(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3710236号
(P3710236)
(45)発行日　平成17年10月26日(2005.10.26)　(24)登録日　平成17年8月19日(2005.8.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03C 5/29	G03C	5/29	501
G03C 1/06	G03C	1/06	501
G03C 1/295	G03C	1/295	
G03C 5/305	G03C	5/305	
G03C 5/31	G03C	5/31	

請求項の数 9　(全 88 頁)

(21)出願番号　特願平8-314049
(22)出願日　平成8年11月25日(1996.11.25)
(65)公開番号　特開平10-153836
(43)公開日　平成10年6月9日(1998.6.9)
審査請求日　平成14年10月10日(2002.10.10)

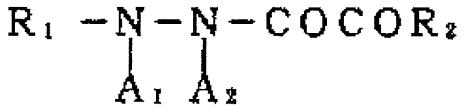
(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
(72)発明者　江副　利秀
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　福井　康太
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

審査官　藤井　勲

最終頁に続く

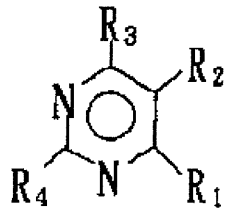
(54)【発明の名称】現像処理方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該ハロゲン化銀乳剤層もしくは他の親水性コロイド層の少なくとも一層に、一般式（Ｈ）で表される少なくとも一種のヒドラジン誘導体および少なくとも一種の造核促進剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料を画像露光し、現像液で現像処理する方法において、該現像液のｐＨが１１．０以下であり、かつ前記現像液に少なくとも一種の一般式（Ｓ）で表される化合物を含む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（Ｈ）
【化１】



式中、R_1 は脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、R_2 は－NR_3（R_4）基又は－OR_5 基を表す。R_3 、R_4 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、ヒドロキシル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、又はヘテロ環オキシ基を表し、R_5 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。R_3 とR_4 で窒素原子と環を形成してもよい。A_1 、A_2 は、ともに水素原子、又は一方が

水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。
一般式（Ｓ）
【化２】



式中、R_1、R_2、R_3及びR_4は炭素原子、窒素原子、硫黄原子、りん原子のいずれかで環に結合する任意の置換基（但し、－NH_2を除く）、水素原子、ハロゲン原子を表す。R_1、R_2、R_3及びR_4は同じでも異なっていてもよいが、これらのうち少なくとも一つは－ＳＭ基である。Ｍは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基を表す。R_1～R_4のいずれかが連結して環を形成する場合を除く。

【請求項２】
前記一般式（Ｓ）において、R_1、R_2、R_3及びR_4が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、４級化された窒素原子を含むヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、（アルキル、アリールまたはヘテロ環）アミノ基、ヒドロキシルアミノ基、Ｎ－置換の飽和もしくは不飽和の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、（アルキル、アリールまたはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、および－ＳＭ基（Ｍは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基を表す）から選択されるいずれかの基を表し、R_1、R_2、R_3及びR_4のうち少なくとも一つは－ＳＭ基であることを特徴とする請求項１に記載の現像処理方法。

【請求項３】
前記一般式（Ｓ）において、R_1、R_2、R_3及びR_4が、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシル基またはその塩、スルホ基またはその塩、および－ＳＭ基（Ｍは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基を表す）から選択されるいずれかの基を表し、R_1、R_2、R_3及びR_4のうち少なくとも一つは－ＳＭ基であることを特徴とする請求項１に記載の現像処理方法。

【請求項４】
前記一般式（Ｓ）において、R_3が－ＳＨ基であり、かつR_1またはR_4の少なくともいずれか一方が－ＳＨ基であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の現像処理方法。

【請求項５】
前記一般式（Ｓ）において、R_3が－ＳＨ基であり、かつR_1またはR_4の少なくともいずれか一方が－ＳＨ基であって、かつR_1、R_2およびR_4の少なくともいずれかが、スルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、アンモニオ基、スルホンアミド基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基、活性メチン基から選択される基が置換した、アルキル基、アリール基、

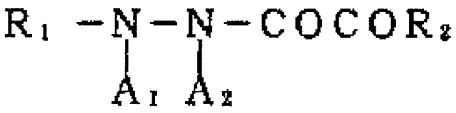
アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルチオ基、またはアリールチオ基であることを特徴とする請求項１に記載の現像処理方法。

【請求項６】

支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該ハロゲン化銀乳剤層もしくは他の親水性コロイド層の少なくとも一層に、一般式（Ｈ）で表される少なくとも一種のヒドラジン誘導体および少なくとも一種の造核促進剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料を画像露光し、現像液で現像処理する方法において、該現像液のｐＨが１１．０以下であり、かつ前記現像液に少なくとも一種の一般式（Ｓ’）で表される化合物を含む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（Ｈ）

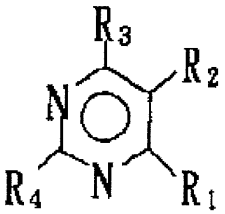
【化３】



式中、R_1は脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、R_2は－NR_3（R_4）基又は－OR_5基を表す。R_3、R_4はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、ヒドロキシル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、又はヘテロ環オキシ基を表し、R_5は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。R_3とR_4で窒素原子と環を形成してもよい。A_1、A_2は、ともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。

一般式（Ｓ’）

【化４】



式中、R_3が－ＳＨ基であり、かつR_1またはR_4の一方が－ＳＨ基であり他方が、－Ｎ（R_{01}）（R_{02}）基（ここで、R_{01}、R_{02}はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。ただし、R_{01}およびR_{02}の少なくとも一方は、少なくとも１つの水溶性基を有する）を表す。R_2は、水素原子を表す。

【請求項７】

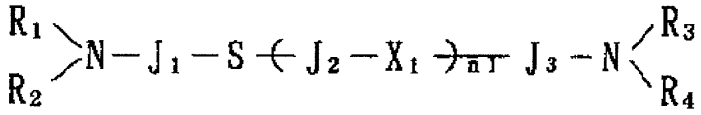
前記水溶性基が、ヒドロキシ基、カルボキシ基またはその塩、スルホ基またはその塩である、請求項６に記載の現像処理方法。

【請求項８】

前記造核促進剤が、一般式（Ａ－１）、一般式（Ａ－２）、一般式（Ａ－３）又は一般式（Ａ－４）で表される化合物から選ばれることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の現像処理方法。

一般式（Ａ－１）

【化５】

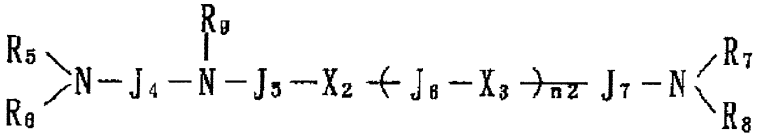


式中、R_1、R_2、R_3及びR_4は脂肪族基を表し、J_1、J_2及びJ_3は置換されてもよいアルキレン基、アルケニレン基、ウレイレン基、イミノカルボニルオキシ基、イミノスルホニル基、又はカルボニルジオキシ基を表す。R_1とR_2、R_3とR_4、又はR_1

とＪ$_1$、Ｒ$_3$とＪ$_3$はそれぞれ環を形成してもよい。Ｘ$_1$はチオ基、カルボニル基、オキシカルボニル基又は置換されてもよいイミノカルボニル基を表し、ｎ１は０又は１を表す。

一般式（Ａ－２）

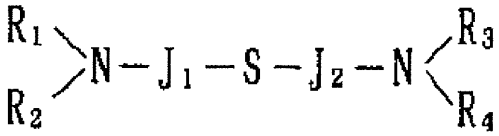
【化６】



式中、Ｒ$_5$、Ｒ$_6$、Ｒ$_7$、Ｒ$_8$及びＲ$_9$は、脂肪族基を表し、Ｊ$_4$、Ｊ$_5$は置換又は無置換のアルキレン基、アルケニレン基を表し、Ｊ$_6$、Ｊ$_7$は、置換されてもよいアルキレン基、アルケニレン基、ウレイレン基、イミノカルボニルオキシ基、イミノスルホニル基、又はカルボニルジオキシ基を表す。Ｒ$_5$とＲ$_6$、Ｒ$_7$とＲ$_8$、又はＲ$_5$とＪ$_4$、Ｒ$_7$とＪ$_7$はそれぞれ環を形成してもよい。Ｘ$_2$、Ｘ$_3$はチオ基、オキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基又は置換されてもよいイミノカルボニル基を表し、ｎ２は０又は１を表す。

一般式（Ａ－３）

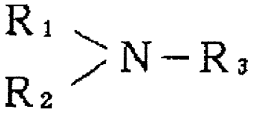
【化７】



式中、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$及びＲ$_4$は、脂肪族基を表し、Ｊ$_1$は繰り返し単位が１のアルキレンオキサイド基を少なくとも一つ含む二価の連結基を表し、Ｊ$_2$は二価の脂肪族基又は繰り返し単位が１のアルキレンオキサイド基を少なくとも一つ含む二価の連結基を表す。

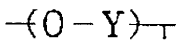
一般式（Ａ－４）

【化８】



式中、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$及びＲ$_3$は、それぞれアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。但し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$又はＲ$_3$のいずれかの構造中に、少なくとも一つのチオエーテル基及び、少なくとも一つの

【化９】



の部分構造を有する。Ｙは置換されてもよいアルキレン基、置換されてもよいアリーレン基を表し、ｌは２以上の整数を表す。

【請求項９】

ハロゲン化銀写真感光材料１平方メートルを処理するための現像液補充量が１８０ｍｌ以下であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の現像処理方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に写真製版用に用いられる超硬調ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、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、また環境意識の高まりから、超硬調かつオリジナル再現性の良好な写真感光材料と処理廃液の低減できる処理システムが望まれていた。

【０００３】

網点画像による連続階調の画像の再生あるいは線画像の再生を良好ならしめるために、超硬調（特にγが１０以上）の写真性を示す画像形成システムが必要である。

高コントラストの写真特性を得る方法としては、古くからいわゆる“伝染現像効果”を利用したリス現像方式が使用されてきたが、現像液が不安定で使いづらいという欠点を有していた。良好な保存安定性を有する処理液で現像し、超硬調な写真特性が得られる画像形成システムが要望され、その１つとして米国特許第４，１６６，７４２号、同第４，１６８，９７７号、同第４，２２１，８５７号、同第４，２２４，４０１号、同第４，２４３，７３９号、同第４，２６９，９２２号、同第４，２７２，６０６号、同第４，３１１，７８１号、同第４，３３２，８７８号、同４，６１８，５７４号、同第４，６３４，６６１号、同第４，６８１，８３６号、同第５，６５０，７４６号等が開示されている。これらはヒドラジン誘導体を添加した表面潜像型のハロゲン化銀写真感光材料を、ｐＨ１１．０～１２．３の安定なＭＱまたはＰＱ現像液で処理し、γが１０を越える超硬調のネガ画像を得るシステムであり、この方法によれば超硬調で高感度の写真特性が得られ、現像液中に高濃度の亜硫酸塩を添加することができるので、現像液の空気酸化に対する安定性は従来のリス現像液に比べて飛躍的に向上する。

【０００４】

しかし、上記の方法では、高濃度の亜硫酸保恒剤によって現像液の安定性を高めることを可能としたが、超硬調な写真画像を得るためには、比較的高いｐＨ値の現像液を用いることが必要であり、そのために現像液が空気酸化されやすく多量の現像液を補充する必要があった。そこで、ヒドラジン化合物の造核現像を利用した超硬調な写真画像形成システムを、より低いｐＨの現像液で実現する工夫が試みられてきた。

【０００５】

米国特許第４，２６９，９２９号（特開昭６１－２６７７５９号）、米国特許第４，７３７，４５２号（特開昭６０－１７９７３４号）、米国特許第５，１０４，７６９号、同４，７９８，７８０号、特開平１－１７９９３９号、同１－１７９９４０号、同８－２０１９５５号、米国特許第４，９９８，６０４号、同４，９９４，３６５号、特願平７－３７８１７号には、ｐＨ１１．０未満の安定な現像液を用いて超硬調な画像を得る為に、高活性なヒドラジン造核剤、および造核促進剤を用いる方法が開示されている。また、塩化銀含有率が高くかつ化学増感を施したハロゲン化銀乳剤が、高い造核活性を有することも開示されている。

【０００６】

現像液廃液の低減（＝現像液補充量の低減）のためには、処理液組成物の空気酸化分解防止と、銀汚れ防止が必須となる。前者については、現像液の低ｐＨ化が効果的であり、後者についてはこれまで種々の銀汚れ防止剤が検討されてきた。特開平８－６２１５号、同８－２０１９９５号、同７－１３３０３号等に銀汚れ防止剤が開示されている。

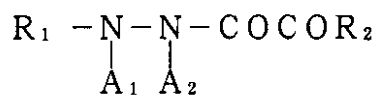
【０００７】

但し、低ｐＨ現像液による再現性の優れた超硬調画像の形成と、銀汚れの低減を両立することは困難で、現像液補充量の低減の障害となっていた。

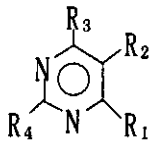
【０００８】

本発明の目的は、支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該ハロゲン化銀乳剤層もしくは他の親水性コロイド層の少なくとも一層に、一般式（Ｈ）で表される少なくとも一種のヒドラジン誘導体および少なくとも一種の造核促進剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料を画像露光し、現像液で現像処理する方法において、該現像液のｐＨが１１．０以下であり、かつ前記現像液に少なくとも一種の一般式（Ｓ）で表される化合物を含む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。

【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明の目的は、支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該ハロゲン化銀乳剤層もしくは他の親水性コロイド層の少なくとも一層に、一般式（Ｈ）で表される少なくとも一種のヒドラジン誘導体および少なくとも一種の造核促進剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料を画像露光し、現像液で現像処理する方法において、該現像液に少なくとも一種の一般式（Ｓ）で表される化合物を含む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（Ｈ）
【００１０】
【化８】



【００１１】
式中、R_1 は脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、R_2 は－NR_3（R_4）基又は－OR_5 基を表す。R_3、R_4 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、ヒドロキシル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、又はヘテロ環オキシ基を表し、R_5 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。R_3 とR_4 で窒素原子と環を形成してもよい。A_1、A_2 は、ともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。
一般式（Ｓ）
【００１２】
【化９】



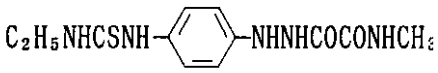
【００１３】
式中、R_1、R_2、R_3 及びR_4 は炭素原子、窒素原子、硫黄原子、りん原子のいずれかで環に結合する任意の置換基（但し、－NH_2を除く）、水素原子、ハロゲン原子を表す。R_1、R_2、R_3 及びR_4 は同じでも異なっていてもよいが、これらのうち少なくとも一つは－ＳＭ基である。Ｍは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基を表す。R_1～R_4のいずれかが連結して環を形成する場合を除く。
【００１４】
【発明の実施の形態】
以下に本発明の具体的構成について詳細に説明する。
【００１５】
本発明で用いられる一般式（Ｈ）で表されるヒドラジン誘導体について詳細に説明する。
【００１６】
一般式（Ｈ）において、R_1 で表される脂肪族基は好ましくは炭素数１～３０のものであり、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。例えばメチル基、エチル基、ｔ－ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等が挙げられ、これらはさらに適当な置換基（例えばアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、ウレイド基等）で置換されてもよい。

【００１７】
一般式（Ｈ）においてR_1で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環などが挙げられる。
【００１８】
一般式（Ｈ）においてR_1で表されるヘテロ環基としては、単環又は縮合環の少なくとも窒素、硫黄、酸素から選ばれる一つのヘテロ原子を含むヘテロ環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環などが挙げられる。
【００１９】
R_1として特に好ましいのは、アリール基及びヘテロ環基である。
【００２０】
R_1のアリール基及びヘテロ環基は、置換基をもっていてもよい。代表的な置換基としてはアルキル基（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の単環又は縮合環のもの）、アルコキシ基（好ましくはアルキル部分の炭素数が１～２０のもの）、置換アミノ基（好ましくは炭素数１～２０のアルキル基またはアルキリデン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１～４０のもの）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数１～４０のもの）、ウレイド基（好ましくは炭素数１～４０のもの）、ヒドラジノカルボニルアミド基（好ましくは炭素数１～４０のもの）、ヒドロキシル基、ホスホアミド基（好ましくは炭素数１～４０のもの）などがある。
【００２１】
一般式（Ｈ）において、A_1、A_2は、ともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル等）、スルホニル基（メタンスルホニル、トルエンスルホニル等）、又はオキザリル基（エトキザリル等）を表す。
【００２２】
一般式（Ｈ）において、R_2は－Ｎ（R_3）R_4基又は－ＯR_5基を表し、ここでR_3及びR_4が、それぞれ水素原子、アルキル基（メチル、エチル、ベンジル等）、アルケニル基（アリル、ブテニル等）、アルキニル基（プロパルギル、ブチニル等）、アリール基（フェニル、ナフチル等）、ヘテロ環基（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル、Ｎ－ベンジルピペリジニル、キヌクリジニル、Ｎ，Ｎ′－ジエチルピラゾリジニル、Ｎ－ベンジルピロリジニル、ピリジル等）、アミノ基（アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジベンジルアミノ等）、ヒドロキシル基、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ等）、アルケニルオキシ基（アリルオキシ等）、アルキニルオキシ基（プロパルギルオキシ等）、アリールオキシ基（フェノキシ等）、又はヘテロ環オキシ基（ピリジルオキシ等）を表し、R_3とR_4で窒素原子とともに環（ピペリジン、モルホリン等）を形成しても良い。R_5は水素原子、アルキル基（メチル、エチル、メトキシエチル、ヒドロキシエチル等）、アルケニル基（アリル、ブテニル等）、アルキニル基（プロパルギル、ブチニル等）、アリール基（フェニル、ナフチル等）、ヘテロ環基（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル、Ｎ－メチルピペロコモリ、ピリジル等）を表す。
【００２３】
一般式（Ｈ）で示される化合物の具体例を以下に示す。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。
【００２４】
【化１０】

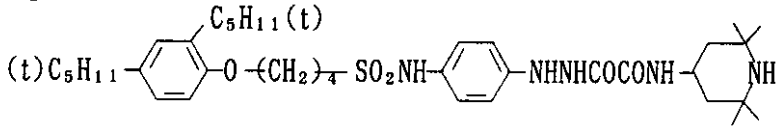
H－1



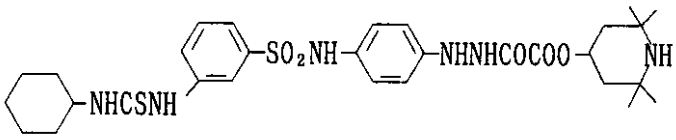
H－2



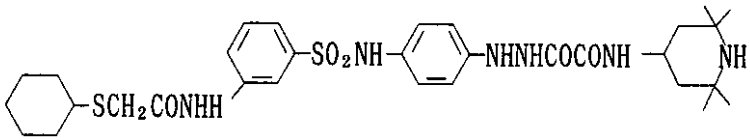
H－3



H－4

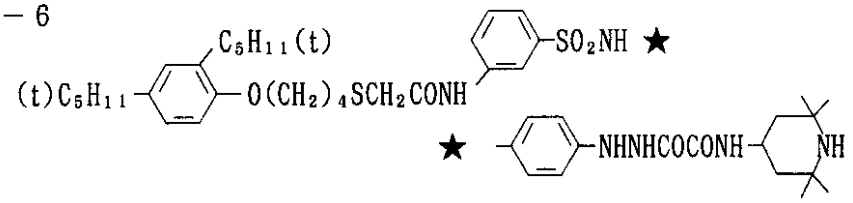


H－5

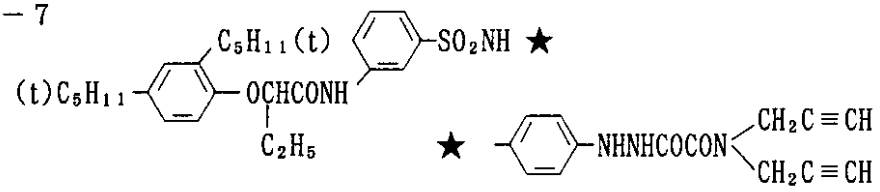


【００２５】
【化１１】

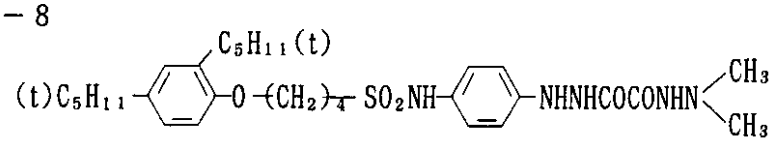
H－6



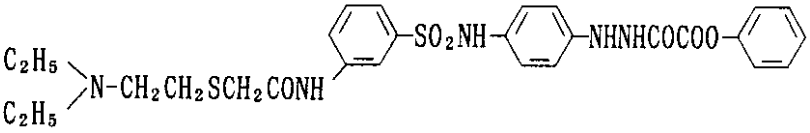
H－7



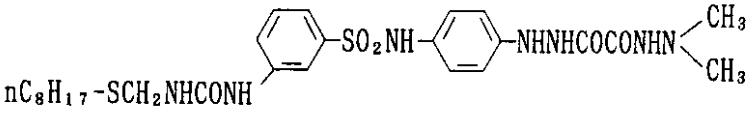
H－8



H－9

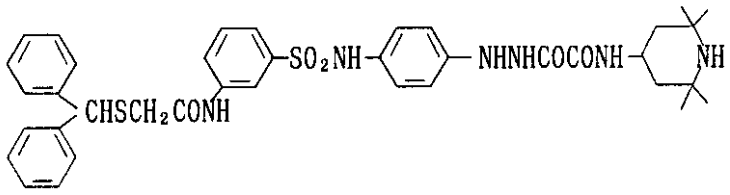


H－10

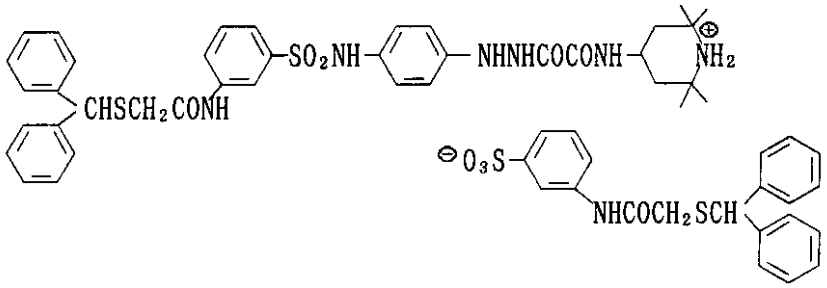


【００２６】
【化１２】

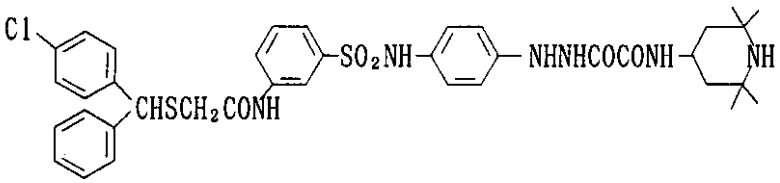
H－11



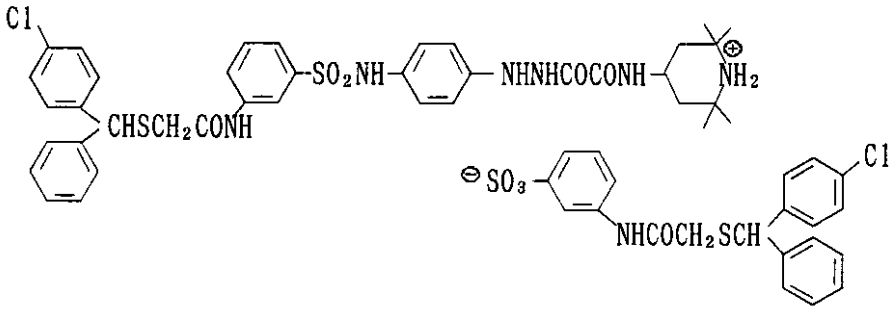
H－12



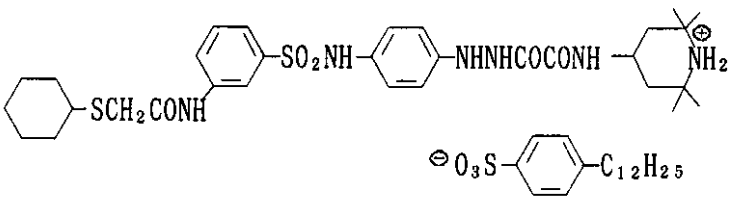
H－13



H－14

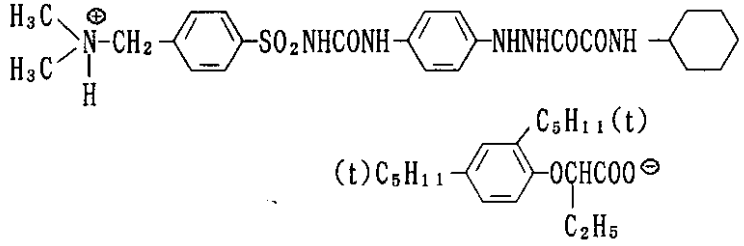


H－15

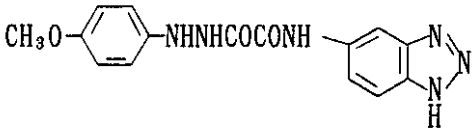


【００２７】
【化１３】

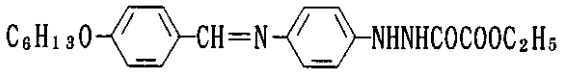
H－16



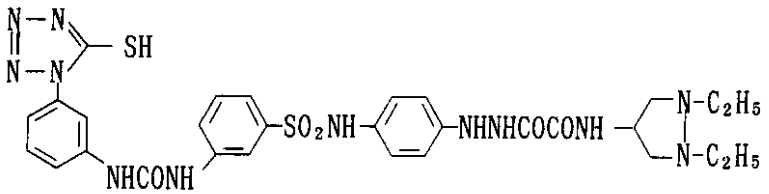
H－17



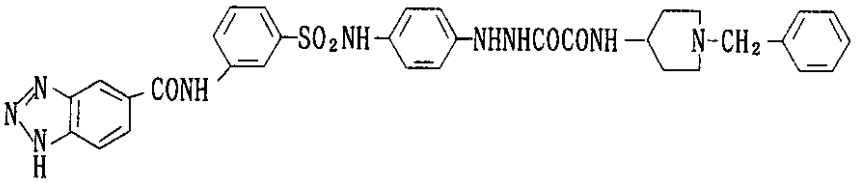
H－18



H－19

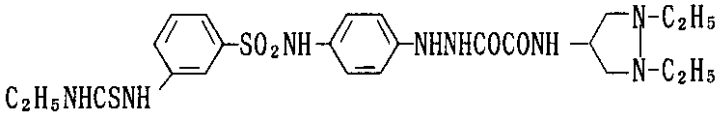


H－20

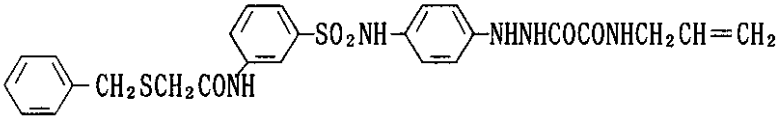


【００２８】
【化１４】

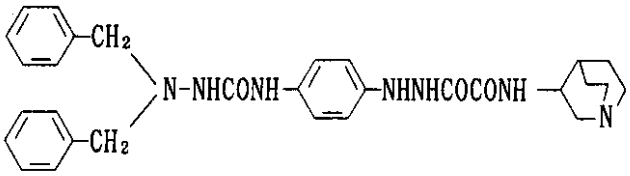
H－21



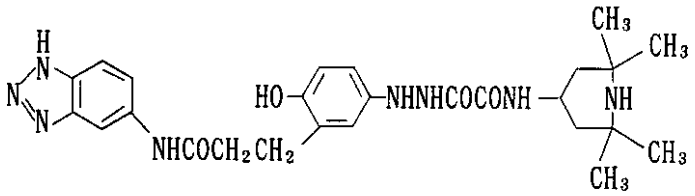
H－22



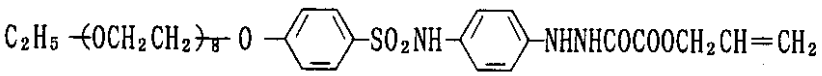
H－23



H－24

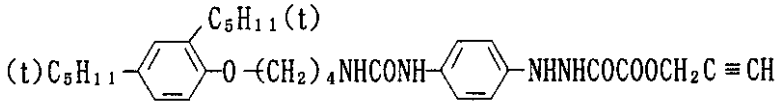


H－25

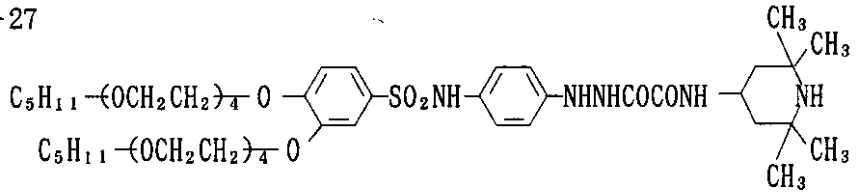


【００２９】
【化１５】

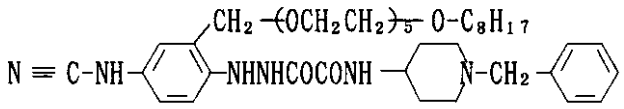
H－26



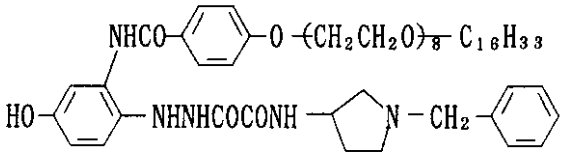
H－27



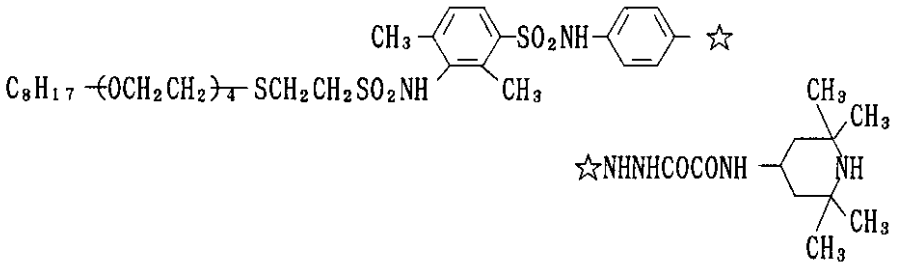
H－28



H－29



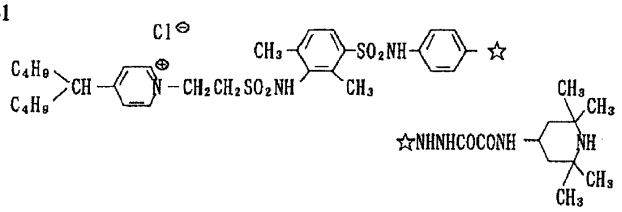
H－30



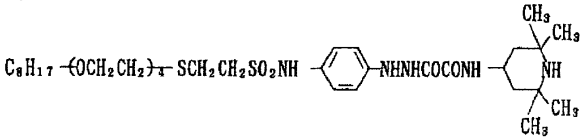
【００３０】

【化１６】

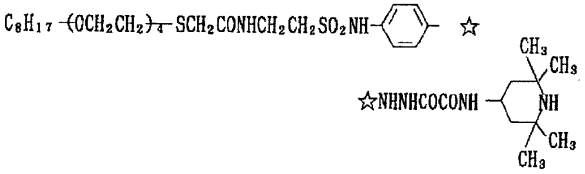
H－31



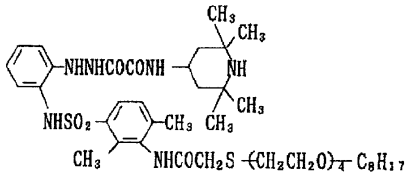
H－32



H－34



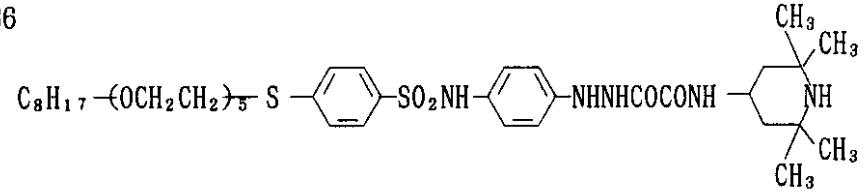
H－35



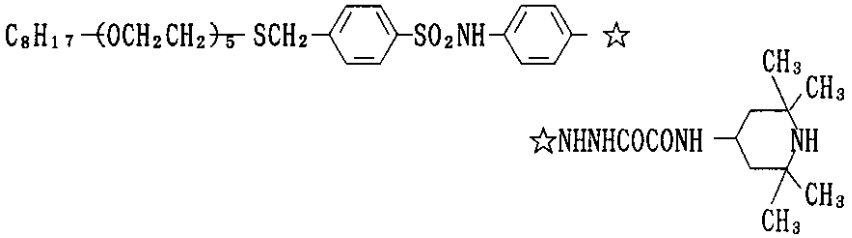
【００３１】

【化１７】

H－36



H－37



【００３２】

本発明のヒドラジン系造核剤は、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、既によ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ノ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ールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【００３３】

本発明のヒドラジン造核剤は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側の該ハロゲン化銀乳剤層あるいは他の親水性コロイド層のどの層に添加してもよいが、該ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する親水性コロイド層に添加することが好ましい。

【００３４】

本発明の造核剤添加量はハロゲン化銀１モルに対し１×１０^{-6}～１×１０^{-2}モルが好ましく、１×１０^{-5}～５×１０^{-3}モルがより好ましく、２×１０^{-5}～５×１０^{-3}モルが最も好ましい。

【００３５】

本発明に用いられる造核促進剤としては、アミン誘導体、オニウム塩、ジスルフィド誘導体またはヒドロキシメチル誘導体などが挙げられる。以下にその例を列挙する。特開平７－７７７８３号公報４８頁２行～３７行に記載の化合物で、具体的には４９頁～５８頁に記載の化合物Ａ－１）～Ａ－７３）。特開平７－８４３３１号に記載の（化２１）、（化２２）および（化２３）で表される化合物で、具体的には同公報６頁～８頁に記載の化合物。特開平７－１０４４２６号に記載の一般式〔Ｎａ〕および一般式〔Ｎｂ〕で表される化合物で、具体的には同公報１６頁～２０頁に記載のＮａ－１～Ｎａ－２２の化合物およびＮｂ－１～Ｎｂ－１２の化合物。特願平７－３７８１７号に記載の一般式（１）、一般式（２）、一般式（３）、一般式（４）、一般式（５）、一般式（６）および一般式（７）で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の１－１～１－１９の化合物、２－１～２－２２の化合物、３－１～３－３６の化合物、４－１～４－５の化合物、５－１～５－４１の化合物、６－１～６－５８の化合物および７－１～７－３８の化合物。特願平８－７０９０８号記載の造核促進剤。特開平５－１２７２８６号に記載の一般式〔Ｉ〕で表される化合物で、具体的には同公報５頁～１４頁に記載のＩ－１～Ｉ－５８の化合物。特開平５－１３４３３７号に記載の一般式〔Ｉ〕で表される化合物で、具体的には同公報７頁～１２頁に記載のＩ－１～Ｉ－３６の化合物。特開平５－１３４３３８号に記載の一般式〔Ｉ〕で表される化合物で、具体的には同公報４頁～１１頁に記載のＩ－１～Ｉ－４４の化合物。特開平５－１３４３３９号に記載の一般式〔Ｉ〕で表される化合物で、具体的には同公報５頁～８頁に記載のＩ－１～Ｉ－２７の化合物。

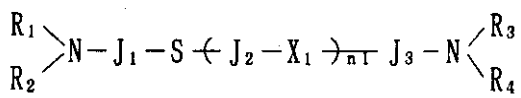
【００３６】

本発明では、下記一般式（Ａ－１）、一般式（Ａ－２）、一般式（Ａ－３）あるいは一般式（Ａ－４）で表されるアミノ化合物が造核促進剤として最も好ましく用いることができる。

一般式（Ａ－１）

【００３７】

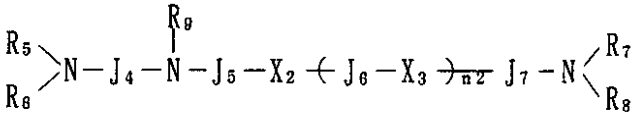
【化１８】



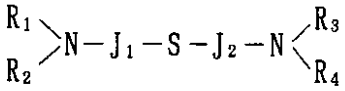
【００３８】

式中、R_1、R_2、R_3及びR_4は脂肪族基を表し、J_1、J_2及びJ_3は置換されてもよいアルキレン基、アルケニレン基、ウレイレン基、イミノカルボニルオキシ基、イミノスルホニル基、又はカルボニルジオキシ基を表す。R_1とR_2、R_3とR_4、又はR_1と

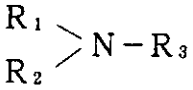
J_1 、R_3 とJ_3 はそれぞれ環を形成してもよい。X_1 はチオ基、カルボニル基、オキシカルボニル基又は置換されてもよいイミノカルボニル基を表し、ｎ１は０又は１を表す。
一般式（Ａ－２）
【００３９】
【化１９】



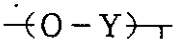
【００４０】
式中、R_5 、R_6 、R_7 、R_8 及びR_9 は、脂肪族基を表し、J_4 、J_5 は置換又は無置換のアルキレン基、アルケニレン基を表し、J_6 、J_7 は、置換されてもよいアルキレン基、アルケニレン基、ウレイレン基、イミノカルボニルオキシ基、イミノスルホニル基、又はカルボニルジオキシ基を表す。R_5 とR_6 、R_7 とR_8 、又はR_5 とJ_4 、R_7 とJ_7 はそれぞれ環を形成してもよい。X_2 、X_3 はチオ基、オキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基又は置換されてもよいイミノカルボニル基を表し、ｎ２は０又は１を表す。
一般式（Ａ－３）
【００４１】
【化２０】



【００４２】
式中、R_1 、R_2 、R_3 及びR_4 は、脂肪族基を表し、J_1 は繰り返し単位が１のアルキレンオキサイド基を少なくとも一つ含む二価の連結基を表し、J_2 は二価の脂肪族基又は繰り返し単位が１のアルキレンオキサイド基を少なくとも一つ含む二価の連結基を表す。
一般式（Ａ－４）
【００４３】
【化２１】



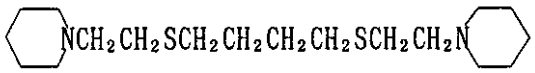
【００４４】
式中、R_1 、R_2 及びR_3は、それぞれアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。但し、R_1 、R_2 又はR_3 のいずれかの構造中に、少なくとも一つのチオエーテル基及び、少なくとも一つの
【００４５】
【化２２】



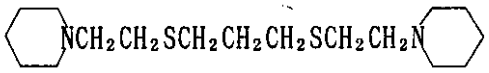
【００４６】

の部分構造を有する。Ｙは置換されてもよいアルキレン基、置換されてもよいアリーレン基を表し、ｌは２以上の整数を表す。
まず、一般式（Ａ－１）のアミノ化合物について詳細に説明する。
【００４７】
一般式（Ａ－１）において、R_1 、R_2 、R_3 及びR_4 で表される脂肪族基としてはそれぞれ直鎖、分岐又は環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル等）、アルケニル基（例えばアリル、２－メチルアリル、ブテニル等）、アルキニル基（例えばプロパルギル、ブチニル等）等が挙げられる。これらはさらに置換基（例えばアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、ウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基等）で置換されていてもよく、R_1 とR_2 、R_3 とR_4 又はR_1 とJ_1 、R_3 とJ_3 で連結して環（例えばピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン等）を形成してもよい。R_1 、R_2 、R_3 及びR_4 としては、アルキル基が好ましい。J_1 、J_2 及びJ_3 は、置換されてもよいアルキレン（例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン等の各基）、アルケニレン（例えば、ビニレン、プロペニレン等の各基）、ウレイレン、イミノカルボニルオキシ又はイミノスルホニル基或いはカルボニルジオキシ基が挙げられるが、アルキレン基が好ましい。X_1 はチオ、カルボニル、オキシカルボニル基又は置換されてもよいイミノカルボニル基が挙げられるが、チオ基が好ましい。n_1 は０又は１を表す。以下に本発明の一般式（Ａ－１）で表される化合物の具体例を示す。
【００４８】
【化２３】

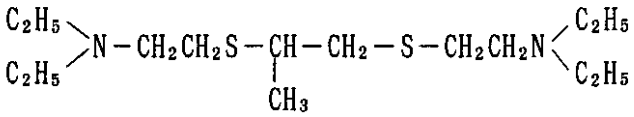
A-1-1



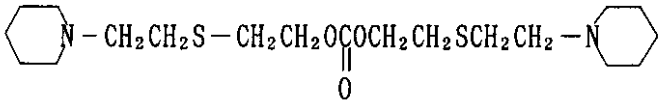
A-1-2



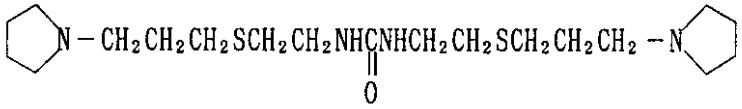
A-1-3



A-1-4

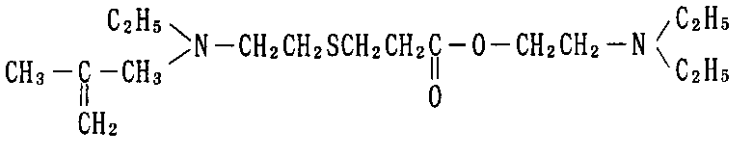


A-1-5

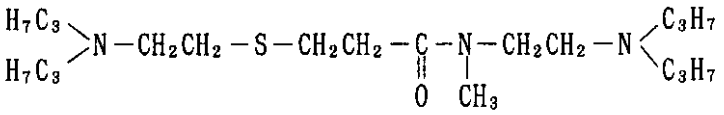


【００４９】
【化２４】

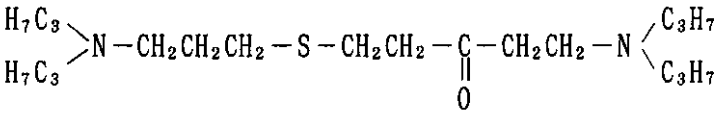
A-1-6



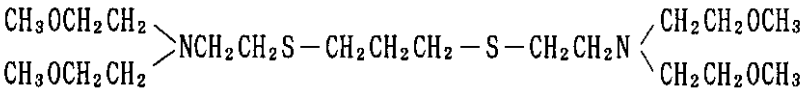
A-1-7



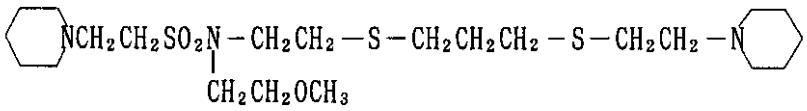
A-1-8



A-1-9

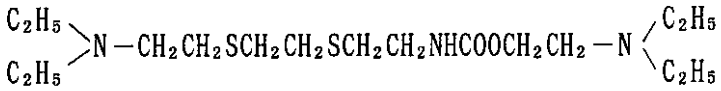


A-1-10

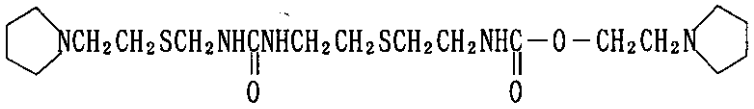


【００５０】
【化２５】

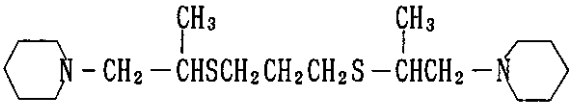
A-1-11



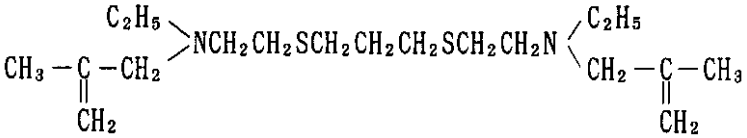
A-1-12



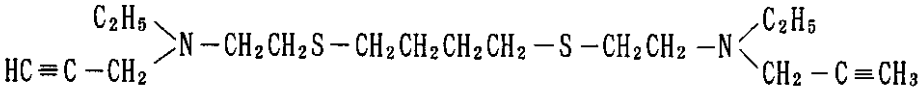
A-1-13



A-1-14

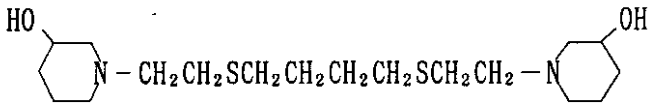


A-1-15

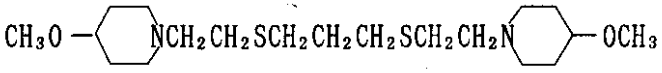


【００５１】
【化２６】

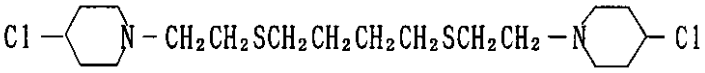
A-1-16



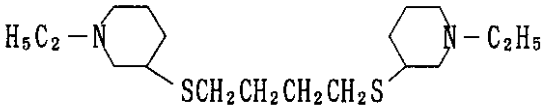
A-1-17



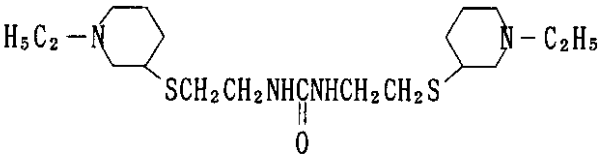
A-1-18



A-1-19

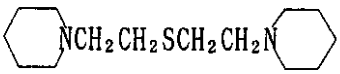


A-1-20

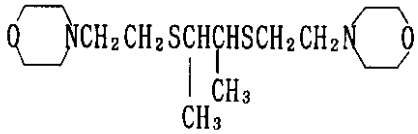


【００５２】
【化２７】

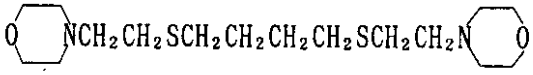
A-1-21



A-1-22



A-1-23



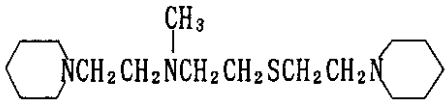
【００５３】
次に、一般式（Ａ－２）のアミノ化合物について詳細に説明する。
一般式（Ａ－２）において、R_5、R_6、R_7、R_8及びR_9で表される脂肪族基は前記R_1、R_2、R_3及びR_4と同義の基を表すがアルキル基が好ましい。J_4、J_5は置換又は無置換のアルキレン基（例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン等の各基）、アルケニレン基（例えば、ビニレン、プロペニレン等の各基）を表し、J_6、J_7は、置換されてもよいアルキレン（例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン等の各基）、アルケニレン（例えば、ビニレン、プロペニレン等の各基

）、ウレイレン、イミノカルボニルオキシ又はイミノスルホニル基或いはカルボニルジオキシ基が挙げられるが、アルキレン基が好ましい。R_5 とR_6 、R_7 とR_8 又はR_5 とJ_4 、R_7 とJ_7 で連結して環（例えばピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン等）を形成してもよい。X_2 、X_3 はチオ、オキシ、カルボニル、オキシカルボニル基又は置換されてもよいイミノカルボニル基が挙げられるが、チオ基が好ましい。n_2 は０又は１を表す。以下に本発明の一般式（Ａ－２）で表される化合物の具体例を示す。

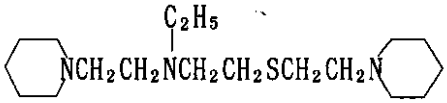
【００５４】

【化２８】

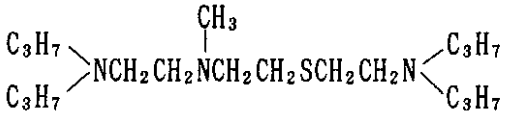
A-2-1



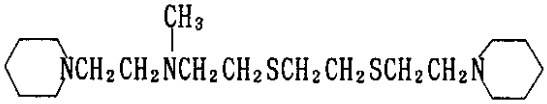
A-2-2



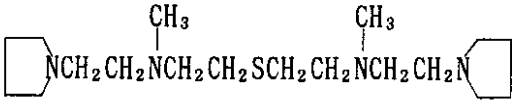
A-2-3



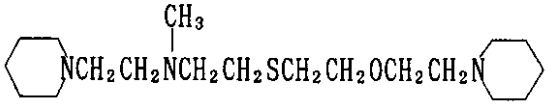
A-2-4



A-2-5



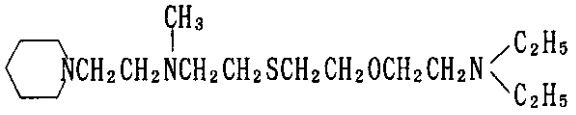
A-2-6



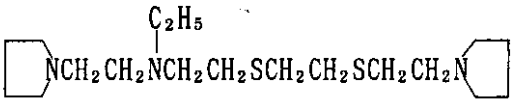
【００５５】

【化２９】

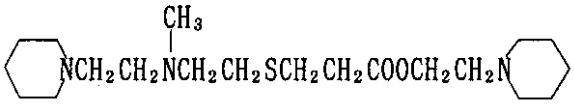
A-2-7



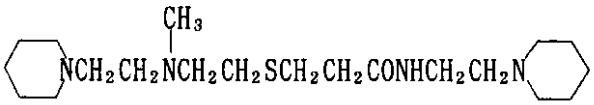
A-2-8



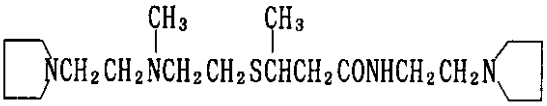
A-2-9



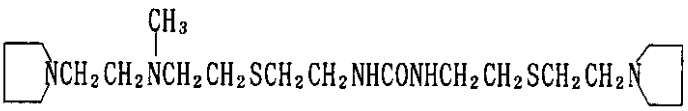
A-2-10



A-2-11

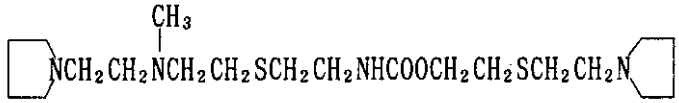


A-2-12

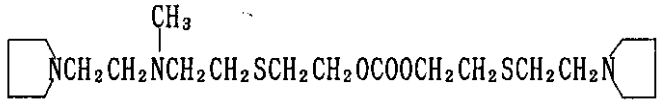


【００５６】
【化３０】

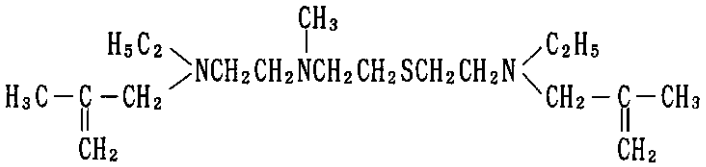
A-2-13



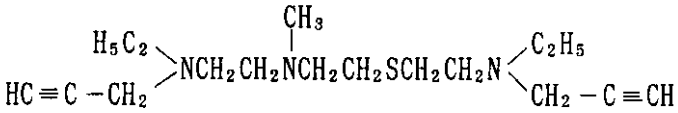
A-2-14



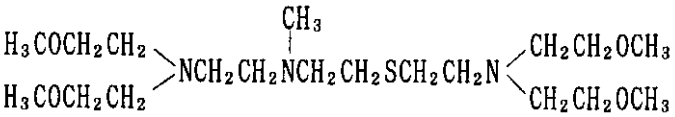
A-2-15



A-2-16

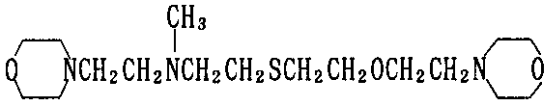


A-2-17

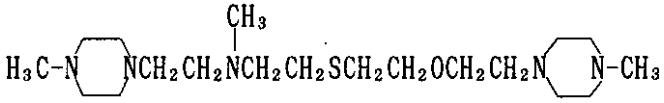


【００５７】
【化３１】

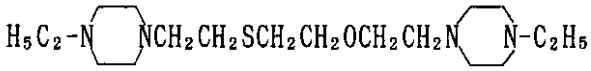
A-2-18



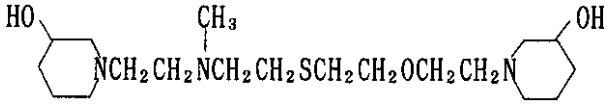
A-2-19



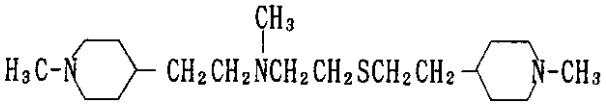
A-2-20



A-2-21



A-2-22



【００５８】

次に、一般式（Ａ－３）のアミノ化合物について詳細に説明する。

一般式（Ａ－３）において、R_1 、R_2 、R_3 及びR_4 で表される脂肪族基としてはそれぞれ直鎖、分岐又は環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル等）、アルケニル基（例えばアリル、２－メチルアリル、ブテニル等）、アルキニル基（例えばプロパルギル、ブチニル等）等が挙げられる。これらはさらに置換基（例えばアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、ウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基等）で置換されていてもよく、R_1 とR_2 、R_3 とR_4 、R_1 とJ_1 、R_2 とJ_1 及びR_4 とJ_2 で連結して環（例えばピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン等）を形成してもよい。R_1 、R_2 、R_3 及びR_4 としては、アルキル基が好ましい。

【００５９】

J_1 及びJ_2 はくり返し単位が１のアルキレンオキサイド基を少なくとも一つ含む二価の連結基を表すが、アルキレンオキサイド基としては-Y-O- 基で表されるものであり、Ｙはアルキレン基（例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン等）を表す。J_1 及びJ_2 で表される二価の連結基としては例えば、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、$-CH_2CH_2SCH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2SCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 等の各基が挙げられる。J_2 で表される二価の脂肪族基としては、アルキレン基

（例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン等の各基）、アルケニレン基（例えば、ビニレン、プロペニレン等の各基）が挙げられるが、アルキレン基が好ましい。

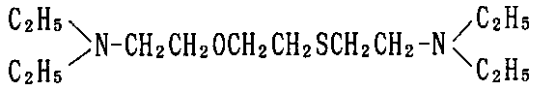
【００６０】

次に本発明の一般式（Ａ－３）で示される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

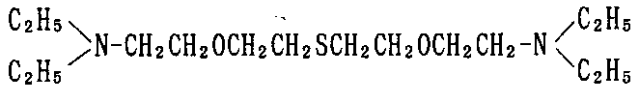
【００６１】

【化３２】

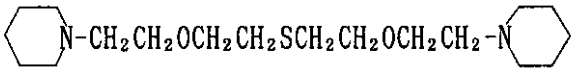
A-3-1



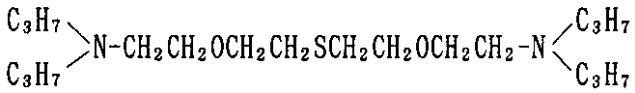
A-3-2



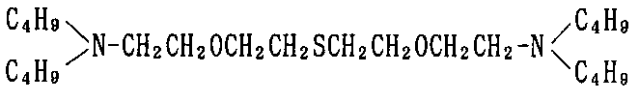
A-3-3



A-3-4



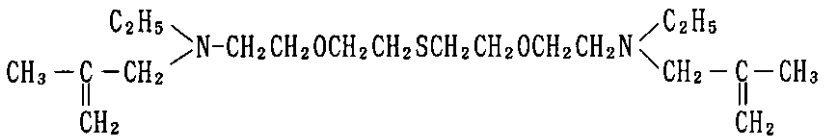
A-3-5



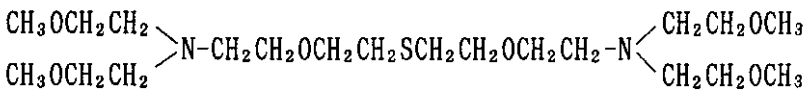
【００６２】

【化３３】

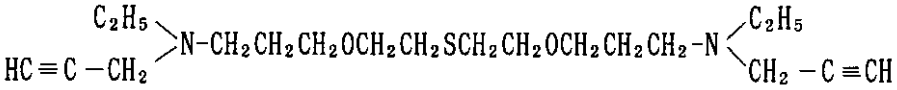
A-3-6



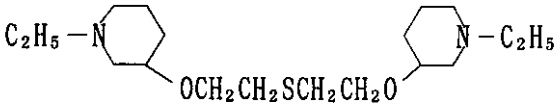
A-3-7



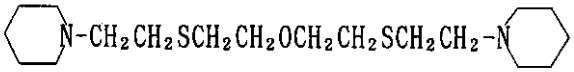
A-3-8



A-3-9

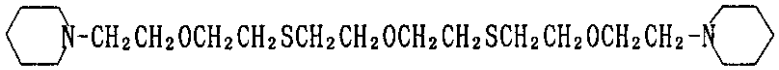


A-3-10

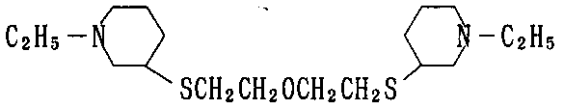


【００６３】
【化３４】

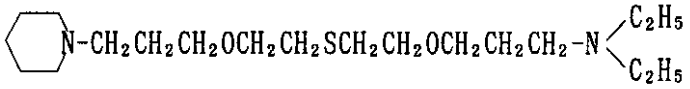
A-3-11



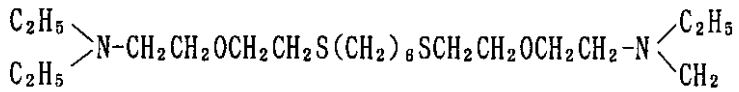
A-3-12



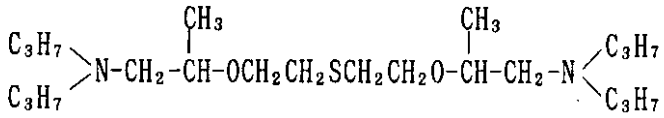
A-3-13



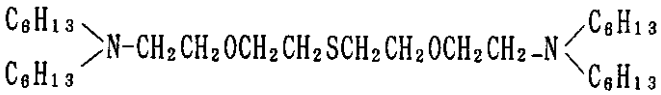
A-3-14



A-3-15



A-3-16



【００６４】

次に、一般式（Ａ－４）のアミノ化合物について詳細に説明する。

一般式（Ａ－４）において、R_1 、R_2 で表される基としてはそれぞれアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、オクチル、ドデシル等）、アルケニル基（例えばアリル、２－メチルアリル、ブテニル等）、アルキニル基（例えばプロパルギル、ブチニル等）等が挙げられる。これらはさらに置換基（例えばアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、ウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基等）で置換されていてもよく、R_1 とR_2 で連結して環（例えばピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン等）を形成してもよい。R_1 及びR_2 としては、アルキル基、アルケニル基が好ましく炭素数２～２０のアルキル基及び炭素数３～２０のアルケニル基が最も好ましい。

【００６５】

R_3 で表される基としては、アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ドデシル等）、アルケニル基（例えばアリル、ブテニル等）、アルキニル基（例えばプロパルギル、ブチニル等）、アリール基（例えばフェニル、ナフチル等）、又はヘ

テロ環基（例えばチエニル、フリル、ピリジル等）が挙げられる。

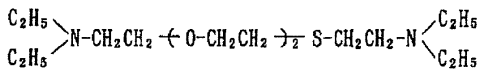
【００６６】

次に本発明の一般式（Ａ－４）で示される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらは限定されるものではない。

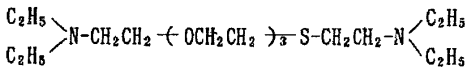
【００６７】

【化３５】

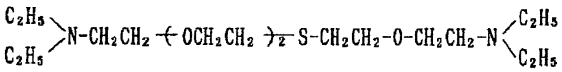
A-4-1



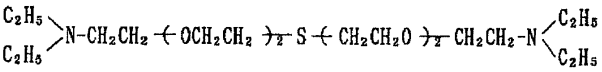
A-4-2



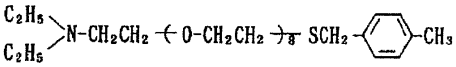
A-4-3



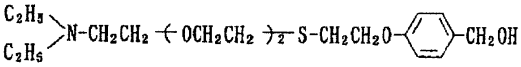
A-4-4



A-4-5



A-4-6

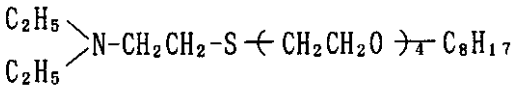


【００６８】

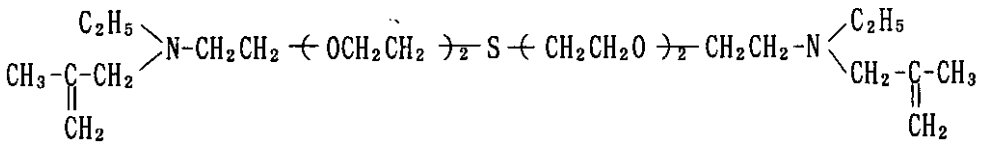
【化３６】

【化９６】

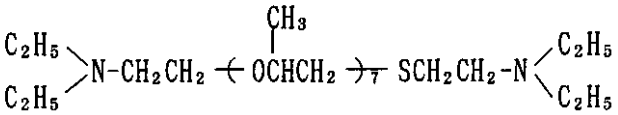
A-4-8



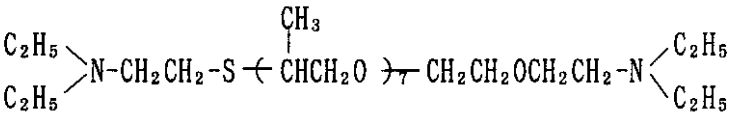
A-4-9



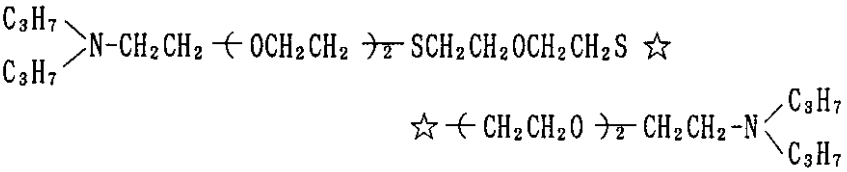
A-4-10



A-4-11



A-4-12



【００６９】

本発明の造核促進剤は、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、既によ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ノ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、造核促進剤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用いることができる。

【００７０】

本発明の造核促進剤は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側の該ハロゲン化銀乳剤層あるいは他の親水性コロイド層のどの層に添加してもよいが、該ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する親水性コロイド層に添加することが好ましい。

本発明の造核促進剤添加量はハロゲン化銀１モルに対し１×１０$^{-6}$～２×１０$^{-2}$モルが好ましく、１×１０$^{-5}$～２×１０$^{-2}$モルがより好ましく、２×１０$^{-5}$～１×１０$^{-2}$モルが最も好ましい。

【００７１】

次に、一般式（Ｓ）で表される化合物について詳細に説明する。

Ｒ$_1$～Ｒ$_4$は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子、窒素原子、硫黄原子、りん原子で環に結合する任意の置換基を表す（但し、－ＮＨ$_2$を除く）。Ｒ$_1$～Ｒ$_4$

は同じでも異なっていてもよいが、R_1 ～R_4 のうち少なくとも１つは－ＳＭ基を表す（Ｍはアルカリ金属原子、水素原子、アンモニウム基）。
R_1 ～R_4 の上記の各基として具体的には、ハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、４級化された窒素原子を含むヘテロ環基（たとえばピリジニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、（アルキル、アリールまたはヘテロ環）アミノ基、ヒドロキシルアミノ基、Ｎ－置換の飽和もしくは不飽和の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリールまたはヘテロ環）チオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。

【００７２】

これらの置換基は、さらにこれらの置換基で置換されていてもよい。

【００７３】

R_1 ～R_4 の置換基としてより好ましくは、炭素数０～１５の置換基で、クロル原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、シアノ基、（アルキル、アリールまたはヘテロ環）アミノ基、ヒドロキシルアミノ基、Ｎ－置換の飽和もしくは不飽和の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基であり、さらに好ましくは、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、（アルキル、アリールまたはヘテロ環）アミノ基、ヒドロキシルアミノ基、Ｎ－置換の飽和もしくは不飽和の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、スルホ基またはその塩であり、最も好ましくはアミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルチオ基、アルールチオ基、メルカプト基、カルボキシ基またはその塩、スルホ基またはその塩である。
一般式（Ｓ）に於いてR_1 ～R_4 の少なくとも１つは－ＳＭ基であり、より好ましくはR_1 ～R_4 の少なくとも２つが－ＳＭ基である。R_1 ～R_4 の少なくとも２つが－ＳＭ基である場合、好ましくはR_4 とR_1 、もしくはR_4 とR_3 が－ＳＭ基である。

【００７４】

一般式（Ｓ）に於いてＭはアルカリ金属原子、水素原子、アンモニウム基を表す。ここにアルカリ金属原子とは具体的に、Ｎａ，Ｋ，Ｌｉ，Ｍｇ，Ｃａ等であり、これらは$-S^-$ の対カチオンとして存在する。Ｍとして好ましくは、水素原子、アンモニウム基、Na^+ 、またはK^+ であり、特に好ましくは水素原子である。

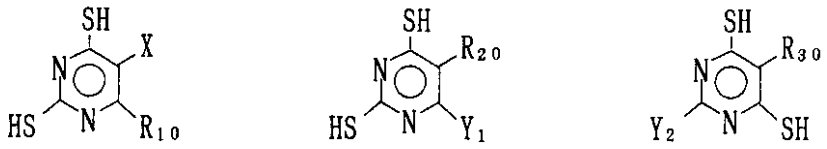
【００７５】

本発明においては、一般式（Ｓ）で表される化合物のうち、下記一般式（１）～（３）で表される化合物が特に好ましい。

【００７６】

【化３７】

一般式（1）　一般式（2）　一般式（3）



【００７７】

一般式（１）において、R_{10}はメルカプト基、水素原子、または任意の置換基を表し、Ｘは水溶性基もしくは水溶性基で置換された置換基を表す。一般式（２）においてY_1は水溶性基もしくは水溶性基で置換された置換基を表し、R_{20}は水素原子または任意の置換基を表す。一般式（３）においてY_2は水溶性基もしくは水溶性基で置換された置換基を表し、R_{30}は水素原子または任意の置換基を表す。ただし、R_{10}、R_{20}、R_{30}、Ｘ、Y_1、およびY_2の各基は、一般式（Ｓ）におけるR_1～R_4の各基を超えることはない。

【００７８】

次に、一般式（１）～（３）で表される化合物について詳しく説明する。

一般式（１）において、R_{10}はメルカプト基、水素原子または任意の置換基を表す。但し、R_{10}は、一般式（Ｓ）におけるR_1～R_4の各基を超えることはない。

ここで、R_{10}における前記意味での任意の置換基とは、一般式（Ｓ）のR_1～R_4について説明したものと同じものが挙げられる。R_{10}として好ましくは、メルカプト基、水素原子、または炭素数０～15の以下の置換基から選ばれる基である。すなわち、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基等が挙げられる。

一般式（１）においてＸは、前記意味での、水溶性基もしくは水溶性基で置換された置換基を表す。ここに水溶性基とはスルホン酸もしくはカルボン酸およびそれらの塩、アンモニオ基のような塩、またはアルカリ性の現像液によって一部もしくは完全に解離しうる解離性基を含む基のことで、具体的にはスルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、アンモニオ基、スルホンアミド基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基、活性メチン基、またはこれらの基を含む置換基を表す。ただし、Ｘがアミノ基であることはない。なお本発明において活性メチン基とは、２つの電子吸引性基で置換されたメチル基のことで、具体的にはジシアノメチル、α－シアノ－α－エトキシカルボニルメチル、α－アセチル－α－エトキシカルボニルメチル等の基が挙げられる。

一般式（１）のＸで表される置換基とは、上述した水溶性基、または上述の水溶性基で置換された置換基であり、その置換基としては、炭素数０～15の置換基で、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、（アルキル、アリールまたはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、スルファモイルアミノ基、（アルキル、アリールまたはヘテロ環）チオ基、（アルキル、アリール）スルホニル基、スルファモイル基等が挙げられ、好ましくは炭素数１～10のアルキル基（特にアミノ基で置換されたメチル基）、アリール基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、（アルキル、アリールまたはヘテロ環）チオ基等の基である。

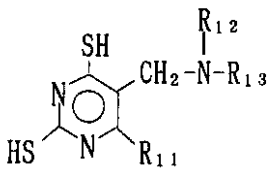
【００７９】

一般式（１）で表される化合物の中で、さらに好ましいものは下記一般式（１－ａ）で表される化合物である。

【００８０】

【化３８】

一般式（1-a）．



【００８１】
式中R_{11}は一般式（１）のR_{10}と同義であり、好ましい範囲も同じである。R_{12}、R_{13}はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。ただし、R_{12}およびR_{13}の少なくとも一方は、少なくとも１つの水溶性基を有する。ここに水溶性基とは、スルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アンモニオ基、スルホンアミド基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基、活性メチン基、またはこれらの基を含む置換基を表し、好ましくはスルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシ基、アミノ基等の基があげられる。
R_{12}およびR_{13}は、好ましくはアルキル基またはアリール基であり、R_{12}およびR_{13}がアルキル基であるとき、アルキル基としては炭素数１～４の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましく、その置換基としては水溶性基、特にスルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシ基、またはアミノ基が好ましい。R_{12}およびR_{13}がアリール基であるとき、アリール基としては炭素数が６～10の置換もしくは無置換のフェニル基が好ましく、その置換基としては水溶性基、特にスルホ基（またはその塩）、カルボキシ基（またはその塩）、ヒドロキシ基、またはアミノ基が好ましい。
R_{12}およびR_{13}がアルキル基またはアリール基を表すとき、これらは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。また環状構造により飽和のヘテロ環を形成してもよい。
【００８２】
一般式（２）においてY_1は、前記意味での、水溶性基もしくは水溶性基で置換された置換基を表し、一般式（１）のXと同義である。
一般式（２）においてY_1で表される、前記意味での、水溶性基もしくは水溶性基で置換された置換基としてさらに好ましくは、活性メチン基、または水溶性基で置換された以下の基、即ちアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキル基、アリール基である。
Y_1としてさらに好ましくは、活性メチン基、または水溶性基で置換された（アルキル、アリール、もしくはヘテロ環）アミノ基であり、ここに水溶性基としてはヒドロキシル基、カルボキシ基またはその塩、スルホ基またはその塩が特に好ましい。Y_1として特に好ましくは、ヒドロキシル基、カルボキシ基（またはその塩）、またはスルホ基（またはその塩）で置換された（アルキル、アリール、もしくはヘテロ環）アミノ基であり、－N（R_{01}）(R_{02}）基で表される。ここにR_{01}、R_{02}は、それぞれ一般式（１－ａ）のR_{12}、R_{13}と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。
【００８３】
一般式（２）においてR_{20}は水素原子または任意の置換基を表す。ただし、R_{20}は、一般式（Ｓ）におけるR_1～R_4の各基を超えることはない。
ここで、R_{20}における前記意味での任意の置換基とは、一般式(A) のR_1 ～R_4 について説明したものと同じものが挙げられる。R_{20}として好ましくは、水素原子または炭素数０～15の以下の置換基から選ばれる基である。すなわち、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシルアミノ基等が挙げられる。R_{20}として最も好ましくは水素原子である。
【００８４】
一般式（３）においてY_2は、前記意味での、水溶性基もしくは水溶性基で置換された置

換基を表し、R_{30}は水素原子または任意の置換基を表す。ただし、R_{30}は、一般式（Ｓ）におけるR_1～R_4の各基を超えることはない。

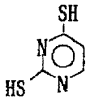
一般式（３）におけるY_2、R_{30}はそれぞれ一般式（２）のY_1、一般式（２）のR_{20}と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

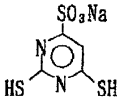
【００８５】

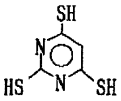
以下に、本発明の一般式（Ｓ）で表される化合物の具体例を挙げるが、言うまでもなく本発明はこれらに限定されるものではない。

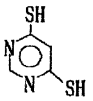
【００８６】

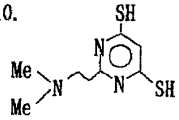
【化３９】

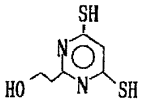
1. 

3. 

5. 

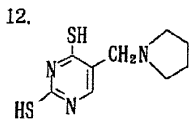
7. 

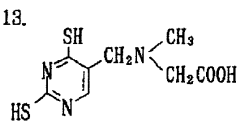
10. 

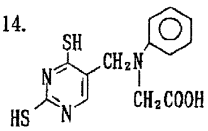
11. 

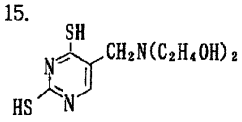
【００８７】

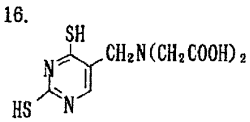
【化４０】

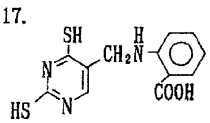
12. 

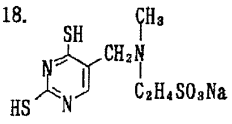
13. 

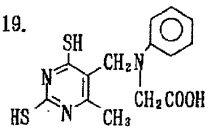
14. 

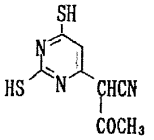
15. 

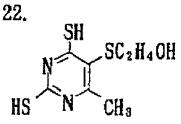
16. 

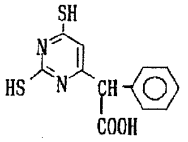
17. 

18. 

19. 

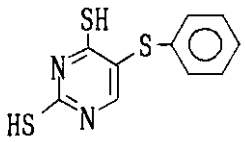
20. 

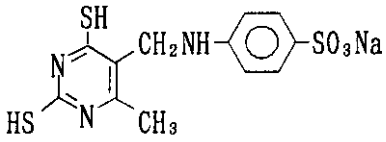
22. 

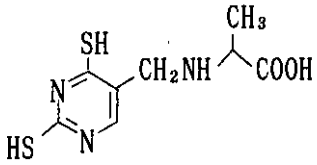
23. 

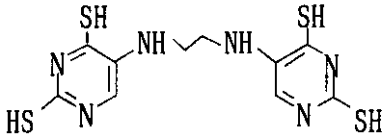
【００８８】

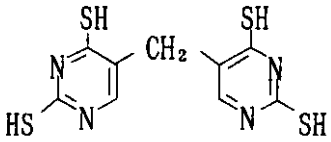
【化４１】

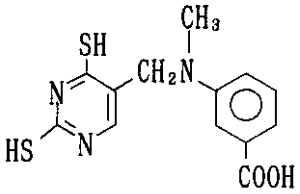
24. 

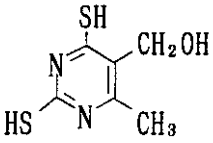
25. 

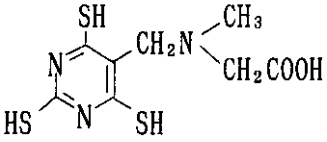
26. 

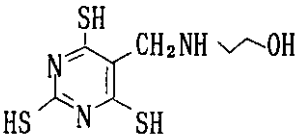
27. 

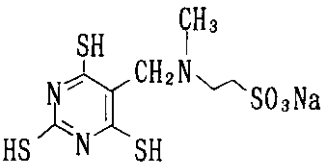
28. 

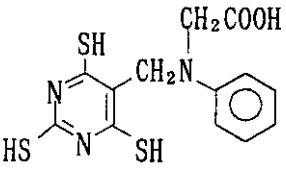
29. 

30. 

31. 

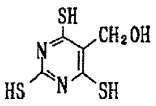
32. 

33. 

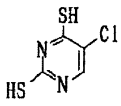
34. 

【００８９】
【化４２】

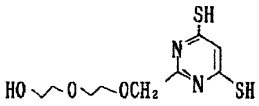
36.



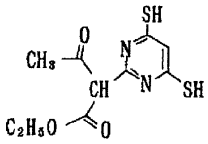
37.



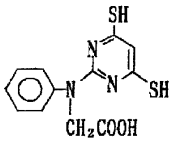
38.



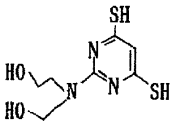
40.



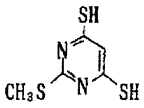
41.



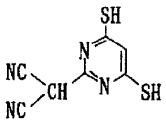
44.



45.



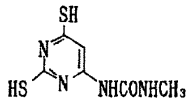
46.



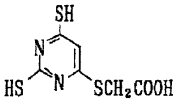
【００９０】

【化４３】

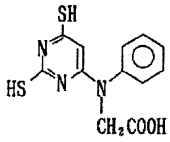
47.



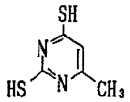
49.



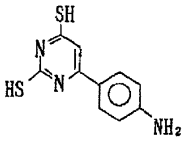
50.



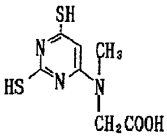
51.



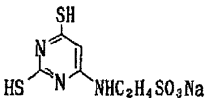
52.



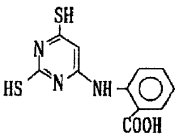
53.



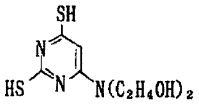
54.



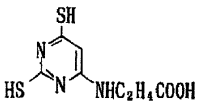
55.



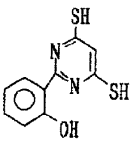
56.



57.

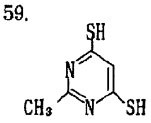


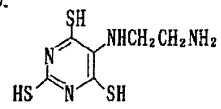
58.



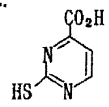
【００９１】

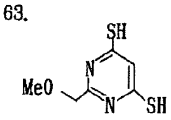
【化４４】

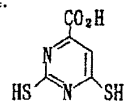
59.


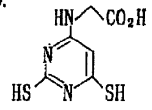
60.


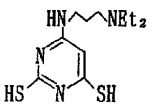
61.

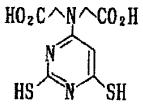

62.


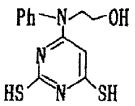
63.


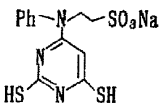
64.


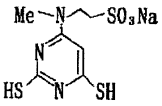
66.


67.


68.


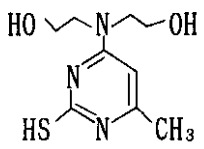
69.


70.


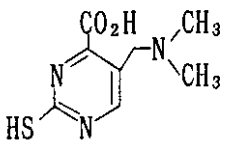
71.


【００９２】
【化４５】

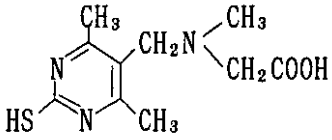
72.



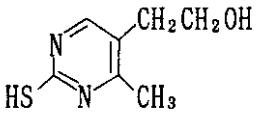
73.



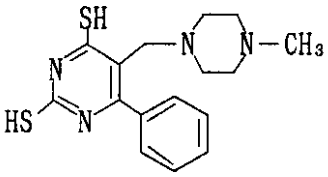
74.



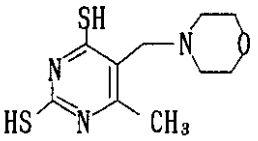
75.



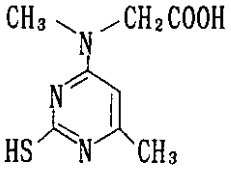
76.



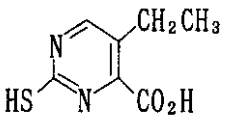
77.



78.

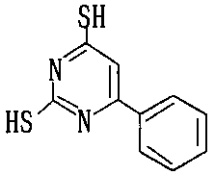


79.

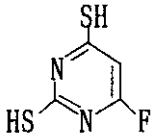


【００９３】
【化４６】

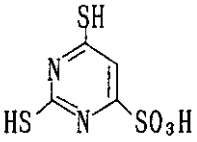
80.



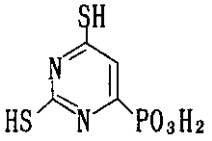
81.



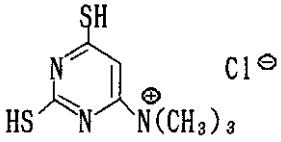
82.



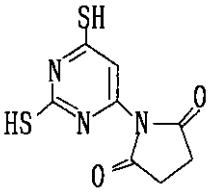
83.



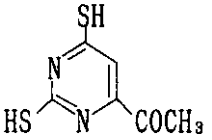
84.



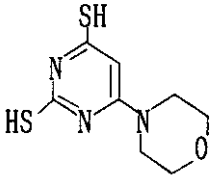
85.



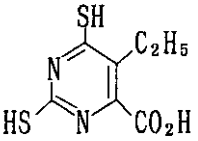
86.



87.



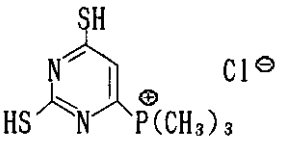
88.



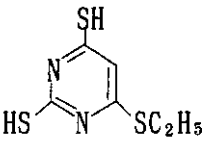
89.



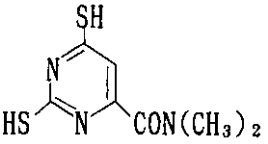
90.



91.

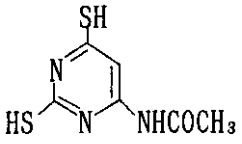


92.

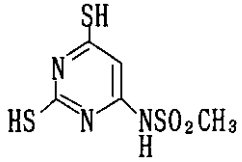


【００９４】
【化４７】

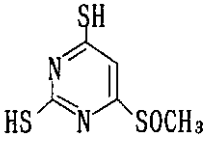
93.



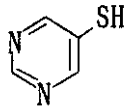
94.



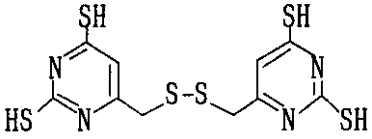
95.



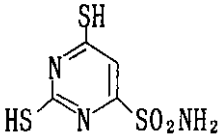
96.



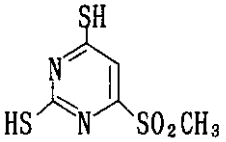
97.



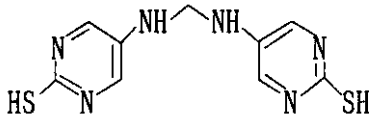
98.



99.



100.



【００９５】

一般式（Ｓ）の化合物の添加量は、現像液使用液１リットルにつき0.01～10ミリモル、好ましくは0.1 ～５ミリモルである。またハロゲン化銀写真感光材料にも添加する場合は、バック層または最上の保護層等非感光性層に添加することが好ましい。この場合、感光材料１m^2あたり１×10^{-6}モルから５×10^{-3}モルの範囲が好ましく、１×10^{-5}モルから１×10^{-3}モルの範囲が特に好ましい

【００９６】

本発明に係わるハロゲン化銀乳剤はハロゲン化銀として、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、沃臭化銀のいずれでもよいが、塩化銀含有率３０モル％以上が好ましく、５０モル％以上が更に好ましい。また、沃化銀の含有率は５モル％以下が好ましく、２モル％以下が更に好ましい。

【００９７】

ハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体、八面体、不定型、板状のいずれでも良いが、立方体もしくは板状が好ましい。

【００９８】

本発明に用いられる写真乳剤は、P.Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、１９６７年）、G.F.Dufin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、１９６６年）、V.L.Zelikman et al著Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、１９６４年）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【００９９】

すなわち、酸性法、中性法等のいずれでもよく、又、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いても良い。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のｐＡｇを一定に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。またアンモニア、チオエーテル、四置換チオ尿素等のいわゆるハロゲン化銀溶剤を使用して粒子形成させることが好ましい。より好ましくは四置換チオ尿素化合物であり、特開昭５３－８２４０８号、同５５－７７７３７号に記載されている。好ましいチオ尿素化合物はテトラメチルチオ尿素、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジンチオンである。ハロ

ゲン化銀溶剤の添加量は用いる化合物の種類および目的とする粒子サイズ、ハロゲン組成により異なるが、ハロゲン化銀１モルあたり10^{-5}～10^{-2}モルが好ましい。

【０１００】

コントロールド・ダブルジェット法およびハロゲン化銀溶剤を使用した粒子形成方法では、結晶型が規則的で粒子サイズ分布の狭いハロゲン化銀乳剤を作るのが容易であり、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を作るのに有用な手段である。

また、粒子サイズを均一にするためには、英国特許第１，５３５，０１６号、特公昭４８－３６８９０、同５２－１６３６４号に記載されているように、硝酸銀やハロゲン化アルカリの添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法や、英国特許第４，２４２，４４５号、特開昭５５－１５８１２４号に記載されているように水溶液の濃度を変化させる方法を用いて、臨界飽和度を越えない範囲において早く成長させることが好ましい。

本発明の乳剤は単分散乳剤が好ましく、｛（粒径の標準偏差）／（平均粒径）｝×１００で表される変動係数が２０％以下、より好ましくは１５％以下である。

ハロゲン化銀乳剤粒子の平均粒子サイズは０．５μｍ以下が好ましく、より好ましくは０．１μｍ～０．４μｍである。

【０１０１】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、VIII族に属する金属を含有してもよい。特に、高コントラスト及び低カブリを達成するために、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ルテニウム化合物などを含有することが好ましい。また、高感度化のためには鉄化合物を含有することが好ましい。

本発明に用いられるロジウム化合物として、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。たとえば、ハロゲン化ロジウム（III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、たとえば、ヘキサクロロロジウム(III) 錯塩、ヘキサブロモロジウム(III) 錯塩、ヘキサアミンロジウム(III) 錯塩、トリザラトロジウム(III) 錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（たとえば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（たとえばＫＣｌ、ＮａＣｌ、ＫＢｒ、ＮａＢｒ等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【０１０２】

本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスミニウムは特開昭６３－２０４２号、特開平１－２８５９４１号、同２－２０８５２号、同２－２０８５５号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

$〔ML_6〕^{-n}$

ここでＭはＲｕ、Ｒｅ、またはＯｓを表し、ｎは０、１、２、３または４を表す。

この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【０１０３】

$〔ReCl_6〕^{-3}$	$〔ReBr_6〕^{-3}$	$〔ReCl_5(NO)〕^{-2}$
$〔Re(NS)Br_5〕^{-2}$	$〔Re(NO)(CN)_5〕^{-2}$	$〔Re(O)_2(CN)_4〕^{-3}$
$〔RuCl_6〕^{-3}$	$〔RuCl_4(H_2O)_2〕^{-1}$	$〔RuCl_5(NO)〕^{-2}$
$〔RuBr_5(NS)〕^{-2}$	$〔Ru(CN)_6〕^{-4}$	$〔Ru(CO)_3Cl_3〕^{-2}$
$〔Ru(CO)Cl_5〕^{-2}$	$〔Ru(CO)Br_5〕^{-2}$	
$〔OsCl_6〕^{-3}$	$〔OsCl_5(NO)〕^{-2}$	$〔Os(NO)(CN)_5〕^{-2}$

$〔Os(NS)Br_5〕^{-2}$　$〔Os(CN)_6〕^{-4}$　$〔Os(O)_2(CN)_4〕^{-4}$

【０１０４】

これらの化合物の添加量はハロゲン化銀１モル当り１×１０$^{-9}$モル～１×１０$^{-5}$モルの範囲が好ましく、特に好ましくは１×１０$^{-8}$モル～１×１０$^{-6}$モルである。

本発明に用いられるイリジウム化合物としては、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサブロモイリジウム、ヘキサアンミンイリジウムが挙げられる。本発明に用いられるルテニウム化合物としては、ヘキサクロロルテニウム、ペンタクロロニトロシルルテニウムが挙げられる。本発明に用いられる鉄化合物としては、ヘキサシアノ鉄（II）酸カリウム、チオシアン酸第一鉄が挙げられる。

【０１０５】

本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【０１０６】

本発明に用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、４０℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、たとえばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のｐＨ、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化するが、ハロゲン化銀１モル当り１０$^{-7}$～１０$^{-2}$モルであり、より好ましくは１０$^{-5}$～１０$^{-3}$モルである。

【０１０７】

本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および／または非不安定型セレン化合物を添加して４０℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭４４－１５７４８号、同４３－１３４８９号、特願平２－１３０９７号、同２－２２９３００号、同３－１２１７９８号等に記載の化合物を用いることができる。特に特願平３－１２１７９８号中の一般式（VIII）および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

【０１０８】

本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成せしめる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特願平４－１４６７３９号に記載の方法で試験することができる。

具体的には、米国特許第１，６２３，４９９号、同第３，３２０，０６９号、同第３，７７２，０３１号、英国特許第２３５，２１１号、同第１，１２１，４９６号、同第１，２９５，４６２号、同第１，３９６，６９６号、カナダ特許第８００，９５８号、特願平２－３３３８１９号、同３－５３６９３号、同３－１３１５９８号、同４－１２９７８７号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション（J.Chem.Soc.Chem.Commun.)６３５（１９８０），ibid １１０２（１９７９），ibid ６４５（１９７９）、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション（J.Chem.Soc.Perkin.Trans.）１，２１９１（１９８０）、S.パタイ(S.Patai) 編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレニウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ（The Chemistry of Organic Serenium and Tellunium Compounds),Vol １（１９８６）、同 Vol ２（１９８７）に記載の化合物を用いることができる。特に特願平４－１４６７３９号中の一般式（II）(III)(IV) で示される化合物が好ましい。

【０１０９】

本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、

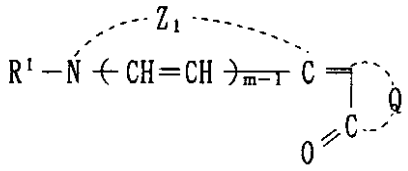
化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀１モル当たり10^{-8}～10^{-2}モル、好ましくは10^{-7}～10^{-3}モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、ｐＨとしては５～８、ｐＡｇとしては６～１１、好ましくは７～１０であり、温度としては４０～９５℃、好ましくは４５～８５℃である。
本発明に用いられる貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム、イリジウム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。本発明に用いられる金増感剤としては具体的には、塩化金酸、カリウムクロレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金などが挙げられ、ハロゲン化銀１モル当たり10^{-7}～10^{-2}モル程度を用いることができる。
本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。
本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感剤としては第一スズ塩、アミン類、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができる。
本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州公開特許（ＥＰ）－２９３，９１７に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。
本発明に用いられる感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの、感度の異なるもの）併用してもよい。中でも高コントラストを得るためには、特開平６－３２４４２６に記載されているように、支持体に近いほど高感度な乳剤を塗布することが好ましい。

【０１１０】

本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤は、増感色素によって比較的長波長の青色光、緑色光、赤色光または赤外光に分光増感されてもよい。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロホーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。
本発明に使用される有用な増感色素は例えば RESEARCH DISCLOSURE Item １７６４３IV－Ａ項（１９７８年１２月ｐ．２３）、同 Item １８３１Ｘ項（１９７９年８月ｐ．４３７）に記載もしくは引用された文献に記載されている。
特に各種スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができ、下記一般式（Ｉ）～(VIII)で表される増感色素を用いることが好ましい。
一般式（Ｉ）

【０１１１】

【化４８】

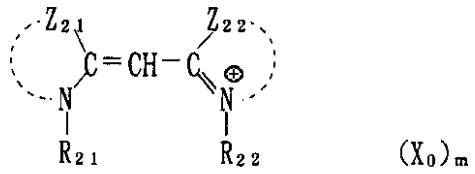


【０１１２】

式中Z_1は５～６員の複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Ｑは５員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。R_1はアルキル基または置換アルキル基を表す。ｍは１または２を表す。
一般式（II）

【０１１３】

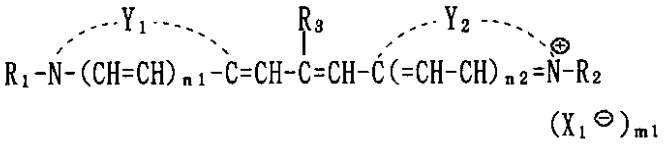
【化４９】



【０１１４】
式中、Z_{21}およびZ_{22}は各々ベンズオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトオキサゾール核、ナフトチアゾール核、ナフトセレナゾール核、チアゾール核、チアゾリン核、オキサゾール核、セレナゾール核、セレナゾリン核、ピリジン核、ベンズイミダゾール核、またはキノリン核を形成するのに必要な非金属原子群を表す。R_{21}およびR_{22}は各々置換されていても良いアルキル基またはアラルキル基を表し、そのうち少なくとも一つは酸基を有する。X_0 は電荷バランス対イオンであり、ｍは０または１を表す。

一般式（III)

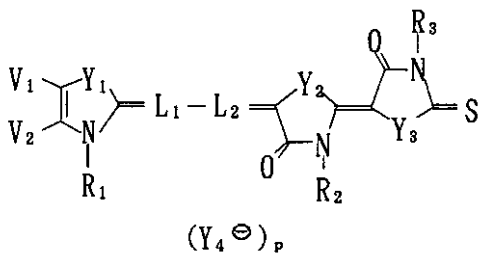
【０１１５】
【化５０】



【０１１６】
式中、Y_1 およびY_2 は各々ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレナゾール環、またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、これらの複素環は低級アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R_1 、R_2 はそれぞれ低級アルキル基、スルホ基を有するアルキル基を表す。R_3 はメチル基、エチル基、プロピル基を表す。X_1 はアニオンを表す。n_1 、n_2 は１または２を表す。m_1 は１または２を表し、分子内塩の時はm_1 ＝０である。

一般式（IV)

【０１１７】
【化５１】



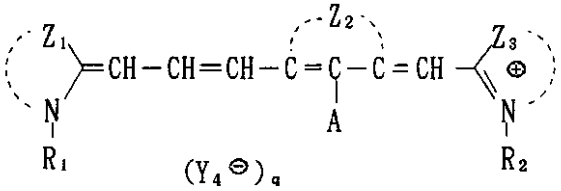
【０１１８】
式中、Y_1 、Y_2 、Y_3 は各々、独立に－Ｎ（Ｒ）－基、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。R_1 は水可溶化基を置換した炭素数１０以下の脂肪族基でR_2 、R_3 及びＲは各々、脂肪族基、アリール基又は複素環基を表し、R_2 、R_3 及びＲのうちの少なくとも２つの基は水可溶化基を置換する。V_1 、V_2 は各々、水素原子、アルキル基、アルコ

キシ基、アリール基又はV_1とV_2で結合して縮合環を形成する基を表し、L_1、L_2は置換又は非置換のメチン基を表す。Y_3は対イオンでｐは分子の電荷を中和させるに必要な数を表す。

一般式（Ｖ）

【０１１９】

【化５２】



【０１２０】

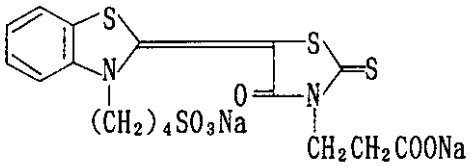
式中、Z_1、Z_2は置換基を有してもよいベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール環を形成するに必要な非金属原子群を表し、R_1、R_2はそれぞれ置換又は非置換のアルキル基を表す。Z_2は５～６員の炭素環を形成するに必要な基で、ＡはZ_2が６員の場合は水素原子を表す。Y_4は対イオンでｑは０又は１を表し、分子内塩を形成する場合はｑは０である。

以下に一般式（Ｉ）～（Ｖ）の化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

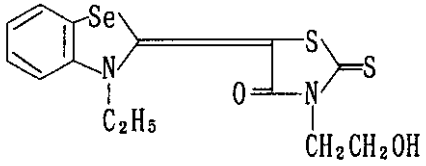
【０１２１】

【化５３】

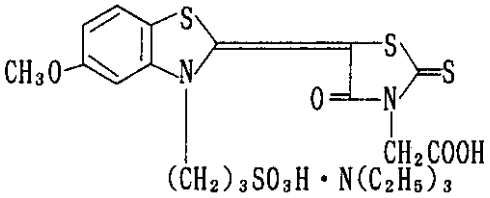
I－1



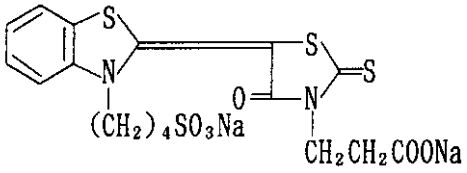
I－2



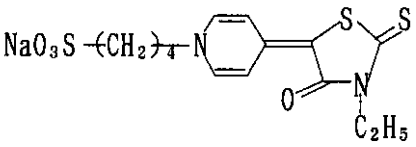
I－3



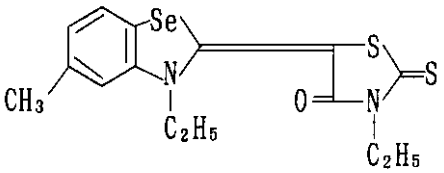
I－4



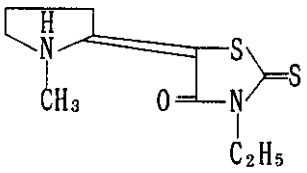
I－5



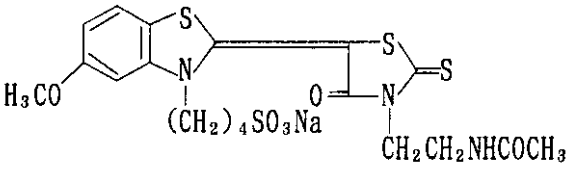
I－6



I－7



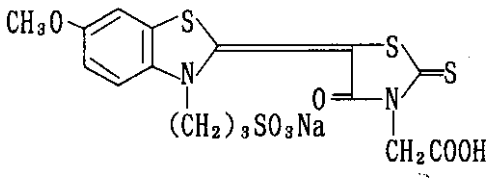
I－8



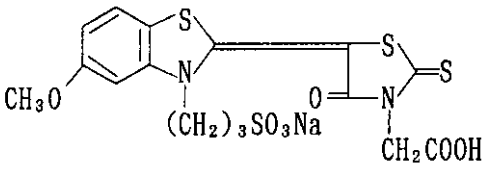
【０１２２】

【化５４】

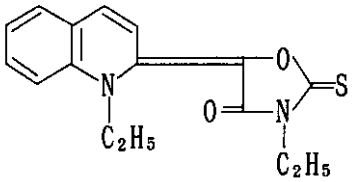
I－9



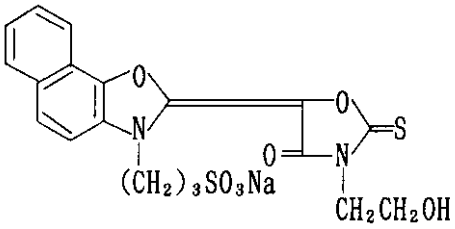
I－10



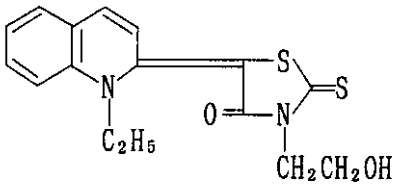
I－11



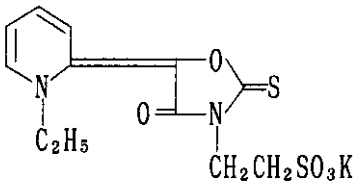
I－12



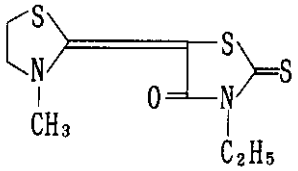
I－13



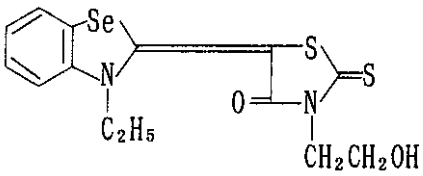
I－14



I－15



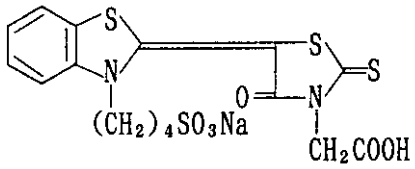
I－16



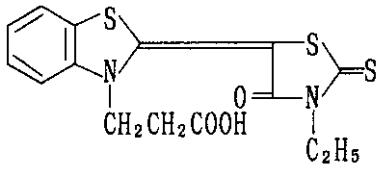
【０１２３】

【化５５】

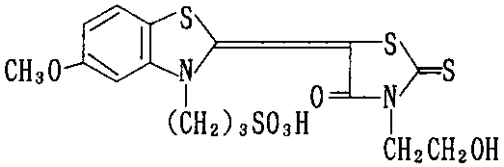
I－17



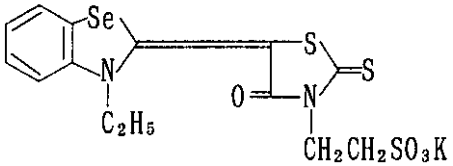
I－18



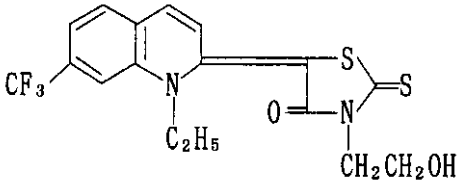
I－19



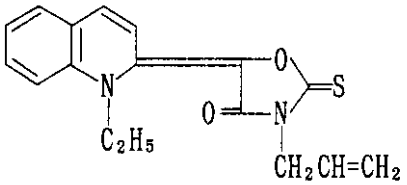
I－20



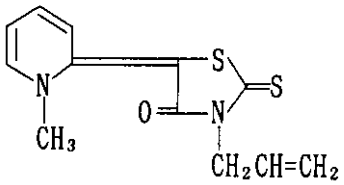
I－21



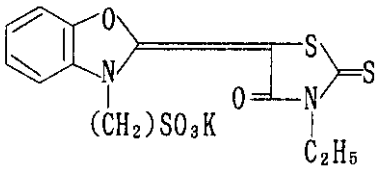
I－22



I－23

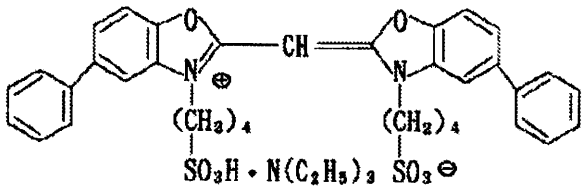


I－24

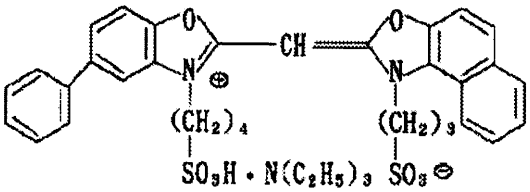


【０１２４】
【化５６】

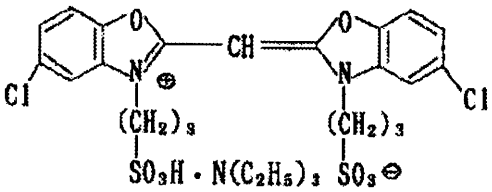
II－1



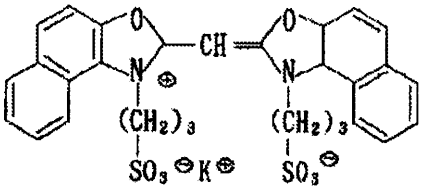
II－2



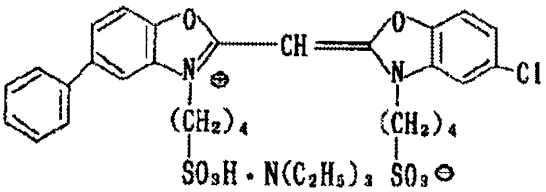
II－3



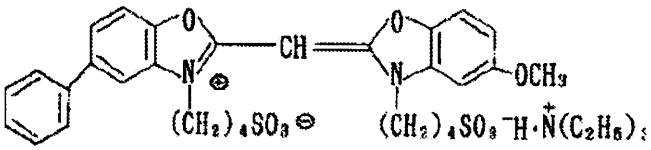
II－4



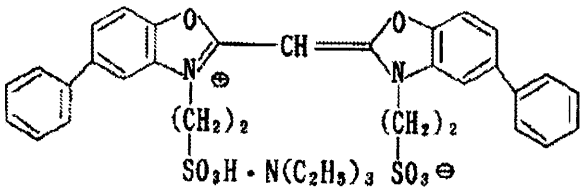
II－5



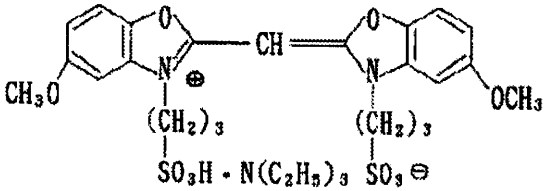
II－6



II－7



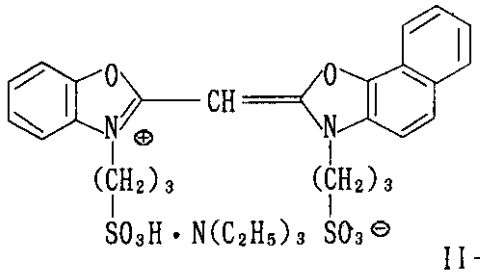
II－8



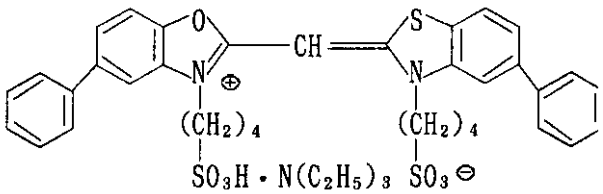
【０１２５】

【化５７】

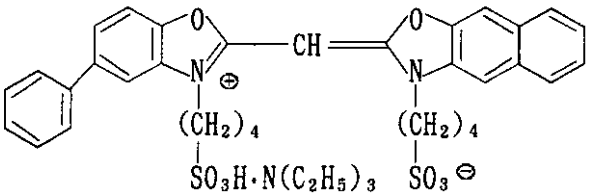
II－9



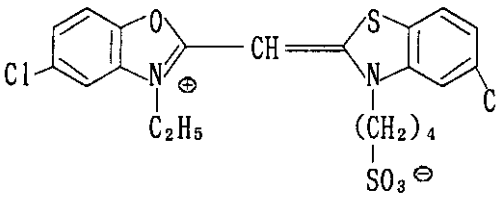
II－10



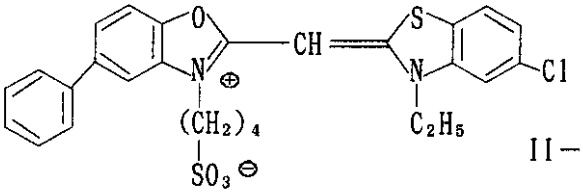
II－11



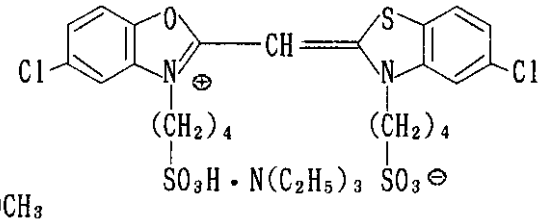
II－12



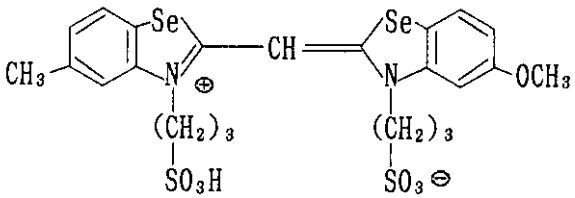
II－13



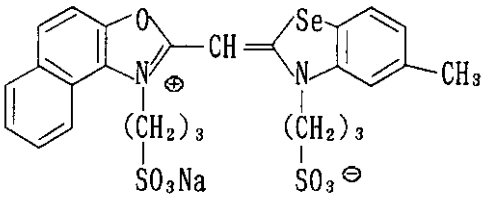
II－14



II－15

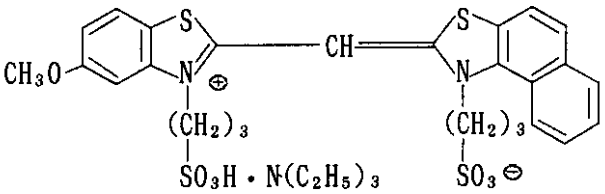


II－16

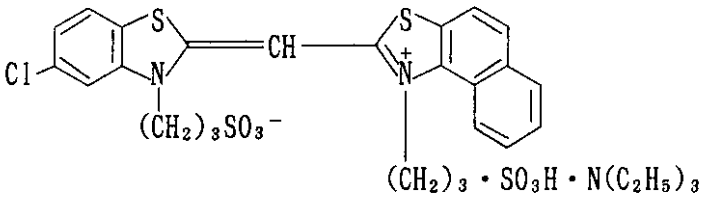


【０１２６】
【化５８】

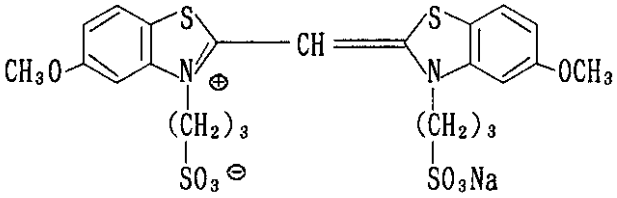
II－17



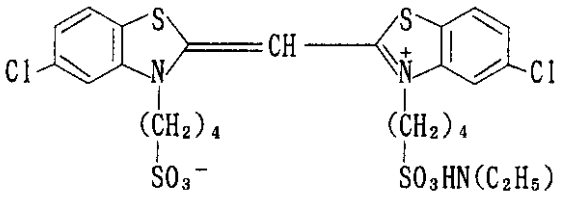
II－18



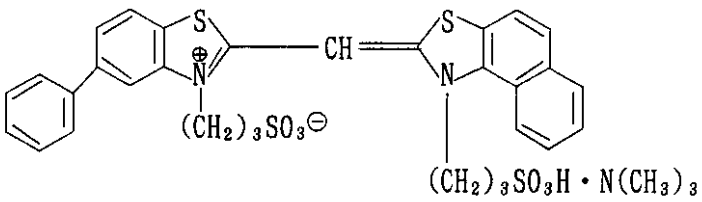
II－19



II－20



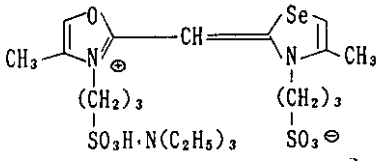
II－21



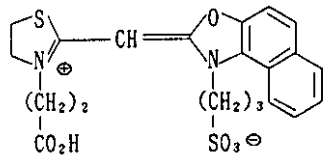
【０１２７】

【化５９】

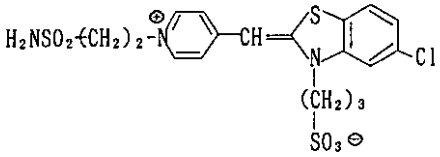
II－22



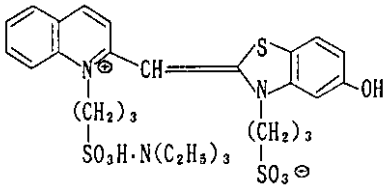
II－23



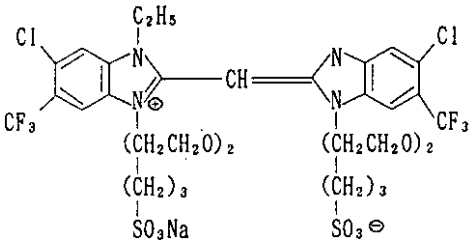
II－24



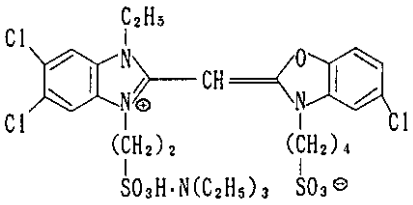
II－25



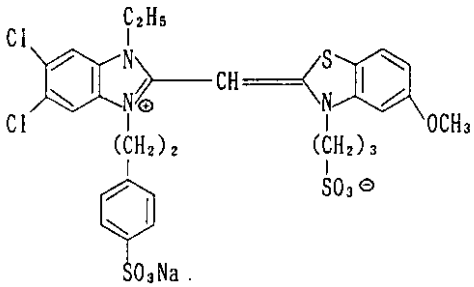
II－26



II－27



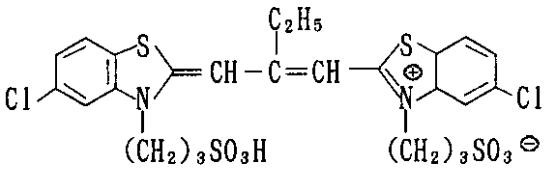
II－28



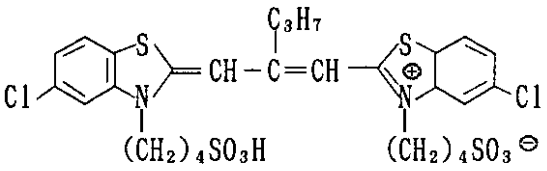
【０１２８】

【化６０】

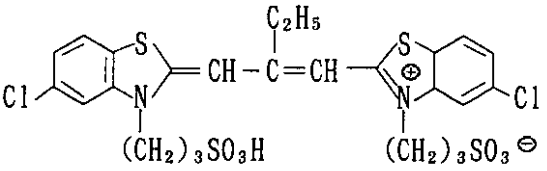
III-1



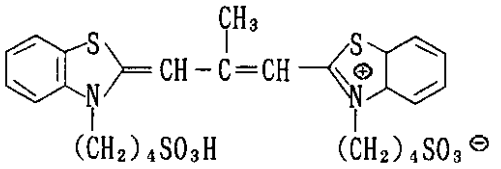
III-2



III-3

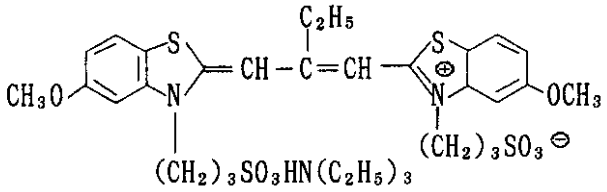


III-4

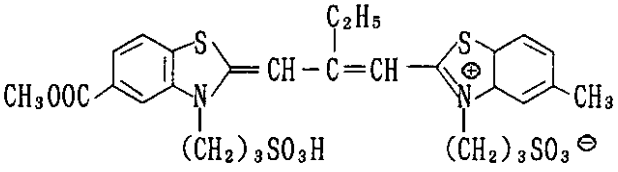


【０１２９】
【化６１】

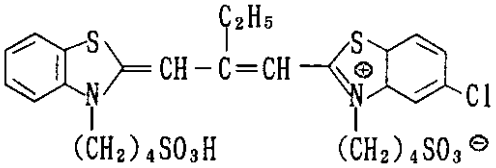
III-5



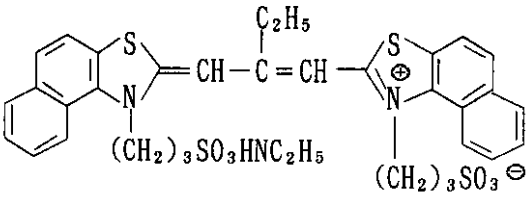
III-6



III-7

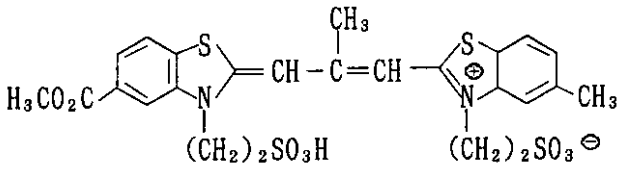


III-8

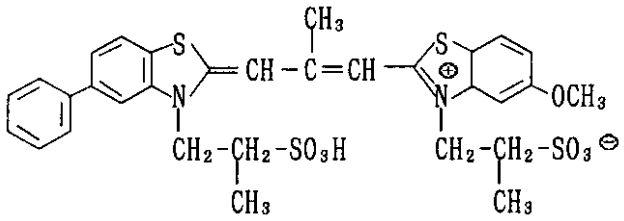


【０１３０】
【化６２】

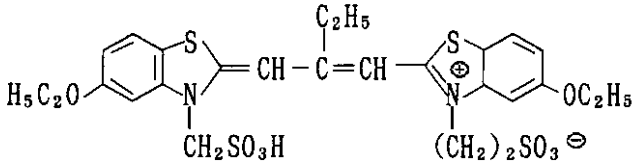
III-9



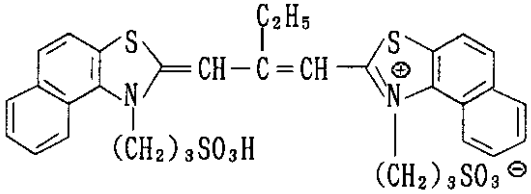
III-10



III-11

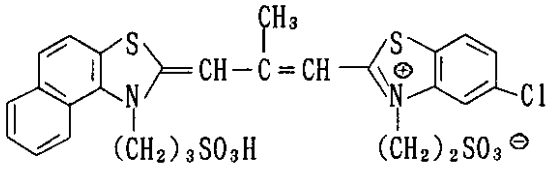


III-12

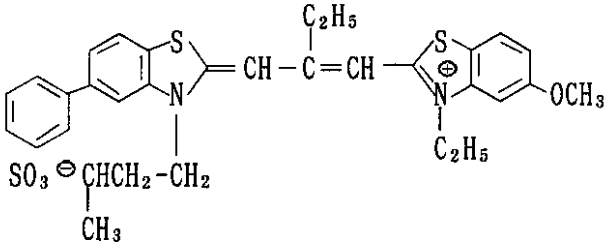


【０１３１】
【化６３】

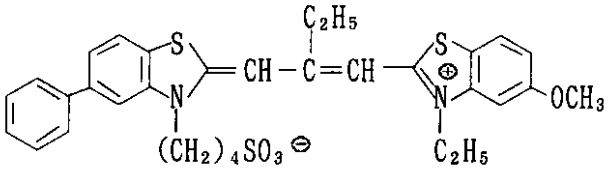
III-13



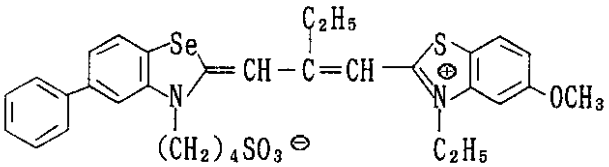
III-14



III-15

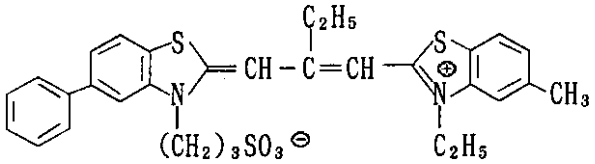


III-16

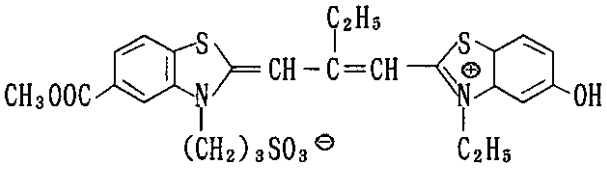


【０１３２】
【化６４】

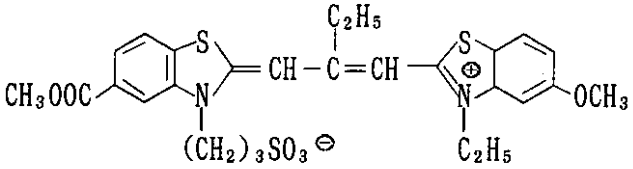
III-17



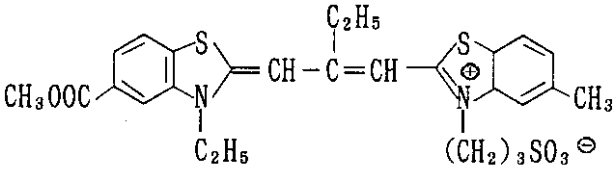
III-18



III-19

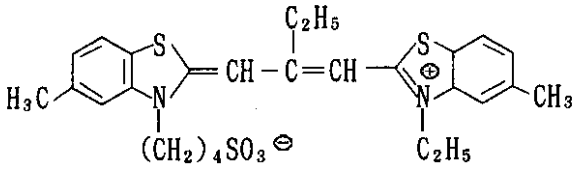


III-20

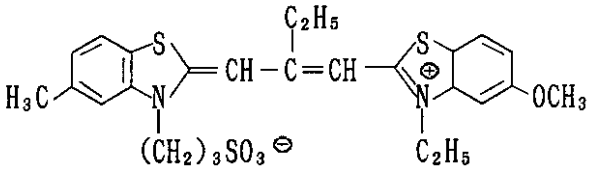


【０１３３】
【化６５】

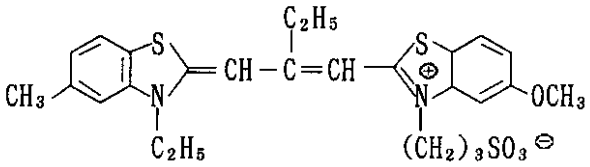
III-21



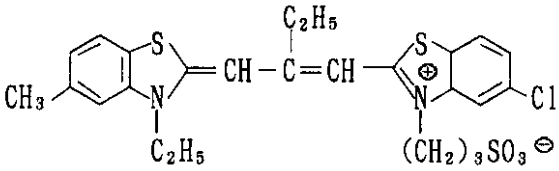
III-22



III-23

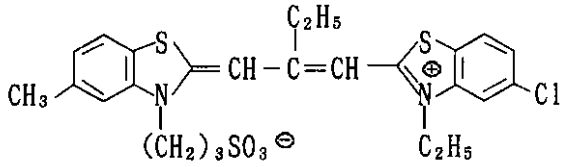


III-24

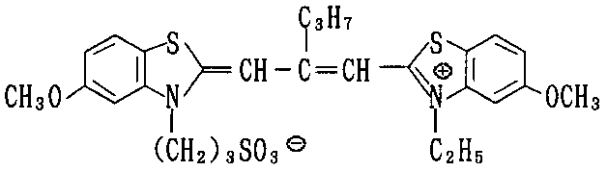


【０１３４】
【化６６】

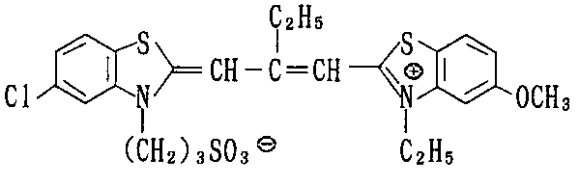
III-25



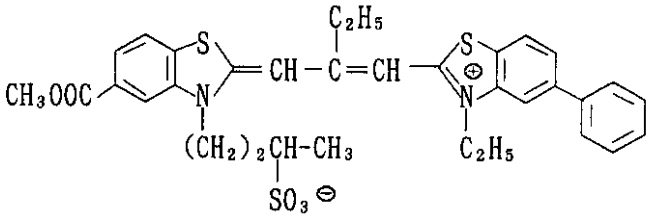
III-26



III-27

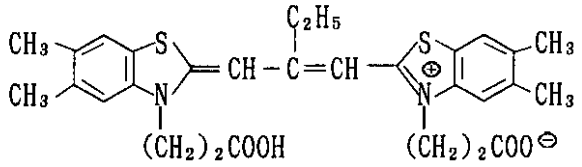


III-28

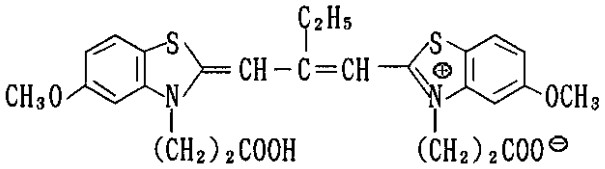


【０１３５】
【化６７】

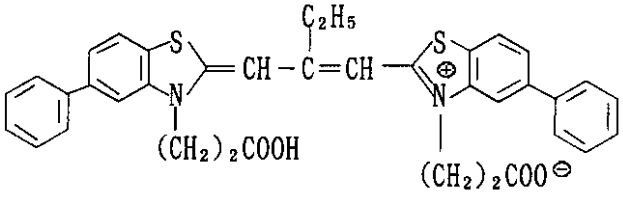
III-29



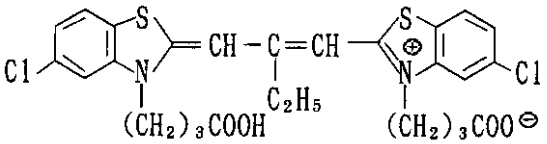
III-30



III-31

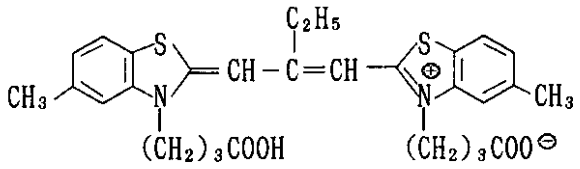


III-32

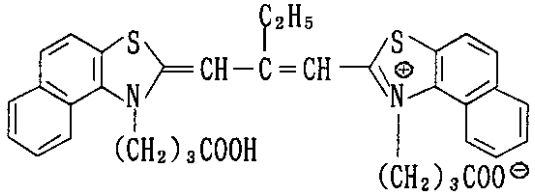


【０１３６】
【化６８】

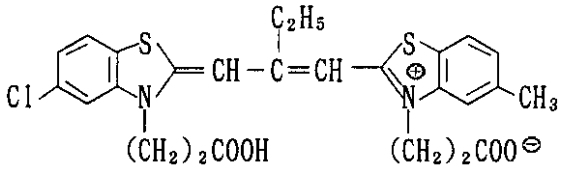
III-33



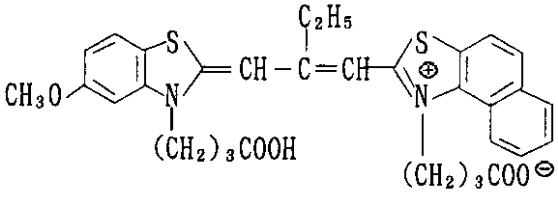
III-34



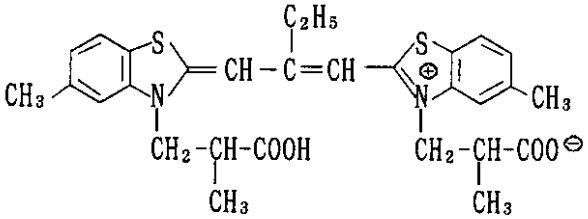
III-35



III-36



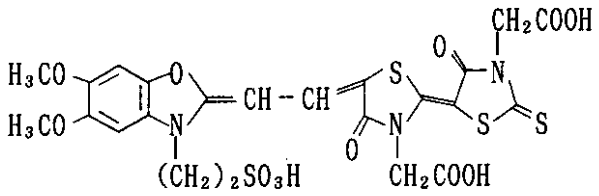
III-37



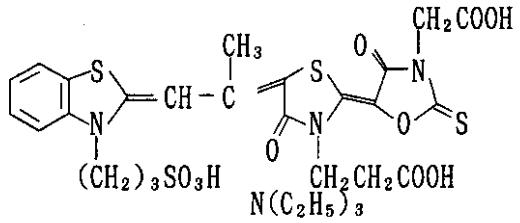
【０１３７】

【化６９】

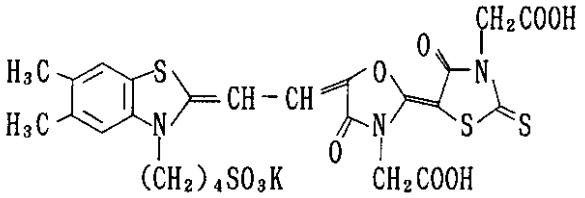
IV－1



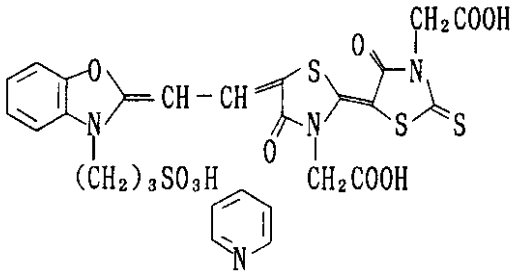
IV－2



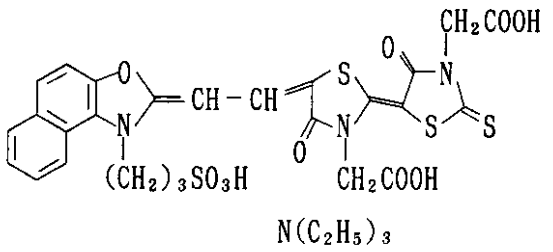
IV－3



IV－4



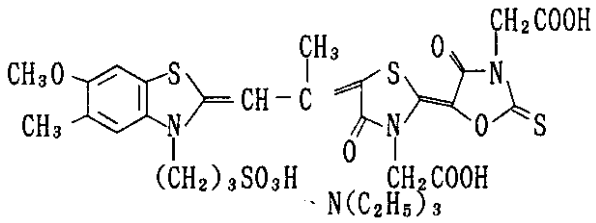
IV－5



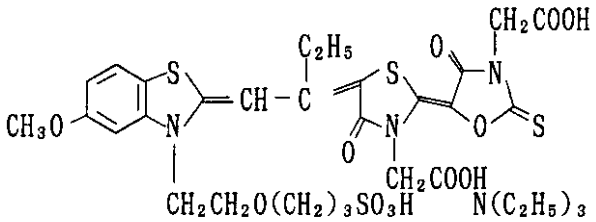
【０１３８】

【化７０】

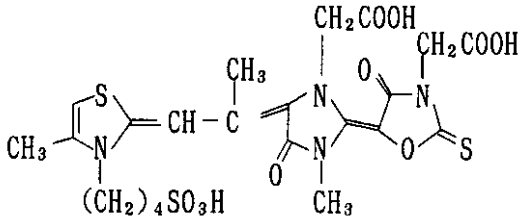
IV－6



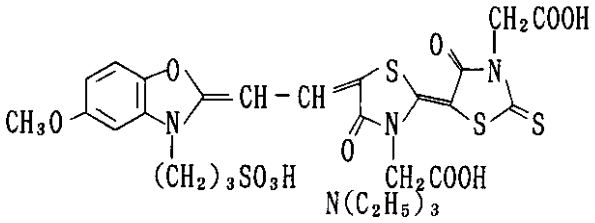
IV－7



IV－8

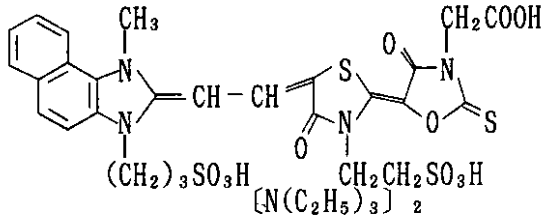


IV－9

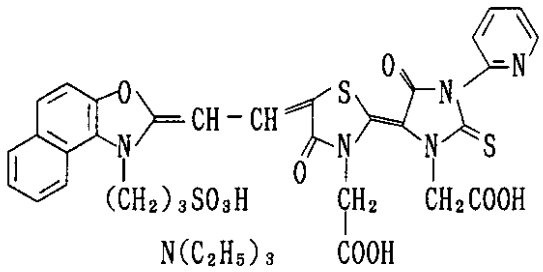


【０１３９】
【化７１】

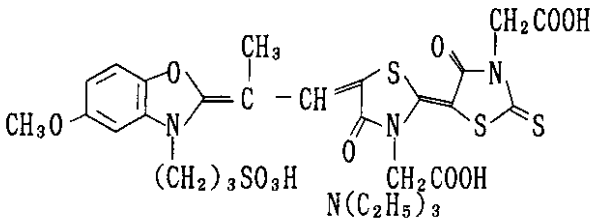
IV－10



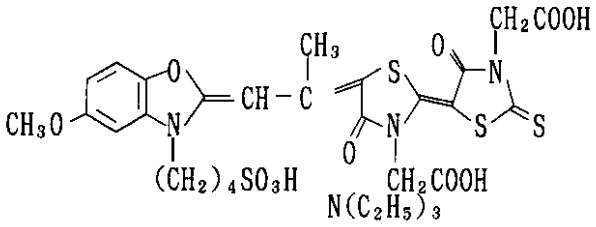
IV－11



IV－12

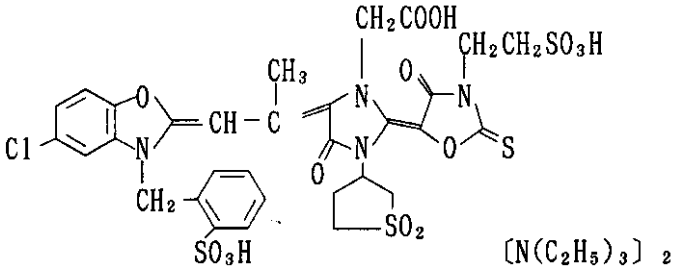


IV－13

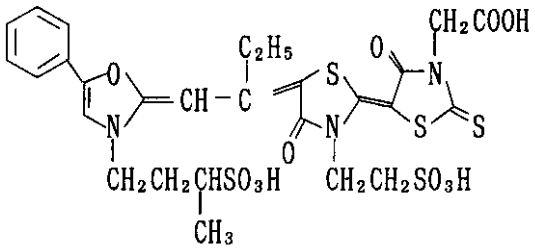


【０１４０】
【化７２】

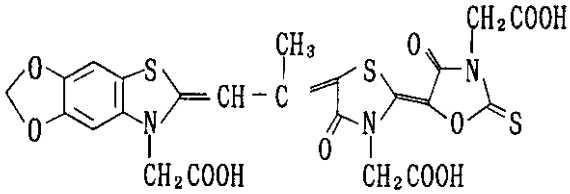
IV－14



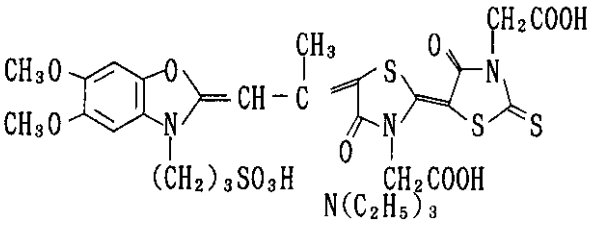
IV－15



IV－16

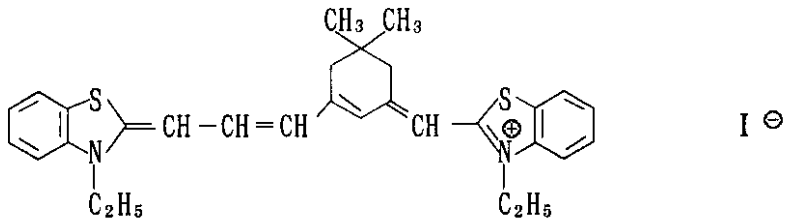


IV－17

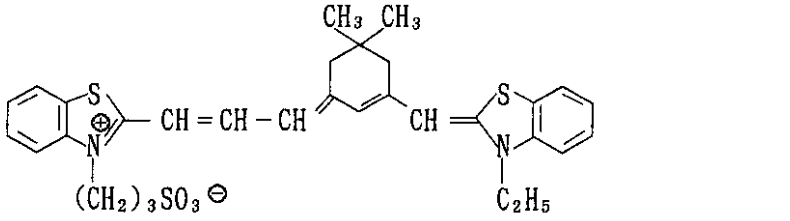


【０１４１】
【化７３】

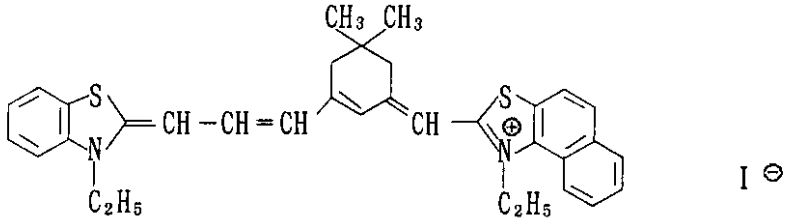
V－1



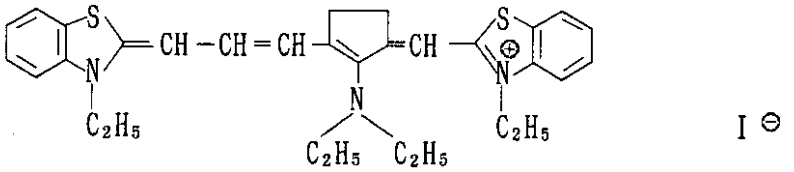
V－2



V－3



V－4



【０１４２】
これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。
有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure) １７６巻１７６４３（１９７８年１２月発行）第２３頁IVのＪ項、あるいは前述の特公昭４９－２５５００号、同４３－４９３３号、特開昭５９－１９０３２号、同５９－１９２２４２号等に記載されている。
【０１４３】
本発明に用いられる増感色素は２種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール、２，２，２－トリフルオロエタノール、３－メトキシ－１－プロパノール、３－メトキシ－１－ブタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、Ｎ，Ｎ－

ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

また、米国特許第３，４６９，９８７号明細書等に開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭４４－２３３８９号、同４４－２７５５５号、同５７－２２０９１号等に開示されているように、色素を酸に溶解し、該溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許第３，８２２，１３５号、同第４，００６，０２５号明細書等に開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭５３－１０２７３３号、同５８－１０５１４１号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭５１－７４６２４号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶液に超音波を用いることもできる。

【０１４４】

本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許第２，７３５，７６６号、同第３，６２８，９６０号、同第４，１８３，７５６号、同第４，２２５，６６６号、特開昭５８－１８４１４２号、同６０－１９６７４９号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱銀工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭５８－１１３９２０号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許第４，２２５，６６６号、特開昭５８－７６２９号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【０１４５】

本発明の増感色素の添加量は、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズ、ハロゲン組成、化学増感の方法と程度、カブリ防止剤の種類等により異なるが、ハロゲン化銀１モルあたり、４×10^{-6}～８×10^{-3}モルで用いることができる。例えばハロゲン化銀粒子サイズが０．２～１．３μｍの場合には、ハロゲン化銀粒子の表面積１m^2あたり、２×10^{-7}～３．５×10^{-6}モルの添加量が好ましく、６．５×10^{-7}～２．０×10^{-6}モルの添加量がより好ましい。

【０１４６】

本発明の感光材料に用いられる各種添加剤に関しては，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。

【０１４７】

特開平３－３９９４８号公報第１０頁右下１１行目から同公報第１２頁左下５行目に記載のポリヒドロキシベンゼン化合物．具体的には，同公報に記載の化合物(III) －１～２５の化合物。

【０１４８】

特開平１－１１８８３２号公報に記載の一般式（Ｉ）で表される実質的には可視域に吸収極大を持たない化合物．具体的には，同公報に記載の化合物Ｉ－１～Ｉ－２６の化合物。

【０１４９】

特開平２－１０３５３６号公報第１７頁右下１９行目から同公報１８頁右上４行目に記載のかぶり防止剤。

【０１５０】

特開平２－１０３５３６号公報第１８頁左下１２行目から同頁左下２０行目に記載のポリマーラテックス。特願平８－１３５９２号に記載の一般式（Ｉ）で表される活性メチレン

基を有するポリマーラテックスで、具体的には同明細書に記載の化合物Ｉ－１～Ｉ－１６。特願平８－１３５９２号に記載のコア／シェル構造を有するポリマーラテックスで、具体的には同明細書に記載の化合物Ｐ－１～Ｐ－５５。特開平７－１０４４１３号公報第１４頁左１行目から同頁右３０行目に記載の酸性ポリマーラテックスで、具体的には同公報１５頁に記載の化合物II-1）～II-9）。

【０１５１】

特開平２－１０３５３６号公報第１９頁左上１５行目から同公報１９頁右上１５行目に記載のマット剤、滑り剤、可塑剤。

【０１５２】

特開平２－１０３５３６号公報第１８頁右上５行目から同頁右上１７行目に記載の硬膜剤。

【０１５３】

特開平２－１０３５３６号公報第１８頁右下６行目から同公報１９頁左上１行目に記載の酸基を有する化合物。

【０１５４】

特開平２－１８５４２号公報第２頁左下１３行目から同公報第３頁右上７行目に記載の導電性物質。具体的には、同公報第２頁右下２行目から同頁右下１０行目に記載の金属酸化物、および同公報に記載の化合物Ｐ－１～Ｐ－７の導電性高分子化合物。

【０１５５】

特開平２－１０３５３６号公報第１７頁右下１行目から同頁右上１８行目に記載の水溶性染料。

【０１５６】

特願平７－３５０７５３号記載の一般式（ＦＡ）、一般式（ＦＡ１）、一般式（ＦＡ２）、一般式（ＦＡ３）で表される固体分散染料。具体的には同公報記載の化合物Ｆ１～Ｆ３４、特開平７－１５２１１２号記載の（II－２）～（II－24）、特開平７－１５２１１２号記載の(III－５）～(III－18）、特開平７－１５２１１２号記載の（IV－２）～（IV－７）。特開平２－２９４６３８号公報及び特願平３－１８５７７３号に記載の固体分散染料。

【０１５７】

特開平２－１２２３６号公報第９頁右上７行目から同頁右下３行目に記載の界面活性剤。特開平２－１０３５３６号公報第１８頁左下４行目から同頁左下７行目に記載のＰＥＧ系界面活性剤。特開平３－３９９４８号公報第１２頁左下６行目から同公報第１３頁右下５行目に記載の含弗素界面活性剤。具体的には、同公報に記載の化合物VI－１～VI－１５の化合物。

【０１５８】

特開平５－２７４８１６号公報に記載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。好ましくは同公報に記載の一般式（Ｒ－１）、一般式（Ｒ－２）、一般式（Ｒ－３）で表されるレドックス化合物。具体的には、。公報に記載の化合物Ｒ－１～Ｒ－６８の化合物。

【０１５９】

特開平２－１８５４２号公報第３頁右下１行目から２０行目に記載のバインダー。

【０１６０】

以下に本発明における現像液、定着液などの処理剤および処理方法等について述べるが、言うまでもなく本発明は以下の記述および具体例に限定されるものではない。

【０１６１】

本発明の現像処理には、公知の方法のいずれを用いることもできるし、現像処理液には公知のものを用いることができる。

【０１６２】

本発明に使用する現像液（以下、現像開始液および現像補充液の双方をまとめて現像液という。）に用いる現像主薬には特別な制限はないが、ジヒドロキシベンゼン類や、アスコ

ルビン酸誘導体、ハイドロキノンモノスルホン酸塩を含むことが好ましく、単独使用でも併用でも良い。さらに現像能力の点でジヒドロキシベンゼン類やアスコルビン酸誘導体と1-フェニル-3- ピラゾリドン類の組み合わせ、またはジヒドロキシベンゼン類やアスコルビン酸誘導体とｐ－アミノフェノール類の組み合わせが好ましい。
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、イソプロピルハイドロキノン、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。またアスコルビン酸誘導体現像主薬としては、アスコルビン酸およびイソアスコルビン酸とそれらの塩があるが、特にエリソルビン酸ナトリウムが素材コストの点から好ましい。

【０１６３】

本発明に用いる1-フェニル-3- ピラゾリドンまた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Ｎ－メチル－ｐ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノール、Ｎ－（β－ヒドロキシフェニル）－ｐ－アミノフェノール、Ｎ－（4-ヒドロキシフェニル）グリシン、ｏ－メトキシ－ｐ－（Ｎ、Ｎ－ジメチルアミノ）フェノール、ｏ－メトキシ－ｐ－（Ｎ－メチルアミノ）フェノールなどがあるが、なかでもＮ－メチル－ｐ－アミノフェノール、または特願平8-70908 号および特願平8-70935 号に記載のアミノフェノール類が好ましい。

【０１６４】

ジヒドロキシベンゼン系現像主薬は通常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と1-フェニル-3- ピラゾリドン類もしくはｐ－アミノフェノール類の組み合わせを用いる場合には前者を0.05モル／リットル～0.6 モル／リットル、好ましくは0.23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、好ましくは0.03モル／リットル～0.003 モル／リットルの量で用いるのが好ましい。

【０１６５】

アスコルビン酸誘導体現像主薬は、通常0.01モル／リットル～0.5 モル／リットルの量で用いられるのが好ましく、0.05モル／リットル～0.3 モル／リットルがより好ましい。またアスコルビン酸誘導体と1-フェニル-3- ピラゾリドン類もしくはｐ－アミノフェノール類の組み合わせを用いる場合にはアスコルビン酸誘導体を0.01モル／リットル～0.5 モル／リットル、1-フェニル-3- ピラゾリドン類もしくはｐ－アミノフェノール類を0.005 モル／リットル～0.2 モル／リットルの量で用いるのが好ましい。

【０１６６】

本発明で感光材料を処理する際の現像液には、通常用いられる添加剤（たとえば現像主薬、アルカリ剤、ｐＨ緩衝剤、保恒剤、キレート剤等）を含有する事ができる。以下にこれらの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。
本発明で感光材料を現像処理する際の現像液に用いられる緩衝剤としては、炭酸塩、特開昭62-186259に記載のほう酸、特開昭60-93433に記載の糖類（たとえばサッカロース）、オキシム類（たとえばアセトオキシム）、フェノール類（たとえば5-スルホサリチル酸）、第３リン酸塩（たとえばナトリウム塩、カリウム塩）などが用いられ、好ましくは炭酸塩、ほう酸が用いられる。緩衝剤、特に炭酸塩の使用量は、好ましくは0.1 モル／リットル以上、特に0.2 ～1.5 モル／リットルである。

【０１６７】

本発明に用いられる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0.2 モル／リットル以上、特に0.3 モル／リットル以上用いられるが、あまりに多量添加すると現像液中の銀汚れの原因になるので、上限は1.2 モル／リットルとするのが望ましい。特に好ましくは、0.35～0.7 モル／リットルである。

ジヒドロキシベンゼン系現像主薬の保恒剤として、亜硫酸塩と併用して前記のアスコルビン酸誘導体を少量使用しても良い。なかでも素材コストの点からエリソルビン酸ナトリウムを用いることが好ましい。添加量はジヒドロキシベンゼン系現像主薬に対して、モル比で0.03～0.12の範囲が好ましく、特に好ましくは0.05～0.10の範囲である。保恒剤としてアスコルビン酸誘導体を使用する場合には現像液中にホウ素化合物を含まないことが好ましい。

【０１６８】

上記以外に用いられる添加剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウムのような現像抑制剤、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のような有機溶剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、イミダゾールまたはその誘導体等の現像促進剤、ヘテロ環メルカプト化合物（たとえば3-（5-メルカプトテトラゾール-1- イル）ベンゼンスルホン酸ナトリウム、1-フェニル-5- メルカプトテトラゾールなど）、特開昭62-212651 に記載の化合物を物理現像ムラ防止剤として添加することもできる。

また、メルカプト系化合物、インダゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物をカブリ防止剤または黒ポツ（black pepper）防止剤として含んでも良い。具体的には、5-ニトロインダゾール、5-ｐ- ニトロベンゾイルアミノインダゾール、1-メチル-5- ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、3-メチル-5- ニトロインダゾール、5-ニトロベンゾイミダゾール、2-イソプロピル-5- ニトロベンゾイミダゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、4-（（2-メルカプト-1,3,4- チアジアゾール-2- イル）チオ）ブタンスルホン酸ナトリウム、5-アミノ-1,3,4- チアジアゾール-2- チオール、メチルベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾトリアゾールなどを挙げることができる。これらの添加剤の量は、通常現像液１リットルあたり0.01～10ミリモルであり、より好ましくは0.1 ～2 ミリモルである。

【０１６９】

さらに本発明の現像液中には各種の有機、無機のキレート剤を単独または併用で用いることができる。

無機キレート剤としてはたとえば、テトラポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどを用いることができる。

一方、有機キレート剤としては、主に有機カルボン酸、アミノポリカルボン酸、有機ホスホン酸、アミノホスホン酸および有機ホスホノカルボン酸を用いることができる。

有機カルボン酸としてはたとえば、アクリル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グルコン酸、アジピン酸、ピメリン酸、アシエライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。

【０１７０】

アミノポリカルボン酸としてはたとえば、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミンモノヒドロキシエチル三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコールエーテル四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、1,3-ジアミノ-2- プロパノール四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、その他特開昭52-25632、同55-67747、同57-102624 、および特公昭53-40900に記載の化合物を挙げることができる。

【０１７１】

有機ホスホン酸としては、たとえば米国特許3214454 、同3794591 および西独特許公開2227369 等に記載のヒドロキシアルキリデン－ジホスホン酸やリサーチ・ディスクロージャー第181 巻, Item 18170（1979年5 月号）等に記載の化合物が挙げられる。

アミノホスホン酸としては、たとえばアミノトリス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸等が挙げられるが、その他上記リサーチ・ディスクロージャー18170、特開昭57-208554 、同54-61125、同55-29883、同56-97347等に記載の化合物を挙げることができる。

【０１７２】
有機ホスホノカルボン酸としては、たとえば特開昭52-102726 、同53-42730、同54-121127 、同55-4024 、同55-4025 、同55-126241 、同55-65955、同55-65956および前述のリサーチ・ディスクロージャー18170 等に記載の化合物を挙げることができる。
【０１７３】
これらの有機および/または無機のキレート剤は、前述のものに限定されるものではない。また、アルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で使用しても良い。これらのキレート剤の添加量としては、現像液１リットルあたり好ましくは、1×10^{-4}～1×10^{-1}モル、より好ましくは1×10^{-3}～1×10^{-2}モルである。
【０１７４】
さらに、現像液中に銀汚れ防止剤として、たとえば特開昭56-24347、特公昭56-46585、特公昭62-2849 、特開平4-362942、特開平8-6215号に記載の化合物の他、メルカプト基を１つ以上有するトリアジン（たとえば特公平6-23830 、特開平3-282457、特開平7-175178に記載の化合物）、同ピリジン（たとえば2-メルカプトピリジン、2,6-ジメルカプトピリジン、3,5-ジメルカプトピリジン、2,4,6-トリメルカプトピリジン、特開平7-248587に記載の化合物など）、同ピラジン（たとえば2-メルカプトピラジン、2,6-ジメルカプトピラジン、2,3-ジメルカプトピラジン、2,3,5-トリメルカプトピラジンなど）、同ピリダジン（たとえば3-メルカプトピリダジン、3,4-ジメルカプトピリダジン、3,5-ジメルカプトピリダジン、3,4,6-トリメルカプトピリダジンなど）、特開平7-175177に記載の化合物、米国特許5457011 に記載のポリオキシアルキルホスホン酸エステルなどを用いることができる。これらの銀汚れ防止剤は単独または複数の併用で用いることができ、添加量は現像液１Ｌあたり0.05～10ミリモルが好ましく、0.1 ～５ミリモルがより好ましい。
また、溶解助剤として特開昭61-267759 記載の化合物を用いることができる。さらに必要に応じて色調剤、界面活性剤、消泡剤、硬膜剤等を含んでも良い。
【０１７５】
現像液の好ましいｐＨは9.0 ～12.0であり、特に好ましくは9.5 ～11.0の範囲である。ｐＨ調整に用いるアルカリ剤には通常の水溶性無機アルカリ金属塩（たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）を用いることができる。
【０１７６】
現像液のカチオンとしては、ナトリウムイオンに比べてカリウムイオンの方が現像抑制をせず、またフリンジと呼ばれる黒化部のまわりのギザギザが少ない。さらに、濃縮液として保存する場合には一般にカリウム塩のほうが溶解度が高く好ましい。しかしながら、定着液においてはカリウムイオンは銀イオンと同程度に定着阻害をすることから、現像液のカリウムイオン濃度が高いと、感材により現像液が持ち込まれることにより定着液中のカリウムイオン濃度が高くなり、好ましくない。以上のことから現像液におけるカリウムイオンとナトリウムイオンのモル比率は20：80～80：20の間であることが好ましい。カリウムイオンとナトリウムイオンの比率は、ｐＨ緩衝剤、ｐＨ調整剤、保恒剤、キレート剤などの対カチオンで、上記の範囲で任意に調整できる。
【０１７７】
現像液の補充量は、感光材料１m^2につき390 ミリリットル以下であり、180 ミリリットル以下であることが最も好ましい。現像補充液は、現像開始液と同一の組成および／または濃度を有していても良いし、開始液と異なる組成および／または濃度を有していても良い。
【０１７８】
本発明における定着処理剤の定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムアンモニウムが使用できる。定着剤の使用量は適宜かえることができるが、一般には約0.7 ～約3.0 モル／リットルである。
【０１７９】
本発明における定着液は、硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩、水溶性クロム塩を含んでも良く、水溶性アルミニウム塩が好ましい。それにはたとえば塩化アルミニウム

、硫酸アルミニウム、カリ明礬、硫酸アルミニウムアンモニウム、硝酸アルミニウム、乳酸アルミニウムなどがある。これらは使用液におけるアルミニウムイオン濃度として、0.01～0.15モル／リットルで含まれることが好ましい。
なお、定着液を濃縮液または固形剤として保存する場合、硬膜剤などを別パートとした複数のパーツで構成しても良いし、すべての成分を含む一剤型の構成としても良い。

【０１８０】

定着処理剤には所望により保恒剤（たとえば亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩などを0.015 モル／リットル以上、好ましくは0.02モル／リットル～0.3 モル／リットル）、ｐＨ緩衝剤（たとえば酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸、コハク酸、アジピン酸などを0.1 モル／リットル～１モル／リットル、好ましくは0.2 モル／リットル～0.7 モル／リットル）、アルミニウム安定化能や硬水軟化能のある化合物（たとえばグルコン酸、イミノジ酢酸、5-スルホサリチル酸、グルコヘプタン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マレイン酸、グリコール酸、安息香酸、サリチル酸、タイロン、アスコルビン酸、グルタル酸、アスパラギン酸、グリシン、システイン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸やこれらの誘導体およびこれらの塩、糖類、ほう酸などを0.001 モル／リットル～0.5 モル／リットル、好ましくは0.005 モル／リットル～0.3 モル／リットル）を含むことができる。

【０１８１】

このほか、特開昭62-78551に記載の化合物、pH調整剤（たとえば水酸化ナトリウム、アンモニア、硫酸など）、界面活性剤、湿潤剤、定着促進剤等も含むことができる。界面活性剤としては、たとえば硫酸化物スルフォン酸化物などのアニオン界面活性剤、ポリエチレン系界面活性剤、特開昭57-6840 記載の両性界面活性剤が挙げられ、公知の消泡剤を使用することもできる。湿潤剤としては、アルカノールアミン、アルキレングリコール等がある。定着促進剤としては、特開平6-308681に記載のアルキルおよびアリル置換されたチオスルホン酸およびその塩や、特公昭45-35754、同58-122535 、同58-122536 記載のチオ尿素誘導体、分子内に3 重結合を有するアルコール、米国特許4126459 記載のチオエーテル化合物、特開昭64-4739 、特開平1-4739、同1-159645および同3-101728に記載のメルカプト化合物、同4-170539に記載のメソイオン化合物、チオシアン酸塩を含むことができる。

【０１８２】

本発明における定着液のｐＨは、4.0 以上、好ましくは4.5 ～6.0 を有する。定着液は処理により現像液が混入してｐＨが上昇するが、この場合、硬膜定着液では6.0 以下好ましくは5.7 以下であり、無硬膜定着液においては7.0 以下好ましくは6.7 以下である。

【０１８３】

定着液の補充量は、感光材料１m^2につき500 ミリリットル以下であり、390 ミリリットル以下が好ましく、320 ～80ミリリットルがより好ましい。補充液は、開始液と同一の組成および／または濃度を有していても良いし、開始液と異なる組成および／または濃度を有していても良い。

【０１８４】

定着液は電解銀回収などの公知の定着液再生方法により再生使用することができる。再生装置としては、たとえばフジハント社製Reclaim R-60などがある。
また、活性炭などの吸着フィルターを使用して、色素などを除去することも好ましい。

【０１８５】

現像、定着処理が済んだ感光材料は、ついで水洗または安定化処理される（以下特に断らない限り、安定化処理を含めて水洗といい、これらに使用する液を、水または水洗水という。）。水洗に使用される水は、水道水でもイオン交換水でも蒸留水でも安定化液でもよい。これらの補充量は、一般的には感光材料１m^2あたり約17リットル～約８リットルであるが、それ以下の補充量で行うこともできる。特に３リットル以下の補充量（０も含む。すなわち、ため水水洗）では、節水処理が可能となるのみならず、自動現像機設置の配管を不要とすることもできる。水洗を低補充量で行う場合は、特開昭63-18350、同62-287252 等に記載のスクイズローラー、クロスオーバーローラーの洗浄槽を設けることがより好

ましい。また、少量水洗時に問題となる公害負荷低減や、水垢防止のために種々の酸化剤（たとえばオゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、活性ハロゲン、二酸化塩素、炭酸ナトリウム過酸化水素塩など）添加やフィルター濾過を組み合わせても良い。

【０１８６】

水洗の補充量を少なくする方法として、古くより多段向流方式（たとえば２段、３段等）が知られており、水洗補充量は感光材料１m^2あたり200 ～50ミリリットルが好ましい。この効果は、独立多段方式（向流にせず、多段の水洗槽に個別に新液を補充する方法）でも同様に得られる。

【０１８７】

さらに、本発明の方法で水洗工程に水垢防止手段を施しても良い。水垢防止手段としては公知のものを使用することができ、特に限定はしないが、防ばい剤（いわゆる水垢防止剤）を添加する方法、通電する方法、紫外線または赤外線や遠赤外線を照射する方法、磁場をかける方法、超音波処理する方法、熱をかける方法、未使用時にタンクを空にする方法などがある。これらの水垢防止手段は、感光材料の処理に応じてなされても良いし、使用状況に関係なく一定間隔で行われても良いし、夜間など処理の行われない期間のみ施しても良い。またあらかじめ水洗水に施しておいて、これを補充しても良い。さらには、一定期間ごとに異なる水垢防止手段を行うことも、耐性菌の発生を抑える上では好ましい。

防ばい剤としては特に限定はなく公知のものが使用できる。前述の酸化剤の他たとえばグルタルアルデヒド、アミノポリカルボン酸等のキレート剤、カチオン性界面活性剤、メルカプトピリジンオキシド（たとえば2-メルカプトピリジン－Ｎ－オキシドなど）などがあり、単独使用でも複数の併用でも良い。

通電する方法としては、特開平3-224685、同3-224687、同4-16280、同4-18980などに記載の方法が使用できる。

【０１８８】

このほか、水泡ムラ防止や汚れ転写防止のために、公知の水溶性界面活性剤や消泡剤を添加しても良い。また、感光材料から溶出した染料による汚染防止に、特開昭63-163456 に記載の色素吸着剤を水洗系に設置しても良い。

【０１８９】

水洗工程からのオーバーフロー液の一部または全部は、特開昭60-235133 に記載されているように、定着能を有する処理液に混合利用することもできる。また微生物処理（たとえば硫黄酸化菌、活性汚泥処理や微生物を活性炭やセラミック等の多孔質担体に担持させたフィルターによる処理等）や、通電や酸化剤による酸化処理をして、生物化学的酸素要求量（BOD ）、化学的酸素要求量（COD ）、沃素消費量等を低減してから排水したり、銀と親和性のあるポリマーを用いたフィルターやトリメルカプトトリアジン等の難溶性銀錯体を形成する化合物を添加して銀を沈降させてフィルター濾過するなどし、排水中の銀濃度を低下させることも、自然環境保全の観点から好ましい。

【０１９０】

また、水洗処理に続いて安定化処理する場合もあり、その例として特開平2-201357、同2-132435、同1-102553、特開昭46-44446に記載の化合物を含有した浴を感光材料の最終浴として使用しても良い。この安定浴にも必要に応じてアンモニウム化合物、Bi,Al 等の金属化合物、蛍光増白剤、各種キレート剤、膜pH調節剤、硬膜剤、殺菌剤、防ばい剤、アルカノールアミンや界面活性剤を加えることもできる。

【０１９１】

水洗、安定化浴に添加する防ばい剤等の添加剤および安定化剤は、前述の現像、定着処理剤同様に固形剤とすることもできる。

【０１９２】

本発明に使用する現像液、定着液、水洗水、安定化液の廃液は焼却処分することが好ましい。また、これらの廃液はたとえば特公平7-83867 、US5439560 等に記載されているような濃縮装置で濃縮液化または固化させてから処分することも可能である。

【０１９３】

処理剤の補充量を低減する場合には、処理槽の開口面積を小さくして液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。ローラー搬送型の自動現像機については米国特許3025779 、同3545971 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自動現像機として言及する。この自現機は現像、定着、水洗およ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（たとえば停止工程）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。さらに、現像定着間および/または定着水洗間にリンス浴を設けても良い。

【０１９４】

本発明の現像処理では、dry to dryで25～160 秒が好ましく、現像および定着時間が40秒以下、好ましくは6 ～35秒、各液の温度は25～50℃が好ましく、30～40℃が好ましい。水洗の温度および時間は0 ～50℃で40秒以下が好ましい。本発明の方法によれば、現像、定着および水洗された感光材料は水洗水を絞りきる、すなわちスクイズローラーを経て乾燥しても良い。乾燥は約40～約100 ℃で行われ、乾燥時間は周囲の状態によって適宜かえられる。乾燥方法は公知のいずれの方法も用いることができ特に限定はないが、温風乾燥や、特開平4-15534 、同5-2256、同5-289294に開示されているようなヒートローラー乾燥、遠赤外線による乾燥などがあり、複数の方法を併用しても良い。

【０１９５】

本発明における現像および定着処理剤が液剤の場合、たとえば特開昭61-73147に記載されたような、酸素透過性の低い包材で保管する事が好ましい。さらにこれらの液が濃縮液の場合、所定の濃度になるように、濃縮液１部に対して水0.2 ～3 部の割合で希釈して使用される。

【０１９６】

本発明における現像処理剤及び定着処理剤は固形にしても液剤同様の結果が得られるが、以下に固形処理剤に関する記述を行う。

本発明における固形剤は、公知の形態（粉状、粒状、顆粒状、塊状、錠剤、コンパクター、ブリケット、板状、棒状、ペースト状など）が使用できる。これらの固形剤は、接触して互いに反応する成分を分離するために、水溶性のコーティング剤やフィルムで被覆しても良いし、複数の層構成にして互いに反応する成分を分離しても良く、これらを併用しても良い。

【０１９７】

被覆剤、造粒助剤には公知のものが使用できるが、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリスチレンスルホン酸、ビニル系化合物が好ましい。この他、特開平5-45805 カラム２の48行～カラム３の13行目が参考にできる。

【０１９８】

複数の層構成にする場合は、接触しても反応しない成分を互いに反応する成分の間にはさんだ構成にして錠剤やブリケット等に加工しても良いし、公知の形態の成分を同様の層構成にして包装しても良い。これらの方法は、たとえば特開昭61-259921 、同4-16841 、同4-78848 、同5-93991 等に示されている。

【０１９９】

固形処理剤の嵩密度は、0.5 ～6.0 ｇ／cm^3 が好ましく、特に錠剤は1.0 ～5.0 ｇ／cm^3 が好ましく、顆粒は0.5 ～1.5 ｇ／cm^3 が好ましい。

【０２００】

本発明における固形処理剤の製法は、公知のいずれの方法を用いることができる。たとえば、特開昭61-259921 、特開平4-15641 、特開平4-16841 、同4-32837 、同4-78848 、同5-93991 、特開平4-85533 、同4-85534 、同4-85535 、同5-134362、同5-197070、同5-204098、同5-224361、同6-138604、同6-138605、特願平7-89123 等を参考にすることができる。

【０２０１】

より具体的には転動造粒法、押し出し造粒法、圧縮造粒法、解砕造粒法、攪拌造粒法、スプレードライ法、溶解凝固法、ブリケッティング法、ローラーコンパクティング法等を用

いることができる。
【０２０２】
本発明における固形剤は、表面状態（平滑、多孔質等）や部分的に厚みを変えたり、中空状のドーナツ型にしたりして溶解性を調節することもできる。さらに、複数の造粒物に異なった溶解性を与えたり、溶解性の異なる素材の溶解度を合わせるために、複数の形状をとることも可能である。また、表面と内部で組成の異なる多層の造粒物でも良い。
【０２０３】
固形剤の包材は、酸素および水分透過性の低い材質が好ましく、包材の形状は袋状、筒状、箱状などの公知のものが使用できる。また、特開平6-242585～同6-242588、同6-247432、同6-247448、特願平5-30664 、特開平7-5664、同7-5666～同7-5669に開示されているような折り畳み可能な形状にすることも、廃包材の保管スペース削減のためには好ましい。これらの包材は、処理剤の取り出し口にスクリューキャップや、プルトップ、アルミシールをつけたり、包材をヒートシールしてもよいが、このほかの公知のものを使用しても良く、特に限定はしない。さらに環境保全上、廃包材をリサイクルまたはリユースすることが好ましい。
【０２０４】
本発明の固形処理剤の溶解および補充の方法としては特に限定はなく、公知の方法を使用することができる。これらの方法としてはたとえば、攪拌機能を有する溶解装置で一定量を溶解し補充する方法、特願平7-235499に記載されているような溶解部分と完成液をストックする部分とを有する溶解装置で溶解し、ストック部から補充する方法、特開平5-119454、同6-19102 、同7-261357に記載されているような自動現像機の循環系に処理剤を投入して溶解・補充する方法、溶解槽を内蔵する自動現像機で感光材料の処理に応じて処理剤を投入し溶解する方法などがあるが、このほかの公知のいずれの方法を用いることもできる。また処理剤の投入は、人手で行っても良いし、特願平7-235498に記載されているような開封機構を有する溶解装置や自動現像機で自動開封、自動投入してもよく、作業環境の点からは後者が好ましい。具体的には取り出し口を突き破る方法、はがす方法、切り取る方法、押し切る方法や、特開平6-19102 、同6-95331 に記載の方法などがある。
【０２０５】
【実施例】
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。
【０２０６】
実施例１
＜現像液の調整＞
表１、表２に示す現像液を調整した。
【０２０７】
【表１】

現像液組成A（水を加えて1リットルにする。pH調整は、水酸化ナトリウム、酢酸を使った。）

	A－1	A－2	A－3	A－4	A－5	A－6	A－7	A－8
ジエチルトリアミン5酢酸・5ナトリウム塩	3.0g	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
亜硫酸ナトリウム	50g	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
ハイドロキノン	20g	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
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	0.9g	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
炭酸カリウム	65g	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
ベントリアゾール	0.2g	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	30mg	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
臭化カリウム	5.0g	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
氷酢酸	8.0g	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
ジエチレングリコール	40g	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
一般式(S) の化合物12	—	—	0.3g	0.3g	—	—	—	—
一般式(S) の化合物15	—	—	—	—	0.3g	—	—	—
一般式(S) の化合物31	—	—	—	—	—	0.3g	—	—
一般式(S) の化合物50	—	—	—	—	—	—	0.3g	—
一般式(S) の化合物69	—		—	—	—	—	—	0.3g
pH	11.5	10.45	11.5	10.45	10.45	10.45	10.45	10.45
備　考	比較例	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明

【０２０８】
【表２】

現像液組成B（水を加えて1リットルにする。pH調整は、水酸化ナトリウム、酢酸を使った。）

	B－1	B－2	B－3	B－4	B－6	B－7	B－8
ジエチレントリアミン5酢酸・5ナトリウム塩	3.0g	〃	〃	〃	〃	〃	〃
亜硫酸ナトリウム	2.0g	〃	〃	〃	〃	〃	〃
エリソルビン酸ナトリウム	45g	〃	〃	〃	〃	〃	〃
N-メチル-p-アミノフェノール	7.5g	〃	〃	〃	〃	〃	〃
炭酸カリウム	33g	〃	〃	〃	〃	〃	〃
炭酸ナトリウム	28g	〃	〃	〃	〃	〃	〃
炭酸水素ナトリウム	25g	〃	〃	〃	〃	〃	〃
臭化カリウム	2.0g	〃	〃	〃	〃	〃	〃
5-メチルベンゾトリアゾール	4mg	〃	〃	〃	〃	〃	〃
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	20mg	〃	〃	〃	〃	〃	〃
一般式(S) の化合物17	—	—	0.2g	0.2g	—	—	—
一般式(S) の化合物31	—	—	—	—	0.2g	—	—
一般式(S) の化合物55	—	—	—	—	—	0.2g	—
一般式(S) の化合物71	—	—	—	—	—	—	0.2g
pH	11.5	10.8	11.5	10.8	10.8	10.8	10.8
備　考	比較例	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明

【０２０９】

実施例２

＜乳剤Ａの調製＞

１液

水　１リットル

ゼラチン　２０ｇ

塩化ナトリウム　３．０ｇ

１，３－ジメチルイミダゾリジン－２－チオン　２０mg

ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム　８mg

２液

水　４００ml

硝酸銀　１００ｇ

３液

水　４００ml

塩化ナトリウム　２７．１ｇ

臭化カリウム　２１．０ｇ

ヘキサクロロイリジウム(III) 酸アンモニウム(0.001% 水溶液）２０ml

ヘキサクロロジウム(III) 酸カリウム(0.001% 水溶液）　６ml

【０２１０】

４２℃、ｐＨ４．５に保たれた１液に２液と３液を攪拌しながら同時に１５分間にわたって加え、核粒子を形成した。続いて下記４液、５液を１５分間にわたって加えた。さらにヨウ化カリウム０．１５ｇを加え粒子形成を終了した。

４液

水　４００ml

硝酸銀	１００ｇ
５液	
水	４００ml
塩化ナトリウム	２７．１ｇ
臭化カリウム	２１．０ｇ
ヘキサシアノ鉄（II）酸カリウム（０．１％水溶液）	１０ml

【０２１１】
その後常法にしたがってフロキュレーション法によって水洗し、ゼラチン４０ｇを加えた。
ｐＨ５．７、ｐＡｇを７．５に調整し、チオ硫酸ナトリウム１．０mgと塩化金酸４．０mg、トリフェニルホスフィンセレニド１．５mg、ベンゼンチオスルフォン酸ソーダ８mg、ベンゼンチオスルフィン酸ソーダ２mgを加え、５５℃で最適感度になるように化学増感した。
さらに安定剤として、４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン１００mg、防腐剤として、フェノキシエタノールを加え、最終的に塩化銀を７０モル％含む、平均粒子径０．２５μｍ の塩沃臭化銀立方体乳剤Ａを得た。
【０２１２】
＜塗布試料の作成＞
乳剤Ａに増感色素(1) ３．８×１０$^{-4}$モル／モルＡｇを加えて分光増感を施した。さらにＫＢｒ３．４×１０$^{-4}$モル／モルＡｇ、化合物(1) ３．２×１０$^{-4}$モル／モルＡｇ、化合物(2) ８．０×１０$^{-4}$モル／モルＡｇ、ハイドロキノン１．２×１０$^{-2}$モル／モルＡｇ、クエン酸３．０×１０$^{-3}$モル／モルＡｇ、表３に示すヒドラジン誘導体を１．０×１０$^{-4}$モル／モルＡｇ、表３に示す造核促進剤を４．０×１０$^{-3}$モル／モルＡｇ、さらにゼラチンに対して３５ｗｔ％のポリエチルアクリレートラテックス、ゼラチンに対して２０ｗｔ％の粒径１０ｍμのコロイダルシリカ、ゼラチンに対して４ｗｔ％の化合物(5) を添加して、ポリエステル支持体上にＡｇ３．２ｇ／m^2、ゼラチン１．４ｇ／m^{2}になるように塗布した。
【０２１３】
この上に下記組成の保護層上層および保護層下層、この下に下記組成のＵＬ層を塗布した。

（保護層上層）

ゼラチン	０．３ｇ／m^2
平均３．５μｍ のシリカマット剤	２５mg／m^2
化合物(6)(ゼラチン分散物)	２０mg／m^2
粒径１０～２０μｍ のコロイダルシリカ	３０mg／m^2
化合物(7)	５mg／m^2
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	２０mg／m^2
化合物(8)	２０mg／m^2

（保護層下層）

ゼラチン	０．５ｇ／m^2
化合物(9)	１５mg／m^2
１，５－ジヒドロキシ－２－ベンズアルドキシム	１０mg／m^2
ポリエチルアクリレートラテックス	１５０mg／m^2

（ＵＬ層）

ゼラチン	０．５ｇ／m^2
ポリエチルアクリレートラテックス	１５０mg／m^2
化合物(5)	４０mg／m^2
化合物(10)	１０mg／m^2

【０２１４】
なお、本発明で使用したサンプルの支持体は下記組成のバック層および導電層を有する。

（バック層）

ゼラチン	３．３ｇ／m^2
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	８０mg／m^2
化合物(11)	４０mg／m^2
化合物(12)	２０mg／m^2
化合物(13)	９０mg／m^2
１，３－ジビニルスルホニル－２－プロパノール	６０mg／m^2
ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径６．５μｍ）	３０mg／m^2
化合物(5)	１２０mg／m^2

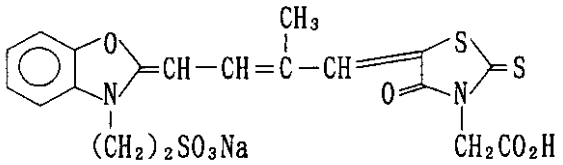
（導電層）

ゼラチン	０．１ｇ／m^2
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	２０mg／m^2
SnO_2／Ｓｂ（９／１重量比、平均粒子径０．２５μ）	２００mg／m^2

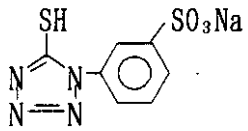
【０２１５】

【化７４】

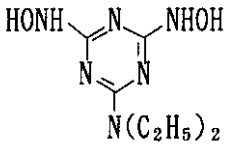
増感色素(1)



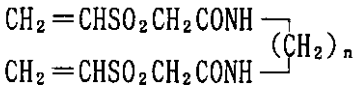
化合物(1)



化合物(2)

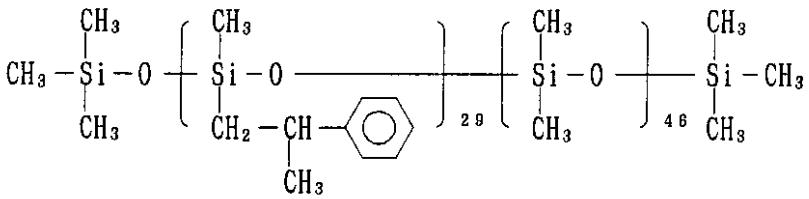


化合物(5)

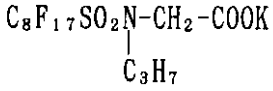


n=2 とn=3との3:1mix

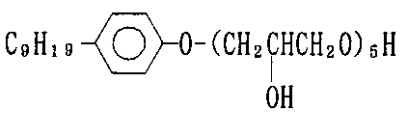
化合物(6)



化合物(7)

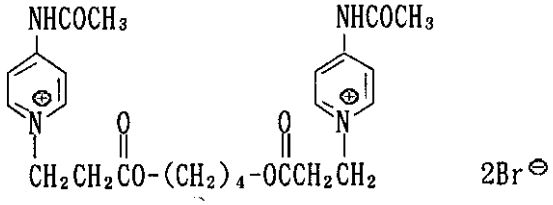


化合物(8)

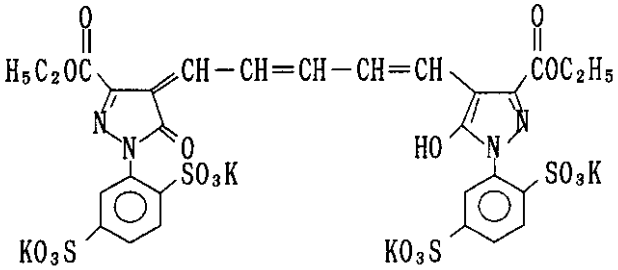


【０２１６】
【化７５】

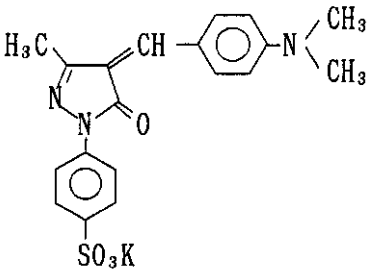
化合物(9)



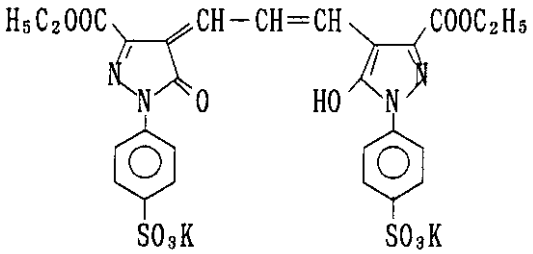
化合物(10)



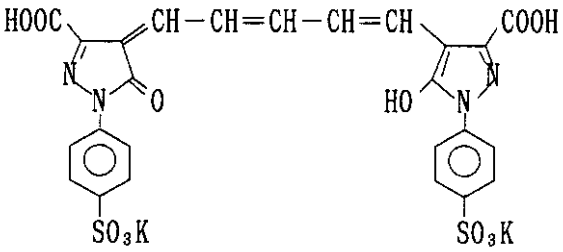
化合物(11)



化合物(12)



化合物(13)



【０２１７】
＜評価＞
（１）露光、現像処理

上記の試料を６３３nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウェッジを通して発光時間１０$^{-5}$sec のキセノンフラッシュ光で露光し、実施例１の現像液A-1 ～A-8 を用いて、富士写真フイルム社製ＡＰ－５６０自動現像機で、３８℃、１５秒間現像した後、定着、水洗、乾燥処理を行った。

【０２１８】

定着液は、下記処方の定着液を用いた。

（定着液組成）

チオ硫酸アンモニウム	１２０ｇ
エチレンジアミン・四酢酸・２Ｎａ・２水塩	０．０３ｇ
チオ硫酸ナトリウム・５水塩	１１ｇ
メタ亜硫酸ナトリウム	１９ｇ
水酸化ナトリウム	１２．４ｇ
酢酸（100 %）	３０ｇ
酒石酸	２．９ｇ
グルコン酸ナトリウム	１．７ｇ
硫酸アルミニウム	８．４ｇ
ｐＨ	４．８

【０２１９】

（２）評価

（ガンマ）

画像のコントラストを示す指標（ガンマ）として、特性曲線の fog＋濃度０．１の点から fog＋濃度３．０の点を直線で結び、この直線の傾きをガンマ値として表した。すなわち、ガンマ＝（３．０－０．１）／（log （濃度３．０を与える露光量）－ log（濃度０．１を与える露光量）〕であり、ガンマ値が大きいほど硬調な写真特性であることを示している。実用上はこのガンマ値が１５である必要がある。

【０２２０】

（再現性）

大日本スクリーン（株）製のヘリウム－ネオン光源カラースキャナーＳＧ－６０８を使用して１７５線／インチでテストステップ（１６段）を出力し、前記の処理条件で現像処理を行い、８段目の網点が４９％になったときの１段目と１５段目の網％を測定した。１段目が５％、１５段目が９２％に近いほどリニヤ再現性に優れている。なお、網％はＭａｃｂｅｔｈ　ＴＤ９０４を用いて測定した。

【０２２１】

（ランニングテスト）

前記感材、現像液、定着液を用い、富士写真フイルム社製ＡＰ－５６０自動現像機を用いてランニングテストを行った。処理条件は、現像時間＝１５秒、現像温度＝３８℃、定着温度＝３８℃、ランニング条件は、１日にハーフ露光した大全紙サイズ（５０．８×６１．０cm）の試料を１６枚処理し、６日稼働して１日休むというランニングを１ラウンドとして、６ラウンド行った。ランニング時の現像液の補充量は１００ml／m^2、定着液の補充量は１５０ml／m^{2}として行った。

【０２２２】

（銀汚れ）

ランニング後の銀汚れを目視で５段階に評価した。フィルム上や現像タンク、ローラーに銀汚れがまったく発生していない状態を「５」とし、フィルム一面銀汚れが発生して現像タンク、ローラーにも多量に銀汚れが発生しているのを「１」とした。「４」はフィルムには発生していないが現像タンク、ローラーに少し発生してはいるが実用上に許容されるレベル。「３」以下は実用上問題があるか不可レベルである。

【０２２３】

評価結果を表３にまとめた.

【０２２４】

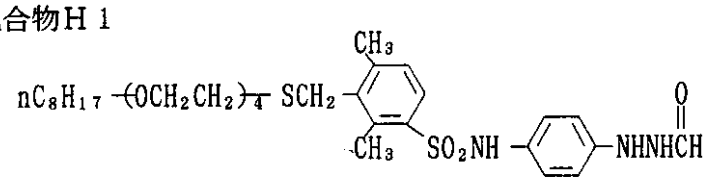
【表３】

実験No.	ヒドラジン誘導体 No.	造核促進剤 No.	現像液No.	新液での性能 ガンマ	新液での性能 リニヤ性 網% ／1段	新液での性能 リニヤ性 網% ／15段	ランニング後の性能 ガンマ	ランニング後の性能 銀汚れ	備考
1－1	比較化合物H 1	A－3－3	A－4	20	98	2	16	4	比較例
1－2	比較化合物H 2	A－3－3	A－4	21	98	2	17	4	比較例
1－3	H－14	比較化合物A 1	A－4	25	98	4	16	4	本発明
1－4	H－14	比較化合物A 2	A－4	20	96	4	15	4	本発明
1－5	H－14	A－3－3	A－1	24	99	1	16	2	比較例
1－6	H－14	A－3－3	A－2	21	98	2	17	2	比較例
1－7	H－14	A－3－3	A－3	22	90	1	16	3	比較例
1－8	H－14	A－3－3	A－4	20	95	5	17	5	本発明
1－9	H－14	A－3－3	A－5	20	95	5	16	5	本発明
1－10	H－14	A－3－3	A－6	22	95	5	16	5	本発明
1－11	H－14	A－3－3	A－7	20	95	5	16	5	本発明
1－12	H－14	A－3－3	A－8	22	95	5	17	5	本発明
1－13	H－13	A－3－3	A－4	22	95	5	17	5	本発明
1－14	H－5	A－3－3	A－4	21	95	5	17	5	本発明
1－15	H－9	A－3－3	A－4	20	95	5	16	5	本発明
1－16	H－14	A－1－4	A－4	20	95	5	16	5	本発明
1－17	H－14	A－2－3	A－4	20	95	5	17	5	本発明
1－18	H－14	A－4－4	A－4	21	95	5	16	5	本発明

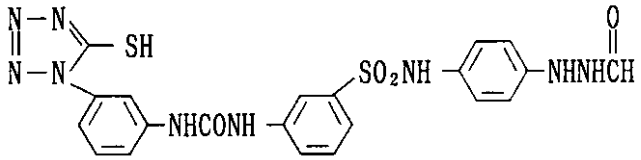
【０２２５】
【化７６】

＜ヒドラジン誘導体＞

比較化合物Ｈ１

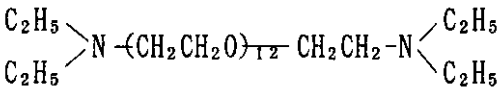


比較化合物Ｈ２

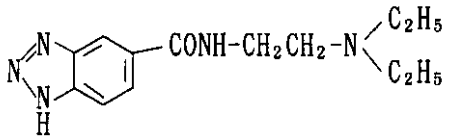


＜造核促進剤＞

比較化合物Ａ１



比較化合物Ａ２



【０２２６】
＜結果＞
本発明の構成による感材と現像液の組み合わせで特異的に、超硬調かつリニヤ再現性の優れた性能が得られ、またランニングによる銀汚れも極めて発生しにくいことがわかった。
【０２２７】
実施例３
現像液として実施例１に示したB-1 ～B-8 を使用すること以外は、実施例２と同様に感材を作成し評価を行った結果、実施例２と同様に本発明の構成による感材と現像液の組み合わせで特異的に、超硬調かつリニヤ再現性の優れた性能が得られ、またランニングによる銀汚れも極めて発生しにくいことがわかった。
【０２２８】
実施例４
下記感材を用いることその露光方法、出力機以外は実施例２と同様に現像処理、評価を行った結果、実施例２と同様に本発明の構成による感材と現像液の組み合わせで特異的に、超硬調かつリニヤ再現性の優れた性能が得られ、またランニングによる銀汚れも極めて発生しにくいことがわかった。
【０２２９】
＜乳剤Ｂの調製＞

１液
水　１リットル
ゼラチン　２０ｇ
塩化ナトリウム　１．５ｇ
１，３－ジメチルイミダゾリジン－２－チオン　２０mg
ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム　８mg
２液
水　４００ml
硝酸銀　１００ｇ
３液
水　４００ml
塩化ナトリウム　２７．１ｇ
臭化カリウム　２１．０ｇ
ヘキサクロロイリジウム(III) 酸アンモニウム(0.001% 水溶液）２０ml
ヘキサクロロジウム(III) 酸カリウム(0.001% 水溶液）　１０ml

【０２３０】
４０℃、ｐＨ４．５に保たれた１液に２液と３液を攪拌しながら同時に１５分間にわたって加え、核粒子を形成した。続いて下記４液、５液を１５分間にわたって加えた。さらにヨウ化カリウム０．１５ｇを加え粒子形成を終了した。
４液
水　４００ml
硝酸銀　１００ｇ
５液
水　４００ml
塩化ナトリウム　２７．１ｇ
臭化カリウム　２１．０ｇ

【０２３１】
その後常法にしたがってフロキュレーション法によって水洗し、ゼラチン４０ｇを加えた。
ｐＨ５．７、ｐＡｇを７．５に調整し、チオ硫酸ナトリウム１．０mgと塩化金酸４．０mg、トリフェニルホスフィンセレニド１．５mg、ベンゼンチオスルフォン酸ソーダ８mg、ベンゼンチオスルフィン酸ソーダ２mgを加え、５５℃で最適感度になるように化学増感した。
さらに安定剤として、４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン１００mg、防腐剤として、フェノキシエタノールを加え、最終的に塩化銀を７０モル％含む、平均粒子径０．２２μm の塩沃臭化銀立方体乳剤Ｂを得た。

【０２３２】
＜塗布試料の作成＞
乳剤Ｂに増感色素(2) ８．０×１０$^{-5}$モル／モルＡｇを加えて分光増感を施した。さらにＫｂｒ３．４×１０$^{-4}$モル／モルＡｇ、化合物(1) ２．０×１０$^{-4}$モル／モルＡｇ、化合物(2) １．０×１０$^{-3}$モル／モルＡｇ、ハイドロキノン２．０×１０$^{-2}$モル／モルＡｇ、クエン酸２．０×１０$^{-3}$モル／モルＡｇ、表３に示すヒドラジン誘導体を１．５×１０$^{-4}$モル／モルＡｇ、表３に示す造核促進剤を５．０×１０$^{-3}$モル／モルＡｇ、化合物(14)を２．３×１０$^{-4}$モル／モルＡｇ、化合物(15)を１．４×１０$^{-4}$モル／モルＡｇさらにゼラチンに対して３５ｗｔ％のポリエチルアクリレートラテックス、ゼラチンに対して２０ｗｔ％の粒径１０ｍμのコロイダルシリカ、ゼラチンに対して４ｗｔ％の化合物(5) を添加して、ポリエステル支持体上にＡｇ３．２５ｇ／m^2、ゼラチン１．４ｇ／m^{2}になるように塗布した。この上に下記組成の保護層上層および保護層下層を塗布した。
（保護層上層）
ゼラチン　０．３ｇ／m^2

平均３．５μｍ のシリカマット剤	２５ｍｇ／ｍ^2
化合物(6)(ゼラチン分散物)	２０ｍｇ／ｍ^2
粒径１０～２０μｍ のコロイダルシリカ	３０ｍｇ／ｍ^2
化合物(7)	５ｍｇ／ｍ^2
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	２０ｍｇ／ｍ^2
化合物(8)	２０ｍｇ／ｍ^2
（保護層下層）	
ゼラチン	０．８ｇ／ｍ^2
化合物(9)	２０ｍｇ／ｍ^2
化合物(10)	７ｍｇ／ｍ^2
１，５－ジヒドロキシ－２－ベンズアルドキシム	１０ｍｇ／ｍ^2
ポリエチルアクリレートラテックス	１５０ｍｇ／ｍ^2

【０２３３】

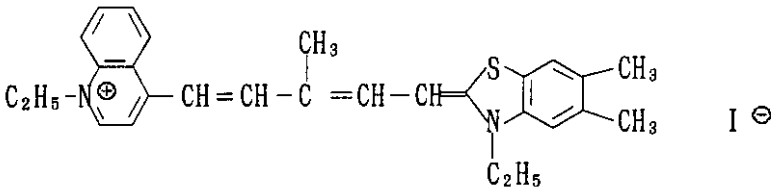
なお、本発明で使用したサンプルの支持体は下記組成のバック層および導電層を有する。

（バック層）	
ゼラチン	３．０ｇ／ｍ^2
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	４０ｍｇ／ｍ^2
化合物(16)	６０ｍｇ／ｍ^2
化合物(12)	３０ｍｇ／ｍ^2
１，３－ジビニルスルホニル－２－プロパノール	６０ｍｇ／ｍ^2
ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径６．５μｍ）	６ｍｇ／ｍ^2
ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径３．５μｍ）	２５ｍｇ／ｍ^2
硫酸ナトリウム	１５０ｍｇ／ｍ^2
化合物(5)	１１０ｍｇ／ｍ^2
（導電層）	
ゼラチン	０．１ｇ／ｍ^2
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	２０ｍｇ／ｍ^2
SnO_2／Ｓｂ（９／１重量比、平均粒子径０．２５μ）	２００ｍｇ／ｍ^2

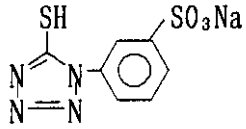
【０２３４】

【化７７】

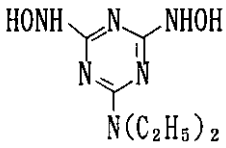
増感色素(2)



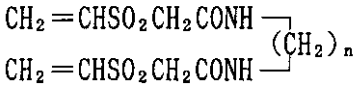
化合物(1)



化合物(2)

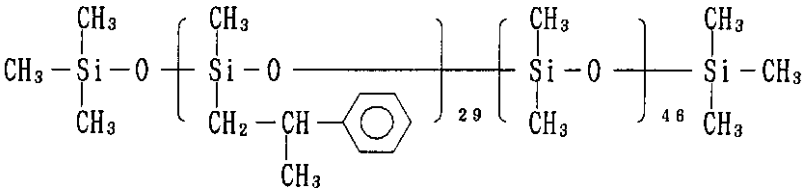


化合物(5)

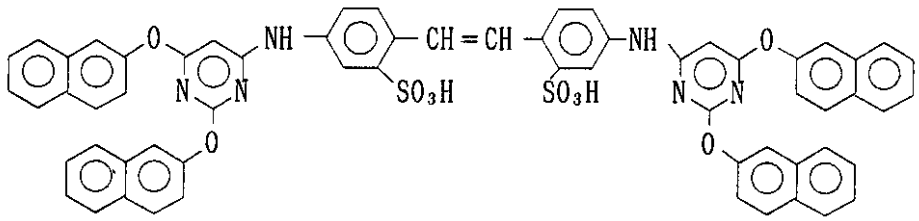


n=2 とn=3との3:1mix

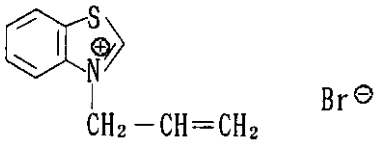
化合物(6)



化合物(14)

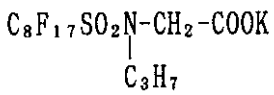


化合物(15)

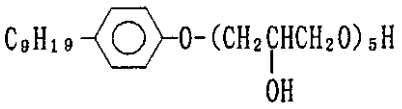


【０２３５】
【化７８】

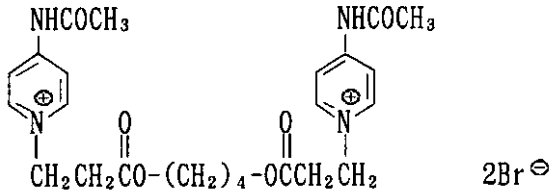
化合物(7)



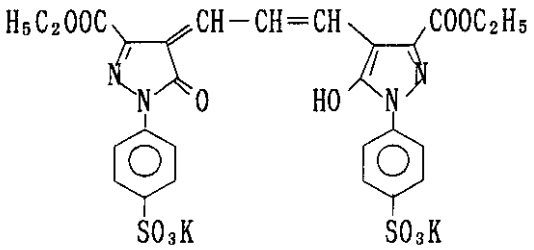
化合物(8)



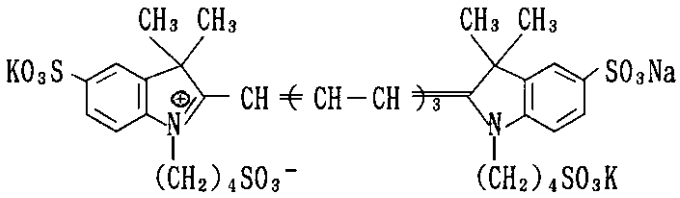
化合物(9)



化合物(12)



化合物(16)



【０２３６】
（露光方法）
上記の試料を７８０nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウェッジを通して発光時間１０-5sec のキセノンフラッシュ光で露光した。
【０２３７】
（リニヤ再現性テスト用出力条件）
大日本スクリーン（株）製の半導体レーザースキャナーＭＴＲ－１１００を使用して出力した。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－２９５１６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２０１９５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２２０７０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03C 1/06 501
G03C 5/29-5/305