃ－１	０．９５	０．７５	比較例
Ｃ－３	０．９４	０．６８	比較例
Ｃ－５	０．９０	０．１９	比較例
Ｃ－６	０．９６	０．８２	比較例
Ｄ－１	０．９９	０．９７	本発明
Ｄ－２	０．９９	０．９８	本発明
Ｄ－３	０．９８	０．９６	本発明
Ｄ－４	０．９９	０．９８	本発明
Ｄ－５	０．９７	０．９５	本発明
Ｄ－９	０．９６	０．９４	本発明
Ｄ－11	０．９９	０．９７	本発明
Ｄ－21	０．９６	０．９４	本発明
Ｄ－25	０．９９	０．９８	本発明
Ｄ－27	０．９９	０．９７	本発明

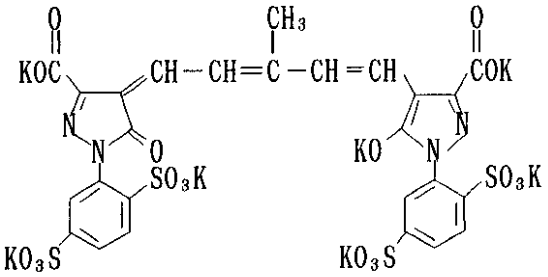
【０１５４】
【化３７】

比較染料

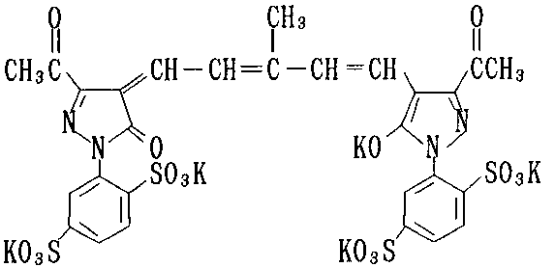
C－1



C－2



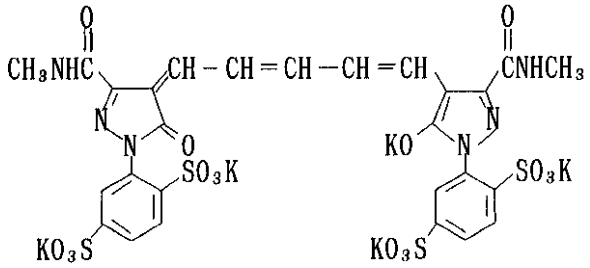
C－3



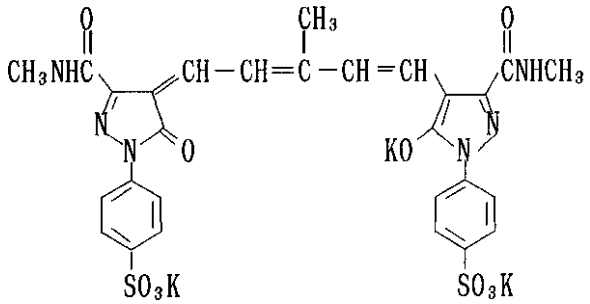
【０１５５】

【化３８】

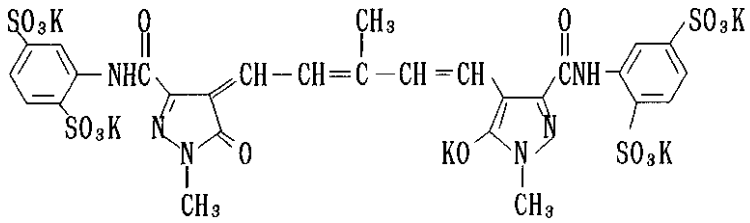
Ｃ－４



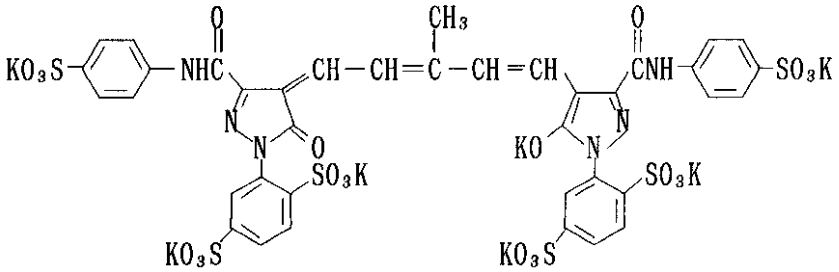
Ｃ－５



Ｃ－６



Ｃ－７



【０１５６】
表８より明らかなように本発明の一般式（Ｉ）の化合物は水溶液中でも高い安定性を有することがわかる。

【０１５７】
実施例１０
（感光材料１０１の作成）
反射支持体上に種々の写真構成層を塗布して、以下に示す層構成の多層カラー感光材料、試料１０１を作成した。塗布液は以下の例のようにして調製した。

【０１５８】
第三層塗布液調製
マゼンタカプラー（ＥｘＭ）４０．０ｇ、紫外線吸収剤（ＵＶ－２）４０．０ｇ、色像安定剤（Ｃｐｄ－２）７．５ｇ、色像安定剤（Ｃｐｄ－５）２５．０ｇ、色像安定剤（Ｃｐｄ－６）２．５ｇ、色像安定剤（Ｃｐｄ－７）２０．０ｇ、色像安定剤（Ｃｐｄ－８）２

．５ｇ、色像安定剤（Ｃｐｄ－１０）５．０ｇを、溶媒（Ｓｏｌｖ－３）３２．５ｇ、溶媒（Ｓｏｌｖ－４）９７．５ｇ、溶媒（Ｓｏｌｖ－６）６５．０ｇおよび酢酸エチル１１０ccに溶解し、この溶液を１０％ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム９０ccを含む７％ゼラチン水溶液１５００ｇに乳化分散させて乳化分散物Ａを調製した。一方、塩臭化銀乳剤Ｂ－１（立方体、平均粒子サイズ０．５５μｍの大サイズ乳剤と０．３９μｍの小サイズ乳剤の１：３混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ０．０８と０．０６、各サイズ乳剤とも臭化銀０．８モル％を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。粒子内部と臭化銀局在相にヘキサクロロイリジウム(Ⅳ)酸カリウムを合わせて０．１mg、およびフェロシアン化カリウムを合わせて１．０mg含有させた。）が調製された。この乳剤は下記に示す緑感性増感色素Ｄ、Ｅ、Ｆを大サイズ乳剤にはそれぞれ銀１モルあたり３．０×１０$^{-4}$モル、４．０×１０$^{-5}$モル、２．０×１０$^{-4}$モル添加し、小サイズ乳剤にはそれぞれ銀１モルあたり３．６×１０$^{-4}$モル、７．０×１０$^{-5}$モル、２．８×１０$^{-4}$モル添加した後、硫黄増感剤と金増感剤を核酸の分解物存在下で添加し、最適に化学増感を行った。前記の乳化分散物Ａとこの塩臭化銀乳剤Ｂ－１とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第三層塗布液を調製した。

【０１５９】

第一層から第七層の他の塗布液も第三層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては１－オキシ－３，５－ジクロロ－ｓ－トリアジン・ナトリウム塩を用いた。

また各層にＣｐｄ－１２とＣｐｄ－１３をそれぞれ全量が２５．０mg／m^{2}と５０．０mg／m^{2}となるように添加した。

各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤は前記塩臭化銀乳剤Ｂ－１と同様の調製方法でサイズを調節し、以下に示す分光増感色素をそれぞれ用いた。

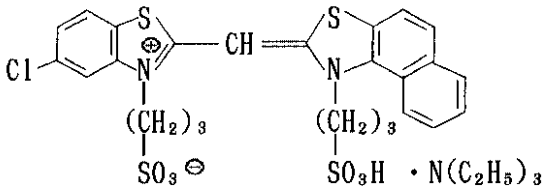
青感性乳剤層

【０１６０】

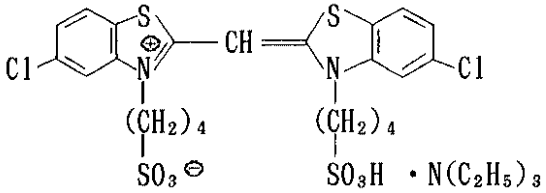
【化３９】

青感性乳剤層用増感色素

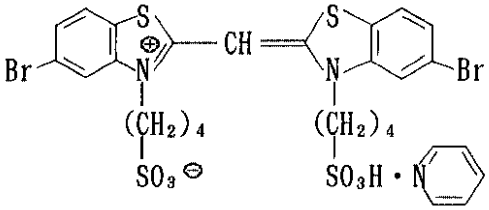
増感色素Ａ



増感色素Ｂ



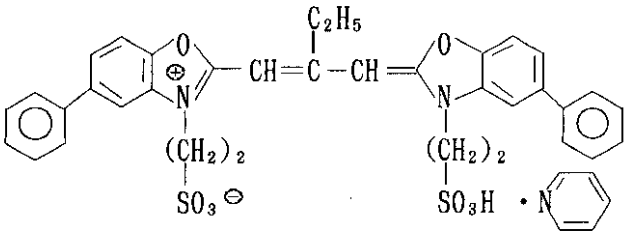
増感色素Ｃ



【０１６１】
（ハロゲン化銀１モルあたり、大サイズ乳剤に対しては各々１．４×１０$^{-4}$モル、また小サイズ乳剤に対しては各々１．７×１０$^{-4}$モル添加した。）
緑感性乳剤層
【０１６２】
【化４０】

緑感性乳剤層用増感色素

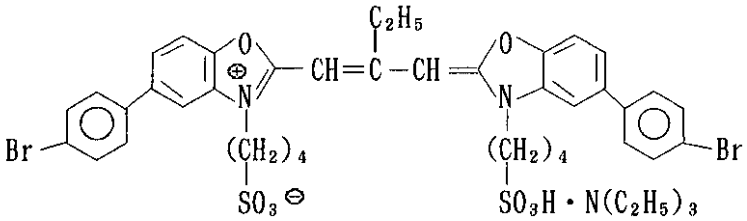
増感色素Ｄ



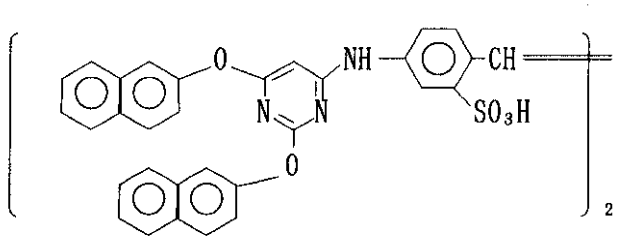
増感色素Ｅ



増感色素Ｆ



【０１６３】
（増感色素Ｄはハロゲン化銀１モルあたり、大サイズ乳剤に対しては３．０×１０$^{-4}$モル、また小サイズ乳剤に対しては３．６×１０$^{-4}$モル添加した。増感色素Ｅはハロゲン化銀１モルあたり、大サイズ乳剤に対しては４．０×１０$^{-5}$モル、また小サイズ乳剤に対しては７．０×１０$^{-5}$モル添加した。増感色素Ｆはハロゲン化銀１モルあたり、大サイズ乳剤に対しては２．０×１０$^{-4}$モル、また小サイズ乳剤に対しては２．８×１０$^{-4}$モル添加した。）
赤感性乳剤層
【０１６４】
（増感色素Ｓ－２３をハロゲン化銀１モルあたり、大サイズ乳剤に対しては４．０×１０$^{-5}$モル、また小サイズ乳剤に対しては５．０×１０$^{-5}$モル添加した。増感色素Ｓ－４５をハロゲン化銀１モルあたり、大サイズ乳剤に対しては５．０×１０$^{-5}$モル、また小サイズ乳剤に対しては６．０×１０$^{-5}$モル添加した。）
さらに下記の化合物を赤感性ハロゲン化銀乳剤にハロゲン化銀１モルあたり２．６×１０$^{-3}$モル添加した。
【０１６５】
【化４１】



【０１６６】
また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、１－（５－メチルウレイドフェニル）－５－メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀１モルあたり８．５×１０$^{-4}$モル、３．０×１０$^{-3}$モル、２．５×１０$^{-4}$モル添加した。
また青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀１モルあたり１×１０$^{-4}$モル、２×１０$^{-4}$モル添加した。
【０１６７】
（層構成）
以下に各層の組成を示す。数字は塗布量（g/m^2）を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。
【０１６８】
反射支持体
（紙支持体上に、酸化アルミニウムで表面処理した二酸化チタンを樹脂に対し１８重量％含有したポリエチレンラミネート層を設け、さらにコロナ放電処理後ゼラチン下塗りを設けた。）
【０１６９】
第一層（青感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤Ａ－１	０．２７

（立方体、平均粒子サイズ０．８８μｍの大サイズ乳剤と０．７０μｍの小サイズ乳剤の５：５混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ０．０８と０．１０、各サイズ乳剤とも臭化銀０．３モル％を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。粒子内部と臭化銀局在相にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウムを合わせて０．１mg、およびフェロシアン化カリウムを合わせて１．０mg含有させた。）

ゼラチン	１．２２
イエローカプラー（ＥｘＹ）	０．７９
色像安定剤（Ｃｐｄ－１）	０．０８
色像安定剤（Ｃｐｄ－２）	０．０４
色像安定剤（Ｃｐｄ－３）	０．０８
色像安定剤（Ｃｐｄ－５）	０．０１
溶媒（Ｓｏｌｖ－１）	０．１３
溶媒（Ｓｏｌｖ－５）	０．１３

【０１７０】
第二層（混色防止層）

ゼラチン	．９０
混色防止剤（Ｃｐｄ－４）	０．０８
溶媒（Ｓｏｌｖ－１）	０．１０
溶媒（Ｓｏｌｖ－２）	０．１５
溶媒（Ｓｏｌｖ－３）	０．２５
溶媒（Ｓｏｌｖ－８）	０．０３

【０１７１】
第三層（緑感性乳剤層）

前記塩臭化銀乳剤Ｂ－１	０．１３
ゼラチン	１．４５
マゼンタカプラー（ＥｘＭ）	０．１６
紫外線吸収剤（ＵＶ－２）	０．１６
色像安定剤（Ｃｐｄ－２）	０．０３
色像安定剤（Ｃｐｄ－５）	０．１０
色像安定剤（Ｃｐｄ－６）	０．０１
色像安定剤（Ｃｐｄ－７）	０．０８
色像安定剤（Ｃｐｄ－８）	０．０１
色像安定剤（Ｃｐｄ－１０）	０．０２
溶媒（Ｓｏｌｖ－３）	０．１３
溶媒（Ｓｏｌｖ－４）	０．３９
溶媒（Ｓｏｌｖ－６）	０．２６

【０１７２】
第四層（混色防止層）

ゼラチン	０．６８
混色防止剤（Ｃｐｄ－４）	０．０６
溶媒（Ｓｏｌｖ－１）	０．０７
溶媒（Ｓｏｌｖ－２）	０．１１
溶媒（Ｓｏｌｖ－３）	０．１８
溶媒（Ｓｏｌｖ－８）	０．０２

【０１７３】
第五層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤Ｃ－１	０．１８

（立方体、平均粒子サイズ０．５０μｍの大サイズ乳剤と０．４１μｍの小サイズ乳剤の１：４混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ０．０９と０．１１、各サイズ乳剤とも臭化銀０．８モル％を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。粒子内部と臭化銀局在相にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウムを合わせて０．３㎎、およびフェロシアン化カリウムを合わせて１．５㎎含有させた。）

ゼラチン	０．８０
シアンカプラー（ＥｘＣ）	０．３３
紫外線吸収剤（ＵＶ－２）	０．１８
色像安定剤（Ｃｐｄ－１）	０．３３
色像安定剤（Ｃｐｄ－２）	０．０３
色像安定剤（Ｃｐｄ－６）	０．０１
色像安定剤（Ｃｐｄ－８）	０．０１
色像安定剤（Ｃｐｄ－９）	０．０２
色像安定剤（Ｃｐｄ－１０）	０．０１
溶媒（Ｓｏｌｖ－１）	０．０１
溶媒（Ｓｏｌｖ－７）	０．２２

【０１７４】
第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	０．４８
紫外線吸収剤（ＵＶ－１）	０．３８
色像安定剤（Ｃｐｄ－５）	０．０１
色像安定剤（Ｃｐｄ－７）	０．０５
溶媒（Ｓｏｌｖ－９）	０．０５

【０１７５】

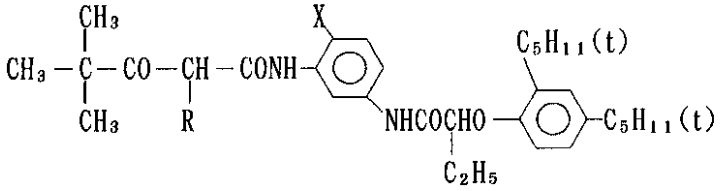
第七層（保護層）

ゼラチン	０．９０
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体（変性度１７％）	０．０５
流動パラフィン	０．０２
色像安定剤（Ｃｐｄ－１１）	０．０１

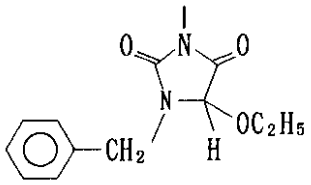
【０１７６】

【化４２】

（ＥｘＹ）イエローカプラー



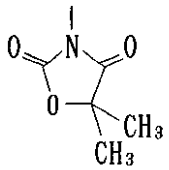
R＝



、　X＝Cl

と

R＝



、　X＝OCH_3

との１：１混合物（モル比）

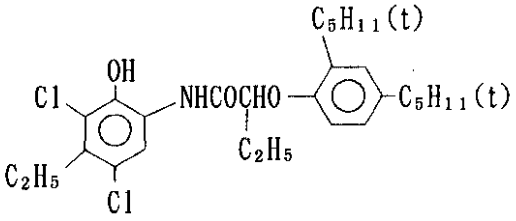
【０１７７】

【化４３】

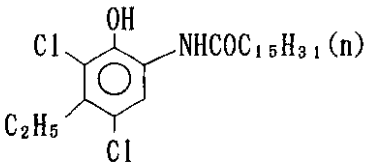
（ＥｘＭ）マゼンタカプラー

Ｍ－１とＭ－１９との１：１の混合物（モル比）

（ＥｘＣ）シアンカプラー



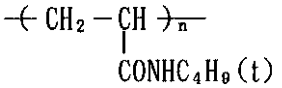
と



との25：75の混合物（モル比）

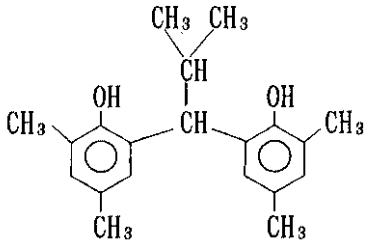
【０１７８】
【化４４】

（Ｃｐｄ－１）色像安定剤

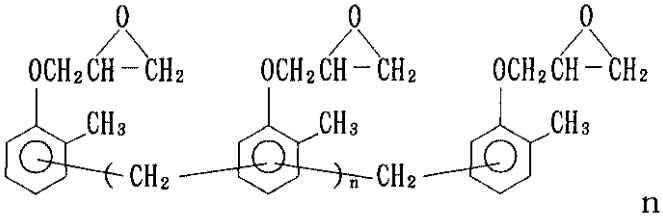


数平均分子量 60,000

（Ｃｐｄ－２）色像安定剤



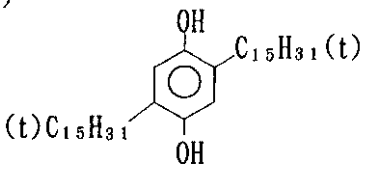
（Ｃｐｄ－３）色像安定剤



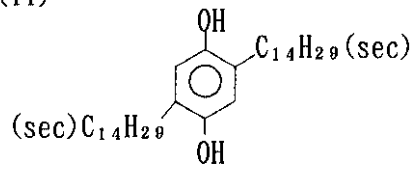
ｎ＝７～８（平均値）

（Ｃｐｄ－４）混色防止剤

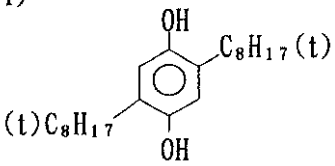
(i)



(ii)



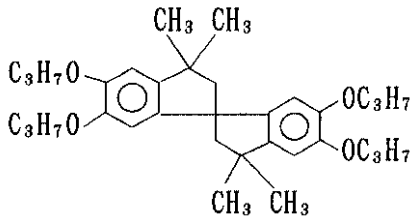
(iii)



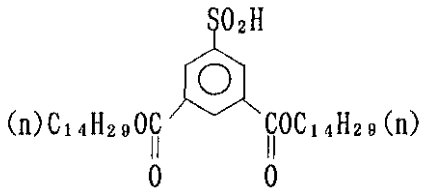
(i),(ii),(iii)の１：１：１の混合物（重量比）

【０１７９】
【化４５】

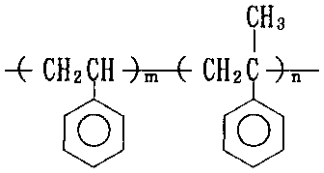
（Ｃｐｄ－５）色像安定剤



（Ｃｐｄ－６）色像安定剤



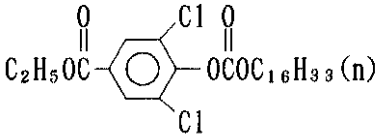
（Ｃｐｄ－７）色像安定剤



m/n=10/90

数平均分子量 600

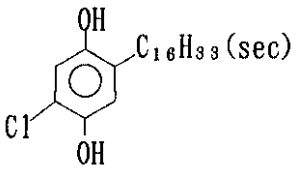
（Ｃｐｄ－８）色像安定剤



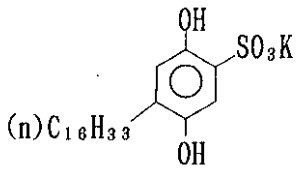
【０１８０】

【化４６】

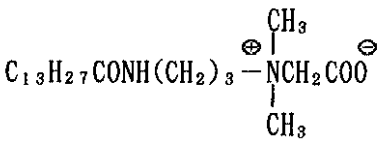
（Ｃｐｄ－９）色像安定剤



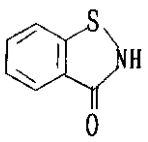
（Ｃｐｄ－10）色像安定剤



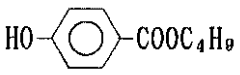
（Ｃｐｄ－11）色像安定剤



（Ｃｐｄ－12）色像安定剤



（Ｃｐｄ－13）防腐剤

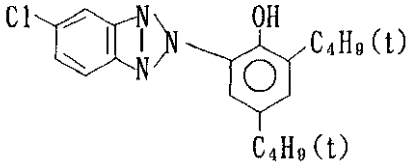


【０１８１】

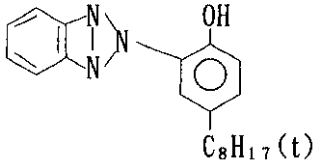
【化４７】

（ＵＶ－１）紫外線吸収剤

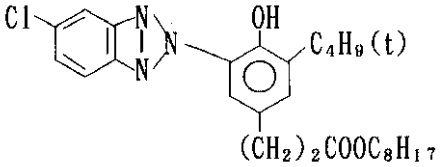
(1)



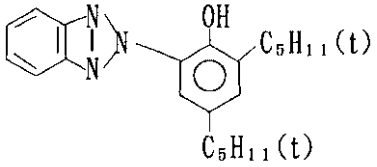
(2)



(3)



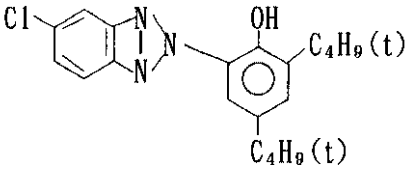
(4)



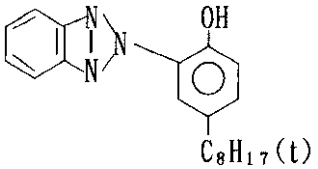
(1), (2), (3), (4) の１：３：１：３の混合物（重量比）

（ＵＶ－２）紫外線吸収剤

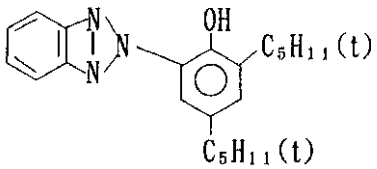
(1)



(2)



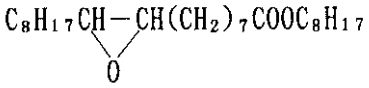
(3)



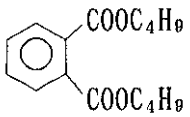
(1), (2), (3) の２：３：４の混合物（重量比）

【０１８２】
【化４８】

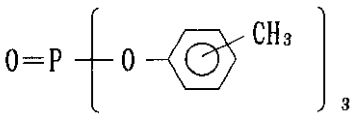
（Ｓｏｌｖ-１）溶媒



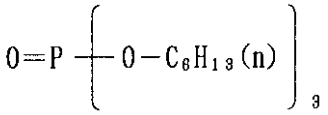
（Ｓｏｌｖ-２）溶媒



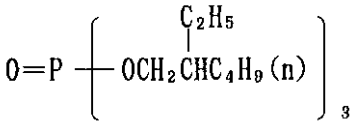
（Ｓｏｌｖ-３）溶媒



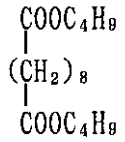
（Ｓｏｌｖ-４）溶媒



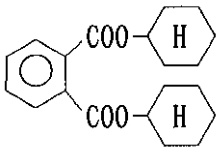
（Ｓｏｌｖ-５）溶媒



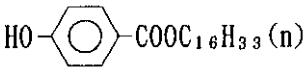
（Ｓｏｌｖ-６）溶媒



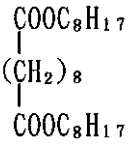
（Ｓｏｌｖ-７）溶媒



（Ｓｏｌｖ-８）溶媒



（Ｓｏｌｖ-９）溶媒



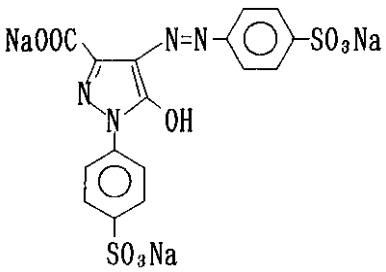
【０１８３】

青および緑の光に対するイラジエーション防止染料として、以下の水溶性染料ａ、ｂを使用し第六層に添加した。これらの水溶性染料は添加層のみにとどまらず、塗布時全ての層にほぼ均一に拡散している。

【０１８４】

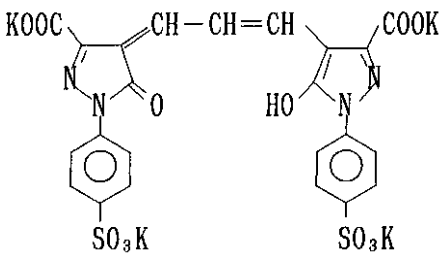
【化４９】

水溶性染料ａ



(10mg/m²)

水溶性染料ｂ



(5mg/m²)

【０１８５】

以上のように作成した試料１０１に対して、第二層、第四層に表９、表１０に示すような

水溶性染料を各５０mg/m^{2}添加すること以外は同様な、試料１０２～１３６を作成した。（ここで添加した染料も、添加層のみにとどまらず、塗布時全ての層にほぼ均一に拡散している。）

【０１８６】

【表９】

表９

試料 No.	添加した水溶性染料	反射ｽﾍﾟｸﾄﾙの吸収極大	安定性 R(50℃80%)/R(冷蔵)	残色	備考
１０１	なし	――	――	０．０９８	比較例
１０２	Ｃ－１	６９３ nm	０．８０	０．１０２	比較例
１０３	Ｃ－２	６７８ nm	０．８５	０．１１３	比較例
１０４	Ｃ－３	７００ nm	０．７２	０．１０１	比較例
１０５	Ｃ－４	６６１ nm	０．９７	０．１０１	比較例
１０６	Ｃ－５	６８３ nm	０．７４	０．１２１	比較例
１０７	Ｃ－６	６８２ nm	０．８３	０．１０７	比較例
１０８	Ｃ－７	６８７ nm	０．９７	０．１１１	比較例
１０９	Ｄ－１	６８５ nm	０．９７	０．０９９	本発明
１１０	Ｄ－２	６８４ nm	０．９７	０．０９８	本発明
１１１	Ｄ－３	６８７ nm	０．９６	０．１０２	本発明
１１２	Ｄ－４	６８０ nm	０．９８	０．１０１	本発明
１１３	Ｄ－５	６８８ nm	０．９５	０．０９９	本発明
１１４	Ｄ－６	６８５ nm	０．９８	０．１０３	本発明
１１５	Ｄ－７	６８７ nm	０．９５	０．１０２	本発明
１１６	Ｄ－８	６８２ nm	０．９６	０．１０４	本発明
１１７	Ｄ－９	６９３ nm	０．９６	０．１０３	本発明
１１８	Ｄ－１０	６９０ nm	０．９９	０．１００	本発明

【０１８７】

【表１０】

表１０

試　料 No.	添加した 水溶性染料	反射ｽﾍﾟｸﾄﾙ の吸収極大	安定性 R(50℃80%)/R(冷蔵)	残　色	備　考
１１９	Ｄ－11	６８３　nm	０．９７	０．０９９	本発明
１２０	Ｄ－12	６８５　nm	０．９６	０．１０２	本発明
１２１	Ｄ－13	６９０　nm	０．９５	０．１０２	本発明
１２２	Ｄ－14	６８５　nm	０．９６	０．１０３	本発明
１２３	Ｄ－15	６８８　nm	０．９７	０．１００	本発明
１２４	Ｄ－16	６８２　nm	０．９５	０．１０３	本発明
１２５	Ｄ－17	６８２　nm	０．９５	０．１０５	本発明
１２６	Ｄ－18	６８４　nm	０．９９	０．０９９	本発明
１２７	Ｄ－19	６８５　nm	０．９８	０．１００	本発明
１２８	Ｄ－20	６８７　nm	０．９８	０．０９９	本発明
１２９	Ｄ－21	６９５　nm	０．９６	０．１０２	本発明
１３０	Ｄ－22	６９６　nm	０．９５	０．１０１	本発明
１３１	Ｄ－23	６８９　nm	０．９６	０．１０３	本発明
１３２	Ｄ－24	７０２　nm	０．９５	０．０９９	本発明
１３３	Ｄ－25	６８４　nm	０．９９	０．１０２	本発明
１３４	Ｄ－26	６８３　nm	０．９８	０．１０４	本発明
１３５	Ｄ－27	６８１　nm	０．９８	０．１００	本発明
１３６	Ｄ－28	６８０　nm	１．００	０．０９９	本発明

【０１８８】

作成した各試料について、硬膜反応が終了した後に以下の評価を行った。

ａ）染料の感光材料膜中での安定性評価

試料１０２～１３６を冷蔵および５０℃８０％Ｒ.Ｈ.の条件で３日間保存後、感光材料の反射スペクトル測定を行い、染料の吸収極大における反射濃度（Ｒ）を測定した。Ｒ（５０℃８０％）／Ｒ（冷蔵）を求め染料の残存率を算出した。この値が１に近いほど染料は安定であることになる。

【０１８９】

ｂ）染料の残色評価

まず、試料１０１～１３６それぞれについて、別々のカラー現像液を用いて白色露光による被らせサンプル２５％、未露光サンプル７５％の割合で以下の補充量で連続処理を行った。

【０１９０】

処理工程	温　度	時間	補充量*	タンク容量
カラー現像	38.5℃	45秒	73ml	8ﾘｯﾄﾙ
漂白定着	30～35℃	45秒	60ml	8ﾘｯﾄﾙ
リンス①	30～35℃	20秒	－	4ﾘｯﾄﾙ
リンス②	30～35℃	20秒	－	4ﾘｯﾄﾙ
リンス③	30～35℃	20秒	121ml	4ﾘｯﾄﾙ
乾　燥	70～80℃	60秒		

＊補充量は感光材料１m^2あたり

（リンスは③→①への３タンク向流方式とした）

【０１９１】

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	700ml	700ml
トリイソプロピレン（β）スルホン酸ナトリウム	0.1g	0.1g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g	3.0g
１，２－ジヒドロキシベンゼン－４，６－ジスルホン酸２ナトリウム塩	0.5g	0.5g
トリエタノールアミン	12.0g	12.0g
塩化カリウム	6.5g	
臭化カリウム	0.03g	
炭酸カリウム	27.0g	27.0g
蛍光増白剤（ＷＨＩＴＥＸ４、住友化学製）	1.0g	3.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
Ｎ，Ｎ－ビス（スルホナトエチル）ヒドロキシルアミン２ナトリウム塩	10.0g	13.0g
Ｎ－エチル－Ｎ－（β－メタンスルホンアミドエチル）－３－メチル－１，４－フェニレンジアミン硫酸塩	5.0g	11.5g
水を加えて	1000ml	1000ml
ｐＨ（２５℃）	10.0	11.0

【０１９２】

漂白定着液（タンク液と補充液は同じ）

水	６００ml
チオ硫酸アンモニウム（７００ｇ／ﾘｯﾄﾙ)	１００ml
亜硫酸アンモニウム	４０ｇ
エチレンジアミン四酢酸・鉄(III)アンモニウム	５５ｇ
エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム	５ｇ
臭化アンモニウム	４０ｇ
硝酸（６７％）	３０ｇ
水を加えて	１０００ml
ｐＨ（２５℃）（酢酸およびアンモニア水にて）	５．８

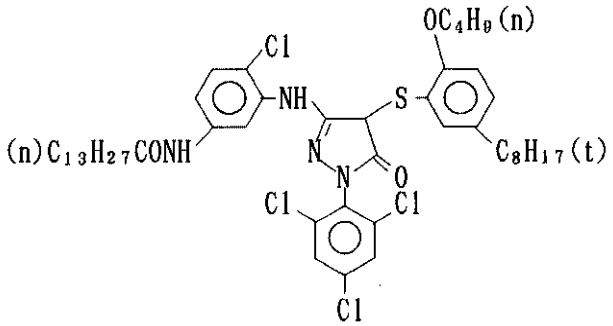
【０１９３】
リンス水（タンク液と補充液は同じ）
イオン交換水（カルシウム、マグネシウムは各々３ｐｐｍ以下）
【０１９４】
感光計（富士写真フイルム株式会社製、ＦＷＨ型、光源の色温度３２００Ｋ）を使用し、色分解フィルターと階調ウェッジを介して各試料を露光した後、同じ番号の試料を連続処理した処理液でそれぞれ現像処理した。
【０１９５】
得られたサンプルの未露光部のシアン濃度（Ｄc）を測定した。試料１０１におけるシアン濃度（D^0c)との濃度差は、用いた水溶性染料の残色である。この濃度差が小さいほど残色が小さいことを意味する。得られた結果を表９、表１０に同時に示す。
【０１９６】
表９、表１０から明らかなように、本発明の一般式(Ｉ)の化合物を使用した試料は、反射スペクトル上６８０ｎｍ以上に吸収極大を有し、しかも高温、高湿度の条件に置かれても濃度の低下が少ない。さらに処理後の残色も染料無しの試料に近い低レベルに抑えられていることがわかる。
【０１９７】
実施例１１
実施例１０で作成した試料１０３、１０５、１１０に対して、第三層のマゼンタカプラーをＥｘＭからそれぞれ表１０に示すカプラーに等モル置き換えした以外は同様にして試料２０３、２０５、２１０、３０３、３０５、３１０、４０３、４０５、４１０、５０３、５０５、５１０を作成した。
【０１９８】
【表１１】

表１１

感光材料 No.	イラジェーション防止染料	マゼンタカプラー	マゼンタ濃度変化 △D（Rum-Fr）
１０３	Ｃ－２	ＥｘＭ	－０．１６
１０５	Ｃ－４	ＥｘＭ	－０．１３
１１０	Ｄ－２	ＥｘＭ	－０．０４
２０３	Ｃ－２	Ｍ－７	－０．１８
２０５	Ｃ－４	Ｍ－７	－０．１４
２１０	Ｄ－２	Ｍ－７	－０．０３
３０３	Ｃ－２	Ｍ－19	－０．１８
３０５	Ｃ－４	Ｍ－19	－０．１５
３１０	Ｄ－２	Ｍ－19	－０．０５
４０３	Ｃ－２	Ｍ－28	－０．１７
４０５	Ｃ－４	Ｍ－28	－０．１６
４１０	Ｄ－２	Ｍ－28	－０．０６
５０３	Ｃ－２	Ａ	－０．１７
５０５	Ｃ－４	Ａ	－０．１５
５１０	Ｄ－２	Ａ	－０．１０

【０１９９】
【化５０】

比較マゼンタカプラーＡ



【０２００】
それぞれのサンプルについて、別々のカラー現像液を用いて白色露光による被らせサンプル25%、未露光サンプル75%の割合で、実施例１０と同じ条件で連続処理を行った。
【０２０１】
連続処理の前後において、それぞれの連続処理に用いたサンプルと同じサンプルNo．のサ

ンプルを用いて以下のセンシトメトリーを行った。感光計（富士写真フイルム株式会社製、ＦＷＨ型、光源の色温度3200Ｋ）を使用し、色分解フィルターと階調ウェッジを介して感光材料を露光したのち現像処理を行った。
この連続処理する前の現像液(Fr)を用いて処理したときのそれぞれのサンプルのマゼンタ濃度２．０を与える露光量において、それぞれのサンプルに用いて連続処理した後の現像液(Run)を用いて現像処理を行ったときのマゼンタ濃度Ｄ(Ｍ)を求めた。この濃度変化（ΔＤ(Run-Fr)＝Ｄ(Ｍ)－2.0）を求めた。この値が負で大きいほど連続処理による写真性変化が大きいことを意味する。得られた結果を表１１に示す。

【０２０２】

表１１から明らかなように、本発明の一般式（Ｉ）の化合物を使用した感光材料は、連続処理後のマゼンタ濃度の低下が小さい。さらに本発明の一般式（III）のマゼンタカプラーと組み合わせることによって、この濃度低下をいっそう小さくすることができる。

【０２０３】

【発明の効果】

写真材料中で６８０～７２０ｎｍに吸収極大を有し、写真材料に含有させた場合にも安定に存在し、写真化学的に不活性であるとともに、写真処理過程において容易に脱色されるピラゾロン－オキソノール化合物を含有する写真感光材料を提供できる。

フロントページの続き

審査官　吉住　和之

(56)参考文献　特開平０１－１２６６４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
CA(STN)
REGISTRY(STN)