

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 10 日 (10.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/077147 A1

(51) 国際特許分類: **G03C 1/053**, 1/35

(FUKAZAWA,Fumie) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002358

(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003)

(81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都 新宿区 西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

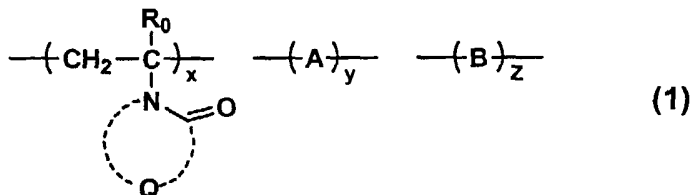
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 深沢 文栄

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER HALIDE COLOR-PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀カラー写真感光材料



(57) Abstract: A silver halide color-photographic sensitive material which has high sensitivity and is excellent in graininess, interimage effect, and processing stability and also in conformability to coating fluid stagnation during photosensitive-material production. The silver halide color-photographic

sensitive material comprises a base and, disposed thereover, at least one red-sensitive layer, at least one green-sensitive layer, at least one blue-sensitive layer, and at least one non-photosensitive layer, and is characterized in that at least one of the photosensitive layers contains a monodisperse silver halide emulsion having an average silver iodide content of 2.0 to 4.0 mol%, an average aspect ratio of 8.0 or higher, and a dislocation line and the at least one photosensitive layer containing the silver halide emulsion contains a polymer having a number-average molecular weight of 500 to 20,000, excluding 20,000, and comprising repeating units represented by the following general formula (1).

[続 葉 有]

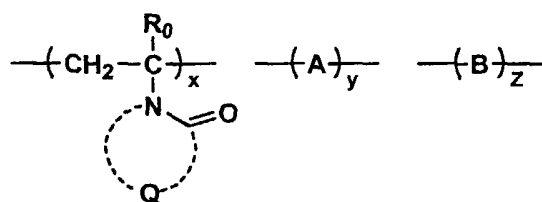
WO 2004/077147 A1



(57) 要約:

本発明は、高感度で、かつ粒状性、インターイメージ効果及び処理安定性、更には感光材料生産時における塗布液停滞性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。このハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に、少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性層の少なくとも1層が、平均沃化銀含有率が2.0～4.0モル%で、平均アスペクト比が8.0以上で、かつ転位線を有する単分散のハロゲン化銀乳剤を含有し、該ハロゲン化銀乳剤を含む少なくとも1層の感光性層が、数平均分子量が500以上、20,000未満の下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体を含有することを特徴とする。

一般式(1)



明細書

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

5 技術分野

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、詳しくは、高感度で、かつ粒状性、インターイメージ効果（以下、I I Eともいう）及び処理安定性、更には感光材料生産時における塗布液停滞性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

10

背景技術

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、極めて完成度の高い成熟製品と言われている一方、要求される性能は、高感度、高画質に加えて、保存条件による性能変動が少ない等多岐に亘り、更に今後は現像処理時間を短縮した迅速処理適性

15 性を加味する必要がある、その要求レベルは近年益々高まってきている。

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

ハロゲン化銀乳剤の高感度化技術、即ち増感技術はハロゲン化銀乳剤の製造方法に関するもの、ハロゲン化銀乳剤の化学増感に関するもの、ハロゲン化銀乳剤の分光増感に関するもの、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の設計方法によるもの、ハロゲン化銀カラー感光材料の現像プロセスに関するもの等々、各種の方法が知られているが、その中でも最も好ましくかつ本質的な方法は、ハ

20

ロゲン化銀結晶の感光過程での非効率を軽減させ、量子効率を向上させることである。

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

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

15 平板粒子に関係する従来技術としては、例えば、米国特許第4, 434, 226号、同第4, 439, 520号、同第4, 414, 310号、同第4, 433, 048号、同第4, 414, 306号、同第4, 459, 353号、特公平4-36374号、同5-16015号、同6-44132号、特開平6-43605号、同6-43606号、同6-214331号、同6-222488号、同6-230493号、同6-258745号等に、その製造方法並びに使用技術が開示されている。

平板粒子の上記利点をより効果的に引き出すためには、高アスペクト比の平板粒子を用いることが有効である。当業界で知られているように、沃化銀含有

率が高くなるほど高アスペクト比平板粒子の調製は困難となるため、上記の様な従来技術による平板粒子の多くは、臭化銀もしくは沃化銀含有率の低い沃臭化銀であった。しかしながら、沃化銀含有率の低いハロゲン化銀粒子は、現像活性となり、そのため処理安定性が劣ることが知られ、加えて高アスペクト比
5 平板粒子は、その形状的要因によって現像が更に促進されるために、同一の塗布銀量においては、I I Eの低下や粒状性劣化を招きやすくなり、アスペクト比の高い平板粒子ほど前記平板粒子の利点を引き出すことが困難であった。また、高アスペクト比粒子になるほど、粒径のばらつきが大きくなる傾向にあるため、化学増感や分光増感の適正化が難しくなり、その結果として、階調の軟
10 調化や発色濃度低下を引き起こすといった問題点も指摘されていた。更に、沃化銀含有率の低いハロゲン化銀粒子は、増感色素の吸着性が劣るため、感光材料生産時において経時による塗布液停滞性が劣化し、感度変動やカブリの増大が見られ好ましくない。

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

一方、ハロゲン化銀カラー写真感光材料のカブリや保存性、或いは処理安定性を改良する方法として抑制剤を用いることが知られている。例えば、特開平5-53234号、同5-27360号、同5-19395号、同5-17540号等に種々の抑制剤の組み合わせが開示されているが、カブリや保存性を改良すると減感してしまう等、全ての問題を解決するに至っていない。

一方、大規模処理を行う現像所で用いられている自動現像機や店頭等で用いられる小型現像機、所謂ミニラボ等で連続して現像処理を行う場合には、通常は、処理するフィルム面積に応じて、一定量の各現像補充液を補充して、処理液を常に一定の処理特性、或いは組成となるように制御されている。また、処理液の現像活性度を、常時モニターし、必要に応じて補正を行う方法もとられている。この様に、現像処理液の品質管理が、厳密になされていれば問題はないが、例えば、時間当たりのフィルム処理量が少ない場合、非定常的な現像処理を行う場合、乾燥地域等で水分蒸発量が異常に多い場合、或いは休日等を挟んで現像処理が長時間停止した後に現像処理を再開する場合等では、現像処理液の活性度が変動しやすい状況にある。

この様な現象処理環境下において、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に対し処理安定性を付与する様々な試みがなされており、例えば、感光性ハロゲン化銀粒子の組成や構造により改良する方法、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の構成、例えば、層構成、膜厚、硬膜度等により改良する方法、油溶性添加剤、例えば、カップラー、DIRカップラー等により改良する方法、或いは、現像安定剤、現像抑制剤を用いる方法等が知られている。しかしながら、これらの現像処理に対する安定性を向上させるために提案されている方法では、他の写真性能の低下を伴う場合が多く、処理安定性と写真性能とを両立させることが困難

な状況である。

上記課題に対し、特定の構造を有する抑制剤を用いて化学増感されたハロゲン化銀乳剤を用いて、高感度でカブリ安定性に優れたハロゲン化銀感光材料が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。また、粒子間距離制御法を用いて、基盤乳剤粒子の粒子主平面に対して垂直の方向に粒子成長させ、特定のハロゲン組成分布を有する平板状ハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀乳剤が提案されている（例えば、特許文献 2 参照。）。
5

しかしながら、上記いずれの方法も、ある程度の高感度化は達成されるものの、前記課題を解決する上では十分な技術とは言えず、高品質が求められている現状においては、更なる品質改良が求められている。
10

（特許文献 1）

特開 2 0 0 0 - 2 3 5 2 4 0 号公報 （特許請求の範囲）

（特許文献 2）

15 特開 2 0 0 1 - 1 4 2 1 6 9 号公報 （特許請求の範囲）

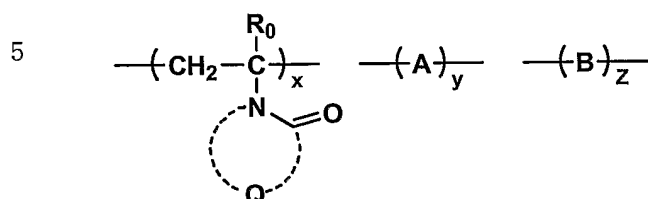
発明の開示

本発明の上記目的は、下記の各々の構成により達成される。

（1） 支持体上に、少なくとも 1 層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性層の少なくとも 1 層が、平均沃化銀含有率が 2. 0 ～ 4. 0 モル％で、平均アスペクト比が 8. 0 以上で、かつ転位線を有する単分散のハロゲン化銀乳剤を含有し、該ハロゲン化銀乳剤を含む少なくとも 1 層の感光性層が、数平均分子
20

量が500以上、20,000未満の下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)



(式中、R₀は水素原子またはアルキル基を表す。QはN、C=Oとともに5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。A、Bは共重合可能なエチレン性不飽和化合物を表す。x、y、zはモル%を表し、10 ≤ x ≤ 100、0 ≤ y ≤ 90、0 ≤ z ≤ 90である。)

(2) 前記重合体を、全ての感光性層に含有することを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

15 (3) 前記重合体を、感光性層中の銀量に対し質量比で0.1以上、1.0以下の範囲で含有することを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 前記重合体を、感光性層に隣接する非感光性層に含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

20 (5) 前記重合体を、コロイド銀含有層に含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

発明を実施するための最良の形態

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に、少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性層の少なくとも1層が、平均沃化銀含有率が2.0～4.0モル%で、平均アスペクト比が8.0以上で、かつ転位線を有する単分散のハロゲン化銀乳剤を含有し、該ハロゲン化銀乳剤を含む少なくとも1層の感光性層が、数平均分子量が500以上、20,000未満の前記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体を含有することが特徴である。

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

本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、平均アスペクト比が8.0以上の平板状ハロゲン化銀粒子(以下、単に平板粒子ともいう)であり、この平板粒子は結
15 晶学的には双晶に分類される。双晶とは、1つの粒子内に1つ以上の双晶面を有する結晶であり、ハロゲン化銀粒子における双晶の形態の分類は、クラインとモイザーによる報文「Photographische Korrespondenz」の99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子内に互いに平行な2つ以上の双晶面
20 を有するものが好ましい。これらの双晶面は、平板状粒子の表面を形成する平面の中で最も広い面積を有する面(主平面という)に対してほぼ平行に存在する。本発明における特に好ましい形態は、主平面に平行な2つの双晶面を有する場合である。本発明において、主平面に平行な2つの双晶面を有するハロゲ

ン化銀粒子個数は70%以上であることが好ましく、80%以上であることが更に好ましく、90%以上であることが特に好ましい。

本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、下記の方法により求めるアスペクト比が8以上であるハロゲン化銀粒子のことであり、好ましくはアスペクト比5の平均が8～500であり、更に好ましくは10～500である。

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

$$\text{アスペクト比} = \text{粒径} / \text{粒子厚さ}$$

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

本発明に係るハロゲン化銀乳剤においては、平板状ハロゲン化銀粒子の平均粒径は0.1～50 μm が好ましく、0.1～20 μm がより好ましく、1.0～20 μm が最も好ましい。

本発明において、平均粒径とは、粒径 r_i の算術平均とする。但し、有効数字3桁、最小桁数字は四捨五入し、測定粒子個数は無差別に1,000個以上であることとする。ここでいう粒径 r_i とは、平板状ハロゲン化銀粒子の主平面に対し、垂直な方向から見たときの投影像を同面積の円像に換算したときの直径(投影面積円換算粒径)である。また、粒径 r_i は、ハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡で1～7万倍に拡大して撮影、プリントし、そのプリント上の粒子直径または投影時の面積を実測することにより得ることができる。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤においては、平板状ハロゲン化銀粒子の厚さの平均は0.25 μm 以下であることが好ましく、0.005～0.20 μm であることがより好ましく、0.005～0.10 μm であることが特に好ま

しい。

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

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

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

15 平均粒径及び標準偏差は、上記で定義した粒径 r_i から求めるものとする。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤において、ハロゲン化銀粒子の平均沃化銀含有率が2.0～4.0モル%であることが特徴の1つである。

上記のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率は、EPMA法（Electron Probe Micro Analyzer法）により求めることができる。
20 具体的には、ハロゲン化銀粒子を互いに接触しない様に良く分散させた試料を作製し、液体窒素で-100℃以下に冷却しながら電子ビームを照射し、個々のハロゲン化銀粒子から放射される銀及び沃素の特性X線強度を求めることにより、個々のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率が決定することができる。尚、

本発明においては、上記方法により100個以上のハロゲン化銀粒子について求めたハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率を平均したものを平均沃化銀含有率とする。

本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子では、転位線を有することが特徴の1
5 つであり、転位線の形態は適宜選択できる。例えば、粒子の結晶方位の特定方向に対して直線的に存在する転位線、或いは曲った転位線を選ぶことができる。更には、粒子全体に亘って存在する、或いは粒子の特定の部分にのみ存在する、例えば、粒子のフリンジ部（外周部）に限定して転位線が存在する形態や、主平面に限定して転位線が存在する形態或いは頂点近傍に集中的に転位線が存在
10 する形態等から選ぶこともできる。本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子においては、少なくとも粒子のフリンジ部に転位線が存在することが好ましく、フリンジ部に10本以上の転位線を有することが好ましく、20本以上であることが更に好ましい。

ハロゲン化銀粒子が有する転位線は、例えば、J. F. Hamilton,
15 Photo. Sci. Eng. 11 (1967) 57や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan 35 (1972) 213に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察できる。即ち、ハロゲン化銀乳剤から粒子に転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を、電子顕微鏡用のメッシュに乗せ、電子線
20 による損傷（プリントアウトなど）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時、粒子が厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高加速電圧型の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。この様な方法によって得られた粒子写真から、個々の粒子における転位線の数や

位置を知ることができる。

本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子個数比率で50%がフリンジ部に転位線を10本以上有することが好ましく、70%以上であることがより好ましい。また、フリンジ転位線を有する平板状ハロゲン化銀粒子個数比率が550~100個数%であることが好ましく、60~100個数%であることがより好ましく、70~100個数%であることが更に好ましい。

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

本発明において、ハロゲン化銀粒子への転位線の導入法としては、例えば、沃化カリウムのような沃素イオンを含む水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェ15ットで添加する方法、もしくは沃化銀微粒子を添加する方法、沃素イオンを含む溶液のみを添加する方法、特開平6-11781号に記載されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等の、公知の方法を使用して所望の位置で転位線の起源となる転位を形成することができる。これらの方法の中では、沃素イオンを含む水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法や沃化20銀微粒子を添加する方法、沃化物イオン放出剤を用いる方法が好ましい。

本発明でいう沃素イオン放出剤とは、下記一般式(2)で表される塩基或いは求核試薬との反応によって、沃素イオンを放出する化合物である。

一般式(2)

R - I

一般式(2)において、Rは1価の有機基を表す。Rは、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基であることが好ましい。Rは炭素数30以下の有機基であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、10以下であることが更に好ましい。

また、Rは置換基を有していることが好ましく、置換基が更に他の置換基で置換されていてもよい。好ましい該置換基として、ハライド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニルアミノ基、スルフィニル基、リン酸アミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基等が挙げられる。

一般式(2)で表される沃素イオン放出剤としては、ヨードアルカン類、ヨードアルコール、ヨードカルボン酸、ヨードアミド及びこれらの誘導体が好ましく、ヨードアミド、ヨードアルコール及びこれらの誘導体がより好ましい、複素環基で置換されたヨードアミド類が更に好ましく、最も好ましい例は、(ヨードアセトアミド)ベンゼンスルホン酸塩である。

本発明において、沃素イオン放出剤と求核試薬を反応させて、沃素イオンを放出させる場合、求核試薬として、例えば、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、

チオ硫酸イオン、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、スルフィド類、ヒドロキサム酸類などを用いることができ、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類
5 が好ましく、水酸化物イオン、亜硫酸イオンがより好ましい。

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

反応温度は 80°C ～ 30°C であることが好ましく、 70°C ～ 40°C であることがより好ましい。転位線導入直前のpAgは7.0以上、10.0以下であることが好ましく、7.5以上、9.5以下であることがより好ましい。添加
10 する沃素イオン放出剤の量は、粒子成長終了後の総ハロゲン化銀量に対して、1～5モル%であることが好ましい。また、沃素イオン放出反応時のpHは、7.0以上、11.0以下の条件であることが好ましく、8.0以上、10.0以下であることがより好ましい。また、求核剤として水酸化物イオン以外のものを用いる場合、求核剤の量は、沃素イオン放出剤の量の0.25倍以上、2.0倍以下であることが好ましく、0.5倍以上、1.5倍以下であることがより好ましく、0.8倍以上、1.2倍以下であることが好ましい。

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

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

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

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

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

錯体を構成する配位子としては、 CN^- 、 CO 、 NO_2^- 、1, 10-フェナントロリン、2, 2'-ビピリジン、 SO_3^- 、エチレンジアミン、 NH_3 、ピリジン、 H_2O 、 NCS^- 、 NCO^- 、 O_3 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 N^{3-} 、 S^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等を用いることができる。

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

例えば、B. H. Carroll, 「Iridium Sensitization, A Literature Review」, Photographic Science and Engineering, 第24巻, 第6号,

1980年11/12月、第265～267頁、米国特許第1,951,933号、同第2,628,167号、同第3,687,676号、同第3,761,267号、同第3,890,154号、同第3,901,711号、同第3,901,713号、同第4,173,483号、同第4,269,927号、同第4,413,055号、同第4,477,561号、同第4,581,327号、同第4,643,965号、同第4,806,462号、同第4,828,962号、同第4,835,093号、同第4,902,611号、同第4,981,780号、同第4,997,751号、同第5,057,402号、同第5,134,060号、同第5,153,110号、同第5,1064,292号、同第5,166,044号、同第5,204,234号、同第5,166,045号、同第5,229,263号、同第5,252,451号、同第5,252,530号、EPO第0244184号、同第0488737号、同第0488601号、同第0368304号、同第0405938号、同第0509674号、同第0563946号、特願平2-24958158号、WO第93/02390号等に記載の技術が適用できる。更に、米国特許第4,847,191号、同4,933,272号、同4,981,781号、同5,037,732号、同937,180号、同4,945,035号、同5,112,732号、EPO第0509674号、同第0513738号、WO第91/10166号、同第92/16876号、ドイツ国特許第298,20320号、米国特許第5,360,712号、同第5,024,931号等に記載の技術を適用することができる。

また、Research Disclosure（以降、RDと略す）第367巻、1994年11月、アイテム36736には、浅い電子トラップドー

パントを選定する基準のわかりやすい説明がある。本発明においては、多価金属原子、そのイオン及びその錯体、そのイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の中で、下記に示すような6配位錯体イオンを使用することが好ましい。

5 $[ML_6]^{n-}$

式中、Mは充満フロンティア軌道多価金属イオン、好ましくは Fe^{2+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{2+} 、 Co^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ir^{3+} 、 Pd^{4+} もしくは Pt^{4+} であり； L_6 は独立して選択することができる6配位錯体リガンドを表すが、但し、リガンドの少なくとも4個はアニオンリガンドであり、リガンドの少なくとも1個（好ましくは少なくとも3個及び最適には少なくとも4個）はいずれのハロゲン化物リガンドよりも電気的陰性が高く；そしてnは2-、3-または4-を表す。

本発明において、Ir化合物を用いる場合、好ましい化合物例として、 K_2IrCl_6 、 K_3IrCl_6 、 K_2IrBr_6 等がある。

本発明において、好ましく用いられるその他の多価金属化合物の具体例としては、 $InCl_3$ 、 $K_4Fe(CN)_6$ 、 $K_3Fe(CN)_6$ 、 $K_4Ru(CN)_6$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 及びこれらの水和物等が挙げられる。

本発明においては、多価金属原子、そのイオン及びその錯体からなる群から選ばれる少なくとも1種が用いられるが、Ir、Ru、Os、Fe、Rh、Co、In、Ga、Ge、PdまたはPt等の各原子、そのイオン及びその錯体が特に好ましく用いられる。

本発明で用いられる多価金属原子、そのイオン及びその錯体、そのイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の濃度としては、一般的にハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が適当であり、より好ましく

は $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲であり、 $2 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲が特に好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、臭化銀、沃臭化銀、沃臭塩化銀であることが好ましく、沃臭化銀、沃臭塩化銀であることが特に好ましい。塩化銀含有率は 0～50 モル%であることが好ましく、0～30 モル%であることがより好ましく、0～10 モル%であることが更に好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤に好ましく用いることができる分散媒として、ゼラチンと親水性コロイドが挙げられる。ゼラチンとしては、通常分子量 10 万程度のアルカリ処理ゼラチンや酸処理ゼラチン、或いは酸化処理したゼラチンや、Bull. Soc. Sci. Photo. Japan, No. 16, P 30 (1966) に記載されたような酵素処理ゼラチンを好ましく用いることができる。親水性コロイドとしては、例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一或いは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

20 本発明に係るハロゲン化銀乳剤の製造において、粒子形成の途中で 1 回以上の脱塩工程を設けることが好ましい。ここでいう脱塩工程とは、ハロゲン化銀乳剤を水洗し、可溶性塩類を除去することである。該脱塩工程については、リサーチ・ディスクロージャー（以下、RD と略す）17643 号 II 項を参考に

することができ、無機塩類、アニオン性界面活性剤或いはアニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸）を用いたフロキュレーション法により好ましく実施することができる。脱塩工程は、ハロゲン化銀粒子の成長後の体積に対して、10体積%未満の時点で行うことが好ましく、5体積%未満の時点で
5 行うことがより好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、還元増感されていてもよい。還元増感は、ハロゲン化銀粒子成長が行われる保護コロイド水溶液中に還元剤を添加するか、或いはハロゲン化銀粒子成長が行われる保護コロイド水溶液を p A g 7.0以下の低 p A g 条件下で、または p H 7.0以上の高 p H 条件とし、ハロゲン化銀粒子を熟成または粒子成長を行うことによって施すことができる。これ
10 らの方法は、適宜組み合わせもよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造におけるハロゲン化銀粒子の形成には、当該分野で良く知られている種々の方法を用いることができる。即ち、シングル・ジェット法、ダブル・ジェット法、トリプル・ジェット法或いはハロゲン化銀微粒子供給法等を任意に組み合わせて使用することができる。また、ハロゲン化銀が生成される液相中の p H、p A g をハロゲン化銀の成長速度に合わせてコントロールする方法も併せて使用することができる。ハロゲン化銀粒子の形成は、臨界成長速度に近い条件で行うのがよい。

本発明のハロゲン化銀乳剤の製造には、種乳剤を用いることもできる。種乳剤を用いる場合には、該種乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶構造を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において(100)面と(111)面の比率は任意のものが使用できる。また、これらの結晶形の複合であ
20

っても良く、様々な結晶形の粒子の混合されていてもよいが用いられる種乳剤中のハロゲン化銀粒子は双晶面を有する双晶ハロゲン化銀粒子であることが好ましく、2つの対向する平行な双晶面を有する双晶ハロゲン化銀粒子であることが特に好ましい。

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

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

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

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

成長環境に適するように任意に調製してから該反応容器に供給することが好ましい。

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

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

本発明に係る上記特定の構成からなるハロゲン化銀乳剤は、公知の方法に従って化学増感を施すことができる。

本発明で用いることのできる化学増感剤としては、特に制限はないが、公知のカルコゲン増感剤、金増感剤等を用いることができる。

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

09240号、同4-147250号等に記載されている。

有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレノシアナート類(アリルイソセレノシアナート等)、セレノ尿素類(N, N-ジメチルセレノ尿素、N, N, N'-トリエチルセレノ尿素、N, N, N'-トリメチル-N
5'-ヘプタフルオロセレノ尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレノ尿素、N, N, N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレノ尿素等)、セレノケトン類(セレノアセトン、セレノアセトフェノン等)、セレノアミド(セレノアセトアミド、N, N-ジメチルセレノベンズアミド等)、セレノカルボン酸類及びセレノエステル類
10(2-セレノプロピオン酸、メチル-3-セレノブチレート等)、セレノホスフェート類(トリ-p-トリセレノフォスフェート等)、セレニド類(ジメチルセレニド、トリフェニルホスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニル-ジフェニルホスフィンセレニド、トリフリルホスフィンセレニド、トリピリジルホスフィンセレニド等)が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤は、セレノ尿素、
15 セレノアミド類、セレニド類である。

本発明においては硫黄増感剤を用いることも好ましい。具体的には、1, 3-ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオ尿素などのチオ尿素誘導体、ローダニン誘導体、ジチカルバミン酸類、ポリスルフィド有機化合物、チオ硫酸塩、硫黄単体などが好ましい。尚、
20 硫黄単体としては、斜方晶系に属する α -硫黄が好ましい。その他、米国特許1, 574, 944号、同2, 410, 689号、同2, 278, 947号、同2, 728, 668号、同3, 501, 313号、同3, 656, 955号、西独出願公開(OLS)1, 422, 869号、特開昭56-24937号、

同 5 5 - 4 5 0 1 6 号等に記載されている硫黄増感剤を用いることができる。

本発明においては、更に R D 誌 3 0 7 1 0 5 号などに記載される金、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いることが好ましく、中でも、特に金増感剤を併用することが好ましい。有用な金増感剤としては、塩化金酸、
5 チオ硫酸金、チオシアン酸金等の他に、米国特許 2, 5 9 7, 8 5 6 号、同 5, 0 4 9, 4 8 5 号、特公昭 4 4 - 1 5 7 4 8 号、特開平 1 - 1 4 7 5 3 7 号、同 4 - 7 0 6 5 0 号等に開示されている有機金化合物などが挙げられる。また、金錯塩を用いた増感法を行う場合には、補助剤として、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル等の金のリガンドを併用することが好ましく、特にチオ
10 シアン酸塩を用いるのが好ましい。

また、本発明に係る上記特定の構成からなるハロゲン化銀乳剤は、公知の方法に従って分光増感を施すことができる。

本発明で用いることのできる分光増感色素としては、公知の化合物を用いることができ、例えば、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、
15 複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は通常利用されている核のいずれをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾ
20 ル核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核などで、これらの核に脂肪式炭化水素環が融合した核、即ちインドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイ

ミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されてもよい。

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

これらの特許は、例えば、ドイツ特許第929, 080号、米国特許第2,
231, 658号、同第2, 493, 748号、同第2, 503, 776号、
同第2, 519, 001号、同第2, 912, 329号、同第3, 655, 3
10 94号、同第3, 656, 959号、同第3, 672, 897号、同第3, 6
49, 217号、英国特許第1, 242, 588号、特公昭44-14030
号に記載されている。

本発明においては、本発明に係る特定の構成からなるハロゲン化銀乳剤が、
銀1モル当たり 1.7×10^{-4} モル以上の増感色素により分光増感されている
15 ことが好ましく、より好ましくは $1.7 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モルであり、
更に好ましくは $1.7 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ モルである。

本発明では既知の抑制剤を使用することができるが、抑制剤とはカブリ抑制
剤、カブリ防止剤或いは安定剤とも呼ばれ、本発明に用いることのできる抑制
剤としては、特に制限はない。例えば、テトラザインデン類、アゾール類、例
20 えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、ニトロベンズイミダゾー
ル類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプ
トチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、アミノトリアゾール類、
ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾー

ル類（特に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など、またメルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類、例えばオキサゾリチオンのようなチオケト化合物、更にはベンゼンチオスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体を挙げることができる。

添加量については特に制限はないが、通常はハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-6} モル～ 1×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-5} モル～ 1×10^{-2} モルの範囲で添加される。

次に、本発明に係る一般式（1）で表される重合体について説明する。

- 10 本発明の一般式（1）の A、B で表されるエチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、ビニル異節環化合物、スチレン類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、イタコン酸エステル類、クロトン酸エステル類、オレフィン類が挙げられ
- 15 る。

具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、N-(β -ジメチルアミノエチル)アクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、

20 フェニルアクリレート：メチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート：アリルブチルエーテル、アリルフェニルエーテル：メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル：メ

トキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、(2-ジメチルアミノエーテル)ビニルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、
 5 N-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシブチル)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルヒドラジン、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-ヒドロキシブチル)メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド：ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール、ビニルチオフェン：スチレン、クロ
 10 ルメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、p-メチルスチレン：p-ビニル安息香酸、p-ビニル安息香酸メチル：クロトンアミド、クロトン酸ブチル、グリセリンモノクロトネート：メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン：エチレン、プロピレン、1-ブテン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン：イタコン酸メチル、イタコン
 15 酸エチル、イタコン酸ジエチル：ソルビン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸オクチル：フマル酸エチル、フマル酸ジブチル、フマル酸オクチル：塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン等のハロゲン化オレフィン類：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類がある。

20 一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例として以下のものが挙げられるが、これらに限定はされない。

P-1 ポリ(N-ビニルピロリドン)

P-2 N-ビニルピロリドン-ビニルアルコール共重合体(80:20)

- P-3 N-ビニルピロリドン-ビニルアルコール共重合体 (70 : 30)
- P-4 N-ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体 (70 : 30)
- P-5 N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体 (90 : 10)
- P-6 N-ビニルピロリドン-2-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体
5 (70 : 30)
- P-7 N-ビニルピロリドン-アクリルアミド共重合体 (80 : 20)
- P-8 N-ビニルピロリドン-アクリルアミド共重合体 (60 : 40)
- P-9 N-ビニルピロリドン-ジメチルアクリルアミド共重合体
(70 : 30)
- 10 P-10 N-ビニルピロリドン-ビニルアセトアミド共重合体
(70 : 30)
- P-11 N-ビニルピロリドン-ビニルアセテート-ビニルアルコール共重
合体 (60 : 30 : 10)
- P-12 N-ビニルピロリドン-2-ヒドロキシエチルアクリレート-ビニ
15 ルアセテート共重合体 (70 : 20 : 10)
- P-13 ポリ (N-ビニルオキサゾリドン)
- P-14 ポリ (N-ビニルピペリドン)
- P-15 ポリ (N-ビニルサクシンイミド)
- P-16 ポリ (N-ビニルグルタルイミド)
- 20 P-17 N-ビニルピロリドン-2-メトキシエチルアクリレート共重合体
(70 : 30)
- P-18 N-ビニルピロリドン-メチルビニルエーテル共重合体
(80 : 20)

P-19 N-ビニルピロリドン-N-ビニルピペリドン-2-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体(50:30:20)

P-20 N-ビニル-ε-カプロラクタム-アクリルアミド共重合体
(60:40)

- 5 本発明において、一般式(1)で表される重合体の数平均分子量は、500以上、20,000未満であり、好ましくは1,000~9,000である。

本発明において、一般式(1)で表される重合体は、ハロゲン化銀乳剤を含む少なくとも1層の感光性層に含有されるが、全ての感光性層に含有したり、該感光性層に隣接する非感光性層やコロイド銀が含有される層に含有すること

- 10 も好ましい態様である。

本発明において、一般式(1)で表される重合体の好ましい添加量は、感光性層中の銀量に対し質量比で0.1以上、1.0以下の範囲で含有することが好ましい。

- 非感光性層及びコロイド銀を含有する層に添加する場合は、その添加量は目的とする性能により適宜調整される。

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

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

以下に記載箇所を示す。

〔項目〕

〔RD308119の頁〕

沃度組成

993 I-A項

	製造方法	993	I-A項	及び994	E項
	晶癖 正常晶	993	I-A項		
	晶癖 双晶	993	I-A項		
	エピタキシャル	993	I-A項		
5	ハロゲン組成一様	993	I-B項		
	ハロゲン組成一様でない	993	I-B項		
	ハロゲンコンバージョン	994	I-C項		
	ハロゲン置換	994	I-C項		
	金属含有	994	I-D項		
10	単分散	995	I-F項		
	溶媒添加	995	I-F項		
	潜像形成位置 表面	995	I-G項		
	潜像形成位置 内部	995	I-G項		
	適用ハロゲン化銀写真感光材料ネガ	995	I-H項		
15	ポジ（内部カブリ粒子含）	995	I-H項		
	乳剤を混合している	995	I-J項		
	脱塩	995	II-A項		

本発明においては、ハロゲン化銀乳剤に関して、物理熟成、化学熟成及び分光増感を行ったものを使用する。この様な工程で使用される添加剤は、R D N
 20 0 . 1 7 6 4 3、N o . 1 8 7 1 6 及びN o . 3 0 8 1 1 9 に記載されている。
 以下に記載箇所を示す。

〔項目〕 〔R D 3 0 8 1 1 9 の頁〕 〔R D 1 7 6 4 3 〕〔R D 1 8 7 1 6 〕

化学増感剤 996 III-A項 23 648

分光増感剤 996 IV-A-A、
B、C、D、 23~24 648~649
H、I、J項

強色増感剤 996 IV-A-E、J項

5 23~24 648~649

カブリ防止剤 998 VI 24~25 649

安定剤 998 VI 24~25 649

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

10 〔項目〕 〔RD308119の頁〕〔RD17643〕〔RD18716〕

色濁り防止剤 1002VII-I項 25 650

色素画像安定剤 1001VII-J項 25

増白剤 998V 24

紫外線吸収剤 1003VIII-I項、

15 XIII-C項 25~26

光吸収剤 1003VIII 25~26

光散乱剤 1003VIII

フィルター染料 1003VIII 25~26

バインダー 1003IX 26 651

20 スタチック防止剤 1006XIII 27 650

硬膜剤 1004X 26 651

可塑剤 1006XII 27 650

潤滑剤 1006XII 27 650

活性剤・塗布助剤 1 0 0 5 XI 2 6 ~ 2 7 6 5 0

マット剤 1 0 0 7 XVI

現像剤（ハロゲン化銀カラー写真感光材料に含有）

1 0 0 1 XXB 項

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

〔項目〕	〔R D 3 0 8 1 1 9 の頁〕	〔R D 1 7 6 4 3 〕
イエローカップラー	1 0 0 1 VII - D 項	VIIC ~ G 項
マゼンタカップラー	1 0 0 1 VII - D 項	VIIC ~ G 項
10 シアンカップラー	1 0 0 1 VII - D 項	VIIC ~ G 項
カラードカップラー	1 0 0 2 VII - G 項	VIIG 項
D I R カップラー	1 0 0 1 VII - F 項	VIIF 項
B A R カップラー	1 0 0 2 VII - F 項	
その他の有用残基放出	1 0 0 1 VII - F 項	
15 カップラー		
アルカリ可溶カップラー	1 0 0 1 VII - E 項	

上記各添加剤は、R D 3 0 8 1 1 9 XIV に記載されている分散法などにより、添加することができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、前述 R D 3 0 8 1 1 9 VII -
 20 K 項に記載されているフィルター層や中間層等の補助層を設けることもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、前述 R D 3 0 8 1 1 9 VII - K 項に記載されている順層、逆層、ユニット構成等の様々な層構成をとることが

できる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料を現像処理するには、例えば T. H. ジェームズ著、セオリイ オブ ザ ホトグラフィック プロセス第4版 (The Theory of The Photographic Process Forth Edition) 第291～334頁及びジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティ (Journal of the American Chemical Society) 第73巻、No. 3、100頁(1951)に記載されている公知の現像剤を使用することができる。また、前述の RD 17643 の28～29頁、RD 18716 の6
10 15頁及び RD 308119 XIX に記載された通常の方法によって、現像処理することができる。

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

実施例 1

15 《ハロゲン化銀乳剤の調製》

〔平板状ハロゲン化銀乳剤 Em-1 の調製〕

(平板状種乳剤 1 の調製)

以下の手順で、平板状である種乳剤 1 を調製した。

〔核生成工程〕

20 反応容器内で、低分子量ゼラチン(平均分子量 1.5 万) 162.8 g と臭化カリウム 23.6 g を含む 28.3 L の水溶液を 15℃ に保ち、特開昭 62-160128 号公報記載の混合攪拌装置を用いて高速に攪拌しながら、0.5 モル/L の硫酸を用いて、pH を 1.90 に調整した。その後、ダブルジェ

ット法を用いて下記S-01液と下記X-01液を、一定の流量で1分間かけて添加し、核形成を行ったのち、下記G-01液を加えた。

S-01液：1.25モル/Lの硝酸銀水溶液205.7ml

X-01液：1.25モル/Lの臭化カリウム水溶液205.7ml

- 5 G-01液：アルカリ処理不活性ゼラチン（平均分子量10万）120.5gと、下記界面活性剤Aの10質量%メタノール溶液8.8mlを含む2921mlの水溶液

界面活性剤A： $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{20}$

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($m+n=10$)

10 [熟成工程]

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

15 [成長工程]

熟成工程終了後、pAgを9.2に保ちつつ、ダブルジェット法を用いて、下記S-02液と下記X-02液とを、流量を加速しながら（開始時と終了時の添加流量の比が約5倍）20分間で添加した。

S-02液：1.25モル/Lの硝酸銀水溶液2620ml

- 20 X-02液：1.25モル/Lの臭化カリウム2620ml

上記各溶液を添加終了後、常法に従い脱塩、水洗処理を施し、追加のゼラチンを加えて良く分散した。以上のようにして得られた乳剤は、立方体換算平均粒径0.27μm、平均アスペクト比12.0、粒径の変動係数14.2%の

平板状乳剤であった。これを平板状種乳剤 1 とする。

(E m - 1 の調製)

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

5 [A 相の形成]

0. 21 モル相当の平板状種乳剤 1 と前記界面活性剤 A の 10 質量%メタノール溶液 1. 0 ml を含む 1%ゼラチン水溶液 15 L を、温度 60℃、pAg 8. 9 に保ちつつ、ダブルジェット法を用いて下記 S - 11 液と下記 X - 11 液を流量を加速しながら（開始時と終了時の添加流量の比が約 10 倍）添加し
10 て A 相を形成した。A 相形成後の平均アスペクト比は、18. 4 であった。

S - 11 液：3. 5 モル/L の硝酸銀水溶液 2059 ml

X - 11 液：3. 45 モル/L の臭化カリウムと 0. 05 モル/L の沃化カリウムを含む水溶液 2059 ml

[B 相の形成]

15 A 相形成後に、下記 I - 11 液と下記 Z - 11 液を添加し、水酸化カリウム水溶液で pH を 9. 7 に調整し 6 分間保持した後に、酢酸水溶液で pH を 5. 0、臭化カリウム水溶液で pAg を 9. 8 に調整した。引き続いて、下記 S - 12 液と下記 X - 12 液を添加流量を加速しながら（開始時と終了時の添加流量の比が約 2. 2 倍）添加して B 相を形成した。

20 I - 11 液：p-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム 57. 7 g を含む水溶液

Z - 11 液：亜硫酸ナトリウム 20. 0 g を含む水溶液

S - 12 液：3. 5 モル/L の硝酸銀水溶液 726 ml

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

〔最外相の形成〕

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

S-13液：1.25モル/Lの硝酸銀水溶液509ml

X-13液：1.25モル/Lの臭化カリウム水溶液509ml

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

平板状ハロゲン化銀乳剤であるEm-1を解析した結果、立方体換算の平均粒径が1.0μm、平均アスペクト比が13.3、粒径の変動係数14%、粒子の平均沃化銀含有率が3.4モル%の平板状粒子であった。また、平板状ハロゲン化銀乳剤であるEm-1には、各辺にそれぞれ5本以上の転位線を有す
15 る平板状粒子が全投影面積の82%存在していることを確認した。

〔平板状ハロゲン化銀乳剤Em-2の調製〕

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

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

平板状ハロゲン化銀乳剤であるEm-2を解析した結果、立方体換算の平均粒径が1.0μm、平均アスペクト比が12.9、粒径の変動係数15%、粒

子の平均沃化銀含有率が4.2モル%の平板状粒子であった。また、平板状ハロゲン化銀乳剤であるE m-2には、各辺にそれぞれ5本以上の転位線を有する平板状粒子が全投影面積の77%存在していることを確認した。

〔平板状ハロゲン化銀乳剤E m-3の調製〕

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

平板状ハロゲン化銀乳剤であるE m-3を解析した結果、立方体換算の平均粒径が1.0 μ m、平均アスペクト比が12.3、粒径の変動係数15%、粒
10 子の平均沃化銀含有率が3.3モル%の平板状粒子であった。また、平板状ハロゲン化銀乳剤であるE m-3には、転位線を有する平板状粒子が存在していなかった。

〔平板状ハロゲン化銀乳剤E m-4の調製〕

- 上記平板状ハロゲン化銀乳剤E m-1の調製において、平均アスペクト比が
15 6.8となるように、A相、B相及び最外層形成時のp A gを適宜調整した以外は同様にして、平板状ハロゲン化銀乳剤E m-4を調製した。

平板状ハロゲン化銀乳剤であるE m-4を解析した結果、立方体換算の平均粒径が1.0 μ m、平均アスペクト比が6.8、粒径の変動係数18%、粒子
20 の平均沃化銀含有率が3.4モル%の平板状粒子であった。また、平板状ハロゲン化銀乳剤であるE m-4には、各辺にそれぞれ5本以上の転位線を有する平板状粒子が全投影面積の76%存在していることを確認した。

《ハロゲン化銀乳剤の化学増感処理》

以上のように調製した各ハロゲン化銀乳剤を用いて、下記の方法に従って化

学増感及び分光増感を施して、増感処理済みの緑感光性乳剤を調製した。

(緑感光性乳剤 G-1 の調製)

平板状ハロゲン化銀乳剤 E m-1 の一部を 55℃ に加熱溶解し、ハロゲン化銀 1 モル当たり増感色素 S D-4 を 1.3×10^{-4} モル、S D-5 を 4.6×10^{-5} モル、S D-6 を 7.8×10^{-6} モル添加し、55℃ に保ったまま 20 分後、化学増感剤として、チオ硫酸ナトリウム五水塩 1.1×10^{-5} モル、塩化金酸 3.2×10^{-5} モルとチオシアン酸カリウム 3.5×10^{-4} モルの混合液を、2 分間隔で添加して 1 / 100 秒感度が最適となるように熟成した。熟成終了時に安定剤 S T-1 と、後述する表に記載の添加量となるように抑制剤 10 を添加して降温し、冷却固化させて緑感光性乳剤 G-1 を得た。尚、上記調製に用いた S D-4、S D-5、S D-6 及び S T-1 の詳細については、後述する。

(緑感光性乳剤 G-2 ~ G-4 の調製)

上記緑感光性乳剤 G-1 の調製において、後述の表に記載のように、ハロゲン化銀乳剤の種類を変更した以外は同様にして、緑感光性乳剤 G-2 ~ G-4 15 を調製した。

以上により調製した各ハロゲン化銀乳剤の特徴を、以下に示す。尚、ハロゲン化銀乳剤を A g X と記す。

〔緑感光性乳剤〕

緑感光性 乳剤番号	A g X 乳剤番号	平均沃化銀 含有率 (モル%)	アスペクト比	転位線 有無	備考
G-1	E m-1	3.4	13.3	有	本発明
G-2	E m-2	4.2	12.9	有	比較例
G-3	E m-3	3.3	12.3	無	比較例
G-4	E m-4	3.4	6.8	有	比較例

10

《ハロゲン化銀カラー写真感光材料の作製》

〔試料101の作製〕

下引き層を施した厚さ125 μ mのトリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成してハロゲン化銀

15 カラー写真感光材料である試料101を作製した。

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

(第1層：ハレーション防止層)

(g/ m^2)

20 黒色コロイド銀

0.13

UV-1

0.30

CM-1

0.11

F-1

0.012

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

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

	O I L - 1	0. 2 7
	ゼラチン	0. 9 8
	(第7層：低感度緑感光性層)	
	沃臭化銀乳剤 b	0. 2 3
5	沃臭化銀乳剤 c	0. 1 0
	S D - 4	$1. 17 \times 10^{-4}$
	S D - 5	$1. 28 \times 10^{-5}$
	S D - 6	$1. 61 \times 10^{-5}$
	M - 1	0. 2 7 5
10	C M - 1	0. 0 8 5
	D - 2	0. 0 0 4
	A S - 2	0. 0 0 1
	X - 2	0. 0 6 9
	A S - 3	0. 0 3 3
15	O I L - 1	0. 4 1 0
	ゼラチン	1. 1 4
	(第8層：中感度緑感光性層)	
	沃臭化銀乳剤 c	0. 0 9
	沃臭化銀乳剤 d	0. 3 3
20	S D - 4	$3. 83 \times 10^{-4}$
	S D - 5	$4. 00 \times 10^{-5}$
	S D - 6	$5. 00 \times 10^{-5}$
	M - 1	0. 1 0 1

	CM-1	0.039
	D-2	0.001
	D-3	0.012
	AS-2	0.001
5	X-2	0.014
	AS-3	0.007
	OIL-1	0.280
	ゼラチン	1.06
(第9層：高感度緑感光性層)		
10	緑感光性乳剤G-1	0.50
	M-1	0.058
	CM-1	0.029
	AS-2	0.001
	X-2	0.015
15	AS-3	0.007
	OIL-1	0.141
	ゼラチン	1.11
(第10層：イエローフィルター層)		
	黄色コロイド銀	0.06
20	AS-1	0.07
	OIL-1	0.09
	ゼラチン	0.90

(第11層：低感度青感光性層)

	沃臭化銀乳剤 b	0. 1 1
	沃臭化銀乳剤 d	0. 1 7
	沃臭化銀乳剤 e	0. 1 7
	S D - 7	$2. 7 8 \times 1 0^{-4}$
5	S D - 8	$7. 1 7 \times 1 0^{-5}$
	Y - 1	0. 9 2 5
	A S - 2	0. 0 0 3
	O I L - 1	0. 3 7 1
	ゼラチン	1. 9 1
10	(第12層：高感度青感光性層)	
	沃臭化銀乳剤 e	0. 0 3
	沃臭化銀乳剤 h	0. 2 5
	S D - 7	$2. 7 8 \times 1 0^{-5}$
	S D - 8	$1. 8 3 \times 1 0^{-5}$
15	Y - 1	0. 0 7 8
	A S - 2	0. 0 0 1
	D - 4	0. 0 3 8
	O I L - 1	0. 0 4 7
	ゼラチン	0. 6 1
20	(第13層：第1保護層)	
	沃臭化銀乳剤 i	0. 2 2
	U V - 1	0. 1 0
	U V - 2	0. 0 6

X-1	0.04
AF-6	0.003
ゼラチン	0.70

(第14層：第2保護層)

5 PM-1	0.10
PM-2	0.018
WAX-1	0.02
SU-1	0.003
ゼラチン	0.55

10 尚、上記の組成物の他に、塗布助剤SU-2、SU-3、分散助剤SU-4、粘度調整剤V-1、安定剤ST-1、塩化カルシウム、抑制剤AF-3、AF-4、AF-5、AF-6、AF-7、硬膜剤H-1、H-2及び防腐剤Ase-1を適宜添加した。更に、中間層及びコロイド銀含有層に、本発明の重合体(P-1：数平均分子量2,500)を適宜添加した。

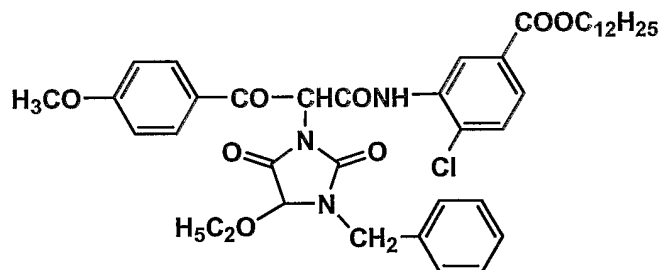
15 上記試料101の作製に用いた緑感光性乳剤G-1以外の各沃臭化銀乳剤の特徴を下表に表示する。尚、平均粒径は沃臭化銀乳剤c、d、e、g、hについては、投影面積が同じである円相当の直径(平均値)で、沃臭化銀乳剤a、b、iについては、立方体の一辺長(平均値)で表した。

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

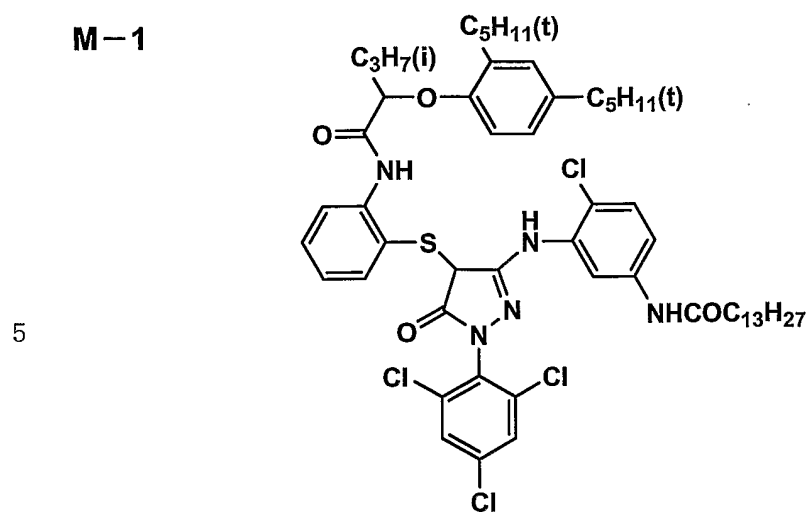
緑感光性乳剤 G-1、沃臭化銀乳剤 i を除く各乳剤は、上記に記載した各増感色素を添加した後、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、チオシアン酸カリウム等を添加し、カブリー感度の関係が最適になるように化学増感を施した。

以下に、上記試料 101 の作製に用いた化合物の詳細を示す。

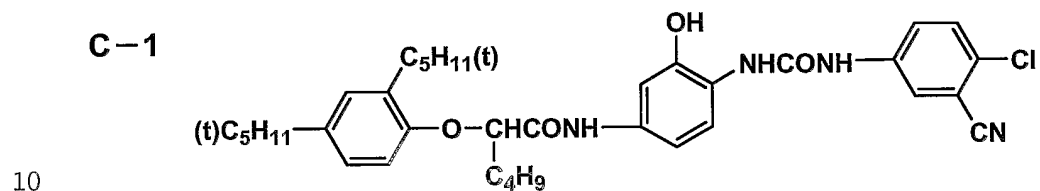
Y-1



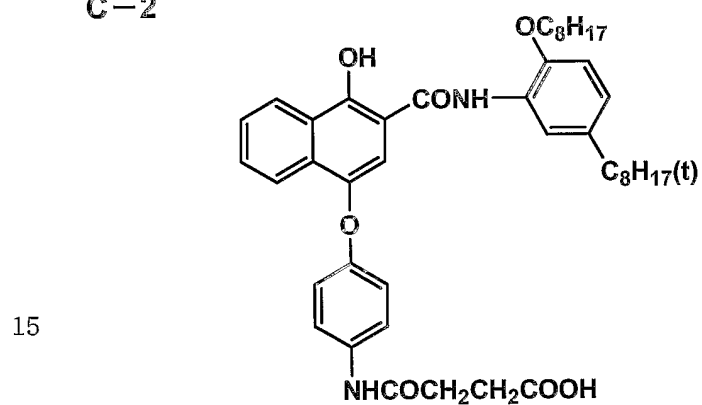
M-1



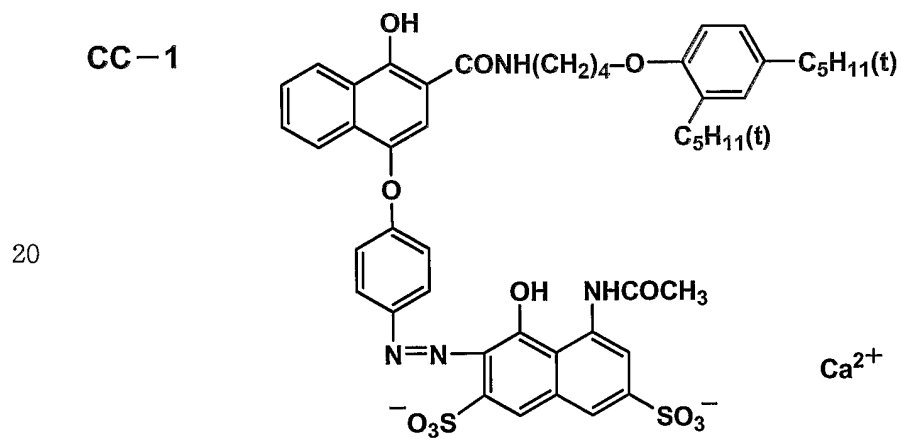
C-1



C-2

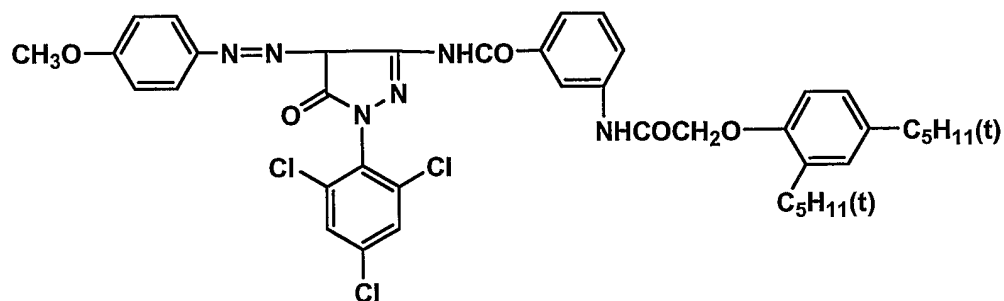


CC-1



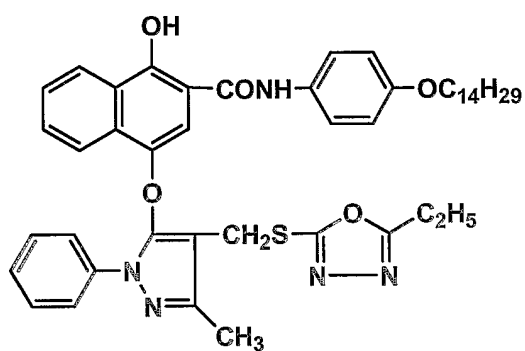
46

CM-1



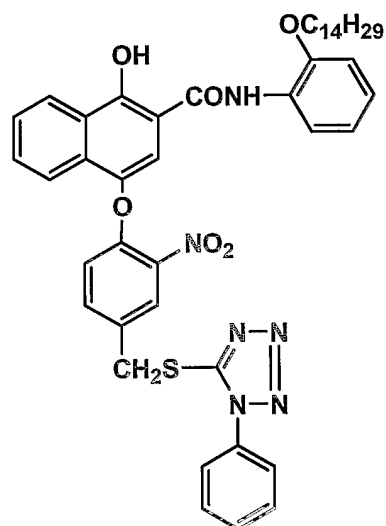
5

D-1

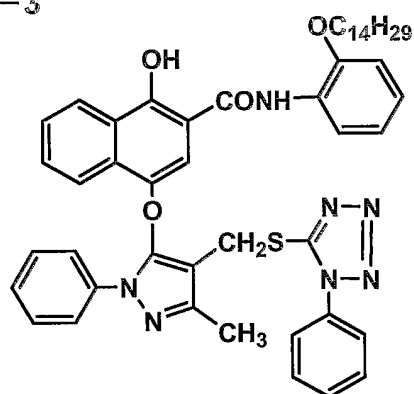


10

D-2



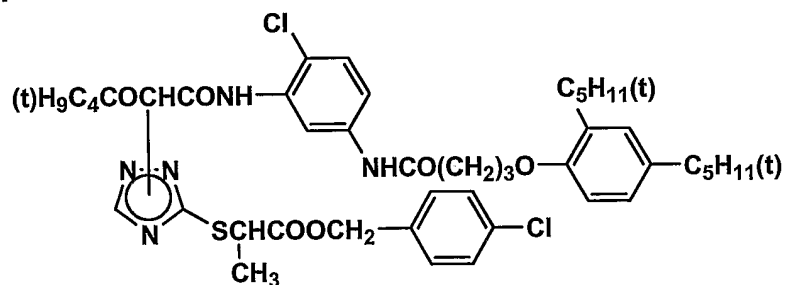
D-3



15

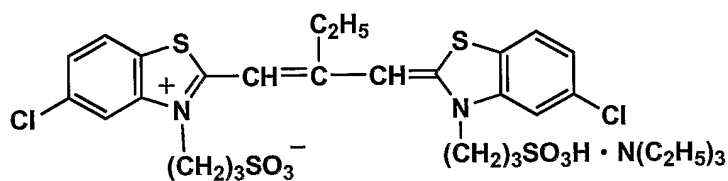
20

D-4

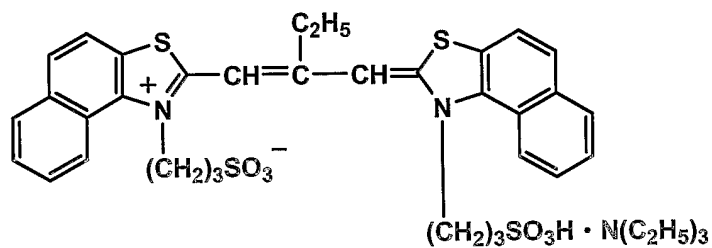


5

SD-1

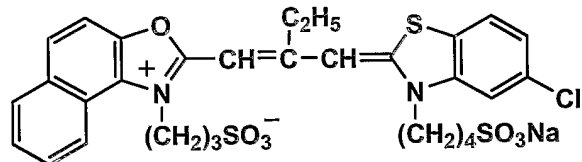


SD-2

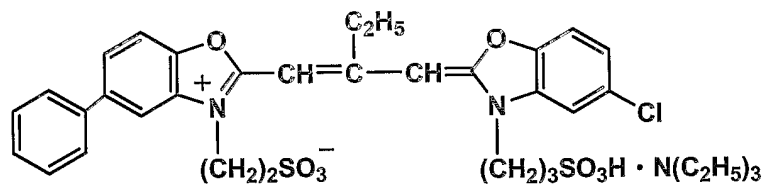


10

SD-3

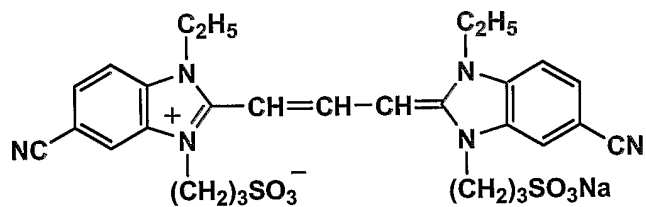


SD-4

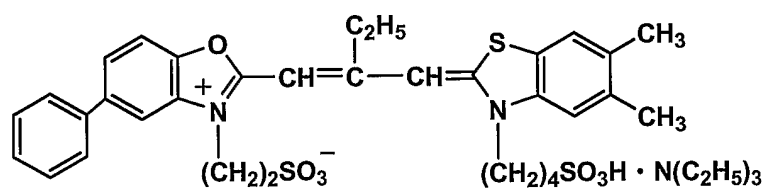


15

SD-5

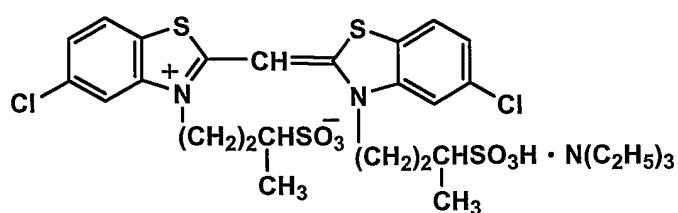


SD-6

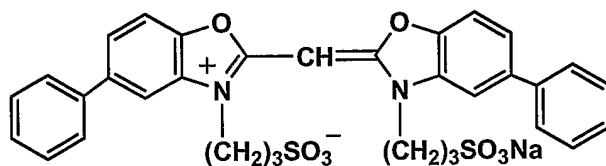


20

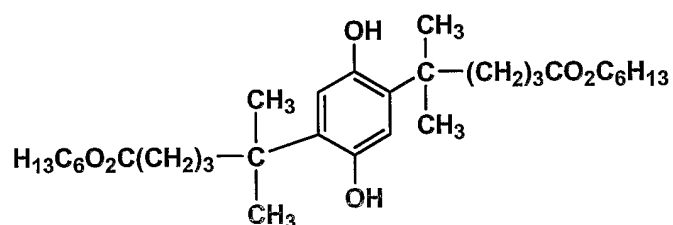
SD-7



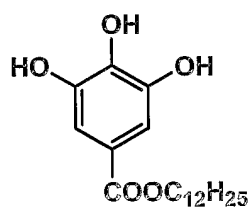
SD-8



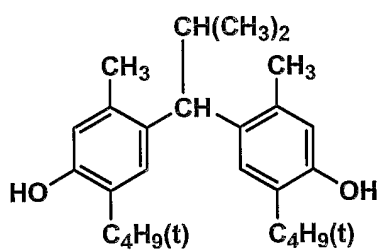
AS-1



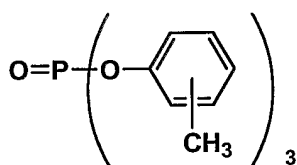
AS-2



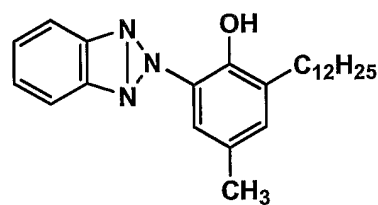
AS-3



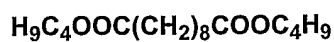
OIL-1



UV-1



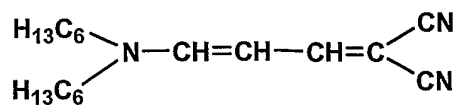
OIL-2



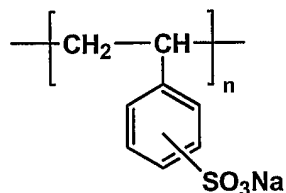
OIL-3

流動パラフィン

UV-2



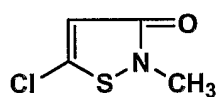
V-1



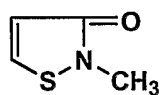
n:重合度

5

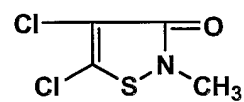
Ase-1(下記3成分の混合物)



(成分A)



(成分B)



(成分C)

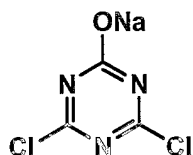
成分A:成分B:成分C=50:46:4(モル比)

10

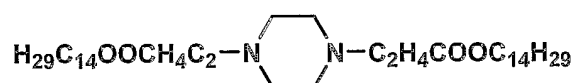
H-1



H-2

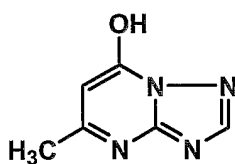


X-2

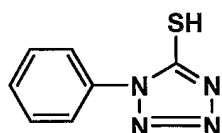


15

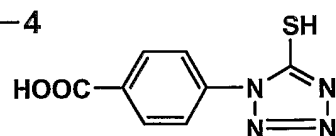
ST-1



AF-3

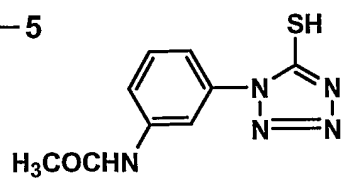


AF-4

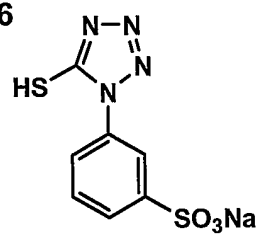


20

AF-5

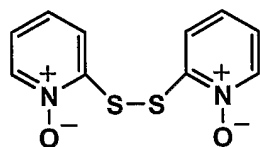


AF-6

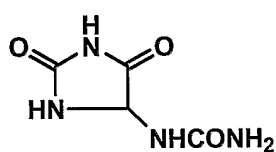


AF-7

5

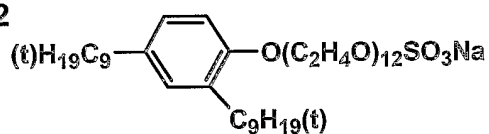


X-1



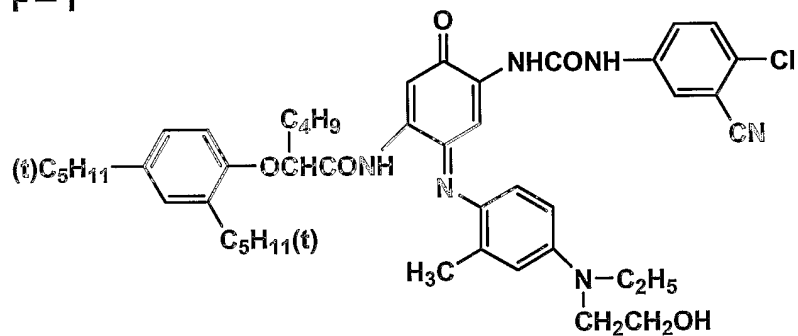
SU-2

10

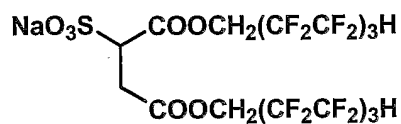


F-1

15

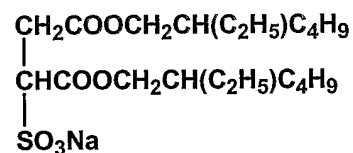


SU-1

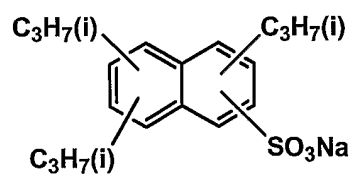


SU-3

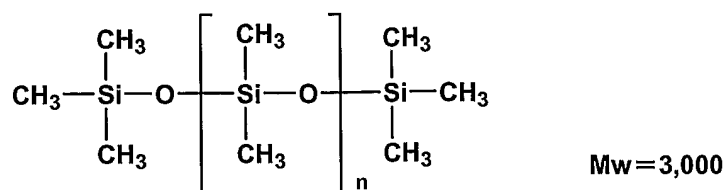
20



SU-4

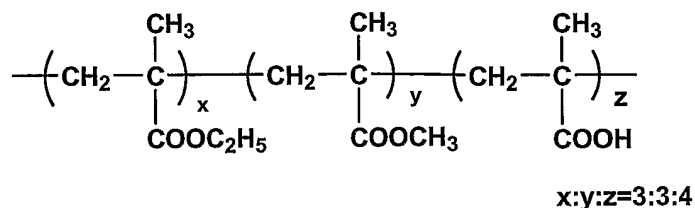


WAX-1

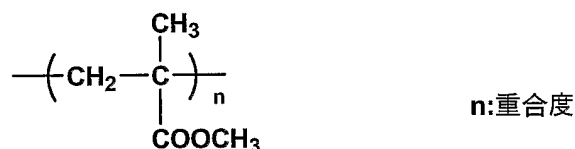


PM-1

5



PM-2



10 〔試料 1 0 2 ～ 1 1 5 の作製〕

試料 1 0 1 と同様にして、緑感光性乳剤を下表に示す乳剤に変更し、また高感度緑感光性層に本発明に係る一般式（1）で表される重合体を下表に示す構成で添加して試料 1 0 2 ～ 1 1 5 を作製した。

尚、試料 1 0 1 ～ 1 1 5 を作製する際に、高感度緑感光性ハロゲン化銀乳剤
15 塗布液を、調製後 4 0 °C で 1 時間目に塗布した試料（即試料という）と、調整後 4 0 °C で 1 0 時間目に塗布した試料（停滞後試料という）を各々作製した。

試料 番号	緑感光性		一般式 (1) 重合体			備考
	乳剤番号	種類	数平均分子量	添加量	(重合体 / A g 質量比)	
5	1 0 1	G - 1	—	—	—	比較例
	1 0 2	G - 1	P - 1	2 5 0	0 . 3	比較例
	1 0 3	G - 1	P - 1	2 5 0 0	0 . 1	本発明
	1 0 4	G - 1	P - 1	2 5 0 0	0 . 3	本発明
	1 0 5	G - 1	P - 1	2 5 0 0	0 . 9	本発明
10	1 0 6	G - 1	P - 1	2 5 0 0	2 . 0	本発明
	1 0 7	G - 1	P - 1	8 0 0 0	0 . 3	本発明
	1 0 8	G - 1	P - 2	2 5 0 0	0 . 3	本発明
	1 0 9	G - 1	P - 1	3 0 0 0 0	0 . 3	比較例
	1 1 0	G - 2	—	—	—	比較例
15	1 1 1	G - 2	P - 1	2 5 0 0	0 . 3	比較例
	1 1 2	G - 3	—	—	—	比較例
	1 1 3	G - 3	P - 1	2 5 0 0	0 . 3	比較例
	1 1 4	G - 4	—	—	—	比較例
	1 1 5	G - 4	P - 1	2 5 0 0	0 . 3	比較例

20

〔各試料の露光、現像及び特性評価〕

(露光及び現像)

以上のようにして作製した各試料を、J I S K 7 6 1 4 - 1 9 8 1 に準

じて、ウェッジを介して露光を行った後、特開平 10-123652 号公報の段落番号〔0220〕～同〔0227〕に記載の現像処理方法に従ってカラー発色現像処理を行った。

（特性評価）

- 5 上記方法でカラー発色現像処理を行った各試料について、透過型濃度計である X-r i t e 社製濃度計によりマゼンタの透過 S t a t u s M 濃度の測定を行い、各写真用 D-L o g E 特性曲線を作成した。

〈緑感光性層感度及びカブリ濃度変動の測定〉

- 上記作成した写真用 D-L o g E 特性曲線のマゼンタ濃度特性曲線において、最小濃度から +0.10 の濃度を得るのに要する露光量の逆数を感度と定義し、試料 101 の即試料の感度を 100 とする相対感度を求め、同様にして、停滯後試料の相対感度を求めた。カブリ濃度変動は、即試料と停滯後試料の最小濃度差を求めた。
- 10

得られた結果を下表に示す。

試料		感度		カブリ濃度	備考
番号	即試料	停滯後試料	変動		
5	1 0 1	1 0 0	9 2	+ 0. 0 3	比較例
	1 0 2	9 9	9 3	+ 0. 0 3	比較例
	1 0 3	1 0 0	9 5	+ 0. 0 2	本発明
	1 0 4	1 0 2	9 8	+ 0. 0 1	本発明
	1 0 5	1 0 1	9 8	+ 0. 0 1	本発明
10	1 0 6	1 0 0	9 6	+ 0. 0 2	本発明
	1 0 7	1 0 2	9 9	+ 0. 0 1	本発明
	1 0 8	1 0 1	9 8	+ 0. 0 1	本発明
	1 0 9	9 9	9 2	+ 0. 0 3	比較例
	1 1 0	1 0 3	9 3	+ 0. 0 4	比較例
15	1 1 1	1 0 2	9 4	+ 0. 0 4	比較例
	1 1 2	9 5	8 7	+ 0. 0 3	比較例
	1 1 3	9 6	8 8	+ 0. 0 3	比較例
	1 1 4	9 3	8 4	+ 0. 0 4	比較例
	1 1 5	9 3	8 5	+ 0. 0 4	比較例

- 20 上表から本発明に係る構成の試料（1 0 3～1 0 8）は、感度、塗布液停滯による感度変動、カブリ濃度変動が比較例に対し顕著に優れていることが分かった。

実施例 2

実施例 1 で作製した試料を用いて、以下の評価を実施した。

(特性評価)

〈現像処理安定性 1 の評価〉

各試料にステップウェッジ露光を施した後、前述の基準現像処理における発
5 色現像工程の処理時間として、基準現像時間と、基準現像時間に対し±30秒
変化させた各現像処理を行い、基準現像時間でのマゼンタ濃度1.0の濃度点
に対応する露光点で、現像時間が+30秒で処理した試料の同濃度 D_g (+30
秒)と、現像時間が-30秒で処理した試料の同濃度 D_g (-30秒)とを測定
し、その濃度差(ΔD_g)を求めた。 ΔD_g が小さいほど現像時間変化に対する
10 現像処理安定性に優れていることを表す。

〈現像処理安定性 2 の評価〉

各試料にステップウェッジ露光を施した後、自動現像処理機を用いて、処理
面積に従って補充液を規定量補充しながら連続処理(ランニング処理)を行い、
現像処理安定性の評価を行った。

15 前述の基準現像処理において、処理開始時の現像液を用いて各試料を処理し
て得られた緑感光性感度 S_{g0} と、1/2ラウンドのランニング処理を行った後
に各試料を処理して得られた緑感光性感度 $S_{g1/2}$ を測定し、下式に従って感度
変動率 S_g を求めた。 S_g は、値が1.0に近いほど優れていることを表す。

$$S_g = S_{g1/2} / S_{g0}$$

20 尚、上記連続処理は、コニカ社製のカラーネガティブフィルムであるセン
チュリア100及びセンチュリア400をランダムに風景写真を撮影したフィル
ムを用いて行った。尚、本発明でいう1/2ラウンドとは、発色現像液補充量
の積算量が、該発色現像液の処理槽容積の1/2に達した時点の意味する。ま

た、緑感光性感度は、最小濃度+0.3の濃度を得るに要する露光量の逆数として表示した。

〈粒状性の評価〉

粒状性は、最小濃度+0.20の濃度点におけるRMSをマイクロデンシト
5 メーターにより測定し、得られた値を試料101を100とした相対値で示した。値の小さいほど、粒状性は優れていることを表す。

〈IIEの評価〉

IIEは以下の方法で求めた。一方の試料には、白色光のウェッジ露光を行
い、他方の試料には、緑色光によるウェッジ露光を行った。各試料について、
10 発色現像で得られたマゼンタ色素の特性曲線によりガンマ値を求め、緑色光に
よるガンマ(γ_G)を白色光によるガンマ(γ_W)で割った値をIIEとした。
値が大きいほど、IIEが優れていることを表す。

以上により得られた各評価結果を、下表に示す。

	試料	現像処理安定性		粒状性	I I E	備考
	番号	1 : ΔD_G	2 : S_G			
5	1 0 1	0 . 0 8	0 . 9 4	1 0 0	1 . 1 2	比較例
	1 0 2	0 . 0 7	0 . 9 5	9 8	1 . 1 4	比較例
	1 0 3	0 . 0 4	1 . 0 1	8 8	1 . 2 5	本発明
	1 0 4	0 . 0 2	1 . 0 0	8 2	1 . 3 1	本発明
	1 0 5	0 . 0 2	0 . 9 9	8 1	1 . 3 0	本発明
10	1 0 6	0 . 0 4	0 . 9 6	8 9	1 . 1 8	本発明
	1 0 7	0 . 0 2	1 . 0 0	8 0	1 . 3 4	本発明
	1 0 8	0 . 0 2	0 . 9 9	8 4	1 . 2 9	本発明
	1 0 9	0 . 0 6	0 . 9 5	9 6	1 . 1 5	比較例
	1 1 0	0 . 1 0	0 . 9 3	9 3	1 . 1 6	比較例
15	1 1 1	0 . 1 0	0 . 9 4	9 2	1 . 1 7	比較例
	1 1 2	0 . 0 9	0 . 9 0	9 4	1 . 1 0	比較例
	1 1 3	0 . 0 8	0 . 9 2	9 3	1 . 1 1	比較例
	1 1 4	0 . 1 3	0 . 9 0	1 0 0	1 . 0 9	比較例
	1 1 5	0 . 1 2	0 . 9 1	9 9	1 . 1 0	比較例

20 上表から、本発明の構成の試料は、現像処理安定性、粒状性、I I Eにおいて、いずれも優れた性能を示した。

実施例 3

実施例 1 で作製した試料 1 0 4 に対して、他の感光性層にも、P - 1 を銀量

に対して同じ比率で添加した試料を作製し、実施例 2 で行った評価を実施したところ、各感光性層とも実施例 2 の効果を再現した。

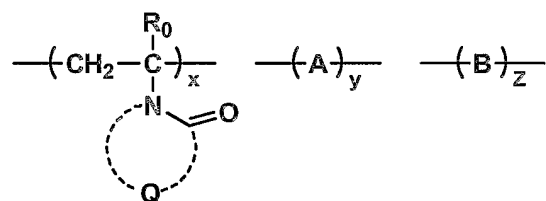
産業上の利用の可能性

- 5 以上のように、本発明の構成により、高感度で、かつ粒状性、インターイメージ効果及び処理安定性、更には感光材料生産時における塗布液停滞性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができた。

請求の範囲

1. 支持体上に、少なくとも1層の赤感光性層、緑感光性層、青感光性層及び非感光性層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光性層の少なくとも1層が、平均沃化銀含有率が2.0～4.0モル%で、平均アスペクト比が8.0以上で、かつ転位線を有する単分散のハロゲン化銀乳剤を含有し、該ハロゲン化銀乳剤を含む少なくとも1層の感光性層が、数平均分子量が500以上、20,000未満の下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

10 一般式(1)



15 (式中、R₀は水素原子またはアルキル基を表す。QはN、C=Oとともに5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。A、Bは共重合可能なエチレン性不飽和化合物を表す。x、y、zはモル%を表し、10 ≤ x ≤ 100、0 ≤ y ≤ 90、0 ≤ z ≤ 90である。)

2. 前記重合体を、全ての感光性層に含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

3. 前記重合体を、感光性層中の銀量に対し質量比で0.1以上、1.0以下の範囲で含有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

4. 前記重合体を、感光性層に隣接する非感光性層に含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

5. 前記重合体を、コロイド銀含有層に含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03C1/053, G03C1/35

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03C1/053, G03C1/35

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-278008 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claims; Par. Nos. [0005] to [0033], [0263] (Family: none)	1-5
Y	JP 2002-214731 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; Par. Nos. [0197] to [0200], [0242] (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-50439 A (Konica Corp.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claims; Par. Nos. [0049] to [0055], [0068] to [0070], [0076] to [0077], [0115] to [0118], [0194] (Family: none)	1-5

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

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

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2003 (04.04.03)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02358

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-275801 A (Konica Corp.), 06 October, 2000 (06.10.00), Par. Nos. [0196] to [0199] (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-122203 A (Konica Corp.), 28 April, 2000 (28.04.00), Claims 3, 5; Par. Nos. [0059] to [0064] (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-89423 A (Konica Corp.), 31 March, 2000 (31.03.00), Claim 1; Par. Nos. [0008] to [0010], [0019] to [0025], [0135] to [0139] (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-98558 A (Konica Corp.), 07 April, 2000 (07.04.00), Claim 4; Par. Nos. [0012], [0078] to [0087], [0148] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷G03C 1/053

G03C 1/35

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷G03C 1/053

G03C 1/35

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-278008 A (富士フィルム株式会社) 2002.09.27, 【特許請求の範囲】,[0005]~[0033], [0263] (ファミリー無し)	1-5
Y	J P 2002-214731 A (富士フィルム株式会社) 2002.07.31, 【特許請求の範囲】,[0197]~[0200], [0242], (ファミリー無し)	1-5
Y	J P 2003-50439 A (ユニカ株式会社) 2003.02.21, 【特許請求の範囲】,[0049]~[0055], [0068]~[0070], [0076]~[0077], [0115]~[0118], [0194] (ファミリー無し)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.04.03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯貝 香苗



2H

9607

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-275801 A (コニカ株式会社) 2000. 10. 06, [0196]~[0199] (ファミリー無し)	1-5
Y	JP 2000-122203 A (コニカ株式会社) 2000. 04. 28, 【請求項3】, 【請求項5】, [0059] ~[0064], (ファミリー無し)	1-5
Y	JP 2000-89423 A (コニカ株式会社) 2000. 03. 31, 【請求項1】, [0008]~[0010], [0019]~[0025], [0135]~[0139] (ファミリー無し)	1-5
Y	JP 2000-98558 A (コニカ株式会社) 2000. 04. 07, 【請求項4】, [0012], [0078]~ [0087], [0148] (ファミリー無し)	1-5