

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3768552号  
(P3768552)

(45) 発行日 平成18年4月19日(2006.4.19)

(24) 登録日 平成18年2月10日(2006.2.10)

(51) Int.C1.

F 1

<b>G03C</b>	<b>1/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03C</b>	<b>1/06</b>	<b>501</b>
<b>G03C</b>	<b>1/295</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03C</b>	<b>1/295</b>	
<b>G03C</b>	<b>1/43</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03C</b>	<b>1/43</b>	
<b>G03C</b>	<b>5/29</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03C</b>	<b>5/29</b>	

請求項の数 1 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願平6-76349	(73) 特許権者	000005201
(22) 出願日	平成6年3月24日(1994.3.24)	富士写真フィルム株式会社	
(65) 公開番号	特開平7-261310	神奈川県南足柄市中沼210番地	
(43) 公開日	平成7年10月13日(1995.10.13)	(74) 代理人	100101719
審査請求日	平成12年7月4日(2000.7.4)	弁理士	野口 恒弘
審判番号	不服2002-22190(P2002-22190/J1)	(72) 発明者	加藤 和信
審判請求日	平成14年11月18日(2002.11.18)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
		合議体	
		審判長	山口 由木
		審判官	阿久津 弘
		審判官	秋月 美紀子

最終頁に続く

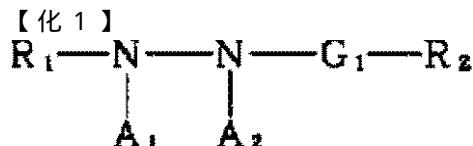
(54) 【発明の名称】ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法

## (57) 【特許請求の範囲】

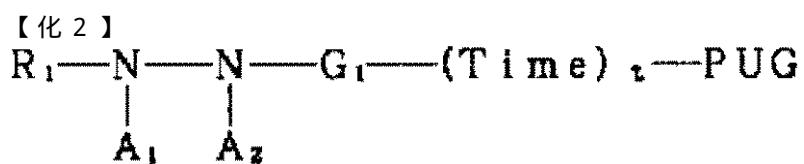
## 【請求項 1】

支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層またはその他の親水性コロイド層に下記一般式(I)で表されるヒドラジン誘導体、現像処理によって現像抑制剤を放出しうる下記一般式(R-1)~(R-3)のいずれかで表されるレドックス化合物および下記一般式(AII)または(AIII)で表されるオニウム塩を含むハロゲン化銀写真感光材料を、pH 9.0~11.0でかつジヒドロキシベンゼン系現像主薬とアスコルビン酸類を含有する現像液で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

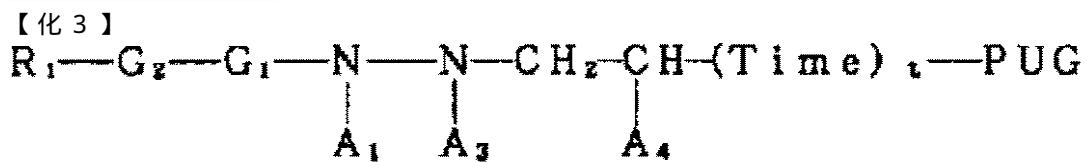
一般式(I)



一般式(R-1)

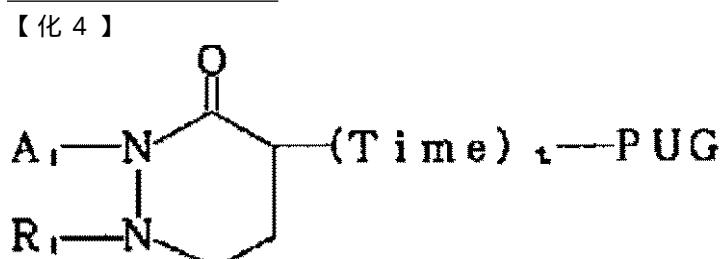


一般式 (R - 2)

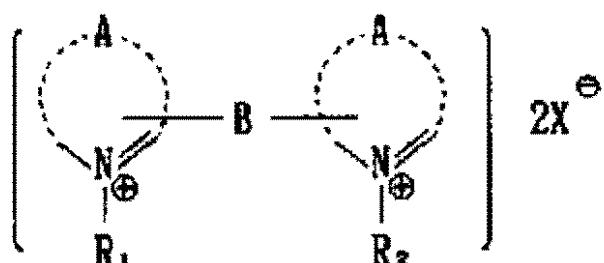
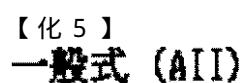


10

一般式 (R - 3)

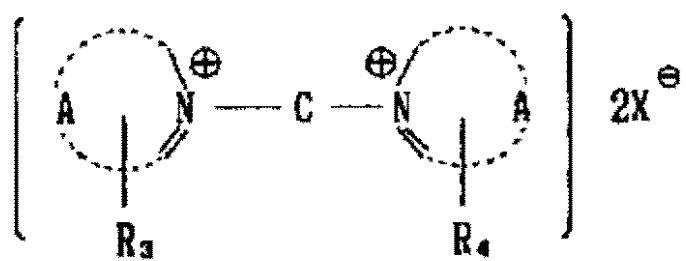


20



30

一般式 (AIII)



40

一般式 (I) 中、R<sub>1</sub>はアリール基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、G<sub>1</sub>は-CO-基を表わし、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアシル基を表わす。

一般式 (R - 1) ~ (R - 3) 中、R<sub>1</sub>は脂肪族基または芳香族基を表わす。G<sub>1</sub>は-CO-基、-CO-CO-基、-CS-基、-C(=N-G<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>)-基、-SO-基、-

50

S O<sub>2</sub> - 基または - P ( = O ) ( - G<sub>2</sub> - R<sub>2</sub> ) - 基を表わす。G<sub>2</sub>は単なる結合手、- O - 、 - S - または - N ( R<sub>2</sub> ) - を表わし、R<sub>2</sub>はR<sub>1</sub>と同義の基、または水素原子を表わし、分子内に複数のR<sub>2</sub>が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は水素原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基を表わし、これらは置換されていてもよい。ここで、一般式 ( R - 1 ) ではA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>の少なくとも一方は水素原子である。A<sub>3</sub>はA<sub>1</sub>と同義の基または - C H<sub>2</sub> - C H ( A<sub>4</sub> ) - ( Time ) - P U G を表わす。A<sub>4</sub>はニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基または - G<sub>1</sub> - G<sub>2</sub> - R<sub>1</sub> ( この場合、分子内の2つの - G<sub>1</sub> - G<sub>2</sub> - R<sub>1</sub> は同じであっても異なってもよい。 ) を表わす。Timeは二価の連結基を表わし、tは0または1を表わす。P U Gは現像抑制剤を表わす。ここで、P U Gまたは ( Time ) t - P U G はヘテロ原子を介して結合している。

一般式 ( A II ) 、 ( A III ) 中、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表す。B、Cはそれぞれ、アルキレン、アリーレン、アルケニレン、- S O<sub>2</sub> - 、 - S O - 、 - O - 、 - S - 、 - N ( R<sub>6</sub> ) - を単独または組み合わせて構成される、2価の基を表す。ここでR<sub>6</sub>は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々アルキル基またはアリール基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子またはアリール置換アルキル基、置換あるいは無置換のアリール基を表す。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは必要ない。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は製版用ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

写真製版の分野においては、印刷物の多様性、複雑性に対処するために、オリジナル再現性の良好な写真感光材料、安定な処理液あるいは、補充の簡易化などの要望がある。

特に線画撮影工程における、原稿は写植文字、手書きの文字、イラスト、網点化された写真などが貼り込まれて作られる。したがって原稿には、濃度や、線巾の異なる画像が混在し、これらの原稿を再現よく仕上げる製版カメラ、写真感光材料あるいは、画像形成方法が強く望まれている。一方、カタログや、大型ポスターの製版には、網写真の拡大(目伸し)あるいは縮小(目縮め)が広く行なわれ、網点を拡大して用いる製版では、線数が粗くなりボケた点の撮影になる。縮小では原稿よりさらに線数/インチが大きく細い点の撮影になる。従って網階調の再現性を維持するためより一層広いラチチュードを有する画像形成方法が要求されている。

##### 【0003】

オリジナル再現性を改良する方法として特願平1-108215号、特願平1-240967号などに酸化により現像抑制剤を放出するレドックス化合物を含む層と、ヒドラジン誘導体を含む感光性ハロゲン化銀乳剤層とを有する重層構成の超硬調ハロゲン化銀感光材料が開示されている。これによってオリジナル再現性が格段に向上する。

しかしながら、これらの組合せを含む感材はpHが11.0以上の高いpHの現像液を必要とするため、空気酸化されやすかったり、空気中の炭酸ガスを吸収して、pHが変動し、感度やD<sub>max</sub>などの写真性能の変化が大きく、改良の必要があった。

しかしながら、pH 11.0以下ではこれらのレドックス化合物は機能が弱まり、所望のオリジナル再現性が得られない。

##### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、硬調でかつ優れたオリジナル再現性と処理安定性を合せ持つ製版用感光材料の現像処理方法を提供することである。

##### 【0005】

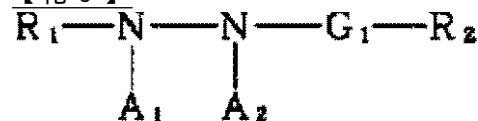
##### 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該

乳剤層またはその他の親水性コロイド層に下記一般式(Ⅰ)で表されるヒドラジン誘導体、現像処理によって現像抑制剤を放出しうる下記一般式(R-1)~(R-3)のいずれかで表されるレドックス化合物および下記一般式(AII)または(AIII)で表されるオニウム塩を含むハロゲン化銀写真感光材料を、pH 9.0~11.0でかつジヒドロキシベンゼン系現像主薬とアスコルビン酸類を含有する現像液で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法によって達成された。

一般式(Ⅰ)

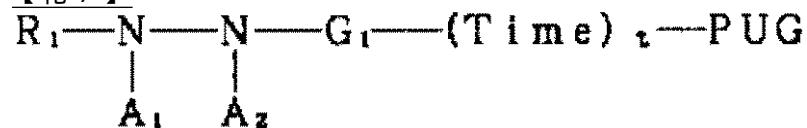
【0006】

【化6】

10

一般式(R-1)

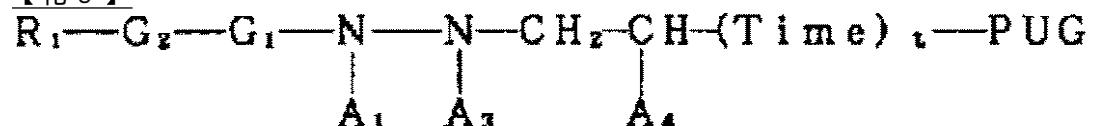
【0007】

【化7】

20

一般式(R-2)

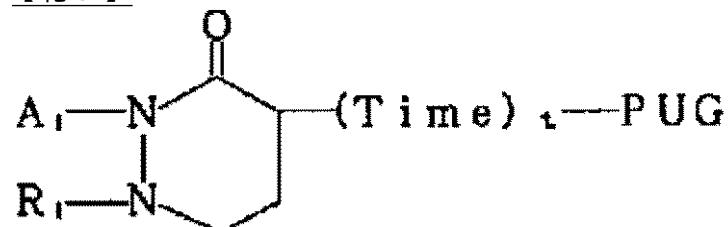
【0008】

【化8】

30

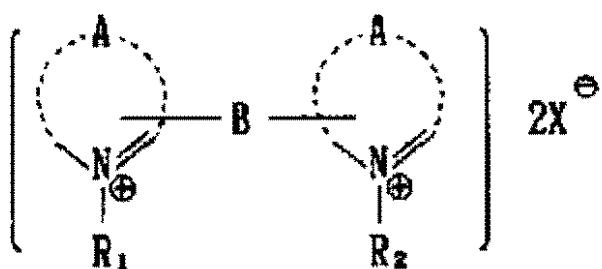
一般式(R-3)

【0009】

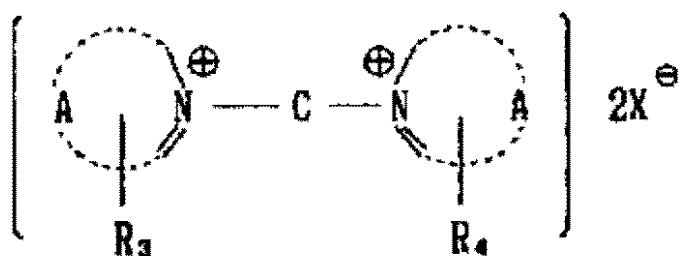
【化9】

【0010】

【化10】

**一般式 (AII)**

10

**一般式 (AIII)**

20

一般式 (I) 中、R<sub>1</sub>はアリール基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、G<sub>1</sub>は-CO-基を表わし、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアシル基を表わす。

一般式 (R-1) ~ (R-3) 中、R<sub>1</sub>は脂肪族基または芳香族基を表わす。G<sub>1</sub>は-CO-基、-CO-CO-基、-CS-基、-C(=N-G<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>)-基、-SO-基、-SO<sub>2</sub>-基または-P(=O)(-G<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>)-基を表わす。G<sub>2</sub>は単なる結合手、-O-、-S-または-N(R<sub>2</sub>)-を表わし、R<sub>2</sub>はR<sub>1</sub>と同義の基、または水素原子を表わし、分子内に複数のR<sub>2</sub>が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は水素原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基を表わし、これらは置換されていてもよい。ここで、一般式 (R-1) ではA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>の少なくとも一方は水素原子である。A<sub>3</sub>はA<sub>1</sub>と同義の基または-CH<sub>2</sub>-CH(A<sub>4</sub>)-(Time)-PUGを表わす。A<sub>4</sub>はニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基または-G<sub>1</sub>-G<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>(この場合、分子内の2つの-G<sub>1</sub>-G<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>は同じであっても異なってもよい。)を表わす。Timeは二価の連結基を表わし、tは0または1を表わす。PUGは現像抑制剤を表わす。ここで、PUGまたは(Time)t-PUGはヘテロ原子を介して結合している。

30

一般式 (AII)、(AIII) 中、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表す。B、Cはそれぞれ、アルケン、アリーレン、アルケニレン、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-O-、-S-、-N(R<sub>6</sub>)-を単独または組み合わせて構成される、2価の基を表す。ここでR<sub>6</sub>は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々アルキル基またはアリール基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子またはアリール置換アルキル基、置換あるいは無置換のアリール基を表す。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは必要ない。

40

## 【0011】

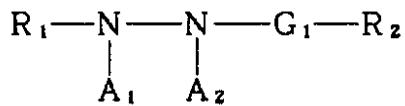
本発明に用いられるヒドラジン誘導体は、下記一般式 (I) によって表わされる化合物である。

一般式 (I)

50

【0012】

【化11】



【0013】

式中、R<sub>1</sub>はアリール基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、G<sub>1</sub>は-CO-基を表わす。

10

【0014】

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアシル基を表わす。

【0015】

一般式(I)において、R<sub>1</sub>で表わされるアリール基は单環または2環のアリール基である。ここで、不飽和ヘテロ環基が单環または2環のアリール基と縮環してヘテロアリール基を形成してもよい。例えばベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等があるが、なかでもベンゼン環を含むものが好ましい。

20

R<sub>1</sub>のアリール基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環を含む基、ピリジニウム基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ウレタン基、ヒドラジド構造を持つ基、4級アンモニウム構造を持つ基、アルキルまたはアリールチオ基、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、カルボキシリル基、スルホ基、アシル基、アルコキシまたはアリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、リン酸アミド基、ジアシルアミノ基、イミド基、アシルウレア構造を持つ基、セレン原子またはテルル原子を含む基、3級スルホニウム構造または4級スルホニウム構造を持つ基などが挙げられ、好ましい置換基としては直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1~20のもの)、アラルキル基(好ましくはアルキル部分の炭素数が1~3の单環または2環のもの)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20のもの)、置換アミノ基(好ましくは炭素数1~20のアルキル基で置換されたアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30を持つもの)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~30を持つもの)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30を持つもの)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30のもの)などである。

30

【0016】

40

一般式(I)において、R<sub>2</sub>で表わされるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、アリール基としては单環または2環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環を含むものである。

R<sub>2</sub>は置換されていても良く、好ましい置換基としてはR<sub>1</sub>の置換基として例示したものがあてはまる。

R<sub>2</sub>で表わされる基のうち好ましいものは、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-メタンスルホンアミドプロピル基、フェニルスルホニルメチル基など)、アラルキル基(例えば、o-ヒドロキシベンジル基など)、アリール基(例えば、フェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、o-メタンスルホンアミドフェニル基、4-メタンスルホニルフェニル基、2-ヒドロキシメチ

50

ルフェニル基など)などであり、特に水素原子、トリフロロメチル基が好ましい。

一般式(I)のG<sub>1</sub>は-CO-基を表わす。

### 【0017】

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基(好ましくはフェニルスルホニル基、又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基(好ましくはベンゾイル基、又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖又は分岐状、又は環状の無置換及び置換脂肪族アシル基(置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基が挙げられる))である。10

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>としては水素原子が最も好ましい。

### 【0018】

一般式(I)のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>の置換基はさらに置換されていても良く、好ましい例としてはR<sub>1</sub>の置換基として例示したものが挙げられる。さらにその置換基、その置換基の置換基、置換基の置換基の置換基・・・、というように多重に置換されていても良く、好ましい例はやはりR<sub>1</sub>の置換基として例示したもののがてはまる。

### 【0019】

一般式(I)のR<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>はその中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。20

### 【0020】

一般式(I)のR<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>はその中にハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を強める基が組み込まれているものでもよい。かかる吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基があげられる。30

### 【0021】

本発明において特に好ましいヒドラジン誘導体は、R<sub>1</sub>がスルホンアミド基、アシルアミノ基またはウレイド基を介してバラスト基、ハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を促進する基、4級アンモニウム構造を持つ基、またはアルキルチオ基を有するフェニル基であり、Gが-CO-基であり、R<sub>2</sub>が水素原子、置換アルキル基または置換アリール基(置換基としては電子吸引性基または2位へのヒドロキシメチル基が好ましい)であるヒドラジン誘導体である。なお、上記のR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の各選択枝のあらゆる組合せが可能であり、好ましい。40

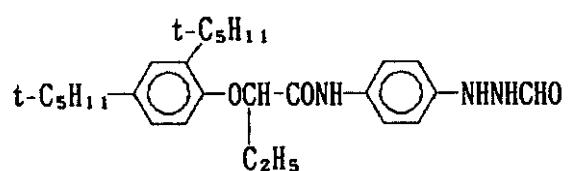
### 【0022】

一般式(I)で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

### 【0023】

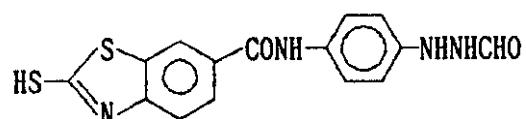
### 【化12】

I - 1



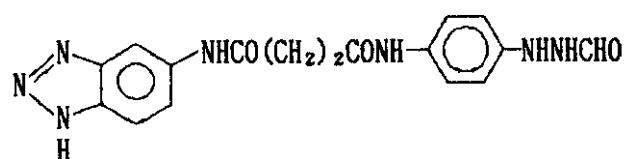
I - 2

10



I - 3

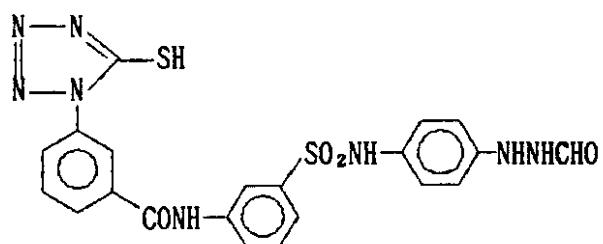
20



【 0 0 2 4 】

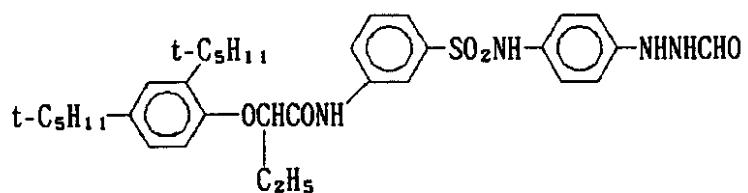
【 化 1 3 】

I - 4



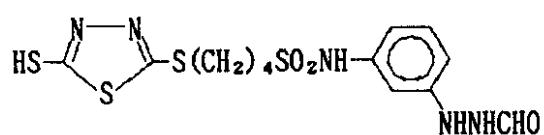
10

I - 5

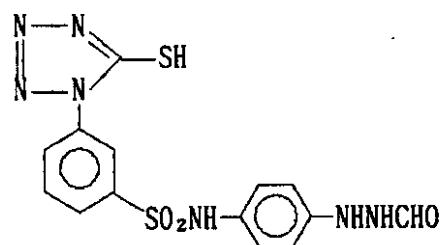


20

I - 6



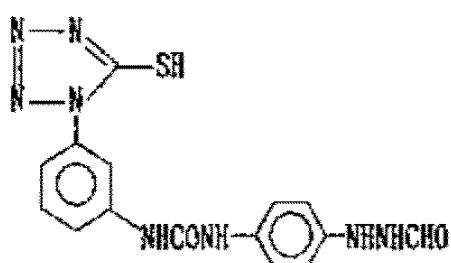
I - 7



30

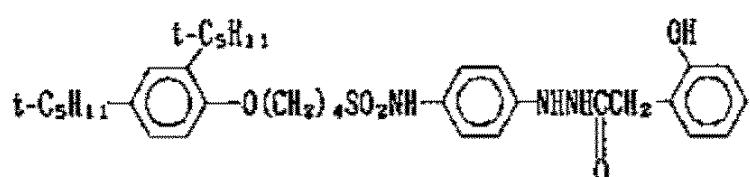
【 0 0 2 5 】  
【 化 1 4 】

I - 8

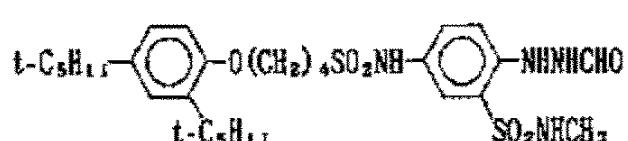


10

I - 10

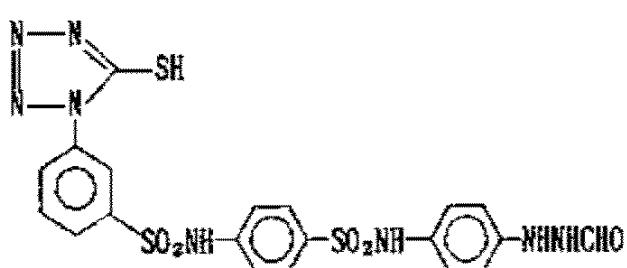


I - 11



20

I - 12

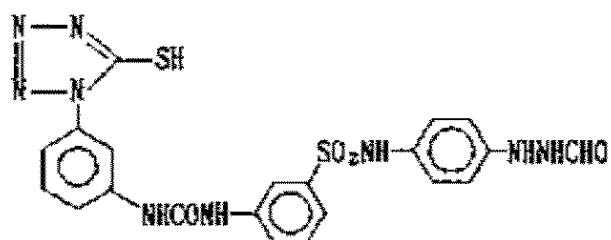


30

【 0 0 2 6 】

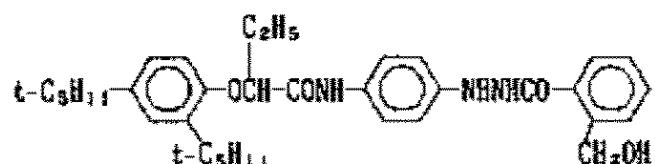
【 化 1 5 】

I - 1 3



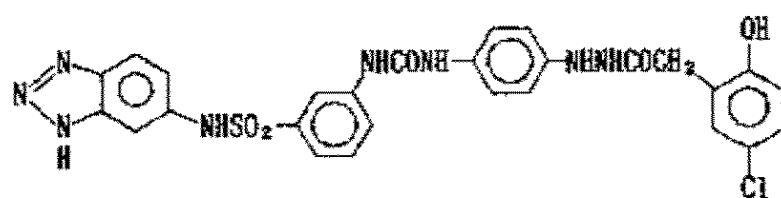
I - 1 4

10



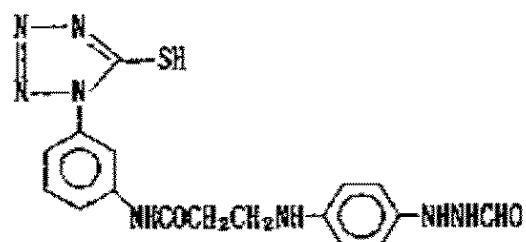
I - 1 5

20



I - 1 7

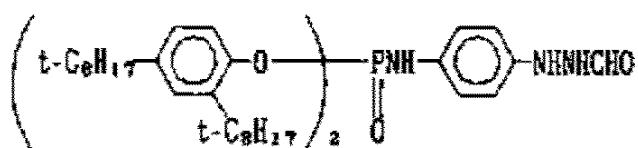
30



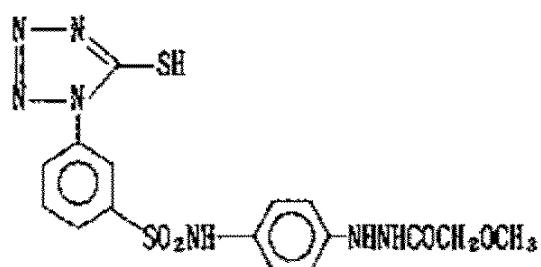
【 0 0 2 7 】

【化16】

I - 1 8

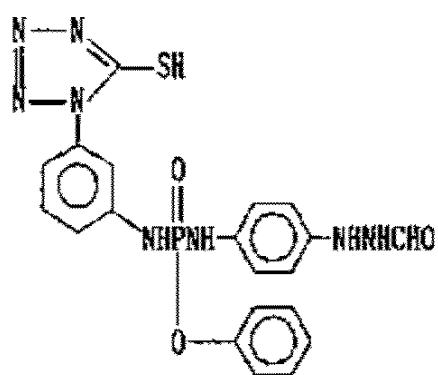


I - 1 9



10

I - 2 0



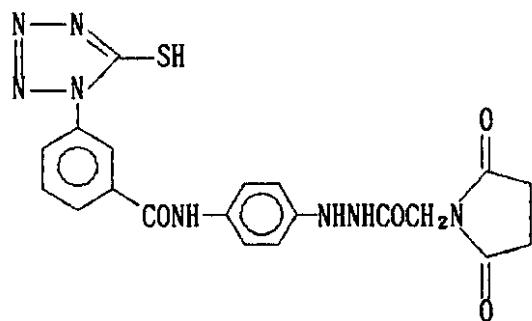
20

【 0 0 2 8 】

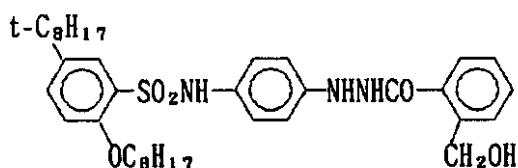
【 化 1 7 】

30

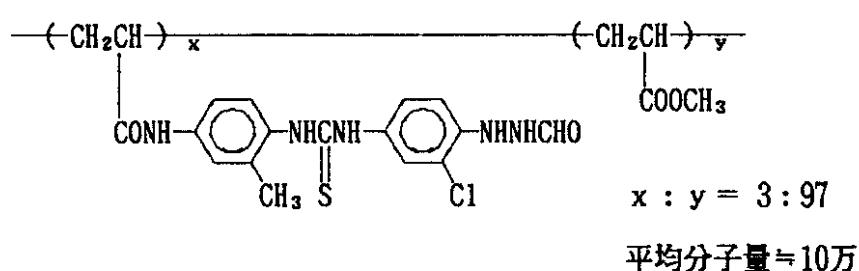
I - 2 3



I - 2 4



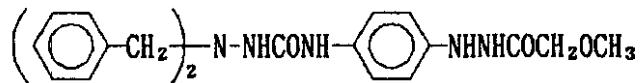
I - 2 5



I - 2 6



I - 2 7

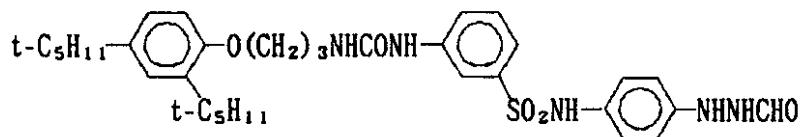


【0029】

【化18】

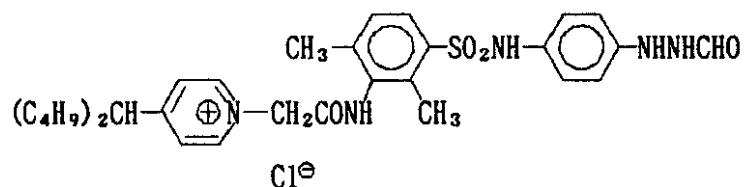
40

I - 2 8



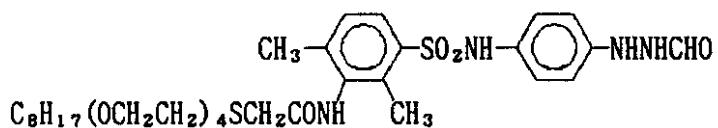
I - 2 9

10



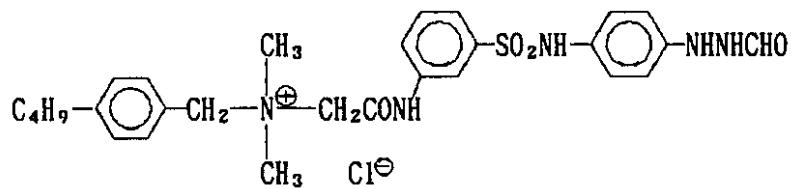
I - 3 0

20



I - 3 1

30



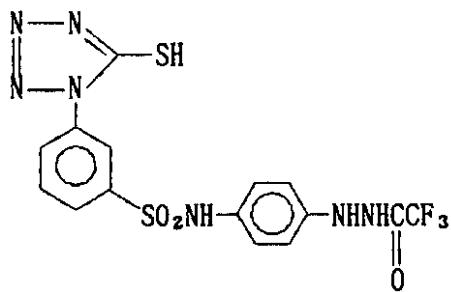
I - 3 2

40



【 0 0 3 0 】  
【 化 1 9 】

I - 3 3

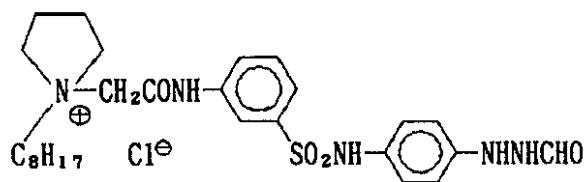


10

I - 3 4

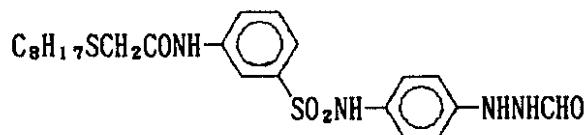


I - 3 5



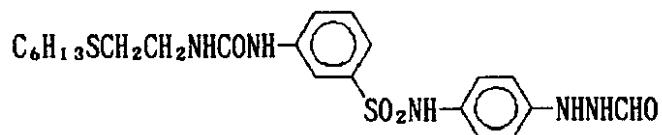
20

I - 3 6



30

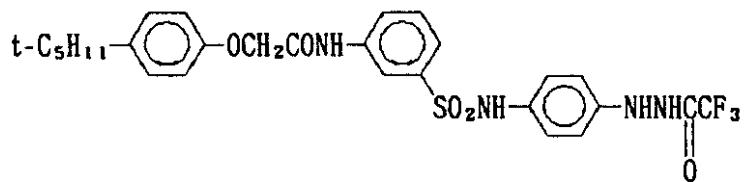
I - 3 7



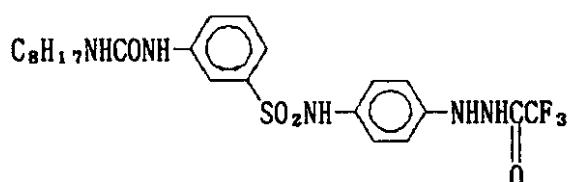
【0031】  
【化20】

40

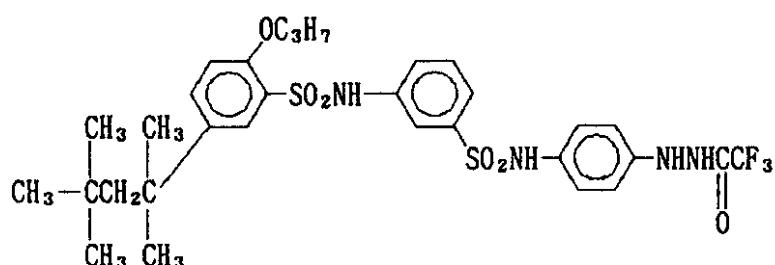
I - 3 8



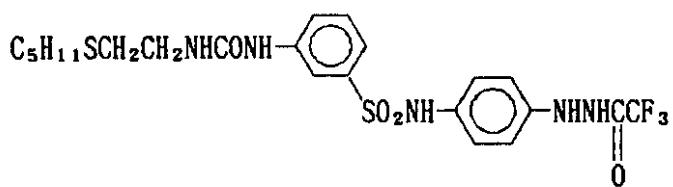
I - 3 9



I - 4 0

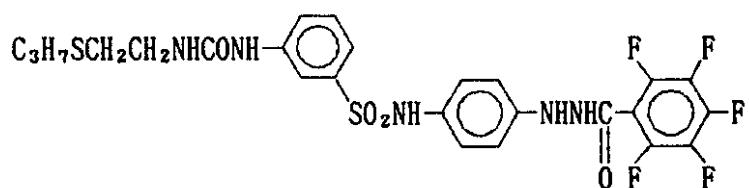


I - 4 1



30

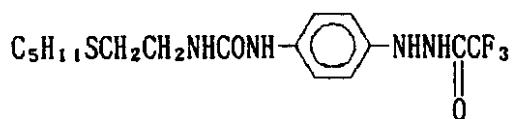
I - 4 2



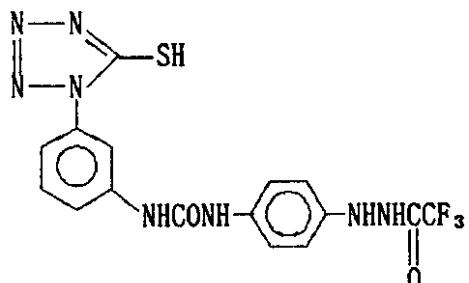
40

【 0 0 3 2 】  
【 化 2 1 】

I - 4 3



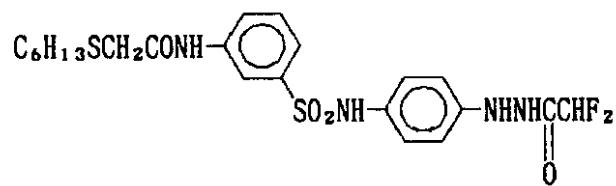
I - 4 4



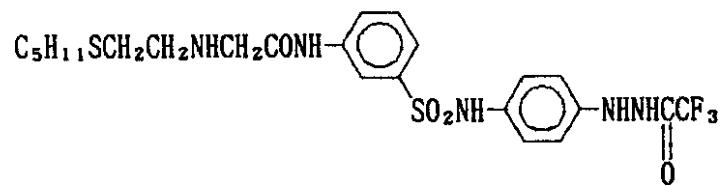
I - 4 5



I - 4 6



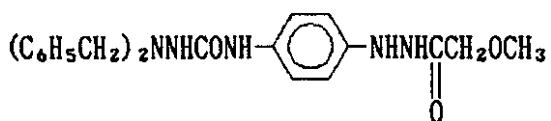
I - 4 7



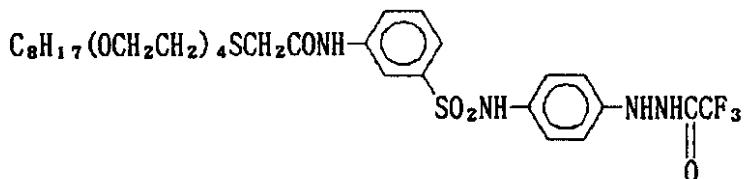
【 0 0 3 3 】

【 化 2 2 】

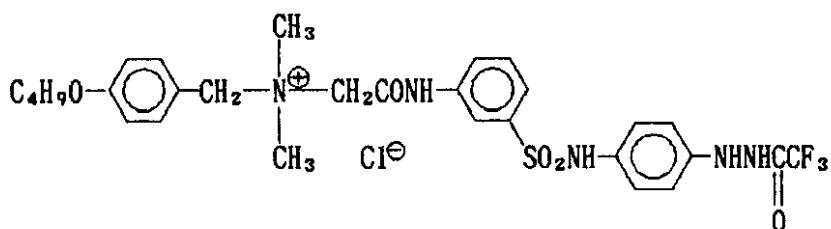
I - 4 8



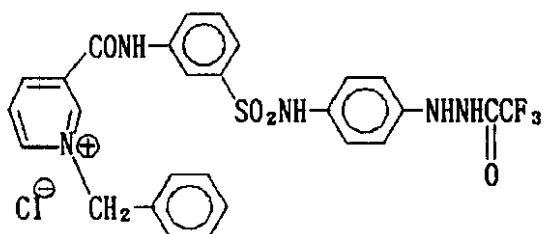
I - 4 9



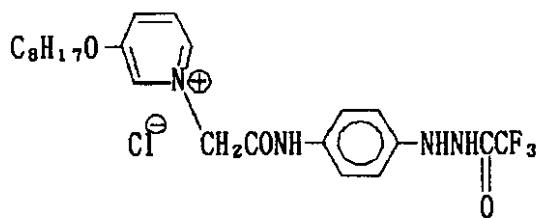
I - 5 0



I - 5 1



I - 5 2



## 【0034】

本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、上記のものその他に、RESEARCH DISCLOSURE Item 23516 (1983年11月号、P. 346) およびそこに引用された文献の他、米国特許第4,080,207号、同4,269,929号、同4,276,364号、同4,278,748号、同4,385,108号、同4,459,347号、同4,478,928号、同4,560,638号、同4,686,167号、同4,912,016号 同4,988,604号、同4,994,365号、同5,041,355号、同5,104,769号、英国特許第2,011,391B号、歐州特許第2117,310号、同301,799号、同356,898号、特開昭60-179734号、同61-170733号、同61-270744号、同62-178246号、同62-250

70948号、同63-29751号、同63-32538号、同63-104047号  
 、同63-121838号、同63-129337号、同63-223744号、同63  
 -234244号、同63-234245号、同63-234246号、同63-294  
 552号、同63-306438号、同64-10233号、特開平1-90439号、  
 同1-100530号、同1-105941号、同1-105943号、同1-2761  
 28号、同1-280747号、同1-283548号、同1-283549号、同1-  
 285940号、同2-2541号、同2-77057号、同2-139538号、同2  
 -196234号、同2-196235号、同2-198440号、同2-198441  
 、同2-198442号、同2-220042号、同2-221953号、同2-221  
 954号、同2-285342号、同2-285343号、同2-289843号、同2  
 -302750号、同2-304550号、同3-37642号、同3-54549号、  
 同3-125134号、同3-184039号、同3-240036号、同3-2400  
 37号、同3-259240号、同3-280038号、同3-282536号、同4-  
 51143号、同4-56842号、同4-84134号、同2-230233号、同4  
 -96053号、同4-216544号、同5-45761号、同5-45762号、同  
 5-45763号、同5-45764号、同5-45765号、特願平5-94925に  
 記載されたものを用いることができる。  
 10

## 【0035】

本発明におけるヒドラジン誘導体の添加量としてはハロゲン化銀1モルあたり $1 \times 10^{-6}$ モルないし $5 \times 10^{-2}$ モル含有されるのが好ましく、特に $1 \times 10^{-5}$ モルないし $2 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい添加量である。  
 20

## 【0036】

本発明のヒドラジン誘導体は、適當な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボルミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。  
 30

## 【0037】

本発明の現像処理によって現像抑制剤を放出しうるレドックス化合物について説明する。  
 。  
 。

レドックス化合物のレドックス基としては、ハイドロキノン類、カテコール類、ナフトハイドロキノン類、アミノフェノール類、ピラゾリドン類、ヒドラジン類、ヒドロキシルアミン類、レダクトン類であることが好ましく、ヒドラジン類であることがさらに好ましい。

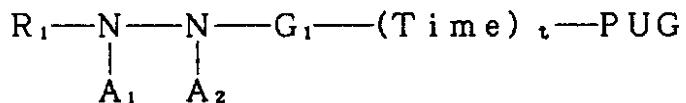
## 【0038】

本発明の酸化されることにより現像抑制剤を放出しうるレドックス化合物として用いられるヒドラジン類は好ましくは以下の一般式（R-1）、一般式（R-2）、一般式（R-3）で表わされる。一般式（R-1）で表わされる化合物が特に好ましい。  
 40

一般式（R-1）

## 【0039】

【化23】



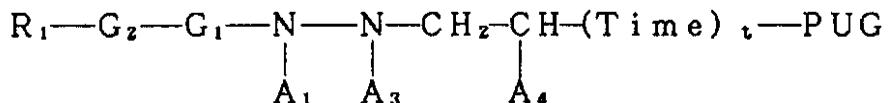
【0040】

一般式 (R - 2)

【0041】

【化24】

10



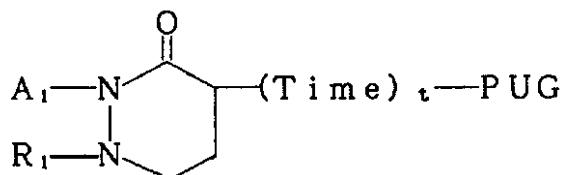
【0042】

一般式 (R - 3)

【0043】

【化25】

20

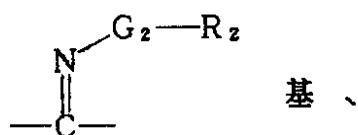


【0044】

これらの式中、 $R_1$ は脂肪族基または芳香族基を表わす。 $G_1$ は $-CO-$ 基、 $-CO-CO-$ 基、 $-CS-$ 基、

【0045】

30

【化26】

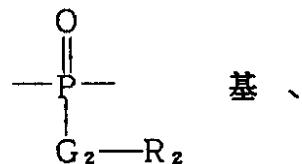
【0046】

 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基または

【0047】

【化27】

40



【0048】

を表わす。 $G_2$ は単なる結合手、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R_2)-$ を表わし、 $R_2$ は $R_1$ と同義の基、または水素原子を表わし、分子内に複数の $R_2$ が存在する場合、それらは同

50

じであっても異なってもよい。

$A_1$ 、 $A_2$ は水素原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基を表わし、置換されていてもよい。一般式( $R - 1$ )では $A_1$ 、 $A_2$ の少なくとも一方は水素原子である。 $A_3$ は $A_1$ と同義または $-CH_2-CH(A_4)-$ ( $Time_t-PUG$ を表わす。

$A_4$ はニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基または $-G_1-G_2-R_1$ (この場合、分子内の2つの $-G_1-G_2-R_1$ は同じであっても異なってもよい。)を表わす。

$Time$ は二価の連結基を表わし、 $t$ は0または1を表わす。 $PUG$ は現像抑制剤を表わす。ここで、PUGまたは $(Time)_t-PUG$ はヘテロ原子を介して結合している。

10

#### 【0049】

一般式( $R - 1$ )、( $R - 2$ )、( $R - 3$ )についてさらに詳細に説明する。

一般式( $R - 1$ )、( $R - 2$ )、( $R - 3$ )において、 $R_1$ で表わされる脂肪族基は好ましくは炭素数1~30のものであって、特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。このアルキル基は置換基を有していてもよい。

一般式( $R - 1$ )、( $R - 2$ )、( $R - 3$ )において、 $R_1$ で表わされる芳香族基は単環または2環のアリール基または不飽和ヘテロ環基である。ここで不飽和ヘテロ環基はアリール基と縮合してヘテロアリール基を形成してもよい。

例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環等がある。なかでもベンゼン環を含むものが好ましい。

20

$R_1$ として特に好ましいものはアリール基である。

$R_1$ のアリール基または不飽和ヘテロ環基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アリールオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボンアミド基、スルホニアミド基、カルボキシル基、リン酸アミド基などが挙げられ、好ましい置換基としては直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1~20のもの)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~30のもの)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30のもの)、置換アミノ基(好ましくは炭素数1~30のアルキル基で置換されたアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~40を持つもの)、スルホニアミド基(好ましくは炭素数1~40を持つもの)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~40を持つもの、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~40のもの)などである。

30

#### 【0050】

一般式( $R - 1$ )、( $R - 2$ )、( $R - 3$ )における $G_1$ としては $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基が好ましく、 $-CO-$ 基が最も好ましい。

$A_1$ 、 $A_2$ としては水素原子が好ましく、 $A_3$ としては水素原子、 $-CH_2-CH(A_4)-$ ( $Time_t-PUG$ が好ましい。

一般式( $R - 1$ )、( $R - 2$ )、( $R - 3$ )において $Time$ は二価の連結基を表わし、タイミング調節機能を有していてもよい。

40

$Time$ で表わされる二価の連結基は、酸化還元母核の酸化体から放出される $Time$ - $PUG$ から一段階あるいはそれ以上の段階の反応を経て $PUG$ を放出せしめる基を表わす。

$Time$ で表わされる二価の連結基としては、例えば米国特許第4,248,962号(特開昭54-145135号)等に記載のp-ニトロフェノキシ誘導体の分子内閉環反応によって $PUG$ を放出するもの;米国特許第4,310,612号(特開昭55-53330号)および同4,358,525号等に記載の環開裂後の分子内閉環反応によって $PUG$ を放出するもの;米国特許第4,330,617号、同4,446,216号、同4,483,919号、特開昭59-121328号等に記載のコハク酸モノエステルま

50

たはその類縁体のカルボキシル基の分子内閉環反応による酸無水物の生成を伴って、PUGを放出するもの；米国特許第4,409,323号、同4,421,845号、リサーチ・ディスクロージャー誌No.21,228(1981年12月)、米国特許第4,416,977号(特開昭57-135944号)、特開昭58-209736号、同58-209738号等に記載のアリールオキシ基、またはヘテロ環オキシ基が共役した二重結合を介した電子移動によりキノモノメタン、またはその類縁体を生成してPUGを放出するもの；米国特許第4,420,554号(特開昭57-136640号)、特開昭57-135945号、同57-188035号、同58-98728号および同58-209737号等に記載の含窒素ヘテロ環のエナミン構造を有する部分の電子移動によりエナミンの位よりPUGを放出するもの；特開昭57-56837号に記載の含窒素ヘテロ環の窒素原子と共にカルボニル基への電子移動により生成したオキシ基の分子内閉環反応によりPUGを放出するもの；米国特許第4,146,396号(特開昭52-90932号)、特開昭59-93442号、同59-75475号、同60-249148号、同60-249149号等に記載のアルデヒド類の生成を伴ってPUGを放出するもの；特開昭51-146828号、同57-179842号、同59-104641号に記載のカルボキシル基の脱炭酸を伴ってPUGを放出するもの；-O-COO<sub>R<sub>a</sub></sub>R<sub>b</sub>-PUG(R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>は一価の基を表わす。)の構造を有し、脱炭酸と引き続くアルデヒド類の生成を伴ってPUGを放出するもの；特開昭60-7429号に記載のイソシアートの生成を伴ってPUGを放出するもの；米国特許第4,438,193号等に記載のカラー現像薬の酸化体とのカップリング反応によりPUGを放出するものなどを挙げることができる。10  
20

これら、Timeで表わされる二価の連結基の具体例については特開昭61-236549号、特開平1-269936号等にも詳細に記載されている。PUGは(Time)-PUGまたはPUGとして現像抑制効果を有する基を表わす。

#### 【0051】

PUGまたは(Time)-PUGで表わされる現像抑制剤はヘテロ原子を有し、ヘテロ原子を介して結合している公知の現像抑制剤であり、これらは、例えばシー・イー・ケー・ミース(C.E.K.Meess)及びティー・エッチ・ジェームズ(T.H.James)著「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process)」第3版、1966年、マクミラン(Macmillan)社刊、344頁～346頁などに記載されている。30

PUGで表わされる現像抑制剤は置換されていてもよい。置換基の例としては例えば、R<sub>1</sub>の置換基として列挙したものが挙げられ、これらの基はさらに置換されていてもよい。

好みしい置換基としてはニトロ基、スルホ基、カルボキシル基、スルファモイル基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、スルホニアミド基である。

PUGで表わされる現像抑制剤は、現像液に流出した際、現像液成分と反応して、抑制性の少ない化合物に変化しうるものを用いることができる。このような現像抑制剤を用いたレドックス化合物は、特開平4-133051、同4-136839、同4-136840、同4-136841、同4-136843、同4-278939、同4-283743、特願平3-69466等に記載されている。40

#### 【0052】

また一般式(R-1)、(R-2)、(R-3)において、R<sub>1</sub>または-(Time)-PUGは、その中にカブラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基や一般式(R-1)、(R-2)、(R-3)で表わされる化合物がハロゲン化銀に吸着することを促進する基が組み込まれていてもよい。

バラスト基は一般式(R-1)、(R-2)、(R-3)で表わされる化合物が実質的に他層または処理液中へ拡散できないようにするために十分な分子量を与える有機基であり、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、エーテル基、チオエーテル基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニアミド基などの一つ以上の組合せからなるものである。バ50

ラスト基として好ましくは置換ベンゼン環を有するバラスト基であり、特に分岐状アルキル基で置換されたベンゼン環を有するバラスト基が好ましい。

【0053】

ハロゲン化銀への吸着促進基としては、具体的には、4-チアゾリン-2-チオン、4-イミダゾリン-2-チオン、2-チオヒダントイン、ローダニン、チオバルビツール酸、テトラゾリン-5-チオン、1,2,4-トリアゾリン-3-チオン、1,3,4-オキサゾリン-2-チオン、ベンズイミダゾリン-2-チオン、ベンズオキサゾリン-2-チオン、ベンゾチアゾリン-2-チオン、チオトリアジン、1,3-イミダゾリン-2-チオンのような環状チオアミド基、鎖状チオアミド基、脂肪族メルカプト基、芳香族メルカプト基、ヘテロ環メルカプト基(-SH基が結合した炭素原子の隣が窒素原子の場合はこれと互変異性体の関係にある環状チオアミド基と同義であり、この基の具体例は上に列挙したものと同じである。)ジスルフィド結合を有する基、ベンゾトリアゾール、トリアゾール、テトラゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアゾール、チアゾリン、ベンゾオキサゾール、オキサゾール、オキサゾリン、チアジアゾール、オキサチアゾール、トリアジン、アザインデンのような窒素、酸素、硫黄及び炭素の組合せからなる5員ないし6員の含窒素ヘテロ環基、及びベンズイミダゾリニウムのような複素環四級塩などが挙げられる。これはさらに適当な置換基で置換されていてもよい。

置換基としては、例えば、R<sub>1</sub>の置換基として述べたものが挙げられる。

【0054】

以下に本発明に用いられる化合物の具体例を列記するが本発明はこれに限定されるものではない。

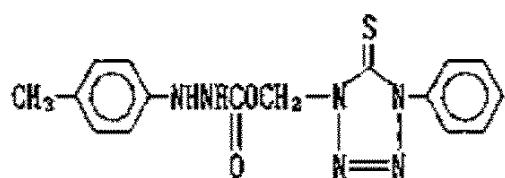
【0055】

【化28】

10

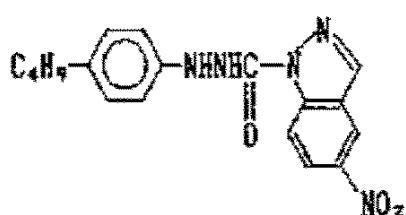
20

RI - 1



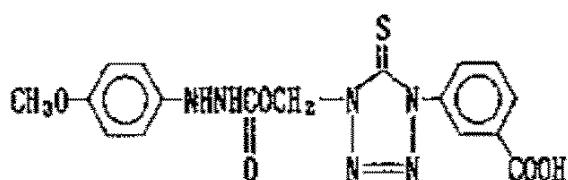
RI - 2

10



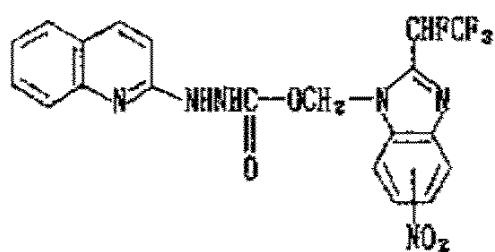
RI - 3

20



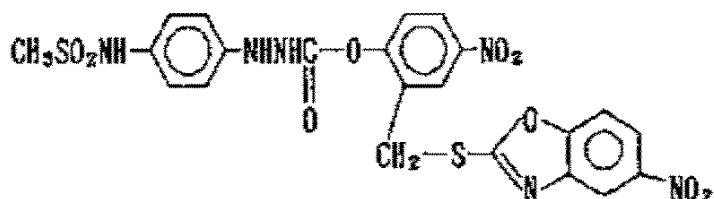
RI - 4

30



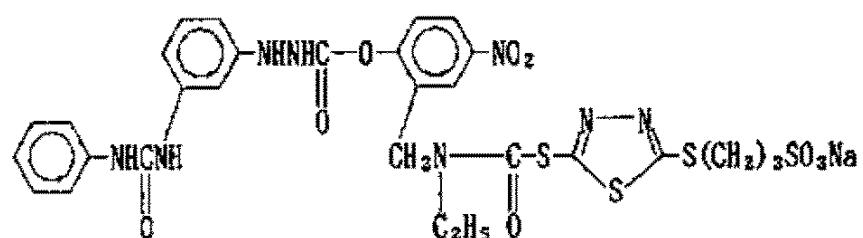
RI - 5

40



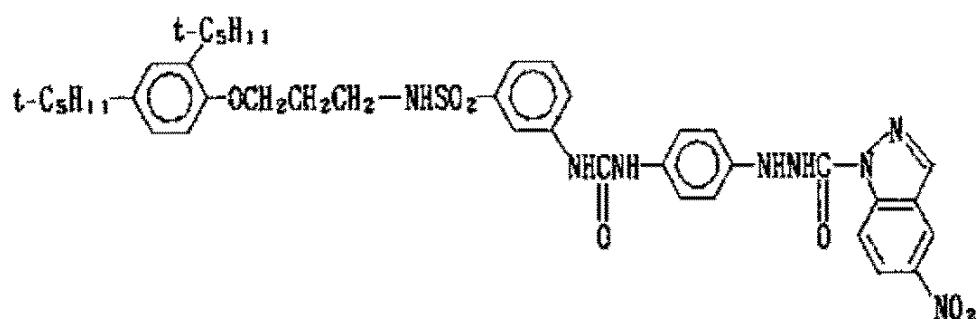
【0056】  
【化29】

RI - 6



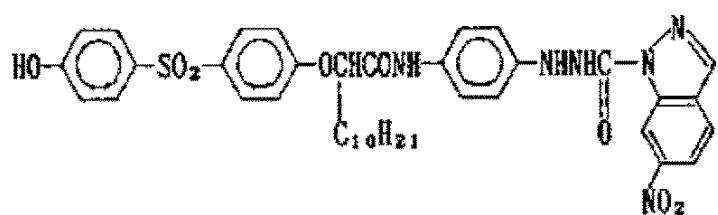
10

RI - 7



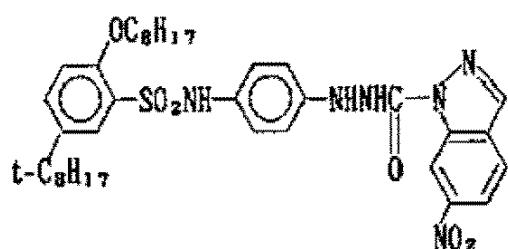
20

RI - 8



30

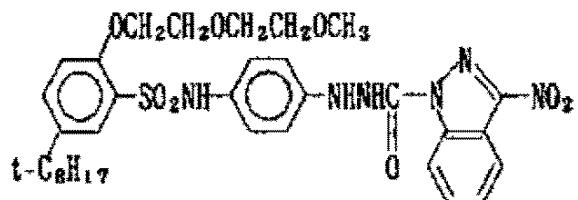
RI - 9



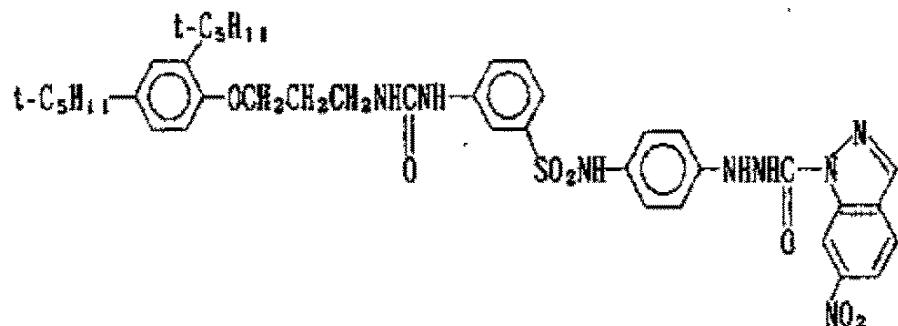
40

【 0 0 5 7 】  
【 化 3 0 】

RI - 1 0



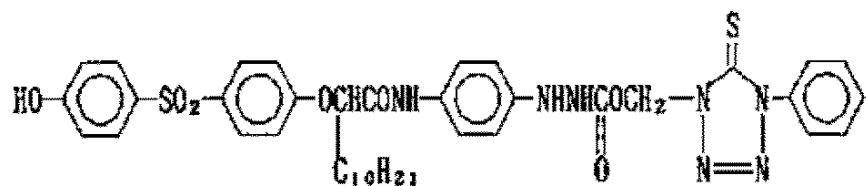
RI - 1 1



10

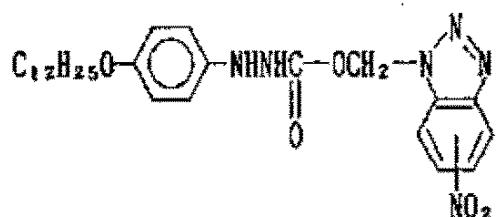
20

RI - 1 2



30

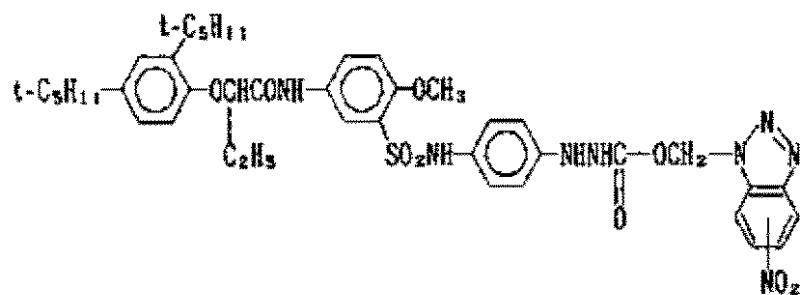
RI - 1 3



40

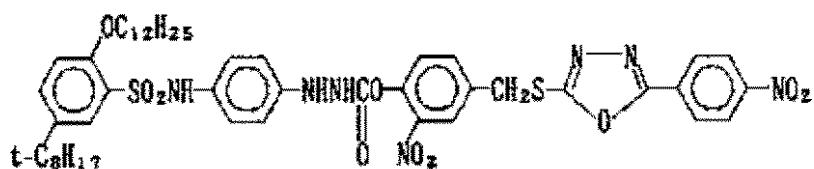
【 0 0 5 8 】  
【 化 3 1 】

R1 - 1 4



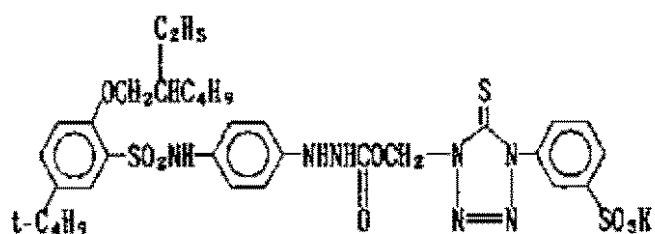
10

R1 - 1 5



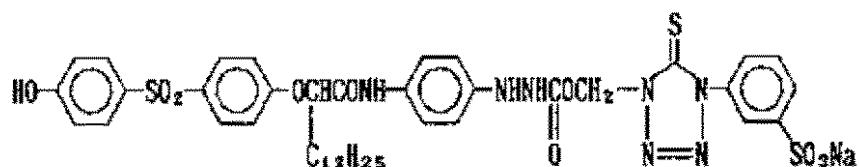
20

R1 - 1 6



30

R1 - 1 7

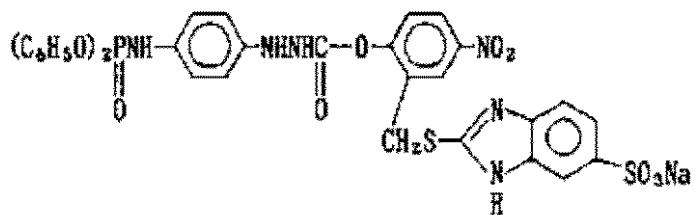


【 0 0 5 9 】

【 化 3 2 】

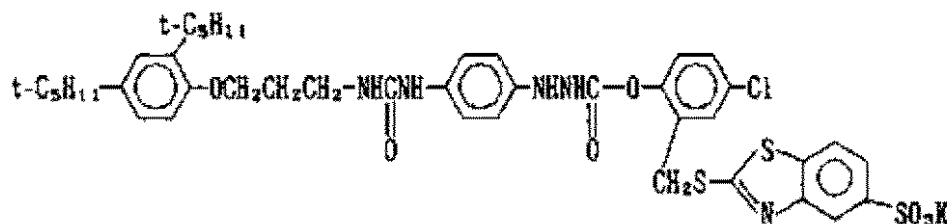
40

RI - 1 8



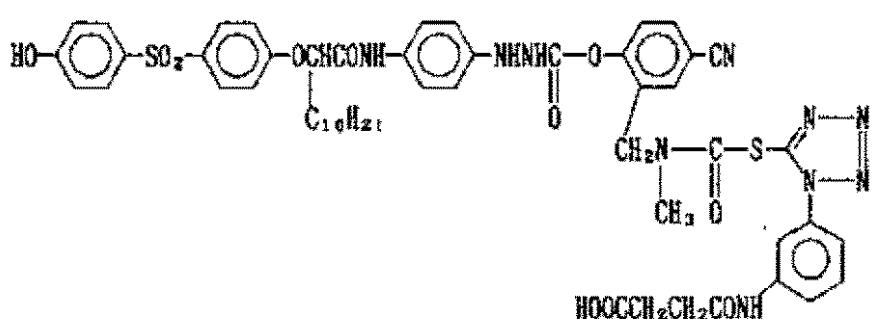
RI - 1 9

10



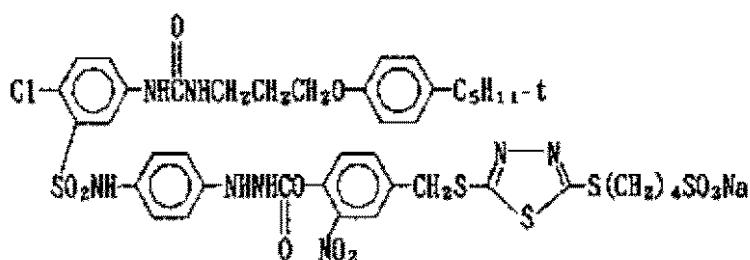
RI - 2 0

20



RI - 2 1

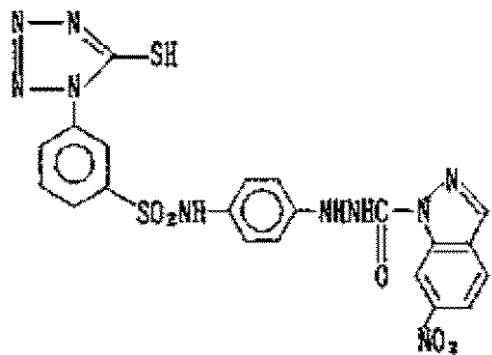
30



【 0 0 6 0 】  
【 化 3 3 】

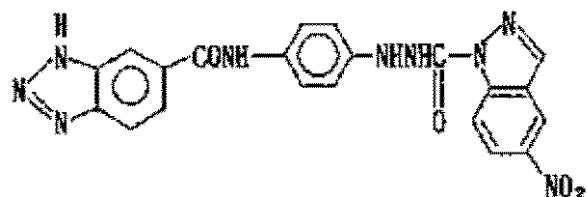
40

RI - 2 2

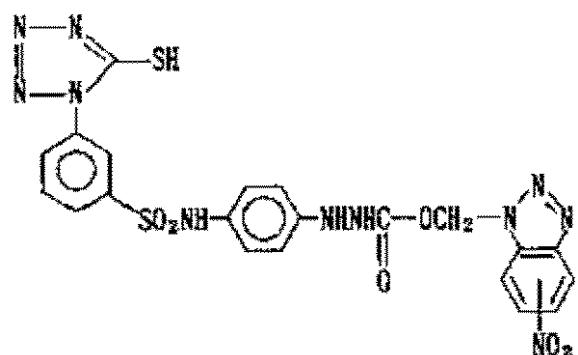


10

RI - 2 3



RI - 2 4



20

30

RI - 2 5

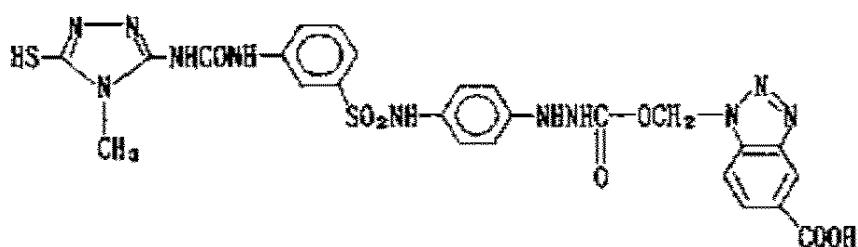


【 0 0 6 1 】

【 化 3 4 】

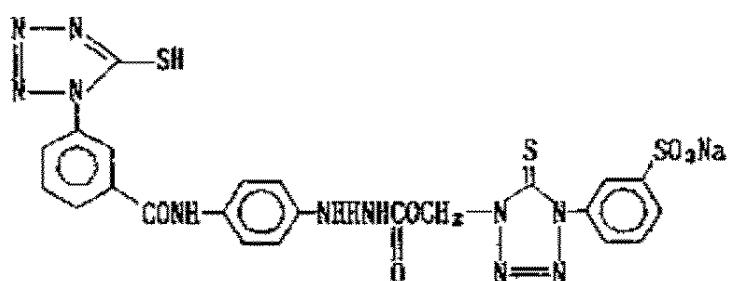
40

RI - 2 6



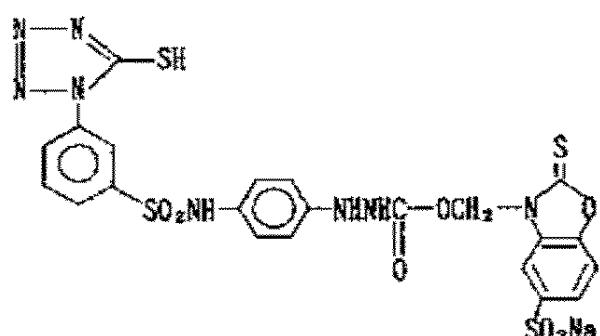
10

RI - 2 7



20

RI - 2 8

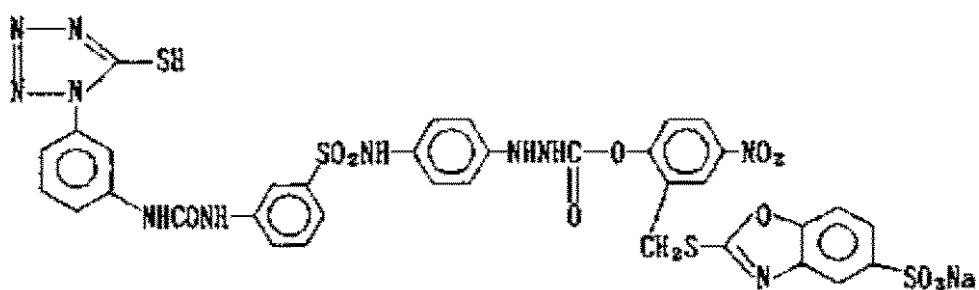


30

【0062】

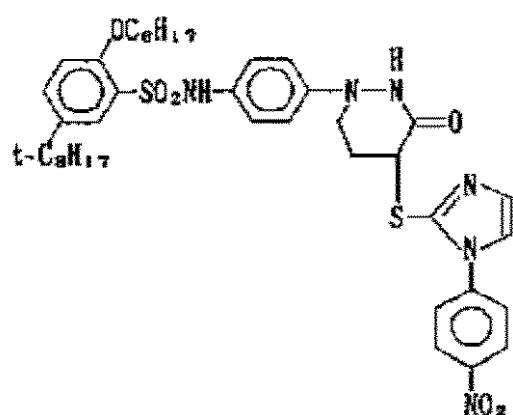
【化35】

RI - 2 9



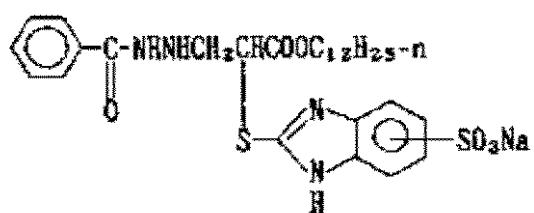
10

RI - 3 0



20

RI - 3 1

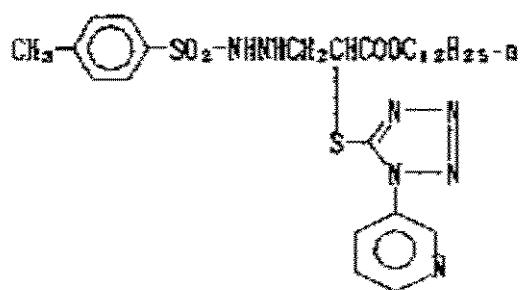


30

【 0 0 6 3 】

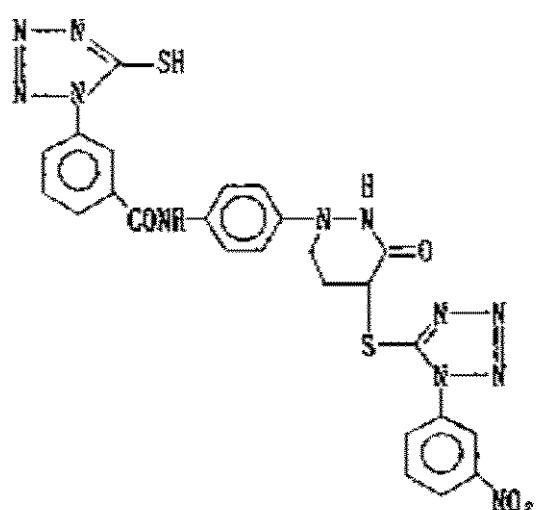
【化36】

RI - 3 2



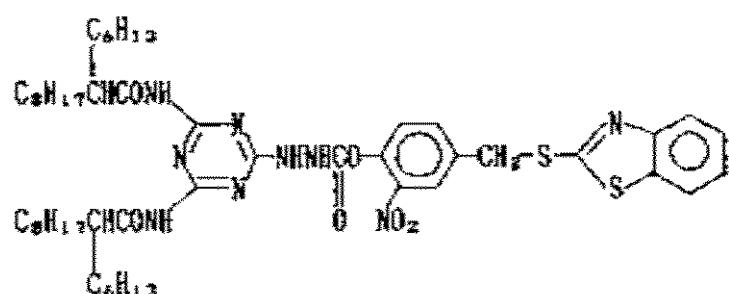
10

RI - 3 3



20

RI - 3 4



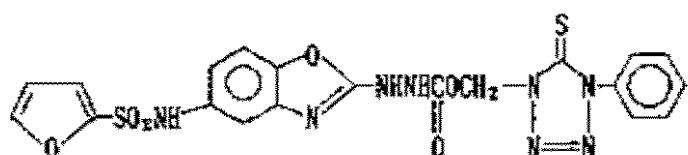
30

【0064】

【化37】

40

RI - 3 5

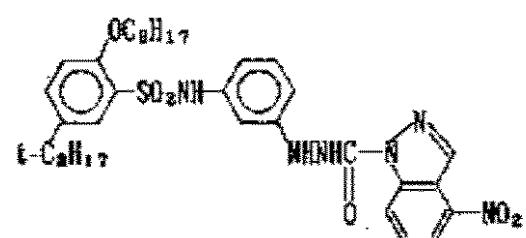


RI - 3 6



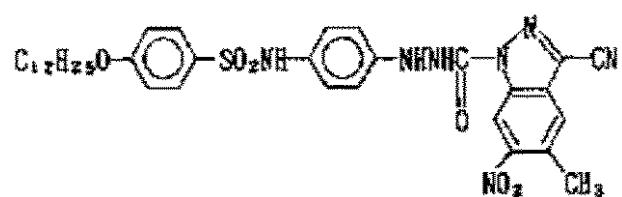
10

RI - 3 8



20

RI - 3 9

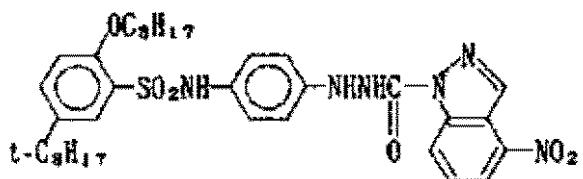


30

【0 0 6 5】

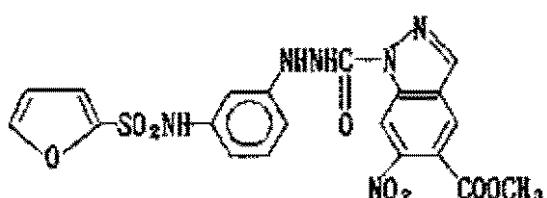
【化 3 8】

RI - 4 0



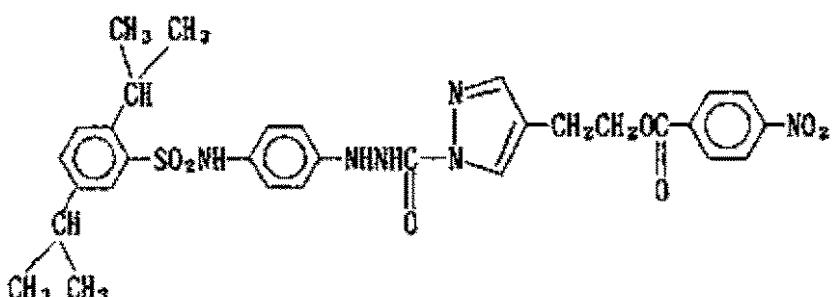
RI - 4 1

10



RI - 4 2

20



## 【0066】

本発明に用いられるレドックス化合物としては上記のもののに他に例えば、特開昭61-213847号、同62-260153号、特開平3-39949号、同3-39951号、同3-39953号、同3-67246号に記載されたものを用いることができる。

本発明に用いられるレドックス化合物の合成法は例えば特開昭61-213847号、同62-260153号、特開平1-269936、米国特許第3,379,529号、同3,620,746号、同4,377,634号、同4,332,878号、同4,684,604号、特開昭49-129536号、同56-153336号、同56-153342号などに記載されている。

## 【0067】

本発明のレドックス化合物は、ハロゲン化銀1モルあたり $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲内で用いられる。本発明のレドックス化合物は、適当な水混和性有機溶媒、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作成して用いることもできる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、レドックス化合物の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

## 【0068】

40

50

本発明のレドックス化合物は、ハロゲン化銀乳剤層、またはその他の親水性コロイド層に添加される。また、複数のハロゲン化銀乳剤層のうちの少なくとも一層に添加しても良い。

いくつかの構成例をあげるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

**構成例 1)** 支持体の上に、本発明のレドックス化合物を含むハロゲン化銀乳剤層と保護層を有する。これらの乳剤層、又は保護層に造核剤として第2のヒドラジン化合物を含んでも良い。

**構成例 2)** 支持体の上に、順に、第1のハロゲン化銀乳剤層と第2のハロゲン化銀乳剤層を有し、第1のハロゲン化銀乳剤層、もしくは隣接する親水性コロイド層に、該第2のヒドラジン化合物を含み、第2のハロゲン化銀乳剤層、もしくは隣接する親水性コロイド層に該レドックス化合物を含む。  
10

**構成例 3)** 構成例 2) で 2つの乳剤層の順が逆の構成である。

構成例 2)と 3)においては、2つの感光性乳剤層の間に、ゼラチンや合成ポリマー（ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなど）を含む中間層を設けても良い。

**構成例 4)** 支持体上に、第2のヒドラジン化合物を含むハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層の上、もしくは、支持体とハロゲン化銀乳剤層との間に、該レドックス化合物を含む親水性コロイド層を有する。

特に好ましい構成は、構成例 2)または 3)である。

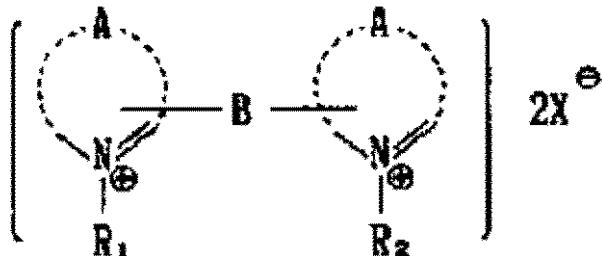
#### 【0069】

本発明において用いられるオニウム塩は下記一般式(AII)または(AIII)で示される化合物である。  
20

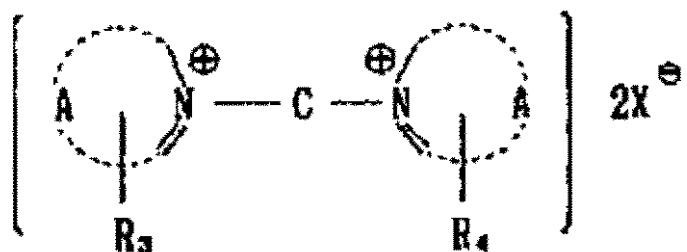
#### 【0070】

#### 【化39】

#### 一般式 (AII)



#### 一般式 (AIII)



#### 【0071】

式中、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表す。B、Cはそれぞれ、アルキレン、アリーレン、アルケニレン、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-O-、-S-、-N(R<sub>6</sub>)-を単独または組み合わせて構成される、2価の基を表す。ここでR<sub>6</sub>は水素原子、アルキル

10

20

30

40

50

基またはアリール基を表す。  $R_1$ 、 $R_2$ は各々アルキル基またはアリール基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ は水素原子またはアリール置換アルキル基、置換あるいは無置換のアリール基を表す。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは必要ない。

#### 【0072】

次に、一般式(AII)、一般式(AIII)で表されるオニウム塩について更に詳細に説明する。

式中、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表し、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、更にベンゼン環が縮環しても構わない。好ましい例として、Aは5から6員環を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環、キノリン環、イソキノリン環を挙げることができる。また、Aは置換されてもよく、好ましい置換基としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、置換あるいは無置換のアルキル基(例えばメチル基、ヒドロキシエチル基など)、置換あるいは無置換のアラルキル基(例えばベンジル基、p-メトキシフェニル基など)、置換あるいは無置換のアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、p-クロロフェニル基、フリル基、チエニル基、ナフチル基など)、置換あるいは無置換のアシリル基(例えば、ベンゾイル基、p-ブロモベンゾイル基、アセチル基など)、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基など)、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、無置換あるいはアルキル置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。特に、好ましい置換基の例として、アリール基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基を挙げができる。

10

B、Cで表される2価基は、アルキレン、アリーレン、アルケニレン、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-O-、-S-、-N(R<sub>6</sub>)-を単独または組み合わせて構成される2価基である。ただし、R<sub>6</sub>はアルキル基、アリール基、水素原子を表す。特に好ましい例として、B、Cはアルキレン、アリーレン、-O-、-S-を単独または組み合わせて構成されるものを挙げができる。

20

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は炭素数1～20のアルキル基が好ましく、各々同じでも異なっていてもよい。アルキル基に置換基が置換していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、置換あるいは無置換のアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、p-クロロフェニル基、ナフチル基など)、置換あるいは無置換のアシリル基(例えば、ベンゾイル基、p-ブロモベンゾイル基、アセチル基など)、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基など)、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、無置換あるいはアルキル置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。特に、好ましい例として、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々炭素数1～10のアルキル基を表す。好ましい置換基の例として、アリール基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基を挙げができる。

30

#### 【0073】

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子またはアリール置換アルキル基、置換あるいは無置換のアリール基を表し、好ましくは、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は炭素数0～10である。

Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは必要ない。Xの例として、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、オギザラートを表す。

40

#### 【0074】

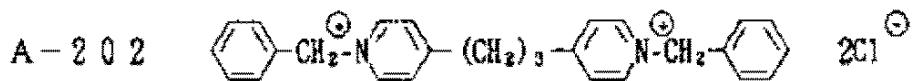
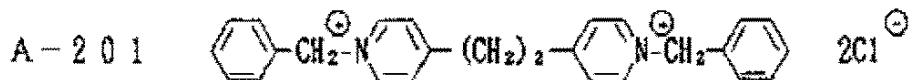
本発明の一般式(AII)、一般式(AIII)で表わされる化合物の合成は一般に良く知られた方法により容易に合成することができるが、以下の文献を参考にすることができる。(参照、Quart. Rev., 16, 163 (1962).)

#### 【0075】

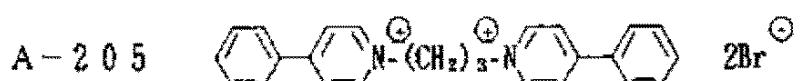
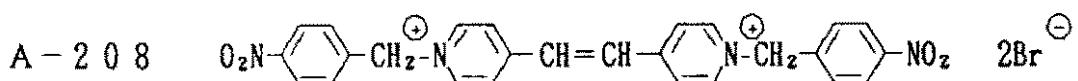
一般式(AII)、一般式(AIII)で表わされる化合物の具体例を以下に示す。但し、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

#### 【0076】

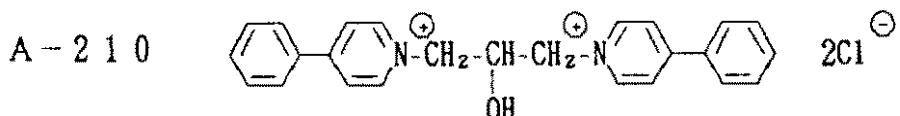
50

【化40】

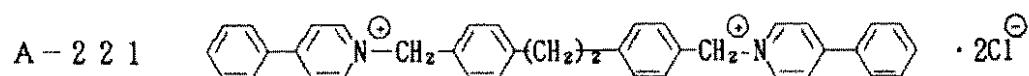
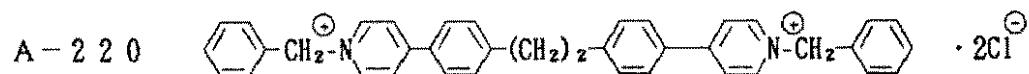
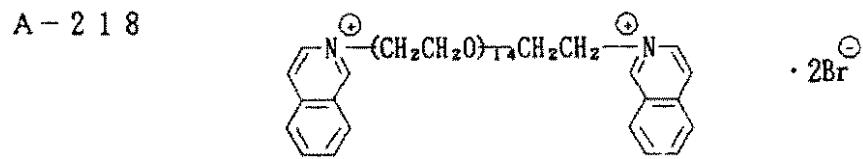
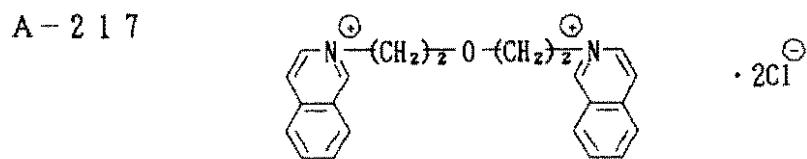
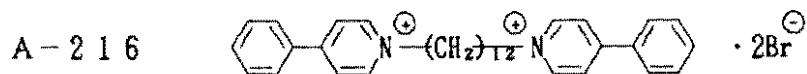
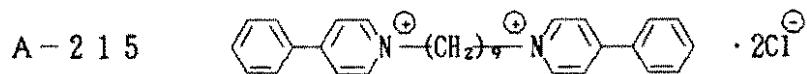
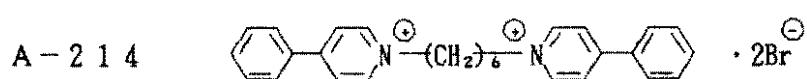
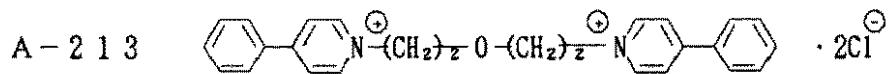
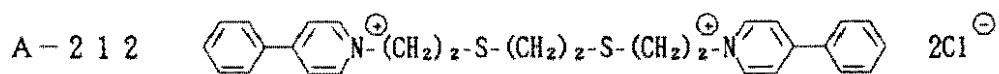
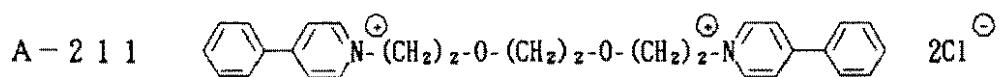
10

【0077】【化41】

20

【0078】【化42】

30



【 0 0 7 9 】

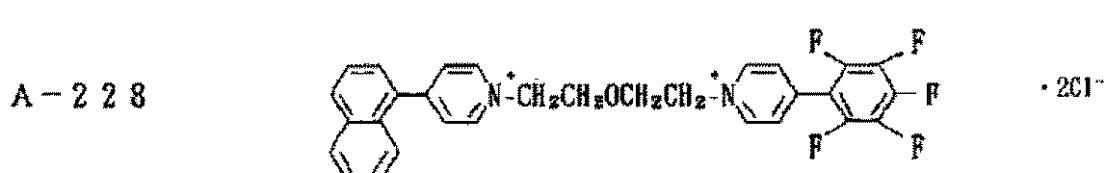
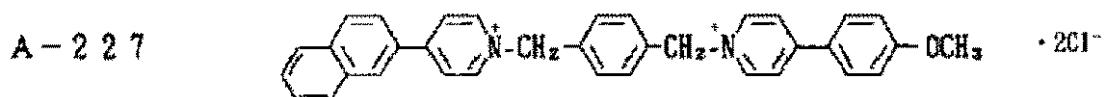
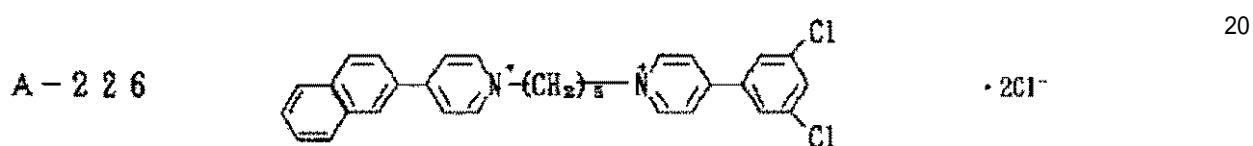
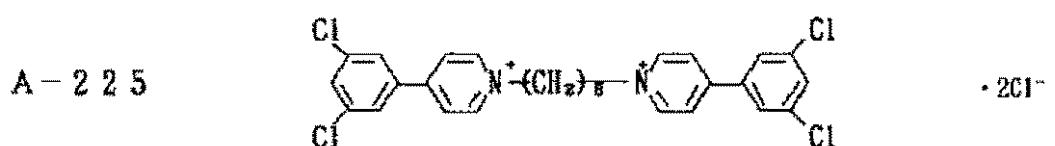
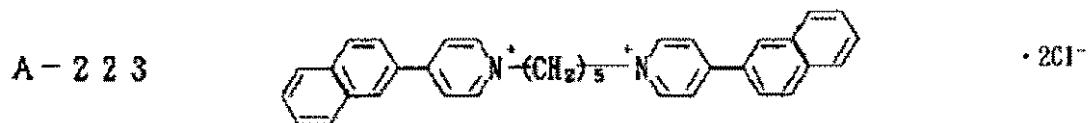
【 化 4 3 】

10

20

30

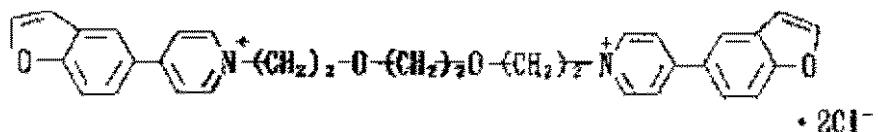
40



【 0 0 8 0 】

【 化 4 4 】

A-229



A-230



A-233



## 【0081】

本発明の一般式(AII)、一般式(AIII)で表される化合物の添加量としては、特に制限はないが、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ ないし $2 \times 10^{-2}$ モル含有されるのが好ましく、特に $2 \times 10^{-5}$ ないし $1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい添加量である。

## 【0082】

また、本発明の一般式(AII)、一般式(AIII)で表される化合物を、写真感光材料中に含有させるとときは、水溶性の場合は水溶液として、水不溶性の場合はアルコール類(たとえばメタノール、エタノール)、エステル類(たとえば酢酸エチル)、ケトン類(たとえばアセトン)などの水に混和しうる有機溶媒の溶液として、ハロゲン化銀乳剤溶液又は、親水性コロイド溶液に添加すればよい。

また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリニアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作成して用いることもできる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、微細な分散物にして用いることもできる。

## 【0083】

本発明に使用する現像液はpH9.0~11.0の現像液である。用いる現像主薬には特別な制限はないが、良好な網点品質を得やすい点で、ジヒドロキシベンゼン類またはアスコルビン酸類を含むことが好ましく、ジヒドロキシベンゼン類またはアスコルビン酸類と1-フェニル-3-ピラゾリドン類の組合せ、またはジヒドロキシベンゼン類またはアスコルビン酸類とp-アミノフェノール類の組合せを用いる場合もある。

本発明に用いるジヒドロキシベンゼン現像主薬としてはハイドロキノン、クロロハイドロキノン、プロムハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,3-ジクロロハイドロキノン、2,5-ジクロロハイドロキノン、2,3-ジプロムハイドロキノン、2,5-ジメチルハイドロキノンなどがあるが、特にハイドロキノンが好ましい。

本発明に用いるアスコルビン酸類としては、アスコルビン酸またはその塩、エリソルビン酸またはその塩などがある。

本発明に用いる1-フェニル-3-ピラゾリドン、又はその誘導体の現像主薬としては1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-p-アミノフェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどがある。

本発明に用いるp-アミノフェノール系現像主薬としてはN-メチル-p-アミノフェ

10

20

30

40

50

ノール、p - アミノフェノール、N - ( - ヒドロキシエチル) - p - アミノフェノール、N - (4 - ヒドロキシフェニル)グリシン、2 - メチル - p - アミノフェノール、p - ベンジルアミノフェノール等があるが、なかでもN - メチル - p - アミノフェノールが好ましい。

現像主薬は通常0.05モル/リットル～0.8モル/リットルの量で用いられるのが好ましい。また、ジヒドロキシベンゼン類またはアスコルビン酸類と1 - フェニル - 3 - ピラゾリドン類、又はp - アミノフェノール類との組合せを用いる場合には前者を0.05モル/リットル～0.5モル/リットル、後者を0.06モル/リットル以下の量で用いるのが好ましい。

本発明に用いる亜硫酸塩の保恒剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどがある。亜硫酸塩は0.3モル/リットル以上、特に0.4モル/リットル以上が好ましい。また上限は2.5モル/リットルまで、特に1.2までとするのが好ましい。

また、アスコルビン酸類をジヒドロキシベンゼン系現像主薬の空気酸化防止剤として使用することも好ましい。

pHの設定のために用いるアルカリ剤には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムの如きpH調節剤や緩衝剤を含む。

上記成分以外に用いられる添加剤としてはホウ酸、ホウ砂などの化合物、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如き現像抑制剤：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ヘキシレングリコール、エタノール、メタノールの如き有機溶剤：1 - フェニル - 5 - メルカプトテトラゾール、2 - メルカプトベンツイミダゾール - 5 - スルホン酸ナトリウム塩等のメルカプト系化合物、5 - ニトロインダゾール等のインダゾール系化合物、5 - メチルベンツトリアゾール等のベンツトリアゾール系化合物などのカブリ防止剤を含んでもよく、更に必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤などを含んでもよい。特に、特開昭56-106244号に記載のアミノ化合物、特公昭48-35493号に記載のイミダゾール化合物が現像促進あるいは感度上昇という点で好ましい。本発明に用いられる現像液には、銀汚れ防止剤として特開昭56-24347号及び特開平4-362942号に記載の化合物、現像ムラ防止剤として(特開昭62-212651号)に記載の化合物、溶解助剤として特開昭61-267759号に記載の化合物を用いることができる。

本発明に用いられる現像液には、緩衝剤として特開昭62-186259号に記載のホウ酸、特開昭60-93433に記載の糖類(例えばサッカロース)、オキシム類(例えばアセトオキシム)、フェノール類(例えば5 - スルホサルリル酸)、第3リン酸塩(例えばナトリウム塩、カリウム塩)などが用いられ、好ましくはホウ酸が用いられる。

#### 【0084】

定着液は定着剤の他に必要に応じて硬膜剤(例えば水溶性アルミニウム化合物)、酢酸及び二塩基酸(例えば酒石酸、クエン酸又はこれらの塩)を含む水溶液であり、好ましくはpH3.8以上、より好ましくは4.0～5.5を有する。定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどであり、定着速度の点からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。定着剤の使用量は適宜変えることができ、一般には約0.1～約5モル/リットルである。

定着液中で主として硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩は一般に酸性硬膜定着液の硬膜剤として知られている化合物であり、例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明ばんなどがある。

前述の二塩基酸として、酒石酸あるいはその誘導体、クエン酸あるいはその誘導体が単独で、あるいは二種以上を併用することができる。これらの化合物は定着液1リットルにつき0.005モル以上含むものが有効で、特に0.01モル/リットル～0.03モル

10

20

30

40

50

/リットルが特に有効である。

具体的には、酒石酸、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウムナトリウム、酒石酸アンモニウム、酒石酸アンモニウムカリウム、などがある。

本発明において有効なクエン酸あるいはその誘導体の例としてクエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、などがある。

定着液にはさらに所望により保恒剤（例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩）、pH緩衝剤（例えば酢酸、硼酸）、pH調整剤（例えばアンモニア、硫酸）、画像保存良化剤（例えば沃化カリ）、キレート剤を含むことができる。ここで、pH緩衝剤は、現像液のpHが高いので10～40g/リットル、より好ましくは18～25g/リットル程度用いる。

定着温度及び時間は現像の場合と同様であり、約20～約50で10秒～1分が好ましい。

#### 【0085】

また、水洗水には、カビ防止剤（例えば堀口著「防菌防ぼいの化学」、特開昭62-115154号明細書に記載の化合物）、水洗促進剤（亜硫酸塩など）、キレート剤などを含有していてもよい。

上記の方法によれば、現像、定着された写真材料は水洗及び乾燥される。水洗は定着によって溶解した銀塩をほぼ完全に除くために行なわれ、約20～約50で10秒～3分が好ましい。乾燥は約40～約100で行なわれ、乾燥時間は周囲の状態によって適宜、変えられるが、通常は約5秒～3分3秒でよい。

#### 【0086】

ローラー搬送型の自動現像機については米国特許第3,025,779号明細書、同第3,545,971号明細書などに記載されており、本明細書においては単にローラー搬送型プロセッサーとして言及する。ローラー搬送型プロセッサーは現像、定着、水洗及び乾燥の四工程からなっており、本発明の方法も、他の工程（例えば停止工程）を除外しないが、この四工程を踏襲するのが最も好ましい。ここで、水洗工程は、2～3段の向流水洗方式を用いることによって節水処理することができる。

#### 【0087】

本発明に用いられる現像液は、特開昭61-73147号に記載された酸素透過性の低い包材で保管することが好ましい。また、本発明に用いられる現像液は特開昭62-91939号に記載された補充システムを好ましく用いることができる。

#### 【0088】

本発明の感光材料に用いられる各種添加剤、現像処理方法等に関しては、特に制限はなく、例えば下記箇所に記載されたものを好ましく用いることができる。

項 目	該 当 箇 所	
1 ) 造核促進剤	特開平2-103536号公報第9頁右上欄13行目から同第16頁左上欄10行目の一般式(II-m)ないし(II-p)及び化合物例II-1ないしII-22、特開平1-179939号公報に記載の化合物。	
2 ) ハロゲン化銀乳剤 とその製法	特開平2-97937号公報第20頁右下欄12行目から同第21頁左下欄14行目、特開平2-12236号公報第7頁右上欄19行目から同第8頁左下欄12行目、および特願平3-189532号に記載のセレン増感法。	40
3 ) 分光増感色素	特開平2-12236号公報第8頁左下欄13行目から同右下欄4行目、同2-103536号公報第16頁右下欄3行目から同第17頁左下欄20行目、さらに特開平1-112235号、同2-124560号、同3-7928号、特願平3-189532号及び同3-411064号に記載の分光増感色素。	
4 ) 界面活性剤	特開平2-12236号公報第9頁右上欄7行目から同右下欄7行目、及び特開平2-18542号公報第2頁左下欄13行	50

5 ) カブリ防止剤	目から同第4頁右下欄18行目、特願平5-204325号。 特開平2-103536号公報第17頁右下欄19行目から同第18頁右上欄4行目及び同右下欄1行目から5行目、さらに特開平1-237538号公報に記載のチオスルフィン酸化合物。
6 ) ポリマーラテックス	特開平2-103536号公報第18頁左下欄12行目から同20行目。
7 ) 酸基を有する化合物	特開平2-103536号公報第18頁右下欄6行目から同第19頁左上欄1行目。
8 ) マット剤、滑り剤 可塑剤	特開平2-103536号公報第19頁左上欄15行目から同第19頁右上欄15行目。 10
9 ) 硬膜剤	特開平2-103536号公報第18頁右上欄5行目から同第17行目。
10) 染料	特開平2-103536号公報第17頁右下欄1行目から同18行目の染料、同2-294638号公報及び特願平3-185773号に記載の固体染料。
11) バインダー	特開平2-18542号公報第3頁右下欄1行目から20行目。
12) 黒ポツ防止剤	米国特許第4956257号及び特開平1-118832号公報に記載の化合物。 20
13) モノメチン化合物	特開平2-287532号公報の一般式(II)の化合物(特に化合物例II-1ないしII-26)。
14) ジヒドロキシ ベンゼン類	特開平3-39948号公報第11頁左上欄から第12頁左下欄の記載、及びE P 4 5 2 7 7 2 A号公報に記載の化合物。
15) 現像液及び現像方法	特開平2-103536号公報第19頁右上欄16行目から同第21頁左上欄8行目。

### 【0089】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

### 【0090】

30

#### 【実施例】

##### 実施例1

<ハロゲン化銀写真感光材料の作成>

##### 乳剤調整

以下の方法で乳剤AとBを調整した。

##### 〔乳剤A〕

硝酸銀水溶液と、臭化カリウムと塩化ナトリウムと銀1モルあたり $3.5 \times 10^{-7}$ モルに相当する $K_3I$ と $2.0 \times 10^{-7}$ モルに相当する $K_2Rh(H_2O)_C$ を含むハロゲン塩水溶液、塩化ナトリウムと、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンチオンを含有するゼラチン水溶液に、攪拌しながらダブルジェット法により添加し、平均粒子サイズ $0.25\mu m$ 、塩化銀含有率70モル%の塩臭化銀粒子を調製した。 40

##### 【0091】

その後、常法に従ってフロキュレーション法により水洗し、銀1モルあたりゼラチン40gを加え、さらに銀1モルあたりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム7mgとベンゼンスルフィン酸2mgを加えた後、pH6.0、pAg7.5に調整し、銀1モル当たり1mgの下記構造式(SE-1)のセレン増感剤、1mgのチオ硫酸ナトリウムおよび4mgの塩化金酸を加えて60度で最適感度になるように化学増感した。その後、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン150mgを加え、さらに防腐剤としてプロキセル100mgを加えた。得られた粒子はそれぞれ平均粒子サイズ $0.25\mu m$ 、塩化銀含有率70モル%の塩臭化銀立方体粒子であった。(変動係数10%) 50

## 【0092】

## 〔乳剤B〕

硝酸銀水溶液と、臭化カリウムと塩化ナトリウムと銀1モルあたり $3.5 \times 10^{-7}$ モルに相当する $K_3IrCl_6$ と $1.0 \times 10^{-6}$ モルに相当する $K_2Rh(H_2O)Cl_5$ を含むハロゲン塩水溶液、塩化ナトリウムと、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンチオノンを含有するゼラチン水溶液に、攪拌しながらダブルジェット法により添加し、平均粒子サイズ $0.25\mu m$ 、塩化銀含有率70モル%の塩臭化銀粒子を調製した。

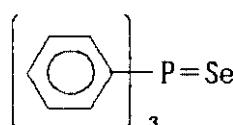
## 【0093】

その後、常法に従ってフロキュレーション法により水洗し、銀1モルあたりゼラチン40gを加え、さらに銀1モルあたりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム7mgとベンゼンスルフィン酸2mgを加えた後、pH 6.0、pAg 7.5に調整し、銀1モル当たり1.5mgの下記構造式(SE-2)のセレン増感剤、1mgのチオ硫酸ナトリウムおよび4mgの塩化金酸を加えて60で最適感度になるように化学増感した。その後、安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン150mgを加え、さらに防腐剤としてプロキセル100mgを加えた。得られた粒子はそれぞれ平均粒子サイズ $0.18\mu m$ 、塩化銀含有率70モル%の塩臭化銀立方体粒子であった。(変動係数10%)

## 【0094】

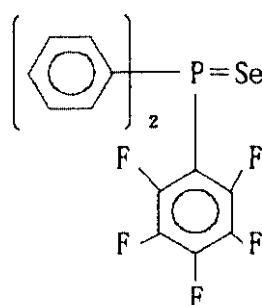
## 【化45】

(SE-1)



20

(SE-2)



30

## 【0095】

## 塗布試料の作成

塩化ビニリデンを含む防湿層下塗りを有するポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、支持体側から、順次、UL層、EMU層、ML層、EMO層、PC層、OC層の層構成になるよう塗布し、試料を作成した。

40

以下に各層の調製法および塗布量を示す。

## 【0096】

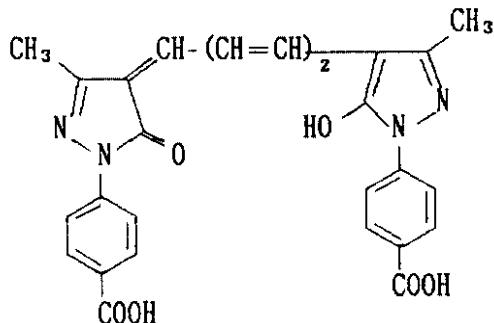
## (UL層)

ゼチラン水溶液に、下記染料Aの固体状微粒子分散物(平均粒径 $0.3\mu$ ) $50mg/m^2$ およびメチルアクリレートと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩と2-アセトアセトキシエチルメタクリレートのラテックス共重合体(重量比88:5:7)を $200mg/m^2$ 添加し、ゼラチン $0.3g/m^2$ になるように塗布した。

## 【0097】

## 【化46】

(染料A)



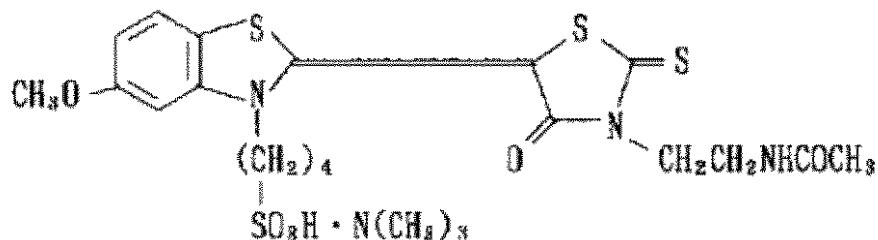
10

【0098】

(EMU層)

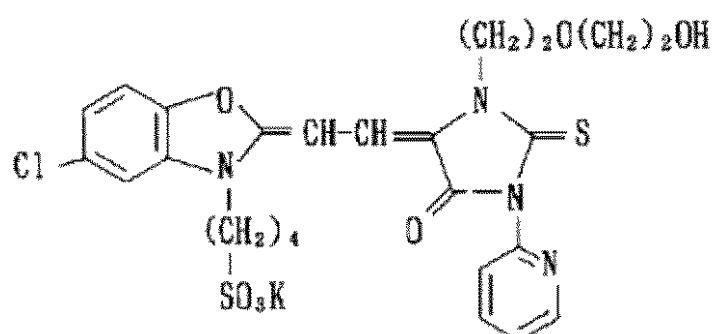
上記乳剤Aに、増感色素として下記化合物(S-1)を銀1モルあたり $5 \times 10^{-4}$ モル、(S-2)を $5 \times 10^{-4}$ モル加え、さらに銀1モルあたり $3 \times 10^{-4}$ モルの下記(a)で示されるメルカブト化合物、 $4 \times 10^{-4}$ モルの(b)で示されるメルカブト化合物、 $4 \times 10^{-4}$ モルの(c)で示されるトリアジン化合物、 $2 \times 10^{-3}$ モルの5-クロル-8-ヒドロキシキノリン、造核促進剤として下記化合物(A-1)を $1 \times 10^{-4}$ モルを添加した。さらに、ハイドロキノン100mg、N-オレイル-N-メチルタウリンナトリウム塩を30mg/m<sup>2</sup>塗布されるように添加した。次に、ヒドラジン誘導体(I-40)を $5 \times 10^{-4}$ モル、(d)で示される水溶性ラテックスを200mg/m<sup>2</sup>、ポリエチルアクリレートの分散物を200mg/m<sup>2</sup>、メチルアクリレートと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩と2-アセトアセトキシエチルメタクリレートのラテックス共重合体(重量比88:5:7)を200mg/m<sup>2</sup>、平均粒径0.02μmのコロイダルシリカを200mg/m<sup>2</sup>、さらに硬膜剤として1,3-ジビニルスルホニル-2-プロパノールを200mg/m<sup>2</sup>を加えた。溶液のpHは酢酸を用いて5.65に調製した。それらを塗布銀量3.5g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

【0099】

【化47】  
(S-1)

30

(S-2)



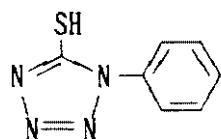
40

【0100】

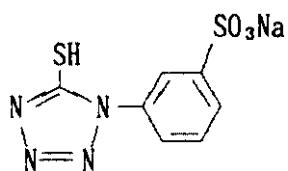
【化48】

50

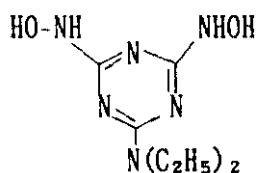
(a)



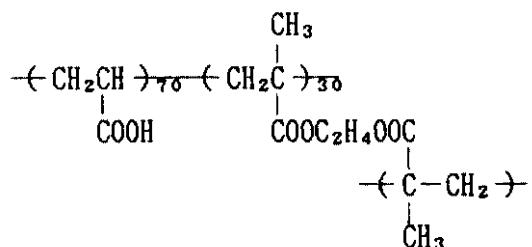
(b)



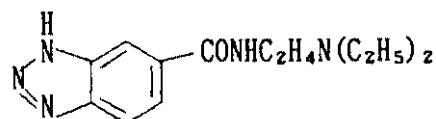
(c)



(d)



(A-1)



## 【0101】

(M L層)

ゼラチン

1.0 g / m<sup>2</sup>

ポリエチルアクリレートラテックス

0.3 g / m<sup>2</sup>

## 【0102】

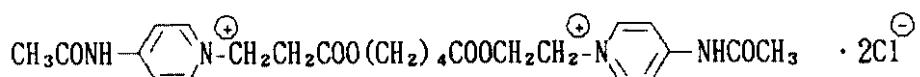
(EMO層)

上記乳剤Bに、増感色素として(S-2)を銀1モルあたり $5 \times 10^{-4}$ モル加え、EMU層に加えたと同じメルカプト化合物(a)と(b)をそれぞれ銀1モルあたり $5 \times 10^{-4}$ モルと $6 \times 10^{-4}$ モルとトリアジン化合物(c)を $4 \times 10^{-4}$ モル加えた。次に、レドックス化合物(RI-11)を $120 \text{ mg} / \text{m}^2$ と、表1に示す本発明のオニウム塩、又は下記化合物Aを $5.0 \times 10^{-4}$ モル/銀モルを添加した。塗布銀量が $0.6 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように塗布した。

## 【0103】

【化49】

## 化合物A



## 【0104】

(PC層)

ゼラチン水溶液にゼラチンに対して $50 \text{ w t \%}$ のエチルアクリレートの分散物および、エチルスルホン酸ナトリウムを $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 、1,5-ジヒドロキシ-2-ベンズアルドキシムを $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 塗布されるように添加し、ゼラチン $0.5 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように塗布した。

10

20

30

40

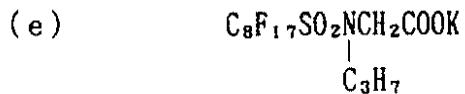
50

## 【0105】

(O C層)

ゼラチン0.5g/m<sup>2</sup>、平均粒子サイズ約3.5μmの不定形なSiO<sub>2</sub>マット剤40mg/m<sup>2</sup>、メタノールシリカ0.1g/m<sup>2</sup>、ポリアクリルアミド100mg/m<sup>2</sup>とシリコーンオイル20mg/m<sup>2</sup>および塗布助剤として下記構造式(e)で示されるフッ素界面活性剤5mg/m<sup>2</sup>とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム100mg/m<sup>2</sup>を塗布した。

## 【0106】

【化50】

10

## 【0107】

これらの塗布試料は下記組成のバック層およびバック保護層を有する。

(バック層処方)

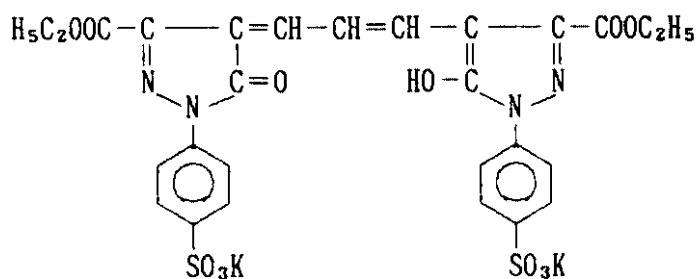
ゼラチン	3 g / m <sup>2</sup>
ラテックス ポリエチルアクリレート	2 g / m <sup>2</sup>
界面活性剤 p - ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	40 mg / m <sup>2</sup>
1, 3 - ジビニルスルホニル - 2 - プロパノール	200 mg / m <sup>2</sup>
SnO <sub>2</sub> / Sb (重量比90/10、平均粒径0.20μm)	200 mg / m <sup>2</sup>
染料 染料 [a] , 染料 [b] , 染料 [c] の混合物	
染料 [a]	70 mg / m <sup>2</sup>
染料 [b]	70 mg / m <sup>2</sup>
染料 [c]	90 mg / m <sup>2</sup>

20

## 【0108】

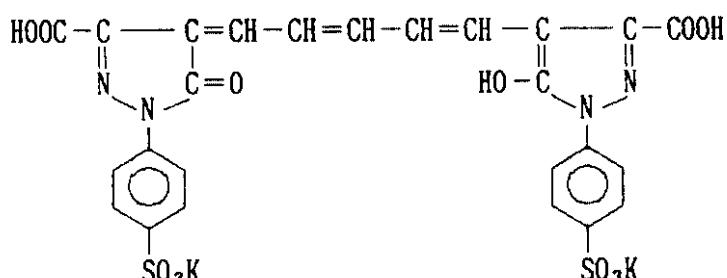
【化51】

## 染料 (a)



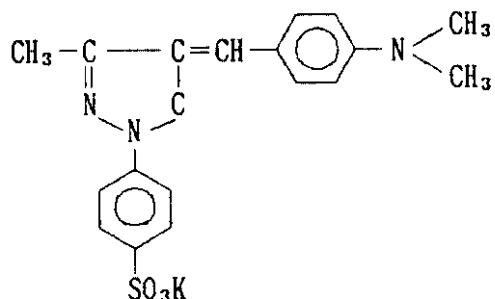
10

## 染料 (b)



20

## 染料 (c)



30

## 【0109】

## 〔バック保護層〕

ゼラチン	0 . 8 mg / m <sup>2</sup>
ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 4 . 5 μm)	3 0 mg / m <sup>2</sup>
ジヘキシル - - スルホサクシナートナリトウム塩	1 5 mg / m <sup>2</sup>
p - ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1 5 mg / m <sup>2</sup>
酢酸ナトリウム	4 0 mg / m <sup>2</sup>

40

## 【0110】

## &lt;写真性能の評価&gt;

(1) 感度、D<sub>max</sub>

上記の試料をタンゲステン感光計でステップウェッジを通して露光し、下記組成の現像液Aを用いて35°で30秒間現像をした後、定着、水洗、乾燥処理を行った。定着液としてはG R - F 1（富士写真フィルム株式会社製）を用いた。

## 【0111】

## 現像液 A

50

水酸化カリウム	3 5 . 0 g	
ジエチレントリアミン - 五酢酸	2 . 0 g	
炭酸カリウム	1 2 . 0 g	
メタ重亜硫酸ナトリウム	4 0 . 0 g	
臭化カリウム	3 . 0 g	
ハイドロキノン	2 5 . 0 g	
5 - メチルベンゾトリアゾール	0 . 0 8 g	
4 - ヒドロキシメチル - 4 - メチル - 1 - フェニル - 3 - ピラゾリドン	0 . 4 5 g	10
2 , 3 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロ - 2 - チオ キソ - 4 - ( 1 H ) - キナゾリノン	0 . 0 4 g	
2 - メルカプトベンツイミダゾール - 5 - スルホン 酸ナトリウム	0 . 1 5 g	
エリソルビン酸ナトリウム	3 . 0 g	

水酸化カリウムを加えて、水を加えて 1 リットルとし pH を 10 . 5 に合わせる。

感度 ( S<sub>1.5</sub> ) ; 光学濃度 ( D ) が 1 . 5 を与える露光量の逆数であり、サンプル 1 - 1 を 100 とした時の相対値で示す。

D<sub>max</sub> ; 得られる最高光学濃度を表わす。

得られた結果を表 1 に示した。

#### 【 0 1 1 2 】

#### (2) 網階調、網点品質

上記試料をタングステン感光計で、ステップウェッジとコンタクトスクリーンを通して露光後、(1)と同様に現像処理を行なった。

得られたサンプルの網点品質および網階調の測定結果を表 1 に示した。網階調は次式で表わした。

$$\begin{aligned} * \text{ 網階調} &= 95 \% \text{ の網点面積率を与える露光量 } \log E (\log E 95 \% ) \\ &- 5 \% \text{ の網点面積率を与える露光量 } (\log E 5 \% ) \end{aligned}$$

網点をルーペで観察し、キレ、スムースネスを 5 段階評価した。「5」がキレ、スムースネスとも最も良好なレベルを表し、「1」が最低レベルを表す。「3」以上のレベルであると実用的に許容できる。

#### 【 0 1 1 3 】

#### 【表 1】

10

20

30

表1

サンプルNo.	化合物No.	感度 ( $S_{1,0}$ )	$D_{max}$	網階調 ( $\Delta \log E$ )	網点品質
サンプル1-1	—	1 0 0	3. 5 1	1. 1 5	2
1-2	比較例 化合物 A	9 1	3. 4 5	1. 1 4	2
1-11	本発明 A-2 0 2	1 0 2	3. 8 4	1. 3 0	4
1-12	A-2 1 3	1 0 3	3. 7 7	1. 3 3	4
1-13	A-2 1 7	1 0 1	3. 8 8	1. 2 9	4
1-14	A-2 1 9	1 0 4	3. 9 2	1. 3 1	4
1-15	A-2 3 3	1 0 0	3. 9 0	1. 3 2	4

## 【0114】

表1からわかるように、本発明のサンプルは、網階調の値が大きい。このことは、オリジナル再現性が秀れることを意味する。また、網点品質の向上も認められた。感度と  $D_{max}$  50

xについては大差は認められなかった。

【0115】

実施例2

実施例1において、EMU層に、本発明のオニウム塩A-217を $1.0 \times 10^{-3}$ モル/銀モル添加した以外は、実施例1と同様に行った。EMO層に添加したオニウム塩の種類は表2に示した。得られた結果を表2に示した。

【0116】

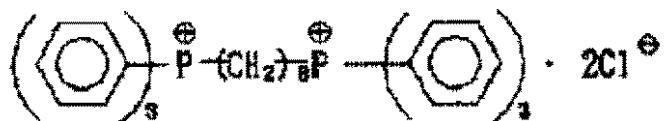
【表2】

表2

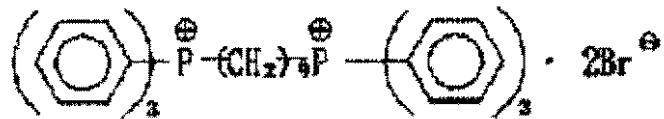
本発明 サンプルNo.	EMU層の添加剤	EMO層の添加剤	写真性能			
			感度 ( $S_{1.5}$ )	D <sub>max</sub>	網階調 ( $\Delta \log E$ )	網点品質
" 2-13	A-217	-	135	4.69	1.26	3
" 2-14	"	A-111	138	4.77	1.29	5
" 2-15	"	A-112	141	4.83	1.30	5
" 2-16	"	A-114	137	4.85	1.33	5
" 2-17	"	A-126	135	4.51	1.28	4
" 2-18	"	A-142	144	4.84	1.32	5

【0117】  
【化52】

A-111



A-112

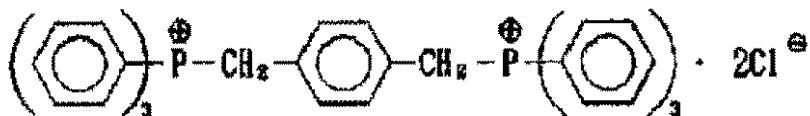


10

【0118】

【化53】

A-114

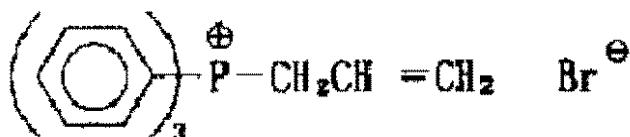


20

【0119】

【化54】

A-126

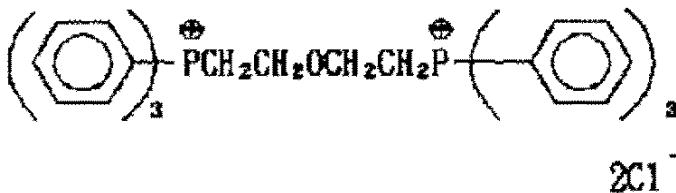


30

【0120】

【化55】

A-142



40

【0121】

実施例1での結果と比較してわかるように、EMU層に本発明のオニウム塩を添加することによって、感度とD<sub>max</sub>の著しい増加、さらに網点品質の向上が得られる。

【0122】

実施例3

実施例2において、EMU層のヒドラジン誘導体として(I-40)の代りに、(I-38)、(I-39)、(I-28)、(I-31)および(I-42)を用いてその他は実施例1と同様に行った。その結果、実施例1と同様の結果を得た。

【0123】

実施例4

50

実施例 2において、EMO層のレドックス化合物として、(RI-11)の代りに(RI-14)、(RI-39)および(RI-16)を用いて、その他は実施例1と同様に行つた。その結果、実施例1と同様の結果を得た。

【0124】

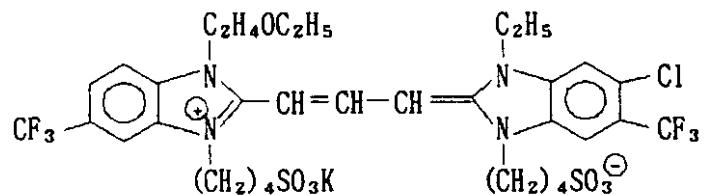
実施例5

実施例2において、増感色素(S-2)の代りに、下記の(S-3)、(S-4)、(S-5)、(S-6)および(S-7)を用いて、その他は実施例1と同様に行つた。その結果、実施例1と同様の結果を得た。

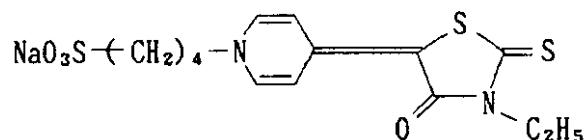
【0125】

【化56】

(S - 3)

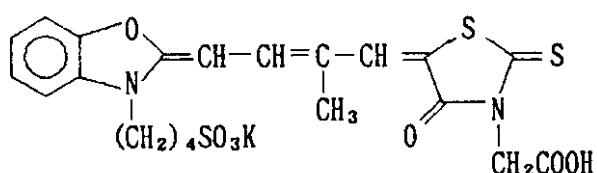


(S - 4)



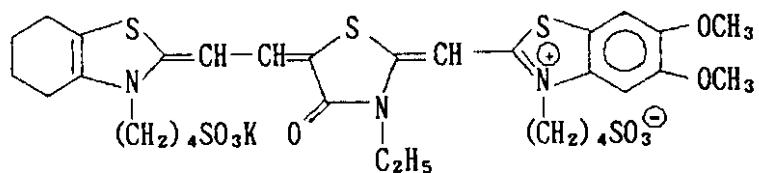
10

(S - 5)



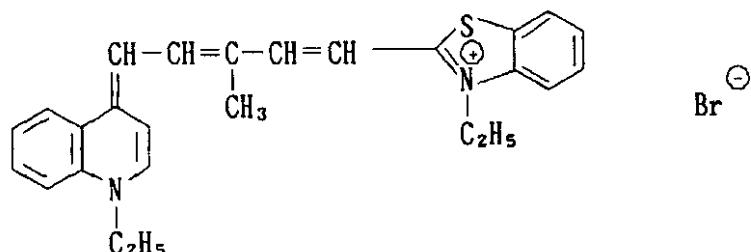
20

(S - 6)



30

(S - 7)



40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平4 - 316038 (JP, A)  
特開平4 - 76530 (JP, A)  
特開平5 - 297492 (JP, A)  
特開平4 - 122926 (JP, A)  
特開平4 - 245243 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03C1/06, 1/43, 1/295