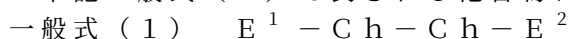


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される化合物により化学増感されたハロゲン化銀乳剤。



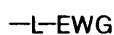
〔式（１）において、Chは硫黄原子、セレン原子もしくはテルル原子を表す。E¹ および E² は下記一般式（２）～（５）で表される基より選ばれ、それぞれ同じでも異なってもよいが、E¹ および E² が同時に式（２）で表される基から選ばれることはない。

【化 1】

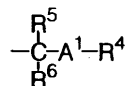
一般式（２）



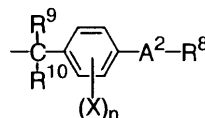
一般式（３）



一般式（４）



一般式（５）



10

式（２）において、Zは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、OR¹ もしくはNR²R³を表し、R¹～R³は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表す。式（３）において、Lは２価の連結基を表し、EWGは電子求引性基を表す。式（４）において、A¹は酸素原子、硫黄原子もしくはNR⁷を表し、R⁴～R⁷は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表す。式（５）において、A²は酸素原子、硫黄原子もしくはNR¹¹を表し、R⁸は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基もしくはアシル基を表し、R⁹～R¹¹は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表す。Xは置換基を表し、nは０～４の整数を表す。nが２以上である場合はXが同じでも異なっても良い。]

20

【請求項 2】

上記一般式（１）において、E¹ と E² がそれぞれ一般式（３）～（５）で表される基より選ばれる請求項 1 に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項 3】

上記一般式（１）において、E¹ と E² が同じ基である請求項 2 に記載のハロゲン化銀乳剤。

30

【請求項 4】

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が、上記一般式（１）で表される化合物を少なくとも一種用いて化学増感されたハロゲン化銀乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。特にジカルコゲニド化合物により達成された、高感度でカブリが低く、且つ、保存した後の写真性能の変動が少なくカブリの発生が少ないハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

ハロゲン化銀写真感光材料に使用するハロゲン化乳剤は、通常、所望の感度、階調等を得るために各種の化学物質を用いて化学増感を施す。その代表的な方法としては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感、金などの貴金属増感及びこれらの組み合わせによる各種増感方法が知られている。近年、ハロゲン化銀写真感光材料における高感度、優れた粒状性や高い鮮鋭度、さらには、現像進行などを速めた迅速処理などへの所望は強く、上記の増感方法の種々の改善がなされてきた。

【0003】

50

上記の増感方法のうち、セレン増感剤は当業界で用いられている硫黄増感よりは大きな増感効果を示すことがあるが、カブリの発生が大きく、また軟調化しやすく、保存時の感度変化が大きいという傾向が多々ある。これまでに開示された特許の多くは、こういった欠点を改良するものであるが、未だ不十分な結果に止まっており、特にカブリの発生をより抑える基本的な改善が熱望されてきた。また、特に硫黄増感、セレン増感、テルル増感に金増感を併用するとそれぞれ著しい感度増加が得られるが、同時にカブリも上昇する。特に、金－硫黄増感に比べ、金－セレン増感、金－テルル増感は感度増加が大きいものの、カブリの上昇が大きく、また軟調化しやすく、保存時の感度変化が大きいという傾向が多々ある。そのため、感度増加が大きく、カブリの発生が少なく、硬調で保存時の感度変動の小さい化学増感方法の開発がなお強く望まれてきた。

10

【0004】

こうした中で、ある特定構造を有するジセレニド化合物やジテルリド化合物が化学増感剤として作用することが知られている。具体的な化合物例が開示されている例としては、例えば特許文献1、特許文献2、特許文献3などがある。しかしながら、上述の特許文献に記載されている化合物でもまだ感度・カブリレベルは充分とは言えず、更にカブリを低く抑え、かつ高感度化を達成できる化合物が望まれていた。

【0005】

また、一般にセレン化合物、テルル化合物は対応する硫黄化合物に比べて安定性の低い化合物が多いことが知られている。化学増感剤として用いられるセレン化合物やテルル化合物も安定性の低い化合物が少なくなく、溶液で保存していると徐々に分解が起こってしまい、セレン化合物またはテルル化合物の溶液を調液した直後に乳剤製造した場合と調液後しばらく時間が経過した後に乳剤製造した場合とでは、感度、カブリ、階調等が大きく異なる傾向がある。従って、カブリを低く抑えて高感度を実現する化学増感剤において、さらに安定性が高いことが望まれていた。

20

【0006】

このような背景のもとで、感度増加が大きくてカブリの発生が少なく、硬調で保存安定性や製造適性にも優れたカルコゲン増感剤の開発がなお強く望まれていた。

【特許文献1】特開平5-303157号

【特許文献2】特開平6-75328号

【特許文献3】特開平7-92599号

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、高感度、硬調で、かつ保存時のカブリ変動が小さいハロゲン化銀乳剤の製造方法及びこれを用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料並びに画像形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的は下記的手段によって達成された。

[1] 下記一般式(1)で表される化合物により化学増感されたハロゲン化銀乳剤。

40

一般式(1) $E^1 - Ch - Ch - E^2$

[式(1)において、Chは硫黄原子、セレン原子もしくはテルル原子を表す。E¹ および E² は下記一般式(2)～(5)で表される基より選ばれ、それぞれ同じでも異なってもよいが、E¹ および E² が同時に式(2)で表される基から選ばれることはない。

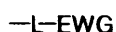
【0009】

【化 1】

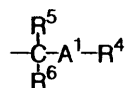
一般式 (2)



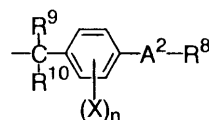
一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)



式 (2) において、Z は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、OR¹ もしくは NR²R³ を表し、R¹ ~ R³ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表す。式 (3) において、L は 2 価の連結基を表し、EWG は電子求引性基を表す。式 (4) において、A¹ は酸素原子、硫黄原子もしくは NR⁷ を表し、R⁴ ~ R⁷ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表す。式 (5) において、A² は酸素原子、硫黄原子もしくは NR¹¹ を表し、R⁸ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基もしくはアシル基を表し、R⁹ ~ R¹¹ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表す。X は置換基を表し、n は 0 ~ 4 の整数を表す。n が 2 以上である場合は X が同じでも異なっても良い。]

10

[2] 上記一般式 (1) において、E¹ と E² がそれぞれ一般式 (3) ~ (5) で表される基より選ばれる [1] に記載のハロゲン化銀乳剤。

[3] 上記一般式 (1) において、E¹ と E² が同じ基である [2] に記載のハロゲン化銀乳剤。

20

[4] 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が、上記一般式 (1) で表される化合物を少なくとも一種用いて化学増感されたハロゲン化銀乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

[5] 上記一般式 (1) で表される化合物を用いて行うハロゲン化銀乳剤の化学増感方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば感度が高く、カブリが少なく、保存安定性の良いハロゲン化銀乳剤を提供することができ、またそれを用いて保存時のカブリ増加が少なく高感度の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。

30

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するものであり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層を一般式 (1) で表される化合物で化学増感することにより高感度かつ低カブリで、保存時のカブリ増加が少ないものが得られる。また、セレン増感を施した乳剤を有するハロゲン化銀写真感光材料は階調が軟調となる傾向にあるが、本発明の化合物を用いた場合は、階調が硬調になるという予期し得ない効果も有している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明に用いられる一般式 (1) で表される化合物について詳細に説明する。

40

【0012】

式 (1) において Ch は硫黄原子、セレン原子もしくはテルル原子を表すが、本発明においてはセレン原子もしくはテルル原子が好ましく、セレン原子である場合がより好ましい。

【0013】

式 (1) において、E¹ および E² は式 (2) ~ 式 (5) で表される基より選ばれる。ただし、E¹ および E² が同時に式 (2) で表される基より選ばれることはない。本発明において E¹ および E² は、好ましくはそれぞれ式 (3) ~ (5) で表される基より選ばれることが好ましく、より好ましくは E¹ と E² 共に式 (3) ~ (5) で表される基より選ばれ、かつ E¹ と E² 共に同じ基の場合、即ち Ch—Ch 結合に対して対称な分子構造

50

の場合である。更には E^1 と E^2 共に式 (4) または式 (5) で表される基より選ばれ、かつ E^1 と E^2 共に同じ基の場合が好ましく、最も好ましくは E^1 と E^2 共に式 (5) で表される基より選ばれ、かつ E^1 と E^2 共に同じ基の場合である。

【0014】

式 (2) において、Z は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、 OR^1 もしくは NR^2R^3 を表し、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表す。

Z、 $R^1 \sim R^3$ で表されるアルキル基とは直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。好ましくは炭素数 1～30 の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*t*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ヘキサデシル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、ソディウムスルホエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、ブトキシプロピル基、エトキシエトキシエチル基、*n*-ヘキシルオキシプロピル基等）、炭素数 3～18 の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、シクロドデシル基等）を表す。

【0015】

また、炭素数 5～30 の置換もしくは無置換のビスクロアルキル基、（つまり炭素数 5～30 のビスクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基であり、例えば、ビスクロ [1, 2, 2] ヘプタン-2-イル、ビスクロ [2, 2, 2] オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含する。

Z、 $R^1 \sim R^3$ で表されるアルケニル基とは、炭素数 2～16 のアルケニル基（例えば、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等）を表す。

Z、 $R^1 \sim R^3$ で表されるアルキニル基とは炭素数 2～10 のアルキニル基（例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基等）を表す。

【0016】

Z、 $R^1 \sim R^3$ で表されるアリール基とは、好ましくは炭素数 6～30 の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、*p*-トリル、ナフチル、*m*-クロロフェニル、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニルである。

Z、 $R^1 \sim R^3$ で表されるヘテロ環基とは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子のうち少なくとも一つを含む 5～7 員環の、置換もしくは無置換の、飽和もしくは不飽和のヘテロ環である。これらは単環であっても良いし、更に他のアリール環もしくはヘテロ環と共に縮合環を形成しても良い。ヘテロ環基として好ましくは 5～6 員のものであり、例えばピロリル基、ピロリジニル基、ピリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、インダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、フリル基、ピラニル基、クロメニル基、チエニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、モルホリノ基、モルホリニル基などが挙げられる。

【0017】

Z、 $R^1 \sim R^3$ は置換基を有していてもよく、置換基の例としては例えばハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、*N*-ヒドロキシカルバモイル基、*N*-アシルカルバモイル基、*N*-スルホニルカルバモイル基、*N*-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、*N*-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基（及びその塩を含む）、

10

20

30

40

50

【0018】

オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、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、スルホニルオキシ基、シリルオキシ基、ニトロ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、N-ヒドロキシウレイド基、イミド基、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、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-（アルキルまたはアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ヒドロキシアミノ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）ジチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基（及びその塩を含む）、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基（及びその塩を含む）、シリル基などが挙げられる。なおここで塩とはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンやアンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンとの塩を意味する。これらの置換基はさらに置換基を有しても良い。

10

20

【0019】

本発明において、式（2）で表される基のうち、Zはアルキル基、アリール基、 OR^1 もしくは NR^2R^3 である場合が好ましく、アルキル基もしくはアリール基である場合がより好ましい。

【0020】

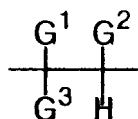
式（3）において、Lで表される2価の連結基は、炭素数2～20の、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基を表し、特に炭素数2～10の、直鎖、分岐または環状のアルキレン基（例えばエチレン、プロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン）、アルケニレン基（例えばビニレン）、アルキニレン基（例えばプロピニレン）を表す。好ましいLとしては一般式（L1）、一般式（L2）に示すものが挙げられる。

30

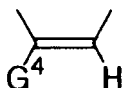
【0021】

【化2】

一般式（L1）



一般式（L2）



【0022】

式（L1）、式（L2）において、 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 は水素原子または置換基を表す。置換基の例としては先に式（2）において $R^1 \sim R^3$ が有していても良い置換基と同じものが挙げられるが、好ましくは炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18のアリール基もしくは炭素数1～10のヘテロ環基である。 G^1 、 G^2 、 G^3 は連結して環を形成しても良く、また、 G^1 、 G^2 、 G^3 はEWGと結合して環を形成しても良い。 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 として好ましくは水素原子、アルキル基もしくはアリール基であり、水素原子もしくはアルキル基がより好ましい。

40

【0023】

式（3）において、EWGは電子求引性基を表す。ここでいう電子求引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である置換基であり、好ましくは σ_p 値が0.2以上であり、上限としては1.0以下の置換基を表す。 σ_p 値が0.2以上の電子求引性基の具体例としてはアシル基、ホルミル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、カルバモイル基、

50

アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアルキルホスフィニル基、ジアリールホスフィニル基、ホスホリル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、イミノ基、窒素原子で置換したイミノ基、カルボキシ基（またはその塩）、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基、アシルアミノ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基、 σ_p 値が0.2以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、セレノシアネート基などが挙げられる。 10

【0024】

本発明において、EWGは好ましくはアシル基、ホルミル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアルキルホスフィニル基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、窒素原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基、 σ_p 値が0.2以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、またはハロゲン原子であり、より好ましくはアシル基、ホルミル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルボキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、更に好ましくはアシル基、ホルミル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルボキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基である。 20

【0025】

本発明において、式(3)で表される基のうち、好ましいものはLが式(L1)または式(L2)で表され、EWGがアシル基、ホルミル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルボキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基である場合であり、より好ましくはLが式(L1)または式(L2)で表され、EWGがアシル基、ホルミル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルボキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基である場合であり、更に好ましくはLが式(L1)で表され、EWGがアシル基、ホルミル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルボキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基である場合である。 30

【0026】

式(4)において $R^4 \sim R^7$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表すが、ここで言うアルキル基とは式(2)における $R^1 \sim R^3$ が表すアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。同様に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基についてもそれぞれ $R^1 \sim R^3$ が表すアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基と同義であり、好ましい範囲も同様である。 R^5 または R^6 は、 R^4 と結合して環を形成しても良い。また、 R^4 と R^7 が結合して環を形成しても良い。 40

【0027】

本発明において、 R^4 はアルキル基もしくはアリール基が好ましい。 R^5 および R^6 は水素原子、アルキル基もしくはアリール基が好ましく、水素原子もしくはアルキル基がより好ましく、一方が水素原子で他方が水素原子もしくはアルキル基である場合が最も好ましい。 R^7 は水素原子、アルキル基もしくはアリール基が好ましく、水素原子もしくはアルキル基がより好ましく、アルキル基が最も好ましい。 50

【0028】

式(4)において A^1 は酸素原子、硫黄原子もしくは NR^7 を表すが、本発明においては酸素原子もしくは硫黄原子である場合が好ましく、酸素原子である場合が最も好ましい。

【0029】

本発明において式(4)で表される基のうち、好ましいものは A^1 が酸素原子、硫黄原子もしくは NR^7 を表し、 R^4 がアルキル基もしくはアリール基を表し、 R^5 および R^6 が水素原子、アルキル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表し、 R^7 が水素原子、アルキル基もしくはアリール基を表す場合である。より好ましくは A^1 が酸素原子もしくは硫黄原子を表し、 R^4 がアルキル基もしくはアリール基を表し、 R^5 および R^6 が水素原子、アルキル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表す場合である。更に好ましくは A^1 が酸素原子を表し、 R^4 がアルキル基もしくはアリール基を表し、 R^5 および R^6 が水素原子もしくはアルキル基を表す場合である。

10

【0030】

式(5)において $R^8 \sim R^{11}$ で表されるアルキル基とは式(2)における $R^1 \sim R^3$ が表すアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。同様に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基についてもそれぞれ $R^1 \sim R^3$ が表すアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基と同義であり、好ましい範囲も同様である。 R^8 で表されるアシル基はアセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、ピバロイル基、カプロイル基、 n -ノノイル基などが挙げられる。

20

【0031】

式(5)において X は置換基を表すがその例としては先に式(2)において $R^1 \sim R^3$ が有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

【0032】

本発明において、 X として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、 N -アシルカルバモイル基、 N -スルホニルカルバモイル基、 N -カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、 N -スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基（及びその塩を含む）、シアノ基、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、ニトロ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基（及びその塩を含む）、スルファモイル基などであり、

30

【0033】

より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基（及びその塩を含む）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホ基（及びその塩を含む）などであり、更に好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基（及びその塩を含む）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホ基（及びその塩を含む）などである。

40

【0034】

式(5)において、 n は0～4の整数を表す。本発明において n は0～2を表す場合が好ましく、0または1である場合がより好ましい。

【0035】

式(5)において A^2 は酸素原子、硫黄原子もしくは NR^{11} を表すが、本発明においては酸素原子もしくは硫黄原子を表す場合が好ましく、酸素原子である場合がより好まし

50

い。

【0036】

本発明において、式(5)で表される基のうち、好ましいものは A^2 が酸素原子もしくは硫黄原子を表し、 R^8 が水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基を表し、 R^9 および R^{10} が水素原子、アルキル基、アリール基を表し、 n が0~2を表し、 X がハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基（及びその塩を含む）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホ基（及びその塩を含む）を表す場合である。より好ましくは A^2 が酸素原子もしくは硫黄原子を表し、 R^8 がアルキル基、アリール基、アシル基を表し、 R^9 および R^{10} が水素原子、アルキル基、アリール基を表し、 n が0~1を表し、 X がハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基（及びその塩を含む）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホ基（及びその塩を含む）を表す場合である。更に好ましくは A^2 が酸素原子を表し、 R^8 がアルキル基、アリール基、アシル基を表し、 R^9 および R^{10} が水素原子、アルキル基、アリール基を表し、 n が0を表す場合である。

10

【0037】

式(1)で表される化合物のうち、本発明において好ましい化合物は、 Ch がセレン原子もしくはテルル原子であり、 E^1 および E^2 がそれぞれ式(3)~(5)で表される基より選ばれる場合である。より好ましくは Ch がセレン原子もしくはテルル原子であり、 E^1 と E^2 共に式(3)~(5)で表される基より選ばれ、かつ E^1 と E^2 共に同じ基の場合である。更に好ましくは Ch がセレン原子であり、 E^1 と E^2 共に式(4)または式(5)で表される基より選ばれ、かつ E^1 と E^2 共に同じ基の場合である。最も好ましくは Ch がセレン原子であり、 E^1 と E^2 共に式(5)で表される基より選ばれ、かつ E^1 と E^2 共に同じ基の場合である。

20

【0038】

また、本発明の一般式(1)で表される化合物は、金増感剤と併用して用いた場合、特に低カブリなまま高感度化を達成できる特徴がある。更にこの時、階調が硬調になるという予期せぬ効果も有している。

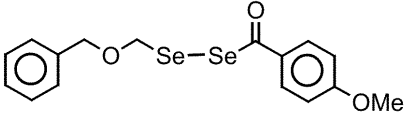
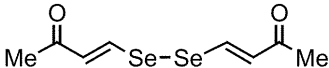
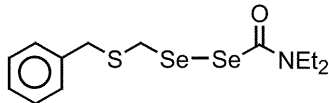
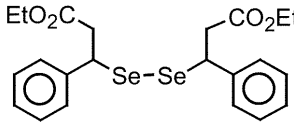
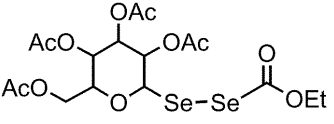
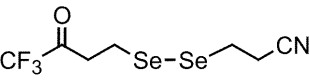
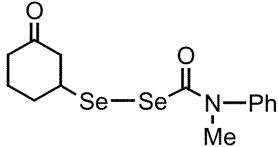
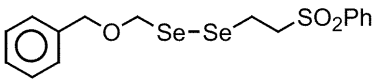
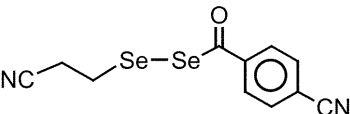
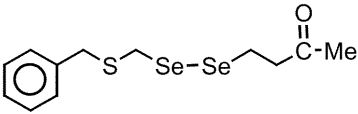
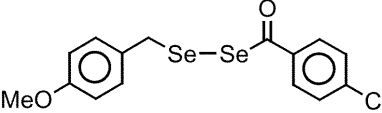
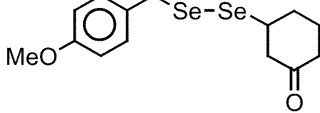
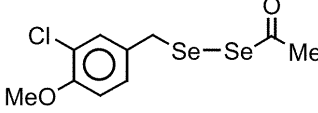
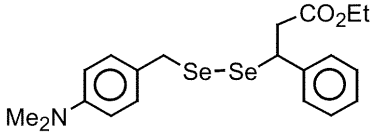
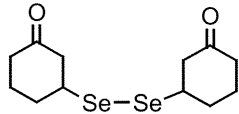
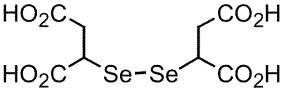
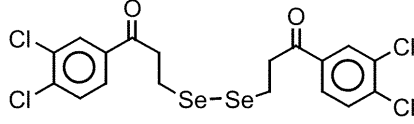
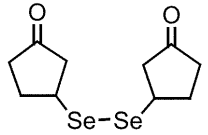
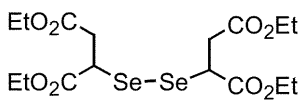
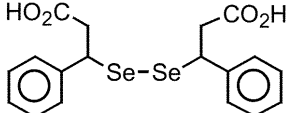
30

【0039】

次に一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示す。但し本発明はこれらに限定されるものではない。また、立体異性体が複数存在しうる化合物については、その立体構造を限定するものではない。

【0040】

【化 3】

1		11	
2		12	
3		13	
4		14	
5		15	
6		16	
7		17	
8		18	
9		19	
10		20	

【 0 0 4 1 】

【化 4】

21		31	
22		32	
23		33	
24		34	
25		35	
26		36	
27		37	
28		38	
29		39	
30		40	

10

20

30

40

【 0 0 4 2 】

【化 5】

41		51	
42		52	
43		53	
44		54	
45		55	
46		56	
47		57	
48		58	
49			
50			

10

20

30

40

【 0 0 4 3 】

本発明の一般式（１）で表される化合物は、公知の種々の方法により合成することができる。個々の化合物によってその合成法は最適なものが選ばれるため、一般的となりうる合成法を挙げることはできないが、その中でも有用な合成ルートを説明する。

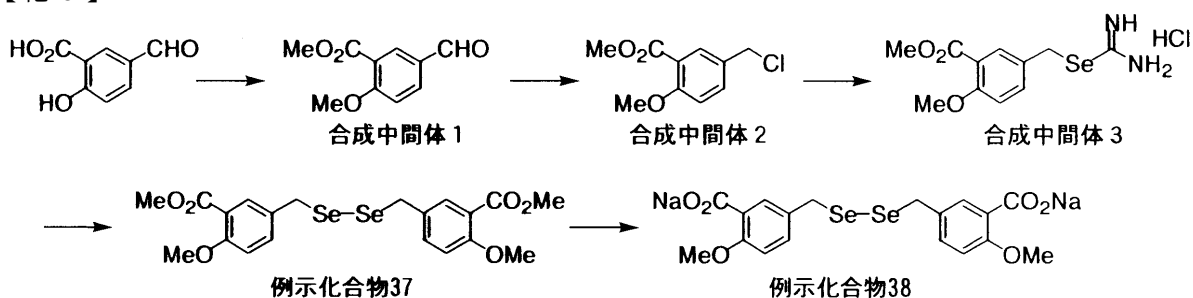
【 0 0 4 4 】

（例示化合物 37 および 38 の合成）

例示化合物 37 および 38 は下記スキームに従って合成した。

【 0 0 4 5 】

【化 6】



【0046】

10

(合成中間体 1 の合成)

5-ホルミルサリチル酸 5.4 g にメタノール 500 mL を加え、塩化チオニル 3.6 mL をゆっくり滴下した。加熱還流 5 時間の後、溶媒を留去した。酢酸エチル 600 mL と塩化ナトリウム水溶液を加えて有機層を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去することで5-ホルミルサリチル酸メチルエステルを 5.8.7 g 得た。これにアセトン 500 mL を加えた後、炭酸カリウム 6.7.6 g、ヨウ化メチル 30 mL を加え、6 時間加熱還流した。析出した塩をろ別した後、溶媒を留去し、クロロホルム 200 mL、5% 炭酸カリウム水溶液 100 mL を加えて有機層を抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し、残渣にエタノール 100 mL を加え、析出する結晶をろ取することで合成中間体 1 を 14.5 g 得た。

20

【0047】

(合成中間体 2 の合成)

合成中間体 1 14.5 g をメタノール 80 mL に溶解し、氷冷下水素化ホウ素ナトリウム 2.8 g を徐々に加えた。室温で 4 時間攪拌した後、溶媒を留去し、酢酸エチル、希塩酸を加えて有機層を抽出し、塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を留去することで5-ヒドロキシメチル-2-メトキシ安息香酸メチルを 12.8 g 得た。5-ヒドロキシメチル-2-メトキシ安息香酸メチル 2 g に塩化メチレン 10 mL を加えた溶液に、塩化チオニル 1.8 g と 1, 2, 3-ベンゾトリアゾール 1.8 g を塩化メチレン 10 mL に溶解した溶液を加えた。析出した沈殿をろ別後、塩化ナトリウム水溶液を加えて有機層を洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥後、溶媒を留去することで合成中間体 2 を 2 g 得た。

30

【0048】

(合成中間体 3 の合成)

合成中間体 2 3.7 g にアセトン 60 mL、次いでセレノ尿素 1.9 g を加えて 1 時間加熱還流した。その後反応溶液を氷冷し、析出した結晶をろ取することで、合成中間体 3 を 4 g 得た。

【0049】

(例示化合物 37 の合成)

合成中間体 3 2.4 g をメタノール 100 mL に溶解し、これに炭酸カリウム 3.9 g を水 10 mL に溶解した溶液を滴下した。室温で 1.5 時間攪拌した後、溶媒を留去し、塩化メチレン 100 mL と水 100 mL を加えて有機層を抽出した。硫酸マグネシウムを加えて乾燥後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、例示化合物 37 を 1.6 g 得た。

40

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 3.81(s, 4H) 3.90(s, 12H) 6.91(d, 2H) 7.31(d, 2H) 7.68(s, 2H)

【0050】

(例示化合物 38 の合成)

例示化合物 37 0.43 g にメタノール 16 mL を加え、水酸化ナトリウム 0.1 g を水 2 mL に溶解した溶液を滴下した。60℃で 30 分攪拌した後、更に水酸化ナトリウム 0.2 g を水 4 mL に溶解した溶液を滴下した。60℃で 1 時間攪拌した後、反応溶液を氷冷して析出した結晶をろ取することで例示化合物 38 を 0.2 g 得た。

50

^1H NMR(D_2O) δ 3.80(s, 10H) 7.01(d, 2H) 7.22(d, 2H) 7.28(s, 2H)

【0051】

本発明の一般式(1)で表される化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり通常 $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0052】

本発明の一般式(1)で表される化合物は、水、或いはアルコール類(メタノール、エタノールなど)、ケトン類(アセトンなど)、アミド類(ジメチルホルムアミドなど)、グリコール類(メチルプロピレングリコールなど)、及びエステル類(酢酸エチルなど)などを溶媒として添加しても良い。

10

【0053】

本発明の一般式(1)で表される化合物の添加は、乳剤製造時のどの段階でも可能であるが、ハロゲン化銀粒子形成後から化学増感工程終了までの間に添加することが好ましい。

【0054】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料で用いられるハロゲン化銀粒子について詳細に説明する。

【0055】

本発明に関わるハロゲン化銀乳剤は、粒子形状に特別な制限はないが、実質的に(100)面を持つ立方体、14面体または8面体の結晶粒子(これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい)からなるハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀全粒子の全投影面積の50%以上を占めるか、あるいは主表面が(100)面または(111)面からなるアスペクト比2以上(好ましくは5~200)の平板状粒子からなるハロゲン化銀粒子がハロゲン化銀全粒子の全投影面積の50%以上を占めるかのいずれかが好ましく用いられる。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。

20

【0056】

つぎに、本発明で好ましく用いられる主表面が(111)面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子について説明する。

【0057】

本発明で用いられる平板粒子は1枚の双晶面あるいは2枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは(111)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(111)面のことをいう。この平板粒子は、粒子を主表面に対して垂直方向から見た時に三角形、六角形状もしくはその中間の切頭三角形の形状をしており、それぞれ互いに平行な外表面を有している。

30

【0058】

ここで、平板粒子に含まれないハロゲン化銀粒子には、正常晶粒子、あるいは非平行な2枚以上の双晶面を有する粒子が含まれ、非平行な2枚の双晶面を有する粒子は三角錐状のものや棒状のものが含まれる。これらを総称して非平板粒子とする。

【0059】

平板粒子の円相当径ならびに粒子厚みは、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の並行な外表面の投影面積と等しい面積を有する円の直径(円相当径)と粒子厚みを求める。この場合、粒子厚みはレプリカの影(シャドウ)の長さから算出する。また、非平板粒子に対しては、粒子の投影面積が最大となる場合の投影面と等しい面積を有する円の直径を円相当径とする。非平板粒子の粒子厚みは、例えば三角錐型のように底面と平行な面が存在しない場合、底面から頂点までの距離を厚さとする。

40

【0060】

本発明で用いられるハロゲン化銀平板粒子は、年輪構造が無く、かつ厚さ0.1 μm 以下である沃臭化銀から成るコア部と、10本以上の転位線を有することが好ましい。

【0061】

50

本発明で用いられる平板粒子のコア部の沃化銀含有率は1モル%以上40モル%以下が好ましく、さらに好ましくは1モル%以上20モル%以下、最も好ましくは1モル%以上10モル%以下である。

【0062】

本発明で用いられる平板粒子には、上記コア部分に年輪構造が観察されないことが好ましい。年輪構造とは平板粒子を通常のDJ（ダブルジェット）方法で沃臭化銀成長させると観察される年輪模様のことで、沃化物イオンの存在により導入された双晶転位であると考えられており、粒子表面に不要な電子トラップを提供していると考えられる。年輪構造は粒子の辺に平行な線として観察される。年輪構造は後述の転位線の観察法と同様の方法で観察することができる。

10

【0063】

このような年輪構造がない平板粒子は、粒子成長を通常のDJ法で行うのではなく微粒子添加成長法により得ることができる。微粒子添加成長法は例えば特開平10-43570号公報の記載を参考にすることができる。

【0064】

本発明における転位線は、例えば平板粒子のフリンジ部に導入することができる。この場合転位線は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離のx%の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このxの値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的小おおよそ(211)方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

20

【0065】

フリンジ部に転位線を導入した平板粒子の超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察すると、主表面に平行な直線状のコントラスト（線）が通常4本観察される。それらは、粒子表面に近い2本の線と、より内側の2本の線に分類される。

【0066】

より内側にある2本の線は、双晶面に由来する。平板粒子の殆どは2枚の双晶面を含むため、それらに対応して2本の線が観測される。まれに3枚の双晶面が存在する場合にはそれに対応して3本の線が観測される。そのような場合は超薄切片には5本の線が観測される。

30

【0067】

主表面に近い2本の線は、転位導入の際にフリンジ部分にハロゲン化銀をエピタキシャル成長させる工程に由来するものである。エピタキシャル成長させるハロゲン化銀はコア粒子より沃化銀含有率が高く、主としてフリンジ部に沈積する条件下で成長させられる。

しかし、そのような条件下でも主表面部分にも僅かながら高沃化銀含有相が形成される。

この高沃化銀相が周囲とのハロゲン組成の差によって、直線状の線として観測される。すなわち、この2本線に基づいて、それより粒子内部側をコア部分、粒子表面側をシェル部分と同定することが出来る。

40

【0068】

平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25 μm の厚さの粒子に対して加速電圧200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた

50

粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0069】

本発明で用いられるハロゲン化銀平板粒子は、10本以上の転位線を有することが好ましい。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当りの転位線の数には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。1粒子当りの転位線の平均数については100粒子以上について転位線の数进行、数平均として求める。

数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

10

【0070】

また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形の平板粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

【0071】

また平板粒子の平行な2つの主表面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主表面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主表面に垂直な方向から見ると結晶学的小おおよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主表面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺(外周)まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のことあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

20

【0072】

転位線の方法は以上のように外周上または主表面上または局所的な位置に限定されていてもよいし、これらが組み合わされて、形成されていてもよい。すなわち、外周上の主表面上に同時に存在していてもよい。

【0073】

平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高沃化銀相を設けることによって達成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子(コア部)を調製した後、高沃化銀相を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。コア部の平板粒子の沃化銀含有率が高沃化銀相よりも低く、好ましくは0~20モル%、より好ましくは0~15モル%である。

30

【0074】

粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀(当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が10~40モル%)であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相(以下、内部高沃化銀相という)を基盤粒子の边上、角上、面上のいずれかの場所に選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコントロールすることが望ましい。基盤粒子の生成条件としてはpAg(銀イオン濃度の逆数の対数)およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時のpAgを8.5以下、より好ましくは8以下で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。

40

【0075】

一方基盤粒子の成長時のpAgを8.5以上より好ましくは9以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の边上に存在せしめるこ

50

とができる。これら p A g のしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として、例えばチオシアネートを用いた場合にはこの p A g のしきい値は高い値の方向にずれる。成長時の p A g として特に重要なものはその基盤粒子の成長最終時の p A g である。一方、成長時の p A g が上記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該 p A g に調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効である。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上の K I 量を添加することが好ましい。具体的には $8 \cdot 2 \times 10^{-5}$ モル/ m^2 以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

【0076】

より好ましい内部高沃化銀相の生成法は、微粒子沃臭化銀を添加する方法である。特に微粒子沃臭化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常 $0 \cdot 01 \mu\text{m}$ 以上 $0 \cdot 1 \mu\text{m}$ 以下の粒子サイズであるが、 $0 \cdot 01 \mu\text{m}$ 以下または $0 \cdot 1 \mu\text{m}$ 以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀粒子の調製方法に関しては特開平 1-183417 号、同 2-44335 号、同 1-183644 号、同 1-183645 号、同 2-43534 号および同 2-43535 号の各公報の関する記載を参考にすることができる。これら微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

【0077】

内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して 5 モル% 以上 100 モル% 未満の範囲に存在することが好ましく、さらに好ましくは 20 モル% 以上 95 モル% 未満、特に 50 モル% 以上 90 モル% 未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の 50 モル% 以下であり、より好ましくは 20 モル% 以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

【0078】

したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成については X 線回析、E P M A (X M A という名称もある) 法 (電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法)、E S C A (X P S という名称もある) 法 (X 線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法) などを組み合わせることにより確認することができる。

【0079】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相の沃化銀含有率は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して 0 ~ 30 モル%、より好ましくは 0 ~ 20 モル%、最も好ましくは 0 ~ 10 モル% である。

【0080】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相を形成する時の温度、p A g は任意であるが、好

ましい温度は30℃以上80℃以下である。最も好ましくは35℃以上70℃以下である。好ましいpAgは6.5以上11.5以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

【0081】

さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平6-11782号公報に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

【0082】

この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

【0083】

ハロゲン化銀粒子を化学増感する際に、粒子間にサイズ等の不均一があると各粒子を最適に増感することが困難であるため、写真感度の低下を生じる。この点から、平板粒子の円相当径と厚さは単分散であることが好ましい。全粒子の円相当径の変動係数は、好ましくは40%以下、さらに好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下であり、全粒子の厚さの変動係数が好ましくは20%以下である。ここで円相当径の変動係数とは円相当径の標準偏差を平均円相当径で割って100倍した値である。厚さの変動係数とは厚さの標準偏差を平均厚さで割って100倍した値である。

【0084】

双晶面を2枚以上有する場合、平板粒子の隣り合った双晶面間隔は0.014μm以下であることが好ましく、0.012μm以下であることがさらに好ましい。また、フリンジ転位型粒子を形成する際には平板粒子の側面部分の均一性が粒子間のフリンジ転位の均一性に影響するため重要である。この点から、双晶面間隔は平板粒子の双晶面間隔の変動係数は40%以下であることが好ましく、30%以下であることがさらに好ましい。ここで、フリンジ転位型粒子とは、平板粒子を主表面側から見たときに、そのフリンジ(縁)部分に転位線を有する粒子である。

【0085】

(111)面を主表面とする平板粒子は通常、六角形または三角形またはその中間の切頭三角形の形状をしており、3回対称性を有する。それら6つの辺のうち、長い3つの辺と短い3つの辺の長さの比を長辺/短辺比とする。ここで、切頭三角形とは、三角形の各頂点を切断した形状である。フリンジ転位型粒子を形成する際に三角形に近い形状の粒子では六角形に近い形状の粒子と比較してフリンジ部の転位線の密度が低くなることが観察された。平板粒子の長辺/短辺比を1に近づけることが好ましい。平板粒子の長辺/短辺比の平均値は1.6以下であることが好ましく、1.3以下であることがさらに好ましい。

【0086】

本発明で用いる平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。

これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、前の工程で生じたサイズ分布の広がりや後の工程で狭めることは困難であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭63-92942号公報には、単分散性を良くするために核形成時の反応溶液の温度は20~45℃の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平2-222940号公報には、核形成時の好ましい温度は、60℃以下であると述べられている。

【0087】

粒子厚みが薄く、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平10-148897号公報及び特開平11-143002号公報に記載されている化学修飾ゼラチンを用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット

10

20

30

40

50

化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのが良い。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して60%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上が良い。

【0088】

本発明に使用する平板粒子の組成に特に制限はないが、沃臭化銀または塩沃臭化銀平板粒子が好ましい。

【0089】

本発明に使用する平板粒子の塩化銀含有率は、好ましくは塩化銀含有率8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは、0モル%である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が30%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子の円相当径の変動係数を小さくすることが容易になる。

【0090】

特に平板粒子の球相当径の変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。

【0091】

本発明で用いるハロゲン化銀平板粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数は20%以下であることが好ましい。より好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下である。ハロゲン化銀粒子の粒子間沃化銀含有率分布の変動係数が20%より大きい場合は、それを用いた感光材料の写真性能は、硬調ではなく、また、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

【0092】

本発明で用いる粒子間沃化銀含有率分布の狭いハロゲン化銀平板粒子の製造方法それ自体としては、公知のいずれの方法、例えば特開平1-183417号公報等にも示されているような微粒子を添加する方法、特開平2-68538号公報にも示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

【0093】

個々の平板粒子の沃化銀含有率はX線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間沃化銀含有率分布の変動係数とは少なくとも100個、より好ましくは200個、特に好ましくは300個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式

$$(\text{標準偏差} / \text{平均沃化銀含有率}) \times 100 = \text{変動係数}$$

で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定は例えば欧州特許第147,868号公報に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率 Y_i (モル%)と各粒子の球相当径 X_i (ミクロン)の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。平板粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、X線回折、EPMA (XMAという名称もある)法 (電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA (XPSという名称もある)法 (X線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法)を組み合わせることにより確認することができる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より5nm程度の深さの領域を言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常ESCA法により測定することができる。

【0094】

つぎに、本発明で好ましく用いられる実質的に(100)面をもつ立方体または14面体の結晶粒子について説明する。

【0095】

本発明で用いられる実質的に(100)面をもつ立方体または14面体の結晶粒子を含むハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率は、95モル%以上であることが好ましく、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は97モル%以上がより好ましく、98モル%以上が更に

好ましい。イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は、沃化銀を0.1モル%以上含有することが好ましく、0.1～1モル%であることがより好ましく、0.1～0.4モル%であることが更に好ましい。イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は、臭化銀を含んでもよく、臭化銀含有率は0～4モル%であることが好ましく、0.1～2モル%であることが更に好ましい。マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有率は、0～4モル%であることが好ましく、0.5～3モル%であることが更に好ましい。マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の沃化銀含有率は0～1モル%であることが好ましく、0.05～0.50モル%が更に好ましく、0.07～0.40モル%が最も好ましい。

10

【0096】

本発明で用いられる実質的に(100)面をもつ立方体または14面体の結晶粒子を含むハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および／または沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。

このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよいが、それぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。

20

【0097】

本発明で用いられる実質的に(100)面をもつ立方体または14面体の結晶粒子を含むハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナーまたはエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

30

【0098】

本発明で用いられる実質的に(100)面をもつ立方体または14面体の結晶粒子を含むハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、ハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

40

【0099】

本発明で用いられる実質的に(100)面をもつ立方体または14面体の結晶粒子を含むハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相および沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。そ

50

の場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にあるほうが粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【0100】

高感度化や硬調化などの本発明の効果を発現させるために必要な臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【0101】

本発明で用いられる実質的に(100)面をもつ立方体または14面体の結晶粒子を含むハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0102】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

【0103】

粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング/TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry)法により、例えばPhi Evans社製TRIFTI型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤は、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イ

オン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

【0104】

本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明に用いられる乳剤は粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。球相当径の変動係数は20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。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。

10

【0105】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は、本発明で用いられるセレン、硫黄またはテルル化合物で化学増感されたハロゲン化銀粒子の他に、従来公知の特許に開示されている不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物を用いたセレン増感剤により化学増感されたハロゲン化銀粒子を含んでいても良く、これらのセレン増感剤を本発明で用いられる増感剤と組み合わせて化学増感されていてもよい。通常、セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号などの公報に記載の化合物を用いることができる。非不安定型セレン増感剤とは求核剤なしで、非不安定型セレン増感剤のみの添加を行った際に生成するセレン化銀量が、添加した非不安定型セレン増感剤の30%以下であるものをいい、特公昭46-4553号、特公昭52-34492号、特公昭52-34491号公報等に記載の化合物が挙げられる。非不安定型セレン増感剤を用いる場合には、求核剤を併用することが望ましい、求核剤としては特開平9-15776号公報等に記載の化合物が挙げられる。

20

【0106】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感の金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。代表的な例としては、例えば塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイド、ジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物が挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モルあたり $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

30

【0107】

有機配位子(有機化合物)を有する金(I)化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金(I)メソイオン複素環類、例えばビス(1,4,5-トリメチルー1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金(I)錯体、例えばカリウムビス(1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩)オーレート(I)5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金(I)化合物、例えば、ビス(1-メチルヒダントイナート)金(I)ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金(I)化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物(例えば塩化金酸やその塩)とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。

40

50

更には、乳剤に有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金（I）化合物を発生させてもよい。

また、米国特許第3、503、749号に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5620841号、同5912112号、同5620841号、同5939245号、同5912111号に記載の化合物も用いることができる。

これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり通常 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0108】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure、37154）、ソリッド ステート イオニクス（Solid State Ionics）第79巻、60～66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebt. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。上記Research Disclosureには、コロイド状硫化金の製造の際、チオシアナートイオンを用いる方法が記載されているが、代わりにメチオニンやチオジエタノールなどのチオエーテル化合物を用いることができる。

コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、平均粒径50nm以下のものを用いることが好ましく、平均粒径10nm以下がより好ましく、平均粒径3nm以下が更に好ましい。この粒径はTEM写真から測定できる。また、コロイド状硫化金の組成は、 Au_2S_1 でもよく、 $Au_2S_1 \sim Au_2S_2$ の様な硫黄過剰な組成のものであってもよく、硫黄過剰な組成が好ましい。 $Au_2S_{1.1} \sim Au_2S_{1.8}$ が更に好ましい。

このコロイド状硫化金の組成分析は、例えば、硫化金粒子を取り出して金の含有量と硫黄の含有量をそれぞれICP（誘導結合プラズマ）やヨードメトリーなどの分析法を利用して求めることができる。液相に溶解している金イオン、イオウイオン（硫化水素やその塩を含む）が硫化金コロイド中に存在すると硫化金コロイド粒子の組成分析に影響する為、限外ろ過などにより硫化金粒子を分離した上で分析は行われる。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として通常 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0109】

本発明で用いる乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することができる。

硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

【0110】

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第1,574,944号、同第2,410,689号、同第2,278,947号、同第2,728,668号、同第3,501,313号、同第3,656,955号、独国特許第1,422,869号、特公昭56-24937号、特開昭55-45016号の各公報および明細書に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-7} モル以上、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0111】

金増感とカルコゲン増感を同一の分子で行うことが可能であり、 $AuCh^-$ を放出可能な分子を用いることができる。ここでAuはAu（I）を表し、Chは、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。 $AuCh^-$ を放出可能な分子とは、例えば、 $AuCh-L$ で表される金化合物が挙げられる。ここで、LはAuChと結合して分子を構成する原子団を表す。また、Auに対して、Ch-Lとともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。また、 $AuCh-L$ で表され

る金化合物は銀イオン共存下、溶媒中で反応させるとChがSの場合AgAuSを、ChがSeの場合AgAuSeを、ChがTeの場合AgAuTeを生成させやすい特徴を有しているものである。このような化合物として、Lがアシル基であるものが挙げられるが、その他に、下記に示す、式(AuCh1)、式(AuCh2)、式(AuCh3)で表される化合物が挙げられる。

【0112】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、Mは置換または無置換のメチレン基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、NR₂を表し、R₁は、Xと結合して分子を構成する原子団（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、R₂は、水素原子及び置換基（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表す。R₁とMは互いに結合して環を形成してもよい。

式(AuCh1)で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、Xは酸素原子、硫黄原子が好ましく、R₁はアルキル基、アリール基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、チオ糖のAu(I)塩（α金チオグルコース等の金チオグルコース、金パーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等）、セレノ糖のAu(I)塩（金パーアセチルセレノグルコース、金パーアセチルセレノマンノース等）、テルロ糖のAu(I)塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれSH基、SeH基、TeH基に置き換わった化合物を表す。

【0113】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、R₃及びW₂は、置換基（例えば、水素原子、ハロゲン原子、及び、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、W₁はハメットの置換基定数σ_p値が正の値である電子吸引性基を表す。R₃とW₁、R₃とW₂、W₁とW₂は互いに結合して環を形成してもよい。

式(AuCh2)で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、R₃は、水素原子及びアルキル基が好ましく、W₁及びW₂はハメットの置換基定数σ_p値が0.2以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、(NC)₂C=CHSAu、(CH₃OCO)₂C=CHSAu、CH₃CO(CH₃OCO)C=CHSAuなどが挙げられる。

【0114】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、Eは置換もしくは無置換のエチレン基を表し、W₃はハメットの置換基定数σ_p値が正の値である電子吸引性基を表す。

式(AuCh3)で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、Eはハメットの置換基定数σ_p値が正の値である電子吸引性基を有するエチレン基であることが好ましく、W₃はハメットの置換基定数σ_p値が0.2以上である電子吸引性基が好ましい。

これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり5×10⁻⁷～5×10⁻³モル、好ましくは3×10⁻⁶～3×10⁻⁴モルである。

【0115】

本発明においては、上記の金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

【0116】

セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことができる。

【0117】

ハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-15891

7号の各明細書及び公報に記載された(a)有機チオエーテル類、例えば特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号の各公報に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号公報に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号公報に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネートを用いることができる。

【0118】

好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} モル以上であり、且つ 1×10^{-2} モル以下である。

10

【0119】

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、粒子形成中または粒子形成後でかつ化学増感前、化学増感中または化学増感後に還元増感することもできる。

【0120】

還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるpAg1~7の低pAgの雰囲気で成長または、熟成させる方法、高pH熟成と呼ばれるpH8~11の高pHの雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0121】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

20

【0122】

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルの範囲が適当である。

【0123】

30

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0124】

本発明で用いる乳剤の製造工程中に、銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物(例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、ペルオキシ酸塩(例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$)、ペルオキシ錯体化合物(例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、過マンガン酸塩(例えば、 KMnO_4)、クロム酸塩(例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)のような酸素酸塩、沃土や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩(例えば過沃土酸

40

50

カリウム)、高原子価の金属の塩(例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム)、およびチオスルホン酸塩などがある。

【0125】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物(例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB)が例として挙げられる。

【0126】

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有機酸化剤である。

【0127】

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

【0128】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤の粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、に金属錯体を添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の50%以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表面から銀量で1/2以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

【0129】

これらの金属錯体は水または適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子の形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液に添加して粒子形成を行う事により含有させるのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。

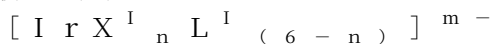
【0130】

これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度はpH=1以上10以下が好ましく、さらに好ましくはpHが3以上7以下である。

【0131】

本発明で好ましく用いられる金属錯体は一般式(I)または一般式(II)で表わされる。

一般式(I)



X^n ; ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオン

$L^{(6-n)}$; X^n とは異なる任意の配位子

n ; 3、4または5

m ; -4~+1までの整数

ここで、3~5個の X^n は互いに同一でも異なってもよく、また $L^{(6-n)}$ が複数存在する場合、複数の $L^{(6-n)}$ は互いに同一でも異なってもよい。

上記において、擬ハロゲン(ハロゲノイド)イオンとは、ハロゲンイオンに似た性質を有するイオンのことであり、例えば、シアン化物イオン(CN^-)、チオシアン酸イオン(SCN^-)、セレンシアン酸イオン($SeCN^-$)、テルロシアン酸イオン($TeCN^-$)、アジドジチオ炭酸イオン($SCSN_3^-$)、シアン酸イオン(OCN^-)、雷酸イオン(ONC^-)、アジ化物イオン(N_3^-)等が挙げられる。

X^n として好ましくはフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、イソシアン酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、または、アジ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。 $L^{(6-n)}$ には特に制限はなく、無機化合物であっても有機化合物であっ

10

20

30

40

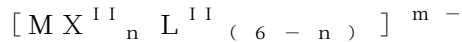
50

てもよく、電荷を持っていたても無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物または有機化合物であることが好ましい。L^Iとしては、好ましくは水、チアゾール、5-メチルチアゾール、3, 5-ジエチルピリジンなどである。

【0132】

本発明で好ましく用いられる下記一般式(II)で表される金属錯体について説明する。

一般式(II)



M; Cr、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Pd、Pt

X^{II}; ハロゲンイオン

L^{II}; X^{II}とは異なる任意の配位子

n; 3、4、5または6

m; -4~+1までの整数

X^{II}はフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、またはヨウ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。L^{II}は無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたても無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物であることが好ましい。L^{II}として好ましくはH₂O、NOまたはNSである。

ここで、3~6個のX^{II}は互いに同一でも異なってもよく、またL^{II}が複数存在する場合、複数のL^{II}は互いに同一でも異なってもよい。

【0133】

以上に挙げた金属錯体が陰イオンの場合に、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等)との混合溶媒に溶かして使うことができる。

【0134】

本発明において上記の金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【0135】

これらの金属錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平4-208936号、特開平2-125245号、特開平3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5, 252, 451号および同第5, 256, 530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。

【0136】

本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤におけるハロゲン化銀粒子は、一般式(I)で表されるイリジウム錯体以外にも、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるイリジウム錯体を更に含有することができる。この場合、6配位錯体中にCl、BrまたはIが混在していてもよい。Cl、BrまたはIをリガンドとして有するイリジウム錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

【0137】

10

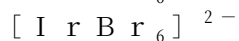
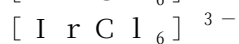
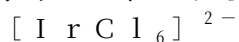
20

30

40

50

以下に、6個全てのリガンドがC l、B rまたはIからなるイリジウム錯体の具体例を挙げるが、これらに限定されない。



【0138】

本発明においては、以上に述べた金属錯体以外にも他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーブすることができ、用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアニ化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および／または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフエン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0139】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアニ化物イオンの組み合わせである。本発明においては、以上に述べた金属錯体とこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアニ化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4, 4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアニ化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアニ化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モル～ 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。

【0140】

また、本発明のハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複号メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンズチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンズセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有して

いてもよい。

【0141】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核のような5~6員異節環核を有することができる。

【0142】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 0523号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 4283号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号の各明細書、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号の各公報に記載されている。

【0143】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0144】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。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3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号の各明細書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することも、特開昭58-113928号公報に記載されているように化学増感に先立って行うことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号明細書に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の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4, 183, 756号明細書に開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。

【0145】

増感色素は、ハロゲン化銀1モル当り、 0.5×10^{-6} モル~ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましく、 1.0×10^{-6} モル~ 5.0×10^{-3} モルの範囲がより好ましい。

【0146】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀粒子を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでも良いが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀粒子の沃化銀含有率は、基盤粒子の表面沃化銀含有率より低濃度の沃化銀含有率の沃臭化銀粒子であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀粒子のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下である。沃臭化銀粒子の添加量は、用いる基盤粒子により変化するが、基本的には銀1モルに対して、 $0.005 \sim 5$ モル%が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1$ モル%である。

【0147】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は、感光性乳剤層の少なくとも1層にエピ乳剤を用いることができる。

【0148】

本発明で言うエピ乳剤とは、2つの対向する平行な(111)主表面を有し、エピタキシャル突起物を有する塩沃臭化銀平板粒子を含む乳剤のことである。本発明において用い

るエピタキシャル突起物を有する塩沃臭化銀平板粒子は1枚の双晶面あるいは2枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは(1 1 1)面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの(1 1 1)面のことをいう。

【0149】

本発明で用いることができるエピ乳剤は全粒子の投影面積の70%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が2ないし1である六角形の主表面を有する平板粒子にエピタキシャル突起部が沈着したものであることが好ましい。

より好ましくは全粒子の投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が2ないし1である六角形の主表面を有する平板粒子にエピタキシャル突起部が沈着したものである。より好ましくは全投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が1.5ないし1である六角形的主表面を有する平板粒子にエピタキシャル突起部が沈着したものである。

【0150】

本発明で用いることができるエピ乳剤は、含有される粒子のサイズ分布が単分散であることが好ましい。本発明において用いる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当径の変動係数は30%以下であることが好ましく、より好ましくは25%以下、特に好ましくは20%以下である。ここで円相当径の変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の円相当径の分布の標準偏差を平均円相当径で割った値である。

【0151】

エピ乳剤に含有される平板粒子の円相当径は、前述したように、例えばレプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径(円相当径)を求める。厚みはエピタキシャル沈着のために単純にはレプリカの影(シャドウ)の長さからは算出できない。しかしながらエピタキシャル沈着する前のレプリカの影の長さを測定することにより算出できる。もしくはエピタキシャル沈着後でもエピタキシャル平板粒子を塗布した試料を切断しその断面の電子顕微鏡写真を撮影して容易に求めることができる。

【0152】

本発明において用いることができるエピ乳剤に含有されるハロゲン化銀粒子の組成は沃塩臭化銀である。好ましくはホスト平板粒子が沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀でありエピタキシャル突起部が沃塩臭化銀の組み合わせからなる。塩化銀含有率は好ましくは0.5モル%以上6モル%以下である。沃化銀含有率は好ましくは0.5モル%以上10モル%以下である。より好ましくは沃化銀含有率は1モル%以上6モル%以下である。

【0153】

本発明においてはエピタキシャル突起部の平均塩化銀含有率をC Lモル%とした場合に、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の70%以上がエピタキシャル突起部の塩化銀含有率が0.7 C Lないし1.3 C Lの範囲内にあるエピタキシャル粒子であることが好ましく、特に好ましくは0.8 C Lないし1.2 C Lの範囲内にある。さらに、エピタキシャル突起部の平均沃化銀含有率をIモル%とした場合に、全ハロゲン化銀粒子の投影面積の70%以上が、エピタキシャル突起部の沃化銀含有率が0.7 Iないし1.3 Iの範囲内にあるエピタキシャル平板粒子であり、特に好ましくは0.8 Iないし1.2 Iの範囲内にある。ここで、エピタキシャル突起部の平均塩化銀含有率、平均沃化銀含有率は粒子内、粒子間を含めたエピタキシャル突起部の塩化銀または沃化銀含有率の平均値である。エピタキシャル突起部の粒子内および粒子間C IおよびI分布については、以下の方法で解析できる。ハロゲン化銀写真感光材料中の平板粒子は、感光材料をタンパク質分解酵素で処理し、遠心分離することにより取り出す。この粒子を再分散して支持膜を張った銅メッシュ上に乗せる。なお、粒子の変質を防止するためにタンパク質分解酵素の使用量はできるだけ少ないほうが好ましい。場合によりマイクロトームを用いて感光材料を層状に切削し、バインダーごと粒子を取り出す方法を用いても良い。このようにして取り出した粒子を主表面方向から観察し、六角形の辺の延長より外側に飛び出したエピタキシャル部領域につい

て分析電子顕微鏡でスポット径 = 2 nm 以下に絞ったビームを走査して、一箇所のエピタキシャル部領域の塩化銀含有率及び沃化銀含有率を測定する。

粒子内および粒子間分布を求めるためには、通常 50 箇所以上、好ましくは 100 箇所以上のエピタキシャル部領域を測定する。塩化銀含有率および沃化銀含有率は、検量線として含有量既知のハロゲン化銀粒子を同様に処理して Ag 強度とハロゲン強度の比率をあらかじめ求めておくことにより算出できる。

【0154】

分析電子顕微鏡の電子銃としては、熱電子型の電子銃より電子密度の高いフィールドエミッション型の電子銃の方が適しており、エピタキシャル部の塩化銀含有率及び沃化銀含有率を容易に分析できる。この時、測定は電子線による試料損傷を防ぐため低温に冷却して行うことが好ましい。本発明で用いることができるエピ乳剤は全投影面積の 70% 以上が六角形の主表面の六つの頂点部の少なくとも一つの頂点部にエピタキシャル突起部を有するエピ乳剤であることが好ましい。より好ましくは全投影面積の 90% 以上が六角形の主表面の六つの頂点部の少なくとも一つの頂点部にエピタキシャル突起部を有する平板粒子である。ここで頂点部とは平板粒子を主表面から垂直方向に見た時に頂点に隣接する 2 辺の内、短い方の辺の長さの $1/3$ を半径とし、該頂点を中心とする円内の部分を意味する。六角形平板粒子の頂点が丸みを帯びた六角形の場合は、各辺を延長して形成される仮想の六角形について、上記要件を満たすか否かを判断することができる。この頂点部に少なくとも一つエピタキシャル突起部を有する粒子を含有する乳剤が本発明のエピ剤である。エピタキシャル突起部は、六つの頂点部に各一つずつ合計六つであることが好ましい。通常は平板粒子の頂点部以外に平板粒子の主表面もしくは頂点部以外の辺上にエピタキシャル突起部が形成される。

10

20

【0155】

本発明で用いることができるエピ乳剤は例えば特開 2002-278007 号公報の記載を参考に調製することができる。

【0156】

本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも一層のイエローカプラーを含む青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも一層のマゼンタカプラーを含む緑感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも一層のシアンカプラーを含む赤感性ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性層がそれぞれ少なくとも 1 層設けられていればよい。また、必要に応じてコロイド銀含有層を含んでいても良い。支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を用いることもできる。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感色性層である。単位感色性層の配列は目的に応じて、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置されていてもよく、上記設置順が逆であっても、またある単位感色性層中に異なる単位感色性層が挟まれたような設置順となってもよい。非感光性層は上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層に設ける。非感光性コロイド銀含有層には、後述のカプラー、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感色性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、独
国特許第 1, 121, 470 号あるいは英国特許第 923, 045 号明細書に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列することができる。また、特開昭 57-112751 号、同 62-200350 号、同 62-206541 号、同 62-206543 号の各公報に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (GL) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、または BH / BL / GL / GH / RH / RL の順、または BH / BL / GH / GL / RL / RH の順等に設置することができる。

30

40

【0157】

また特公昭 55-34932 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。また特開昭 56-2573

50

8号、同62-63936号の各公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0158】

また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号公報に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

10

【0159】

その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0160】

色再現性を改良するために、米国特許4,663,271号、同4,705,744号、同4,707,436号の各明細書、特開昭62-160448号、同63-89850号の各公報に記載の、BL、GL、RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0161】

本発明の感光材料は、前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

20

【0162】

本発明の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カブリを防止する、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、特開昭62-215272号公報の第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-アリアルアミノ-1,2,3,4-チアトリアゾール化合物(該アリア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。

30

【0163】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類(特に一般式(S1)で表されるもので、段落番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。)、特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやヒドロキノン類(例えば、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など)、米国特許第5,556,741号明細書の一般式(A)で表されるヒドロキシルアミン類(米国特許第5,556,741号明細書の第4欄の第56行～第11欄の第22行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる)、特開平11-102045号公報の一般式(I)～(III)で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

40

【0164】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することができる。非感光性微粒子ハロゲン化銀は、色素画像を得るための像様露光時において感光されない。非感光性微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。

50

非感光性微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02\sim 0.2\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0165】

非感光性微粒子ハロゲン化銀は、通常感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。非感光性微粒子ハロゲン化銀の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0166】

本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には、2, 6-ナフタレンジカルボン酸（NDCA）とエチレングリコール（EG）とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。

【0167】

反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。さらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40\sim 1.0\text{g/ml}$ であることが好ましく、 $0.50\sim 0.70\text{g/ml}$ がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $15\sim 70\mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は $0.05\sim 0.2$ が好ましく、 $0.1\sim 0.15$ がさらに好ましい。

【0168】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は $5\sim 50\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim 30\mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が $0.7\sim 1.1\text{g/ml}$ であることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号公報、同10-333278号公報、同11-52513号公報、同11-65024号公報、EP0880065号明細書、及びEP0880066号明細書に記載されている例が挙げられる。

【0169】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは $1\sim 100\text{mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005\sim 3$ 質量%であり、更に好ましくは $0.001\sim 0.5$ 質量%である。

【0170】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0171】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を0.35～0.8の範囲に設定するのが好ましい。

10

【0172】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2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系染料）を添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12質量%以上（より好ましくは14質量%以上）含有させることができる。

【0173】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、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に、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）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。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、特開平5-127324号公報、同5-127325号公報、同5-216185号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

20

【0174】

本発明においては、水溶性染料の代わりに、あるいは水溶性染料と併用して、処理により脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理により脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやヒドロキノン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よい。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。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～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。

30

【0175】

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号公報の3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号公報の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号公報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態で分散する方法としては、例えば、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号公報の第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号公報の第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

40

50

、688、601号明細書、同3、459、563号明細書に示されている。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。

【0176】

本発明において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）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料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、特開昭62-215272号公報、特開平2-33144号公報、欧州特許EP0、355、660A2号明細書に記載されているもの、特に欧州特許EP0、355、660A2号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号公報、同4-359249号公報、同4-313753号公報、同4-270344号公報、同5-66527号公報、同4-34548号公報、同4-145433号公報、同2-854号公報、同1-158431号公報、同2-90145号公報、同3-194539号公報、同2-93641号公報、欧州特許公開第0520457A2号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0177】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号明細書、米国特許第4、923、787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び仏国特許第2760460A1号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0178】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-232630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-31067号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号明細書及び特表平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

【0179】

本発明の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を単独で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、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0180】

本発明においては、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菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0～7.0が好ましく、より好ましくは4.0～6.5である。

【0181】

本発明における写真構成層構成層中の総塗設ゼラチン量は3g/m²以上6g/m²以下であることが好ましく、3g/m²以上5g/m²以下であることが更に好ましい。また、超迅速処理した場合でも、現像進行性、及び定着漂白性、残色を満足するために、写真構成層全体

の膜厚が $3\ \mu\text{m} \sim 7.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $3\ \mu\text{m} \sim 6.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。乾燥膜厚の評価方法は、乾燥膜剥離前後の膜厚の変化、あるいは断面の光学顕微鏡や電子顕微鏡での観察により測定することができる。本発明において、現像進行性と乾燥速度を上げることを両立するために、膨潤膜厚が $8\ \mu\text{m} \sim 19\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $9\ \mu\text{m} \sim 18\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。膨潤膜厚の測定としては、 35°C の水溶液中に乾燥した感光材料を浸し、膨潤して十分平衡に達した状態で打点方法にて測定することができる。

【0182】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1\ \text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}\ \text{g}/\text{m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}\ \text{g}/\text{m}^2$ である。

【0183】

本発明の感光材料は、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。

本発明の感光材料は、陰極線 (CRT) を用いた走査露光方式により露光することができる。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0184】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法 (面順次露光) を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0185】

本発明の感光材料は、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わせた第二高調波発光光源 (SHG) 等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が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わ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好ましい。

【0186】

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波長は、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できる。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わせて得られる 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

10

20

30

40

50

。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、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。

【0187】

レーザー光源として具体的には、波長430～460nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

10

【0188】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることができる。前記現像システムとしては、特開平10-333253号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号公報に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平11-88619号公報並びに特開平10-202950号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトリソシステム、及び特願平10-159187号公報に記載の画像記録装置を含むフォトリソシステムが挙げられる。

20

【0189】

本発明においては、欧州特許EP0789270A1明細書や同EP0789480A1号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【0190】

本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物用いることができる。

【0191】

感光材料を露光後現像する方法としては、アルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などが知られている。しかしながら、本発明は、従来からのアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法に適用される。

30

【0192】

本発明は、種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げることもできる。

40

【0193】

本発明に使用できる写真用添加剤はリサーチ・ディスクロージャー（RD）に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	R D 1 7 6 4 3 号	R D 1 8 7 1 6 号	R D 3 0 7 1 0 5 号
1. 化学増感剤	2 3 頁	6 4 8 頁右欄	8 6 6 頁
2. 感度上昇剤		6 4 8 頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	2 3 ～ 2 4 頁	6 4 8 頁右欄 ～ 6 4 9 頁右欄	8 6 6 ～ 8 6 8 頁
4. 増 白 剤	2 4 頁	6 4 7 頁右欄	8 6 8 頁
5. 光吸収剤、	2 5 ～ 2 6 頁	6 4 9 頁右欄	8 7 3 頁

50

フィルター		～ 6 5 0 頁左欄	
染料、紫外線吸収剤			
6. バインダー	2 6 頁	6 5 1 頁左欄	8 7 3 ～ 8 7 4 頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	2 7 頁	6 5 0 頁右欄	8 7 6 頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	2 6 ～ 2 7 頁	6 5 0 頁右欄	8 7 5 ～ 8 7 6 頁
9. スタチック 防止剤	2 7 頁	6 5 0 頁右欄	8 7 6 ～ 8 7 7 頁
10. マット剤			8 7 8 ～ 8 7 9 頁

10

【0194】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、D I R カプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許出願公開第0565096A1号（1993年10月13日公開）明細書及びこれに引用された特許にも記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

【0195】

1. 層構成：6 1 頁 2 3 ～ 3 5 行、6 1 頁 4 1 行～6 2 頁 1 4 行、
2. 中間層：6 1 頁 3 6 ～ 4 0 行、
3. 重層効果付与層：6 2 頁 1 5 ～ 1 8 行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：6 2 頁 2 1 ～ 2 5 行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：6 2 頁 2 6 ～ 3 0 行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：6 2 頁 3 1 ～ 3 4 行、
7. 乳剤製造法：6 2 頁 3 5 ～ 4 0 行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：6 2 頁 4 1 ～ 4 2 行、
9. 平板粒子：6 2 頁 4 3 ～ 4 6 行、
10. 粒子の内部構造：6 2 頁 4 7 行～5 3 行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：6 2 頁 5 4 行～6 3 頁 5 行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：6 3 頁 6 ～ 9 行、
13. 乳剤の混合使用：6 3 頁 1 0 ～ 1 3 行、
14. かぶらせ乳剤：6 3 頁 1 4 ～ 3 1 行、
15. 非感光性乳剤：6 3 頁 3 2 ～ 4 3 行、
16. 塗布銀量：6 3 頁 4 9 ～ 5 0 行、
17. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁 5 4 ～ 5 7 行、
18. メルカプト系かぶり防止剤：6 5 頁 1 ～ 2 行、
19. かぶらせ剤等放出剤：6 5 頁 3 ～ 7 行、
20. 色素：6 5 頁 7 ～ 1 0 行、
21. カラーカプラー全般：6 5 頁 1 1 ～ 1 3 行、
22. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：6 5 頁 1 4 ～ 2 5 行、
23. ポリマーカプラー：6 5 頁 2 6 ～ 2 8 行、
24. 拡散性色素形成カプラー：6 5 頁 2 9 ～ 3 1 行、
25. カラードカプラー：6 5 頁 3 2 ～ 3 8 行、
26. 機能性カプラー全般：6 5 頁 3 9 ～ 4 4 行、
27. 漂白促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 5 ～ 4 8 行、
28. 現像促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 9 ～ 5 3 行、
29. その他のD I R カプラー：6 5 頁 5 4 行～6 6 頁 4 行、
30. カプラー分散方法：6 6 頁 5 ～ 2 8 行、
31. 防腐剤・防かび剤：6 6 頁 2 9 ～ 3 3 行、
32. 感材の種類：6 6 頁 3 4 ～ 3 6 行、
33. 感光層膜厚と膨潤速度：6 6 頁 4 0 行～6 7 頁 1 行、

20

30

40

50

34. バック層：６７頁３～８行、
35. 現像処理全般：６７頁９～１１行、
36. 現像液と現像薬：６７頁１２～３０行、
37. 現像液添加剤：６７頁３１～４４行、
38. 反転処理：６７頁４５～５６行、
39. 処理液開口率：６７頁５７行～６８頁１２行、
40. 現像時間：６８頁１３～１５行、
41. 漂白定着、漂白、定着：６８頁１６行～６９頁３１行、
42. 自動現像機：６９頁３２～４０行、
43. 水洗、リンス、安定化：６９頁４１行～７０頁１８行、
44. 処理液補充、再使用：７０頁１９～２３行、
45. 現像薬内蔵感材：７０頁２４～３３行、
46. 現像処理温度：７０頁３４～３８行、
47. レンズ付フィルムへの利用：７０頁３９～４１行

10

【０１９６】

また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる漂白液、磁気記録層、ポリエステル支持体、帯電防止剤等の技術、及び本発明のアドバンスト・フォト・システム等への利用については、米国特許出願公開第２００２／００４２０３０Ａ１号（２００２年４月１１日公開）明細書及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載箇所を列記する。

20

【０１９７】

- １．漂白液：１５頁〔０２０６〕、
- ２．磁気記録層および磁性体粒子：１６頁〔０２０７〕～〔０２１３〕、
- ３．ポリエステル支持体：１６頁〔０２１４〕～１７頁〔０２１８〕、
- ４．帯電防止剤：１７頁〔０２１９〕～〔０２２１〕、
- ５．滑り剤：１７頁〔０２２２〕、
- ６．マット剤：１７頁〔０２２４〕、
- ７．フィルムカートリッジ：１７頁〔０２２５〕～１８頁〔０２２７〕、
- ８．アドバンスト・フォト・システムへの利用：１８頁〔０２２８〕、〔０２３８〕～〔０２４０〕、
- ９．レンズ付きフィルムへの利用：１８頁〔０２２９〕、
- １０．ミニラボシステムでの処理：１８頁〔０２３０〕～〔０２３７〕

30

【実施例】

【０１９８】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記例中、組成を示す％は特に断わりがない限り質量％を示す。

【０１９９】

実施例１

（青感層乳剤ＢＨ－１の調製）

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が６０％の時点から８０％の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が８０％の時点から９０％の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀１モルあたり１．５モル％）および $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が８３％の時点から８８％の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が９２％の時点から９８％の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ および $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ を添加した。硝酸銀の添加が９４％終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀１モルあたり０．２７モル％）を激しく攪拌しながら添加した。得られた乳剤粒子は、辺長０．５４ μm 、変動係数８．５％の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤に沈降脱塩処理を施した後、ゼラチンと、化

40

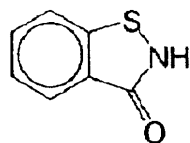
50

合物 A b - 1、A b - 2、A b - 3、および硝酸カルシウムを添加し再分散を行った。

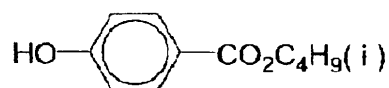
【0200】

【化7】

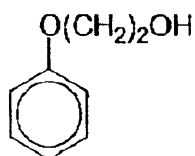
化合物 A b - 1



化合物 A b - 2



化合物 A b - 3



10

【0201】

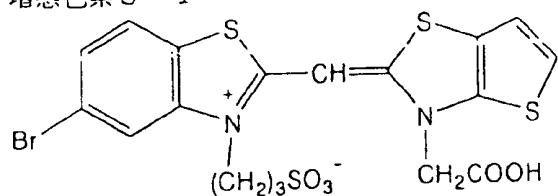
再分散した乳剤を 40℃で溶解し、増感色素 S - 1、増感色素 S - 2 および増感色素 S - 3 を分光増感が最適になるように添加した。次に、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、化合物 A (N, N - ジメチルセレノ尿素、出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 5.8×10^{-6} モル) および (ビス (1, 4, 5 - トリメチル - 1, 2, 4 - トリアゾリウム - 3 - チオラート) オーレート (I) テトラフルオロボレート) 添加して、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1 - (5 - メチルウレイドフェニル) - 5 - メルカプトテトラゾール、化合物 - 2、化合物 - 3 で表される、n が 2 または 3 を主成分とする化合物の混合物 (末端 X_1 および X_2 はヒドロキシル基)、化合物 - 4 および臭化カリウムを添加して化学増感を終了した。こうして得られた乳剤を乳剤 B H - 1 とした。

20

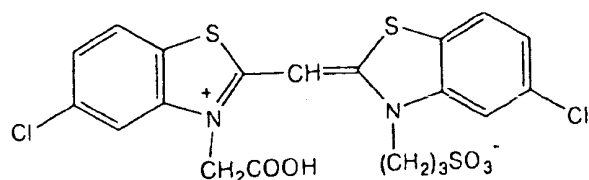
【0202】

【化 8】

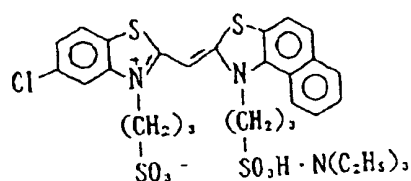
増感色素 S-1



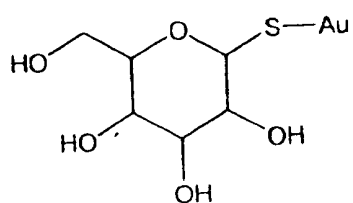
増感色素 S-2



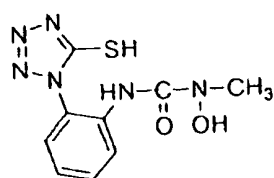
増感色素 S-3



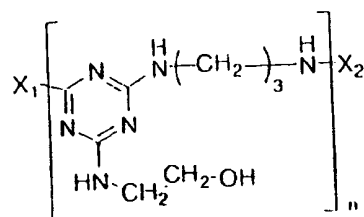
化合物-1



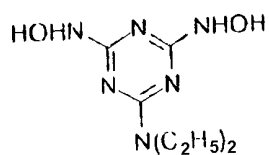
化合物-2



化合物-3



化合物-4



(青感層乳剤 B L - 1 の調製)

乳剤 B H - 1 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 $0.44\ \mu\text{m}$ 、変動係数 9.5% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量を B H - 1 のから変更する以外は同様にして乳剤 B L - 1 を調製した。

【0204】

(緑感層乳剤 G H - 1 の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。 10

硝酸銀の添加が 80% の時点から 100% の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 2 モル%）を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ および $\text{K}_2[\text{RhBr}_5(\text{H}_2\text{O})]$ を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.1 モル%）を激しく攪拌しながら添加した。更に、硝酸銀の添加が 92% から 98% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ および $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ を添加した。得られた乳剤粒子は、辺長 $0.42\ \mu\text{m}$ 、変動係数 8.0% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤に前記と同様に沈降脱塩処理および再分散を施した。 20

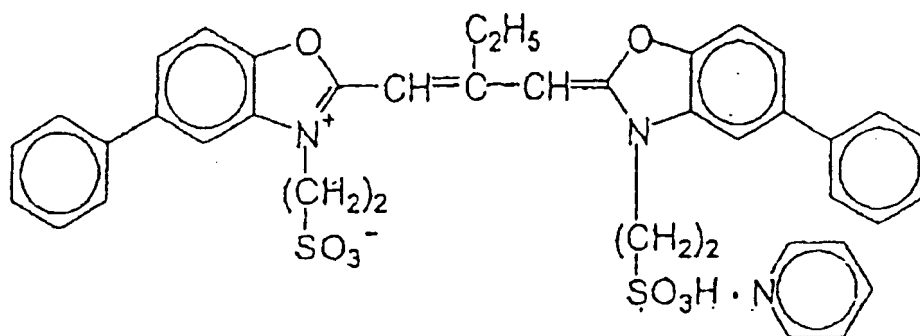
【0205】

この乳剤を 40°C で溶解し、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、p-グルタルアミドフェニルジスルフィド、チオ硫酸ナトリウム 5 水和物および（ビス（ $1,4,5$ -トリメチルー $1,2,4$ -トリアゾリウム- 3 -チオラート）オーレート（I））テトラフルオロボレート）を添加し、化学増感が最適になるように熟成した。その後、 1 -(3 -アセトアミドフェニル)- 5 -メルカプトテトラゾール、 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、化合物- 2 、化合物- 4 および臭化カリウムを添加した。更に乳剤調製工程の途中で増感色素として、増感色素 S- 4 、S- 5 、S- 6 および S- 7 を添加することにより分光増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤 G H - 1 とした。 30

【0206】

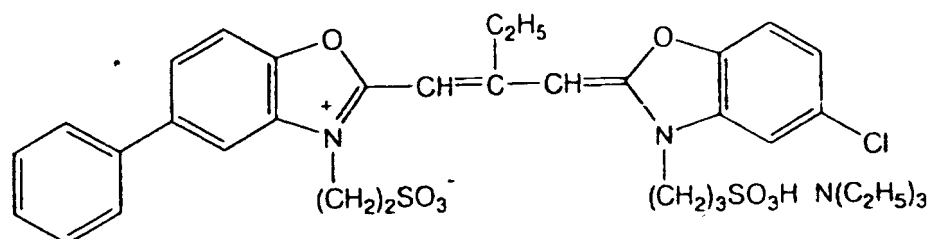
【化 9】

増感色素 S-4



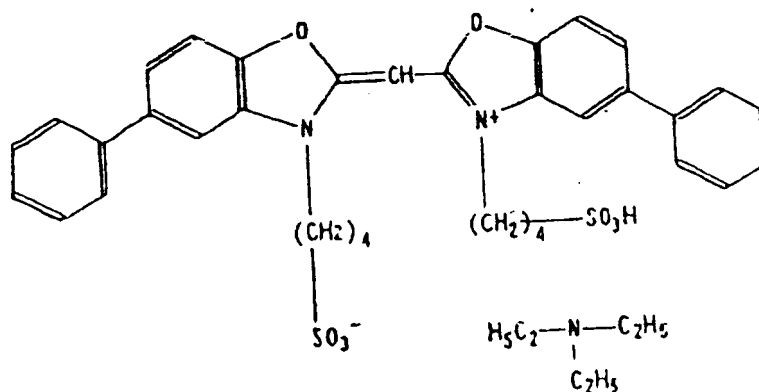
10

増感色素 S-5



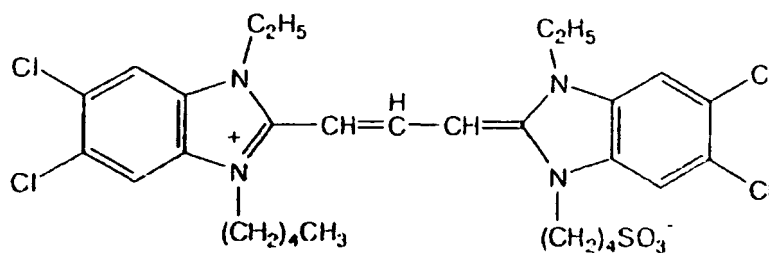
20

増感色素 S-6



30

増感色素 S-7



40

【0207】

(緑感層乳剤 GL-1 の調製)

乳剤 GH-1 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加の途中に添加される各種金属錯

50

体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 、変動係数 9.8% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を最分散後、添加される各種化合物の量を乳剤GH-1から変更する以外は同様にして乳剤GL-1を調製した。

【0208】

(赤感層用乳剤RH-1の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 60% の時点から 80% の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 100% の時点にかけて、臭化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり $1.3\text{モル}\%$)を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(5\text{-methylthiazole})]$ を添加した。硝酸銀の添加が 88% 終了した時点で沃化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モル当たり沃化銀量が $0.05\text{モル}\%$ となる量)を激しく攪拌しながら添加した。更に、硝酸銀の添加が 92% から 98% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ および $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ を添加した。得られた乳剤粒子は立方体辺長 $0.39\text{ }\mu\text{m}$ 、変動係数 10% の単分散立方体沃臭塩化銀乳剤粒子であった。得られた乳剤に前記と同様にして沈降脱塩処理および再分散を行った。

10

【0209】

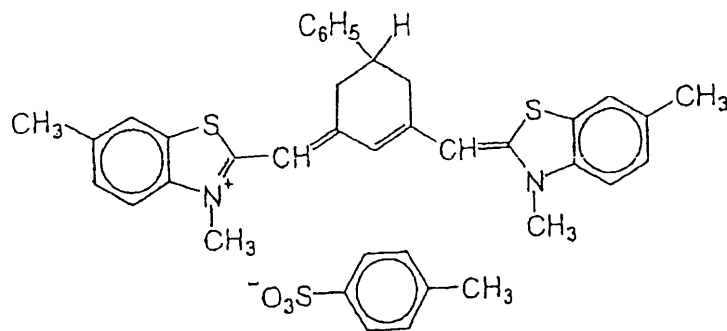
この乳剤を 40°C で溶解し、増感色素S-8、化合物-5、トリエチルチオ尿素および前記化合物-1を添加し、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-4、および臭化カリウムを添加した。こうして得られた乳剤を乳剤RH-1とした。

20

【0210】

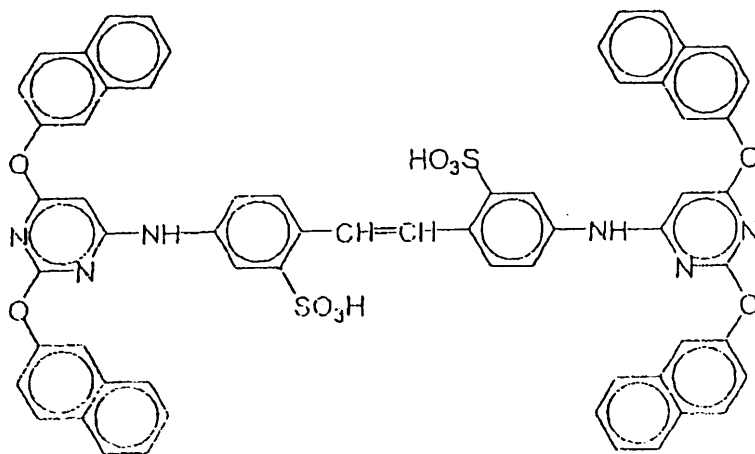
【化 10】

増感色素 S-8



10

化合物-5



20

30

【0211】

(赤感層用乳剤 RL-1 の調製)

乳剤 RH-1 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 0.29 μm、変動係数 9.9% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を沈降脱塩処理および最分散後、添加される各種化合物の量を乳剤 RH-1 から変更する以外は同様にして乳剤 RL-1 を調製した。

【0212】

第一層塗布液調製

イエローカプラー (EX-Y) 34 g、色像安定剤 (Cpd-1) 1 g、色像安定剤 (Cpd-2) 1 g、色像安定剤 (Cpd-8) 8 g、色像安定剤 (Cpd-18) 1 g、色像安定剤 (Cpd-19) 2 g、色像安定剤 (Cpd-20) 15 g、色像安定剤 (Cpd-21) 1 g、色像安定剤 (Cpd-23) 15 g、添加剤 (ExC-1) 0.1 g、色像安定剤 (UV-2) 1 g を溶媒 (Solv-4) 23 g、溶媒 (Solv-6) 4 g、溶媒 (Solv-9) 23 g 及び酢酸エチル 60 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 20 質量%ゼラチン水溶液 270 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。

40

50

一方、前記乳化分散物 A と前記乳剤 B H-1、B L-1 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0213】

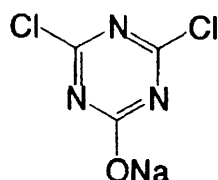
第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層に A b-1、A b-2、及び A b-3 をそれぞれ全量が 15.0 mg/m^2 、 60.0 mg/m^2 、及び 5.0 mg/m^2 となるように添加した。

【0214】

【化11】

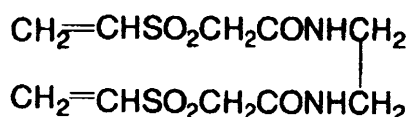
10

(H-1) 硬膜剤



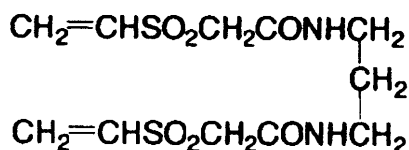
20

(H-2) 硬膜剤



(H-3) 硬膜剤

30



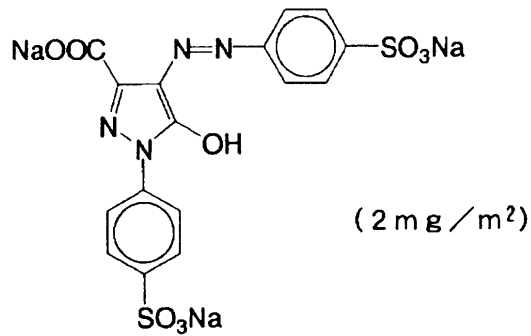
【0215】

1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、第二層、第四層、および第六層、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 となるように添加した。青感性乳剤層および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モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（質量比1：1、平均分子量200000～400000）を 0.05 g/m^2 添加した。第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。各層にポリスチレンスルホン酸ナトリウムを必要に応じて加え塗布液の粘度を調節した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

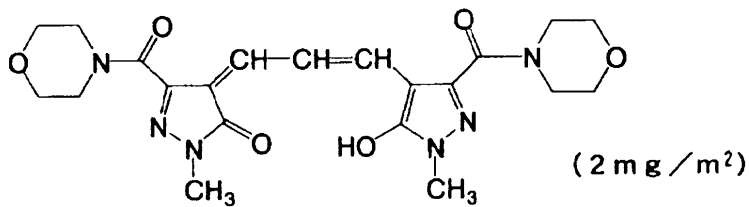
40

【0216】

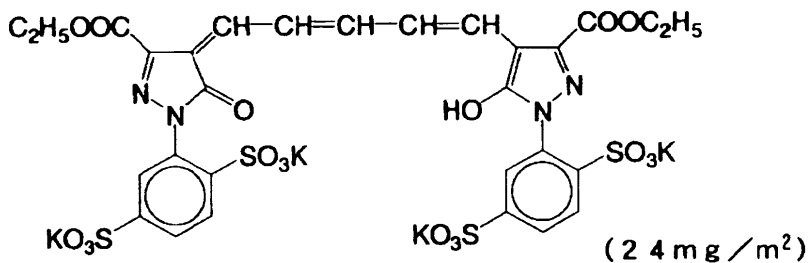
【化 1 2】



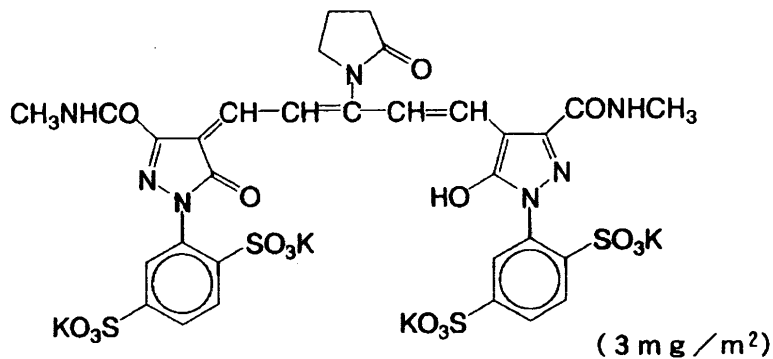
10



20



30



【 0 2 1 7】

40

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g / m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (T i O₂ ; 含有率 1 6 質量%、Z n O ; 含有率 4 質量%)、蛍光増白剤 (4 , 4 ' -ビス (5 -メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン (含有率 0 . 0 3 質量%)) および青味染料 (群青、含有率 0 . 3 3 質量%) を含む。ポリエチレン樹脂の量は 2 9 . 2 g / m²)]

第一層 (青色感光性乳剤層)

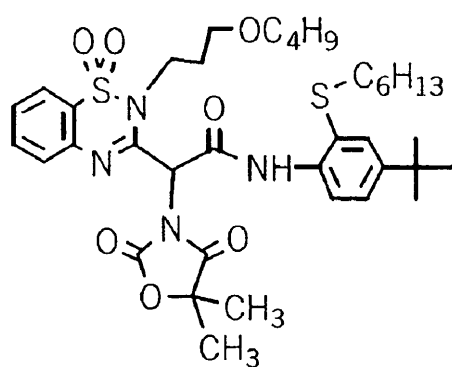
50

乳剤（BH-1とBL-1の5：5混合物（銀モル比））	0.16	
ゼラチン	1.32	
イエローカプラー（EX-Y）	0.34	
色像安定剤（Cpd-1）	0.01	
色像安定剤（Cpd-2）	0.01	
色像安定剤（Cpd-8）	0.08	
色像安定剤（Cpd-18）	0.01	
色像安定剤（Cpd-19）	0.02	
色像安定剤（Cpd-20）	0.15	
色像安定剤（Cpd-21）	0.01	10
色像安定剤（Cpd-23）	0.15	
添加剤（EXC-1）	0.001	
色像安定剤（UV-4）	0.01	
溶媒（Solv-4）	0.23	
溶媒（Solv-6）	0.04	
溶媒（Solv-9）	0.23	
【0218】		
第二層（混色防止層）		
ゼラチン	0.78	
混色防止剤（Cpd-4）	0.05	20
混色防止剤（Cpd-13）	0.01	
色像安定剤（Cpd-5）	0.006	
色像安定剤（Cpd-6）	0.05	
色像安定剤（Cpd-7）	0.006	
色像安定剤（UV-A）	0.06	
溶媒（Solv-1）	0.06	
溶媒（Solv-2）	0.06	
溶媒（Solv-5）	0.07	
溶媒（Solv-8）	0.07	
【0219】		
第三層（緑色感光性乳剤層）		30
乳剤（GH-1とGL-1の1：3混合物（銀モル比））	0.12	
ゼラチン	0.95	
マゼンタカプラー（EXM）	0.12	
紫外線吸収剤（UV-A）	0.03	
色像安定剤（Cpd-2）	0.01	
色像安定剤（Cpd-6）	0.08	
色像安定剤（Cpd-7）	0.005	
色像安定剤（Cpd-8）	0.01	
色像安定剤（Cpd-9）	0.01	40
色像安定剤（Cpd-10）	0.005	
色像安定剤（Cpd-11）	0.0001	
色像安定剤（Cpd-20）	0.01	
溶媒（Solv-3）	0.06	
溶媒（Solv-4）	0.12	
溶媒（Solv-6）	0.05	
溶媒（Solv-9）	0.16	
【0220】		
第四層（混色防止層）		
ゼラチン	0.65	50

混色防止剤 (C p d - 4)	0 . 0 4	
混色防止剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1	
色像安定剤 (C p d - 5)	0 . 0 0 5	
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 4	
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 5	
色像安定剤 (U V - A)	0 . 0 5	
溶媒 (S o l v - 1)	0 . 0 5	
溶媒 (S o l v - 2)	0 . 0 5	
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 0 6	
溶媒 (S o l v - 8)	0 . 0 6	10
【0 2 2 1】		
第五層 (赤色感光性乳剤層)		
乳剤 (R H - 1 と R L - 1 の 4 : 6 混合物 (銀モル比))	0 . 1 0	
ゼラチン	1 . 1 1	
シアンカプラー (E x C - 1)	0 . 1 1	
シアンカプラー (E x C - 2)	0 . 0 1	
シアンカプラー (E x C - 3)	0 . 0 4	
色像安定剤 (C p d - 1)	0 . 0 3	
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 1	
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 4	20
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 0 1	
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0 . 0 0 1	
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0 . 1 8	
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0 . 0 0 2	
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0 . 0 0 1	
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 5	
色像安定剤 (C p d - 1 9)	0 . 0 4	
色像安定剤 (U V - 5)	0 . 1 0	
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 1 9	
【0 2 2 2】		
第六層 (紫外線吸収層)		
ゼラチン	0 . 3 4	
紫外線吸収剤 (U V - B)	0 . 2 4	
化合物 (S 1 - 4)	0 . 0 0 1 5	
溶媒 (S o l v - 7)	0 . 1 1	
【0 2 2 3】		
第七層 (保護層)		
ゼラチン	0 . 8 2	
添加剤 (C p d - 2 2)	0 . 0 3	
流動パラフィン	0 . 0 2	40
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 2	
【0 2 2 4】		

【化 1 3】

(EX-Y) イロ-カプラー

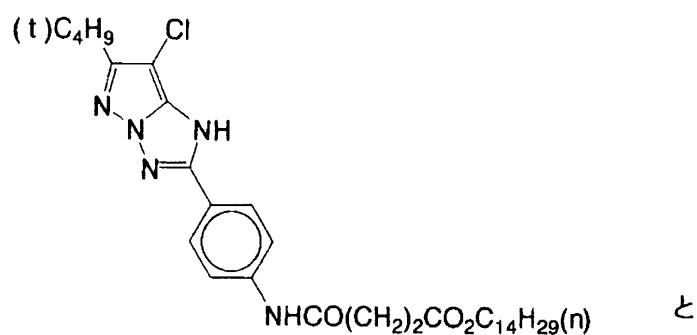


10

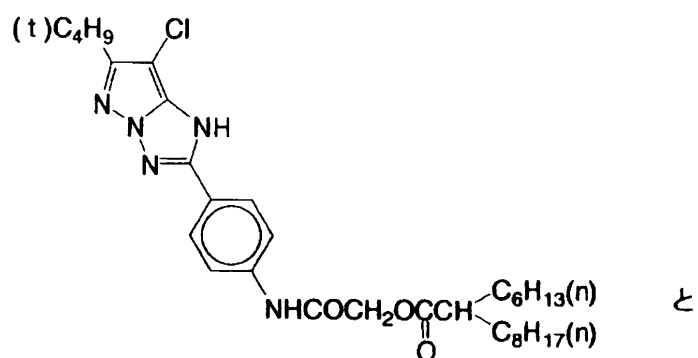
【 0 2 2 5】

【化 1 4】

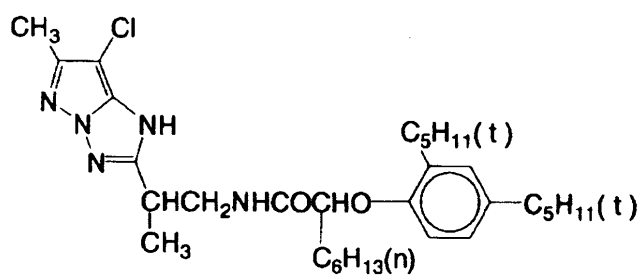
(E x M) マゼンタカプラー



20



30



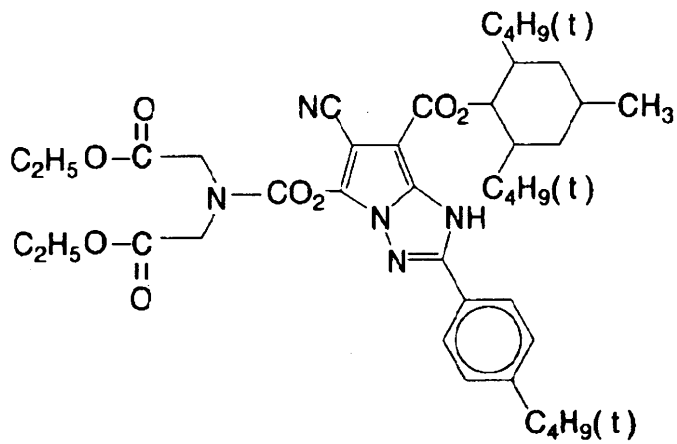
40

の 40 : 40 : 20 混合物 (モル比)

【 0 2 2 6】

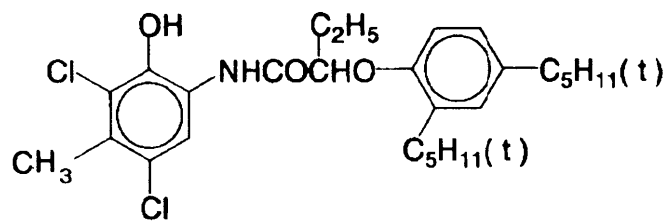
【化 1 5】

(E x C - 1) シアンカブラー



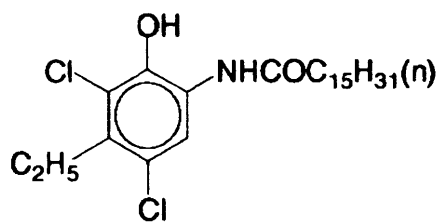
10

(E x C - 2) シアンカブラー



20

(E x C - 3) シアンカブラー

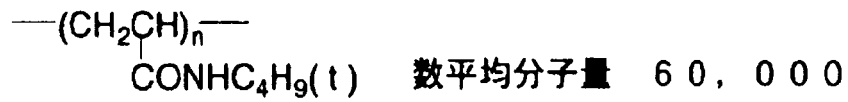


30

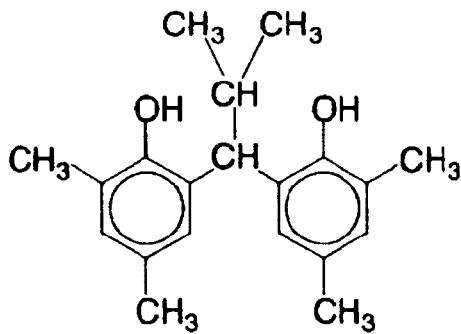
【 0 2 2 7 】

【化 1 6】

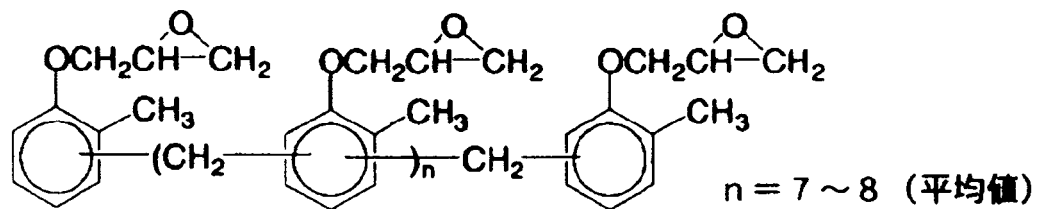
(C p d - 1) 色像安定剂



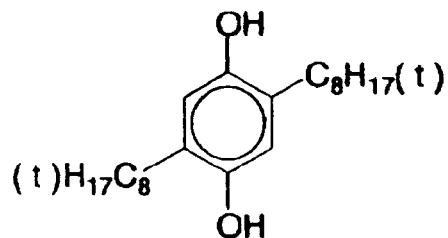
(C p d - 2) 色像安定剂



(C p d - 3) 色像安定剂



(C p d - 4) 混色防止剂



【0 2 2 8】

10

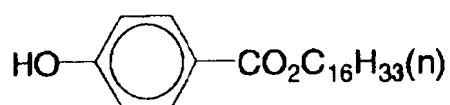
20

30

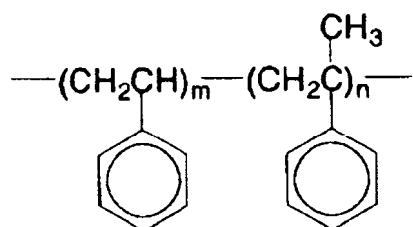
40

【化 17】

(C p d - 5) 色像安定剂



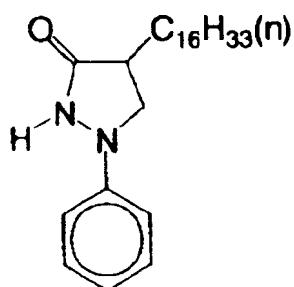
(C p d - 6) 色像安定剂



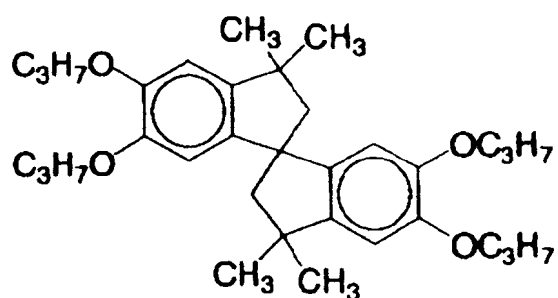
数平均分子量 600

 $m/n = 10/90$

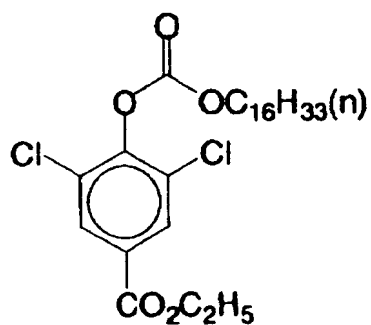
(C p d - 7) 色像安定剂



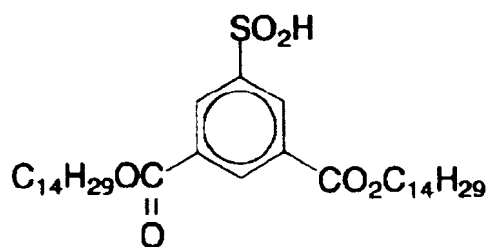
(C p d - 8) 色像安定剂



(C p d - 9) 色像安定剂



(C p d - 10) 色像安定剂



【0229】

10

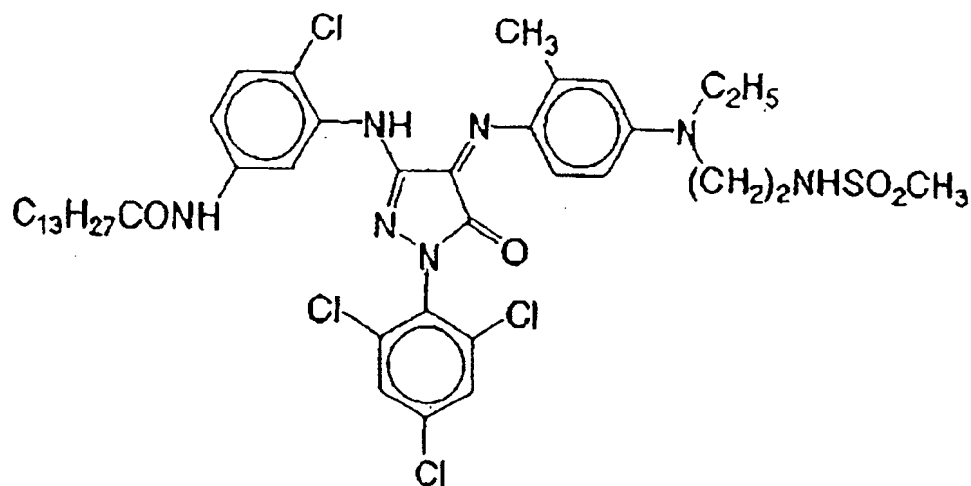
20

30

40

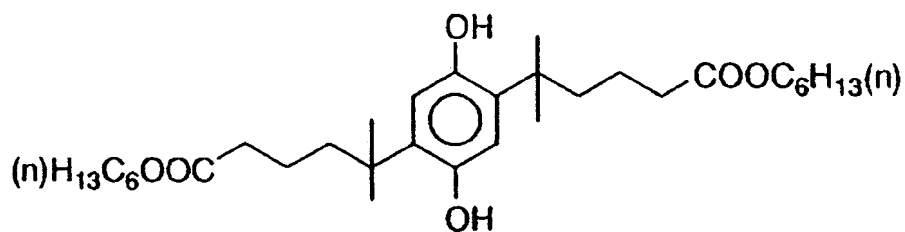
【化 1 8】

(Cpd-11)



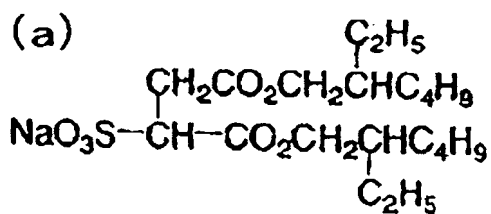
10

(Cpd-12)

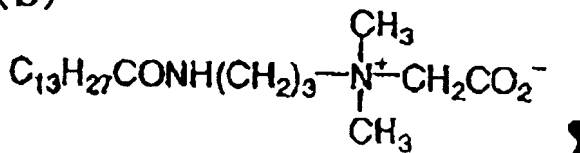


20

(Cpd-13) 界面活性剤



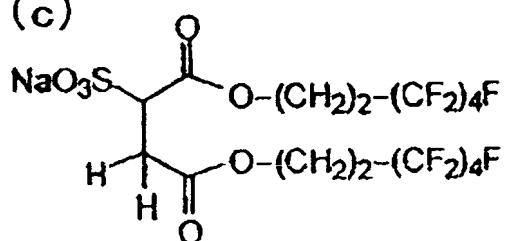
(b)



(a)/(b)/(c) の

6:2:2 混合物 (モル比)

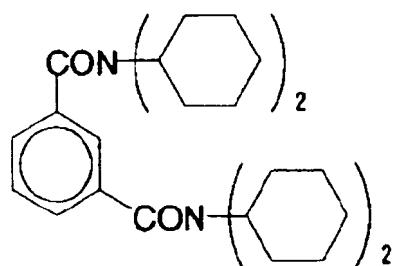
(c)



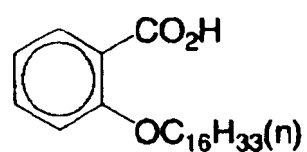
40

【0230】

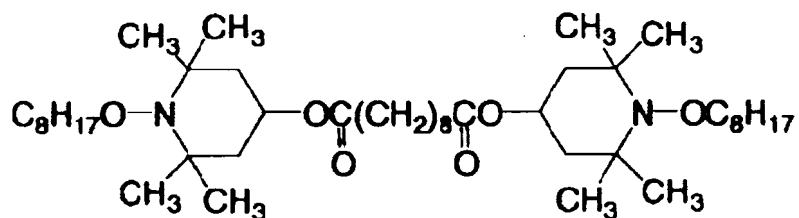
(C p d - 1 4)

CCCCCCCCC(C)COC(=O)c1ccccc1

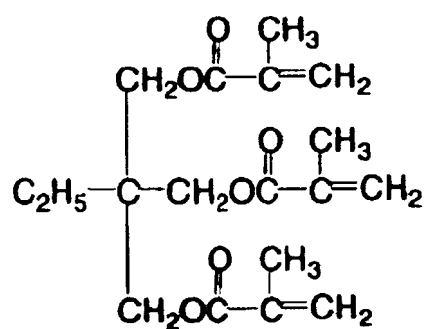
(C p d - 1 6)

CCCCCCCCCCCCCCCCOC(=O)N(Cc1ccccc1)C(=O)N

(C p d - 1 8)



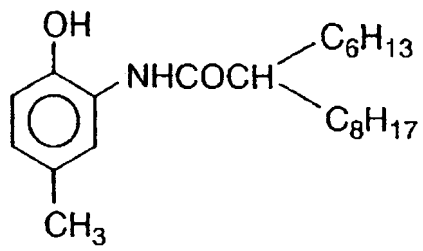
(C p d - 1 9)



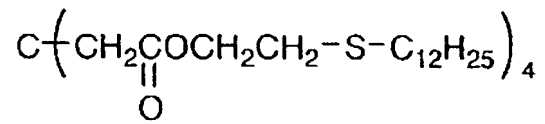
【 0 2 3 1 】

【化 2 0】

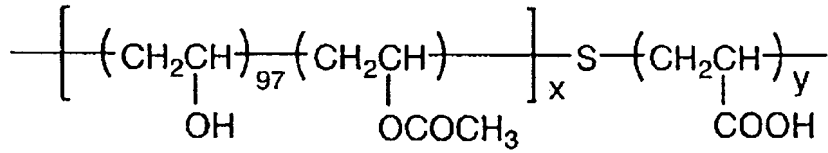
(Cpd-20)



(Cpd-21)



(Cpd-22)



x : y = 5 : 1 (質量比)

(Cpd-23)

日本化薬株式会社製
KAYARAD DPCA-30

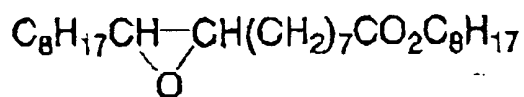
【0 2 3 2】

10

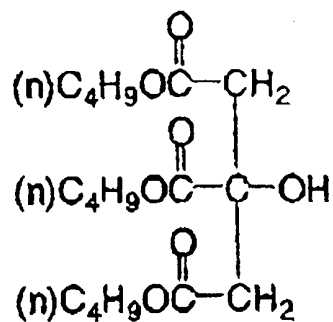
20

【化 2 1】

(S o l v - 1)

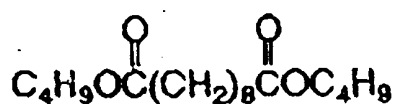


(S o l v - 2)

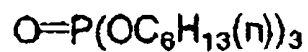


10

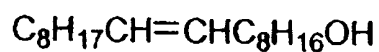
(S o l v - 3)



(S o l v - 4)

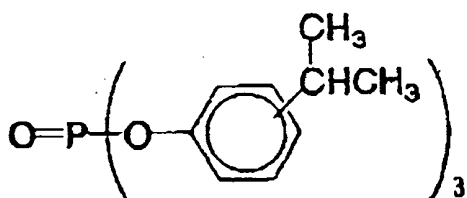


(S o l v - 6)

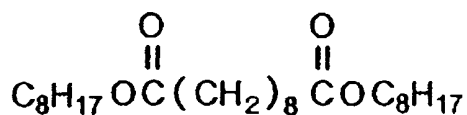


20

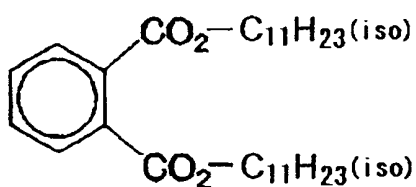
(S o l v - 5)



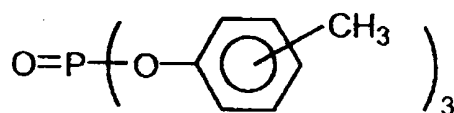
(S o l v - 7)



(S o l v - 8)

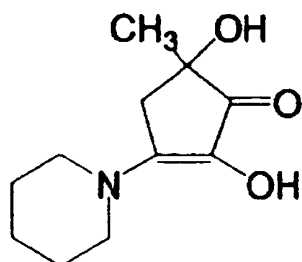


(S o l v - 9)



30

(S 1 - 4)



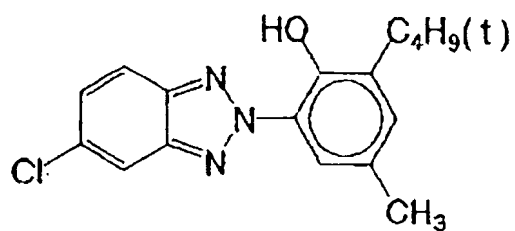
40

【0 2 3 3】

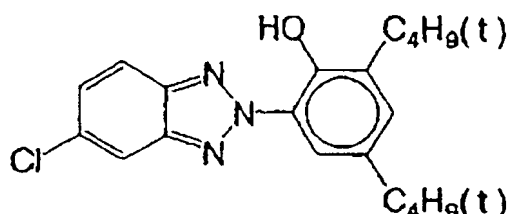
50

【化 2 2】

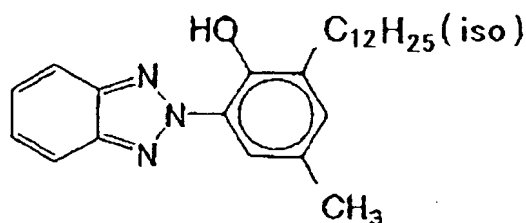
(UV-1) 紫外線吸収剤



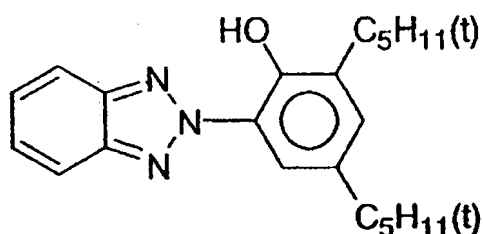
(UV-2) 紫外線吸収剤



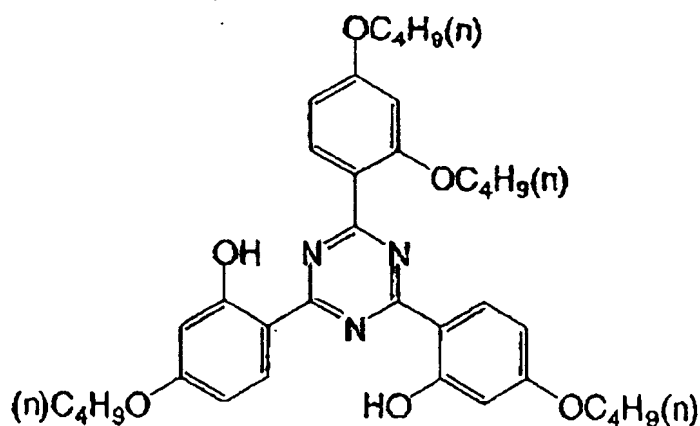
(UV-3) 紫外線吸収剤



(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-5) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-4/UV-5 = 1/ 7/2 の混合物 (質量比)

UV-B : UV-1/UV-3 /UV-4/UV-5 = 1/3/5/1 の混合物 (質量比)

【0 2 3 4】

以上のようにして作成した試料を試料101とした。試料101とは化合物Aをそれぞれ表1のように替えた試料も同様に作製し、試料102から111とした。

【0 2 3 5】

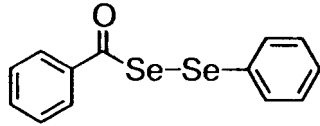
10

20

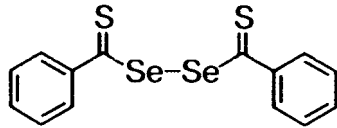
30

40

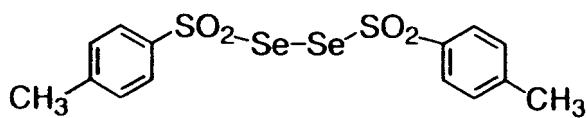
【化 2 3】



化合物 B：特開平6-75328に記載の化合物



化合物 C：特開平7-92599に記載の化合物



化合物 D：特開平11-15095に記載の化合物

10

【0 2 3 6】

20

処理

上記の試料 1 0 1 を 1 2 7 m m 幅のロール状に加工し、デジタルミニラボ フロンティア 3 5 0（商品名、富士写真フイルム社製）を用いて標準的な写真画像を露光した。その後下記の処理工程にて発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の 2 倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。

【0 2 3 7】

処理工程	温度	時間	補充量
発色現像	3 8 . 5 °C	4 5 秒	4 5 m L
漂白定着	3 8 . 0 °C	4 5 秒	3 5 m L
リンス（1）	3 8 . 0 °C	2 0 秒	—
リンス（2）	3 8 . 0 °C	2 0 秒	—
リンス（3）	3 8 . 0 °C	2 0 秒	—
リンス（4）	3 8 . 0 °C	2 0 秒	1 2 1 m L
乾燥	8 0 °C		

30

（注）

* 感光材料 1 m² あたりの補充量

** 富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステム R C 5 0 D をリンス（3）に装着し、リンス（3）からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（R C 5 0 D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス（4）に供給し、濃縮液はリンス（3）に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 5 0 ～ 3 0 0 m L / 分を維持するようにポンプ圧を調整し、1 日 1 0 時間温調循環させた。リンスは（1）から（4）への 4 タンク向流方式とした。

40

【0 2 3 8】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	8 0 0 m L	8 0 0 m L
蛍光増白剤（F L - 1）	2 . 2 g	5 . 1 g
蛍光増白剤（F L - 2）	0 . 3 5 g	1 . 7 5 g
トリイソプロパノールアミン	8 . 8 g	8 . 8 g
ポリエチレングリコール（平均分子量 3 0 0）	1 0 . 0 g	1 0 . 0 g

50

エチレンジアミン 4 酢酸	4 . 0 g	4 . 0 g
亜硫酸ナトリウム	0 . 1 0 g	0 . 2 0 g
塩化カリウム	1 0 . 0 g	—
4 , 5 -ジヒドロキシベンゼン-		
1 , 3 -ジスルホン酸ナトリウム	0 . 5 0 g	0 . 5 0 g
ジナトリウム-N , N -ビス (スルホナート		
エチル) ヒドロキシルアミン	8 . 5 g	1 4 . 0 g
4 -アミノ-3-メチル-N-エチル-N-		
(β-メタンスルホンアミドエチル) アニリン		
・ 3 / 2 硫酸塩・モノハイドレード	4 . 8 g	1 4 . 0 g
炭酸カリウム	2 6 . 3 g	2 6 . 3 g
水を加えて全量	1 0 0 0 m L	1 0 0 0 m L
p H (2 5 ° C 、 硫酸と K O H で調整)	1 0 . 1 5	1 2 . 4 0

10

【 0 2 3 9 】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	8 0 0 m L	8 0 0 m L
チオ硫酸アンモニウム (7 5 0 g / L)	1 0 7 m L	2 1 4 m L
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8 . 3 g	1 6 . 5 g
エチレンジアミン 4 酢酸鉄 (III) アンモニウム	4 7 . 0 g	9 4 . 0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	1 . 4 g	2 . 8 g
硝酸 (6 7 %)	1 6 . 5 g	3 3 . 0 g
イミダゾール	1 4 . 6 g	2 9 . 2 g
亜硫酸アンモニウム	1 6 . 0 g	3 2 . 0 g
メタ重亜硫酸カリウム	2 3 . 1 g	4 6 . 2 g
水を加えて全量	1 0 0 0 m L	1 0 0 0 m L
p H (2 5 ° C 、 硝酸とアンモニア水で調整)	6 . 5	6 . 5

20

【 0 2 4 0 】

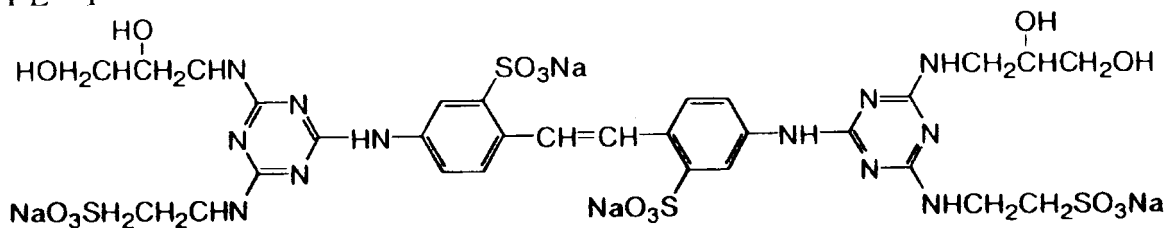
[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0 . 0 2 g	0 . 0 2 g
脱イオン水 (電導度 5 μ s / c m 以下)	1 0 0 0 m L	1 0 0 0 m L
p H (2 5 ° C)	6 . 5	6 . 5

30

【 0 2 4 1 】

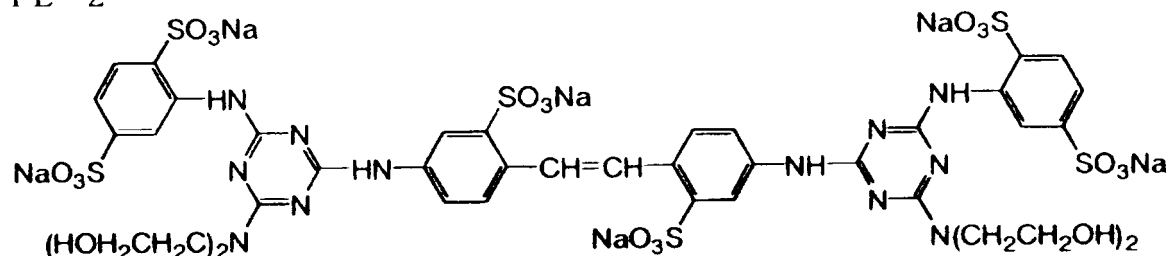
【 化 2 4 】

FL-1



40

FL-2



50

【0242】

各試料に以下の露光装置でグレイを与える階調露光を与え、露光を終了して5秒後から上記処理で発色現像処理を行った。レーザー光源としては、半導体レーザー（発振波長約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザーおよび波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80μmで、走査ピッチは42.3μm（600dpi）であり、1画素あたりの平均露光時間は、 1.7×10^{-7} 秒であった。感度は、イエローのカブリ濃度よりも1.0高い濃度を与えるに必要な露光量の逆数をもって規定し、試料101の感度を100とした相対値で表した。

10

【0243】

感光材料を長期保存した場合のイエローのカブリ濃度の増加を評価するために、各試料を35℃/55%RHの雰囲気下で2週間保存した場合と、その間冷蔵庫（10℃）中で同じ期間保存した場合について、上記露光および処理を行った。イエローのカブリ濃度の増加は、冷蔵庫中で保存した試料と、35℃/55%RHの雰囲気下に保存した試料とのカブリ濃度の差（ΔD）をもって表した。値が大きいほど感光材料を長期保存した場合のイエローのカブリ濃度の増加が大きいことを表す。

20

【0244】

【表1】

【表1】

試料	添加化合物	相対感度	ΔD	備考
101	化合物A	100	0.06	比較例
102	化合物B	100	0.04	〃
103	化合物C	99	0.05	〃
104	化合物D	105	0.05	〃
105	本発明の化合物1	133	0.04	本発明
106	本発明の化合物9	128	0.02	〃
107	本発明の化合物16	131	0.03	〃
108	本発明の化合物22	130	0.02	〃
109	本発明の化合物30	136	0.03	〃
110	本発明の化合物37	135	0.02	〃
111	本発明の化合物38	133	0.02	〃

30

40

【0245】

表1から明らかなように、一般式（1）で表される化合物の存在下で化学増感したハロゲン化銀粒子を含有するカラーペーパーは高感度であり、長期保存によるカブリ濃度が低いことがわかる。また、本発明の試料は比較試料よりも硬調であった。

【0246】

実施例2

（種乳剤1の調製）

KBr 0.38g、および低分子量ゼラチン（分子量15000） 0.5gを含有す

50

る分散媒溶液 1 リットルを反応容器に 40℃ に保ち、それを攪拌しながら 0.29 mol / リットルの硝酸銀水溶液と 0.29 mol / リットルの KBr 水溶液を各々 20 ml ずつ、同時に 40 秒間かけて添加した。添加後 10% KBr 溶液 22 ml を添加した後、75℃ に昇温した。昇温後トリメリット化ゼラチン 35 g と水 250 ml からなるゼラチン水溶液 (60℃) を分散媒溶液に添加した。この際、pH は 6.0 に調整した。この後、1.2 mol / リットルの硝酸銀水溶液と 1.2 mol / リットルの KBr 水溶液が同時に添加した。この時、添加される硝酸銀に対してヨウ化銀が 10 mol % になる量のヨウ化銀微粒子を同時に添加した。この際、分散媒の pBr は 2.64 に保った。水洗した後、ゼラチンを加え pH 5.7、pAg 8.8、乳剤 1 kg 当たりの銀換算の質量 131.8 g、ゼラチン質量 64.1 g に調整し、種乳剤 1 とした。

10

【0247】

(乳剤 Em-K の調製)

トリメリット化率 97% のトリメリット化ゼラチン 46 g、KBr 1.7 g を含む水溶液 1211 ml を 75℃ に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤 1 を 48 g 加えた後、変成シリコンオイル (日本ユニカー株式会社製品、L7602) を 0.3 g 添加した。H₂SO₄ を添加して pH を 5.5 に調整した後、AgNO₃ 7.0 g を含む水溶液 67.6 ml と KI を 10 モル % 含む KBr と KI の混合水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5.1 倍になるように流量加速して 6 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して +0 mV に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2 mg と二酸化チオ尿素 2 mg を添加した後、AgNO₃ 170 g を含む水溶液 600 ml と KI を 10 モル % 含む KBr と KI の混合水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3.7 倍になるように流量加速して 120 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して +10 mV に保った。AgNO₃ 46.8 g を含む水溶液 150 ml と KBr 水溶液をダブルジェット法で 22 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して +20 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 40℃ で pH 5.8、pAg 8.7 に調整した。N-ヒドロキシー-N-メチル尿素および F-11 を添加した後、60℃ に昇温した。増感色素 13 および 14 を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、およびチオ硫酸ナトリウムを適量添加し、さらに化合物 A (出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 4.0×10^{-6} モル) を添加し、最適に化学増感した。化学増感終了時に F-2 および F-3 を添加した。

20

30

【0248】

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。

【0249】

1) 第 1 層及び下塗り層

厚さ 90 μm のポリエチレンナフタレート支持体について、その各々の両面に、処理雰囲気圧力 2.66 × 10 Pa、雰囲気気体中の H₂O 分圧 75%、放電周波数 30 kHz、出力 2500 W、処理強度 0.5 kV・A・分/m² でグロー放電処理を施した。この支持体上に、第 1 層として下記組成の塗布液を特公昭 58-4589 号公報に記載のバー塗布法を用いて、5 mL/m² の塗布量で塗布した。

導電性微粒子分散液 (SnO ₂ /Sb ₂ O ₅ 粒子濃度	50	質量部
10% の水分散液、1 次粒子径 0.005 μm の		
2 次凝集体でその平均粒径が 0.05 μm)		
ゼラチン	0.5	質量部
水	49	質量部
ポリグリセロールポリグリシジルエーテル	0.16	質量部
ポリ (重合度 20) オキシエチレン	0.1	質量部
ソルビタンモノラウレート		

40

【0250】

さらに、第 1 層を塗設後、直径 20 cm のステンレス巻芯に巻付けて、110℃ (PEN 支持体の Tg: 119℃) で 48 時間加熱処理し熱履歴させてアニール処理をした後、

50

支持体をはさみ第1層側と反対側に乳剤用の下塗り層として下記組成の塗布液をバー塗布法を用いて、 $10\text{ mL}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布した。

ゼラチン	1.01	質量部
サリチル酸	0.30	質量部
レゾルシン	0.40	質量部
ポリ（重合度10）オキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.11	質量部
水	3.53	質量部
メタノール	84.57	質量部
n-プロパノール	10.08	質量部

10

【0251】

さらに、後述する第2、第3層を第1層の上に順に塗設し、最後に、後述する組成のカラーネガ感光材料を支持体に対して反対側に重層塗布することによりハロゲン化銀乳剤層付き透明磁気記録媒体を作製した。

【0252】

2) 第2層（透明磁気記録層）

(1) 磁性体の分散

Co被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性体（平均長軸長： $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 、 $S_{\text{BET}}:39\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $H_c:6.56\times10^4\text{ A/m}$ 、 $\sigma_S:77.1\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\sigma_r:37.4\text{ Am}^2/\text{kg}$ ）1100質量部、水220質量部及びシランカップリング剤〔3-（ポリ（重合度10）オキシエチル）オキシプロピル トリメトキシシラン〕165質量部を添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を 70°C で1昼夜乾燥し水を除去した後、 110°C で1時間加熱処理し、表面処理をした磁気粒子を作製した。

20

【0253】

さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて4時間混練した。

上記表面処理済み磁気粒子	855	g
ジアセチルセルロース	25.3	g
メチルエチルケトン	136.3	g
シクロヘキサノン	136.3	g

30

【0254】

さらに、以下の処方で、サンドミル（ $1/4\text{ G}$ のサンドミル）にて 2000 rpm 、4時間微細分散した。メディアは $1\text{ mm}\phi$ のガラスビーズを用いた。

上記混練液	45	g
ジアセチルセルロース	23.7	g
メチルエチルケトン	127.7	g
シクロヘキサノン	127.7	g

【0255】

さらに、以下の処方で、磁性体含有中間液を作製した。

(2) 磁性体含有中間液の作製

上記磁性体微細分散液	674	g
ジアセチルセルロース溶液	24280	g
（固形分4.34%、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝1／1）		
シクロヘキサノン	46	g

40

これらを混合した後、ディスパーにて攪拌し、「磁性体含有中間液」を作製した。

【0256】

(a) スミコランダムAA-1.5（平均1次粒子径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $1.3\text{ m}^2/\text{g}$ ）粒子分散液の作製

以下の処方であ-アルミナ研磨材分散液を作製した。（分散液a）

スミコランダムAA-1.5	152	g
シランカップリング剤KBM903（信越シリコーン社製）	0.48	g

50

ジアセチルセルロース溶液

227.52 g

(固形分4.5%、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝1／1)

上記処方にて、セラミックコートしたサンドミル(1／4Gのサンドミル)を用いて800rpm、4時間微細分散した。メディアは1mmφのジルコニアビーズを用いた。

【0257】

(b) コロイダルシリカ粒子分散液(微小粒子)

日産化学(株)製の「MEK-ST」(商品名)を使用した。(分散液b)

これは、メチルエチルケトンを分散媒とした、平均1次粒子径0.015μmのコロイダルシリカの分散液であり、固形分は30%である。

【0258】

(3) 第2層塗布液の作製

上記磁性体含有中間液

19053 g

ジアセチルセルロース溶液

264 g

(固形分4.5%、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝1／1)

コロイダルシリカ分散液「MEK-ST」[分散液b]

128 g

(固形分30%)

AA-1.5分散液[分散液a]

12 g

ミリオネートMR-400(商品名、日本ポリウレタン(株)製) 希釈液

203 g

(固形分20%、希釈溶剤：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン＝1／1)

メチルエチルケトン

170 g

シクロヘキサノン

170 g

上記を混合・攪拌した塗布液をワイヤーバーにて、塗布量29.3mL/m²になるように塗布した。乾燥は110℃で行った。乾燥後の磁性層としての厚みは1.0μmだった。

【0259】

3) 第3層(高級脂肪酸エステル滑り剤含有層)

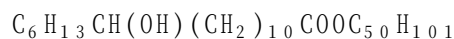
(1) 滑り剤の分散原液の作製

下記のア液を100℃加温溶解し、イ液に添加後、高圧ホモジナイザーで分散し、滑り剤の分散原液を作製した。

ア液

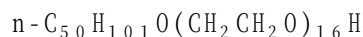
下記化合物

399 質量部



下記化合物

171 質量部



シクロヘキサノン

830 質量部

イ液

シクロヘキサノン

8600 質量部

【0260】

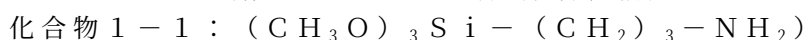
(2) 球状無機粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状無機粒子分散液[c1]を作製した。

イソプロピルアルコール

93.54 質量部

シランカップリング剤KBM903(商品名、信越シリコン社製)



5.53 質量部

化合物1

2.93 質量部

【0261】

10

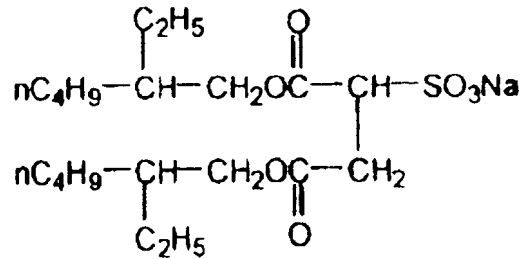
20

30

40

【化 2 5】

化合物 1



【0 2 6 2】

10

シーホスタ K E P 5 0 (商品名) 8 8 . 0 0 質量部
(非晶質球状シリカ、平均粒子径 0 . 5 μm、日本触媒 (株) 製)

【0 2 6 3】

上記処方にて 1 0 分間攪拌後、更に以下を追添する。

ジアセトンアルコール 2 5 2 . 9 3 質量部

上記液を氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER 4 5 0 (商品名、BRANSON (株) 製)」を用いて 3 時間分散し、球状無機粒子分散液 c 1 を完成させた。

【0 2 6 4】

20

(3) 球状有機高分子粒子分散液の作製

以下の処方にて、球状有機高分子粒子分散液 [c 2] を作製した。

X C 9 9 - A 8 8 0 8 (商品名、東芝シリコン (株) 製、
球状架橋ポリシロキサン粒子、平均粒径 0 . 9 μm)

6 0 質量部

メチルエチルケトン 1 2 0 質量部

シクロヘキサノン 1 2 0 質量部

(固形分 2 0 %、溶媒：メチルエチルケトン／シクロヘキサノン = 1 / 1)

氷冷・攪拌しながら、超音波ホモジナイザー「SONIFIER 4 5 0 (商品名、BRANSON (株) 製)」を用いて 2 時間分散し球状有機高分子粒子分散液 c 2 を完成させた。

30

【0 2 6 5】

(4) 第 3 層塗布液の作製

前述、滑り剤分散原液 5 4 2 g に下記を加え第 3 層塗布液とした。

ジアセトンアルコール 5 9 5 0 g

シクロヘキサノン 1 7 6 g

酢酸エチル 1 7 0 0 g

上記シーホスタ K E P 5 0 分散液 [c 1] 5 3 . 1 g

上記球状有機高分子粒子分散液 [c 2] 3 0 0 g

F C 4 3 1 2 . 6 5 g

(商品名、3 M (株) 製、固形分 5 0 %、溶剤：酢酸エチル)

40

B Y K 3 1 0 5 . 3 g

(商品名、B Y K ケミジャパン (株) 製、固形分含量 2 5 %)

上記第 3 層塗布液を第 2 層の上に 1 0 . 3 5 mL / m² の塗布量で塗布し、1 1 0 °C で乾燥後、更に 9 7 °C で 3 分間後乾燥した。

【0 2 6 6】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の支持体に対して反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガフィルム試料 2 0 1 を作成した。

(感光層の組成)

各成分に対応する数字は、g / m² 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀について

50

は銀換算の塗布量を示す。

【0267】

(試料201)

第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0.168

沃臭化銀乳剤(分光増感していない) 銀 0.010

(平均粒子サイズ:等価球相当径0.07 μm)

ゼラチン 0.740

E x M-1 0.068

E x C-1 0.002 10

E x C-3 0.002

C p d-2 0.001

F-8 0.001

H B S-1 0.099

H B S-2 0.013

【0268】

第2層(第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0.102

ゼラチン 0.667

E x F-1 0.002 20

F-8 0.001

固体分散染料 E x F-7 0.100

H B S-1 0.045

【0269】

第3層(中間層)

E x C-2 0.050

C p d-1 0.089

ポリエチルアクリレートラテックス 0.200

H B S-1 0.054

ゼラチン 0.458 30

【0270】

第4層(低感度赤感乳剤層)

E m-C 銀 0.320

E m-D 銀 0.414

E x C-1 0.354

E x C-2 0.014

E x C-3 0.093

E x C-4 0.193

E x C-5 0.034

E x C-6 0.015 40

E x C-8 0.053

E x C-9 0.020

C p d-2 0.025

C p d-4 0.025

C p d-7 0.015

UV-2 0.022

UV-3 0.042

UV-4 0.009

UV-5 0.075

H B S-1 0.274 50

H B S - 5		0 . 0 3 8	
ゼラチン		2 . 7 5 7	
【 0 2 7 1 】			
第 5 層 (中 感 度 赤 感 乳 剤 層)			
E m - B	銀	1 . 1 5 2	
E x M - 5		0 . 0 1 1	
E x C - 1		0 . 3 0 4	
E x C - 2		0 . 0 5 7	
E x C - 3		0 . 0 2 0	
E x C - 4		0 . 1 3 5	10
E x C - 5		0 . 0 1 2	
E x C - 6		0 . 0 3 9	
E x C - 8		0 . 0 1 6	
E x C - 9		0 . 0 7 7	
C p d - 2		0 . 0 5 6	
C p d - 4		0 . 0 3 5	
C p d - 7		0 . 0 2 0	
H B S - 1		0 . 1 9 0	
ゼラチン		1 . 3 4 6	
【 0 2 7 2 】			
第 6 層 (高 感 度 赤 感 乳 剤 層)			
E m - A	銀	0 . 9 3 2	
E x M - 5		0 . 1 5 6	
E x C - 1		0 . 0 6 6	
E x C - 3		0 . 0 1 5	
E x C - 6		0 . 0 2 7	
E x C - 8		0 . 1 1 4	
E x C - 9		0 . 0 8 9	
E x C - 1 0		0 . 1 0 7	
E x Y - 3		0 . 0 1 0	30
C p d - 2		0 . 0 7 0	
C p d - 4		0 . 0 7 9	
C p d - 7		0 . 0 3 0	
H B S - 1		0 . 3 1 4	
H B S - 2		0 . 1 2 0	
ゼラチン		1 . 2 0 6	
【 0 2 7 3 】			
第 7 層 (中 間 層)			
C p d - 1		0 . 0 7 8	
C p d - 6		0 . 3 6 9	40
固体分散染料 E x F - 4		0 . 0 3 0	
H B S - 1		0 . 0 4 8	
ポリエチルアクリレートラテックス		0 . 0 8 8	
ゼラチン		0 . 7 3 9	
【 0 2 7 4 】			
第 8 層 (赤 感 層 へ 重 層 効 果 を 与 え る 層)			
E m - E	銀	0 . 4 0 8	
C p d - 4		0 . 0 3 4	
E x M - 2		0 . 1 2 1	
E x M - 3		0 . 0 0 2	50

E x M - 4	0 . 0 3 5
E x Y - 1	0 . 0 1 8
E x Y - 4	0 . 0 3 8
E x C - 7	0 . 0 3 6
H B S - 1	0 . 3 4 3
H B S - 3	0 . 0 0 6
H B S - 5	0 . 0 3 0
ゼラチン	0 . 8 8 4

【0 2 7 5】

第 9 層 (低感度緑感乳剤層)

10

E m - H	銀	0 . 2 7 6
E m - I	銀	0 . 2 3 8
E m - J	銀	0 . 3 2 5
E x M - 2		0 . 3 4 4
E x M - 3		0 . 0 5 5
E x Y - 1		0 . 0 1 8
E x Y - 3		0 . 0 1 4
E x C - 7		0 . 0 0 4
H B S - 1		0 . 5 0 5
H B S - 3		0 . 0 1 2
H B S - 4		0 . 0 9 5
H B S - 5		0 . 0 5 5
C p d - 5		0 . 0 1 0
C p d - 7		0 . 0 2 0
ゼラチン		1 . 3 8 2

20

【0 2 7 6】

第 1 0 層 (中感度緑感乳剤層)

E m - G	銀	0 . 4 3 9
E x M - 2		0 . 0 4 6
E x M - 3		0 . 0 3 3
E x M - 5		0 . 0 1 9
E x Y - 3		0 . 0 0 6
E x C - 6		0 . 0 1 0
E x C - 7		0 . 0 1 1
E x C - 8		0 . 0 1 0
E x C - 9		0 . 0 0 9
H B S - 1		0 . 0 4 6
H B S - 3		0 . 0 0 2
H B S - 4		0 . 0 3 5
H B S - 5		0 . 0 2 0
C p d - 5		0 . 0 0 4
C p d - 7		0 . 0 1 0
ゼラチン		0 . 4 4 6

30

40

【0 2 7 7】

第 1 1 層 (高感度緑感乳剤層)

E m - F	銀	0 . 4 9 7
E m - H	銀	0 . 2 8 6
E x C - 6		0 . 0 0 7
E x C - 8		0 . 0 1 2
E x C - 9		0 . 0 1 4

50

E x M - 1		0 . 0 1 9	
E x M - 2		0 . 0 5 6	
E x M - 3		0 . 0 1 3	
E x M - 4		0 . 0 3 4	
E x M - 5		0 . 0 3 9	
E x M - 6		0 . 0 2 1	
E x Y - 3		0 . 0 0 5	
C p d - 3		0 . 0 0 5	
C p d - 4		0 . 0 0 7	
C p d - 5		0 . 0 1 0	10
C p d - 7		0 . 0 2 0	
H B S - 1		0 . 2 4 8	
H B S - 3		0 . 0 0 3	
H B S - 4		0 . 0 9 4	
H B S - 5		0 . 0 3 7	
ポリエチルアクリレートラテックス		0 . 0 9 9	
ゼラチン		0 . 9 5 0	
【 0 2 7 8 】			
第 1 2 層 (イエローフィルター層)			
C p d - 1		0 . 0 9 0	20
固体分散染料 E x F - 2		0 . 0 7 0	
固体分散染料 E x F - 5		0 . 0 1 0	
油溶性染料 E x F - 6		0 . 0 1 0	
H B S - 1		0 . 0 5 5	
ゼラチン		0 . 5 8 9	
【 0 2 7 9 】			
第 1 3 層 (低感度青感乳剤層)			
E m - M	銀	0 . 3 0 0	
E m - N	銀	0 . 2 6 0	
E m - O	銀	0 . 1 1 2	30
E x C - 1		0 . 0 2 7	
E x C - 7		0 . 0 1 3	
E x Y - 1		0 . 0 0 2	
E x Y - 2		0 . 8 9 0	
E x Y - 4		0 . 0 5 8	
C p d - 2		0 . 1 0 0	
C p d - 3		0 . 0 0 4	
H B S - 1		0 . 2 2 2	
H B S - 5		0 . 0 7 4	
ゼラチン		1 . 5 5 3	40
【 0 2 8 0 】			
第 1 4 層 (高感度青感乳剤層)			
E m - K	銀	0 . 4 2 1	
E m - L	銀	0 . 4 2 1	
E x Y - 2		0 . 2 1 1	
E x Y - 4		0 . 0 6 8	
C p d - 2		0 . 0 7 5	
C p d - 3		0 . 0 0 1	
C p d - 7		0 . 0 3 0	
H B S - 1		0 . 1 2 4	50

ゼラチン	0.678	
【0281】		
第15層（第1保護層）		
沃臭化銀乳剤（分光増感していない）	銀	0.278
（平均粒子サイズ：等価球相当径0.07 μm）		
UV-1		0.167
UV-2		0.066
UV-3		0.099
UV-4		0.013
UV-5		0.160
F-11		0.008
ExF-3		0.003
S-1		0.077
HBS-1		0.175
HBS-4		0.017
ゼラチン		1.297
【0282】		
第16層（第2保護層）		
H-1		0.400
B-1（直径1.7 μm）		0.050
B-2（直径1.7 μm）		0.150
B-3		0.029
S-1		0.200
ゼラチン		0.748
【0283】		
更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-11、B-4ないしB-6、F-1ないしF-19及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。		
【0284】		
有機固体分散染料の調製		30
第12層で使用する固体分散染料ExF-2は、次の方法で分散した。		
ExF-2のウェットケーキ（17.6質量%の水を含む）		2.800 kg
オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム		
（31質量%水溶液）		0.376 kg
F-15（7%水溶液）		0.011 kg
水		4.020 kg
計		7.210 kg
（NaOHでpH=7.2に調整）		
【0285】		
上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミルLMK-4を用い、周速10 m/s、吐出量0.6 kg/min、0.3 mm径のジルコニアビーズ充填率80%で分散液の吸光度比が0.29になるまで分散し、固体分散染料ExF-2を得た。染料微粒子の平均粒径は0.29 μmであった。同様にして、固体分散染料ExF-4およびExF-7を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.28 μm、0.49 μmであった。固体分散染料ExF-5は欧州特許第549,489 Aの実施例1に記載の微小析出（Microprecipitation）分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μmであった。		
【0286】		
上記感材で使用する乳剤の特性を表2～表3に示す。		
【0287】		

【表 2】

表 2

	使用層	粒子形状	平均球 相当 直径 (μm)	平均円相 当径 (μm) / 変動係数 (%)	平均厚み (μm) / 変動係数 (%)	平均アス ペクト比	平板粒子が 全粒子数に 占める割合 (%)	コア部の 平均厚み (μm)	一粒子あた りの平均 転位線本数 (本)
Em-A	高感度赤感層	(111) 主表面平板粒子	1.00	1.74/34	0.22/16	7.9	91	0.13	20
Em-B	中感度赤感層	(111) 主表面平板粒子	0.69	1.14/35	0.17/15	6.7	90	0.12	15
Em-C	低感度赤感層	(111) 主表面平板粒子	0.50	0.79/29	0.12/18	6.7	94	0.11	10
Em-D	低感度赤感層	(111) 主表面平板粒子	0.37	0.45/23	0.15/12	2.6	95	0.11	10
	赤感層に重層 効果を与える層								
Em-E	高感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	0.78	1.33/30	0.18/18	7.4	90	0.12	20
Em-F	中感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	1.00	1.74/34	0.22/16	7.9	91	0.13	20
Em-G	中感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	0.74	1.23/40	0.18/18	6.8	90	0.12	15
Em-H	高低感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	0.74	1.16/31	0.20/15	5.8	91	0.12	20
Em-I	低感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	0.55	0.79/30	0.14/13	5.5	97	0.13	30
Em-J	低感度緑感層	(111) 主表面平板粒子	0.44	0.53/30	0.17/18	3.2	97	0.10	20
Em-K	高感度青感層	(111) 主表面平板粒子	1.60	3.00/25	0.31/21	10	99	0.16	15
Em-L	高感度青感層	(111) 主表面平板粒子	1.30	2.20/24	0.34/22	7	98	0.14	20
Em-M	低感度青感層	(111) 主表面平板粒子	0.81	1.10/30	0.23/18	4.7	97	0.13	20
Em-N	低感度青感層	(111) 主表面平板粒子	0.40	0.55/32	0.13/16	4.6	96	0.11	20
Em-O	低感度青感層	(100) 主表面立方体 粒子	0.21	0.21/20	0.21/20	1	-	-	-

【0288】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

	使用層	増感色素
Em-A	高感度赤感層	1, 3, 4
Em-B	中感度赤感層	2, 3, 4
Em-C	低感度赤感層	1, 3, 4
Em-D	低感度赤感層	1, 3, 4
Em-E	赤感層に重層効果を与える層	5, 10
Em-F	高感度緑感層	5, 6, 9
Em-G	中感度緑感層	5, 6, 9
Em-H	高低感度緑感層	5, 6, 7, 8, 9
Em-I	低感度緑感層	6, 8, 9
Em-J	低感度緑感層	5, 6, 7
Em-K	高感度青感層	13, 14
Em-L	高感度青感層	12
Em-M	低感度青感層	14
Em-N	低感度青感層	12, 13
Em-O	低感度青感層	11, 13

10

20

【0289】

いずれの乳剤も表3記載の分光増感色素を最適添加され、いずれの乳剤も最適に化学増感されている。

【0290】

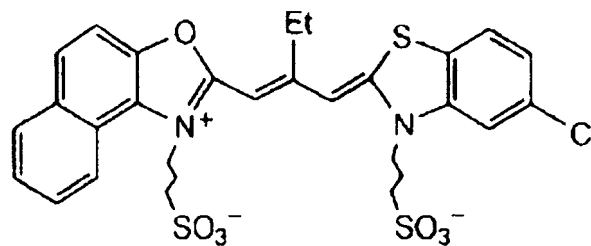
30

表3に記載の増感色素を以下に示す。

【0291】

【化26】

増感色素 1

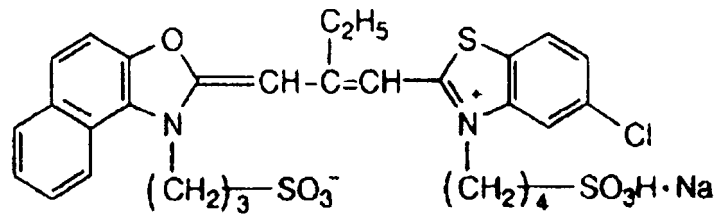


40

【0292】

【化 2 7】

増感色素 2

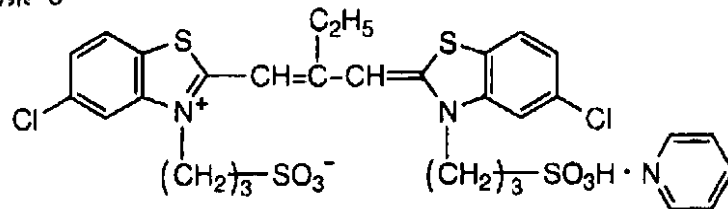


【0 2 9 3】

【化 2 8】

10

増感色素 3

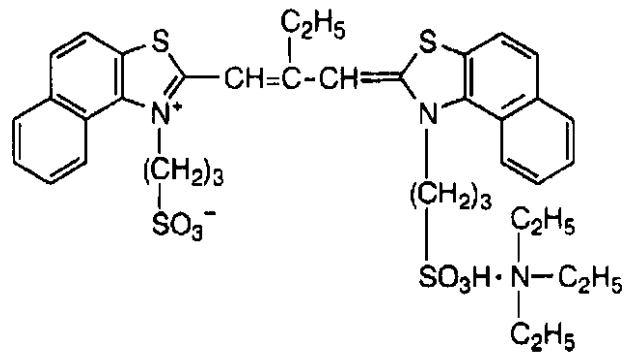


【0 2 9 4】

【化 2 9】

20

増感色素 4

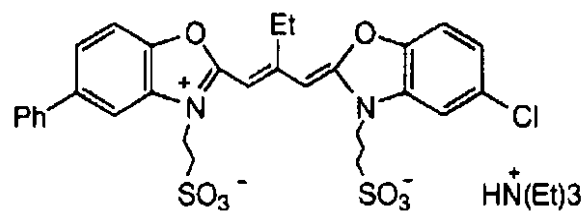


30

【0 2 9 5】

【化 3 0】

増感色素 5

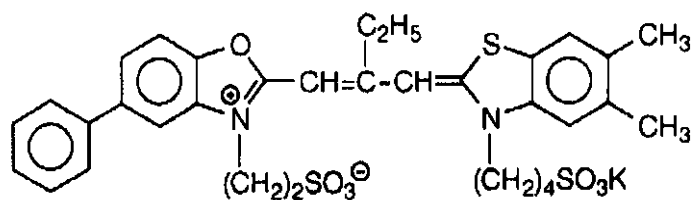


40

【0 2 9 6】

【化 3 1】

増感色素 6

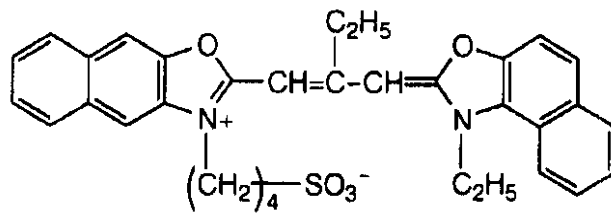


50

【0297】

【化32】

増感色素 7

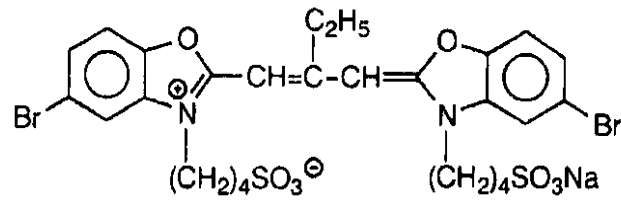


10

【0298】

【化33】

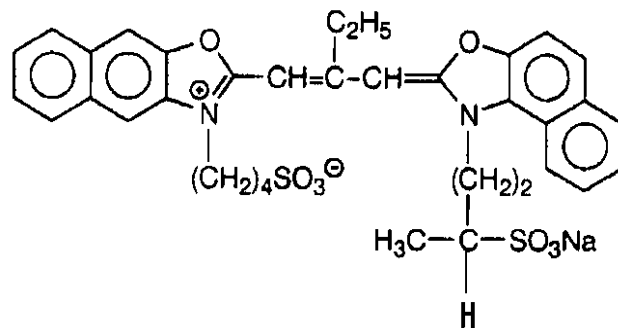
増感色素 8



【0299】

【化34】

増感色素 9

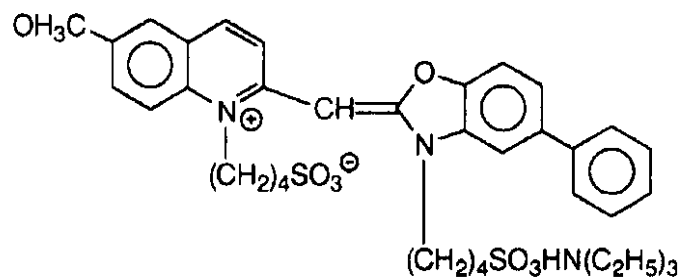


30

【0300】

【化35】

増感色素 10

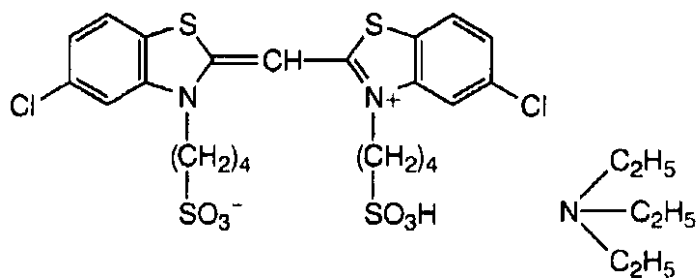


40

【0301】

【化 3 6】

増感色素 11

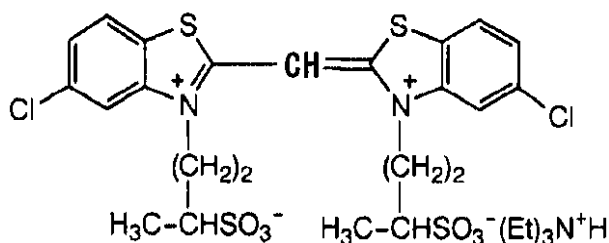


10

【0 3 0 2】

【化 3 7】

増感色素 12

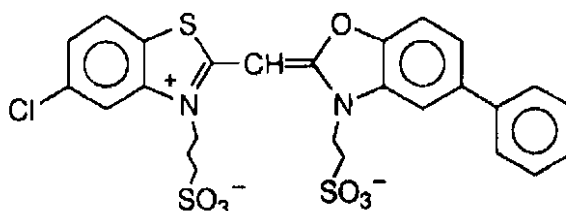


20

【0 3 0 3】

【化 3 8】

増感色素 13

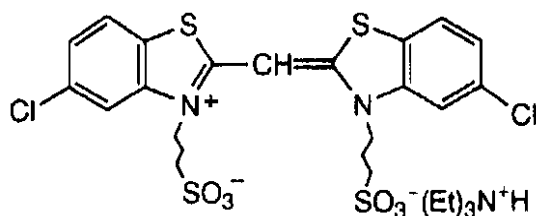


30

【0 3 0 4】

【化 3 9】

増感色素 14



40

【0 3 0 5】

平板粒子の調製には特開平 1-158426 号公報記載の実施例に従い低分子量ゼラチンを使用している。

乳剤 Em-L~O は粒子調製時に還元増感されている。

乳剤 Em-A~D、及び J は特開平 6-11782 号公報記載の実施例に従いヨウドイオン放出剤を使用して転位導入している。

乳剤 Em-E~H は特開平 10-43570 号公報記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別チャンバーで添加直前に調製した沃化銀微粒子を使用して転位導入している。

【0 3 0 6】

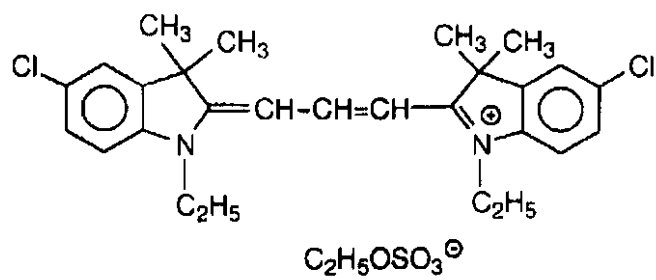
以下、各層に用いた化合物を示す。

50

【 0 3 0 7 】

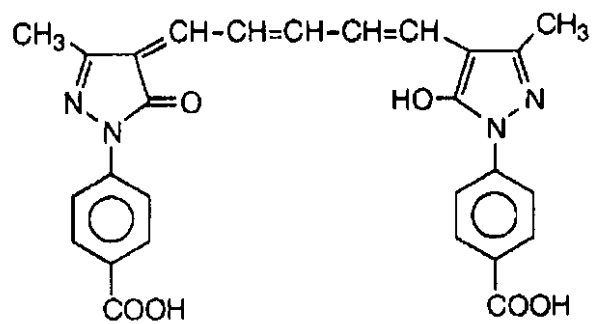
【 化 4 0 】

ExF-1



10

ExF-2

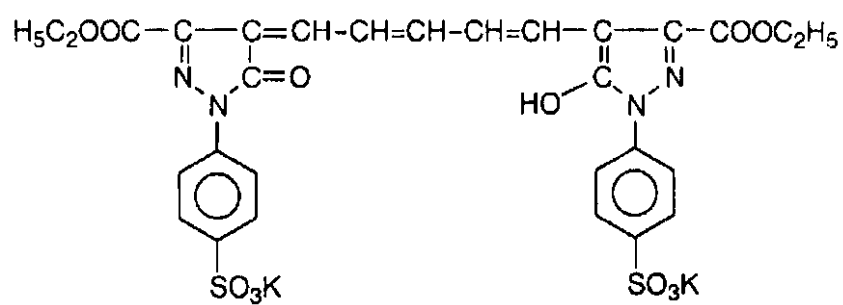


20

【 0 3 0 8 】

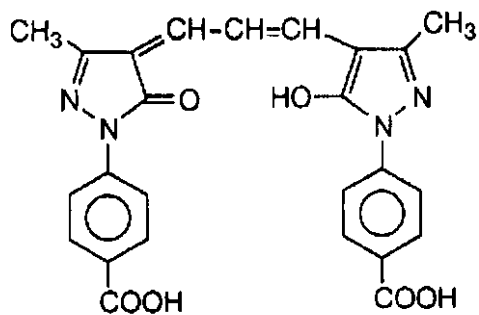
【化 4 1】

ExF-3



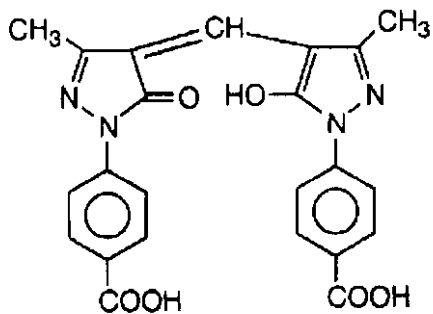
10

ExF-4



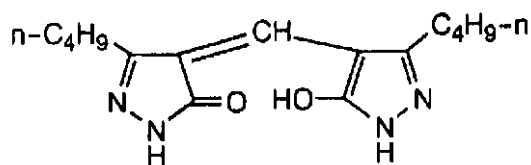
20

ExF-5

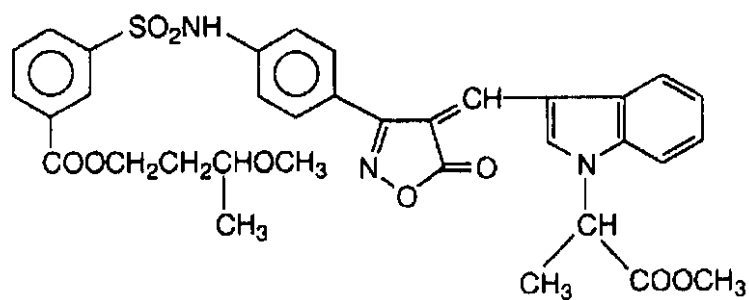


30

ExF-6



ExF-7

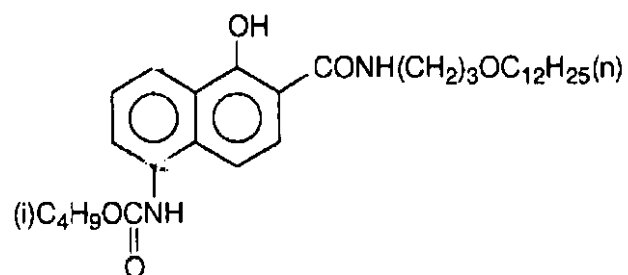


40

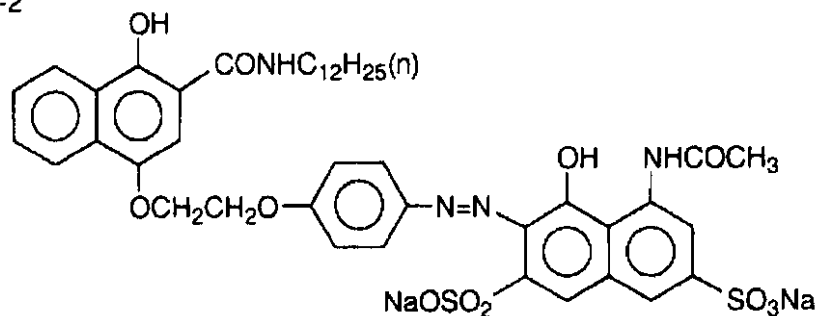
【 0 3 0 9 】

【化 4 2】

ExC-1

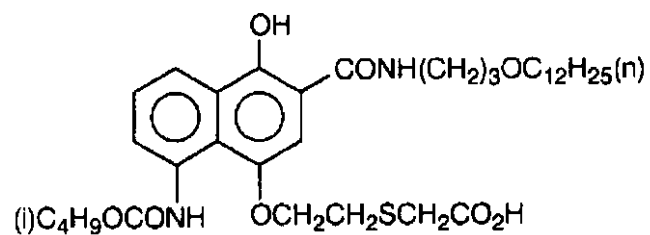


ExC-2



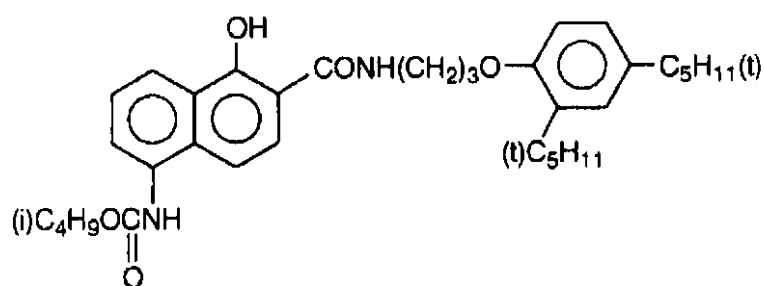
10

ExC-3



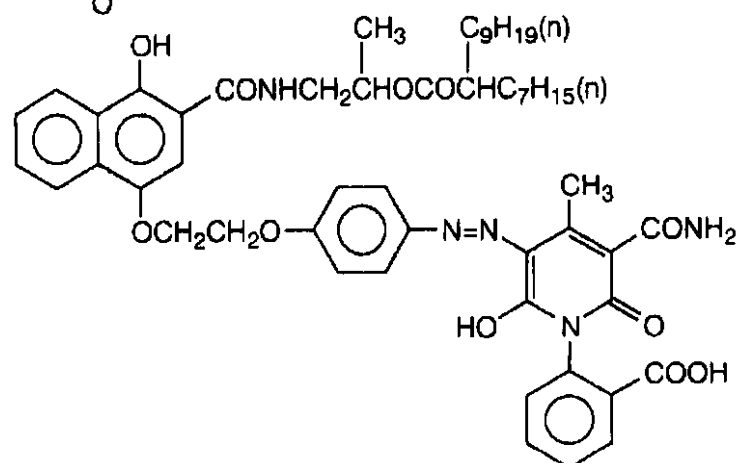
20

ExC-4



30

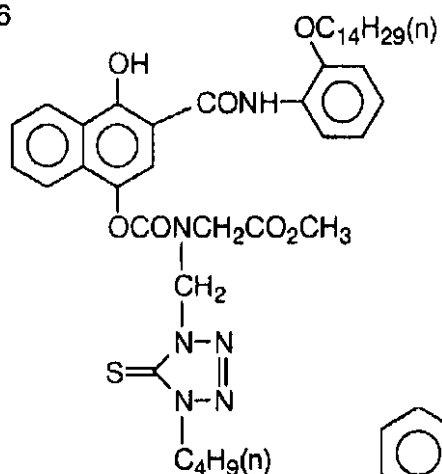
ExC-5



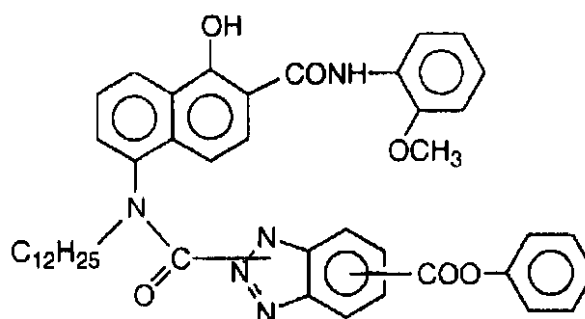
40

【 0 3 1 0 】

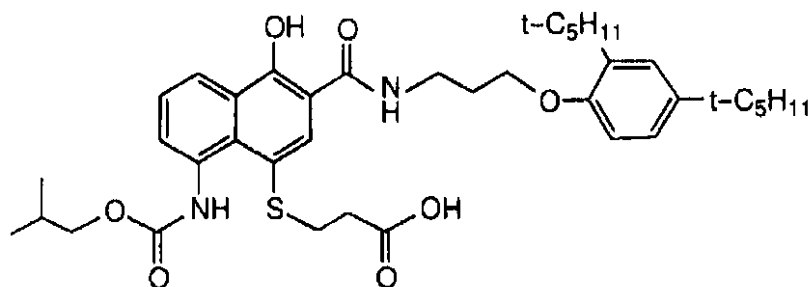
ExC-6



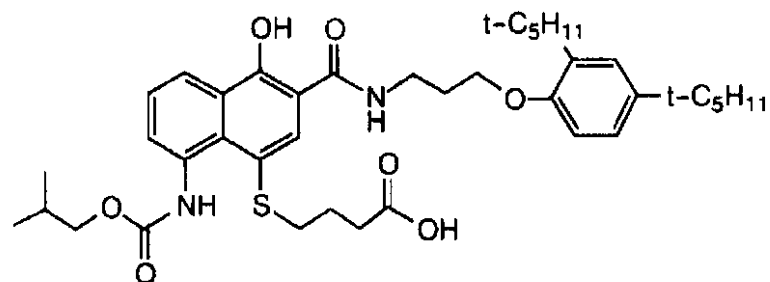
10



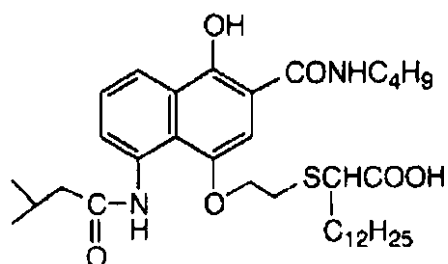
20



30



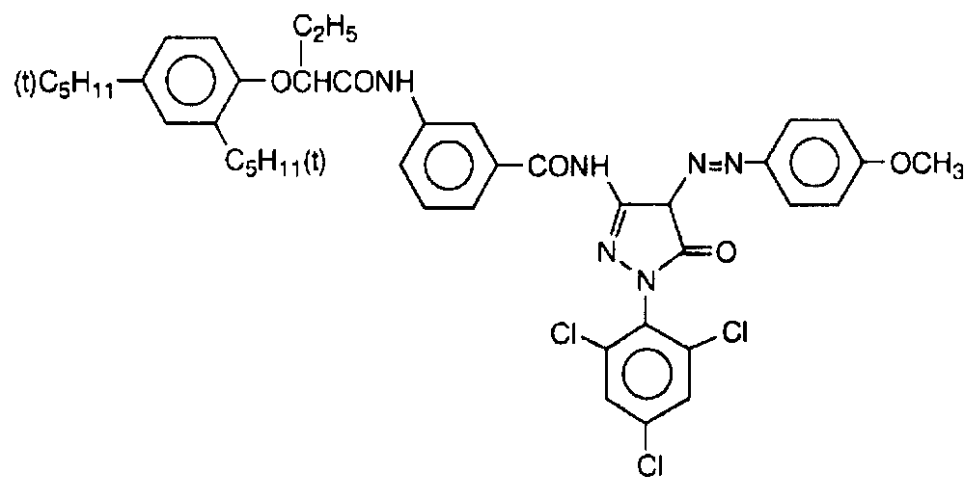
40



【 0 3 1 1 】

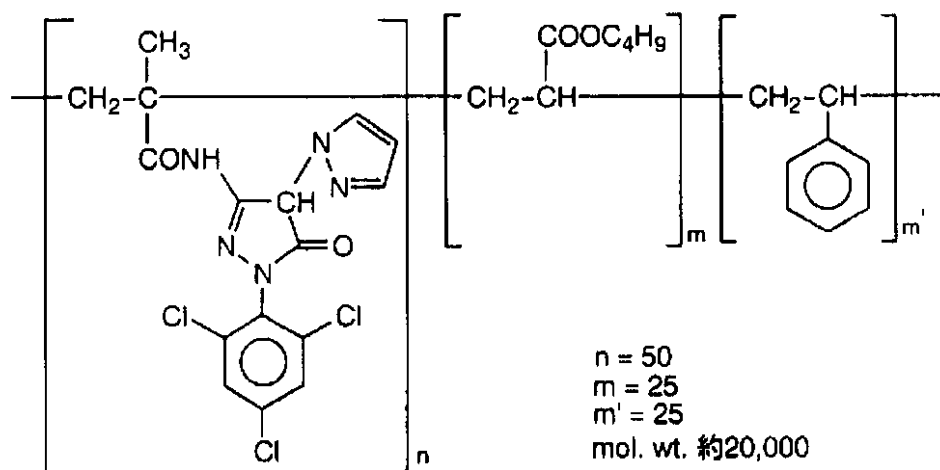
【化 4 4】

ExM-1



10

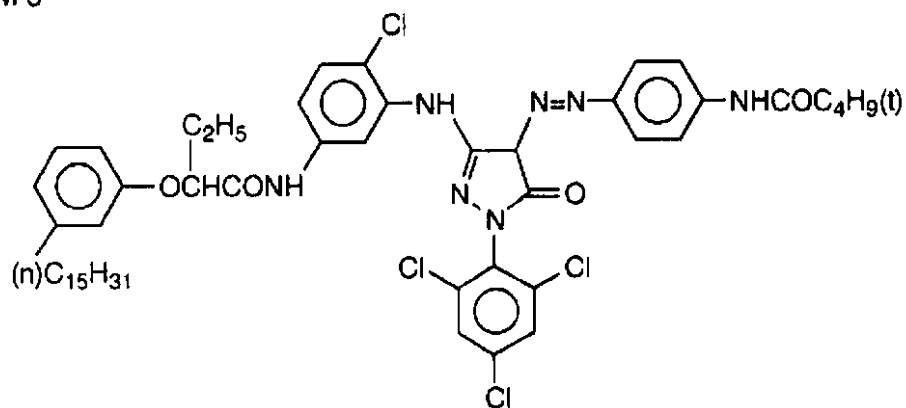
ExM-2



20

30

ExM-3

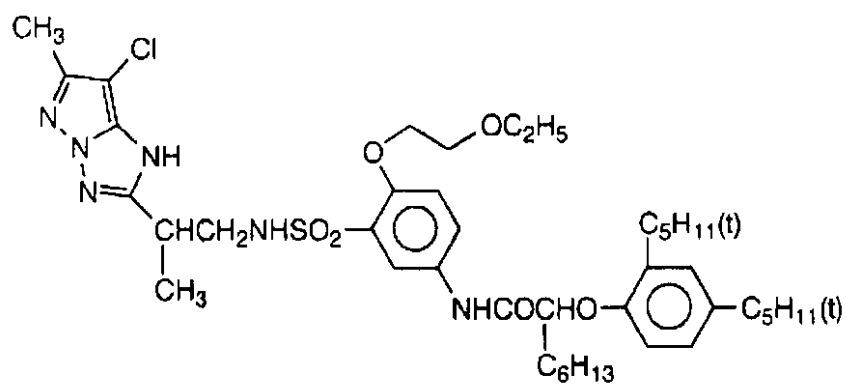


40

【 0 3 1 2 】

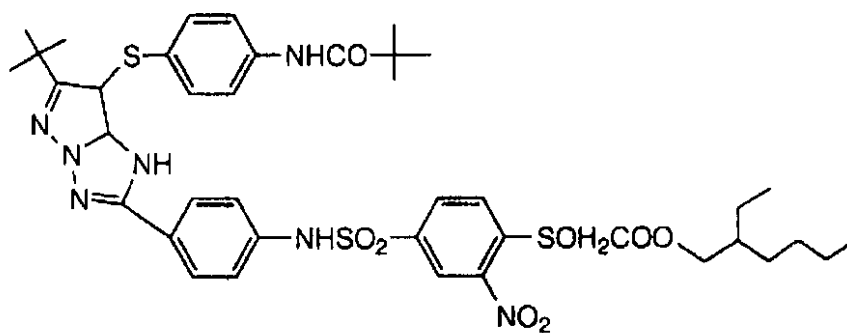
【化 4 5】

ExM-4



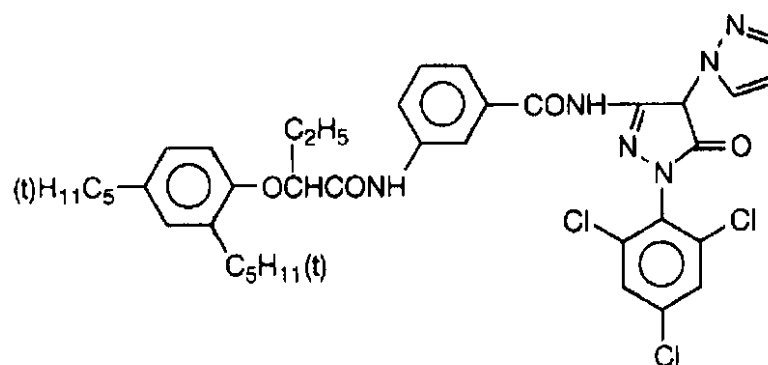
10

ExM-5



20

ExM-6

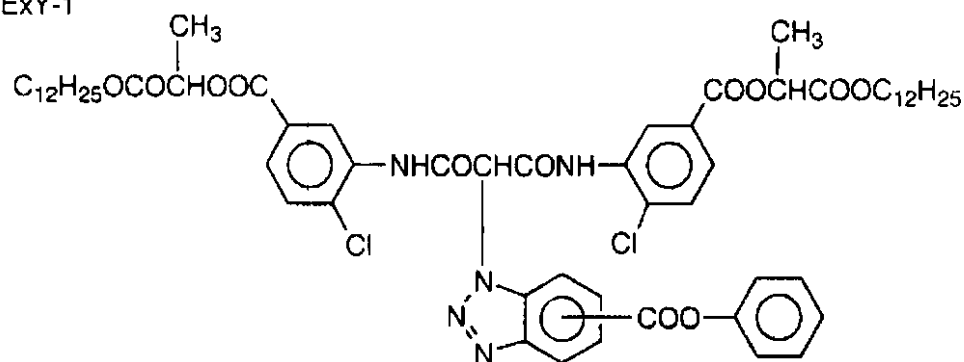


30

【 0 3 1 3 】

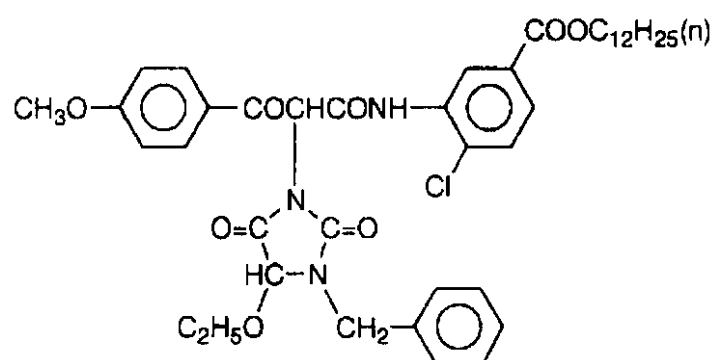
【化 4 6】

ExY-1



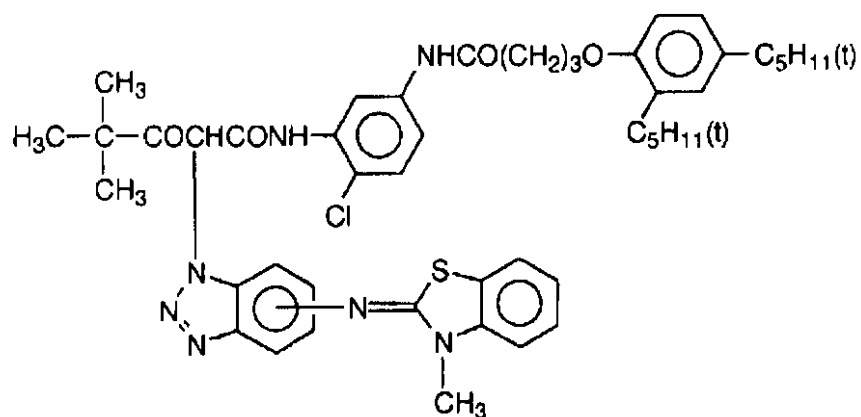
10

ExY-2



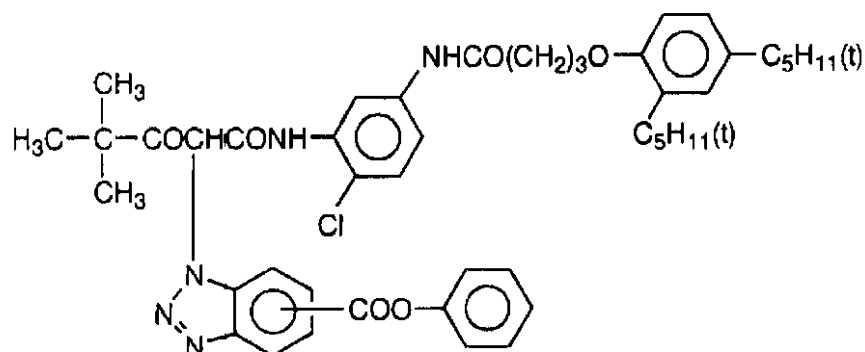
20

ExY-3



30

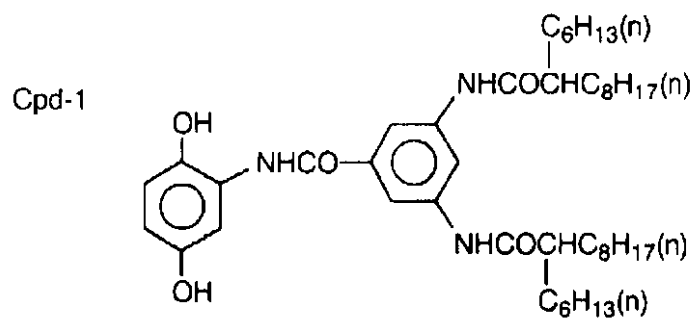
ExY-4



40

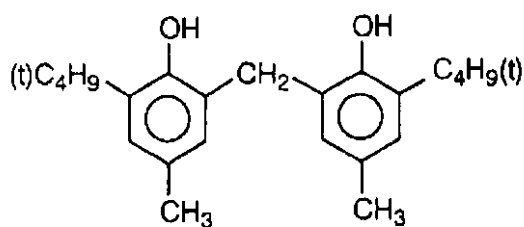
【 0 3 1 4 】

【化 4 7】

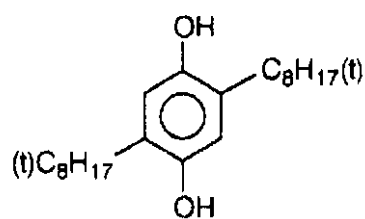


10

Cpd-2

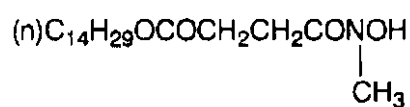


Cpd-3

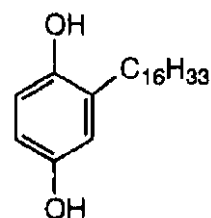


20

Cpd-4

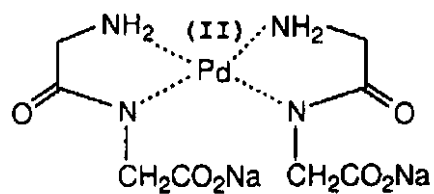


Cpd-5

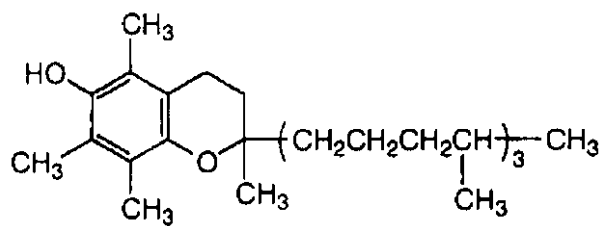


30

Cpd-6



Cpd-7

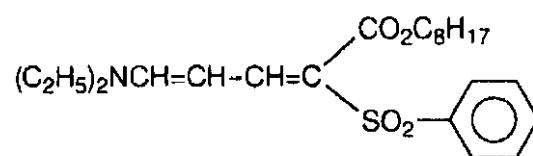


40

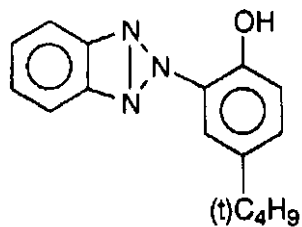
【0 3 1 5】

【化 4 8】

UV-1

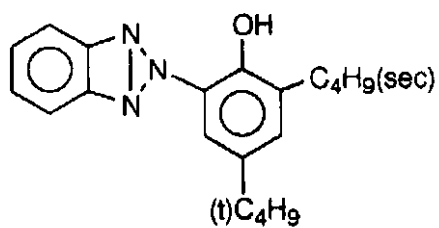


UV-2



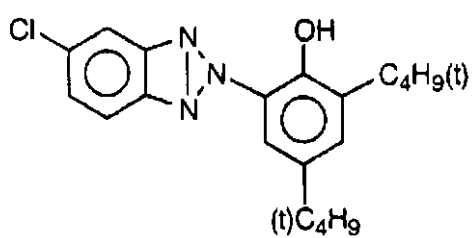
10

UV-3



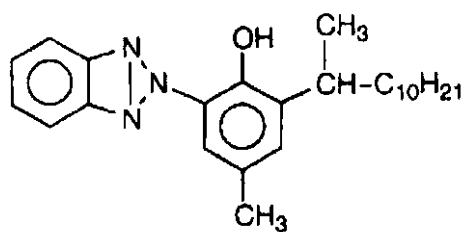
20

UV-4



30

UV-5

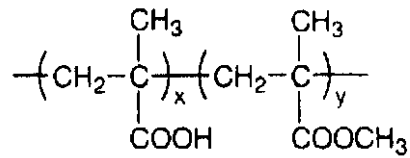


40

【 0 3 1 6 】

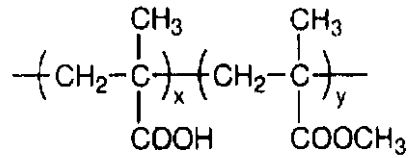
【化 4 9】

B-1

 $x/y=10/90$ (質量比)

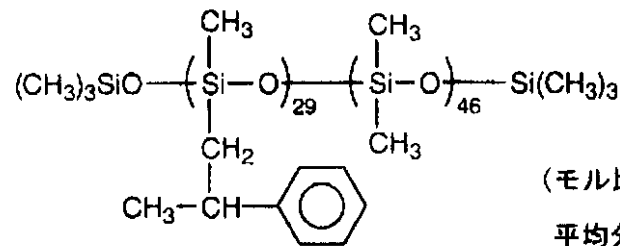
平均分子量：約35,000

B-2

 $x/y=40/60$ (質量比)

平均分子量：約20,000

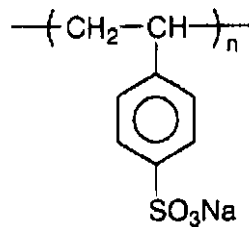
B-3



(モル比)

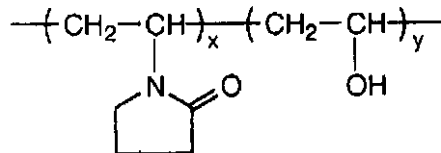
平均分子量：約8,000

B-4



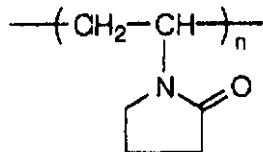
平均分子量：約750,000

B-5

 $x/y=70/30$ (質量比)

平均分子量：約17,000

B-6



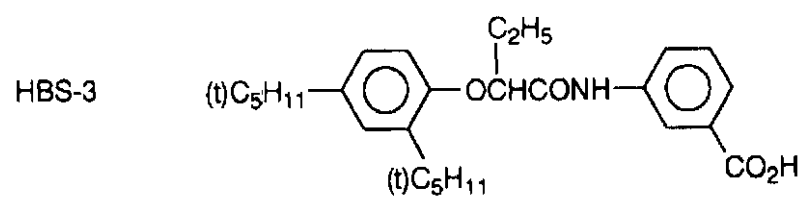
平均分子量：約10,000

【0 3 1 7】

【化 5 0】

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n - ブチルフタレート

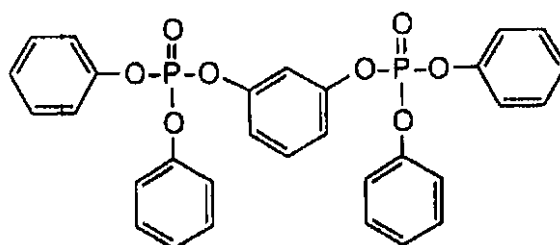


10

HBS-4 トリ (2 - エチルヘキシル) ホスフェート

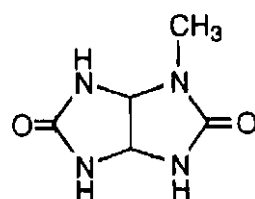
20

HBS-5

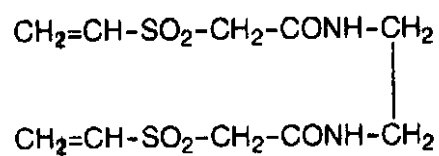


30

S-1



H-1

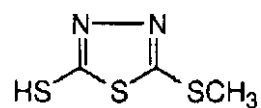


40

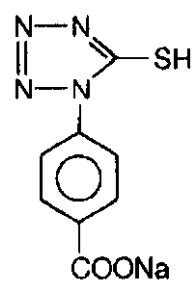
【 0 3 1 8 】

【化 5 1】

F-1

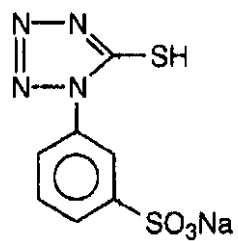


F-2

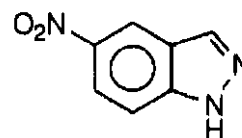


10

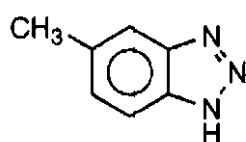
F-3



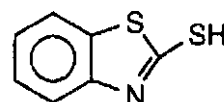
F-4



F-5

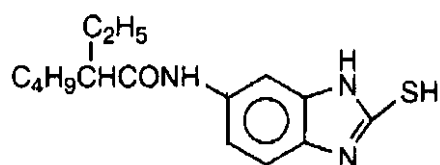


F-6

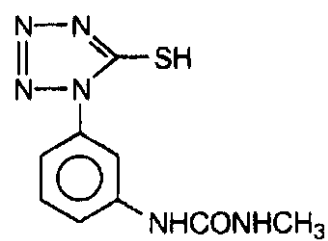


20

F-7

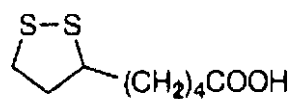


F-8

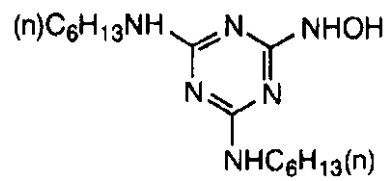


30

F-9



F-10

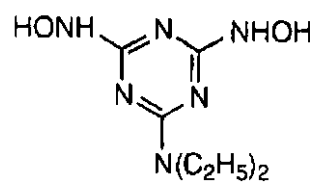


40

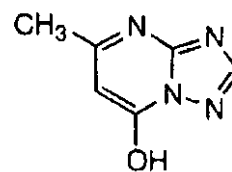
【 0 3 1 9】

【化 5 2】

F-11

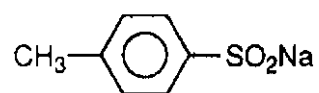


F-12

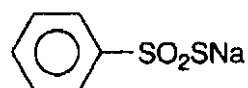


10

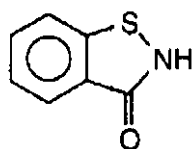
F-13



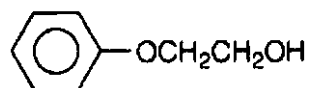
F-14



F-15

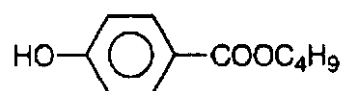


F-16

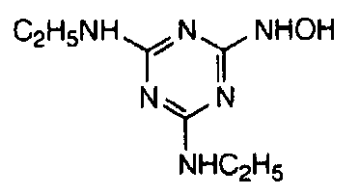


20

F-17

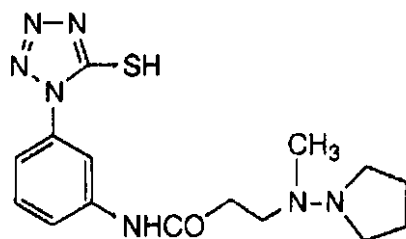


F-18



30

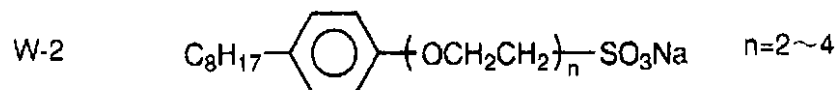
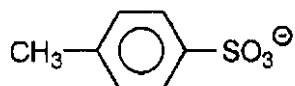
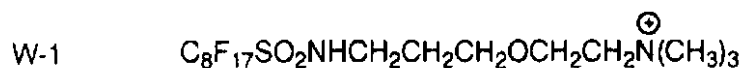
F-19



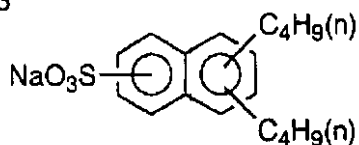
40

【 0 3 2 0】

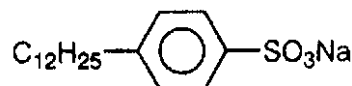
【化 5 3】



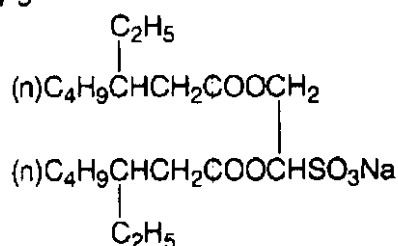
W-3



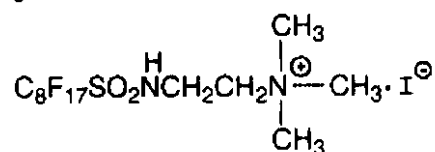
W-4



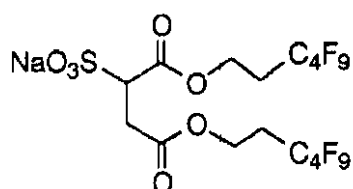
W-5



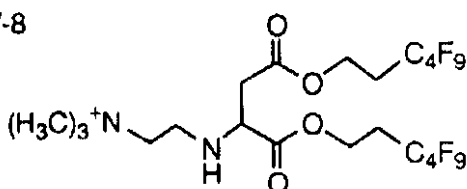
W-6



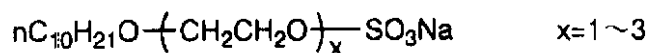
W-7



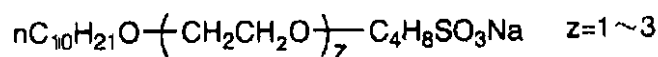
W-8



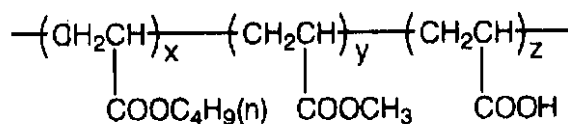
W-9



W-10



W-11



$x/y/z = 20/60/20$
(質量比)

平均分子量：約36,000

【0 3 2 1】

上記のハロゲン化銀カラー写真感光材料を試料 2 0 1 とする。

(試料 2 0 2 ～ 2 1 1 の作成)

上記第 1 4 層の乳剤 Em-K の化合物 A を表 4 の化合物にした以外は試料 2 0 1 と同様にして試料 2 0 2 ～ 試料 2 1 1 を作成した。

【0 3 2 2】

10

20

30

40

50

【表 4】

【表4】

試料	添加化合物	カブリ	相対感度	備考
201	化合物A	0.39	100	比較例
202	化合物B	0.31	101	"
203	化合物C	0.33	102	"
204	化合物D	0.37	107	"
205	本発明の化合物1	0.32	129	本発明
206	本発明の化合物9	0.29	125	"
207	本発明の化合物16	0.31	127	"
208	本発明の化合物22	0.28	129	"
209	本発明の化合物30	0.30	131	"
210	本発明の化合物37	0.29	131	"
211	本発明の化合物38	0.28	130	"

10

20

【0323】

試料201～211を富士フイルム（株）製ゼラチンフィルターSC-39と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。

【0324】

露光後の試料を以下に記載の方法で処理した。

〔処理方法〕

工程	処理時間	処理温度
発色現像	3分15秒	38℃
漂 白	3分00秒	38℃
水 洗	30秒	24℃
定 着	3分00秒	38℃
水 洗（1）	30秒	24℃
水 洗（2）	30秒	24℃
安 定	30秒	38℃
乾 燥	4分20秒	55℃

30

【0325】

次に、処理液の組成を記す。

（発色現像液）	（単位 g）
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-〔N-エチル-N-（β-ヒドロキシエチル）アミノ〕 -2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0 L
pH（水酸化カリウムと硫酸にて調整）	10.05

40

【0326】

（漂白液）	（単位 g）
-------	--------

50

エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	1 0 0 . 0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	1 0 . 0
3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0 . 0 3
臭化アンモニウム	1 4 0 . 0
硝酸アンモニウム	3 0 . 0
アンモニア水 (27%)	6 . 5 mL
水を加えて	1 . 0 L
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6 . 0

【0327】

(定着液) (単位 g)

10

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0 . 5
亜硫酸アンモニウム	2 0 . 0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/L)	2 9 5 . 0 mL
酢酸 (90%)	3 . 3
水を加えて	1 . 0 L
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6 . 7

【0328】

(安定液) (単位 g)

20

p-ノニルフェノキシポリグリシドール (グリシドール平均重合度 10)	0 . 2
エチレンジアミン四酢酸	0 . 0 5
1, 2, 4-トリアゾール	1 . 3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)	
ピペラジン	0 . 7 5
ヒドロキシ酢酸	0 . 0 2
ヒドロキシエチルセルロース (ダイセル化学 HEC SP-2000)	0 . 1
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0 . 0 5
水を加えて	1 . 0 L
pH	8 . 5

30

【0329】

(感光材料のカブリ及びイエロー感度)

上記の処理を行った各試料のセンシトカーブを求めて、イエロー濃度カブリの値およびイエロー濃度カブリ+0.2における露光量の逆数の対数値を比較し、試料201を100としたときの相対値で評価した。カブリは数値が小さいほど少なく、またイエロー濃度について示した相対感度は数値が大きいほど感度が高く、好ましい。

【0330】

表4から明らかなように、一般式(1)で表される化合物の存在下で化学増感したハロゲン化銀粒子を含有するカラーネガフィルムは高感度でありカブリが低い。

40