(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3575639号
(P3575639)
(45)発行日　平成16年10月13日(2004.10.13)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

(51)Int.Cl.[7]		F I		
G03C	1/015	G03C	1/015	
G03C	1/035	G03C	1/035	H
G03C	1/043	G03C	1/043	
G03C	1/047	G03C	1/047	
G03C	1/053	G03C	1/053	

請求項の数 8　(全 38 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-192609
(22)出願日　平成7年7月6日(1995.7.6)
(65)公開番号　特開平8-82883
(43)公開日　平成8年3月26日(1996.3.26)
審査請求日　平成13年11月9日(2001.11.9)
(31)優先権主張番号　特願平6-184128
(32)優先日　平成6年7月14日(1994.7.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　100105647
弁理士　小栗　昌平
(74)代理人　100105474
弁理士　本多　弘徳
(74)代理人　100108589
弁理士　市川　利光
(74)代理人　100115107
弁理士　高松　猛
(74)代理人　100090343
弁理士　濱田　百合子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ハロゲン化銀粒子の製造方法およびハロゲン化銀乳剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水と分散媒を有する分散媒溶液中で、少なくとも核形成、熟成、成長過程を経てハロゲン化銀粒子の投影面積の合計の７５～１００％が厚さが０．０２～０．３μｍ、アスペクト比（直径／厚さ）が２～５０の平板粒子であるハロゲン化銀粒子を製造する方法において、該成長過程の該分散媒の３０～１００重量％が次記（ａ）の特徴を有するゼラチンである事を特徴とするハロゲン化銀粒子の製造方法。

（ａ）該ゼラチン中の－NH_2　基が化学修飾された数の割合％と該ゼラチンのメチオニン含率の関係が図１のa_1　の領域にある。

【請求項２】

該分散媒溶液がポリアルキレンオキサイドの繰返し単位を有する重合体で、分子量が５００～10^6　であるＨＰＡＯ〔一般式（１）－ａ）または（１）－ｂ）で表される〕またはＰＥＯＤ〔一般式（２）－ａ）～－ｆ）のうちのいずれかで表される〕を０．００１ｇ／リットル以上含有する事を特徴とする請求項１記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。

【化１】

一般式(1) －ａ） HO－LPAOU－HPEOU－LPAOU－H

一般式(1) －ｂ） HO－HPEOU－LPAOU－HPEOU－H

ここで、 HPEOU は $-\left(CH(R^0)-CH_2O\right)_m-$ を、

LPAOU は $-\left(R-O\right)_n-$ を表わす。

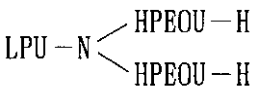
ここでR^0 はH、または少なくとも１つの極性基を有する炭素数１～１０の炭化水素で、好ましくはHである。Rは炭素数３以上、１０以下のアルキレン基を表す。
ｎ、ｍは繰返し単位の平均数を表わし、前記分子量規定を満たす４以上の値である。

【化２】

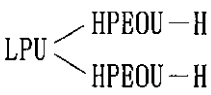
一般式(2) －ａ） LPU－HPEOU－H

一般式(2) －ｂ） LPU－HPEOU－LPU′

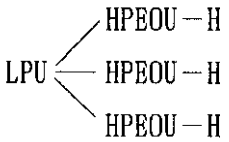
一般式(2) －ｃ）



一般式(2) －ｄ）



一般式(2) －ｅ）



一般式(2) －ｆ） HO－HPEOU－LPU－HPEOU－H

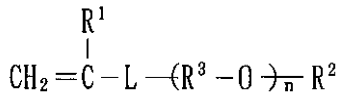
ここでＬＰＵはＨＯ－ＨＰＥＯＵ－基およびＨＯ－ＬＰＡＯＵ－基以外の親油性基を指し、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アリサイクリック基を指す。なお、ＨＰＥＯＵ、ＬＰＡＯＵは一般式（１）－ａ）、（１）－ｂ）と同義であり、ＬＰＵ′はＨ、炭素数１～２０のアルキル基を指す。

【請求項３】

該分散媒溶液が一般式（３）で表されるモノマーの繰返し単位を１重量％以上含有する重合体の少なくとも１種を０．０１ｇ／リットル以上含有し、該重合体の分子量が５００～10^6 である事を特徴とする請求項１記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。

【化３】

一般式(3)



式中R^1 はH、炭素数１～４の低級アルキル基を表し、R^2 は炭素数１～２０の１価の置換基を表す。R^3 は炭素数３～１０のアルキレン基を表し、Ｌは２価の連結基を表す。ｎは繰返し単位の平均数を表し、４～６００である。

【請求項４】

該分散媒溶液が一般式（３）で表わされるモノマーと一般式（４）で表わされるモノマーの少なくとも２種をそれぞれ１重量％以上含有する共重合体を０．０１ｇ／リットル以上含有し、該共重合体の分子量が５００～10^6 である事を特徴とする請求項１記載のハ

ロゲン化銀粒子の製造方法。
一般式（４）　CH_2 ＝C（R^4 ）－L′－（CH_2 CH_2 O）$_m$ －R^5

式中、R^4 はH、炭素数１～４の低級アルキル基を表し、R^5 は炭素数１～２０の１価の置換基を表し、L′は２価の連結基を表す。mは繰返し単位の平均数を表し、４～６００である。
【請求項５】
該分散媒溶液が下記一般式（５）で表される繰返し単位を１重量％以上含有する重合体の少なくとも１種と、一般式（６）で表される繰返し単位を１重量％以上含有する重合体の少なくとも１種をそれぞれ０．０１ｇ／リットル以上含有し、それぞれの重合体の分子量が５００～10^6 である事を特徴とする請求項１記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。
一般式（５）　－（R－O）$_n$ －
一般式（６）　－（CH_2 CH_2 O）$_m$ －
式中、Rは炭素数３～１０のアルキレン基を表わす。
n、mは繰返し単位の平均数を表し、該分子量規定を満たす４以上の値である。
【請求項６】
該一般式（５）で表される繰返し単位を有する重合体が下記一般式（７）－（ａ）で表されるモノマーを構成成分とするビニル重合体および一般式（７）－（ｂ）で表されるポリウレタンを含む重合体から選ばれる少なくとも１種の重合体であり、該一般式（６）で表される繰返し単位を有する重合体が下記一般式（７）－（ｃ）で表されるモノマーを構成成分とするビニル重合体、一般式（７）－（ｄ）で表されるポリウレタンを含む重合体、および置換または未置換のポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも１種の重合体であることを特徴とする請求項５に記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。
一般式（７）－ａ）　CH_2 ＝C（R^1 ）－L－（R^3 －O）$_n$ －R^2
一般式（７）－ｂ）
－〔O －（R－O）$_n$ 〕$_x$ －〔O － R^{11} －O 〕$_y$ －〔CONH－R^{12} －NHCO 〕$_Z$ －
一般式（７）－ｃ）　CH_2 ＝C（R^4 ）－L′－（CH_2 CH_2 O）$_m$ －R^5
一般式（７）－ｄ）
－〔O－（CH_2CH_2O） $_m$ 〕$_X$ ，－〔O－R^{13} －O 〕$_y$ ，－〔CONH－R^{14} －NHCO 〕$_Z$ ，１１１中、
n、mは繰返し単位の平均数を表し、４～６００である。R^1 、R^4 はHまたは炭素数１～４の低級アルキル基を表す。R^2 、R^5 はHまたは炭素数１～２０の１価の置換基を表す。L、L′は２価の連結基を表す。R^{11} 、R^{12} 、R^{13} 、R^{14} は２価の連結基を表し、炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数６～２０のフェニレン基、または炭素数７～２０のアラルキレン基を表す。ｘ、ｙ、ｚ、ｘ′、ｙ′、ｚ′は各成分の重量百分率を表し、ｘ、ｘ′は１～７０、ｙ、ｙ′は１～７０、ｚ、ｚ′は２０～７０を表す。ここでｘ＋ｙ＋ｚ＝１００、ｘ′＋ｙ′＋ｚ′＝１００である。Rは炭素数３～１０のアルキレン基を表す。
【請求項７】
該平板粒子の主平面が｛１００｝面かまたは｛１１１｝面であり、該粒子の直径分布の変動係数（標準偏差／平均直径）が０～０．３である事を特徴とする請求項１記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。
【請求項８】
少なくとも分散媒とハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤において、該ハロゲン化銀粒子の全投影面積の７５～１００％が厚さが０．０２～０．３μm、アスペクト比（直径／厚さ）が２～５０の平板粒子であり、該粒子の直径分布の変動係数（標準偏差／平均直径）が０～０．３であり、該分散媒の３０～１００重量％が（化学修飾された－NH_2 基数の％とメチオニン含率の関係が図１のa_1 の領域にあるゼラチン）である事を特

徴とするハロゲン化銀乳剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は写真の分野で有用なハロゲン化銀粒子（以後「ＡｇＸ」と記す）の製造方法およびハロゲン化銀乳剤に関する。
【０００２】
【従来の技術】
アスペクト比（直径／厚さ）の大きい平板粒子を含有するＡｇＸ乳剤を支持体上に塗布し、写真感光材料に用いた場合、次のような多くの利点がある。例えば膜厚を薄くできる為にシャープネスの向上、表面／体積比が大きい為に分光増感色素を多量に吸着させる事ができ、光吸収率が向上する、表面／体積比が大きい為に現像処理が速くなる、像の平準化による粒状性の改良等。従って、従来、平板粒子が多くの写真感光材料に多用されてきた。しかし、該平板粒子を従来法で製造した場合、次のような欠点があった。非平板粒子が混入し、粒子サイズ分布が広い。即ち、粒子の形状的にも、サイズ分布的にも多分散であった。この為、該粒子を化学増感や分光増感した場合、総ての粒子が最適に化学増感や分光増感された態様が得られない、重層効果を活用できない等の欠点があった。
【０００３】
この欠点を改良する為に多くの技術的検討がなされてきた。本発明者は平行双晶面を含む平板粒子の場合、該製造過程を核形成、熟成、成長の３つの過程に分け、それぞれの過程の最適条件を検討した。即ち、核形成過程では、双晶面形成確率を高すぎず、かつ、低すぎずに調節する。熟成過程では、平板粒子の低過飽和度下での選択成長性を利用して、平板粒子を残し、他の非平板粒子を消失させる。成長過程では平板粒子の選択成長性とエッジ部の拡散律速成長性を両立させるハロゲンイオン（以後「X^-」と書く）濃度と過飽和度を選択する事によって、サイズ分布を広げる事なく成長させる事等であり、詳細は下記文献の記載を参考にする事ができる。
Cl^- 含率が５０モル％以上の該平板粒子の詳細に関しては米国特許５１７６９９２、同５０６１６１７、同４４００４６３、同５１８５２３９、同５１８３７３２、同５１７８９９８、同５１７８９９７、特開平４－２８３７４２、同４－１６１９４７等の記載を、Br^- 含率の高い粒子に関しては特開昭６３－１５１６１８、同６３－１１９２８、特開平２－２８６３８、同１－１３１５４１、同２－８３８、同２－２９８９３５、同３－１２１４４５等の記載を参考にする事ができる。
【０００４】
一方、主平面が｛１００｝面である平板粒子の場合も、該粒子を従来法で製造した場合、同様の問題が存在する。これを改良する為に、該製造処方を核形成、熟成、成長の３つの過程に分け、それぞれの過程の改良方法が提案されている。それらの詳細に関しては特開平５－２８１６４０、同５－３１３２７３、米国特許第４０６３９５１、同４３８６１５６、同４９４６７７２、同５２６４３３７、同５２７５９３０、欧州特許第０５３４３９５Ａ１等の記載を参考にする事ができる。
【０００５】
これらの検討により、粒子形状的にも、サイズ分布的にも単分散性が著しく向上した。しかし、平板粒子の厚さを薄くすればする程、得られる粒子のサイズ分布が広くなるという問題はまだ解決されていなかった。また、よりかぶり濃度が低く、かつ、感度、粒状性のより優れた該平板粒子の製造方法が求められている。該粒子特性を粒子形成時の分散媒を変えることにより改良する事が試みられてきている。例えば Ｋｅｌｌｙ〔Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ Ｓｃｉｅｎｃｅ，６巻，１６～２２（１９５８年）〕は種々の条件で酸化された酸化処理ゼラチンとX^- を含む水溶液中に$AgNO_3$ 水溶液を添加し、ＡｇＢｒＩ平板粒子を形成している。H_2O_2 等で酸化された酸化処理ゼラチンの使用は Ｓｈｅｐｐａｒｄ や、他の多くの著者によって記述されている。その詳細は英国特許第２４５４５６、フランス特許７６８０１５、Ｇｅｌａｔｉｎ ｉ

ｎ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｙ－Ｍｏｎｏｇｒａｐｈｓ ｏｎ ｔｈｅ Ｔｈｅｏｒｙ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｙ ｆｒｏｍ ｔｈｅ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ ｏｆ ｔｈｅ Ｅａｓｔｍａｎ Ｋｏｄａｋ Ｃｏ．Ｎｏ．３．Ｄ．Ｖａｎ Ｎｏｓｔｒａｎｄ Ｃｏ．，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ に記載されている。また、該酸化により、メチオニン基がメチオニンスルフォキシドに変化する事が確認されており、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ Ｓｃｉｅｎｃｅ，１６巻，６８～６９（１９６８）に記載されている。

【０００６】

最近、厚さ０．２μｍ以下の平板粒子を（メチオニン含率＜３０μｍｏｌ／ｇ）の酸化処理ゼラチン分散媒溶液中で製造する事がクレームされている。例えば特開昭６２－１５７０２４号。該ゼラチンを用いて平板粒子を製造すると、７６℃以下のすべての温度において非酸化ゼラチンに比べてより薄い平板粒子が形成される。しかし、粒子の厚さが薄くなる程、生成粒子のサイズ分布が広くなる事に変りはない。欧州特許第５１４７４２Ａ号では該酸化ゼラチンとポリアルキレン化合物の存在下で、主平面が｛１１１｝面のＡｇＢｒ平板粒子を形成し、該欠点を改良する方法が開示されている。しかし、主平面形状が正六角形からいびつに歪んだ平板粒子であり、かつ、感度、粒状性、かぶり濃度で満足すべきものではなかった。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はかぶり濃度が低く、感度、粒状性のより優れたＡｇＸ平板粒子の製造方法およびハロゲン化銀乳剤を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は次項によって達成された。

（１）　水と分散媒を有する分散媒溶液中で、少なくとも核形成、熟成、成長過程を経てハロゲン化銀粒子の投影面積の合計の７５～１００％が厚さが０．０２～０．３μｍ、アスペクト比（直径／厚さ）が２～５０の平板粒子であるハロゲン化銀粒子を製造する方法において、該成長過程の該分散媒の３０～１００重量％が次記（ａ）の特徴を有するゼラチンである事を特徴とするハロゲン化銀粒子の製造方法。

（ａ）該ゼラチン中の－NH_2　基が化学修飾された数の割合％と該ゼラチンのメチオニン含率の関係が図１のa_1　の領域にある。

【０００９】

（２）　該分散媒溶液がポリアルキレンオキサイドの繰返し単位を有する重合体で、分子量が５００～10^6　であるＨＰＡＯ〔一般式（１）－ａ）または（１）－ｂ）で表される〕またはＰＥＯＤ〔一般式（２）の－ａ）～－ｆ）のうちのいずれかで表される〕を０．００１ｇ／Ｌ以上含有する事を特徴とする前記（１）　記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。

【００１０】

【化４】

一般式(1) －ａ）　　HO－LPAOU－HPEOU－LPAOU－H

一般式(1) －ｂ）　　HO－HPEOU－LPAOU－HPEOU－H

ここで、　HPEOU は $-\left(CH(R^0)-CH_2O\right)_m-$　を、

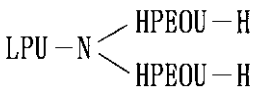
LPAOU は $-\left(R-O\right)_n-$　を表わす。

【００１１】
ここでR^0　はＨ、または少なくとも１つの極性基を有する炭素数１～１０の炭化水素（例えば－CH_2OH、－C_2H_5OH　、－CH_2-O-CH_3）　で、好ましくはＨである。Ｒは炭素数３～１０のアルキレン基を表す。
ｎ、ｍは繰返し単位の平均数を表わし、前記分子量規定を満たす４以上の値である。
【００１２】
【化５】

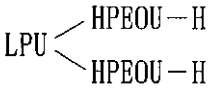
一般式(2) －ａ）　LPU－HPEOU－H

一般式(2) －ｂ）　LPU－HPEOU－LPU

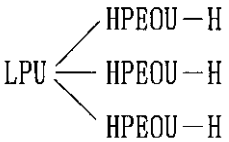
一般式(2) －ｃ）



一般式(2) －ｄ）



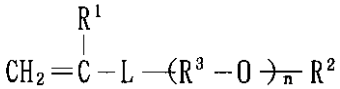
一般式(2) －ｅ）



一般式(2) －ｆ）　HO－HPEOU－LPU－HPEOU－H

【００１３】
ここでＬＰＵはＨＯ－ＨＰＥＯＵ－基およびＨＯ－ＬＰＡＯＵ－基以外の親油性基を指し、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アリサイクリック基を指す。なお、ＨＰＥＯＵ、ＬＰＡＯＵは一般式（１）－ａ）、（１）－ｂ）と同義である。ＬＰＵ′はＨ、炭素数１～２０のアルキル基を指す。
【００１４】
（３）　該分散媒溶液が一般式（３）で表されるモノマーの繰返し単位を１重量％以上含有する重合体の少なくとも１種を０．０１ｇ／リットル以上含有し、該重合体の分子量が５００～10^6　である事を特徴とする前記（１）　記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。
【００１５】
【化６】

一般式(3)



【００１６】
式中R^1　はＨ、炭素数１～４の低級アルキル基を表し、R^2　は炭素数１～２０の１価の置換基を表す。R^3　は炭素数３～１０のアルキレン基を表し、Ｌは２価の連結基を表す。ｎは繰返し単位の平均数を表し、４～６００である。
【００１７】
（４）　該分散媒溶液が一般式（３）で表わされるモノマーと一般式（４）で表わされるモノマーの少なくとも２種をそれぞれ１重量％以上含有する共重合体を０．０１ｇ／リットル以上含有し、該共重合体の分子量が５００～10^6　である事を特徴とする前記（１）　記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。
一般式（４）　　CH_2　＝Ｃ（R^4　）－Ｌ′－（CH_2　CH_2　Ｏ）$_m$　－R^5

式中、R^4　はＨ、炭素数１～４の低級アルキル基を表し、R^5　は炭素数１～２０の１価の置換基を表し、Ｌ′は２価の連結基を表す。ｍは繰返し単位の平均数を表し、４～６００である。

【００１８】
（５）　該分散媒溶液が下記一般式（５）で表される繰返し単位を１重量％以上含有する重合体の少なくとも１種と、一般式（６）で表される繰返し単位を１重量％以上含有する重合体の少なくとも１種をそれぞれ０．０１ｇ／リットル以上含有し、それぞれの重合体の分子量が５００～10^6　である事を特徴とする前記（１）　記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。
一般式（５）　　－（Ｒ－Ｏ）$_n$　－
一般式（６）　　－（CH_2　CH_2　Ｏ）$_m$　－
式中、Ｒは炭素数３～１０のアルキレン基を表わす。
ｎ、ｍは繰返し単位の平均数を表し、該分子量規定を満たす４以上の値である。

【００１９】
（６）　該一般式（５）で表される繰返し単位を有する重合体が下記一般式（７）－（ａ）で表されるモノマーを構成成分とするビニル重合体および一般式（７）－（ｂ）で表されるポリウレタンを含む重合体から選ばれる少なくとも１種の重合体であり、該一般式（６）で表わされる繰返し単位を有する重合体が下記一般式（７）－（ｃ）で表されるモノマーを構成成分とするビニル重合体、一般式（７）－（ｄ）で表されるポリウレタンを含む重合体、および置換または未置換のポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも１種の重合体であることを特徴とする前記（５）　に記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。
一般式（７）－ａ）　CH_2　＝Ｃ（R^1　）－Ｌ－（R^3　－Ｏ）$_n$　－R^2
一般式（７）－ｂ）
－〔Ｏ　－（Ｒ－Ｏ）$_n$　〕$_x$　－〔Ｏ　－　R^{11}－Ｏ　〕$_y$　－〔ＣＯＮＨ－R^{12}－ＮＨＣＯ　〕$_Z$　－
一般式（７）－ｃ）　CH_2　＝Ｃ（R^4　）－Ｌ′－（CH_2　CH_2　Ｏ）$_m$　－R^5
一般式（７）－ｄ）
－〔Ｏ－（CH_2CH_2O）$_m$　〕$_X$，－〔Ｏ－R^{13}－Ｏ　〕$_y$，　－〔ＣＯＮＨ－R^{14}－ＮＨＣＯ　〕$_Z$，－
式中、ｎ、ｍは繰返し単位の平均数を表し、４～６００である。R^1　、R^4　はＨまたは炭素数１～４の低級アルキル基を表す。R^2　、R^5　はＨまたは炭素数１～２０の１価の置換基を表す。Ｌ、Ｌ′は２価の連結基を表す。R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}は２価の連結基を表し、炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数６～２０のフェニレン基、または炭素数７～２０のアラルキレン基を表す。ｘ、ｙ、ｚ、ｘ′、ｙ′、ｚ′は各成分の重量百分率を表し、ｘ、ｘ′は１～７０、ｙ、ｙ′は１～７０、ｚ、ｚ′は２０～７０を表す。ここでｘ＋ｙ＋ｚ＝１００、ｘ′＋ｙ′＋ｚ′＝１００である。Ｒは炭素数３～１０のアルキレン基を表す。

【００２０】
（７）　該平板粒子の主平面が｛１００｝面かまたは｛１１１｝面であり、該粒子の直径分布の変動係数（標準偏差／平均直径）が０～０．３である事を特徴とする前記１～６記載のハロゲン化銀粒子の製造方法。
（８）　少なくとも分散媒とハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤において、該ハロゲン化銀粒子の全投影面積の７５～１００％が厚さが０．０２～０．３μｍ、アスペクト比（直径／厚さ）が２～５０の平板粒子であり、該粒子の直径分布の変動係数（標準偏差／平均直径）が０～０．３であり、該分散媒の３０～１００重量％が（化学修飾された$-NH_2$　基数の％とメチオニン含率の関係が図１のa_1　の領域にあるゼラチン）である事を特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【００２１】
その他、本発明の好ましい態様は次の通り。
（９）　少なくとも分光増感色素を吸着したハロゲン化銀粒子と、分散媒を有するハロゲン化銀乳剤において、該ハロゲン化銀粒子の投影面積の７５～１００％がアスペクト比が２～５０、厚さが０．０２～０．３μｍの平板粒子であり、その直径分布の変動係数が０

～０．３、分光増感色素の吸着被覆率の変動係数が０～０．３である事を特徴とするハロゲン化銀乳剤。
（１０）該平板粒子が少なくとも１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｍｏｌ　Ａｇ以上でセレン増感されており、かつ、該平板粒子のＳｅの含有率が該平板粒子の表面積に比例しており、該比例定数の粒子間バラツキの変動係数が０～０．３である事を特徴とする前記（９）　記載のハロゲン化銀乳剤。
（１１）該平板粒子が少なくとも１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｍｏｌ　Ａｇ以上で金増感されており、かつ、該平板粒子の金の含有率が該平板粒子の表面積に比例しており、該比例定数の粒子間バラツキの変動係数が０～０．３である事を特徴とする前記（９）　、（１０）記載のハロゲン化銀乳剤。

【００２２】
以下に本発明を更に詳細に説明する。
Ａ．平板粒子
該平板粒子は主平面が｛１００｝面の平板粒子（以後、「（１００）平板粒子」と記す）と、｛１１１｝面の平板粒子（以後、「（１１１）平板粒子」と記す）を挙げる事ができる。
該平板粒子は厚さが０．０２～０．３μｍ、好ましくは０．０２～０．１５μｍ、より好ましくは０．０３～０．１０μｍ、最も好ましくは０．０４～０．０８μｍである。アスペクト比（直径／厚さ）は２～５０、好ましくは３～３０である。直径分布の変動係数（分布の標準偏差／平均直径）（以後、「Ｃ．Ｖ．値」と記す）は０～０．３が好ましく、０～０．２がより好ましく、０～０．１が更に好ましく、０～０．０８が最も好ましい。ここで直径とは粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指し、厚さは、平板粒子の２つの主平面間の距離を指す。粒子の直径は０．１μｍ以上が好ましく、０．２～１０μｍがより好ましい。該平板粒子はＡｇＸ粒子の全投影面積の７５～１００％、好ましくは９０～１００％、より好ましくは９７～１００％を占める。該平板粒子の厚さ分布の変動係数（分布の標準偏差／平均厚さ）は０～０．３が好ましく、０～０．２がより好ましく、０～０．１が更に好ましい。

【００２３】
該平板粒子は少なくとも核形成→熟成→成長、の過程を経て製造される。最終的に得られる平板粒子の核は実質的に該核形成過程で形成される。ここで実質的にとは、数で、好ましくは７５～１００％、より好ましくは９５～１００％を指す。
核形成、熟成過程で該修飾ゼラチンを用いた場合は、それらの過程における反応溶液のｐＨは該修飾ゼラチンの等電点以上のｐＨが好ましく、（等電点ｐＨ＋０．２）～ｐＨ１０がより好ましく、（等電点ｐＨ＋０．４）～ｐＨ７が更に好ましい。核形成時に添加する$AgNO_3$　の添加量は反応溶液１リットルあたり１ｇ以上が好ましく、１．８ｇ以上がより好ましく、３～３０ｇが更に好ましい。核形成は反応溶液中へのAg^+　液とX^-　液の同時混合添加法、または２～１０００回の複数交互シングルジェット添加法で行う事がより好ましい。次に（１００）平板粒子から順に説明する。

【００２４】
Ａ－１．（１００）平板粒子
１．粒子構造
主平面が｛１００｝面である平板粒子を形状で分類すると、次の６つを挙げる事ができる。（１）　主平面の形状が直角平行四辺形で、１つの平板粒子内で隣接辺比率（長辺の長さ／短辺の長さ）が１～１０、好ましくは１～３の粒子、より好ましくは１～２の粒子、（２）　該直角平行四辺形の４つの角の内、１個以上、好ましくは１～３個が非等価的に欠落した粒子。即ち、〔（最大欠落部の面積／最小欠落部の面積）＝a_1　が２～∞の粒子〕、（３）　該４つの角が等価的に欠落した粒子（該a_1　が２より小の粒子）、（４）　該欠落部の面積の５～１００％、好ましくは２０～１００％が（１１１）面である粒子、（５）　主平面を構成する４つの辺の内の少なくとも相対する２つの辺が外側に凸の曲線である粒子、（６）　該直角平行四辺形の４つの角の内の１つ以上、好ましくは１～

３個が直角平行四辺形状に欠落した粒子。
２．核形成
該（１００）平板粒子の核は次の方法で製造される。（１）　低保護コロイド性溶液中で、銀塩溶液とハロゲン塩溶液（以後、「X^-　塩液」と記す）を添加し、核形成する。Ｃｏａｇｕｌａｔｉｏｎ　により結晶欠陥が形成されるとする考えがある。（２）　格子定数不整合による平板核形成法。例えば、ａ）ハロゲン組成ギャップ面を１つ以上、好ましくは１～４つ、より好ましくは２～３つ有する核を形成する。具体的には（AgX_1　|AgX_2　）において、X_1　とX_2　のハロゲン組成をCl^-　含率、またはBr^-　含率、またはI^-　含率で１０～１００モル％、好ましくは３０～１００モル％、より好ましくは６０～１００モル％だけ異なる。ここで（AgX_1　|AgX_2　）はAgX_1　核を形成した後、AgX_2　層を該核の表面上に積層させた態様を指す。より具体的には核形成時に添加するX^-　塩液のハロゲン組成を該ギャップ面の所で前記規定に従って不連続に変化させる事を指す。該ギャップはAgX_1　核に、X_2^-　塩溶液を添加し、ハロゲン　ｃｏｎｖｅｒｓｉｏｎ　を生じさせる事によっても形成する事ができる。
【００２５】
該ギャップ面を２つ有する平板核は（AgX_1　|AgX_2　|AgX_3　）と記す事ができる。その他、ｂ）該格子不整による欠陥形成を促進する為に、該ギャップの隣接相間におけるイオウ、セレン、テルル、SCN^-　、$SeCN^-$　、$TeCN^-$　、CN^-　、（Ag^+　以外の金属イオン）、および該金属イオンの錯体（リガンドとしてはX^-　リガンド、CN^-　リガンド、イソシアノ、ニトロシル、チオニトロシル、アミン、ヒドロキシルを挙げることができる）の少なくとも１種以上の含有率差を好ましくは０．１～１００モル％差、より好ましくは１～１００モル％差、更に好ましくは１０～１００モル％差にした態様を挙げることができる。Ag^+　以外の金属イオンの代表例として周期律表の第８属金属イオン、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｐｂ、Ｃｒ、Ｍｎの各金属イオンを挙げることができる。
【００２６】
ｃ）その他、該不純物イオン含率ギャップのみによって、該欠陥を形成する態様を挙げる事ができる。これらの不純物イオンの具体的化合物例、ＡｇＸ相へのドープ方法の詳細に関してはＲｅｓｅａｒｃｈ　Ｄｉｓｃｌｏｓｕｒｅ　，３０７巻，アイテム３０７１０５，１１月，１９８９年、米国特許５１６６０４５、同４９３３２７２、同５１６４２９２、同５１３２２０３、同４２６９９２７、同４８４７１９１、同４９３３２７２、同４９８１７８１、同５０２４９３１、特開平４－３０５６４４、同４－３２１０２４、同１－１８３６４７、同２－２０８５３、同１－２８５９４１、同３－１１８５３６の記載を参考にすることができる。
【００２７】
本発明では前記２－（２）、好ましくは２－（２）のａ）の核形成法を好ましく用いる事ができ、該ハロゲンコンバージョン法をより好ましく用いる事ができる。該平板粒子が形成されるのは平板粒子のエッジ方向に成長を促進する欠陥が存在する為である。該欠陥を本発明ではらせん転位欠陥と記す。１つの粒子中に該欠陥が多数形成されると、三次元方向への成長促進が起こり、生成する粒子は厚くなる。該欠陥形成確率をゼロから序々に上げていくと、まず辺比率１～２の平板粒子が形成される事から、該粒子は〔１１０〕方向またはその－２５°～＋２５°方向への成長促進ベクトルを有するらせん転位欠陥を１本有すると考えられる。該確率を更に上げていくと、該平板粒子の生成数が増し、更に上げると、低アスペクト比の粒子の混入比率が増す。これは該欠陥が１粒子あたり２本以上入り、厚さ方向に成長加速ベクトルを有するようになる為と考えられる。従って厚い粒子の混入率が許容される範囲内で該確率を高くすればよい。
【００２８】
該ギャップは（AgX_1　|AgX_2　）組成で形成する方法の他、（AgX_1　|AgX_{12}　|AgX_2　）核の形成によって形成してもよい。この場合AgX_{12}　はAgX_1　とAgX_2　の間のハロゲン組成を有する中間層である。AgX_1　とAgX_2

のハロゲン組成差を大きくすると、平板粒子核の数は増すが、厚い粒子の核数の比率も増す。中間層を入れる事により、平板粒子核の生成数は増すが、厚い粒子核の生成比率を抑制する効果がある。この場合、（AgX_1 ｜AgX_{12}）および（AgX_{12}｜AgX_2 ）のハロゲン組成ギャップ量は（AgX_1 ｜AgX_2 ）のギャップ量の１０～９０％が好ましく、３０～７０％がより好ましい。該中間層の数は１～４、好ましくは１つである。該中間層は、前記のギャップ面を２つ以上有する態様に対しても、そのギャップ面の１つ以上に対して設ける事ができる。

【００２９】

３．熟成

核形成で生成した核の内、この熟成過程で非平板粒子核を個数で好ましくは３０～１００％、より好ましくは６０～１００％を消失させ、平板粒子の投影面積比率を高める。具体的には反応溶液のＡｇＸ溶解度を１．１倍以上、好ましくは１．５～３０倍に高めて熟成する。該溶解度を高める方法として次の方法を挙げる事ができる。（１） 温度を５℃以上、好ましくは１０～６０℃だけ高くする。（２） X^- 塩または銀塩を加える。（３） ＡｇＸ溶剤を加える。（４） 前記（１） ～（３） の２つ以上の併用方法。反応溶液中の（Cl^- 濃度／X^- 濃度）が０．９～１．０の場合、該昇温でまず３０％以上の該核を消失させた後、Cl^- 塩を加え、ＡｇＸ溶解度を１．１倍以上、好ましくは１．３～１０倍に高めて、残りの該核の８０～１００％、好ましくは９７～１００％を消失させる事がより好ましい。

消失後、該過剰Cl^- 濃度は、$AgNO_3$ 液を添加し、低下させる事もできるし、従来公知の乳剤脱塩法で脱塩し、低下させる事もできる。$AgNO_3$ 液の添加速度は最適の添加速度を選ぶ事ができ、新核発生しない速度で添加する事が好ましい。

【００３０】

該ハロゲン組成ギャップ面を形成した核を熟成し、非平板粒子核を消滅させる場合、その時成長する平板粒子に異種ハロゲンイオンが蓄積する。この時、平板粒子に更にらせん転位等の欠陥が組み込まれ、主平面と垂直な方向の成長ベクトル成分を有する成長促進欠陥が組込まれる。その為に、成長と共に平板粒子は更に厚くなる。これを防止する為には、異種ハロゲンイオンをホストハロゲンイオンで希釈すればよい。具体例を挙げると、（内核｜外核）が（AgX_1 ｜AgX_2 ）核の場合、熟成時に放出される異種イオンX_2 を希釈する為に、Ag^+ とX_1^- を添加しながら熟成する方法、核の構造を（AgX_1 ｜AgX_2 ｜AgX_1 ）とする方法、粒子直径０．０１～０．１５μｍのX_1 組成比率の高い微粒子を添加する方法、その２つ以上の併用法、を挙げることができる。該希釈により、非平板粒子核を消滅させる時に新たに形成されるらせん転位欠陥数が、既に存在する欠陥数の０～０．３が好ましく、０～０．２がより好ましい。

【００３１】

Ａ－２．（１１１）平板粒子

１．粒子構造

（１１１）平板粒子の主平面の形状で分類すると、次の２つを挙げる事ができる。（１） 主平面の周囲形状が実質的に六角形である六角平板粒子。ここで実質的にとは該六角形の最大隣接辺比率〔１つの六角形内の（最長辺の長さ／最短辺の長さ）〕が１～２、好ましくは１～１．５、より好ましくは１～１．２である態様を指す。（２） 主平面の周囲形状が実質的に三角形である三角平板粒子。ここで実質的にとは該隣接辺比率が２より大である態様を指す。（３） 前記（１） 、（２） の粒子の角が丸くなった態様。該周囲辺の直線部の比率（b_1 ）が０～０．５の円形平板粒子と、０．５＜b_1 ≦１．０の粒子を挙げる事ができる。b_1 値は該周囲辺の直線部を延長し、形成される交点間の長さに対する該辺の直線部の長さの割合を指す。（４） 前記（１） ～（３） の粒子で〔エッジ面の｛１１１｝面の面積／エッジ面の総面積〕が０～１．０の粒子と、〔エッジ面の｛１００｝面の面積／エッジ面の総面積〕が０～１．０の粒子。〔エッジ面の｛１１１｝の面積／エッジ面の｛１００｝面の面積〕が０．０１～１００の粒子。

【００３２】

前記６個の辺を有する六角平板粒子および三角平板粒子の態様において、１つおきの３つの辺の（最長辺の辺長／最短辺の辺長）＝b_2 は１～１．３が好ましく、１～１．２がより好ましく、１～１．１が最も好ましい。該粒子の投影面積の合計が、全ＡｇＸ粒子の投影面積の合計の８０％以上、好ましくは９０％以上、より好ましくは９７～１００％を占める態様が好ましい。

主平面に平行な双晶面の枚数は２～４枚、好ましくは２～３枚、より好ましくは２枚である。２枚の粒子は通常、該六角平板粒子で３枚の粒子は該三角平板粒子であるが、２枚で三角平板粒子である態様も存在する。特に０．１μｍ以下の薄い平板粒子を低過飽和度下で成長させた場合に出現する。エッジ面には凹入角部と凸入角部が存在するが、凹入角部の方が原子結合手数が多い為により速く成長する。薄い平板粒子では（厚さ／双晶面間隔）が小さい為、（凹入角部の面積≠凸入角部の面積）である事が多い。

【００３３】

該粒子を低過飽和成長させた場合、（凹入角面の面積＞凸入角面の面積）の辺がより速く成長する為と考えられる。平行双晶面を３枚有する粒子では、エッジ部の成長速度が（凹入角を２つ有するエッジ部＞凹入角を１つ有するエッジ部）となる為と考えられる。凹入角部を２つ有するエッジ部は、（成長活性点数／単位面積）がより多く、かつ、（凹入角の面積＞凸入角の面積）の関係が成り立つ為である。

（平板粒子の厚さ／双晶面の間隔）または（平板粒子の厚さ／最外双晶面間の間隔）は１．１以上、好ましくは１．５～１００、より好ましくは２～５０である。最外双晶面とは、主平面に最も近い双晶面を指す。本発明では前記六角平板粒子またはその角が丸くなった粒子（０．５＜b_1 ＜１．０）が好ましく、隣接辺比率が１～１．５がより好ましく、１～１．２が更に好ましい。該粒子を以後、「正六角平板粒子」と呼ぶ。

【００３４】

２．核形成

核形成時の温度は６０℃以下が好ましく、１０～５０℃がより好ましい。分散媒濃度は０．０１～５重量％が好ましく、０．０１～１重量％がより好ましく、０．０３～０．６重量％が更に好ましい。X^- 塩濃度は$10^{-0.8}$～10^{-3}モル／リットルが好ましく、$10^{-1.2}$～$10^{-2.7}$モル／リットルがより好ましく、$10^{-1.6}$～$10^{-2.7}$モル／リットルが更に好ましい。添加するAg^+ 液および／またはX^- 液が分散媒を含む態様が好ましく、該濃度が０．０１～１重量％が好ましく、０．０３～０．６重量％がより好ましい。分散媒の分子量は３０００～２０万が好ましく、３０００～１０万がより好ましい。反応溶液のｐＨは１～１１が好ましく、２～６がより好ましい。分散媒はゼラチンが好ましく、アルカリ処理ゼラチンがより好ましく、後述の修飾ゼラチンがより好ましい。

次の熟成過程での熟成をより迅速に行なわせ、かつ、平板粒子比率をより高める為には、ＡｇＸ溶解度の低い条件で微小核を形成する事が好ましい。即ち低X^- 濃度、低温が好ましい。X^- 濃度の低下に伴う双晶面形成確率の低下は分散媒濃度を低下させる事によって補えばよい。また、ｐＨを下げる程、通常、分散媒のＡｇＸ溶解度が低下するので好ましい。

核形成時に添加する銀塩量の３０％以上、好ましくは６０～１００％、より好ましくは８０～１００％はX^- 塩液と同時混合添加する事が好ましい。

【００３５】

３．熟成

核形成で生成した核の内、この熟成過程で非平板粒子核を個数で好ましくは７５～１００％、より好ましくは９０～１００％、更に好ましくは１００％を消失させ、平板粒子の投影面積比率を高める。具体的には反応溶液の溶解度を１．１倍以上、好ましくは１．５～３０倍に高めて熟成する。該溶解度を高める方法としては前記Ａ－１の３項記載の方法を挙げる事ができる。該熟成時の分散媒の濃度は低い程、またｐＨは低い程、該熟成はより迅速に進行する。これは分散媒のＡｇＸ粒子に対する吸着力が弱くなり、平板粒子の成長疎外因子が除かれる事、および、非平板粒子の溶解が促進される為と解される。熟成時の

分散媒濃度、分散媒の分子量、反応溶液のｐＨ、分散媒の種類に関しては前記２の項の記載を参考にする事ができる。X^- 塩濃度は$10^{-0.8}$～$10^{-2.5}$モル／リットルが好ましく、$10^{-1.2}$～10^{-2}モル／リットルがより好ましい。

【００３６】

Ｂ．平板粒子の成長条件

本発明では該成長過程の分散媒溶液中の分散媒の３０～１００重量％、好ましくは６０～１００重量％、より好ましくは７５～９８重量％、最も好ましくは８０～９６重量％が（化学修飾された－NH_2 基数の％とメチオニン含率の関係が図１のa_1 、好ましくはa_2 、より好ましくはa_3 の領域にあるゼラチン）である。該態様を実現する為の方法として次の方法を挙げる事ができる。

【００３７】

（１） 核形成、熟成を該修飾ゼラチン以外の分散媒（以後、「非修飾媒」と記す）を用いて行い、成長前に該分散媒の１０～９９．７重量％を除去し、新たに該修飾ゼラチンを添加する方法。（２） 核形成を非修飾媒を用いて行ない、核形成後に該分散媒の１０～９９．５重量％を除去し、新たに該修飾ゼラチンを添加する方法。（３） 核形成を非修飾媒の低濃度下で行ない、核形成後に該修飾ゼラチンを添加する方法。（４） 核形成、熟成を非修飾媒の低濃度下で行ない、熟成後に該修飾ゼラチンを添加する方法。（５） 核形成、熟成を該修飾ゼラチンの該濃度下で行う方法。核形成後、または熟成後に更に該修飾ゼラチンを添加する事もできる。（６） 核形成後まで、または熟成後までを非修飾ゼラチンの存在下で行ない、次に後述の修飾剤を用いて該ゼラチンを修飾し、該修飾ゼラチンの比率を高める方法。（７） 核形成後まで、または熟成後までを非修飾ゼラチンの存在下で行ない、次に非修飾ゼラチンを添加し、均一化混合した後に後述の修飾剤を用いて該ゼラチンを修飾し、該修飾ゼラチンの比率を高める方法。

【００３８】

該分散媒の除去方法としては次の方法を挙げる事ができる。１）ＡｇＸ乳剤を遠心分離し、上澄み液を除去する方法。２）限外濾過膜を用いて、限外濾過法で除去する方法。３）凝集沈降剤を加え、沈降水洗する方法、または遠心分離法と併用する方法。

該分散媒の除去率は３０～９９．５重量％が好ましく、６０～９９％が更に好ましく、９０～９９％が最も好ましい。

前記（１） ～（４） 、（６） 、（７） の方法をより好ましく用いる事ができる。（３） 、（４） の低濃度は、０．０１～１重量％、好ましくは０．０３～０．６重量％、より好ましくは０．０３～０．３重量％を指す。また、後で添加する修飾ゼラチンの添加量は、本発明の態様が達成されるに必要な量である。

【００３９】

平板粒子を厚くせず、かつ、サイズ分布を広げずに成長させる為には分散媒のＡｇＸ粒子に対する吸着性を精密に制御する必要がある。ゼラチン水溶液にH_2O_2 を添加し、ゼラチンを酸化した場合、H_2O_2 の添加量と共に、ゼラチンの（メチオニンスルホキシド基数／メチオニン基数）＝C_1 が増加する。C_1 の増加と共にゼラチンのＡｇＸ粒子への吸着力は低下する。該C_1 値の異なる種々のゼラチンを用い、その水溶液中で（１１１）平板粒子を同一条件で成長させた場合、得られる平板粒子はC_1 値の増加と共により薄くなるが、同時によりサイズ分布は広がる。この現象は次のように理解する事ができる。

【００４０】

該酸化により、リジン基、アスパラギン酸基、グルタミン酸基は全く変化を受けていない為、この変化はC_1 値の変化に帰せられる。即ち、メチオニン基の強い吸着がなくなる為に平板粒子のエッジ面の成長律速は、メチオニン基の脱着律速からエッジ面の反応律速へと変る。（１１１）平板粒子の成長活性場所はエッジの凹入角部である為、１つの平板粒子で凹入角部上に成長核が形成される確率は、平板粒子の周囲のエッジ長に比例する。該エッジ長（$2\pi d$）は直径（ｄ）に比例する為、成長核形成確率はｄに比例する。成長核形成過程が成長律速の場合、成長速度は（大粒子＞小粒子）となり、成長と共にサイズ

分布は広がる。

【００４１】

しかし、該酸化ゼラチンにメチオニンを１００（μｍｏｌ　／ｇゼラチン）だけ添加して平板粒子を成長させても該薄平板粒子が形成される。従ってゼラチン中のメチオニン基のみが単独で強い吸着力を保持しているのではない。ゼラチンのアミノ基を無水フタル酸でフタル化し、種々のフタル化率のゼラチンを調製する。次に、該分散媒中で同一の種晶平板粒子を同一条件で成長させた場合、フタル化率の増加と共に、生成する平板粒子は薄くなるが、サイズ分布はあまり広がらない。従って、薄くてサイズ分布の揃った平板粒子を調製する為には、ゼラチンのメチオニン基の含率とアミノ基の含率の最適の組合せを選ぶ事が必要である。この最適値の選択は本発明により初めてなされた。１－フェニル－５－メルカプトテトラゾールはＡｇＸ粒子に強く吸着するが、メルカプト基単独、またはテトラゾール基単独ではそれ程強い吸着を示さない。前記現象はこれと同様に考える事ができる。即ち、ゼラチンのＡｇＸ粒子に対する強い吸着はゼラチン分子中のメチオニン基と－NH_2　基の協奏効果により生じていると考えられる。　また、前記酸化ゼラチンで成長させた場合、六角形の形状の歪んだ平板粒子が形成されるが、図１のa_1　の領域、好ましくはa_2　の領域のゼラチンを用いた場合は、正六角平板粒子が形成される。

【００４２】

分散媒のＡｇＸ粒子に対する吸着力を制御するもう一つの大きな因子は温度である。同じ分散媒であっても、温度を低くする程、吸着基が脱着する頻度が減少し、粒子成長はより脱着律速成長となる。この場合、平板粒子のすべての表面はより等速成長に近づく。従って温度を高くする程、該脱着律速が除去され、エッジの選択成長性が高められ、より高アスペクト比の平板粒子が得られる。同じ平板粒子を種々の分散媒を用いて３０～８０℃の種々の温度で成長させた場合、得られる平板粒子の該アスペクト比変化は、メチオニン含率が高く、かつ、自由アミノ基含率の高いゼラチンの方が、大きくなる。本発明の態様では、該温度変化が小さく、広い温度範囲において高アスペクト比で単分散の平板粒子が得られる。また、ＡｇＸ粒子への適度な吸着力が保たれる為にかぶりの発生が抑えられ、（感度／かぶり）比の高い粒子が得られる。成長温度は３０℃以上が好ましく、４０～９０℃がより好ましい。最も好ましい温度を選んで用いる事ができる。

分散媒のＡｇＸ粒子に対する吸着力を制御するもう１つの大きな因子はｐＨである。メチオニン含率がゼロの酸化処理ゼラチンを用い、種々のｐＨの分散媒溶液を調製する。同じ（１１１）平板種晶をそれぞれの溶液に入れ、成長させた場合、ｐＨの上昇と共に厚い平板粒子の混入比率が増す。ｐＨ８以上、特にｐＨ９以上で顕著になる。この時、メチオニンスルホキシドは変化しない事から、メチオニンだけが厚板粒子の生成原因ではない事を示している。これに対し、本発明の修飾ゼラチンを用いた場合は、該ｐＨ依存性が小さく、ｐＨ９～１０においても厚板粒子は混入しない。即ち、成長ｐＨが６～１１、好ましくは６～１０でより利点が大きくなる。

一方、（１００）平板粒子の場合は、熟成、成長条件をより高ｐＨにする程、薄い平板粒子が得られる。それらの関係と理由は表１にまとめた。ここでＧｅｌ．はゼラチンを指す。

【００４３】

【表１】

表１

	低ｐＨ	高ｐＨ
ゼラチンの荷電、ＡｇＸ粒子表面への吸着性	Gel. $H_3\overset{+}{N}$ ･･･ S ･･･ COOH ⋮ Ag^+ ファンデアワールスカ ・(100) 面のAg^+ への吸着力↓で (100) 面の 成長速度↑ (111) 面の X^- へのｸｰﾛﾝ吸着性↑ Gel. ･･･ Ag^+ の 錯体濃度は↓ ･･･➢ X^- 濃度が低ければ AgX 溶解度↓	Gel. H_2N ･･･ S ･･･ COO^- ＼ ⋮ ／ Ag^+ (100) 面のAg^+ への吸着力↑で (100) 面の 成長速度↓ (111) 面の X^- へのｸｰﾛﾝ吸着性↓ Gel. ･･･ Ag^+ の 錯体濃度は↑ ･･･➢ X^- 濃度が低くても AgX 溶解度は高い
（１１１）平板粒子	ｴｯｼﾞ の(100)面の Ag^+ へのGel.の 吸着力が弱い為、ｴｯｼﾞ 面の成長性↑。主平面の X^- へのGel.の 吸着力↑で、主平面の 成長性↓･･➢高ｱｽﾍﾟｸﾄ比化。(100) 面が 形成され難い ･･➢ (111) 面形成促進→核形成時には双晶面形成確率↑。	ｴｯｼﾞ の(100)面の Ag^+ へのGel.の 吸着力が強い為、ｴｯｼﾞ 面の成長性↓。主平面の X^- へのGel.の 吸着力↓で、主平面の 成長性↑･･➢低ｱｽﾍﾟｸﾄ比化。(100) 面が 形成され易い ･･➢ 核形成時には双晶面形成確率↓。
（１００）平板粒子	主平面の(100) 面のAg^+ へのGel. の吸着力が弱い為、主平面の成長性↑。この為、エッジ面への溶質イオンの供給↓ ･･➢ 低アスペクト比化。	主平面の(100) 面のAg^+ へのGel. の吸着力が強い為、主平面の成長性↓。 エッジ面にはらせん転位欠陥が存在する為、エッジ面の成長は続く ･･➢ 高アスペクト比化。

【００４４】

これらの平板粒子の成長は目的に応じて最も好ましい過飽和度を選んで成長させる事が好ましい。臨界過飽和度を１００、溶質の添加なしの時の過飽和度を０とした場合、５～９０が好ましく、１０～８０がより好ましい。ここで臨界過飽和度とは、$AgNO_3$ 水溶液とX^- 塩水溶液を同時混合添加した場合、それ以上の添加速度で添加すると新核が発生する状態の時の過飽和度を指す。過飽和度を高くすると、得られる平板粒子はより単分散化するが、厚さ方向へも成長し、低アスペクト比化する。過飽和度を低くするとより高アスペクト比化するが、サイズ分布が広くなる。

成長時の該分散媒の濃度は０．１～７重量％が好ましく、０．３～３重量％がより好まし

い。分子量は３０００～２０万、好ましくは６０００～１２万である。溶液のｐＨは該修飾ゼラチンの等電点以上のｐＨが好ましく、（等電点ｐＨ＋０．２）～ｐＨ１１がより好ましく、（等電点ｐＨ＋０．４）～ｐＨ１０が更に好ましい。同一条件で平板粒子を成長させた時、ｐＨは低下する程、ゼラチン濃度は低下する程、該分子量は低下する程、生成する平板粒子は高アスペクト比化する。目的に応じて最も好ましい組合せを選んで用いる事ができる。

【００４５】

（１１１）平板粒子の熟成時、成長時の反応溶液中のX^- の濃度は八面体粒子生成領域が好ましい。ここで八面体粒子生成領域とは、該X^- 濃度条件に保ちながらAg^+ とX^- を同時混合添加し、ＡｇＸ粒子を形成した場合、粒子表面の７０～１００％、好ましくは９０～１００％が｛１１１｝面の粒子が生成する濃度範囲を指す。通常、該X^- 濃度は$10^{-0.5}$～$10^{-2.5}$モル／リットルが好ましく、10^{-1}～10^{-2}モル／リットルがより好ましい。

該特徴は（１１１）平板粒子の他、（１００）平板粒子においても見られる。従って前記（１００）平板粒子に対しても好ましく用いる事ができる。（１００）平板粒子の核形成、熟成、成長時の反応溶液中のX^- 濃度は立方体粒子生成領域が好ましい。ここで立方体粒子生成領域とは、該X^- 濃度条件に保ちながらAg^+ とX^- を同時混合添加し、ＡｇＸ粒子を形成した場合、粒子表面の７０～１００％、好ましくは９０～１００％が｛１００｝面の粒子が生成する濃度範囲を指す。通常、該X^- 、およびAg^+ 濃度は$10^{-1.5}$モル／リットル以下が好ましく、10^{-2}モル／リットル以下がより好ましい。

前記平板粒子のその他の詳細に関しては、前記「従来の技術」の項に記載した文献の記載および特開平３－２８８１４３号、同３－２１２６３９号、同３－１１６１３３号、同２－３０１７４２号、同２－３４号、同６－５９３６０号、特願平６－４７９９１号、同５－２４８２１８号、同５－２６４０５９号、同５－９６２５０号、後述の文献の記載を参考にする事ができる。

【００４６】

Ｃ．修飾ゼラチン

ゼラチン中の$-NH_2$ 基としてはゼラチン分子の末端基のアミノ基、リジン基、ヒドロキシリジン基、ヒスチジン基、アルギニン基のアミノ基の他、アルギニン基がオルニチン基に変換されていれば、そのアミノ基を挙げる事ができる。更にアデニン、グアニン基等の不純物基も挙げる事ができる。$-NH_2$ 基の化学修飾とはゼラチンに反応試薬を添加し、該アミノ基と反応させ、共有結合を形成または脱アミノ化する事である。即ち、一級アミノ基（$-NH_2$ ）を２級アミノ基（－ＮＨ－）、３級アミノ基、または脱アミノ化体に変化させる事を指す。

【００４７】

具体的には例えば酸無水物（マレイン酸無水物、ｏ－フタル酸無水物、コハク酸無水物、ｉｓａｔｏｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ 、安息香酸無水物等）、酸ハロゲン化物（Ｒ－ＣＯＸ、$R-SO_2$ Ｘ、Ｒ－Ｏ－ＣＯＸ、Ｐｈｅｎｙｌ－ＣＯＣｌ等）、アルデヒド基を有する化合物（Ｒ－ＣＨＯ等）、エポキシ基を有する化合物、脱アミノ基剤（HNO_2 、ｄｅａｍｉｎａｓｅ 等）、活性エステル化合物（スルホン酸エステル、ｐ－ニトロフェニルアセテート、イソプロペニルアセテート、メチルｏ－クロロベンゾエート、ｐ－ニトロフェニルベンゾエート等）、イソシアネート化合物 （Ａｒｙｌ ｉｓｏｃｙａｎａｔｅ 等） 、活性ハロゲン化合物、例えば〔Ａｒｙｌ ｈａｌｉｄｅ （ｂｅｎｚｙｌ ｂｒｏｍｉｄｅ, ｂｉｐｈｅｎｙｌ－ｈａｌｏｍｅｔｈａｎｅｓ, ｂｅｎｚｏｙｌ ｈａｌｏｍｅｔｈａｎｅ, ｐｈｅｎｙｌ ｂｅｎｚｏｙｌｈａｌｏ－ｍｅｔｈａｎｅ, １－Ｆｌｕｏｒｏ－２，４－ｄｉｎｉｔｒｏ－ｂｅｎｚｅｎｅ），β－ｋｅｔｏｈａｌｉｄｅ, α－ｈａｌｏａｌｉｐｈａｔｉｃ ａｃｉｄ, β－ｈａｌｏｎｉｔｒｉｌｅ, （ｓ－ｔｒｉａｚｉｎｅ, ｐｙｒｉｍｉｄｉｎｅ, ｐｙｒｉｄａｚｉｎｅ, ｐｙｒａｚｉｎｅ, ｐｙｒｉｄａｚｏｎｅ, ｑｕｉｎｏｘａｌｉｎｅ, ｑｕ

inazoline, phthalazine, benzoxazole, benzothiazole, benzoimidazole）のクロル誘導体〕、カルバモイル化剤（cyanate, nitrourea 等）、アクリル型活性2重結合基を有する化合物（maleimide, acrylamine, acrylamide, acrylonitrile, methylmethaacrylate, vinyl sulphone, vinylsulphonate ester, sulphonamide, styrene and vinylpyridine, allylamine, butadiene, isoprene, chloroprene等）、sultone 類（butane sultone, propane sultone）, Guanidine化剤（o－methylisourea等）、carboxylazide 等を加え、反応させる事により達成する事ができる。

【００４８】

この場合、ゼラチンの－ＯＨ基や－ＣＯＯＨ基とも反応し、共有結合を形成する試薬よりは主としてゼラチンの－NH_2 基と反応する試薬がより好ましい。主としては、６０％以上、好ましくは８０～１００％、より好ましくは９５～１００％を指す。更には該反応生成物が、（エーテル基やケトン基の酸素がカルコゲン原子に置き代った基、例えば－Ｓ－、チオン基）を実質的に含まない態様がより好ましい。ここで実質的に含まないとは該化学修飾された基数の好ましくは１０％以下、より好ましくは０～３％を指す。従って前記の内、酸無水物、sultone 類、活性２重結合基を有する化合物、カルバモイル化剤、活性ハロゲン化合物、イソシアネート化合物、活性エステル化合物、アルデヒドを有する化合物、脱アミノ基剤がより好ましい。該化学修飾により、ゼラチン分子間で架橋が実質的にできない態様がより好ましい。ここで実質的にできないとは、該化学修飾された基の１０％以下が好ましく、０～３％が更に好ましい。

【００４９】

該化学修飾剤およびゼラチンの該化学修飾法のその他の詳細に関しては後述の文献、特開平４－２２６４４９、特開昭５０－３３２９号、米国特許第２５２５７５３号、同２６１４９２８号、同２６１４９２９号、同２７６３６３９号、同２５９４２９３号、同３１３２９４５号、安孫子義弘編，にかわとゼラチン，第ＩＩ章，日本にかわ・ゼラチン工業組合（１９８７年）、Wardら編，The Science and Technology of Gelatin，第７章，Academic Press（１９７７）の記載を参考にする事ができる。

該修飾ゼラチンの－NH_2 基の化学修飾％は次のようにして求める事ができる。該修飾を行なっていないゼラチンと該修飾を行なったゼラチンを準備し、両者の－NH_2 基数をe_1、e_2 として求める。化学修飾％は１００×（e_1 －e_2 ）／e_1 より求める事ができる。該e_1 とe_2 の求め方は、－NH_2 基に基づく赤外吸収強度や、該プロトンのＮＭＲ信号強度、呈色反応および蛍光反応を利用する方法を挙げる事ができ、詳細は分析化学便覧、有機編－２、丸善（１９９１）の記載を参考にする事ができる。その他、ゼラチンの滴定曲線の変化、formol滴定法等の定量法を挙げる事ができ、詳細は The Science and Technology of Gelatin，第１５章，Academic Press（１９７７年）の記載を参考にする事ができる。

【００５０】

その他、グルタルアルデヒドとBritton－Robinson 高ｐＨ緩衝液の混合物を指定濃度のゼラチン溶液に添加し、発色させ、４５０nm近傍の分光吸収強度を測定し、比色定量する事により求める方法〔Photographic Gelatin ＩＩ，ｐ．２９７～３１５，Academic Press（１９７６）の記載を参考にする事ができる〕を挙げる事ができる。

該ゼラチンのメチオニン含率は、ゼラチンをアルカリ加水分解法で完全にアミノ酸に分解し、アミノ酸分析計で分析し、グリシン量に対するメチオニン量を求める事により求める

事ができる。詳細は特願平６－１０２４８５の記載を参考にする事ができる。該ゼラチンのメチオニン含率は、ゼラチン水溶液に酸化剤を添加し、メチオニンの－Ｓ－基をスルフォキシド、スルフォネート、スルフォンの１つ以上に酸化する事により調節する事ができる。好ましくはスルフォキシドに酸化する。即ち、本発明ではメチオニンの該酸化体はメチオニンと見なされない。該酸化のレベルは主として添加する酸化剤の種類とその添加量により調節する事ができる。該水溶液の温度は１０～７０℃が好ましく、２５～５０℃がより好ましい。ｐＨは２～９が好ましく、３～７がより好ましい。通常、温度、ｐＨを一定に調節したゼラチン水溶液中に酸化剤を添加し、均一混合化する。次に、容器にフタをし、恒温、静置し、好ましくは１５分間～３日間、より好ましくは１～２４時間、経時する。酸化剤に関しては特願平６－１０２４８５の記載を参考にする事ができる。通常はH_2O_2を好ましく用いる事ができる。

【００５１】

該酸化により、ゼラチンの吸光係数（２００～５００ｎｍ波長域）が低下する。従って、種々の酸化レベルの試薬を作り、該吸光係数とメチオニン含率の関係を求めておけば、それ以後は、吸光係数の測定により、該ゼラチンのメチオニン含率を簡便に求める事ができる。標準的なゼラチンのアミノ酸組成は、Ｔｈｅ Ｔｈｅｏｒｙ ｏｆ Ｔｈｅ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ Ｐｒｏｃｅｓｓ，第２章，Ｍａｃｍｉｌａｎ（１９７７年）に記されており、メチオニンは１分子中に８分子含まれている。ゼラチンの分子量を９６，０００とすると、メチオニン含率は８３μｍｏｌ／ｇであり、従来のゼラチンのメチオニン含率は約８０μｍｏｌ／ｇ近傍と見なす事ができる。図１のa_1、a_2領域においてメチオニン含率は６０μｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、５０μｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、４０μｍｏｌ／ｇ以下が更に好ましく、３６μｍｏｌ／ｇ以下が最も好ましい。図１のa_3領域においてはメチオニン含率は４０μｍｏｌ／ｇ以下が好ましい。

【００５２】

Ｄ．ＰＡＯ重合体

ポリアルキレンオキサイド重合物（以後、「ＰＡＯ重合体」と記す）を核形成前～成長終了の５分前、好ましくは１０分前までの間に、より好ましくは核形成後～成長開始直前までの間に添加する事が好ましい。前記平板粒子形成、更にはBr^-含率が５０～１００モル％の（１１１）平板粒子形成に対して、より好ましく添加する事ができる。該ＰＡＯ重合体の詳細に関しては欧州特許０５１４７４２Ａ１、特願平５－１１８４１８、同５－１９１８１４、同５－２６３１２８に記載の化合物が好ましく、特に特願平５－１９１８１４、同５－２６３１２８記載の態様を好ましく用いる事ができる。下記第１～第６態様のＰＡＯ重合体の分子量は５００～10^6が好ましく、10^3～10^5がより好ましい。下記第１、第２態様のＰＡＯ重合体の該添加量は０．００１～２０ｇ／リットルが好ましく、０．００３～１０ｇ／リットルがより好ましい。下記第３～第６態様の各重合体の該添加量は０．０１～２０ｇ／リットルが好ましく、０．０３～１０ｇ／リットルがより好ましい。下記第３～第６態様の各重合体の該添加量は０．０１～２０ｇ／リットルが好ましく、０．０３～１０ｇ／リットルがより好ましい。粒子成長時のｐＨは５～１１が好ましく、５～９．５がより好ましい。

【００５３】

ＡｇＸ粒子への有機エーテル化合物の吸着力の強さの順は、一般的傾向として－Ｏ－＜－Ｓ－＜－Ｓｅ－＜－Ｔｅ－、である。酸素エーテル基のＡｇＸ粒子への吸着力は、チオエーテル基のそれに比べて弱い為、ＡｇＸ粒子の成長を強く抑制する事がない。また、そのＡｇＸ粒子への吸着はファンデアワールスカに基づく為にＡｇＸ粒子の｛１１１｝面よりも｛１００｝面の方により選択的に吸着する。それは｛１１１｝面に比べて｛１００｝面の方がAg^+とX^-を有する為に誘起双極子モーメントが大きい為である。（１１１）平板粒子で｛１００｝面が現れ易いのはエッジ面であるからＰＡＯは主平面よりもエッジ面に適度の吸着力で吸着する。そしてエッジ面の成長律速をＰＡＯの脱着律速に変える。単位面積あたりのＰＡＯの吸着分子数が等しければ、大粒子も小粒子も、各単位面積の

成長速度は同じである。従って、大粒子も小粒子も、エッジ面が等速で成長し、成長と共に直径分布の変動係数は小さくなる。

【００５４】

ＰＡＯ重合体の該吸着の晶癖依存性は、次の方法で求める事ができる。等表面積の単分散立方体粒子乳剤と八面体粒子乳剤を準備し、各々にＰＡＯ化合物を添加し、吸着平衡に達せしめた後、遠心分離し、上澄み液の分析をする。例えば該ＰＡＯの曇点以上の温度の場合はその分光透過強度の比較により求める事ができる。その他、クロマトグラフィー法でＰＡＯ成分を分離し分析する方法（例えばゲル濾過クロマトグラフィー法）を挙げる事ができる。その他、誘電損失法で該立方体と八面体粒子のイオン電導度を測定し、該吸着によるイオン伝導度変化量を求める事によっても比較する事ができる。

【００５５】

従来のゼラチンのＡｇＸ粒子への吸着は通常、｛１１１｝面よりも｛１００｝面に強く起こる。それは主として粒子表面のAg^{+}との相互作用に基づいて吸着する為である。この場合、ＰＡＯ重合体の｛１００｝面への吸着は疎外される。しかし、該修飾ゼラチンの場合、ＡｇＸ粒子への吸着が弱い為、ＰＡＯ重合体の｛１００｝面への選択的吸着が可能となり、前記態様の好ましい成長特性が得られる。ＰＡＯ重合体は該吸着でＡｇＢｒ粒子のイオン伝導度を増加させる事から、｛１００｝面のBr^{-}との相互作用が大きいと考えられる。

また、該ＰＡＯ重合体とX^{-}との水溶液中の相互作用は次の方法で求める事ができる。該ＰＡＯを含む水溶液中と、含まない水溶液中にそれぞれX^{-}選択電極を入れ、X^{-}塩の添加量と該電極電位（対標準電極）との関係を求め、比較すればよい。ＰＡＯ重合体に取り込まれたX^{-}量分だけ該電位変化は小さくなる。

【００５６】

該ＰＡＯ重合体の第１態様はＨＰＡＯであり、前記一般式（１）－ａ）または（１）－ｂ）で表される。ＨＰＥＯＵの分子量は分子全体の分子量の９６．１～１００％、好ましくは９７～１００％を占める態様（ＨＰ１）と４～９６％を占める態様（ＨＰ２）を挙げる事ができる。

（１）式において、R^{0}はＨ、または少なくとも１つの極性基を有する炭素数１～１０の炭化水素（例えば$-CH_2OH$、$-C_2H_5OH$、$-CH_2-O-CH_3$）で、好ましくはＨである。Ｒは炭素数３以上、１０以下のアルキレン基を表し、具体例として$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_5-$、$-CH_2CH(C_6H_5)-$を挙げる事ができ、$-CH(CH_3)CH_2-$、$-CH_2CH(CH_3)-$が特に好ましい。

ｎ、ｍは繰返し単位の平均数を表し、前記分子量規定を満たす４以上好ましくは６～１０，０００、より好ましくは１０～２０００の値である。

【００５７】

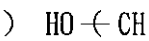
但し、重合時の環状エーテルの開環位置の選択性が十分ではないので、前記（１）－ｄ）式で例えば$-[CH_2CH(CH_3)O]-$と$-[CH(CH_3)CH_2O]-$が混入する事がある。

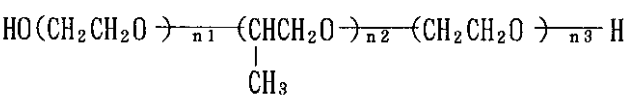
該ＰＡＯ重合体の第２態様はＰＥＯＤであり、一般式で表すと、前記（２）式の（ａ）～（ｆ）で表される。ここでＬＰＵはＨＯ－ＨＰＥＯＵ－基およびＨＯ－ＬＰＡＯＵ－基以外の親油性基を指し、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アリサイクリック基を指し、２価のイオウ、セレン、テルルを含まない化合物がより好ましい。ＬＰＵ'はＨ、炭素数１～２０のアルキル基を指し、後述のR^{2}と同じである。

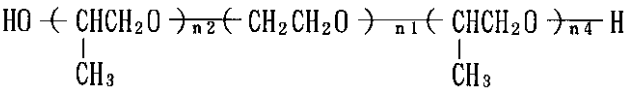
該ＨＰＡＯの具体的化合物例を（１０）式のａ）～ｃ）に、該ＰＥＯＤの具体的化合物例を（１１）式のａ）～ｇ）に示した。

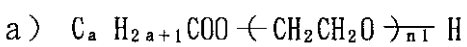
ここで置換基としては$C_dH_{2d+1}^{-}$、$C_dH_{2d+1}CO^{-}$を挙げる事ができる。ｄは１～１２の整数を表す。

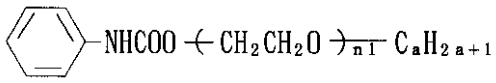
【００５８】
【化７】

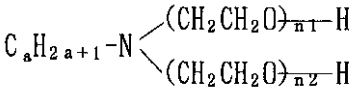
(10) a) 

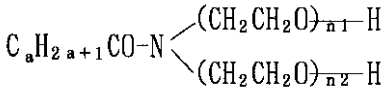
b) 

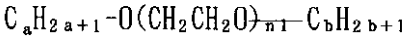
c) 

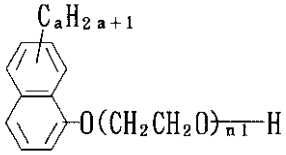
(11) (a) 

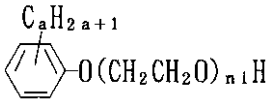
(b) 

(c) 

(d) 

(e) 

(f) 

(g) 

【００５９】
式中、ａ、ｂは１～２５の整数を指し、n_1 ～n_3 はＨＰＡＯおよびＰＥＯＤの前記分子量規定を満足する１～１０，０００の値である。第１、第２態様の重合体のその他の詳細に関しては、特願平５－１１８４１８号の記載を参考にする事ができる。
該ＰＡＯ重合体の第３態様は、前記一般式（３）〔後述の（７）－ａ）式と同じである。〕で表されるモノマーの繰返し単位を有する重合体の少なくとも１種を含有させる態様である。該重合体は後述の他のモノマーとの共重合体でもよい。その場合、重合体中で（３）式のモノマーが占める割合は１～１００重量％、好ましくは１０～９０重量％である。
該第４態様は重合体が一般式（３）で表されるモノマーと一般式（４）〔後述の（７）－ｃ）式と同じである〕で表されるモノマーの少なくとも２種の１：１００～１００：１、好ましくは５～１００～１００：５モル比の共重合体である態様である。
【００６０】
該（３）式と（４）式において、R^1 、R^4 は同じでも異なっていてもよく、Ｈ、炭素数１～４の低級アルキル基（メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル）を表し、Ｈ、メチル基が特に好ましい。R^2 、R^5 は同じでも異なっていてもよく、炭素数１～２０の１価の置換基を表し、Ｈ、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、アシル基が好ましく、特にＨ、メチル基、エチル基、フェニル基、アセチル基が好ましい。ｎ、ｍは繰返し単位の平均数を表し、ｎは４～６００、好ましくは４～２００、ｍは４～６００、好ましくは４～２００である。Ｌ、Ｌ′は２価の連結基を表し、具体例として－ＣＯＯ－ 、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯＮＨ－（CH_2）$_C$ －ＣＯＯ－ 、－Ｐｈ－CH_2Ｏ－（Ｐｈ： フェニレン基） 、－ＣＯＯCH_2 CH_2Ｏ－、－ＣＯＮ（CH_3）－、を挙げる事ができる。Ｃは１～２０の整数を指す。
【００６１】

一般式（３）で表されるモノマーの具体例は次の通り。

(3)-a)-1) $CH_2=C(CH_3)-COO-[CH_2CH(CH_3)O]_n-H$ n＝６

(3)-a)-2) 〃 n＝９

(3)-a)-3) 〃 n＝１２

(3)-a)-4) 〃 n＝２０

(3)-a)-5) 〃 n＝４０

(3)-a)-6) $H_2C=C(CH_3)-COO-(CH_2CH(CH_3)O)_9-CH_3$

(3)-a)-7) $H_2C=C(CH_3)-COO-(CH_2CH(CH_3)O)_9-Ph-CH_3$

(3)-a)-8) $H_2C=C(CH_3)-COO-(CH_2CH(CH_3)O)_9-(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_9-H$

(3)-a)-9) $H_2C=CH-CONH-(CH_2CH(CH_3)O)_9-H$

(3)-a)-10) $H_2C=CH-CONH-(CH_2)_6-COO-(CH_2CH(CH_3)O)_9-H$

(3)-a)-11) $H_2C=CH-Ph-CH_2O-(CH_2CH(CH_3)O)_9-CH_3$

【００６２】

一般式（４）で表されるモノマーの具体例は次の通り。

(4)-a)-1) $CH_2=C(CH_3)-COO-[(CH_2CH_2O)]_n-CH_3$ n＝４

(4)-a)-2) 〃 n＝９

(4)-a)-3) 〃 n＝１５

(4)-a)-4) 〃 n＝２３

(4)-a)-5) 〃 n＝５０

【００６３】

該共重合体中で　（３）式で表されるモノマーの占める割合は１～９０重量％、好ましくは５～８５重量％、より好ましくは１５～７０重量％である。

該共重合体中で　（４）式のモノマーの占める割合は１～９０重量％、好ましくは３～７０重量％、より好ましくは１０～５０重量％である。

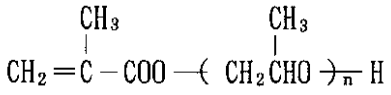
（３）式のモノマーおよび／または　（４）式のモノマーと他のモノマーを共重合して用いる事もできる。該他のモノマーの具体例はアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、ビニルケトン類、アリル化合物、オレフィン類、ビニルエーテル類、Ｎ－ビニルアミド類、ビニル異節環化合物、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、フマル酸エステル類、クロトン酸エステル類である。該他のモノマーの共重合量は０～９９重量％、好ましくは０～９０重量％、より好ましくは５～６０重量％である。

【００６４】

（３）式のモノマーと　（４）式のモノマーとその他のモノマーの共重合体の具体例を（１２）－１）～（１２）－５）式に示した。カッコ内は重合体中における各モノマーの重量百分率を表す。

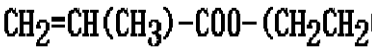
(12)-1)	(3)-a)-3)/(4)-a)-4)/アクリルアミド共重合体	(5/5/90)
(12)-2)	〃	(10/10/80)
(12)-3)	〃	(25/25/50)
(12)-4)	〃	(35/35/30)
(12)-5)	(3)-a)-3)/(4)-a)-4) 共重合体	(50/50)

【００６５】
第３、第４態様のＰＡＯ重合体のその他の詳細に関しては後述の第６態様の記載、特願平５－１９１８１４号の記載を参考にする事ができる。
該ＰＡＯ重合体の第５態様は、該分散媒溶液が前記一般式（５）で表される繰返し単位を１重量％以上含有する重合体の少なくとも１種と、前記一般式（６）で表される繰返し単位を１重量％以上含有する重合体をそれぞれ前記濃度で含有する態様である。
該式中、Ｒは炭素数３以上、１０以下のアルキレン基を表し、具体例として－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－　、－（ＣＨ$_2$）$_4$－、－（ＣＨ$_2$）$_5$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）－　を挙げる事ができ、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）－が特に好ましい。
ｎ、ｍは繰返し単位の平均数を表し、前記分子量規定を満たす４以上好ましくは６～１０，０００、より好ましくは１０～２０００の値である。
【００６６】
該ＰＡＯ重合体の第６態様は、第５態様に対し、次の限定が加わった態様である。　（５）式で表される重合体が、（７　－ａ）式で表されるモノマーのビニル重合体、および（７　－ｂ）式で表されるポリウレタンを含む重合体から選ばれる少なくとも１種の重合体であり、　（６）式で表される重合体が（７　－ｃ）式で表されるモノマーのビニル重合体、（７　－ｄ）式で表されるポリウレタンを含む重合体、および置換または未置換のポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも１種の重合体である態様。
該式中、ｎ、ｍは４以上、好ましくは４～６００、より好ましくは４～８０の値をとりうる。Ｒ、Ｒ^1　、Ｒ^2　、Ｒ^4　、Ｒ^5　、Ｌ、Ｌ′は前記と同じである。Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}は２価の連結基を表し、炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数６～２０のフェニレン基、または炭素数７～２０のアラルキレン基を表す。ｘ、ｙ、ｚ、ｘ′、ｙ′、ｚ′は各成分の重量百分率を表し、ｘ、ｘ′は１～７０、好ましくは５～４０、ｙ、ｙ′は１～７０、好ましくは３～５０、ｚ、ｚ′は２０～７０、好ましくは３０～６０を表す。ここでｘ＋ｙ＋ｚ＝１００、ｘ′＋ｙ′＋ｚ′＝１００である。
－（Ｒ－Ｏ）－で表される繰り返し単位は、重合体中で１種のみが用いられてもよいし、２種以上であってもよい。また－（Ｒ－Ｏ）－あるいは　－（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ）－の繰返し単位の平均数（分子量）の異なる２種以上がそれぞれ用いられていてもよい。
【００６７】
（５）式で表される重合体としては　（５）式の繰返し単位が含まれていれば好ましく用いる事ができるが、一般式（７　－ａ）で表されるモノマーのビニル重合体または、一般式（７　－ｂ）で表されるポリウレタンを含む重合体をより好ましく用いる事ができ、前者の該ビニル重合体を更に好ましく用いる事ができる。
（７　－ａ）式で表されるモノマーの具体例を（７）－ａ）－１）　～（７）－ａ）－５）　式〔（３　－ａ）－１）　～（３）－ａ）－５）　式と同じである〕に示した。
【００６８】
【化８】



(7)-a)-1) n＝6
(7)-a)-2) n＝9
(7)-a)-3) n＝１２
(7)-a)-4) n＝２０
(7)-a)-5) n＝４０

【００６９】
該ビニル重合体において、（７）　－ａ）で表されるモノマー単位の占める割合は１～１００重量％、好ましくは、１０～９０重量％、より好ましくは３０～７０重量％である。（７）　－ａ）式のモノマーの該ビニル重合体の具体例を（８）－ａ）－１）　～（８）－ａ）－３）　式に、（７）　－ｂ）式の該ポリウレタンの具体例を（８）－ｂ）－１）　～（８）－ｂ）－２）　式に示した。カッコ内は重量百分率比を表す。
（８）－ａ）－１）　：（７）－ａ）－３）／アクリルアミド共重合体　（２５／７５）
（８）－ａ）－２）　：（７）－ａ）－３）／アクリル酸／アクリルアミド共重合体　（５０／３０／２０）
（８）－ａ）－３）　：（７）－ａ）－３）／アクリル酸共重合体　（７０／３０）
（８）－ｂ）－１）　：イソホロンジイソシアネート／２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸ソーダ／ポリプロピレンオキシド（分子量４００）／ポリプロピレンオキシド（分子量１０００）　（４３．１／２１．５／１５．７／１９．７）。
（８）－ｂ）－２）　：トルエンジイソシアネート／２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸ソーダ／ポリプロピレンオキシド（分子量１０００）
（２９．３／２０．１／５０．６）　。
該ポリウレタンは基本的にジオール化合物とジイソシアネート化合物の付加により合成される。
【００７０】
（６）　式で表される重合体としては（６）　式の繰返し単位が含まれていれば好ましく用いる事ができるが、一般式（７）　－ｃ）で表されるモノマーの単独重合体、もしくは共重合体、あるいはポリエチレングリコール、置換ポリエチレングリコール、（７）　－ｄ）式で表されるポリウレタンを好ましく用いる事ができ、（７）－ｃ）式のモノマーの該単独重合体をより好ましく用いる事ができる。
【００７１】
（７）　－ｃ）式のモノマーは他のエチレン性不飽和モノマーと共重合してもよい。その場合、該共重合体において、（７）　－ｃ）式のモノマーが占める割合は１～１００重量％、好ましくは１０～８０重量％、より好ましくは３０～７０重量％である。（７）　－ｃ）式で表されるモノマーの具体例は次の通り〔（４）－ａ）－１）　～（４）－ａ）－５）　と同じである。〕。



(7)-c)-1) n＝4
(7)-c)-2) n＝9
(7)-c)-3) n＝１５
(7)-c)-4) n＝２３
(7)-c)-5) n＝５０

（６）　式で表される繰り返し単位を有する重合体としてはその他、ポリエチレングリコール、炭素数１～３０の置換基を有する置換ポリエチレングリコール、ポリウレタンを挙げる事ができる。（７）　－ｄ）式で表されるポリウレタン重合体中でポリエチレンオキシドが占める割合は１～７０重量％、好ましくは５～４０重量％である。

【００７２】
次に（７）　－ｃ）式で表されるモノマーの重合体の具体例を（８）　－ｃ）式に、（７）　－ｄ）式の重合体例を（８）　－ｄ）式に示す。
（８）－ｃ）－１）　　（７）－（ｃ）－３）／アクリルアミド共重合体　（１０／９０）
（８）－ｃ）－２）　　〃　　（２５／７５）
（８）－ｃ）－３）　　〃　　（５０／５０）
（８）－ｃ）－４）　　（７）－（ｃ）－３）単独共重合体
（８）－ｄ）－１）　トルエンジイソシアネート／２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸ソーダ／ポリエチレングリコール（分子量１０００）
（２９．３／２０．１／５０．６）
（８）－ｄ）－２）　４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート／２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸ソーダ／ポリエチレングリコール（分子量４００）
（４５．３／１１．３／４３．４）

【００７３】
第５、第６態様のその他の詳細に関しては特願平５－２６３１２８号の記載を参考にする事ができる。
本発明では第１態様のＨＰ１、第２～第６態様を好ましく用いる事ができ、第２～第６態様をより好ましく用いる事ができ、第３～６態様を更に好ましく用いる事ができる。更には第５、第６態様がもっとも好ましい。
前記ＰＡＯ重合体のその他の詳細に関しては　Ｄａｖｉｄｓｏｈｎら、Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｄｅｔｅｒｇｅｎｔｓ，　Ｊｏｈｎ　Ｗｉｌｅｙ　＆　Ｓｏｎｓ，　Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ　（１９８７）、三沢忠則編，　水溶性高分子，化学工業社（１９９０）、堀口博著，新界面活性剤，三共出版（１９７５）、藤本武彦著，新界面活性剤入門，三洋化成工業（１９７６）、日本化学会編，化学便覧，第４－６節，丸善（１９８４）、吉田時行ら著，界面活性剤ハンドブック，工学図書、および後述の文献の記載を参考にする事ができる。
ＡｇＸ粒子のハロゲン組成や成長条件（温度、ｐＨ、ｐＡｇ等）により、（５）　式で表される重合体と（６）　式で表される重合体の最適添加量比が変化する。しかし、第５、第６態様の場合、両重合物を準備しておけば、その添加量比を変える事により、最適条件を選ぶ事ができる。しかし、第４態様の場合、（３）　式のモノマーと（４）　式のモノマーの重合比を種々変化させた重合物を準備しなければならず、きめ細かく対応する事が困難である。また、少量多品種化し、コストアップになる。従って、この点では第４態様より、第５、第６態様の方がより好ましい。

【００７４】
Ｄ．Ag^{+}　とX^{-}　の供給方法
成長過程でのAg^{+}　とX^{-}　の供給方法は、１）可溶性銀塩を溶解させた銀塩溶液と可溶性ハロゲン塩を溶解させたハロゲン塩溶液（以後「X^{-}　塩液」と記す）を供給するイオン溶液添加法、２）予めＡｇＸ微粒子乳剤を形成し、該微粒子乳剤を供給する方法、３）スプラッシュ添加方法、４）前記両者の併用方法、をあげることができる。可溶性銀塩、可溶性ハロゲン塩としては室温の水に対する溶解度が１重量％以上、好ましくは１０重量％以上の塩をあげることができ、日本化学会編，化学便覧，第８章，丸善（１９９３年）の記載を参考にすることができる。通常は$AgNO_3$　と、Cl^{-}　、Br^{-}　、I^{-}　のアルカリ金属塩、アンモニウム塩を好ましく用いることができる。ＡｇＸ微粒子としては粒子の直径（粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径）が０．１５μｍ以下が好ましく、０．０１～０．１μｍがより好ましく、０．０２～０．０６μｍが更に好ましい。ハロゲン組成はＡｇＣｌ、ＡｇＢｒ、ＡｇＩおよびその２種以上の混晶をあげることができる。

【００７５】
該サイズ分布は変動係数で０～０．４が好ましく、０～０．２がより好ましく、０～０．１が更に好ましい。

該微粒子は２重以上の双晶面を実質的に有しないことが好ましく、１重双晶粒子をも実質的に有しないことがより好ましい。更にはらせん転位欠陥をも実質的に有しないことが好ましい。ここで実質的に有しないとは個数で３％以下が好ましく、１％以下がより好ましく、０～０．１％が更に好ましい。
該微粒子は連続的に添加する事もできるし、断続的に添加する事もできる。また、供給する該微粒子のハロゲン組成は供給時間に対して連続的に変化させる事もできるし、断続的に変化させることもできる。該微粒子乳剤のｐＨは１～１２、ｐＸは０．５～６の最も好ましい組合せを選ぶことができる。
【００７６】
該微粒子を形成する場合、ＡｇＸ粒子に強く吸着する分散媒の方が、前記規定の微粒子の形成を可能にする。一方、該微粒子を供給して平板粒子を成長させる場合、分散媒とＡｇＸ粒子の結合は弱い方がよい。それは該微粒子の溶解を促進し、平板粒子の成長を促進する為である。従って、該ＡｇＸ微粒子を分散媒溶液中で形成した後、該処理をし、同一条件下における該分散媒の単位重量あたりのAg^{+}　との錯体形成能を１０％以上、好ましくは３０～９９％以上、より好ましくは６０～９５％、更に好ましくは８０～９５％だけ低下させることが好ましい。ここで該処理とはH_2　O_2　等の酸化剤を添加し、分散媒を酸化する事および／または該修飾剤を添加し、該アミノ基を該化学修飾する事を指す。該処理の詳細、および、該微粒子添加法のその他の詳細に関しては特願平６－１０２４８５の記載を参考にする事ができる。
【００７７】
核形成、熟成、成長時の該Ag^{+}　とX^{-}　の供給装置および該粒子形成装置としては従来公知のあらゆる装置を用いることができる。添加孔が分散媒溶液中に設置され、（添加孔数／１添加液）が２個以上、好ましくは４～$10^{1\ 5}$個の多孔添加系、該添加孔がゴム弾性体膜でで き、添加時には孔が開となり、添加停止時には孔が閉となる態様を好ましく用いる事ができる。前記微粒子添加法および従来の装置の詳細に関しては後述の文献、および特開平３－２１３３９、同１－１８３４１７、同４－３４５４４、同４－１９３３３６、同４－３３０４２７、同３－１５５５３９、同３－２００９５２、同３－２４６５３４、同４－２８３７４１、同４－１８４３２６～１８４３３０、同５－１１３７７、同５－４５７５７、同５－６１１３４、同５－３３７３５０、同６－１１７７９、米国特許第５２５４４５４、特願平４－２４０２８３、同４－３０２６０５、同５－２５３１４の記載を参考にする事ができる。
【００７８】
Ｅ．ＡｇＸ乳剤の製造工程
ＡｇＸ乳剤の製造工程は従来は通常、ＡｇＸ粒子形成→乳剤水洗→化学増感、分光増感、で行なわれている。本発明では、この製造工程以外に、目的に応じて、化学増感後、および／または分光増感後に乳剤の脱塩工程を入れることができる。この場合、化学増感時のＡｇＸ乳剤条件、分光増感時のＡｇＸ乳剤条件を、塗布時のＡｇＸ乳剤条件とは異なる条件に選ぶことができ、それぞれの工程に最も適した条件を選ぶことができるという利点がある。化学増感と分光増感は同時に行なうこともでき、いずれか一方を先に行なうこともできる。
該乳剤を調製した後、従来法に従って乳剤を水洗し、脱塩する事ができる。該脱塩法としては、１）ヌーデル水洗法、２）凝集剤を加え、乳剤のｐＨを凝集ｐＨに調節して乳剤を凝集させ、沈降させ、上澄み液を除去する方法、－NH_2　基および／またはカルボキシル基、好ましくは－NH_2　基を化学修飾したゼラチンを含む場合は、凝集剤なし、またはより少ない添加量で凝集、沈降させる事ができる。３）限外濾過膜を用いてＡｇＸ乳剤中の水溶液を除去する方法、４）遠心沈降法によりＡｇＸ粒子を沈降させ、上澄み液を除去する方法、５）遠心濾過法、６）電気透析法、を挙げる事ができる。それらの詳細に関しては後述の文献、特公昭６２－２７００８号、特開昭６２－１１３１３７号、特開平３－２００９５２号、三沢編，増補・遠心分離，化学工業社（１９８５年）の記載を参考にする事ができる。

本発明の乳剤の場合、該遠心濾過法を用い、分散媒の１０～９９．９％を除去し、新しい分散媒を添加し、分散媒を置換する方法も好ましく用いる事ができる。

【００７９】

Ｆ．化学増感

本発明のＡｇＸ乳剤粒子は好ましくはＳｘ増感され、分光増感色素を吸着しているが、ここでＳｘとはイオウ、セレン、テルルを指す。Ｓｘ増感剤としては従来公知のＳｘ増感剤を用いることができ、具体例としてはチオ尿素類、ローダニン類、オキサゾリジン類、ポリスルフィド類、セレノ尿素類、ホスフィンセレニド類、セレノアミド類、チオ硫酸塩をあげることができ、詳細は後述の文献の記載を参考にすることができる。

本発明のＡｇＸ乳剤のＡｇＸ粒子は更に金増感されていることが好ましい。金増感剤としては従来公知の金増感剤を用いることができ、例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムまたはナトリウムオーリチオシアネート（塩化金酸：SCN^- ＝１：１～１：１００モル比）、臭化金酸、ヨウ化金酸、硫化金、金セレナイド等をあげることができ、詳細は後述の文献の記載を参考にすることができる。

なお、（金増感剤の添加モル数／Ｓｘ増感剤の添加モル数）の比は４～０．２が好ましく、２～０．３がより好ましく、１．５～０．４が更に好ましい。ＡｇＸ乳剤への添加量はそれぞれ、10^{-2}～10^{-7}、好ましくは10^{-3}～10^{-7}モル／モルＡｇＸの中から最適量を選ぶ事が好ましい。

【００８０】

Ｇ．その他

核形成、熟成時の分散媒、また成長時に併存させる分散媒としては従来公知の水溶性分散媒の中から１種以上を選んで用いる事ができ、ゼラチンを好ましく用いる事ができる。従来公知の水溶性分散媒に関しては後述の文献およびＲｅｓｅａｒｃｈ Ｄｉｓｃｌｏｓｕｒｅ，３０７巻，アイテム３０７１０５，１１月，１９８９年、特願平６－１０２４８５、特公昭５２－１６３６５、三沢忠則編，水溶性高分子，化学工業社（１９８７年），高分子学会編，高分子新素材，Ｏｎｅ Ｐｏｉｎｔ ２４，共立出版（１９９０）、長友信治編，水溶性高分子の応用と市場，シーエムシー社（１９８４）、Ｗａｒｄら著，Ｔｈｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ｏｆ Ｇｅｌａｔｉｎ，Ａｃａｄｅｍｉｃ Ｐｒｅｓｓ，Ｌｏｎｄｏｎ（１９６４）、の記載を参考にする事ができる。分散媒の濃度は０．０１～１０重量％、好ましくは０．０５～３重量％の内の好ましい濃度を選んで用いる事ができる。

【００８１】

このようにして調製した本発明の平板粒子乳剤は、該成長終了直後の状態は、次の如く表現される。少なくとも分散媒とＡｇＸ粒子を有するＡｇＸ乳剤において、該ＡｇＸ粒子の全投影面積の７５～１００％、好ましくは９０～１００％、より好ましくは９７～１００％が、厚さが０．０２～０．３μｍ、好ましくは０．０３～０．１５μｍ、より好ましくは０．０３～０．１μｍ、アスペクト比（直径／厚さ）が２～５０、好ましくは３～３０の平板粒子であり、直径分布の変動係数が０～０．３、好ましくは０～０．２、より好ましくは０～０．１であり、該分散媒の３０～１００重量％、好ましくは６０～１００重量％、より好ましくは９０～１００重量％が（化学修飾された－NH_2 基数の％と、メチオニン含率の関係が図１のa_1 の領域、好ましくはa_2 の領域、より好ましくはa_3 の領域にあるゼラチン）である。メチオニン含率に関しては前記Ｃ項の記載を参考にする事ができる。更には該平板粒子の厚さの分布の変動係数は０～０．３が好ましく、０～０．２がより好ましく、０～０．１が更に好ましい。

【００８２】

このようにしてＡｇＸ粒子が形成された後、該ＡｇＸ粒子は通常、水洗、化学増感される。更には分光増感剤、かぶり防止剤等の写真的に有効な添加剤が添加され、支持体上に塗布される。化学増感剤、分光増感用色素およびかぶり防止剤の添加の順序は、それぞれの目的に応じて最適の順序を選ぶことができる。該色素を添加する場合、粒子間で吸着被覆率のバラツキを少なくして均一に吸着させることが好ましい。この場合、添加した色素の

吸着速度を適度に遅くした方がよい。即ち、添加した色素がより均一に混合化された後に吸着が進行した方が、該均一性が高まる。色素がＡｇＸ粒子に吸着する時に要する活性化エネルギーは、吸着した分散媒分子との交換吸着エネルギーである。それは主として分散媒分子の脱着の活性化エネルギーである。

【００８３】

従って、該色素吸着速度を遅くするには、該脱着の活性化エネルギーのより大きい分散媒を用い、より低温で該色素を含む溶液をＡｇＸ乳剤に添加すればよい。この場合、前記粒子形成後から、該色素添加までの間に、新たに分散媒を添加することができるし、分散媒の一部もしくは全部を除去した後に新たに分散媒を加えることができる。このようにして、分散媒の種類、温度、ｐＨ、ｐＡｇを調節する事によって分散媒の吸着強度を最適に調製した後、ＡｇＸ乳剤中に設置した中空管型ゴム弾性体多孔膜を通して、激しく攪拌しながら該色素溶液を瞬時に添加する。この場合、混合装置としては（気／液）界面を実質的になくした混合装置を用いる事が好ましい。激しく混合しても、発泡量が抑えられる。具体的には▲１▼添加液の添加量と共に元の容積の１．０５倍以上、好ましくは１．１～６倍に膨張可能な反応容器を用い、反応容器内の（気相部の体積／反応容器内の総容積）を好ましくは０～０．３、より好ましくは０～０．１５、更に好ましくは０とする態様、▲２▼混合溶液表面に該表面の総面積の好ましくは１０％以上、より好ましくは２５～９９％、更に好ましくは５０～９８％を覆う浮きブタを設置する態様、であり、その他の詳細は特願平４－３０２６０５号明細書の記載を参考にすることができる。

【００８４】

本発明のＡｇＸ乳剤の分光増感後の好ましい態様は次の通りである。

１）少なくとも分光増感色素を吸着したＡｇＸ粒子と分散媒を有するＡｇＸ乳剤において、該ＡｇＸ粒子の投影面積の７５～１００％、好ましくは９０～１００％、より好ましくは９７～１００％がアスペクト比が２～５０、好ましくは４～３０、厚さが０．０２～０．３μｍ、好ましくは０．０３～０．１５μｍ、より好ましくは０．０３～０．１μｍの平板粒子であり、その直径分布の変動係数が０～０．３、好ましくは０～０．２、より好ましくは０～０．１であり、該色素の吸着被覆率の変動係数が０～０．３、好ましくは０～０．２、より好ましくは０～０．１である。

本発明のＡｇＸ乳剤は少なくとも金で増感されている事が好ましい。この場合の好ましい態様は次の通り。２）10^{-7}モル／モルＡｇＸ以上の金増感剤で増感されたＡｇＸ粒子と、分散媒を有するＡｇＸ乳剤において、該ＡｇＸ粒子の投影面積の７５～１００％、好ましくは９０～１００％、より好ましくは９７～１００％が前記規定に従う平板粒子であり、該平板粒子の金の含有率が該平板粒子の表面積に比例しており、該比例定数の粒子間バラツキの変動係数が０～０．３、好ましくは０～０．２、より好ましくは０～０．１である。

【００８５】

本発明のＡｇＸ乳剤は少なくともセレンで増感されている事が好ましい。この場合の好ましい態様は次の通り。３）10^{-7}モル／モルＡｇＸ以上のセレン増感剤で増感されたＡｇＸ粒子と、分散媒を有するＡｇＸ乳剤において、該ＡｇＸ粒子の投影面積の７５～１００％、好ましくは９０～１００％、より好ましくは９７～１００％が前記規定に従う平板粒子であり、該平板粒子のセレンの含有率が該平板粒子の表面積に比例しており、該比例定数の粒子間バラツキの変動係数が０～０．３、好ましくは０～０．２、より好ましくは０～０．１である。

【００８６】

前記１）～３）の２つ以上、好ましくは３つが満足されたＡｇＸ乳剤がより好ましい。

前記規定に従った化学増感核を形成する為に、特に次の方法を好ましく用いることができる。従来は先ず、ＡｇＸ乳剤を化学熟成温度に昇温し、次に化学増感剤をＡｇＸ乳剤の液面上に添加し、化学熟成していた。この場合、化学増感剤の高濃度液と接したＡｇＸ粒子の化学増感反応は急速に進行し、化学増感核形成が粒子間で不均一になる。ＡｇＸ乳剤の温度を下げたり、ｐＡｇを上げたり、ｐＨを下げると、該反応速度は低下する。従って本

発明では添加した化学増感剤が実質的に反応しない条件でＡｇＸ乳剤に化学増感剤を添加し、均一化した後、ＡｇＸ乳剤を該反応が進行する条件に変化させ、該反応を進行させる。即ち、温度が低温の場合は昇温し、ｐＡｇが高い場合は下げ、ｐＨが低い場合には上げる。

セレン増感剤と金増感剤はＡｇＸ乳剤中で全く、均一であるから、すべてのＡｇＸ粒子上の単位面積部が化学増感剤と反応するチャンスは全く同じであり、本発明の目的が達せられる。

前記均一化学増感法、および均一分光増感法に関するその他の詳細、該均一性の検証法の詳細に関しては、特願平５－３２４５０２号の記載を参考にする事ができる。

【００８７】

従来、分散媒とＡｇＸ粒子を有するＡｇＸ乳剤において、該ＡｇＸ粒子の全投影面積の９０～１００％、好ましくは９６～１００％、より好ましくは９８～１００％が厚さが０．０２～０．１２μｍ、好ましくは０．０２～０．１μｍ、アスペクト比が３～５０、好ましくは４～５０の六角平板粒子であり、該粒子の直径分布の変動係数が０～０．２、好ましくは０～０．１、主平面の形状が、最大隣接辺比率１～１．５、好ましくは１～１．２、より好ましくは１～１．１であるＡｇＸ乳剤は製造された事がない。本発明法を用いて、該乳剤の製造が初めて可能となった。該乳剤を特に好ましく用いる事ができる。

前記（１００）平板粒子を－１００℃以下で透過型電子顕微鏡で観察すると、図２、即ち図３（ａ）に示す粒子像が観察される事がある。この粒子は、Ｍｉｇｎｏｔ，　Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｇｒｏｗｔｈ，　２３巻，２０７（１９７４年）に記載された２本のらせん転位を含有する態様の粒子に見える。しかし、観察された該欠陥像が、らせん転位線ならば、図３（ｂ）の如くに観察されるはずである。図３（ｂ）に対応する粒子も観察される事があるが、多くの場合、該転位線と異方成長の両ベクトルは必ずしも一致していない。転位線のベクトルはエッジの（１００）面に対し、９０°または６５～７５°である事が多い。該手法で観察される種々の転位線の観察例を図４に示した。

【００８８】

該らせん転位欠陥は、その他、次の手法で観察できる。即ち、該平板粒子を含むＡｇＸ乳剤を下塗りした平坦な支持体上に塗布し、乾燥させる。乾燥により膜厚が約１／１０に減少する為、平板粒子は支持体と平行に配列する。次に該試薬を－５０℃以下、好ましくは－１００～－２００℃に冷却し、ミクロトームで裁断し、０．１μｍ以下の厚さの切片を作る。該切片を－１００℃以下に冷却し、その粒子断面の透過型電子顕微鏡写真像を観察する。試料の同じ領域をそのまま透過した電子線と、格子原子に回折されて透過した電子線の干渉像を観察する事により、その格子像を観察する事ができる。いくつかの切片の該像を観察すると、らせん転位線が該切片を通過する点が観察される。該格子像の観察方法に関しては堀内繁雄著，高分解能電子顕微鏡，共立出版（１９８８）、の記載を参考にする事ができる。この場合、大部分の電子線は試料を透過するので、試料のチャージアップは少ない。

【００８９】

ＡｇＸ粒子への分散媒の吸着状態に関してはＡｇＸ粒子のイオン電導度を測定する事によりその一端を理解する事ができる。誘電損失法でゼラチン中に分散されたＡｇＸ粒子の格子間銀イオンＡｇｉのイオン電導度を測定した場合、乳剤のｐＨをｐＨ７→４にHNO_3液で下げた場合、立方体ＡｇＢｒ粒子のイオン電導度は上昇する。これはゼラチンの－NH_2基が－NH_3^+となり、粒子表面のAg^+への吸着性が低下する為と考えられる。一方、八面体ＡｇＢｒ粒子の場合は該ｐＨ変化で、該イオン電導度は上昇する。この場合、ゼラチンの－NH_3^+と粒子表面のBr^-間のクーロン吸着性が増し、ゼラチンの吸着性が増す。これは粒子表面が殆んどBr^-で占められている為、該クーロン相互作用力が吸着力のメインになる為と解される。吸着が強化される事により始めて、ゼラチン中の－Ｓ－等と、Ag^+が相互作用できるようになる事が考えられる。更には、表面Br^-の負電荷とバランスして存在していたAgi^+が、該負電荷が中和される事により、クーロン的に不要になり、該濃度が減少する事が考えられる。

【００９０】
得られた粒子をホスト粒子とし、該粒子のエッジおよび／またはコーナーにエピタキシャル粒子を形成して用いてもよい。また、該粒子をコアとして内部に転位線を有する粒子を形成してもよい。その他、該粒子をサブストレートとして、サブストレートと異なるハロゲン組成のＡｇＸ層を積層させ、種々の既知のあらゆる粒子構造の粒子を作ることもできる。これらに関しては後述の文献の記載を参考にすることができる。また、得られた乳剤粒子に対し、通常、化学増感核が付与される。
【００９１】
この場合、該化学増感核の生成場所と数／cm^2　が制御されていることが好ましい。これに関しては特開平２－８３８号、同２－１４６０３３号、同１－２０１６５１号、同３－１２１４４５号、特開昭６４－７４５４０号、特願平３－７３２６６号、同３－１４０７１２号、同３－１１５８７２号の記載を参考にすることができる。
【００９２】
また、該平板粒子をコアとして、浅内潜乳剤を形成して用いてもよい。また、コア／シェル型粒子を形成することもできる。これについては特開昭５９－１３３５４２号、同６３－１５１６１８号、米国特許第３，２０６，３１３号、同３，３１７，３２２号、同３，７６１，２７６号、同４，２６９，９２７号、同３，２６７，７７８号の記載を参考にすることができる。
本発明の方法で製造したＡｇＸ乳剤粒子を他の１種以上のＡｇＸ乳剤とブレンドして用いることもできる。ブレンド比率は１．０～０．０１の範囲で適宜、最適比率を選んで用いることができる。
【００９３】
これらの乳剤に粒子形成から塗布工程までの間に添加できる添加剤に特に制限はなく、従来公知のあらゆる写真用添加剤を好ましくは10^{-8}～10^{-1}ｍｏｌ／ｍｏｌ　ＡｇＸの添加量で添加することができる。例えばＡｇＸ溶剤、ＡｇＸ粒子へのドープ剤（例えば第８族貴金属化合物、その他の金属化合物、カルコゲン化合物、ＳＣＮ化物等）、分散媒、かぶり防止剤、増感色素（青、緑、赤、赤外、パンクロ、オルソ用等）、強色増感剤、化学増感剤（イオウ、セレン、テルル、金および第８族貴金属化合物、リン化合物、ロダン化合物、還元増感剤の単独およびその２種以上の併用）、かぶらせ剤、乳剤沈降剤、界面活性剤、硬膜剤、染料、色像形成剤、カラー写真用添加剤、可溶性銀塩、潜像安定剤、現像剤（ハイドロキノン系化合物等）、圧力減感防止剤、マット剤等を挙げることができる。
【００９４】
本発明のＡｇＸ乳剤粒子および製造方法で製造したＡｇＸ乳剤は従来公知のあらゆる写真感光材料に用いることができる。例えば、黒白ハロゲン化銀写真感光材料〔例えば、Ｘレイ感材、印刷用感材、印画紙、ネガフィルム、マイクスフィルム、直接ポジ感材、超微粒子乾板感材（ＬＳＩフォトマスク用、シャドーマスク用、液晶マスク用）〕、カラー写真感光材料（例えばネガフィルム、印画紙、反転フィルム、直接ポジカラー感材、銀色素漂白法写真など）に用いることができる。更に拡散転写型感光材料（例えば、カラー拡散転写要素、銀塩拡散転写要素）、熱現像感光材料（黒白、カラー）、高密度　ｄｉｇｉｔａｌ記録感材、ホログラフィー用感材などをあげることができる。
【００９５】
塗布銀量は０．０１ｇ／m^2 以上の好ましい値を選ぶことができる。該写真感光材料の構成（例えば、層構成、銀／発色材モル比、各層間の銀量比等）、露光、現像処理および写真感光材料の製造装置、写真用添加剤の乳化分散等に関しても制限はなく、従来公知のあらゆる態様、技術を用いることができる。従来公知の写真用添加剤、写真感光材料およびその構成、露光と現像処理、および写真感光材料製造装置等に関しては下記文献の記載を参考にすることができる。
【００９６】
リサーチ・ディスクロージャー（Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｄｉｓｃｌｏｓｕｒｅ）、１７６巻

（アイテム１７６４３）（１２月、１９７８年）、同３０７巻（アイテム３０７１０５、１１月、１９８９年）ダフィン（Ｄｕｆｆｉｎ）著、写真乳剤化学（Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ Ｅｍｕｌｓｉｏｎ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ）、Ｆｏｃａｌ Ｐｒｅｓｓ, Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ（１９６６年）、ビル著（Ｅ．Ｊ．Ｂｉｒｒ）、写真用ハロゲン化銀乳剤の安定化（Ｓｔａｂｉｌｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ Ｓｉｌｖｅｒ Ｈａｌｉｄｅ Ｅｍｕｌｓｉｏｎ）、フォーカル・プレス（Ｆｏｃａｌ Ｐｒｅｓｓ）、ロンドン（１９７４年）、ジェームス編（Ｔ．Ｈ．Ｊａｍｅｓ）、写真過程の理論（Ｔｈｅ Ｔｈｅｏｒｙ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ Ｐｒｏｃｅｓｓ）第４版、マクミラン（Ｍａｃｍｉｌｌａｎ）、ニューヨーク（１９７７年）

【００９７】

グラフキデ著（Ｐ．Ｇｌａｆｋｉｄｅｓ）、写真の化学と物理（Ｃｈｉｍｉｅ ｅｔ Ｐｈｙｓｉｑｕｅ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｑｕｅｓ）、第５版、エディション・ダ・リジンヌヴェル（Ｅｄｉｔｉｏｎ ｄｅ Ｌ’Ｕｓｉｎｅ Ｎｏｕｖｅｌｌｅ, パリ（１９８７年）同第２版、ポウル・モンテル、パリ（１９５７年）、ゼリクマンら（Ｖ．Ｌ．Ｚａｌｉｋｍａｎ ａｔ ａｌ．）、写真乳剤の調製と塗布（Ｍａｋｉｎｇ ａｎｄ Ｃｏａｔｉｎｇ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ Ｅｍｕｌｓｉｏｎ）、Ｆｏｃａｌ Ｐｒｅｓｓ（１９６４年）、ホリスター（Ｋ．Ｒ．Ｈｏｌｌｉｓｔｅｒ）ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス（Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｉｍａｇｉｎｇ ｓｃｉｅｎｃｅ）、３１巻、ｐ．１４８～１５６（１９８７年）、マスカスキー（Ｊ．Ｅ．Ｍａｓｋａｓｋｙ）、同３０巻、ｐ．２４７～２５４（１９８６年）、同３２巻、１６０～１７７（１９８８年）、同３３巻、１０～１３（１９８９年）

【００９８】

フリーザーら編、ハロゲン化銀写真過程の基礎（Ｄｉｅ Ｇｒｕｎｄｌａｇｅｎ Ｄｅｒ Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｓｃｈｅｎ Ｐｒｏｚｅｓｓｅ Ｍｉｔ Ｓｉｌｖｅｒｈａｌｏｇｅｎｉｄｅｎ）、アカデミッシェ・フェルラークゲゼルシャフト（Ａｋａｄｅｍｉｓｃｈｅ Ｖｅｒｌａｇｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ）、フランクフルト（１９６８年）。

日化協月報１９８４年、１２月号、ｐ．１８～２７、日本写真学会誌、４９巻、７～１２（１９８６年）、同５２巻、１４４～１６６（１９８９年）、同５２巻、４１～４８（１９８９年）、特開昭５８－１１３９２６～１１３９２８号、同５９－９０８４１号、同５８－１１１９３６号、同６２－９９７５１号、同６０－１４３３３１号、同６０－１４３３３２号、同６１－１４６３０号、同６２－６２５１号、同６３－２２０２３８号、同６３－１５１６１８号、同６３－２８１１４９号、同５９－１３３５４２号、同５９－４５４３８号、同６２－２６９９５８号、同６３－３０５３４３号、同５９－１４２５３９号、同６２－２５３１５９号、同６２－２６６５３８号、同６３－１０７８１３号、同６４－２６８３９号、同６２－１５７０２４号、同６２－１９２０３６号、

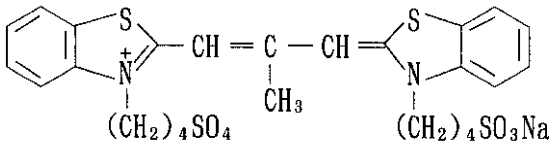
【００９９】

特開平１－２９７６４９号、同２－１２７６３５号、同１－１５８４２９号、同２－４２号、同２－２４６４３号、同１－１４６０３３号、同２－８３８号、同２－２８６３８号、同３－１０９５３９号、同３－１７５４４０号、同３－１２１４４３号、同２－７３２４５号、同３－１１９３４７号、米国特許第４，６３６，４６１号、同４，９４２，１２０号、同４，２６９，９２７号、同４，９００，６５２号、同４，９７５，３５４号、欧州特許第０３５５５６８Ａ２号、特願平２－３２６２２２号、同２－４１５０３７号、同２－２６６６１５号、同２－４３７９１号、同３－１６０３９５号、同２－１４２６３５号、同３－１４６５０３号、同４－７７２６１号。

本発明の乳剤は特開昭６２－２６９９５８号、同６２－２６６５３８号、同６３－２２０２３８号、同６３－３０５３４３号、同５９－１４２５３９号、同６２－２５３１５９号、特開平１－１３１５４１号、同１－２９７６４９号、同２－４２号、同１－１５８４２９号、同３－２２６７３０号、同４－１５１６４９号、特願平４－１７９９６１号、欧州特許０５０８３９８Ａ１号、特開平６－２５８７８８号、同６－２７３８６０号の実施例の感光材料の構成乳剤として好ましく用いることができる。

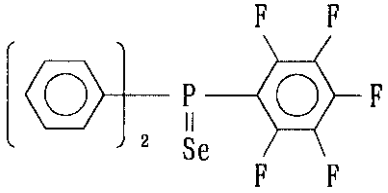
【０１００】
【発明の実施の形態】
【０１０１】
【実施例】
次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の実施態様はこれに限定されるものではない。
実施例１
反応容器にゼラチン溶液１〔H_2O　１．２リットル、ゼラチン１を１．０ｇ、ＫＢｒ　０．２５ｇを含み、HNO_3　３Ｎ液でｐＨ２．０に調節した〕を入れ、温度を４０℃に保ち、攪拌しながらＡｇ－１液（$AgNO_3$　６０ｇ／リットル）とＸ－１液（H_2O　１リットル，ＫＢｒ　４３．２ｇ，ゼラチン１を０．８ｇ含む）を３０ｍｌ／分で１分間添加し、核形成した。２分間攪拌した後、ＫＢｒ－１液（ＫＢｒ　１００ｇ／リットル）を３０ｍｌ添加し、１０分間で６０℃に昇温した。更に１２分間、第１熟成した後、硫安液〔$(NH_4)_2SO_4$　４ｇ，H_2O　２０ｍｌを含む〕とＮａＯＨ１Ｎ液を入れ、ｐＨ９．１とした。１０分間、第２熟成をした後、ゼラチン溶液２〔ゼラチン２を２５ｇ、H_2O　１３０ｍｌ，ＫＢｒ　０．１５ｇ含む〕を入れ、HNO_3　３Ｎ液でｐＨ６．３とした。この時、分散媒の９６．１重量％がフタル化率９６％、メチオニン含率３４μｍｏｌ／ｇ　のゼラチンとなる。Ａｇ－１液とＸ－１液を用い、ｐＢｒ１．６８に保ちながら同時混合添加した。Ａｇ－１液は６．６ｍｌ／分で８０ｍｌ添加した。次にＡｇ－２液（$AgNO_3$　２００ｇ／リットル）とＸ－２液（１４６ｇ／リットル）を用い、同ｐＢｒに保ちながら同時混合添加した。Ａｇ－２液は初期流量３ｍｌ／分、直線流量加速０．３ｍｌ／分で４０分間添加した。１分間攪拌した後、乳剤３ｍｌをサンプリングし、生成粒子のレプリカの透過型電子顕微鏡写真像（ＴＥＭ像）を観察した。その特性値は次の通りであった。
全ＡｇＸ粒子の投影面積の合計（以後、「ＳＡ」と記す）の９９％以上が最大隣接辺比率１～１．２の六角平板粒子であり、平均厚さ０．０５μｍ、平均直径２．１μｍ、平均アスペクト比４２、Ｃ．Ｖ．値は０．０９であった。
【０１０２】
次に該乳剤を３０℃に降温し、HNO_3　１Ｎ液でｐＨ３．９に下げ、乳剤を凝集沈降させた。乳剤を純水で３回水洗し、ゼラチン溶液を添加した。ＮａＯＨ１Ｎ液でｐＨ６．４にし、ＮａＢｒ　１Ｎ液でｐＢｒ２．８にし、乳剤を再分散させた。該乳剤を特願平５－３２４５０２号の実施例１記載の密閉型容積可変容器に入れ、４０℃で攪拌しながら増感色素１の０．３ｇ／リットル溶液を飽和吸着量の７０％だけ添加した。該実施例と同態様で該中空管型弾性体多孔膜を通して３秒間以内で全量を添加した。１５分間攪拌した後、２番目の密閉型容積可変容器に移液した。乳剤の温度を４５℃に保ちながら金増感剤（塩化金酸：ＮａＳＣＮ＝１：２０モル比の水溶液）を1.2×10^{-5}モル／モルＡｇＸだけ添加し、次にカルコゲナイド増感剤Ｓｘ１を2×10^{-5}モル／モルＡｇＸだけ添加した。それぞれ独立の、前記態様の中空管型弾性多孔膜より３秒間以内で添加した。
該乳剤の温度を６０℃に昇温し、２０分間熟成した。４０℃に降温し、かぶり防止剤（４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン）を3×10^{-3}モル／モルＡｇＸだけ添加し、増粘剤、塗布助剤を加えて保護層と共に、ＴＡＣ（三酢酸セルロース）ベース上に塗布し、乾燥し、塗布試料１とした。
但し、ゼラチン１は重量平均分子量３０，０００、メチオニン含率３４μｍｏｌ／ｇ　の脱イオン化アルカリ処理骨ゼラチン、ゼラチン２はゼラチン１をフタル化率９６％でフタル化したゼラチン、ゼラチン３はメチオニン含率５０μｍｏｌ／ｇ　脱イオン化アルカリ処理非修飾骨ゼラチンを指す。
【０１０３】
【化９】

増感色素１



カルコゲナイド増感剤

Ｓｘ１



：$Na_2S_2O_3$　＝　１：１モル比

【０１０４】

実施例２

ゼラチン溶液２にＥＰＡ１を１．０ｇ混入する事以外は実施例１と同じにした。乳剤３ｍｌをサンプリングし、生成粒子のレプリカのＴＥＭ像を観察した所、その特性値は次の通りであった。

ＳＡの９９％以上が最大隣接辺比率１～１．２の六角平板粒子であり、平均厚さ０．０９μｍ、平均直径１．５６μｍ、平均アスペクト比約１７、Ｃ．Ｖ．値は０．０７５であった。後は実施例１と同じ態様で処理し、塗布試料２を得た。ここでＥＰＡ１は（３）－ａ）－２）　式の化合物：（４）－ａ）－４）　式の化合物：アクリルアミド＝２５：２５：５０重量％比の共重合体であり、重量平均分子量は３３，０００である。

【０１０５】

実施例３

ゼラチン溶液２にＥＰＡ２とＥＰＡ３を１．０ｇづつ混入する事以外は実施例１と同じにした。生成粒子のレプリカのＴＥＭ像を観察した所、その特性値は次の通りであった。ＳＡの９９％以上が最大隣接辺比率１～１．２の六角平板粒子であり、平均厚さ０．０９μ、平均直径１．５６μｍ、平均アスペクト比約１７、Ｃ．Ｖ．値は０．０７であった。該粒子の粒子構造を示すＴＥＭ像を図５に示した。得られた塗布試料を塗布試料３とした。ＥＰＡ２とＥＰＡ３は次の化合物を指す。ＥＰＡ２は$H_2C=C(CH_3)-COO-〔CH_2CH(CH_3)O〕_{12}-H$：アクリルアミド＝２５：７５　重合比の共重合体を、ＥＰＡ３は$H_2C=C(CH_3)-COO-(CH_2CH_2O)_{23}-CH_3$：アクリルアミド＝２５：７５　重量比の重合体を指す。

【０１０６】

実施例４

第２熟成終了までを実施例１と同じにした。次にHNO_3　　１Ｎ液を添加し、ｐＨ６．２とした後、３０℃に降温し、台錐型遠心分離器に乳剤を入れ、遠心分離し、上澄み液を除去した。その除去体積比率は、原乳剤の９３％であった。次にゼラチン溶液２を入れ、ｐＨ６．２とし、再分散し、乳剤を元の容器へ移液した。温度を６０℃とし、ＰＡＯ化合物としてＥＰＰ１　１０ｇ／リットル液を７ｍｌ添加し、後は実施例１と同じにした。乳剤３ｍｌをサンプリングし、生成粒子のレプリカのＴＥＭ像を観察した所、その特性値は次の通りであった。

ＳＡの９９％以上が、最大隣接辺比率１～１．２の六角平板粒子であり、平均厚さ０．１１μｍ、平均直径１．４１μｍ、平均アスペクト比約１２．８、Ｃ．Ｖ．値は０．０７５であった。後は実施例１と同じ態様で処理し、塗布試料４を得た。ここでＥＰＰ１はポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドのブロックコポリマー（分子量約３２００）であり、ＢＡＳＦ社製の商品名プルロニック３１Ｒ１である。前記ＨＰ２に対応するＰＡ

Ｏ重合体である。

【０１０７】

実施例５

反応容器にゼラチン溶液５１〔H_2O　１．２リットル、ゼラチン１を１．７ｇ、ＫＢｒ　１．２ｇ、HNO_3　１Ｎ液でｐＨ３．０に調節〕を入れ、温度を３０℃に恒温しながら、Ａｇ－５１液（$AgNO_3$　１００ｇ／リットル）とＫＢｒ－５１液（ＫＢｒ　７２ｇ／リットル）５０ｍｌ／分で１分間添加し、核形成した。１分間攪拌した後、ＫＢｒ－２液（ＫＢｒ　３００ｇ／リットル）を１０ｍｌ添加し、１０分間で温度を６０℃に上げた。７分間、第１熟成した後、次にゼラチン溶液３（ゼラチン３を２５ｇ、H_2O　１３５ｍｌ含む）を添加し、温度を３７℃にし、ＮａＯＨ　１Ｎ液でｐＨ９．５とした。ｐＨを９．５に保ちながら無水フタル酸溶液１（ドライアセトン中に無水フタル酸を１２重量％で溶解）を１５分間かけて一定流量で添加した。更に２０分間、ｐＨ９．５に保ちながら攪拌を続けた。次にHNO_3　３Ｎ液でｐＨ４．０とし、乳剤を凝集沈降させ、上澄み液を除去した。純水を入れ、該凝集乳剤を水洗し、上澄み液を除去した。ＥＰＡ１を１ｇ含む純水１．３リットルを入れ、ＮａＯＨ液でｐＨ６．４とした。温度を６０℃に上げ、ＮａＢｒ液を入れ、ｐＢｒ１．６とした。

【０１０８】

Ａｇ－５２液（$AgNO_3$　１２０ｇ／リットル）とＸ－５２液（ＫＢｒ　９０ｇ／リットル）を用いて、ｐＢｒ１．６８に保ちながら３２分間の同時混合添加した。Ａｇ－５２液の初期流量は１２ｍｌ／分、直線流量加速量は０．６ｍｌ／分であった。１分間攪拌した後、乳剤３ｍｌをサンプリングし、生成粒子のレプリカのＴＥＭ像を観察した。その特性値は次の通りであった。ＳＡの９９％以上が最大隣接辺比率１～１．２の六角平板粒子であり、平均厚さ０．０９μｍ、平均直径１．３μｍ、平均アスペクト比約１４．４、Ｃ．Ｖ．値は０．０７２であった。

また、該乳剤をサンプリングし、遠心分離し、上澄み液をとりだした。温度を３０℃とし、上澄み液のｐＨを４．０とし、凝集させ、上澄み液を除去した。純水で３回水洗した。凝集物を乾燥させ、ゼラチン重量を測定した後、純水とＮａＯＨ液を加え、再分散させ、１重量％液とした。ゼラチン３の１重量％液を比較試料とし、前記フォルモル滴定法でフタル化率を求めた所、フタル化率９５％であった。従って、粒子成長時の分散媒の１００％が、フタル化率９５％、メチオニン含率３４μｍｏｌ／ｇ　のゼラチンであった事になる。

次に乳剤の温度を３０℃に下げ、ｐＨ４．０にし、乳剤を凝集沈降させた。（上澄み液の除去→純水を入れリンスする）事を３回くり返した後、ゼラチン溶液３を添加した。後の工程は実施例１と同じにして塗布試料５を得た。

【０１０９】

実施例６

実施例１において、ゼラチン溶液１をゼラチン溶液４〔H_2O　１．２リットル、ゼラチン２を１．０ｇ、ＫＢｒ　０．２５ｇを含み、HNO_3　液とＮａＯＨ液でｐＨ５．０に調節〕に代え、Ｘ－１液をＸ－６１液（H_2O　１リットル、ＫＢｒ　４３．２ｇ、ゼラチン２を０．８ｇ含む）に代えた以外は実施例１と同じにした。この場合、核形成、熟成、成長時の分散媒の１００％が、フタル化率９５％、メチオニン含率３４μｍｏｌ／ｇ　のゼラチンである。生成粒子のレプリカのＴＥＭ像を観察した所、その特性値は次の通りであった。ＳＡの９９％以上が最大隣接辺比率１～１．２の六角平板粒子であり、平均厚さ０．０４６μｍ、平均直径２．１９μｍ、平均アスペクト比４７．６、Ｃ．Ｖ．値は０．０８５であった。

【０１１０】

実施例７

乳剤の水洗と再分散を次の態様にする以外は実施例６と同じにし、塗布試料７を得た。粒子形成後、温度を３０℃にし、台錐型遠心分離器に乳剤を入れ、遠心分離し、上澄み液を除去した。該除去量は母液量の９２％に相当した。純水を２Ｌ入れ、リンスした後、遠心

分離し、母液の９２％に相当する上澄み液を除去した。ゼラチン３を５０ｇ含むゼラチン溶液を加え、ｐＨ６．４、ｐＢｒ２．８にし、乳剤を再分散させた。

【０１１１】

比較例１

欧州特許０５１４７４２Ａ１の実施例１に基づいて（１１１）平板粒子を調製した。粒子成長時の分散媒は１００重量％がメチオニン含率０μｍｏｌｇ、フタル化率０％であった。

生成粒子のレプリカのＴＥＭ像を観察した所、b_2 ≧１．３２の粒子の投影面積の合計がＳＡの約３２％を占めた。該乳剤に凝集沈降剤を添加し、従来法に従って乳剤を水洗した。ゼラチン溶液３を添加し、ｐＨ６．４、ｐＢｒ２．８にし、乳剤を再分散させた。後は実施例１と同じにして塗布試料を作り、塗布試料２１とした。但し、分光増感色素と化学増感剤の添加は従来法通り、に添加した。生成粒子の粒子構造例を図６に示した。

【０１１２】

実施例１～７と比較例１で得た塗布試料を５００ｎｍ以上の波長の光を通すマイナス青フィルターと光学ウェッジを通して０．１秒間露光した。次にＭＡＡ－１現像液〔Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ　Ｓｃｉｅｎｃｅ，　２３巻，２４９～２５６（１９７５年）に記載されている〕で、２０℃で１０分間、現像した。常法に従って、停止、定着、水洗、乾燥処理をし、センシトメトリーを行なった。

得られた結果（感度／粒状性の相対値）を表２に示した。該相対値は高い程、写真性能が優れている事を表す。

感度は（かぶり＋０．２）の濃度を与える露光量の逆数で求めた。粒状性は試料を（かぶり＋０．２）の濃度を与える光量で一様に露光し、前述の現像処理を行なった後、マクミラン社刊，ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック　プロセス，ｐ．６１９に記載の方法で測定した。

【０１１３】

実施例８

実施例７において、ゼラチン溶液４とＸ－６１液に用いるフタル化ゼラチンを表２に示した８１～８６のゼラチンに置き代える以外は同じにした。８１～８９のゼラチンのメチオニン含量とフタル化率は表３に示した通りである。８１～８９のゼラチンを用いて調製したＡｇＸ乳剤の塗布試料をそれぞれ塗布試料８１～８９とした。

塗布試料を該マイナス青フィルターと光学ウェッジを通して０．１秒間露光した。次にＭＡＡ－１現像液で、２０℃で１０分間現像した。センシトメトリーにより得られた結果〔（感度／粒状性）の相対値〕を表３に示した。図１のa_1、好ましくはa_2、より好ましくはa_3の領域のゼラチンを用いた時に、最も好ましい写真特性が得られた。

【０１１４】

【表２】

表２

	実施例							比較例
	1	2	3	4	5	6	7	1
感度／粒状性	１０６	１１２	１１４	１１０	１１８	１１６	１１８	１００

【０１１５】

【表３】

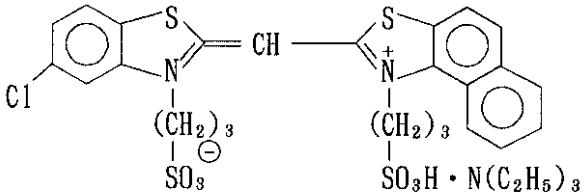
表3

ゼラチン番　号	メチオニン含量 μmol/g	フタル化率 %	感度／粒状性
８１	５	９２	９０
８２	１７	〃	１０５
８３	３２	〃	１２０
８４	７０	〃	１１２
８５	５	５０	１０３
８６	１７	〃	１１４
８７	３０	〃	１１２
８８	７０	〃	１０４
８９	〃	０	１００

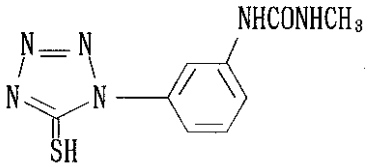
【０１１６】
実施例９
反応容器にゼラチン溶液４〔H_2O　１．２リットル、ゼラチン１を２０ｇ、ＮａＣｌを０．５ｇ含み、HNO_3　１Ｎ液でｐＨ４．０に調節した〕を入れ、４０℃に保ち、撹拌しながらＡｇ－９１液（$AgNO_3$　２００ｇ／リットル）とＸ－９１液（ＮａＣｌ　６９ｇ／リットル）を５０ｍｌ／分で１５秒間、同時混合添加した。１分間攪拌した後、Ｘ－９２液（１リットル中にＮａＣｌ　６ｇ、ＫＢｒ　１５ｇを含む）を６０ｍｌ／分で２４秒間添加した。１分間攪拌した後、Ａｇ－９１液とＸ－９１液を５０ｍｌ／分で１分間、同時混合添加した。該核形成した後、次に温度を３７℃にし、ＮａＯＨ　１Ｎ液を入れ、ｐＨ９．２とし、ｐＨを９．３に保ちながら無水フタル酸溶液１を１５分間かけて添加した。更に２０分間、９．３に保ちながら攪拌を続けた。HNO_3　３Ｎ液でｐＨ４．０とし、乳剤を凝集沈降させ、上澄み液を除去した。ＮａＣｌ　２．５ｇを含む純水１．３リットルを入れ、ＮａＯＨ液でｐＨ６．０にし、再分散した。HNO_3　液でｐＨ５．３とし、１２分間で７５℃に昇温した。１８分間熟成した後、ＮａＣｌ－１液（ＮａＣｌ　１００ｇ／リットル）を１０ｍｌ添加し、更に５分間熟成した。ここで熟成は終了した。Ａｇ－９１液を７ｍｌ／分で添加し、銀電位を１４０ｍＶに調節した。
【０１１７】
銀電位を１４０ｍＶに保ちながら、Ａｇ－９１液とＸ－９１液を同時混合添加した。Ａｇ－９１液の初期流量は７ｍｌ／分で直線流量加速量は０．０５ｍｌ／分であり、総添加量は２９０ｍｌであった。次にＡｇ－９１液とＸ－９３液（１リットル中にＫＢｒ　２３ｇ、ＮａＣｌ　５９ｇを含む）を用いて、銀電位１２０ｍＶに保ちながら同時混合添加した。Ａｇ－９１液は８ｍｌ／分で７分間添加した。次にＡｇ－９１液とＸ－９４液（１リットル中にＫＢｒ　４５ｇ、ＮａＣｌ　５０ｇを含む）を用いて銀電位１２０ｍＶに保ちながら８ｍｌ／分で７分間添加した。１分間更に攪拌した後、温度を３０℃に降温し、HNO_3　でｐＨ４．０とし、乳剤を凝集沈降させた。

【０１１８】
乳剤を純水で水洗した後、ゼラチン溶液を加え、ＮａＯＨ液でｐＨを６．１、ｐＣｌ　２．２とした。乳剤３ｍｌを　ｓａｍｐｌｉｎｇ　し、生成粒子のレプリカのＴＥＭ像を観察した。その特性値は次の通りであった。ＳＡの約９４％が（アスペクト比≧３）、主平面形状が直角平行四辺形、の（１００）平板粒子であり、平均厚さ０．１２μｍ、平均直径１．３μｍ、平均アスペクト比約１０．８、該平板粒子のＣ．Ｖ．値は０．２５であった。
乳剤温度を４０℃とし、増感色素２の０．３ｇ／リットル溶液を、前記多孔膜添加系を用いて、飽和吸着量の６５％だけ３秒間で添加した。１５分間攪拌した後、乳剤を次の容器に移液し、乳剤の温度を４０℃に保ちながら、多孔膜添加系を通してハイポを２．５×１０$^{-5}$モル／モルＡｇＸだけ添加し、次に塩化金酸を１０$^{-5}$モル／モルＡｇＸだけ添加した。５０℃に昇温し、１５分間熟成した後、かぶり防止剤２を３×１０$^{-3}$モル／モルＡｇＸだけ添加し、温度を４０℃にした。増粘剤、塗布助剤を加えてＴＡＣベース上に保護層と共に塗布し、乾燥し、塗布試料９とした。
【０１１９】
【化１０】

増感色素２



かぶり防止剤２



【０１２０】
実施例１０
核形成終了までを実施例９と同じにした。次に乳剤を台錐型遠心分離器に入れ、遠心分離し、上澄み液を除去した。該除去量は母液量の９５％であった。次にゼラチン溶液２を入れ、ｐＨ５．３とし、乳剤を再分散させ、乳剤を元の反応容器に戻した。この時の分散媒の９６．１重量％がフタル化率９６％、メチオニン含率３４μｍｏｌ／ｇ　のゼラチンとなる。（ＮａＣｌ　２．６ｇ，H_2O　２０ｍｌ）を含む液を入れ、１２分間で温度を７５℃に上げた。該昇温後は実施例９と同じ工程を通して塗布試料１０を得た。
生成粒子のレプリカのＴＥＭ像を観察した所、その特性値は次の通りであった。ＳＡの約９４％が（アスペクト比≧３）、主平面形状が直角平行四辺形の（１００）平板粒子であり、平均厚さ０．１３μｍ、平均直径１．２５μｍ、平均アスペクト比約９．６、該平板粒子のＣ．Ｖ．値は０．２６であった。
【０１２１】
比較例２
実施例９と次の工程以外は同じにして塗布試料２２を調製した。即ち、核形成終了後、ＮａＣｌ液（ＮａＣｌ　１．６ｇ、H_2O　２０ｍｌを含む）を入れ、ｐＨ５．３とし、７５℃への昇温工程に入る。また、結晶成長後の脱塩工程は、凝集沈降剤を添加して行な

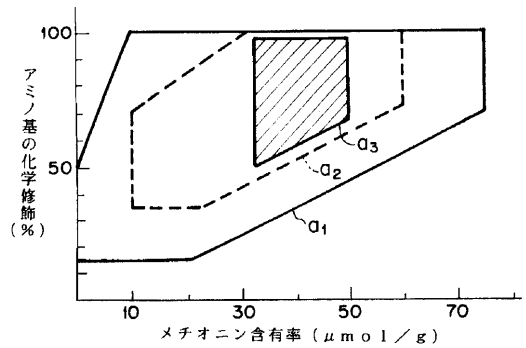
う、従来の凝集沈降水洗法で行なう。粒子成長時の分散媒の１００重量％がフタル化率０％、メチオニン含率３４μｍｏｌ／ｇ　である。
生成粒子のレプリカのＴＥＭ像を観察した所、その特性値は次の通りであった。ＳＡの約９０％が（アスペクト比≧３）、主平面形状が直角平行四辺形の（１００）平板粒子であり、平均厚さ０．１９μｍ、平均直径１．０３μｍ、平均アスペクト比約５．４、該平板粒子のＣ．Ｖ．値は０．３０であった。
塗布試料９、１０、２２をマイナス青フィルターを通して10^{-2}秒間の露光をし、現像した。センシトメトリーの結果、（感度／粒状性）の相対値は、試料９が１１２、試料１０が１１０、試料２２が１００であり、本発明法の効果が確認された。

【０１２２】

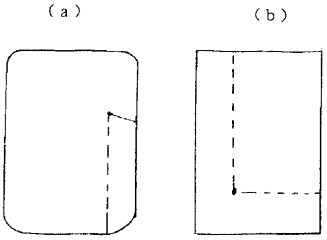
【発明の効果】
この様にして調製したＡｇＸ乳剤を支持体上に一層以上で塗布し、写真感光材料を製造した場合、かぶり濃度が低く、感度、粒状性の優れた写真感光材料が得られる。欧州特許５１４７４２Ａ号の態様に比べて、該ＰＡＯ重合体の最適添加量が約２０％以下になる為、他の写真的に有効な添加剤の吸着防害が少ないという利点も有する。

【図面の簡単な説明】
【図１】本発明に用いられるゼラチンのメチオニン含率（μｍｏｌ／ｇ）　ｖｓ　、アミノ基の化学修飾（％）、の好ましい組み合せ範囲を示す。図１のa_1領域の上限ラインは該修飾率＝１００％を示し、a_3領域の上限ラインは該修飾率＝９７％を示す。
【図２】（１００）平板粒子の結晶構造（転位線構造）の例
【図３】転位線の構造模式図
【図４】観察される種々のタイプの結晶構造（転位線構造）の例
【図５】実施例３で得られた平板粒子の結晶構造を示す。
【図６】比較例１で得られた平板粒子の結晶構造を示す。

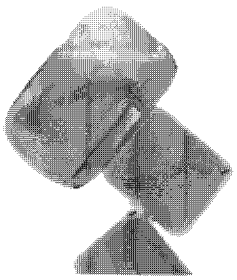
【図１】



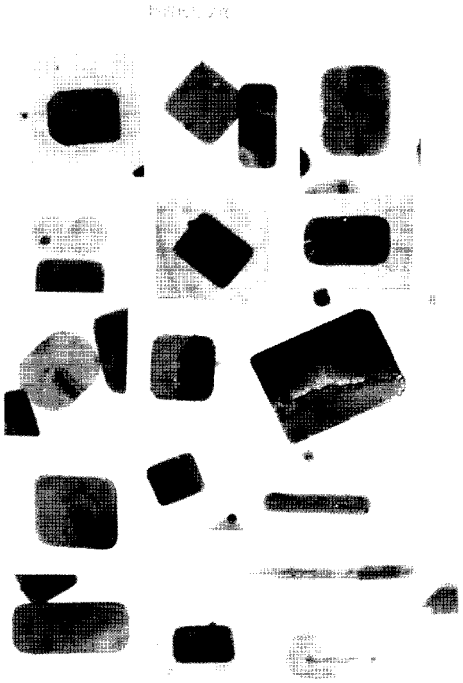
【図３】



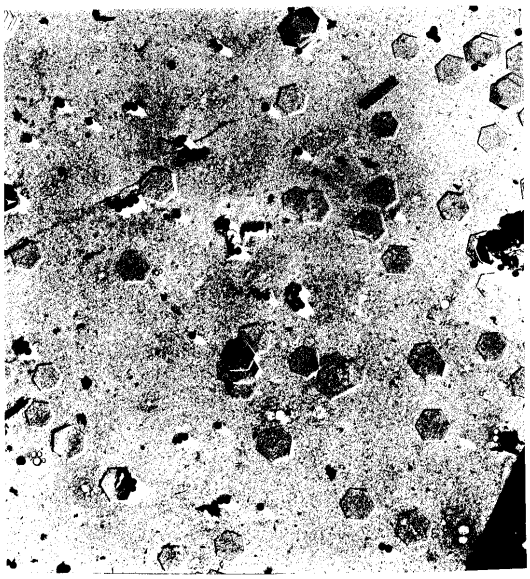
【図２】



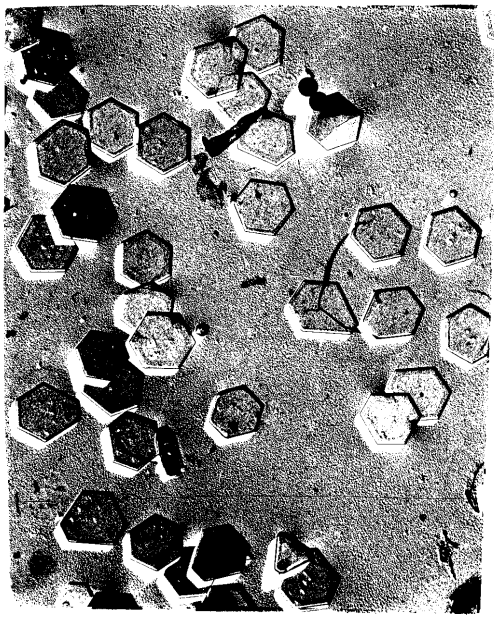
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　ＦＩ
　ＧＯ３Ｃ　1/07　　ＧＯ３Ｃ　1/07

(72)発明者　斎藤　光雄
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　山之内　淳一
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　細谷　陽一
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

審査官　野田　定文

(56)参考文献　特開昭６２－１５７０２４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１６３０４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１５０４１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１７３２６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２０９２３６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03C　1/015
G03C　1/035
G03C　1/043
G03C　1/047
G03C　1/053
G03C　1/07