

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



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

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046813 A1

- (51) 国際特許分類: **G03C 1/035**, 1/09, 7/20 (TAKADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/012110
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 20 日 (20.11.2002) (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高田 宏
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER HALIDE COLOR PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) Abstract: A silver halide color photosensitive material comprising a silver halide emulsion high in photosensitivity, excellent in granularity and latent image stability, and good in preservability stability. The material comprising a support and further comprising, over the support, at least one red-photosensitive layer, at least one green-photosensitive layer, at least one blue-photosensitive layer, and at least one non-photosensitive layer is characterized in that at least one of the photosensitive layers contains a monodispersed silver halide emulsion having an average silver iodide content of 2.0 to 4.0 mol%, an average aspect ratio of 8.0 or more, and a dislocation line, the silver halide emulsion is chemically sensitized by a selenium sensitizer, the amount of selenium sensitizer added is 5.0×10^{-6} mol or more per mole of silver halide emulsion.

[続葉有]



WO 2004/046813 A1



(57) 要約:

本発明は、高感度で、粒状性、潜像安定性に優れ、かつ保存安定性が良好なハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。このハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に、少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性層の少なくとも1層が、平均沃化銀含有率が2.0～4.0mol%で、平均アスペクト比が8.0以上で、かつ転位線を有する単分散のハロゲン化銀乳剤を含有し、該ハロゲン化銀乳剤がセレン増感剤により化学増感され、かつ該セレン増感剤の添加量が、該ハロゲン化銀乳剤1モルあたり、 5.0×10^{-6} モル以上であることを特徴とする。

明細書

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

5 技術分野

本発明は、高感度で、粒状性、潜像安定性に優れ、かつ保存安定性が良好なハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

背景技術

- 10 ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、極めて完成度の高い成熟製品と言われている一方、要求される性能は、高感度、高画質、保存条件による性能変動が少ない等多岐にわたり、更に今後は現像進行性などを早めた迅速処理適性を加味する必要があり、その要求レベルは近年益々高まってきている。

- 特に高感度化という点では、昨今のデジタルカメラの技術進歩により、ハロ
15 ゲン化銀カラー写真感光材料の優位性を保持するためには、カブリを低く抑えたまま、かつ保存性と両立する更なる高感度化が必要である。

- ハロゲン化銀乳剤の高感度化技術、すなわち増感技術はハロゲン化銀乳剤の製造方法に関するもの、ハロゲン化銀乳剤の化学増感に関するもの、ハロゲン
化銀乳剤の分光増感に関するもの、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の設計方
20 法によるもの、ハロゲン化銀カラー感光材料の現像プロセスに関するもの等々、各種の方法が知られているが、その中でも最も好ましく且つ本質的な方法は、ハロゲン化銀結晶の感光過程での非効率を軽減させ、量子効率を向上させることである。

高感度化、高画質化を図る手段の一つとして、ハロゲン化銀乳剤（以下、単に乳剤ともいう）中のハロゲン化銀粒子１個当たりの感度／粒子サイズ比を向上させる技術が検討されている。

一般に、ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は、様々な形状を有
5 することが知られている。例えば、立方体や八面体、十四面体状の正常晶ハロ
ゲン化銀粒子や、双晶面を１つまたは平行な双晶面を複数有する平板状ハロゲ
ン化銀粒子、非平行な双晶面を有するテトラポット状や棒状のハロゲン化銀粒
子等がある。中でも平板状ハロゲン化銀粒子（以下、単に平板粒子ともいう）
は、その写真特性として、固有感度に対して色増感感度が相対的に高い、その
10 粒子形態よりハロゲン化銀写真感光材料の鮮鋭性（シャープネス）の向上を図
ることができる、粒子による光散乱が少なく、解像度の高い画像が得られる等
の種々の利点を有している。

平板粒子に関係する従来技術としては、例えば、米国特許第４，４３４，２
２６号、同第４，４３９，５２０号、同第４，４１４，３１０号、同第４，４
15 ３３，０４８号、同第４，４１４，３０６号、同第４，４５９，３５３号、特
公平４－３６３７４号、同５－１６０１５号、同６－４４１３２号、特開平６
－４３６０５号、同６－４３６０６号、同６－２１４３３１号、同６－２２２
４８８号、同６－２３０４９３号、同６－２５８７４５号等に、その製造方法
並びに使用技術が開示されている。

20 平板粒子の上記利点をより効果的に引き出すためには、高アスペクト比の平
板粒子を用いることが有効である。当業界で知られているように、沃化銀含有
率が高くなるほど高アスペクト比平板粒子の調製は困難となるため、上記の様
な従来技術による平板粒子の多くは、臭化銀もしくは沃化銀含有率の低い沃臭

化銀であった。しかしながら、沃化銀含有率の低いハロゲン化銀粒子は、現像活性となり、加えて高アスペクト比平板粒子は、その形状的要因によって現像がさらに促進されるために、同一の塗布銀量においては、粒状劣化や自然放射線による影響を招きやすくなり、アスペクト比の高い平板粒子ほど前記平板粒子の利点を引き出すことが困難であった。また、高アスペクト比粒子になるほど、粒径のばらつきが大きくなる傾向にあるため、化学増感や分光増感の適正化が難しくなり、その結果として、階調の軟調化や発色濃度低下を引き起こすといった問題点も指摘されていた。

特開平6-230491号では、中心領域の沃化銀含有率に対してフリンジ領域の沃化銀含有率が1.5～50倍であるアスペクト比8～100の平板粒子が開示されている。しかし、この技術では、沃化銀含有率の高い相をフリンジ領域に配置させることによって化学増感適性が失われ、感度低下と軟調化を招く結果となる。一方、特開平6-235988号には、少なくとも内部殻、中間殻及び最外殻からなる多重構造粒子で、該中間殻に沃化銀含有率が高い領域を有するアスペクト比3～100の平板粒子が開示されている。しかし、この技術では、沃化銀含有率が高い領域の外側に配置させた沃化銀含有率の低い最外殻の粒子分率が大きいために、高アスペクト比平板粒子の現像促進性に起因する粒状性の劣化等の問題を解決するには至らなかった。

一方、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の高感度化を図る他の手段として、化学増感があり、硫黄増感、セレン増感、テルル増感などのカルコゲン増感、金などの貴金属を用いる貴金属増感、還元剤を用いる還元増感があり、これらを単独あるいは組み合わせて用いられている。中でも硫黄増感、セレン、テルル増感に金増感を併用すると、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、テルル増感は、特にカブリ上昇が大きく、カブリの発生を抑える技術、更に保存時のカブリ、感度変動の少ない増感技術開発が望まれていた。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料のカブリ、保存性等を改良する方法として
5 抑制剤を用いる事が知られている。例えば、特開平5-53234号、同5-
27360号、同5-19395号、同5-17540号等に種々の抑制剤の
組み合わせが開示されているが、カブリや保存性を改良すると減感してしまう
等、全ての問題を解決するに至っていない。メルカプト基と水溶性基を有する
抑制剤として、特開平2-837号には平板粒子のカブリ防止及び低照度不軌
10 改良剤が開示され、特開平4-16838号にはセレン増感に対するカブリ防
止剤が開示されている。また、特開平6-19024号、同6-19026号、
同6-19037号には、反応非活性カルコゲン化合物がカブリ防止に効果
がある事が開示されている。

カブリの問題としては、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に導入される、最
15 終的なハロゲン化銀乳剤自体のカブリ（カブリ絶対値）と最適に化学熟成され
る過程においてのカブリ進行の2点がある。製造安定性という点では、カブリ
進行が緩慢な方が好ましく、かつ写真性能という点では、カブリ絶対値が低い
ハロゲン化銀乳剤が理想的と考えられるが、両者を満足するレベルには至って
いない。

20 上記課題に対し、セレン増感時に特定の構造を有する抑制剤を用いて化学増
感されたハロゲン化銀乳剤を用いて、高感度でカブリ安定性に優れたハロゲン
化銀感光材料が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、粒子間距
離制御法を用いて、基盤乳剤粒子の粒子主平面に対して垂直の方向に粒子成長

させ、特定のハロゲン組成分布を有する平板状ハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤が提案されている（例えば、特許文献2。）。

しかしながら、上記いずれの方法も、ある程度の高感度化は達成されるものの、粒状性や保存性安定性、特に、潜像安定性に関しては、高品質が求められている現状においては、決して充分とは言えず、更なる品質改良が求められている。

（特許文献1）

特開2000-235240号公報（特許請求の範囲）

（特許文献2）

10 特開2001-142169号公報（特許請求の範囲）

発明の開示

本発明の上記目的は、下記の各々の構成により達成される。

（1） 支持体上に、少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層
15 及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性層の少なくとも1層が、平均沃化銀含有率が2.0～4.0mol%で、平均アスペクト比が8.0以上で、かつ転位線を有する単分散のハロゲン化銀乳剤を含有し、該ハロゲン化銀乳剤がセレン増感剤により化学増感され、かつ該セレン増感剤の添加量が、該ハロゲン化銀乳剤1モルあたり、 5.0×10^{-6} モ
20 ル以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

（2） 前記ハロゲン化銀乳剤が、前記セレン増感剤と、少なくとも1種のカルコゲン増感剤により化学増感されていることを特徴とする（1）に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(3) 前記カルコゲン増感剤の少なくとも1種が、硫黄増感剤であることを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 前記ハロゲン化銀乳剤に対する前記セレン増感剤と前記硫黄増感剤との添加量比(セレン増感剤/硫黄増感剤)が、0.6以上であることを特徴とする(3)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

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

発明を実施するための最良の形態

10 本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に、少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性層の少なくとも1層が、平均沃化銀含有率が2.0~4.0mol%で、平均アスペクト比が8.0以上で、かつ転位線を有する単分散のハロゲン化銀乳剤を含有し、該ハロゲン化銀乳剤がセレン増感剤により化学増感され、かつ該セレン増感剤の添加量が、該ハロゲン化銀乳剤1モルあたり、 5.0×10^{-6} モル以上であることが特徴である。

はじめに、本発明に係る平均沃化銀含有率が2.0~4.0mol%で、平均アスペクト比が8.0以上で、かつ転位線を有する単分散のハロゲン化銀乳剤について説明する。

20 本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、平均アスペクト比が8.0以上の平板状ハロゲン化銀粒子(以下、単に平板粒子ともいう)であり、この平板粒子は結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有する結晶であり、ハロゲン化銀粒子における双晶の形態の分類は、クライン

とモイザーによる報文「Photographische Korrespondenz」の99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子内に互いに平行な2つ以上の双晶面を有するものが好ましい。これらの双晶面は、平板状粒子の表面を形成する平面の中で最も広い面積を有する面（主平面という）に対してほぼ平行に存在する。本発明における特に好ましい形態は、主平面に平行な2つの双晶面を有する場合である。本発明において、主平面に平行な2つの双晶面を有するハロゲン化銀粒子個数は70%以上であることが好ましく、80%以上であることが更に好ましく、90%以上であることが特に好ましい。

- 10 本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、下記の方法により求めるアスペクト比が8以上であるハロゲン化銀粒子のことであり、好ましくはアスペクト比の平均が8～500であり、更に好ましくは10～500である。

ハロゲン化銀粒子のアスペクト比は、下記の方法により粒径と粒子厚さを個々のハロゲン化銀粒子について求め、次式で得られる。

- 15 アスペクト比＝粒径／粒子厚さ

本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、主平面に平行な双晶面を2枚有する（111）主平面を持つ平板状ハロゲン化銀粒子であることが好ましい。

- 本発明に係るハロゲン化銀乳剤においては、平板状ハロゲン化銀粒子の平均粒径は0.1～50 μm が好ましく、0.1～20 μm がより好ましく、1.20 0～20 μm が最も好ましい。

本発明において、平均粒径とは、粒径 r_i の算術平均とする。ただし、有効数字3桁、最小桁数字は四捨五入し、測定粒子個数は無差別に1,000個以上であることとする。ここでいう粒径 r_i とは、平板状ハロゲン化銀粒子の主

平面に対し、垂直な方向から見たときの投影像を同面積の円像に換算したときの直径（投影面積円換算粒径）である。また、粒径 r_i は、ハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡で1～7万倍に拡大して撮影、プリントし、そのプリント上の粒子直径または投影時の面積を実測することにより得ることができる。

- 5 本発明に係るハロゲン化銀乳剤においては、平板状ハロゲン化銀粒子の厚さの平均は $0.25 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.005 \sim 0.20 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.005 \sim 0.10 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

上記説明したハロゲン化銀粒子の粒径やアスペクト比を算出するための個々の粒子の投影面積と厚さは、以下の方法で求めることができる。支持体上に内部標準となる粒径既知のラテックスボールと、主平面が基板に平行に配向するようにハロゲン化銀粒子とを塗布した試料を作製し、ある角度からカーボン蒸着により粒子にシャドーイングを行った後、通常のレプリカ法によってレプリカ試料を作製する。同試料の電子顕微鏡写真を撮影し、画像処理装置等を用いて個々の粒子の投影面積と厚さを求める。この場合、粒子の投影面積は内部標準の投影面積から、粒子の厚さは内部標準と粒子の影の長さから算出することができる。

本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、単分散性あることが特徴であり、下記式によって粒径分布（粒径の変動係数）を定義した時、粒径分布が30%未満が好ましく、より好ましくは15%未満である。

$$\text{粒径分布 (\%)} = (\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

平均粒径及び標準偏差は、上記で定義した粒径 r_i から求めるものとする。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤において、ハロゲン化銀粒子の平均沃化銀含

有率が2.0～4.0モル%であることが特徴の一つである。

上記のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率は、EPMA法(Electron Probe Micro Analyzer法)により求めることができる。具体的には、ハロゲン化銀粒子を互いに接触しない様によく分散させた試料を5 作製し、液体窒素で-100℃以下に冷却しながら電子ビームを照射し、個々のハロゲン化銀粒子から放射される銀及び沃素の特性X線強度を求めることにより、個々のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率が決定することができる。なお、本発明においては、上記方法により100個以上のハロゲン化銀粒子について求めたハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率を平均したものを平均沃化銀含有率と10 する。

本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子では、転位線を有することが特徴の一つであり、転位線の形態は適宜選択できる。例えば、粒子の結晶方位の特定方向に対して直線的に存在する転位線、或いは曲った転位線を選ぶことができる。更には、粒子全体に亘って存在する、あるいは粒子の特定の部分にのみ存在す15 る、例えば、粒子のフリンジ部(外周部)に限定して転位線が存在する形態や、主平面に限定して転位線が存在する形態あるいは頂点近傍に集中的に転位線が存在する形態等から選ぶこともできる。本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子においては、少なくとも粒子のフリンジ部に転位線が存在することが好ましく、フリンジ部に10本以上の転位線を有することが好ましく、20本以上である20 ことが更に好ましい。

ハロゲン化銀粒子が有する転位線は、例えば、J. F. Hamilton, Photo. Sci. Eng. 11(1967)57や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan 35(1972)213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できる。即ち、ハロゲン化銀乳剤から粒子に転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を、電子顕微鏡用のメッシュに乗せ、電子線による損傷（プリントアウトなど）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法
5 により観察を行う。この時、粒子が厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高加速電圧型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って得られた粒子写真から、個々の粒子における転位線の数や位置を知ることができる。

本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子個数比率で50%がフリンジ
10 部に転位線を10本以上有することが好ましく、70%以上であることがより好ましい。また、フリンジ転位線を有する平板状ハロゲン化銀粒子個数比率が50～100個数%であることが好ましく、60～100個数%であることがより好ましく、70～100個数%であることが更に好ましい。

本発明でいう平板状ハロゲン化銀粒子がフリンジ部に転位線を有するとは、
15 平板粒子の外周部近傍や稜線近傍、あるいは頂点近傍に転位線が1粒子あたり10本以上存在することである。具体的には、フリンジ部とは平板粒子を主平面に垂直に観察し、平板粒子の主平面の中心（主平面を2次元図形ととらえた場合の重心）と頂点とを結んだ線分の長さを L としたとき、各頂点に関して中心からの距離が $0.50L$ である点を結んだ図形より外側の領域を指す。

20 本発明において、ハロゲン化銀粒子への転位線の導入法としては、例えば、沃化カリウムのような沃素イオンを含む水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法、もしくは沃化銀微粒子を添加する方法、沃素イオンを含む溶液のみを添加する方法、特開平6-11781号に記載されているような

沃化物イオン放出剤を用いる方法等の、公知の方法を使用して所望の位置で転位線の起源となる転位を形成することができる。これらの方法の中では、沃素イオンを含む水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法や沃化銀微粒子を添加する方法、沃化物イオン放出剤を用いる方法が好ましい。

- 5 本発明でいう沃素イオン放出剤とは、下記一般式（１）で表される塩基あるいは求核試薬との反応によって、沃素イオンを放出する化合物である。

一般式（１）



- 一般式（１）において、Rは１価の有機基をあらわす。Rは、例えば、アル
- 10 キル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基であることが好ましい。Rは炭素数30以下の有機基であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましい。
- 15 また、Rは置換基を有していることが好ましく、置換基がさらに他の置換基で置換されていてもよい。好ましい該置換基として、ハライド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スル
- 20 ファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニルアミノ基、スルフィニル基、リン酸アミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ニトロ基等が挙げられる。

一般式(1)で表される沃素イオン放出剤としては、ヨードアルカン類、ヨードアルコール、ヨードカルボン酸、ヨードアミドおよびこれらの誘導体が好ましく、ヨードアミド、ヨードアルコールおよびこれらの誘導体がより好ましい、複素環基で置換されたヨードアミド類がさらに好ましく、最も好ましい例5は、(ヨードアセトアミド)ベンゼンスルホン酸塩である。

本発明において、沃素イオン放出剤と求核試薬を反応させて、沃素イオンを放出させる場合、求核試薬として、例えば、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、スルフィド10類、ヒドロキサム酸類などを用いることができ、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類が好ましく、水酸化物イオン、亜硫酸イオンがより好ましい。

本発明のハロゲン化銀乳剤に沃素イオン放出剤によって転位線を導入する場合の好ましい反応条件の一例を以下に示す。

15 反応温度は80℃～30℃であることが好ましく、70℃～40℃であることがより好ましい。転位線導入直前のpAgは7.0以上10.0以下であることが好ましく、7.5以上9.5以下であることがより好ましい。添加する沃素イオン放出剤の量は、粒子成長終了後の総ハロゲン化銀量に対して、1～5mol%であることが好ましい。また、沃素イオン放出反応時のpHは、7.200以上11.0以下の条件であること好ましく、8.0以上10.0以下であることがより好ましい。また、求核剤として水酸化物イオン以外のものを用いる場合、求核剤の量は、沃素イオン放出剤の量の0.25倍以上2.0倍以下であることが好ましく、0.5倍以上1.5倍以下であることがより好ましく、

0. 8倍以上1.2倍以下であることが好ましい。

本発明のハロゲン化銀乳剤に、沃化銀を含む微粒子乳剤によって転位線を導入する場合の好ましい反応条件の一例を以下に示す。

沃化銀を含む微粒子乳剤添加する際の温度は、80℃～30℃であることが好ましく、70℃～40℃であることがより好ましい。添加する沃化銀を含む微粒子乳剤の量は、沃化銀量にして、粒子成長終了後の総ハロゲン化銀量に対して、1～5mol%であることが好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の内部又は表面に、多価金属原子、多価金属原子イオン、多価金属原子錯体または多価金属原子錯体イオンの少なくとも1種を含有することが好ましい。

前記の多価金属原子、多価金属原子イオン、多価金属原子錯体または多価金属原子錯体イオンとしては、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Mo、Zr、Nb、Cd、In、Sn、Sb、Ba、La、W、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Ce及びU等の元素の周期表の第3～7周期(最も一般的には第4～6周期)からの金属原子、イオン、その錯体及びこれらを含む塩(錯塩を含む)、その他これらを含む化合物等から選ばれる少なくとも1種を用いることができるが、単塩又は金属錯体から選択することが好ましい。

20 金属錯体から選択する場合、6配位錯体、5配位錯体、4配位錯体、2配位錯体が好ましく、八面体6配位錯体、平面4配位錯体がより好ましい。

錯体を構成する配位子としては、CN⁻、CO、NO₂⁻、1,10-フェナントロリン、2,2'-ビピリジン、SO₃⁻、エチレンジアミン、NH₃、ピリジ

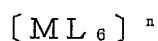
ン、 H_2O 、 NCS^- 、 NCO^- 、 O_3 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 N^{3-} 、 S^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等を用いることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に多価金属を含有させるには、以下の公知の技術が適用できる。

5 例えば、B. H. Carroll, 「Iridium Sensitization, A Literature Review」, Photographic Science and Engineering, 第24巻, 第6号, 1980年11/12月, 第265~267頁、米国特許第1, 951, 933号、同第2, 628, 167号、同第3, 687, 676号、同第3, 761, 267号、同第3, 890, 154号、同第3, 901, 711号、同第3, 901, 713号、同第4, 173, 483号、同第4, 269, 927号、同第4, 413, 055号、同第4, 477, 561号、同第4, 581, 327号、同第4, 643, 965号、同第4, 806, 462号、同第4, 828, 962号、同第4, 835, 093号、同第4, 902, 611号、
15 同第4, 981, 780号、同第4, 997, 751号、同第5, 057, 402号、同第5, 134, 060号、同第5, 153, 110号、同第5, 164, 292号、同第5, 166, 044号、同第5, 204, 234号、同第5, 166, 045号、同第5, 229, 263号、同第5, 252, 451号、同第5, 252, 530号、EPO第0244184号、同第0488737号、同第0488601号、同第0368304号、同第0405938号、同第0509674号、同第0563946号、特願平2-249588号、WO第93/02390号等に記載の技術が適用できる。更に、米国特許第4, 847, 191号、同4, 933, 272号、同4, 981, 781

号、同5, 037, 732号、同937, 180号、同4, 945, 035号、
同5, 112, 732号、EPO第0509674号、同第0513738号、
WO第91/10166号、同第92/16876号、ドイツ国特許第298,
320号、米国特許第5, 360, 712号、同第5, 024, 931号等に
5 記載の技術を適用することが出来る。

また、Research Disclosure (以降、RDと略す) 第3
67巻, 1994年11月, アイテム36736には、浅い電子トラップド
パントを選定する基準のわかりやすい説明がある。本発明においては、多価金
属原子、そのイオン及びその錯体、そのイオンからなる群から選ばれる少なく
10 とも1種の中で、下記に示すような6配位錯体イオンを使用することが好まし
い。



式中、Mは充満フロンティア軌道多価金属イオン、好ましくはFe²⁺、Ru²⁺、Os²⁺、Co³⁺、Rh³⁺、Ir³⁺、Pd⁴⁺もしくはPt⁴⁺であり；L₆は独
15 立して選択することができる6配位錯体リガンドを表すが、但し、リガンドの
少なくとも4個はアニオンリガンドであり、リガンドの少なくとも1個（好ま
しくは少なくとも3個及び最適には少なくとも4個）は何れのハロゲン化物リ
ガンドよりも電気的陰性が高く；そしてnは2-、3-又は4-を表す。

本発明において、Ir化合物を用いる場合、好ましい化合物例として、K₂I
20 rCl₆、K₃IrCl₆、K₂IrBr₆等がある。

本発明において、好ましく用いられるその他の多価金属化合物の具体例とし
ては、InCl₃、K₄Fe(CN)₆、K₃Fe(CN)₆、K₄Ru(CN)₆、
Pb(NO₃)₂及びこれらの水和物等が挙げられる。

本発明においては、多価金属原子、そのイオン及びその錯体からなる群から選ばれる少なくとも1種が用いられるが、I r、R u、O s、F e、R h、C o、I n、G a、G e、P d又はP t等の各原子、そのイオン及びその錯体が特に好ましく用いられる。

- 5 本発明で用いられる多価金属原子、そのイオン及びその錯体、そのイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の濃度としては、一般的にハロゲン化銀1モルあたり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が適当であり、より好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲であり、 $2 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲が特に好ましい。
- 10 本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、臭化銀、沃臭化銀、沃臭塩化銀であることが好ましく、沃臭化銀、沃臭塩化銀であることが特に好ましい。塩化銀含有率は0～50モル%であることが好ましく、0～30モル%であることがより好ましく、0～10モル%であることが更に好ましい。

- 本発明に係るハロゲン化銀乳剤に好ましく用いることができる分散媒とし
- 15 て、ゼラチンと親水性コロイドが挙げられる。ゼラチンとしては、通常分子量10万程度のアルカリ処理ゼラチンや酸処理ゼラチン、或いは酸化処理したゼラチンや、B u l l . S o c . S c i . P h o t o . J a p a n . N o . 1 6 . P 3 0 (1 9 6 6) に記載されたような酵素処理ゼラチンを好ましく用いることができる。親水性コロイドとしては、例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと
- 20 他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリー

N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤の製造において、粒子形成の途中で1回以上
5 の脱塩工程を設けることが好ましい。ここでいう脱塩工程とは、ハロゲン化銀乳剤を水洗し、可溶性塩類を除去することである。該脱塩工程については、リサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）17643号II項を参考にすることができ、無機塩類、アニオン性界面活性剤あるいはアニオン性ポリマー（たとえばポリスチレンスルホン酸）を用いたフロキュレーション法により
10 好ましく実施することができる。脱塩工程は、ハロゲン化銀粒子の成長後の体積に対して、10体積%未満の時点で行うことが好ましく、5体積%未満の時点で行うことがより好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、還元増感されていてもよい。還元増感は、ハロゲン化銀粒子成長が行われる保護コロイド水溶液中に還元剤を添加する
15 か、あるいはハロゲン化銀粒子成長が行われる保護コロイド水溶液をpAg7.0以下の低pAg条件下で、またはpH7.0以上の高pH条件とし、ハロゲン化銀粒子を熟成または粒子成長を行うことによって施すことができる。これらの方法は、適宜組み合わせもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造におけるハロゲン化銀粒子の形成には、当
20 該分野でよく知られている種々の方法を用いることができる。即ち、シングル・ジェット法、ダブル・ジェット法、トリプル・ジェット法あるいはハロゲン化銀微粒子供給法等を任意に組み合わせて使用することができる。また、ハロゲン化銀が生成される液相中のpH、pAgをハロゲン化銀の成長速度に合わ

せてコントロールする方法も併せて使用することができる。ハロゲン化銀粒子の形成は、臨界成長速度に近い条件で行うのがよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造には、種乳剤を用いることもできる。種乳剤を用いる場合には、該種乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十
5 四面体のような規則的な結晶構造を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において(100)面と(111)面の比率は任意のものが使用できる。また、これらの結晶形の複合であってもよく、様々な結晶形の粒子の混合されていてもよいが用いられる種乳剤中のハロゲン化銀粒子は双晶面を有する双晶ハロゲン化銀粒子であることが好
10 ましく、二つの対向する平行な双晶面を有する双晶ハロゲン化銀粒子であることが特に好ましい。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造には、当業界で公知となっているハロゲン化銀溶剤を使用することができるが、できれば、基盤平板粒子の形成時にはハロゲン化銀溶剤の使用は、核形成後の熟成を除いて避けたほうがよい。

15 本発明のハロゲン化銀乳剤の製造には、酸性法、中性法、アンモニア法のいずれの方法をも用いることができるが、酸性法あるいは中性法が好ましい。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造においては、ハライドイオンと銀イオンとを同時に混合しても、いずれか一方が存在する中に他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮し、ハライドイオンと銀イオンと
20 を混合釜内のpAg、pHをコントロールして逐次又は同時に添加することもできる。ハロゲン化銀形成の任意の工程でコンバージョン法を用いて、ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

本発明においては、ハロゲン化銀微粒子を用いる場合、該ハロゲン化銀微粒

子は、本発明に係るハロゲン化銀粒子の調製に先立ち予め調製してもよいし、該ハロゲン化銀粒子の調製と並行して調製してもよい。後者の並行して調製する場合には、特開平1-183417号、同2-44335号等示されるようにハロゲン化銀微粒子を本発明に係るハロゲン化銀粒子の形成が行われる反応容器外に別に設けられた混合器を用いることにより製造することができるが、該混合器とは別に調製容器を設け、混合器でいったん調製されたハロゲン化銀微粒子を、ここで関わるハロゲン化銀粒子の調製が行われる反応容器内の成長環境に適するように任意に調製してから該反応容器に供給することが好ましい。

- 10 本発明に係るハロゲン化銀乳剤の製造において、成長工程の少なくとも一部において、限外濾過法によるハロゲン化銀乳剤の濃縮操作を行うことが好ましい。本発明のハロゲン化銀乳剤のようなアスペクト比が高い平板乳剤を製造する場合には、希釈環境が好ましいため、生産性を向上するために限外濾過法の適用は好ましい。限外濾過法を用いたハロゲン化銀乳剤の濃縮操作を行う場合に
15 は、特開平10-339923号公報に開示されているハロゲン化銀乳剤の製造設備を好ましく用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造においては、上記以外の条件については、特開昭61-6643号、同61-14630号、同61-112142号、同62-157024号、同62-18556号、同63-92942号、同
20 63-151618号、同63-163451号、同63-220238号、同63-311244号、RD38957のI項及びIII項、RD40145のXV項等を参考にして適切な条件を選択することができる。

次いで、本発明に係るセレン増感剤について説明する。

本発明においては、上記の様な本発明で規定する特性を有するハロゲン化銀乳剤と共に、セレン増感剤を、ハロゲン化銀乳剤 1 モルあたり、 5.0×10^{-6} モル以上用いることが特徴の一つである。

本発明で用いるセレン増感剤としては、特に、水溶液中で硝酸銀と反応して銀セレニドの沈殿を形成しうる不安定セレン化合物が好ましく用いられる。例えば、米国特許第 1, 574, 944 号、同第 1, 602, 592 号、同第 1, 623, 499 号、特開昭 60-150046 号、特開平 4-25832 号、同 4-109240 号、同 4-147250 号等に記載されている。

有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレノシアネート類（例えば、アリルイソセレノシアネート等）、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、N, N, N'-トリエチルセレノ尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレノ尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレノ尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレノ尿素等）、セレノケトン類（例えば、セレノアセトン、セレノアセトフェノン等）、セレノアミド（例えば、セレノアセトアミド、N, N-ジメチルセレノベンズアミド等）、セレノカルボン酸類及びセレノエステル類（例えば、2-セレノプロピオン酸、メチル-3-セレノブチレート等）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリセレノフォスフェート等）、セレニド類（例えば、ジメチルセレニド、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニル-ジフェニルフォスフィンセレニド、トリフリルフォスフィンセレニド、トリピリジルフォスフィンセレニド等）が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤はセレノ尿素、セレノアミド類、セレニド類である。

これらのセレン増感剤の使用技術の具体例は、下記特許に開示されている。

米国特許第1, 574, 944号、同第1, 602, 592号、同第1, 623, 499号、同第3, 297, 466号、同第3, 297, 447号、同第3, 320, 069号、同第3, 408, 196号、同第3, 408, 1975号、同第3, 442, 653号、同第3, 420, 670号、同第3, 591, 385号、フランス特許第2, 693, 038号、同第2, 093, 209号、特公昭52-34491号、同52-34492号、同53-295号、同57-22090号、特開昭59-180536号、同59-185330号、同59-181337号、同59-187338号、同59-192241号、
10 同60-150046号、同60-151637号、同61-246738号、特開平3-4221号、同3-24537号、同3-111838号、同3-116132号、同3-148648号、同3-237450号、同4-16838号、同4-25832号、同4-32831号、同4-96059号、同4-109240号、同4-140738号、同4-140739号、同4
15 -147250号、同4-184331号、同4-190225号、同4-191729号、同4-195035号、英国特許第255, 846号、同第861, 984号、また、H. E. Spencer等著Journal of Photographic Science誌、31巻、158~169(1983)等の研究論文にも開示されている。

20 本発明においては、本発明で規定する特性を有するハロゲン化銀乳剤に化学増感を施すときに、上記セレン増感剤と共に、少なくとも1種のカルコゲン増感剤を用いることが好ましい。

本発明でいうカルコゲン増感剤とは、上記セレン増感剤の他に、当業界でよ

く知られた硫黄増感剤、テルル増感剤の総称であるが、本発明では、カルコゲン増感剤として、硫黄増感剤を用いることが好ましく、更にはセレン増感剤と硫黄増感剤との添加量比（セレン増感剤／硫黄増感剤）が、0.6以上であることが好ましく、より好ましくは0.6～5.0、特に好ましくは0.6～2.5である。

本発明で用いることのできる硫黄増感剤としては、例えば、1,3-ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオ尿素などのチオ尿素誘導体、ローダニン誘導体、ジチカルバミン酸類、ポリスルフィド有機化合物、チオ硫酸塩、硫黄単体などが好ましい。尚、硫黄単体としては、斜方晶系に属する α -硫黄が好ましい。その他、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号等の各明細書、西独出願公開（OLS）第1,422,869号、特開昭56-24937号、同55-45016号等に記載されている硫黄増感剤を用いることができる。

本発明において、上記各増感剤と共に、RD誌307巻307105号などに記載されている金、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いることが好ましく、中でも、特に金増感剤を併用することが好ましい。有用な金増感剤としては、例えば、塩化金酸、チオ硫酸金、チオシアン酸金等の他に、米国特許第2,597,856号、同5,049,485号、特公昭44-15748号、特開平1-147537号、同4-70650号等の開示されている有機金化合物などが挙げられる。また、金錯塩を用いた増感法を行う場合には、補助剤として、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテルなどの金の

リガンドを併用することが好ましく、特に、チオシアン酸塩を用いるのが好ましい。

セレン増感剤と共に用いる金増感剤の添加量は、ハロゲン化銀乳剤の種類、使用する化合物の種類、熟成条件によって一様ではないが、通常はハロゲン化銀 1 モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5}$ モルであることが好ましい。更に好ましくは 1×10^{-8} モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

前記の種々の増感剤の添加方法は、使用する化合物の性質に応じて、水またはメタノール等の有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法でも、あるいはゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも、特開平 4 - 1 4 0 7 3 9 号に開示されている方法、すなわち有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

本発明においては、更に還元増感剤を併用する事も可能であり、R D 誌 3 0 7 卷 3 0 7 1 0 5 号や特開平 7 - 7 8 6 8 5 号などに記載されている還元性化合物を用いることができる。

15 本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特定写真感度が 2 0 0 以上であることが好ましく、2 0 0 $\sim$ 5 0 0 0 であることがより好ましく、2 0 0 $\sim$ 3 2 0 0 であることが特に好ましい。

本発明でいうハロゲン化銀カラー写真感光材料の特定写真感度とは、I S O 感度測定方法に準じて制定された J I S K 7 6 1 4 - 1 9 8 1 に則った試験方法に従い決定するものとする。

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

(2) 露光；露光面における基準光の相対分光エネルギー分布は下記に示さ

れるようなものとする。

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

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

露光面における照度変化は光学くさびを用いて行ない、用いる光学くさびはどの部分でも分光透過濃度の変動が 3 6 0 ~ 7 0 0 n m の波長域で 4 0 0 n m

未満の領域は10%以内、400nm以上の領域は5%以内のものを用いる。

露光時間は1/100秒とする。

(3) 現像処理

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

現像処理は露光後30分以上6時間以内に完了させる

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

10 (4) 濃度測定

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

(5) 特定写真感度の決定

20 (1)～(4)に示した条件で処理、濃度測定された結果を用いて、以下の手順で特定写真感度を決定する。青、緑、赤の各々の最小濃度に対して、0.15高い濃度に対応する露光量をルクス・秒で表してそれぞれHB、HO、HRとする。HB、HRのうち値の大きい方(感度の低い方)をHSとする。

特定写真感度 S を下式に従い計算する。

$$S = (2 / H G \times H S)^{1/2}$$

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

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

以下に記載箇所を示す。

〔項目〕	〔RD308119の頁〕
10 沃度組成	993 I-A項
製造方法	993 I-A項 及び994 E項
晶癖 正常晶	993 I-A項
晶癖 双晶	993 I-A項
エピタキシャル	993 I-A項
15 ハロゲン組成一様	993 I-B項
ハロゲン組成一様でない	993 I-B項
ハロゲンコンバージョン	994 I-C項
ハロゲン置換	994 I-C項
金属含有	994 I-D項
20 単分散	995 I-F項
溶媒添加	995 I-F項
潜像形成位置 表面	995 I-G項
潜像形成位置 内部	995 I-G項

適用ハロゲン化銀写真感光材料ネガ 995 I-H項

ポジ（内部カブリ粒子含） 995 I-H項

乳剤を混合している 995 I-J項

脱塩 995 II-A項

- 5 本発明においては、ハロゲン化銀乳剤に関して、物理熟成、化学熟成及び分光増感を行ったものを使用する。この様な工程で使用される添加剤は、R D N o. 17643、N o. 18716及びN o. 308119に記載されている。以下に記載箇所を示す。

〔項目〕 〔R D 308119の頁〕 〔R D 17643〕〔R D 18716〕

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

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

20 〔項目〕 〔R D 308119の頁〕〔R D 17643〕〔R D 18716〕

	色濁り防止剤	1002	VII-I項	25	650
	色素画像安定剤	1001	VII-J項	25	
	増白剤	998	V	24	

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

現像剤（ハロゲン化銀カラー写真感光材料に含有）

1 0 0 1 XXB 項

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

〔項目〕		〔RD 3 0 8 1 1 9 の頁〕	〔RD 1 7 6 4 3 〕
	イエローカップラー	1 0 0 1 VII-D 項	VII C ~ G 項
	マゼンタカップラー	1 0 0 1 VII-D 項	VII C ~ G 項
20	シアンカップラー	1 0 0 1 VII-D 項	VII C ~ G 項
	カラードカップラー	1 0 0 2 VII-G 項	VII G 項
	D I R カップラー	1 0 0 1 VII-F 項	VII F 項
	B A R カップラー	1 0 0 2 VII-F 項	

その他の有用残基放出 1001VII-F項

カプラー

アルカリ可溶カプラー 1001VII-E項

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

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

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

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料を現像処理するには、例えばT.
H. ジェームズ著、セオリー オブ ザ ホトグラフィック プロセス第4版
(The Theory of The Photographic Pro
15 cess Forth Edition)第291～334頁及びジャーナル
オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティ (Journal of t
he American Chemical Society)第73巻、N
o. 3、100頁(1951)に記載されている公知の現像剤を使用することが
できる。また、前述のRD17643の28～29頁、RD18716の6
20 15頁及びRD308119XIXに記載された通常の方法によって、現像処理す
ることができる。

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

《ハロゲン化銀乳剤の調製》

〔平板状ハロゲン化銀乳剤 E m - 1 の調製〕

(平板状種乳剤 1 の調製)

以下の手順で、平板状である種乳剤 1 を調製した。

5 〔核生成工程〕

反応容器内で、低分子量ゼラチン（平均分子量 1.5 万）162.8 g と臭化カリウム 23.6 g を含む 28.3 L の水溶液を 15℃ に保ち、特開昭 62-160128 号公報記載の混合攪拌装置を用いて高速に攪拌しながら、0.5 モル/L の硫酸を用いて、pH を 1.90 に調整した。その後、ダブルジェ
 10 ット法を用いて下記 S-01 液と下記 X-01 液を、一定の流量で 1 分間かけて添加し、核形成を行ったのち、下記 G-01 液を加えた。

S-01 液：1.25 モル/L の硝酸銀水溶液 205.7 ml

X-01 液：1.25 モル/L の臭化カリウム水溶液 205.7 ml

G-01 液：アルカリ処理不活性ゼラチン（平均分子量 10 万）120.5
 15 g と、下記界面活性剤 A の 10 質量%メタノール溶液 8.8 ml を含む 292
 1 ml の水溶液

界面活性剤 A： $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{20}$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \quad (m+n=10)$

〔熟成工程〕

20 核生成工程終了後に、45 分間を要して 60℃ に昇温し pAg を 9.2 に調整した。続いて 0.136 モルのアンモニアを含む水溶液と水酸化カリウム水溶液を加えて pH を 9.3 に調整して 6 分間保持した後、1 モル/L の硝酸を用いて pH を 6.1 に調整した。

〔成長工程〕

熟成工程終了後、p A g を 9. 2 に保ちつつ、ダブルジェット法を用いて、下記 S - 0 2 液と下記 X - 0 2 液とを、流量を加速しながら（開始時と終了時の添加流量の比が約 5 倍）2 0 分間で添加した。

5 S - 0 2 液：1. 2 5 モル／L の硝酸銀水溶液 2 6 2 0 m l

X - 0 2 液：1. 2 5 モル／L の臭化カリウム 2 6 2 0 m l

上記各溶液を添加終了後、常法に従い脱塩、水洗処理を施し、追加のゼラチンを加えてよく分散した。以上のようにして得られた乳剤は、立方体換算平均粒径 0. 2 7 μ m、平均アスペクト比 1 2. 0、粒径の変動係数 1 4. 2 % の
10 平板状乳剤であった。これを平板状種乳剤 1 とする。

（E m - 1 の調製）

平板状種乳剤 1 を以下の手順で引き続き成長を行い、平板状ハロゲン化銀乳剤である E m - 1 を調製した。

〔A 相の形成〕

15 0. 2 1 モル相当の平板状種乳剤 1 と前記界面活性剤 A の 1 0 質量％メタノール溶液 1. 0 m l を含む 1 %ゼラチン水溶液 1 5 L を、温度 6 0 °C、p A g 8. 9 に保ちつつ、ダブルジェット法を用いて下記 S - 1 1 液と下記 X - 1 1 液を流量を加速しながら（開始時と終了時の添加流量の比が約 1 0 倍）添加して A 相を形成した。A 相形成後の平均アスペクト比は、1 8. 4 であった。

20 S - 1 1 液：3. 5 モル／L の硝酸銀水溶液 2 0 5 9 m l

X - 1 1 液：3. 4 5 モル／L の臭化カリウムと 0. 0 5 モル／L の沃化カリウムを含む水溶液 2 0 5 9 m l

〔B 相の形成〕

A相形成後に、下記I-11液と下記Z-11液を添加し、水酸化カリウム水溶液でpHを9.7に調整し6分間保持した後に、酢酸水溶液でpHを5.0、臭化カリウム水溶液でpAgを9.8に調整した。引き続いて、下記S-12液と下記X-12液を添加流量を加速しながら（開始時と終了時の添加流量の比が約2.2倍）添加してB相を形成した。

I-11液：p-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム57.7gを含む水溶液

Z-11液：亜硫酸ナトリウム20.0gを含む水溶液

S-12液：3.5モル/Lの硝酸銀水溶液726ml

10 X-12液：3.36モル/Lの臭化カリウムと0.14モル/Lの沃化カリウムを含む水溶液726ml

〔最外相の形成〕

B相形成に続いて、下記S-13液と下記X-13液を流量を加速しながら（開始時と終了時の添加流量の比が約1.4倍）添加して最外相を形成した。

15 S-13液：1.25モル/Lの硝酸銀水溶液509ml

X-13液：1.25モル/Lの臭化カリウム水溶液509ml

最外相形成終了後に、特開平5-72658号に記載の方法に従い、脱塩及び水洗処理を施し、ゼラチンを加えて良く分散し、40℃にてpHを5.8、pAgを8.1に調整して、平板状ハロゲン化銀乳剤Em-1を得た。

20 平板状ハロゲン化銀乳剤であるEm-1を解析した結果、立方体換算の平均粒径が1.0μm、平均アスペクト比が13.3、粒径の変動係数14%、粒子の平均沃化銀含有率が3.4モル%の平板状粒子であった。また、平板状ハロゲン化銀乳剤であるEm-1には、各辺にそれぞれ5本以上の転位線を有す

る平板状粒子が全投影面積の 82% 存在していることを確認した。

〔平板状ハロゲン化銀乳剤 E_{m-2} の調製〕

上記平板状ハロゲン化銀乳剤 E_{m-1} の調製において、B 相形成に用いた X-12 液に代えて、下記 X-12' 液を用いた以外は同様にして、平板状ハロゲン化銀乳剤 E_{m-2} を調製した。

X-12' 液：3.25 モル/L の臭化カリウムと 0.25 モル/L の沃化カリウムを含む水溶液 726 ml

平板状ハロゲン化銀乳剤である E_{m-2} を解析した結果、立方体換算の平均粒径が 1.0 μ m、平均アスペクト比が 12.9、粒径の変動係数 15%、粒子の平均沃化銀含有率が 4.2 モル% の平板状粒子であった。また、平板状ハロゲン化銀乳剤である E_{m-2} には、各辺にそれぞれ 5 本以上の転位線を有する平板状粒子が全投影面積の 77% 存在していることを確認した。

〔平板状ハロゲン化銀乳剤 E_{m-3} の調製〕

上記平板状ハロゲン化銀乳剤 E_{m-1} の調製において、B 相形成に用いた I-11 液と Z-11 液を除いた以外は同様にして、平板状ハロゲン化銀乳剤 E_{m-3} を調製した。

平板状ハロゲン化銀乳剤である E_{m-3} を解析した結果、立方体換算の平均粒径が 1.0 μ m、平均アスペクト比が 12.3、粒径の変動係数 15%、粒子の平均沃化銀含有率が 3.4 モル% の平板状粒子であった。また、平板状ハロゲン化銀乳剤である E_{m-3} には、転位線を有する平板状粒子が存在していなかった。

〔平板状ハロゲン化銀乳剤 E_{m-4} の調製〕

上記平板状ハロゲン化銀乳剤 E_{m-1} の調製において、平均アスペクト比が

6. 8となるように、A相、B相及び最表層形成時のp A gを適宜調整した以外は同様にして、平板状ハロゲン化銀乳剤E m-4を調製した。

平板状ハロゲン化銀乳剤であるE m-4を解析した結果、立方体換算の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が6. 8、粒径の変動係数18%、粒子5の平均沃化銀含有率が3. 4モル%の平板状粒子であった。また、平板状ハロゲン化銀乳剤であるE m-4には、各辺にそれぞれ5本以上の転位線を有する平板状粒子が全投影面積の76%存在していることを確認した。

《ハロゲン化銀乳剤の化学増感処理》

以上のように調製した各ハロゲン化銀乳剤を用いて、下記の方法に従って化学増感及び分光増感を施して、増感処理済みの緑感光性乳剤を調製した。

(緑感光性乳剤G-1の調製)

平板状ハロゲン化銀乳剤E m-1の一部を 55°C に加熱溶解し、ハロゲン化銀1モル当たり増感色素SD-4を 1.0×10^{-4} モル、SD-5を 3.5×10^{-5} モル、SD-6を 6.0×10^{-5} モル添加し、 55°C に保ったまま2015分後、化学増感剤として、チオ硫酸ナトリウム五水塩 1.1×10^{-5} モル、塩化金酸 3.2×10^{-5} モルとチオシアン酸カリウム 3.5×10^{-4} モルの混合液を、2分間隔で添加して1/100秒感度が最適となるように熟成した。熟成終了時に安定剤ST-1を添加して降温し、冷却固化させて緑感光性乳剤G-1を得た。なお、上記調製に用いたSD-4、SD-5、SD-6及びST20-1の詳細については、後述する。

(緑感光性乳剤G-2の調製)

上記緑感光性乳剤G-1の調製において、化学増感剤として、ハロゲン化銀1モル当たり、トリフェニルフォスフィンセレニド 1.1×10^{-6} モル、塩化

金酸 3.2×10^{-5} モルとチオシアン酸カリウム 3.5×10^{-4} モルの混合液を用いた以外は同様にして、緑感光性乳剤 G-2 を得た。

(緑感光性乳剤 G-3 の調製)

上記緑感光性乳剤 G-1 の調製において、化学増感剤として、ハロゲン化銀 5 1 モル当たり、トリフェニルフォスフィンセレニド 1.1×10^{-5} モル、塩化金酸 3.2×10^{-5} モルとチオシアン酸カリウム 3.5×10^{-4} モルの混合液を用いた以外は同様にして、緑感光性乳剤 G-3 を得た。

(緑感光性乳剤 G-4 の調製)

上記緑感光性乳剤 G-1 の調製において、化学増感剤として、ハロゲン化銀 10 1 モル当たり、チオ硫酸ナトリウム五水塩 5.0×10^{-6} モル、トリフェニルフォスフィンセレニド 6.0×10^{-6} モル、塩化金酸 3.2×10^{-5} モルとチオシアン酸カリウム 3.5×10^{-4} モルの混合液を用いた以外は同様にして、緑感光性乳剤 G-4 を得た。

(緑感光性乳剤 G-5 の調製)

15 上記緑感光性乳剤 G-1 の調製において、化学増感剤として、ハロゲン化銀 1 モル当たり、チオ硫酸ナトリウム五水塩 6.0×10^{-6} モル、トリフェニルフォスフィンセレニド 5.0×10^{-6} モル、塩化金酸 3.2×10^{-5} モルとチオシアン酸カリウム 3.5×10^{-4} モルの混合液を用いた以外は同様にして、緑感光性乳剤 G-5 を得た。

20 (緑感光性乳剤 G-6 ~ G-8 の調製)

上記緑感光性乳剤 G-4 の調製において、平板状ハロゲン化銀乳剤 E m-1 に代えて、平板状ハロゲン化銀乳剤 E m-2 ~ E m-4 を用いた以外は同様にして、緑感光性乳剤 G-6 ~ G-8 を得た。

以上により調製した各緑感光性乳剤の特徴を、以下に示す。

〔ハロゲン化銀乳剤〕

乳剂	乳剂	平均沃化銀	A R	転位線	〔化学増感〕	備考	
番号	種類	含有率		有無			
		(m o l %)					
5							
G - 1	E m - 1	3 . 4	1 3 . 3	有	S + A u	比較例	
G - 2	E m - 1	3 . 4	1 3 . 3	有	S e + A u	比較例	
					(S e : 1 . 1 × 1 0 ⁻⁶ m o l %)		
G - 3	E m - 1	3 . 4	1 3 . 3	有	S e + A u	本發明	
10					(S e : 1 . 1 × 1 0 ⁻⁵ m o l %)		
G - 4	E m - 1	3 . 4	1 3 . 3	有	S e + S + A u	本發明	
					(S e / S = 1 . 2)		
G - 5	E m - 1	3 . 4	1 3 . 3	有	S e + S + A u	本發明	
					(S e / S = 0 . 8 3)		
15	G - 6	E m - 2	4 . 2	1 2 . 9	有	S e + S + A u	比較例
					(S e / S = 1 . 2)		
G - 7	E m - 3	3 . 4	1 2 . 3	無	S e + S + A u	比較例	
					(S e / S = 1 . 2)		
G - 8	E m - 4	3 . 4	6 . 8	有	S e + S + A u	比較例	
20					(S e / S = 1 . 2)		

表中、Seはトリフェニルフォスフィンセレニド、Sはチオ硫酸ナトリウム五水塩、Auは塩化金酸を表す。

《ハロゲン化銀カラー写真感光材料の作製》

〔試料 101 の作製〕

下引き層を施した厚さ $125\ \mu\text{m}$ のトリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成してハロゲン化銀 5 カラー写真感光材料である試料 101 を作製した。

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

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

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

	S D - 3	4.72×10^{-5}
	C - 1	0.046
	C - 2	0.041
	C C - 1	0.019
5	D - 3	0.003
	A S - 2	0.001
	O I L - 2	0.088
	ゼラチン	0.84
	(第6層：中間層)	
10	A S - 1	0.20
	O I L - 1	0.25
	ゼラチン	0.91
	(第7層：低感度緑感光性層)	
	沃臭化銀乳剤 b	0.23
15	沃臭化銀乳剤 c	0.10
	S D - 4	1.17×10^{-4}
	S D - 5	1.28×10^{-5}
	S D - 6	1.61×10^{-5}
	M - 1	0.275
20	C M - 1	0.085
	D - 2	0.004
	A S - 2	0.001
	X - 2	0.069

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

	M-1	0.058
	CM-1	0.029
	AS-2	0.001
	X-2	0.015
5	AS-3	0.007
	OIL-1	0.141
	ゼラチン	1.11
	(第10層：イエローフィルター層)	
	黄色コロイド銀	0.06
10	AS-1	0.07
	OIL-1	0.09
	ゼラチン	0.90
	(第11層：低感度青感光性層)	
	沃臭化銀乳剤 b	0.11
15	沃臭化銀乳剤 d	0.17
	沃臭化銀乳剤 e	0.17
	SD-7	2.78×10^{-4}
	SD-8	7.17×10^{-5}
	Y-1	0.925
20	AS-2	0.003
	OIL-1	0.371
	ゼラチン	1.91
	(第12層：高感度青感光性層)	

	沃臭化銀乳剤 e	0. 0 3
	沃臭化銀乳剤 h	0. 2 5
	S D - 7	$2. 7 8 \times 1 0^{-5}$
	S D - 8	$1. 8 3 \times 1 0^{-5}$
5	Y - 1	0. 0 7 8
	A S - 2	0. 0 0 1
	D - 4	0. 0 3 8
	O I L - 1	0. 0 4 7
	ゼラチン	0. 6 1
10	(第 1 3 層 : 第 1 保護層)	
	沃臭化銀乳剤 i	0. 2 2
	U V - 1	0. 1 0
	U V - 2	0. 0 6
	X - 1	0. 0 4
15	A F - 6	0. 0 0 3
	ゼラチン	0. 7 0
	(第 1 4 層 : 第 2 保護層)	
	P M - 1	0. 1 0
	P M - 2	0. 0 1 8
20	W A X - 1	0. 0 2
	S U - 1	0. 0 0 3
	ゼラチン	0. 5 5

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

粘度調整剤 V-1、安定剤 S T-1、重量平均分子量：10,000 及び重量平均分子量：100,000 の 2 種のポリビニルピロリドン (A F-1、A F-2)、塩化カルシウム、抑制剤 A F-3、A F-4、A F-5、A F-6、A F-7、硬膜剤 H-1、H-2 及び防腐剤 A s e-1 を適宜添加した。

- 5 上記試料 101 の作製に用いた緑感光性乳剤 G-1 以外の各沃臭化銀乳剤の特徴を下表に表示する。なお、平均粒径は沃臭化銀乳剤 c、d、e、g、h については、投影面積が同じである円相当の直径 (平均値) で、沃臭化銀乳剤 a、b、i については、立方体の一辺長 (平均値) で表した。

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

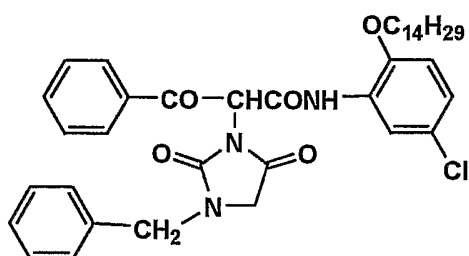
緑感光性乳剤 G-1、沃臭化銀乳剤 i を除く各乳剤は、上記に記載した各増感色素を添加した後、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、チオシアン酸カリウム

等を添加し、カブリー感度の関係が最適になるように化学増感を施した。

なお、特定写真感度を前述の国際規格である I S O 感度に準じ制定された日本工業規格 J I S K 7 6 1 4 - 1 9 8 1 に規定された方法に従って測定した結果、200であった。

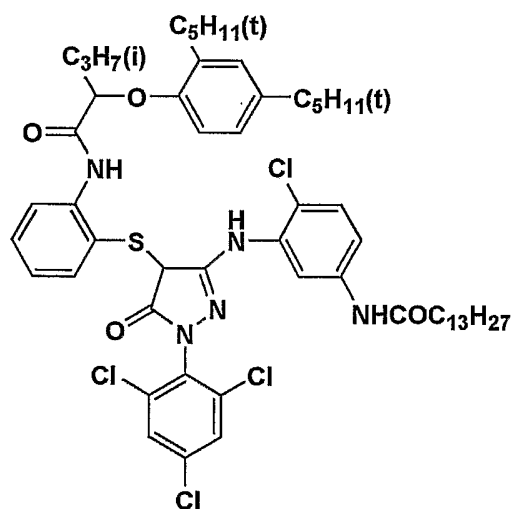
5 以下に、上記試料 101 の作製に用いた化合物の詳細を示す。

Y-1



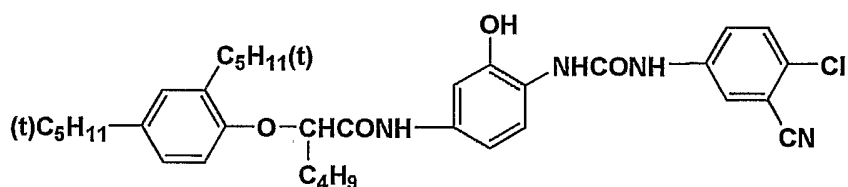
10

M-1



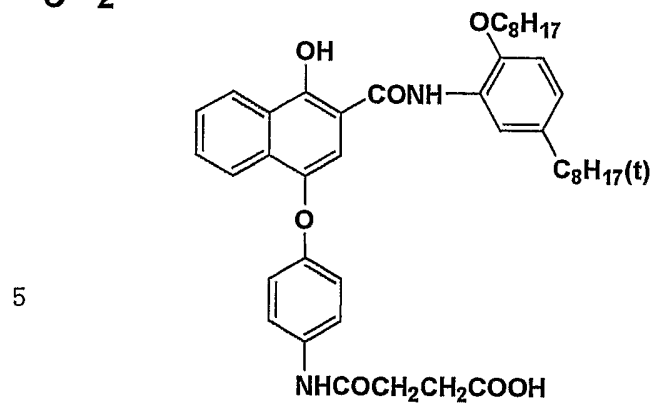
15

C-1

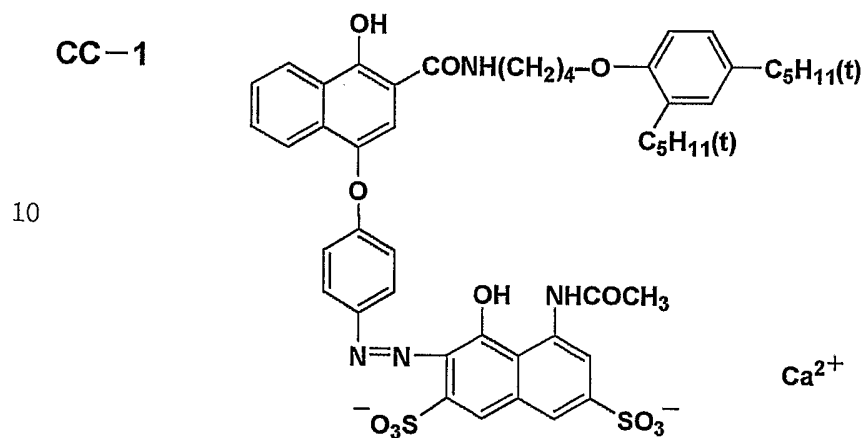


20

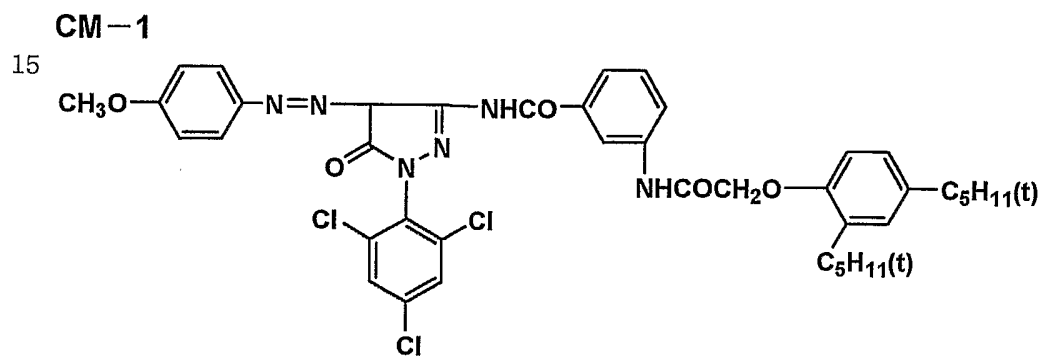
C-2



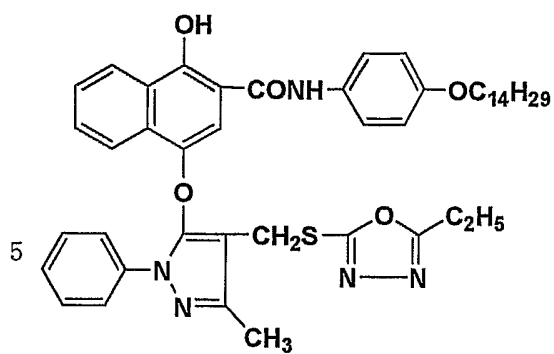
CC-1



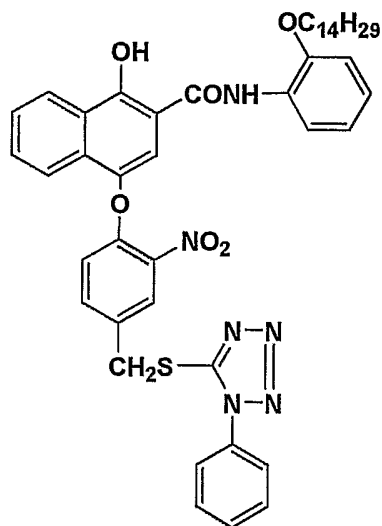
CM-1



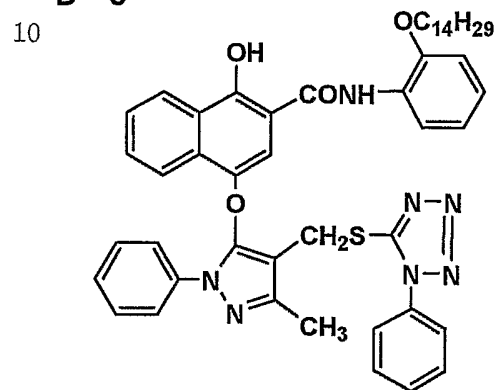
D-1



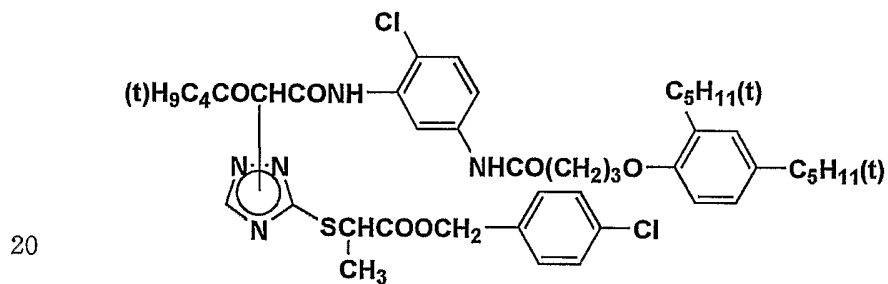
D-2



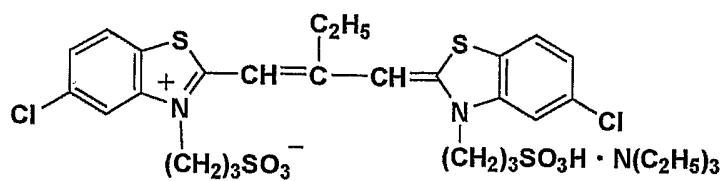
D-3



D-4

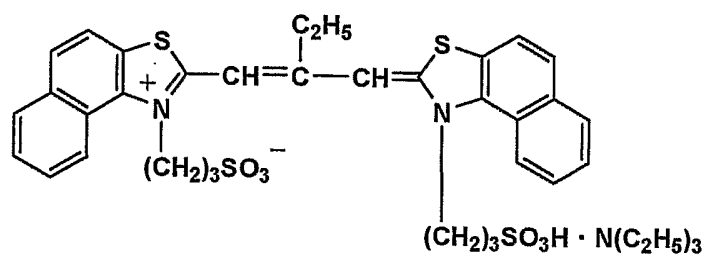


SD-1



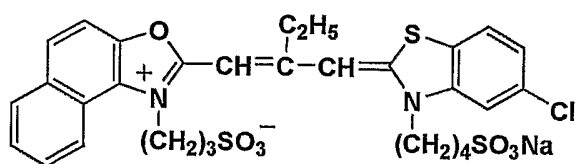
SD-2

5

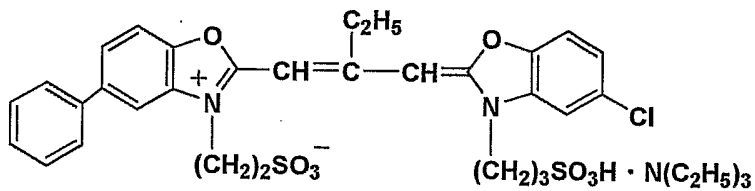


SD-3

10

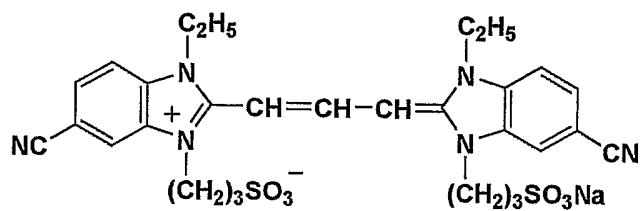


SD-4



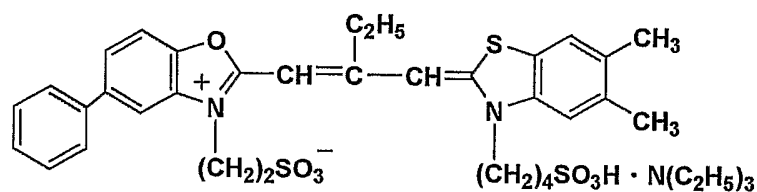
SD-5

15

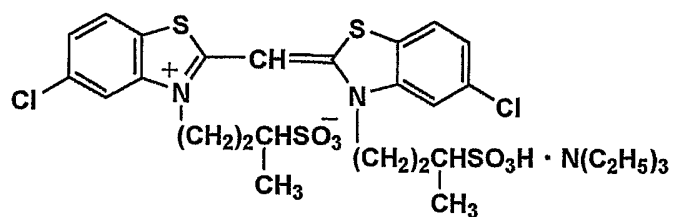


SD-6

20

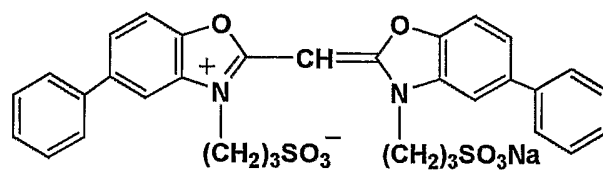


SD-7



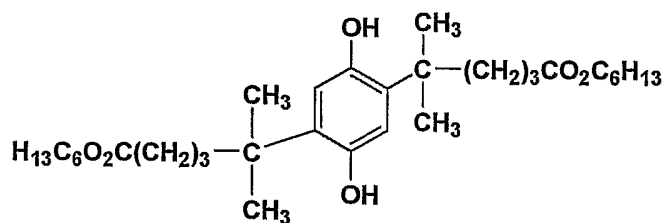
SD-8

5

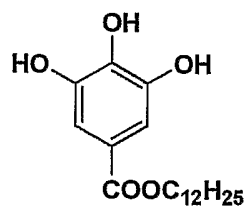


AS-1

10

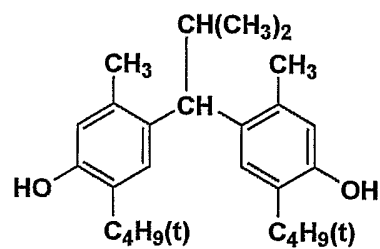


AS-2



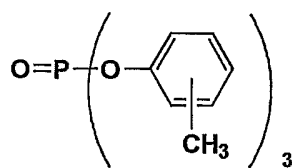
15

AS-3

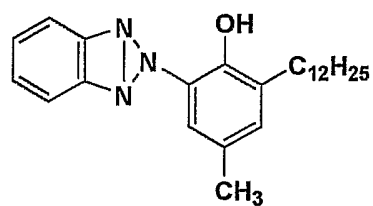


20

OIL-1

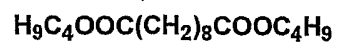


UV-1



50

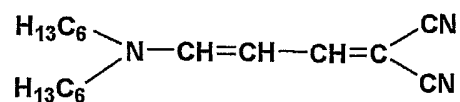
OIL-2



OIL-3

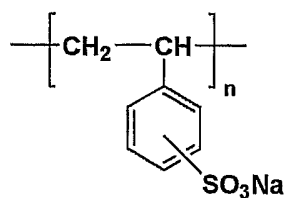
流動パラフィン

UV-2



5

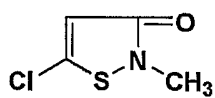
V-1



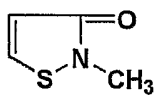
n:重合度

10

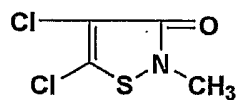
Ase-1(下記3成分の混合物)



(成分A)



(成分B)

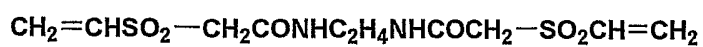


(成分C)

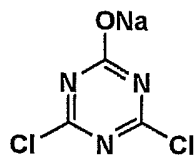
成分A:成分B:成分C=50:46:4(モル比)

15

H-1



H-2

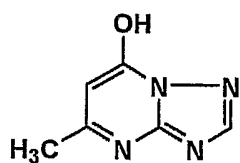


20

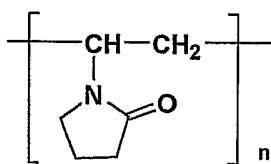
X-2



ST-1



5 AF-1,2

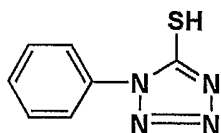


AF-1 Mw≒10,000

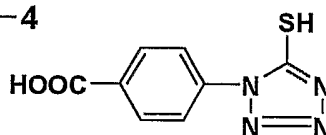
AF-2 Mw≒100,000

n:重合度

AF-3

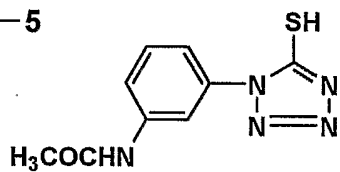


AF-4

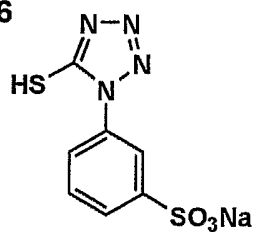


10

AF-5

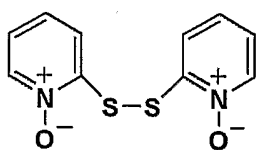


AF-6

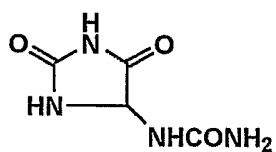


15

AF-7

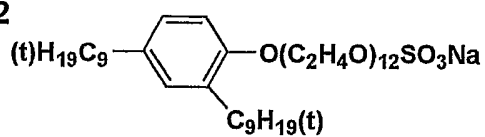


X-1

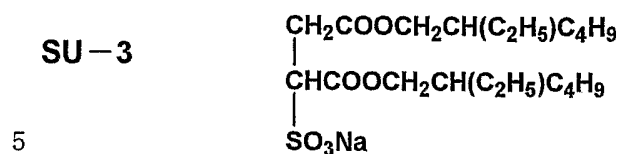
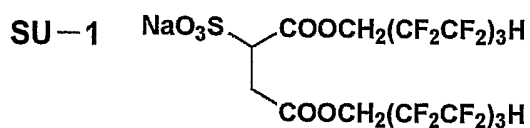


20

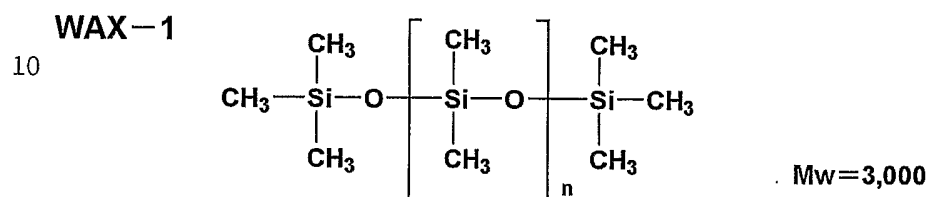
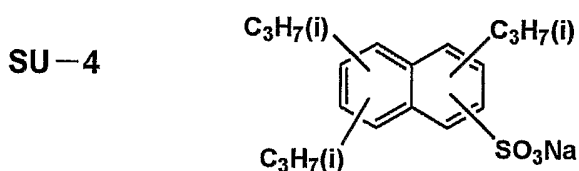
SU-2



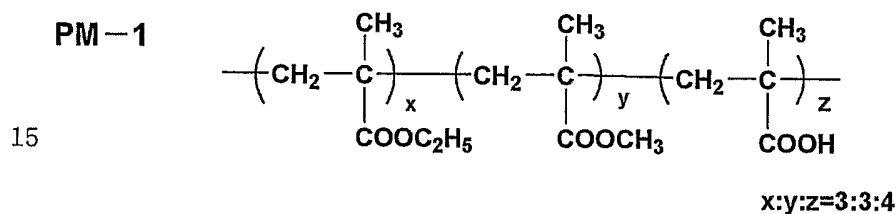
52



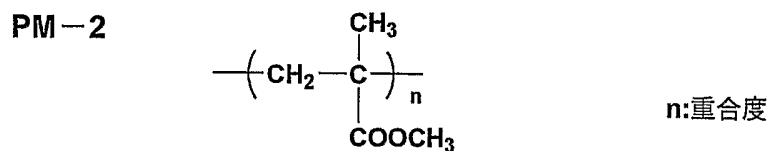
5



10



15



20

〔試料102～108の作製〕

上記試料101の作製において、第9層の高感度緑感光性層で用いた緑感光性乳剤G-1に代えて、前記調製した緑感光性乳剤G-2～G-8を用いた以

外は同様にして、試料 102～108 を作製した。

〔各試料の露光、現像及び特性評価〕

（露光及び現像）

以上のようにして作製した各試料を、JIS K 7614-1981 に準
5 じて、ウェッジを介して露光を行った後、特開平 10-123652 号公報の
段落番号〔0220〕～同〔0227〕に記載の現像処理方法に従ってカラー
発色現像処理を行った。

（特性評価）

上記方法でカラー発色現像処理を行った各試料について、透過型濃度計であ
10 る X-rite 社製濃度計によりイエロー、マゼンタ、シアンの各透過 Sta-
tus M 濃度の測定を行い、各写真用 D-Log E 特性曲線を作成した。

〈緑感光性層感度の測定〉

上記作成した写真用 D-Log E 特性曲線のマゼンタ濃度特性曲線におい
て、最小濃度から +0.10 の濃度を得るのに要する露光量の逆数を感度と定
15 義し、試料 101 の感度を 100 とする相対感度を求めた。

〈保存性の評価〉

上記作製した各試料を 2 部準備し、1 部は 23℃、50%RH の環境下で 7
日間保存してこれを基準試料 1 とし、他の 1 部は 40℃、80%RH の環境下
で同じく 1 週間の強制劣化処理を行い、これを強制劣化試料 1 とした。

20 上記各処理を行った試料を、前述の方法と同様にして露光及び現像処理を行
い、それぞれの最小マゼンタ濃度 (D_{min}) の差 ΔD_{min} (強制劣化試料
1 の D_{min} - 基準試料 1 の D_{min}) を求め、これを保存性の尺度とした。

〈潜像保存性の評価〉

上記作製した各試料を2部準備し、1部は上記露光を施した後、直ちに現像処理を行いこれを基準試料2とした。他の一部は、上記露光を行った後、40℃、50%RHの環境下で1週間強制劣化を施した後現像処理を行い、これを強制劣化試料2とした。

- 5 各現像済み試料について、上記の方法に従って各感度を測定し、各々の試料の基準試料2の感度を100とし、これに対する強制劣化試料2の感度の差 ΔS {基準試料2の感度(100) - 強制劣化試料2の感度}を求めた。 ΔS 値が小さいほど、潜像保存性に優れていることを表す。

〈粒状性の評価〉

- 10 上記感度の測定で用いた現像済み各試料のマゼンタ画像の粒状性について、RMS値(カブリ濃度+0.30のマゼンタ濃度を開口走査面積 $250\mu\text{m}^2$ のマイクロデンシトメーターで緑色フィルターを通して走査したときに生じる濃度値の変動の1000倍値)を測定した。粒状性は、試料101のRMS値を100とした相対値で表し、数値が小さいほど、粒状性に優れていることを表す。
- 15

以上により得られた結果を、下表に示す。

試料 第9層		〔評価結果〕				
番号	乳剤	相対感度	保存性	潜像保存性	粒状性	備考
5	101 G-1	100	+0.08	-28	100	比較例
	102 G-2	103	+0.08	-24	98	比較例
	103 G-3	118	+0.07	-18	93	本発明
	104 G-4	126	+0.07	-11	89	本発明
	105 G-5	121	+0.07	-14	91	本発明
10	106 G-6	110	+0.10	-23	100	比較例
	107 G-7	95	+0.11	-32	105	比較例
	108 G-8	84	+0.13	-35	101	比較例

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明の構成により、高感度で、粒状性、潜像安定性に優れ、
 15 かつ保存安定性が良好なハロゲン化銀乳剤を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

請求の範囲

1. 支持体上に、少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性層
5 の少なくとも1層が、平均沃化銀含有率が2.0～4.0mol%で、平均アスペクト比が8.0以上で、かつ転位線を有する単分散のハロゲン化銀乳剤を含有し、該ハロゲン化銀乳剤がセレン増感剤により化学増感され、かつ該セレン増感剤の添加量が、該ハロゲン化銀乳剤1モルあたり、 5.0×10^{-6} モル以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。
- 10 2. 前記ハロゲン化銀乳剤が、前記セレン増感剤と、少なくとも1種のカルコゲン増感剤により化学増感されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。
3. 前記カルコゲン増感剤の少なくとも1種が、硫黄増感剤であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光
15 材料。
4. 前記ハロゲン化銀乳剤に対する前記セレン増感剤と前記硫黄増感剤との添加量比（セレン増感剤／硫黄増感剤）が、0.6以上であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。
5. 特定写真感度が、200以上であることを特徴とする請求の範囲第1項
20 から第4項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03C1/035, G03C1/09, G03C7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03C1/035, G03C1/09

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-287282 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims; Par. Nos. [0030], [0191] to [0217], [0221]; table 5 emulsion NO.G·H, Par. Nos. [0231] to [0246] layer structure (Family: none)	1-3, 5 4
Y	JP 2002-214731 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; Par. Nos. [0005] to [0007], [0012] to [0016], [0025] to [0026], [0035], [0091] to [0093], [0121] to [0135], [0197] to [0200] (Family: none)	1-5

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 February, 2003 (18.02.03)	Date of mailing of the international search report 04 March, 2003 (04.03.03)
---	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-99060 A (Konica Corp.), 05 April, 2002 (05.04.02), Claims; Par. Nos. [0024] to [0036], [0078], [0117] to [0118] (Family: none)	1-5
Y	JP 2002-72395 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 March, 2002 (12.03.02), Claims; Par. Nos. [0072] to [0077], [0095], [0102] to [0105], [0122]; table 1 Sample Emulsions (Family: none)	1-5
A	JP 2001-318443 A (Konica Corp.), 16 November, 2001 (16.11.01), Claims; Par. Nos. [0140] to [0165] (Family: none)	1-5
Y	JP 2001-264909 A (Konica Corp.), 28 September, 2001 (28.09.01), Claims; Par. Nos. [0050] to [0059], [0121] (Family: none)	1-5
Y	JP 9-179227 A (Konica Corp.), 11 July, 1997 (11.07.97), Claims; Par. Nos. [0038] to [0039], [0052] to [0069] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl ⁷ G03C 1/035 G03C 1/09 G03C 7/20		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl ⁷ G03C 1/035 G03C 1/09		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-287282 A (富士写真フィルム株式会社) 2002. 10. 03, 特許請求の範囲, [0030], [0191] ~[0217], [0221] 【表5】乳剤NO.G・H, [0231]~[0 246]の層構成 (ファミリー無し)	1-3, 5 4
Y	JP 2002-214731 A (富士写真フィルム株式会社) 2002. 07. 31, 特許請求の範囲, [0005]~[000 7], [0012]~[0016], [0025]~[0026], [003 5], [0091]~[0093], [0121]~[0135], [019 7]~[0200] (ファミリー無し)	1-5
Y	JP 2002-99060 A (コニカ株式会社)	1-5
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18. 02. 03	国際調査報告の発送日 04.03.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 磯貝 香苗	2H 9607
電話番号 03-3581-1101 内線 3229		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	2002.04.05, 特許請求の範囲, [0024]~[0036], [0078], [0117]~[0118] (ファミリー無し) JP 2002-72395 A (富士写真フイルム株式会社)	1-5
A	2002.03.12, 特許請求の範囲, [0072]~[0077], [0095], [0102]~[0105], [0122] 【表1】 の各試料乳剤 (ファミリー無し) JP 2001-318443 A (コニカ株式会社)	1-5
Y	2001.11.16, 特許請求の範囲, [0140]~[0165] (ファミリー無し) JP 2001-264909 A (コニカ株式会社)	1-5
Y	2001.09.28, 特許請求の範囲, [0050]~[0059], [0121] (ファミリー無し) JP 9-179227 A (コニカ株式会社)	1-5
	1997.07.11, 特許請求の範囲, [0038]~[0039], [0052]~[0069] (ファミリー無し)	