(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3653975号
(P3653975)
(45)発行日　平成17年6月2日(2005.6.2)　(24)登録日　平成17年3月11日(2005.3.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03C 1/83	G03C	1/83	
C09B 23/00	C09B	23/00	L
G03C 1/06	G03C	1/06	502
G03C 7/38	G03C	7/38	
G03C 7/407	G03C	7/407	

請求項の数 5　(全 76 頁)

(21)出願番号　特願平10-62946
(22)出願日　平成10年3月13日(1998.3.13)
(65)公開番号　特開平11-258732
(43)公開日　平成11年9月24日(1999.9.24)
審査請求日　平成15年2月25日(2003.2.25)

(73)特許権者　000001270
コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号
(72)発明者　杉野　元昭
東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内
(72)発明者　福田　光弘
東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内
(72)発明者　大西　明
東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内

審査官　大瀧　真理

最終頁に続く

(54)【発明の名称】新規な写真用染料、該染料を含有する固体微粒子分散物、ハロゲン化銀写真感光材料及びハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

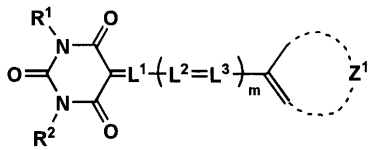
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも１種の２当量マゼンタ発色カプラー及び下記一般式（Ｉ）または（II）で表される写真用染料を含有するハロゲン化銀乳剤層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化１】

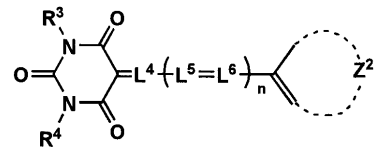
一般式(I)



〔式中、R^1及びR^2は各々、芳香族炭化水素基を表し、R^1及びR^2は同一であっても異なっていてもよい。Z^1は５または６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。L^1、L^2及びL^3は各々、メチン基を表し、mは０、１または２を表す。更に前記一般式（Ｉ）はカルボキシル基及びフェノール性水酸基からなる群より選ばれた置換基の少なくとも１種、若しくは－SO_2NH－、－SO_2NHCO－及び－CONHCO－からなる群より選ばれた結合の少なくとも１種を有する。〕

【化Ａ】

一般式(II)



〔式中、Ｒ[3]及びＲ[4]は各々、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基または複素環基を表す。Ｒ[3]及びＲ[4]は同一であっても異なっていてもよいが、Ｒ[3]とＲ[4]は同時には芳香族炭化水素基にはならない。Ｚ[2]は５または６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。Ｌ[4]、Ｌ[5]及びＬ[6]は各々、メチン基を表し、ｎは０、１または２を表す。更に前記一般式（II）はカルボキシル基及びフェノール性水酸基からなる群より選ばれた置換基の少なくとも１種、若しくは－ＳＯ$_2$ＮＨ－、－ＳＯ$_2$ＮＨＣＯ－及び－ＣＯＮＨＣＯ－からなる群より選ばれた結合の少なくとも１種を有する。〕

【請求項２】

前記一般式（Ｉ）のＺ[1]で表される含窒素複素環がインドール、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、チアゾール、ベンズチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、ピリジン及びキノリンからなる群より選択されることを特徴とする請求項１に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項３】

前記一般式（Ｉ）のＺ[1]で表される含窒素複素環がインドールまたはピロールであり、かつＺ[1]で表される含窒素複素環上の置換基が脂肪族基であることを特徴とする請求項１または２に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項４】

発色現像処理時間が２２０秒以内であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項５】

発色現像処理時間が１２０秒以内であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はバルビツール酸母核を有する新規な耐拡散性写真用染料及び該写真用染料を含有するハロゲン化銀写真感光材料（以下単に写真感光材料ともいう）に関し、更に詳しくは現像処理中における脱色性が改良され、カブリが少なく、かつ感度低下をもたらさない写真染料を含有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年ハロゲン化銀写真感光材料に対する性能改良の要求はますます厳しく、優れた鮮鋭性や色再現性などの高画質特性に対してより高水準の要求がなされている。

【０００３】

また、近年は競合する電子写真材料の即時性に対抗するためにも、よりいっそうの処理時間の短縮、即ち超迅速処理適性が要求されている。このような写真感光材料に要求されている高画質特性と超迅速処理特性を実現させるために当業界においては写真感光材料の一層の薄膜化、ハロゲン化銀や添加剤の最適化の努力がなされてきた。

【０００４】

一般的にハロゲン化銀写真感光材料中に画質の向上や感光性乳剤の感度調整の目的で染料

を含有させることはよく知られていることであり、例えばハレーション防止、イラジエーション防止、光吸収フィルターに使用されている。また、最近ではカラー写真感光材料における黄色コロイド銀の代替を目的とした染料（以下ＹＣ染料と称す）やＸ線写真感光材料におけるクロスオーバーカット層の染着染料、印刷写真感光材料における非感光性乳剤層を染着する染料等その用途は広がっている。

【０００５】

このような目的に用いられる染料としてはその使用目的に応じて良好な吸収スペクトル特性を有することは勿論、例えば現像処理中に完全に脱色され、現像処理中に感光材料から容易に溶出され、処理後には染料による残色汚染を生じることがなく、その他感光性乳剤に対してカブリ、減感等の悪影響を及ぼすことがなく、また着色された層から他層へ拡散することがなく、さらには感光材料中あるいは乳剤塗布液中において経時安定性にも優れていて変褪色を起こさないこと等の諸条件を満足させるものでなければならない。

【０００６】

これらの諸条件を満足させる目的で従来から多数の染料が提案されており、例えば、アゾ染料をはじめ、英国特許第５０６，３８５号、および特公昭３９－２２０６９号にはオキソノール染料、米国特許第２，４９３，７４７号にはメロシアニン染料、同１，８４５，４０４号にはスチリル染料等が提案されている。

【０００７】

これらの染料は水や水と混和する有機溶媒に溶解させて写真構成層中に添加するのが一般的な方法であるが、染料が水溶性の場合、染着させたい層に留まらずに全層に拡散してしまうという問題が生じる。そのため本来の目的を達成しようとすると他層に拡散する分だけ多量の染料を添加しなければならず、自層、他層ともに例えば感度低下、階調変動、カブリ異常等の好ましくない現象が現われることが明らかとなった。

【０００８】

特に、写真感光材料を経時保存させた場合、カブリの発生や減感が著しく、これらを回避するために使用量を減らすと本来の光吸収効果が十分に得られなくなってしまう。このような問題に対し、特定層を染着するような拡散性を抑えた染料が知られており、耐拡散性の染料として例えば、米国特許第２，５３８，００８号、同２，５３８，００９号、同４，４２０，５５５号、同４，９４０，６５４号の各明細書、特開昭６１－２０４６３０号、同６１－２０５９３４号、同６２－３２４６０号、同６２－５６９５８号、同６２－９２９４９号、同６２－２２２２４８号、同６３－４０１４３号、同６３－１８４７４９号、同６３－３１６８５２号、特開平１－１７９０４２号、同３－７５６３２号、同３－１０９５３５号、同３－１４４４３８号、同３－１７９４４１号、同４－３６２６３４号、同５－５３２４１号、同５－８６０５６号、同５－２０９１３３号、同５－２８９２３９号、同５－２９６８４８号等に油溶性の分散染料が記載されている。

【０００９】

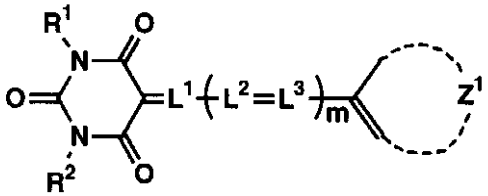
また、水に不溶性の染料の固体微粒子を用いて染料を耐拡散させる方法がＷＯ８８／４，７９４号、米国特許第４，９０４，５６５号、米国特許第４，９２３，７８８号、特開昭６３－１９７９４３号、同６４－４０８２７号、特開平１－１５５３４１号、同１－１７２８２８号、同２－１８３９号、同２－１１０４５３号、同３－２３３４１号、同３－２０６４４３号、同３－２１６６４４号、同３－２１６６４５号、同３－２１６６４６号、同３－２１７８３８号、同３－２３１２４１号、同４－３７７４０号、同４－３７８４１号、同４－４４０３３号、同４－１１６５４８号、同４－２９６８４８号、同５－１９７０７９号、同６－１１０１５５号等に記載されている。

【００１０】

しかし、これらの化合物は処理工程における脱色性の点で不十分であり処理後に色汚染を残すという欠点を有していたり、処理の迅速化や処理液組成の改良、あるいは写真乳剤組成の改良などの諸要因の変更があった場合に、その脱色性また、耐拡散性という点でも十分とはいえず、保存時に他層へ拡散して感度、カブリ等の写真性能に悪影響を与えていた。

【００１１】
特に特開平３－１６７５４６号、同８－５０３４５号、同９－１０６０４１号にはバルビツール酸核と、インドール核やピロール核のような含窒素５員複素環からなる写真用染料としての記載がある。これらの染料は耐拡散性、脱色性をある程度両立しているものの、まだ十分なレベルとはいえず、また、スペクトル特性および写真感光材料中での経時での保存性が不十分であり、さらなる改良が望まれていた。
【００１２】
一方、マゼンタカプラーとしては、特開昭５１－２０８２６号、同５７－３５８５８号等に記載の５－ピラゾロンカプラーや、特開昭６０－１７２９８２号、米国特許第５，０２１，３２５号等に記載のピラゾロアゾール型カプラーが知られている。これらマゼンタカプラーには２当量型と４当量型がある。
【００１３】
有機染料の中には４当量型マゼンタカプラーと併用すると感材の保存時に生じるカブリがさらに増大することがわかり新たに問題となった。２当量型マゼンタカプラーと特定の有機染料の組み合わせが特開平５－１９７１００号に記載されているが、感材の保存性は不十分であり、更なる改良が望まれていた。
【００１４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は特定層を任意に染着することができ、現像処理においては近年の迅速処理に対応する脱色性が改良され、かつ前述した染料に要求される性能を満足した新規な耐拡散性染料及びそれを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。
【００１５】
【課題を解決するための手段】
本発明の上記目的は、以下の項目により達成された。
【００１６】
１．少なくとも１種の２当量マゼンタ発色カプラー及び下記一般式（Ｉ）または（II）で表される写真用染料を含有するハロゲン化銀乳剤層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。
【００１７】
【化３】

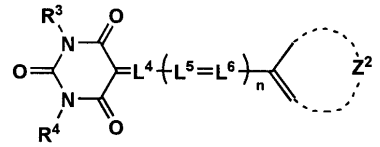
一般式(I)



【００１８】
式中、R^1、R^2は各々、芳香族炭化水素基を表し、R^1、R^2は同一であっても異なっていてもよい。Z^1は５または６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。L^1、L^2及びL^3は各々、メチン基を表し、ｍは０、１または２を表す。更に前記一般式（Ｉ）はカルボキシル基及びフェノール性水酸基からなる群より選ばれた置換基の少なくとも１種、若しくは－SO_2NH－、－SO_2NHCO－及び－ＣＯＮＨＣＯ－からなる群より選ばれた結合の少なくとも１種を有する。

【化Ｂ】

一般式(II)



式中、Ｒ[3]及びＲ[4]は各々、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基または複素環基を表す。Ｒ[3]及びＲ[4]は同一であっても異なっていてもよいが、Ｒ[3]とＲ[4]は同時には芳香族炭化水素基にはならない。Ｚ[2]は５または６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。Ｌ[4]、Ｌ[5]及びＬ[6]は各々、メチン基を表し、ｎは０、１または２を表す。更に前記一般式（II）はカルボキシル基及びフェノール性水酸基からなる群より選ばれた置換基の少なくとも１種、若しくは－ＳＯ$_2$ＮＨ－、－ＳＯ$_2$ＮＨＣＯ－及び－ＣＯＮＨＣＯ－からなる群より選ばれた結合の少なくとも１種を有する。

【００１９】

２．前記一般式（Ｉ）のＺ[1]で表される含窒素複素環がインドール、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、チアゾール、ベンズチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、ピリジン及びキノリンからなる群より選択されることを特徴とする前記１に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【００２０】

３．前記一般式（Ｉ）のＺ[1]で表される含窒素複素環がインドールまたはピロールであり、かつＺ[1]で表される含窒素複素環上の置換基が水素または脂肪族基であることを特徴とする前記１または２に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【００２６】

４．発色現像処理時間が２２０秒以内であることを特徴とする前記１～３のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【００２７】

５．発色現像処理時間が１２０秒以内であることを特徴とする前記１～３のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【００２８】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【００２９】

前記一般式（Ｉ）において、Ｒ[1]及びＲ[2]で表される芳香族炭化水素基としては例えばフェニル基、１－ナフチル基及び９－アントラニル基等が挙げられる。

【００３０】

上記一般式（Ｉ）においてＲ[1]及びＲ[2]で表される芳香族炭化水素基は各々、置換基を有することができる。置換基としては例えば直鎖あるいは分岐のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ｉ－プロピル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ドデシル基、１－ヘキシルノニル基等）、シクロアルキル基（例えばシクロプロピル基、シクロヘキシル基、ビシクロ［２．２．１］ヘプチル基、アダマンチル基等）、芳香族炭化水素基（例えばフェニル基、１－ナフチル基、９－アントラニル基等）、及びアルケニル基（例えば２－プロピレン基、オレイル基等）、ハロゲン原子の置換したアルキル基（例えばトリフルオロメチル基等）、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルキルカルボニル基（例えばアセチル基、トリフルオロアセチルピバロイル基等）、アリールカルボニル基（例えばベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ｎ－ドデシルオキシカルボニル基等）

、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、２，４－ジ－ｔ－アミルフェノキシカルボニル基、１－ナフチルオキシカルボニル基等）、および２－ピリジルオキシカルボニル基、１－フェニルピラゾリル－５－オキシカルボニル基などの複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基（例えばジメチルカルバモイル基、４－（２，４－ジ－ｔ－アミルフェノキシ）ブチルアミノカルボニル基等のアルキルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、１－ナフチルカルバモイル基等のアリールカルバモイル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、２－エトキシエトキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、２，４－ジ－ｔ－アミルフェノキシ基、４－（４－ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ基等）、複素環オキシ基（例えば４－ピリジルオキシ基、２－ヘキサヒドロピラニルオキシ基等）、カルボニルオキシ基（例えばアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基等のアリールオキシ基等）、ウレタン基（例えばＮ，Ｎ－ジメチルウレタン基等のアルキルウレタン基、Ｎ－フェニルウレタン基、Ｎ－（ｐ－シアノフェニル）ウレタン基等のアリールウレタン基）、スルホニルオキシ基（例えばメタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、ｎ－ドデカンスルホニルオキシ基等のアルキルスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、ｐ－トルエンスルホニルオキシ基等のアリールスルホニルオキシ基）、アミノ基（例えばジメチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ｎ－ドデシルアミノ基等のアルキルアミノ基、アニリノ基、ｐ－ｔ－オクチルアニリノ基等のアリールアミノ基等）、スルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ基、ヘプタフルオロプロパンスルホニルアミノ基、ｎ－ヘキサデシルスルホニルアミノ基等のアルキルスルホニルアミノ基、ｐ－トルエンスルホニルアミノ基、ペンタフルオロベンゼンスルホニルアミノ等のアリールスルホニルアミノ基）、スルファモイルアミノ基（例えばＮ，Ｎ－ジメチルスルファモイルアミノ基等のアルキルスルファモイルアミノ基、Ｎ－フェニルスルファモイルアミノ基等のアリールスルファモイルアミノ基）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、ミリストイルアミノ基等のアルキルカルボニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等アリールカルボニルアミノ基）、ウレイド基（例えばＮ，Ｎ－ジメチルアミノウレイド基等のアルキルウレイド基、Ｎ－フェニルウレイド基、Ｎ－（ｐ－シアノフェニル）ウレイド基等のアリールウレイド基）、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等のアルキルスルホニル基、ｐ－トルエンスルホニル基等のアリールスルホニル基、ジメチルスルファモイル基、４－（２，４－ジ－ｔ－アミルフェノキシ）ブチルアミノスルホニル基等のアルキルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等のアリールスルファモイル基、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、ｔ－オクチルチオ基等）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基等）、および複素環チオ基（例えば１－フェニルテトラゾール－５－チオ基、５－メチル－１，３，４－オキサジアゾール－２－チオ基等）等が挙げられる。

【００３１】

前記一般式（II）において、R^3及びR^4で表されるシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロヘキシル基、ビシクロ［２．２．１］ヘプチル基、およびアダマンチル基等が挙げられる。

【００３２】

R^3及びR^4で表される芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、１－ナフチル基、９－アントラニル基等が挙げられる。

【００３３】

R^3及びR^4で表される複素環基としては、例えば２－テトラヒドロフリル基、２－チエニル基、４－イミダゾリル基及び２－ピリジル基等が挙げられる。

【００３４】

前記一般式（II）においてR^3またはR^4で表されるシクロアルキル基、芳香族炭化水素基及び複素環基は各々、置換基を有することができる。該置換基の例としては一般式（Ｉ）においてR^1およびR^2で表される芳香族炭化水素基が有することができる置換基と同義である。

【００３５】
L^1、L^2、L^3、L^4、L^5及びL^6で表されるメチン基は置換基を有しても良く、該置換基としては脂肪族基、芳香族炭化水素基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、アルコキシカルボニル基及びカルバモイル基等が挙げられ、該置換基の例としては各々、R^1およびR^2の説明で述べたものを挙げることができる。
【００３６】
本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、処理液での脱色性、脱色率及び青感層のカブリの観点から、前記一般式（Ｉ）または下記一般式（II）で表される写真用染料を固体微粒子分散物として用いることが好ましい。更に、前記一般式（Ｉ）で表される写真用染料の固体微粒子分散物を用いるのが好ましい。
【００３７】
本発明の前記一般式（Ｉ）または（II）で示される写真用染料化合物の固体微粒子分散物を得る方法としては前記一般式（Ｉ）で示される化合を弱塩基性の溶液に溶解し、ｐＨを調整して弱酸性として微粒子分散物を生成させる方法、前記一般式（Ｉ）または（II）で示される写真用染料化合物を水混和性有機溶媒に溶解し、水中に添加して、微粒子分散物を生成させる方法、前記一般式（Ｉ）で示される化合物を低沸点の水非混和性有機溶媒に溶解し、水中で油滴型分散物とした後、該溶媒を揮発除去する方法、前記一般式（Ｉ）または（II）で示される化合物を水または貧溶媒に湿潤させ、界面活性剤、親水性コロイドまたは親水性ポリマーの存在下ボールミル、サンドミル、ロールミル等により機械的に粉砕し微粒子分散する方法等がある。
【００３８】
本発明の前記一般式（Ｉ）または（II）で示される写真用染料化合物の固体微粒子分散物において、該染料微粒子の平均粒径は好ましくは１０μｍ以下であり、更に好ましくは２μｍ以下であり、特に好ましくは０．０１μｍ～０．５μｍである。
【００３９】
前記一般式（Ｉ）または（II）で表される染料をフィルター染料またはアンチハレーション染料として使用する場合、光学濃度が０．０５から３．５の範囲になるように使用するのが好ましい。また、感光材料の面積１m^2当たり１から８００ｍｇになるように塗布して用いるのが好ましい。添加時期は塗布される前のいかなる時期でもよい。
【００４０】
本発明の前記一般式（Ｉ）または（II）で表される染料は、乳剤層、その他の親水性コロイド層（中間層、保護層、アンチハレーション層、フィルター層等）中に以下に示すような種々の公知の方法で分散することができる。
【００４１】
本発明の前記一般式（Ｉ）または（II）で表される写真用染料の固体微粒子分散物を含有するハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理時間は１～２２０秒であるが、好ましくは１～１２０秒であり、更に好ましくは１～６０秒であり、特に好ましくは１～４５秒である。
【００４２】
本発明の前記一般式（Ｉ）または（II）で表される写真用染料はカルボキシル基及びフェノール性水酸基からなる群より選ばれた置換基の少なくとも１種、若しくは－SO_2ＮＨ－、－SO_2ＮＨＣＯ－及び－ＣＯＮＨＣＯ－からなる群より選ばれた結合の少なくとも１種を有することにより、分子全体の親水性が保存中は小さく、そしてアルカリ発色現像処理中は高くなると考えている。
【００４３】
発色現像処理中では、前記カルボキシル基やフェノール性水酸基、または前記結合中の窒素原子上の水素原子が解離し、その結果、前記一般式（Ｉ）または（II）で表される写真用染料分子の親水性が高まり容易に感光材料中から溶出できるようになるので、本発明の写真用染料は優れた脱色性を示すものと推定している。また、保存中においては親水性が低いため他層への拡散が抑制されることにより、例えば隣接する青感性感光層のカブリが

増大することもなく、青感性層の感度低下などが抑制されると推定している。

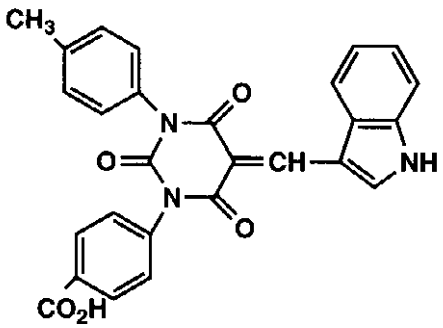
【００４４】

次に本発明化合物の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されない。

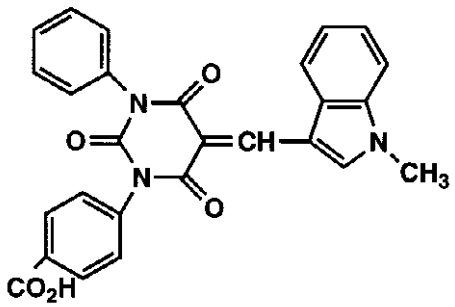
【００４５】

【化５】

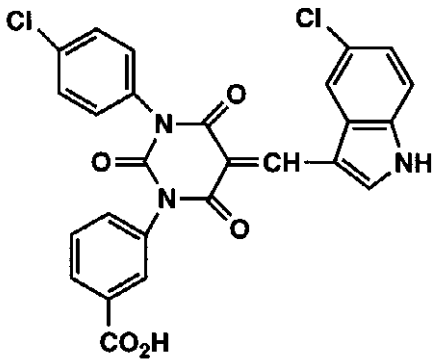
1



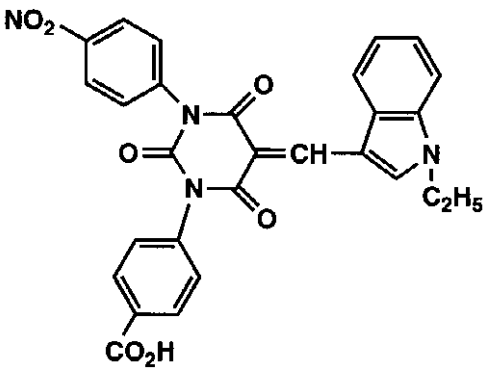
2



3



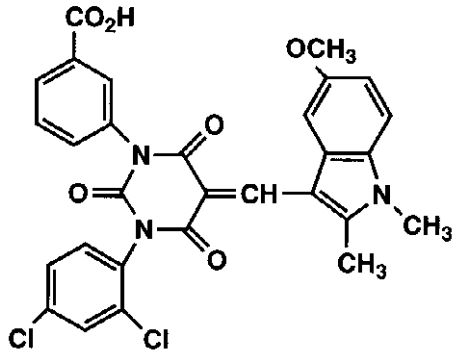
4



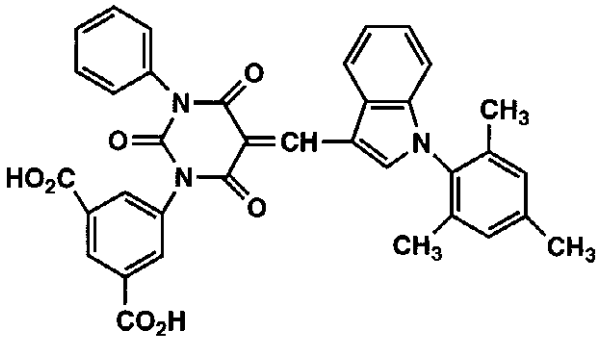
【００４６】

【化６】

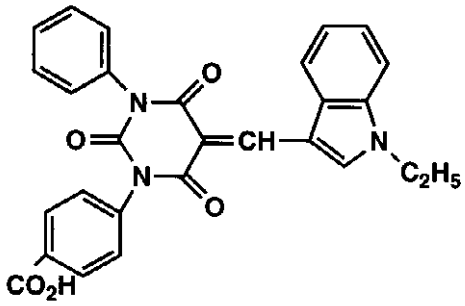
5



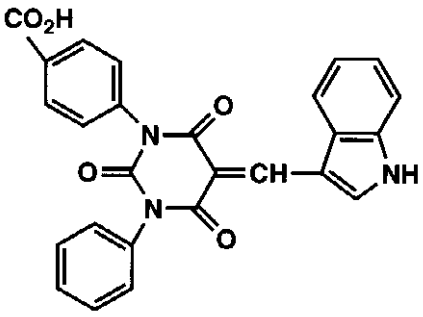
6



7

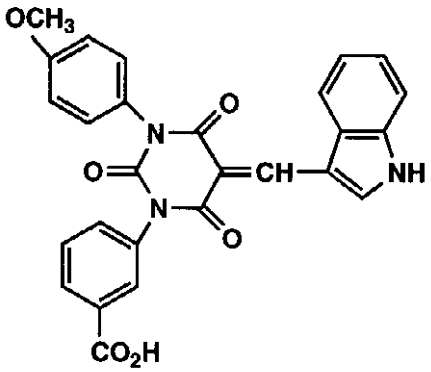


8

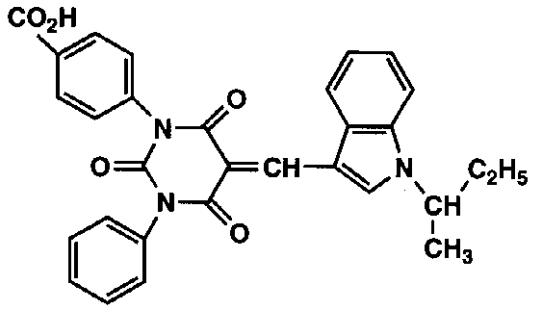


【００４７】
【化７】

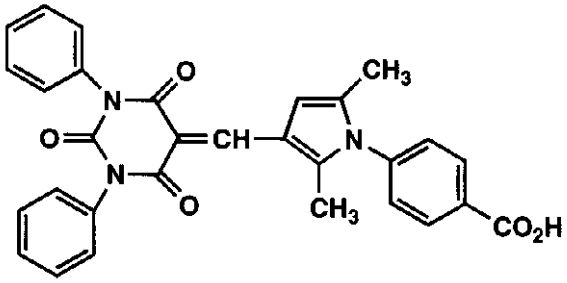
9



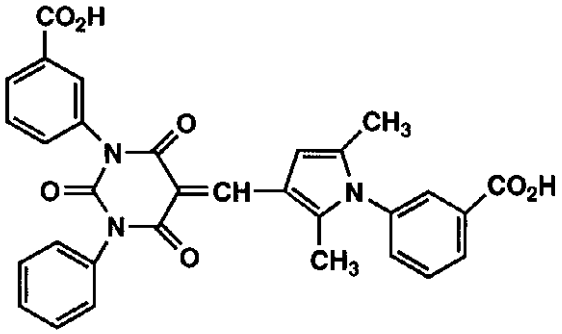
10



11

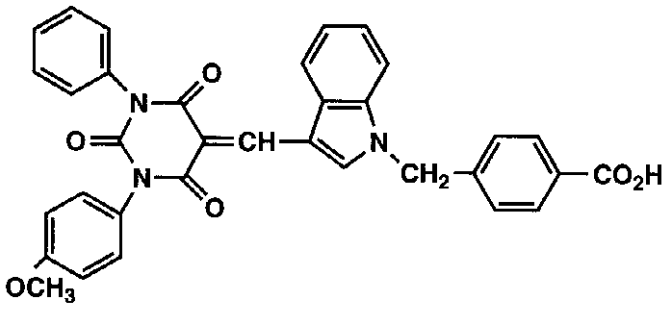


12

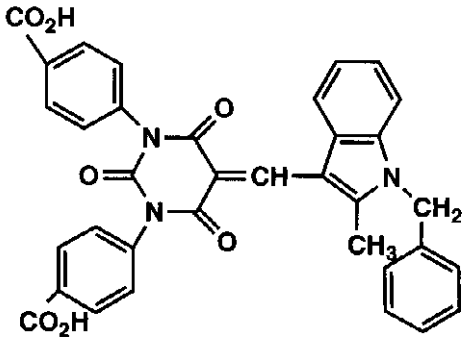


【００４８】
【化８】

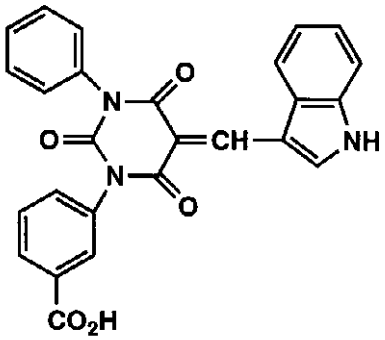
13



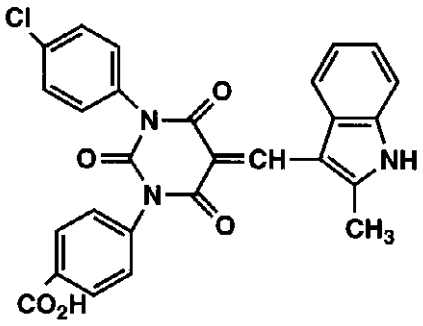
14



15

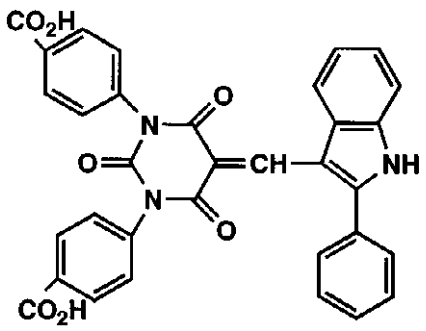


16

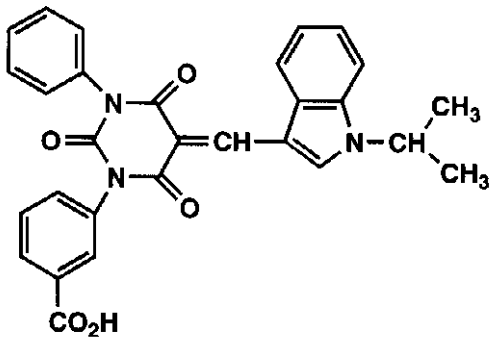


【００４９】
【化９】

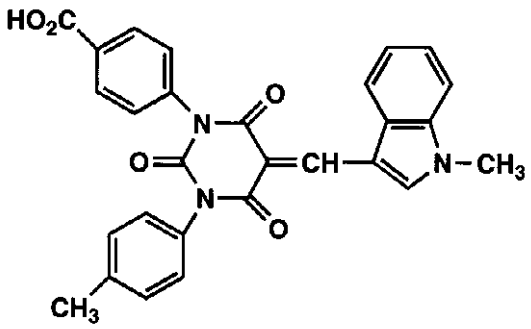
17



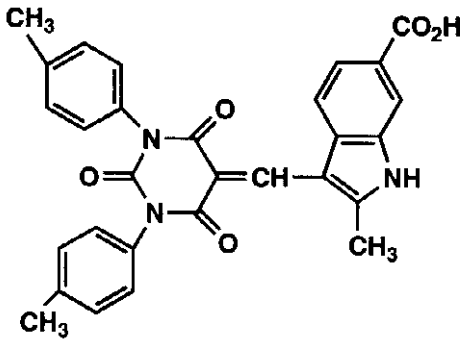
18



19

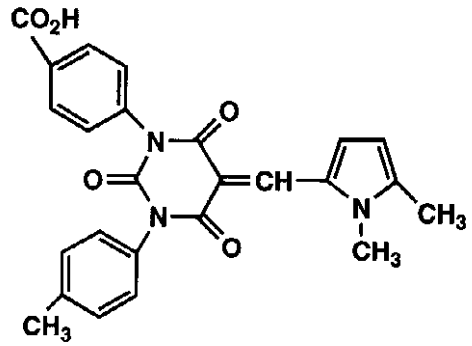


20

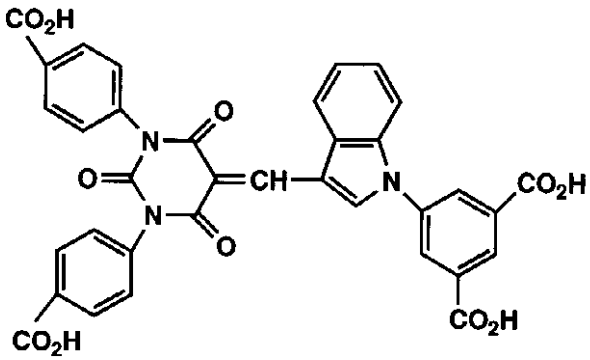


【００５０】
【化１０】

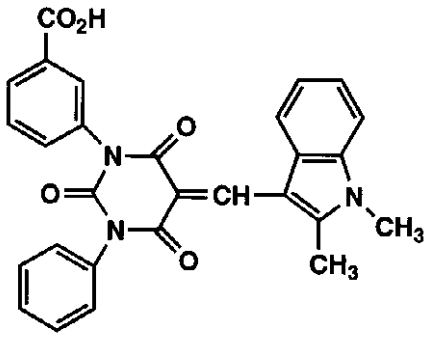
21



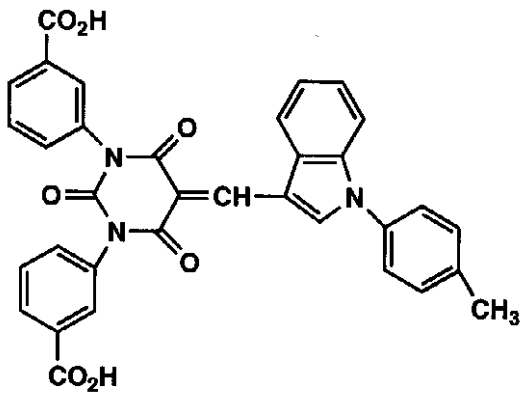
22



23

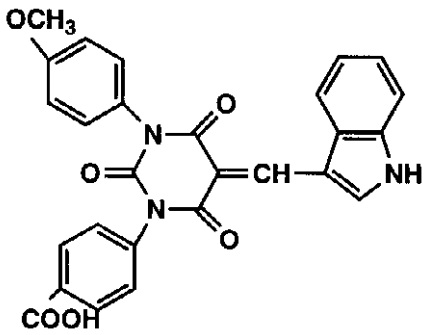


24

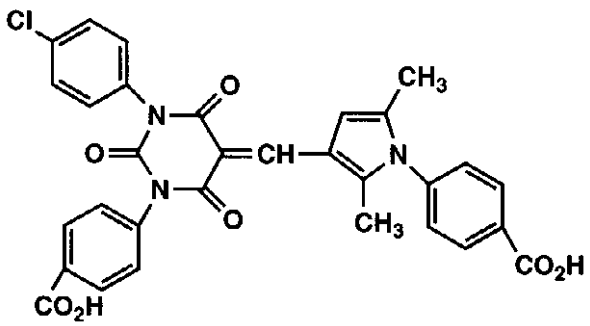


【００５１】
【化１１】

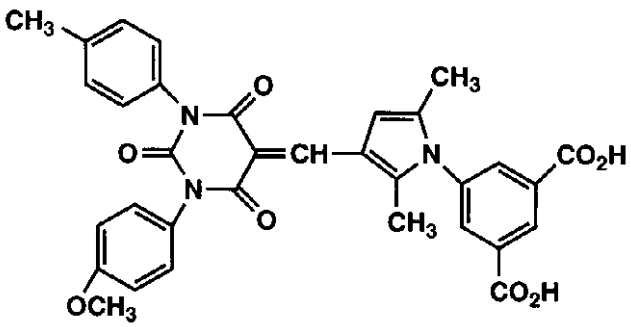
25



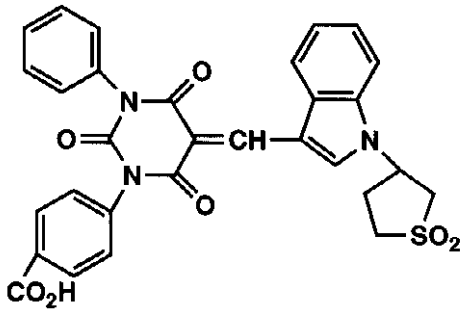
26



27



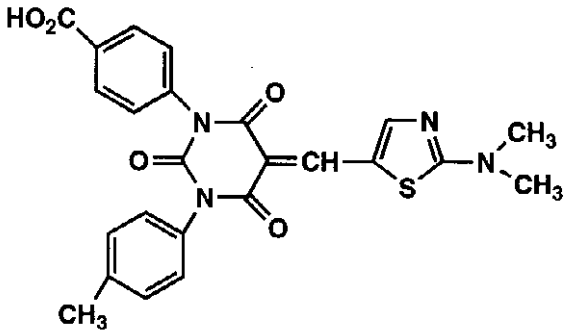
28



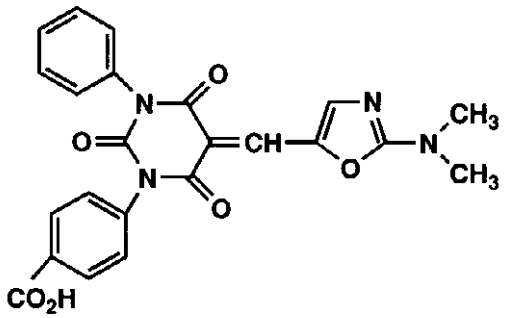
【００５２】

【化１２】

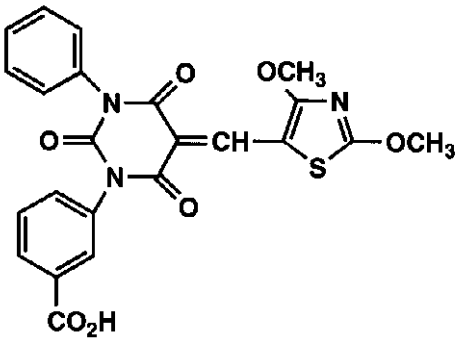
29



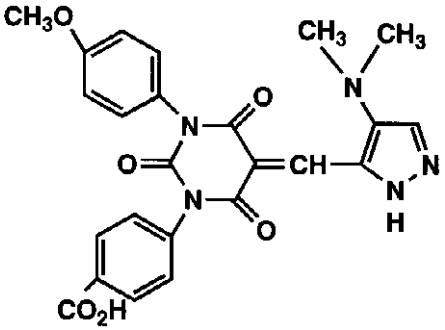
30



31

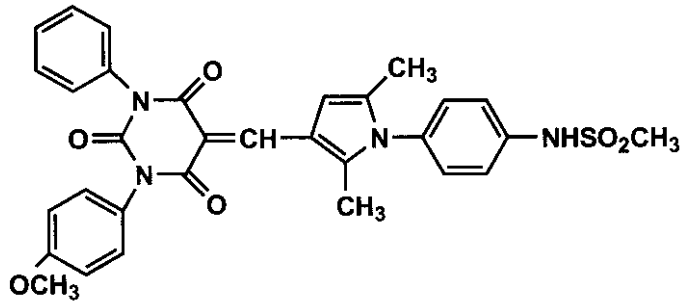


32

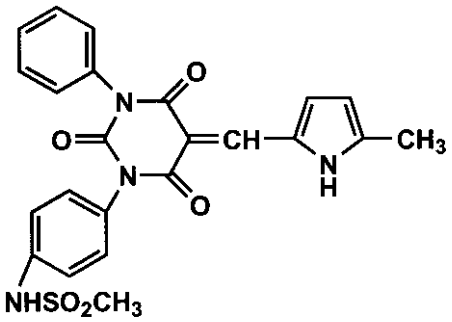


【００５３】
【化１３】

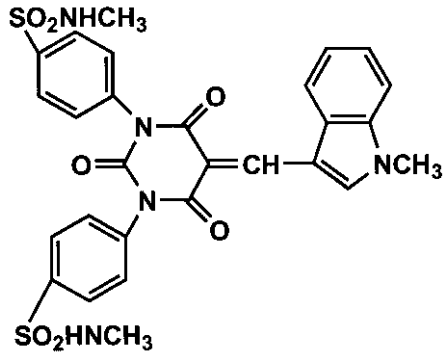
33



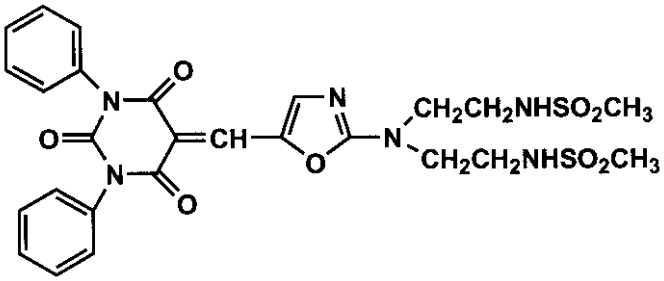
34



35

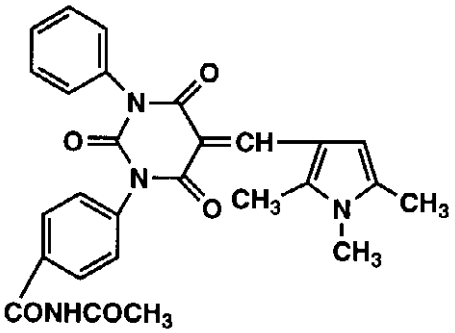


36

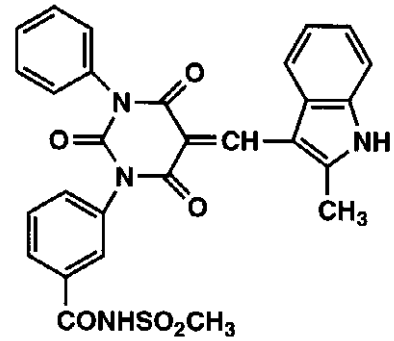


【００５４】
【化１４】

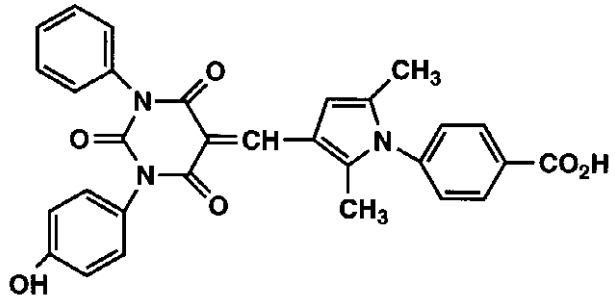
37



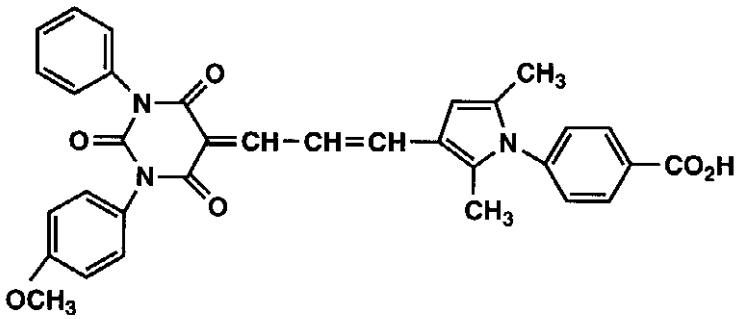
38



39

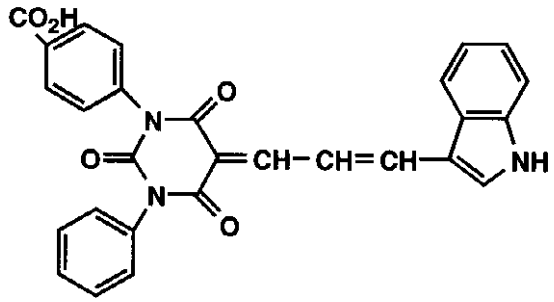


40

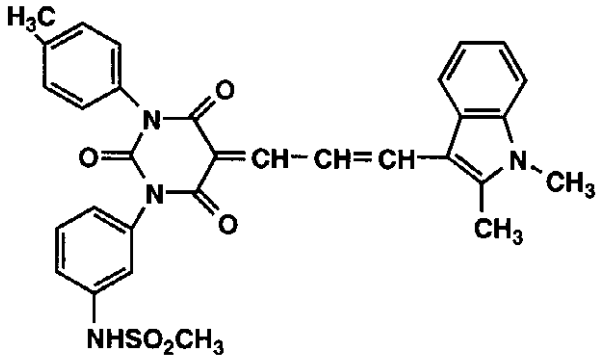


【００５５】
【化１５】

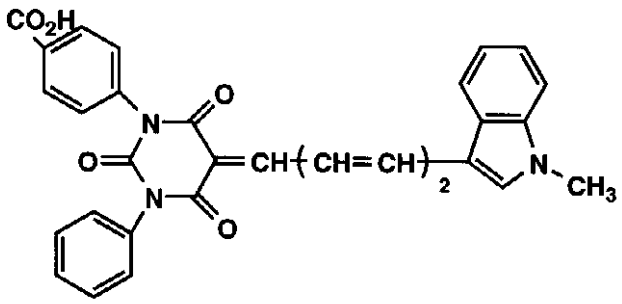
41



42

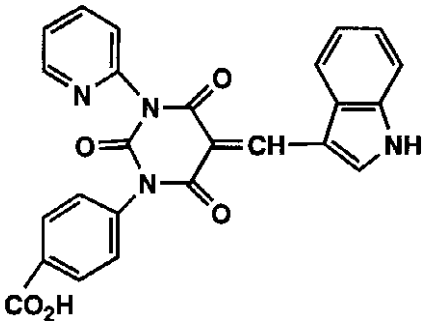


43

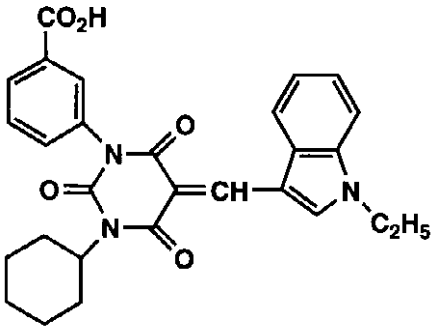


【００５６】
【化１６】

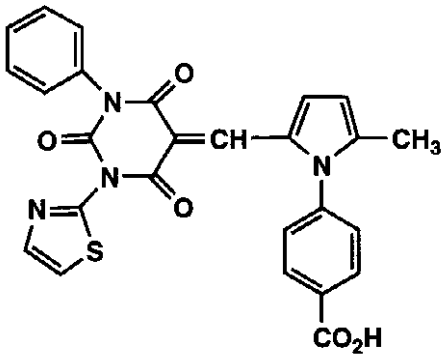
2-1



2-2

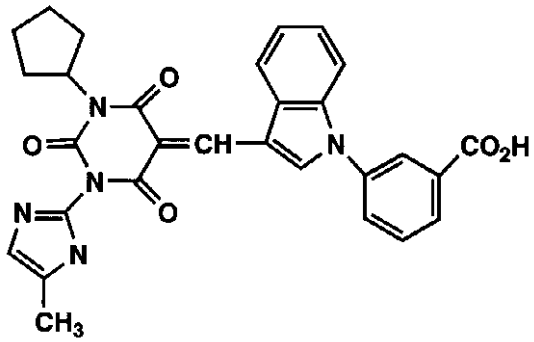


2-3

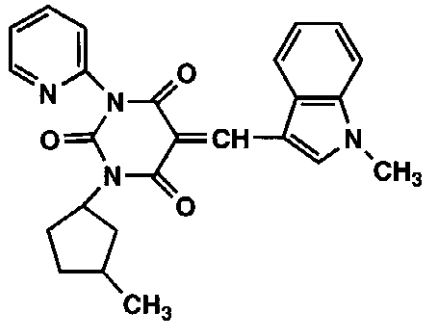


【００５７】
【化１７】

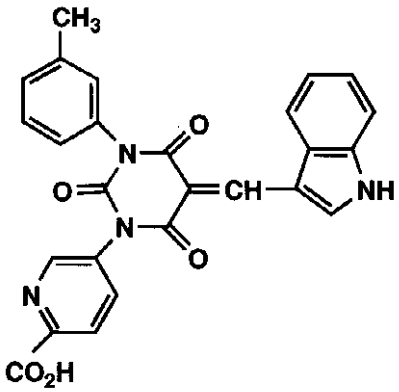
2-4



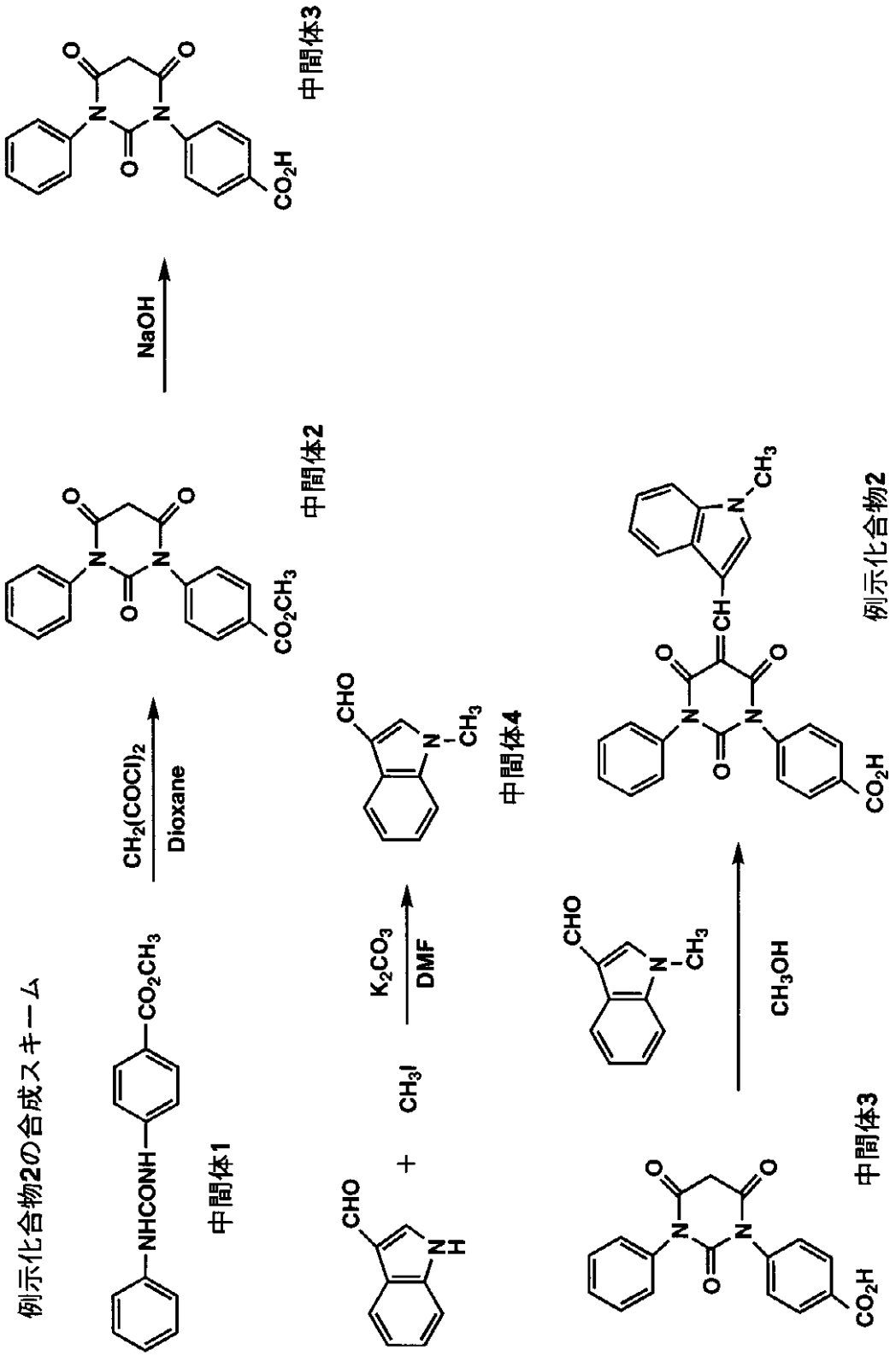
2-5



2-6



【００５８】
以下に本発明の染料の合成例を示す。
【００５９】
【化１８】



【００６０】

１．中間体２の合成

１２４．０ｇの中間体１を６００ｍｌのジオキサンに溶解し、６０．０ｇのマロニルクロライドを加え、加熱還流を５時間行なった。溶媒を減圧下で留去し、中間体２の粗オイルを得た。さらなる精製は行なわず、次工程に用いた。

【００６１】

２．中間体３の合成

上記で合成した、中間体２の粗オイルを水酸化ナトリウム３６．６ｇを水８００ｍｌに溶解した水溶液中で１０時間加熱還流した。反応液を冷却した後、濃塩酸を加えて弱アルカリ性とし、酢酸エチルで不純物を抽出し、水層に濃塩酸を加えてｐＨを２とし析出する中間体３をろ取した。収量は６４．５ｇであった。核磁気共鳴スペクトル、マススペクトル、赤外吸収スペクトルにより構造を確認した。

【００６２】

３．中間体４の合成

８１．５ｇのインドール－３－アルデヒド、８８．８ｇの炭酸カリウム、９０．５ｇの沃化メチルを５００ｍｌのＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド中で４５℃の温浴中で４時間加熱した。反応液を放冷した後、水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を飽和食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去して得られる残渣をトルエン－ヘキサン混合溶液で再結晶して中間体４の白色結晶を７５．３ｇ得た。

【００６３】

４．例示化合物２の合成

２４．０ｇの中間体３と１３．１ｇの中間体４を３００ｍｌのメタノールに溶解し、４．５時間加熱還流させた。反応液を冷却し、例示化合物２の黄色粉末をろ取した。収量は３２．１ｇであった。核磁気共鳴スペクトル、マススペクトル、赤外吸収スペクトルにより構造を確認した。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド中での吸収極大は４２７ｎｍであった。

【００６４】

なお、他の例示化合物についても同様の方法で合成することができる。

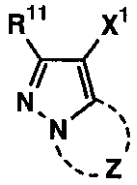
【００６５】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるマゼンタカプラーは例えば下記一般式（Ｍ）または一般式（ｍ）で示される化合物を好ましく用いることができる。

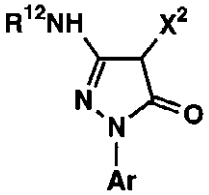
【００６６】

【化１９】

一般式 (M)



一般式 (m)



【００６７】

以下、一般式（Ｍ）と一般式（ｍ）について説明する。

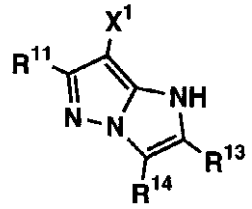
【００６８】

一般式（Ｍ）で表されるカプラー骨格のうち好ましいものは、１Ｈ－イミダゾ－（１，２

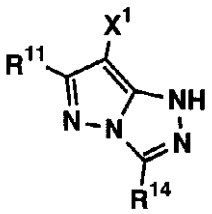
－ｂ）ピラゾール、１Ｈ－ピラゾロ－（１，５－ｂ）（１，２，４）トリアゾール、１Ｈ－ピラゾロ－（５，１－ｃ）（１，２，４）トリアゾール、１Ｈ－ピラゾロ－（１，５－ｄ）テトラゾールであり、それぞれ一般式（Ｍ－Ｉ）、（Ｍ－II）、（Ｍ－III）及び（Ｍ－Ⅳ）で表される化合物である。

【００６９】

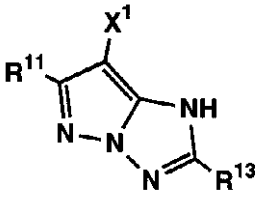
【化２０】



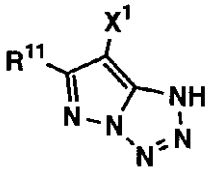
一般式(M-I)



一般式(M-II)



一般式(M-III)



一般式(M-IV)

【００７０】

前記一般式（Ｍ－Ｉ）、（Ｍ－II）、（Ｍ－III）及び（Ｍ－Ⅳ）における置換基R^{11}、R^{13}、R^{14}およびX^1について説明する。

【００７１】

R^{11}、R^{13}、R^{14}で表される置換基としては、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アルケニル、シクロアルキル、ハロゲン原子又はシクロアルケニル、アルキニル、複素環、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、ホスホノ、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルバモイルアミノ、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシル、メルカプト、ニトロ、スルホ、スピロ化合物残基或いは架橋炭化水素化合物残基等が挙げられる。

【００７２】

以下、R^{11}、R^{13}、R^{14}で表される各基においてアルキル基としては炭素数１～３２のものが好ましく直鎖でも分岐でも良い。アリール基としてはフェニル基等が好ましい。

【００７３】

アシルアミノ基としてはアルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。スルホンアミド基としてはアルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【００７４】

アルキルチオ基、アリールチオ基において、アルキルチオ基のアルキル部分としては炭素数１～３２のアルキル基が好ましく直鎖でも分岐でも良い。アリールチオ基のアリール部分としては、フェニル基等が好ましい。

【００７５】

アルケニル基としては炭素数２～３２のもの、シクロアルキル基としては炭素数３～１２、特に５～７が好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でも良い。

【００７６】

シクロアルケニル基としては炭素数３～１２、特に炭素数が５～７が好ましい。

【００７７】

ホスホノ基としては、アルキルホスホノ基、アリールホスホノ基等が挙げられる。

【００７８】

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられる。

【００７９】

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等が挙げられる。

【００８０】

スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等が挙げられる。

【００８１】

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【００８２】

スルホニルオキシ基としてはアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等が挙げられる。

【００８３】

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等が挙げられる。

【００８４】

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等が挙げられる。

【００８５】

複素環基としては５～７員のものが好ましく、２－フリル基、２－チエニル基、２－ピリミジニル基、２－ベンゾチアゾリル基、１－ピロリル基、１－テトラゾリル基等が挙げられる。

【００８６】

複素環オキシ基としては５～７員の複素環を有するものが好ましく、３，４，５，６－テトラヒドロピラニル－２－オキシ基、１－フェニルテトラゾール－５－オキシ基等が挙げられる。

【００８７】

複素環チオ基としては５～７員の複素環チオ基が好ましく、２－ピリジルチオ基、２－ベンゾチアゾリルチオ基、２，４－ジフェノキシ－１，３，５－トリアゾール－６－チオ基等が挙げられる。

【００８８】

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等が挙げられる。

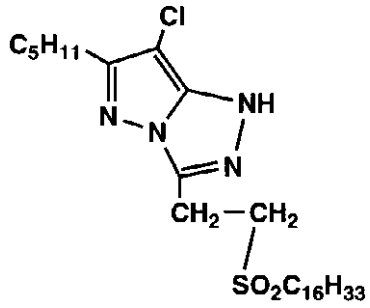
【００８９】

イミド基としてはコハク酸イミド基、３－ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等が挙げられる。

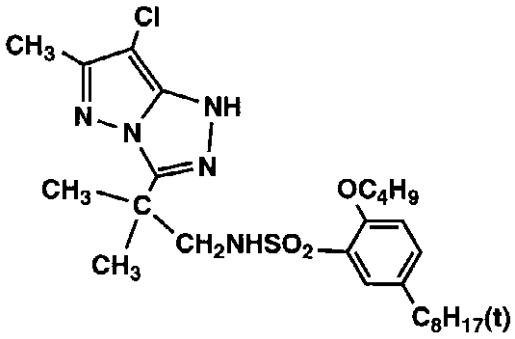
【００９０】

スピロ化合物残基としては（３，３）ヘプタン－１－イル基等が挙げられる。
【００９１】
架橋炭化水素化合物残基としてはビシクロ（２，２，１）ヘプタン－１－イル、トリシクロ（３，３，１，１）デカン－１－イル、７，７－ジメチルビシクロ（２，２，１）ヘプタン－１－イル等が挙げられる。
【００９２】
前記の基は、更に長鎖炭化水素基やポリマー残基等の置換基を有していても良い。
【００９３】
X^1は水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により脱離する基を表し、前記基としては、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）及び、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニルオキシ、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、窒素原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシアルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル等の各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、窒素原子で結合した含窒素複素環等である。
【００９４】
前記一般式（Ｍ）で表されるマゼンタカプラーの化合物例を示すがこれらに限定されない。
【００９５】
【化２１】

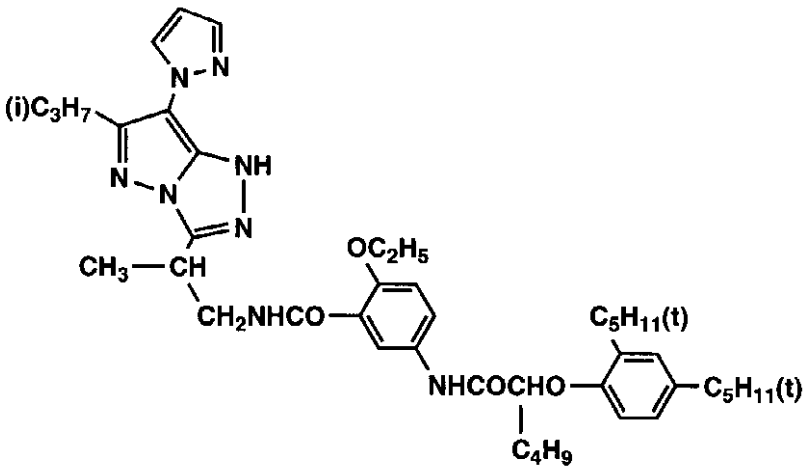
(M–1)



(M–2)

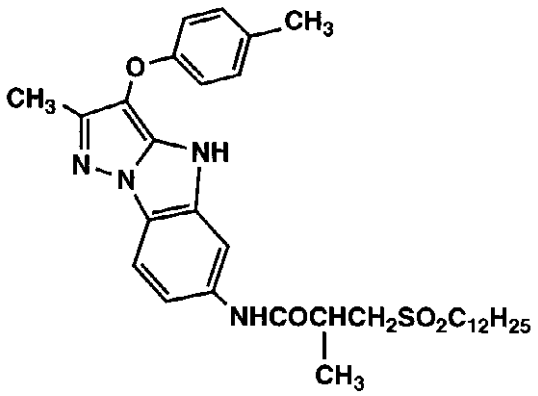


(M–3)

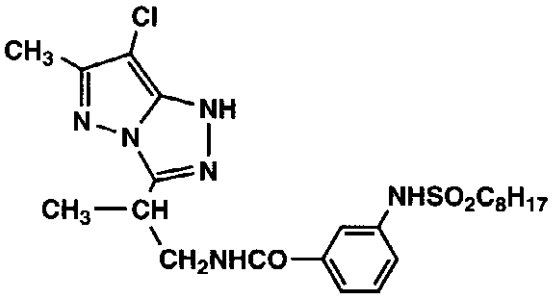


【００９６】
【化２２】

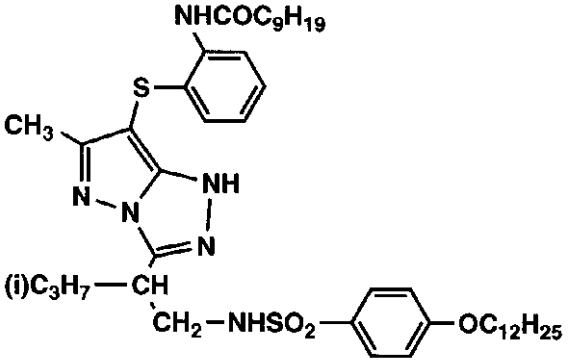
(M–4)



(M–5)

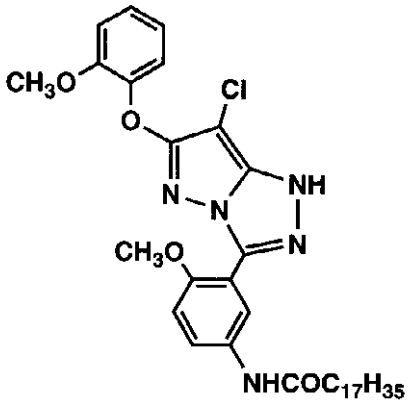


(M–6)

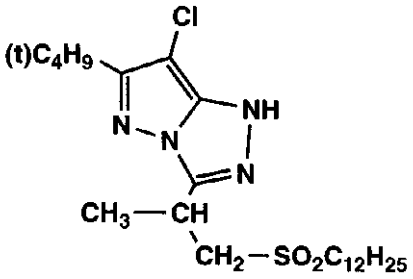


【００９７】
【化２３】

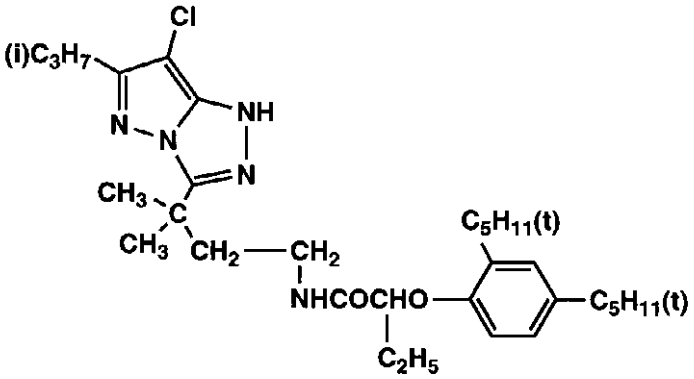
(M–7)



(M–8)

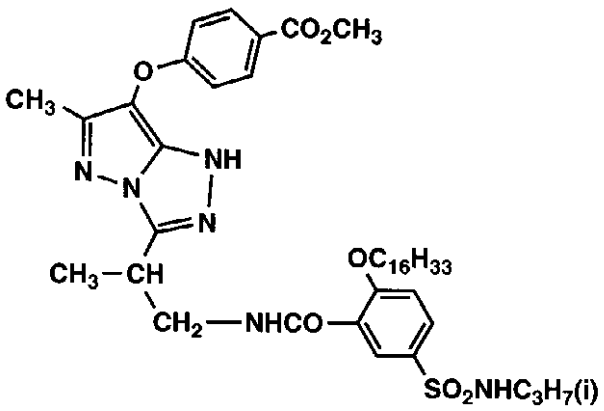


(M–9)

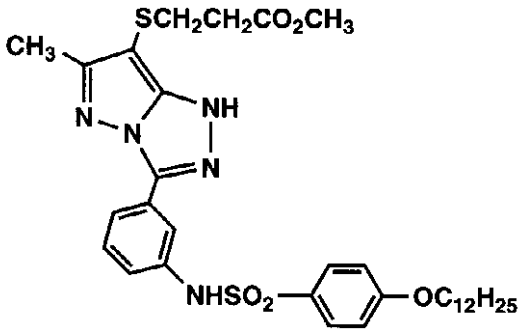


【００９８】
【化２４】

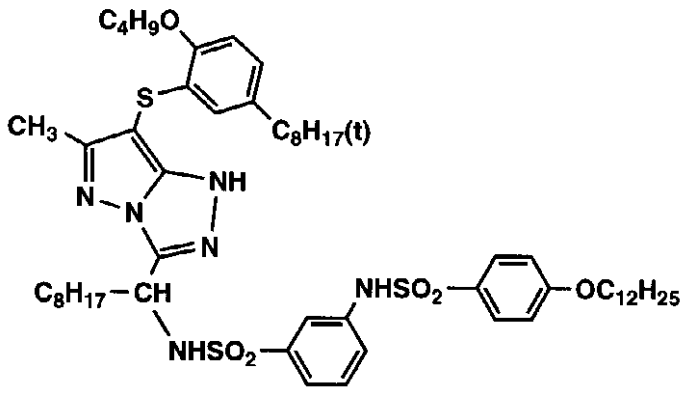
(M–10)



(M–11)

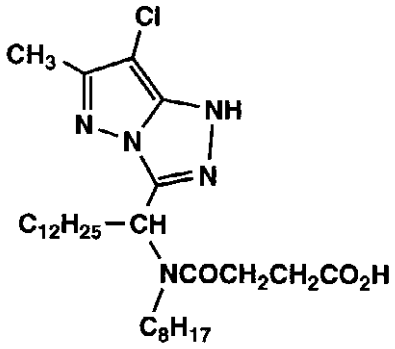


(M–12)

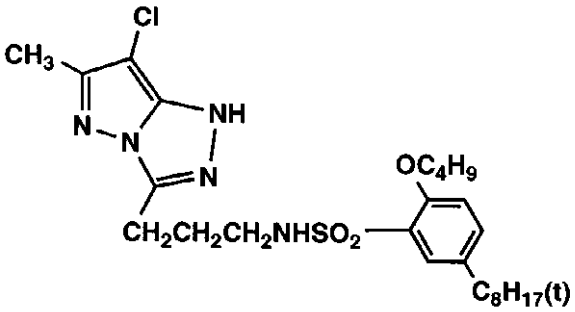


【００９９】
【化２５】

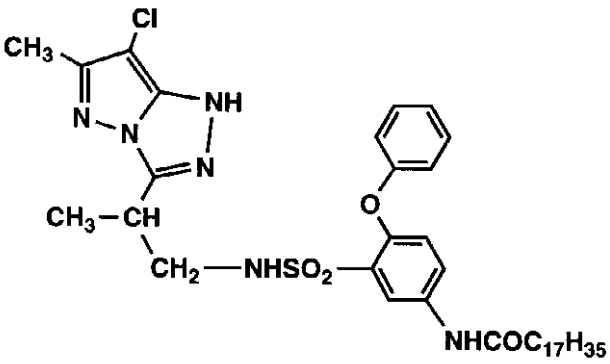
(M−13)



(M−14)



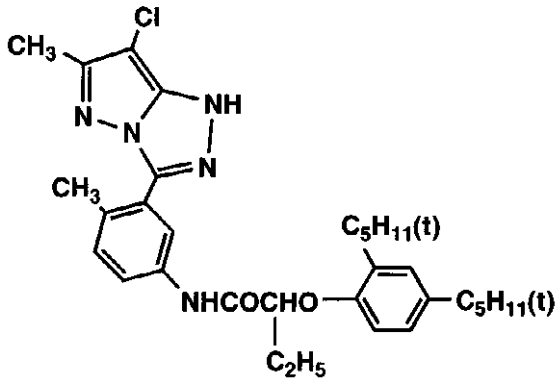
(M−15)



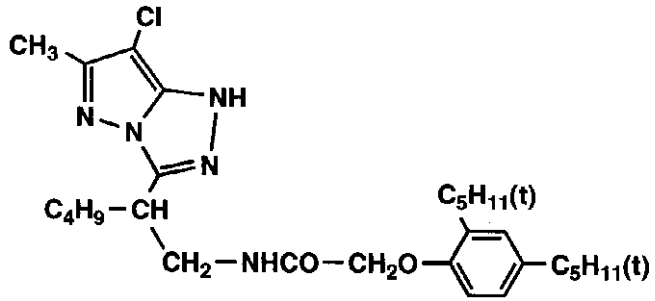
【０１００】

【化２６】

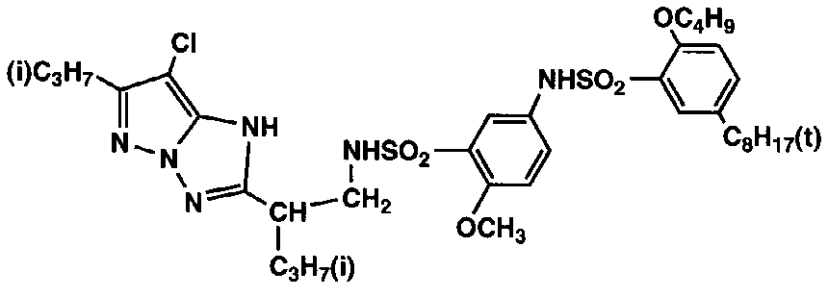
(M-16)



(M-17)



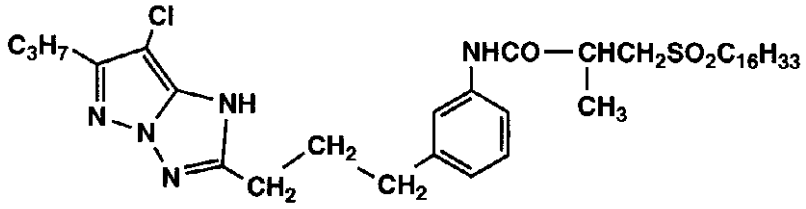
(M-18)



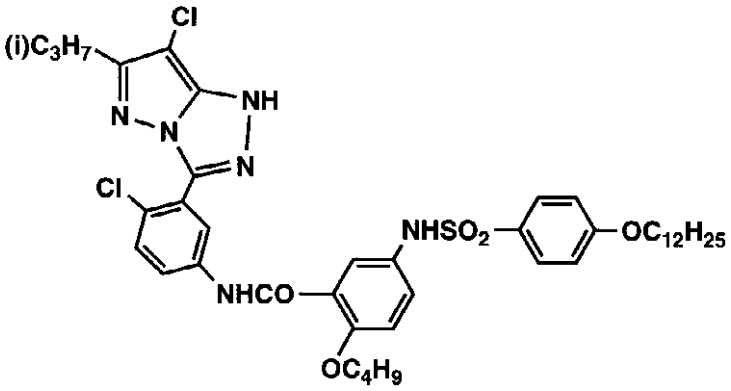
【０１０１】

【化２７】

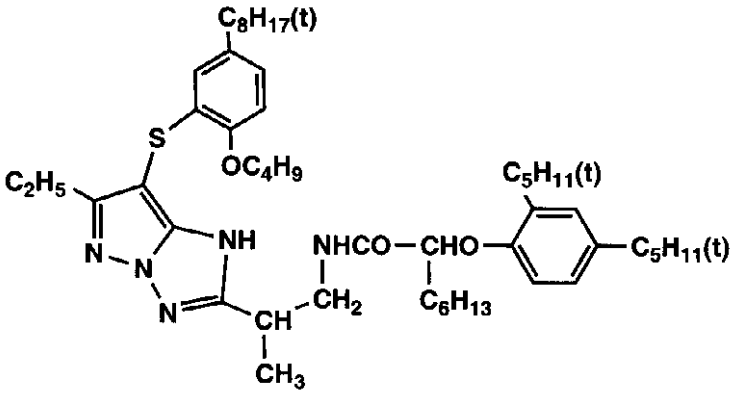
(M–19)



(M–20)

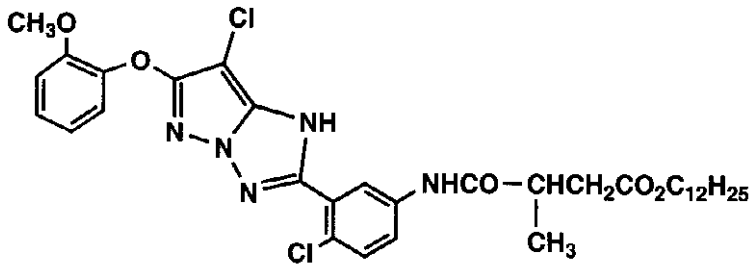


(M–21)

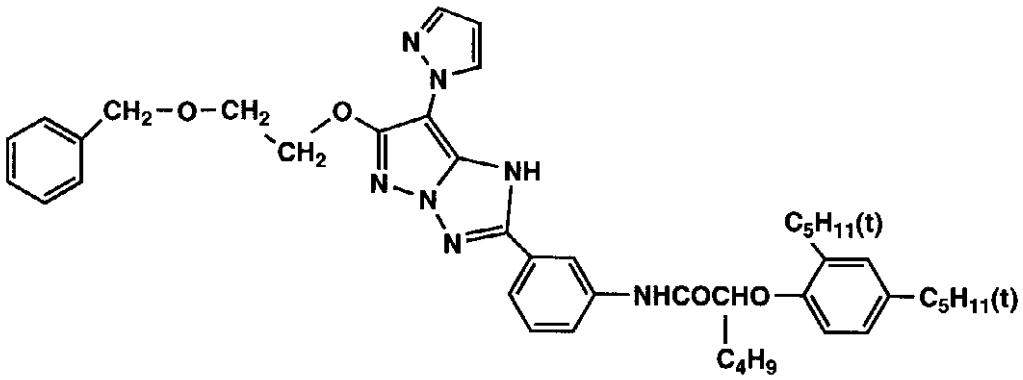


【０１０２】
【化２８】

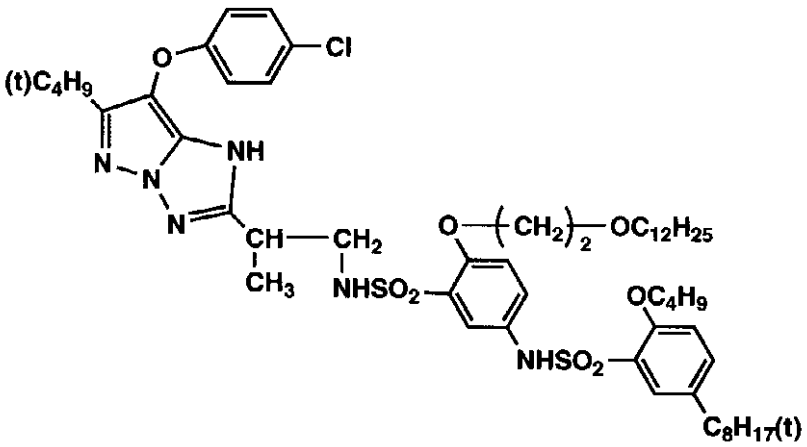
(M－22)



(M－23)

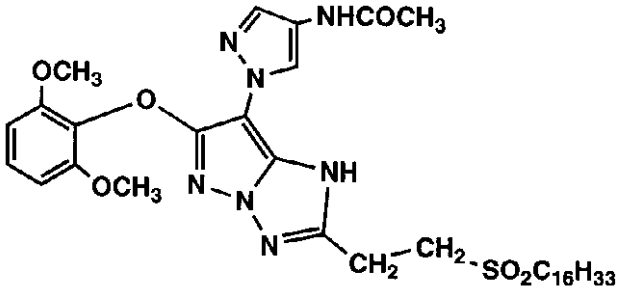


(M－24)

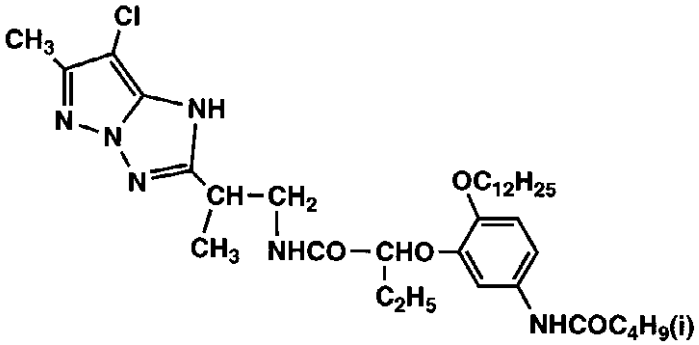


【０１０３】
【化２９】

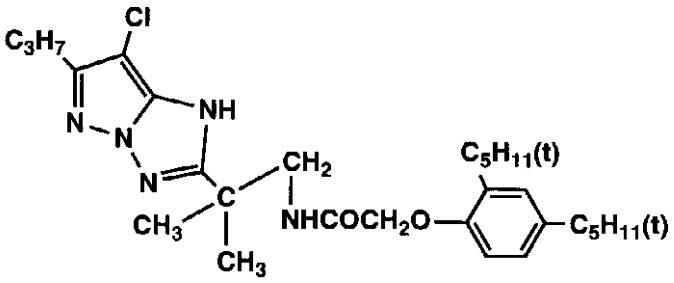
(M−25)



(M−26)

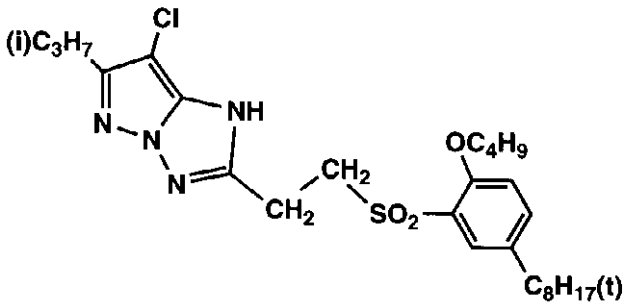


(M−27)

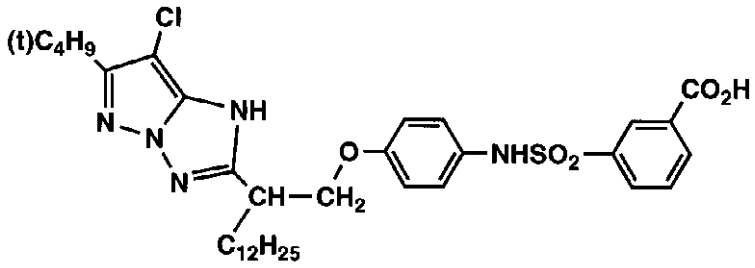


【０１０４】
【化３０】

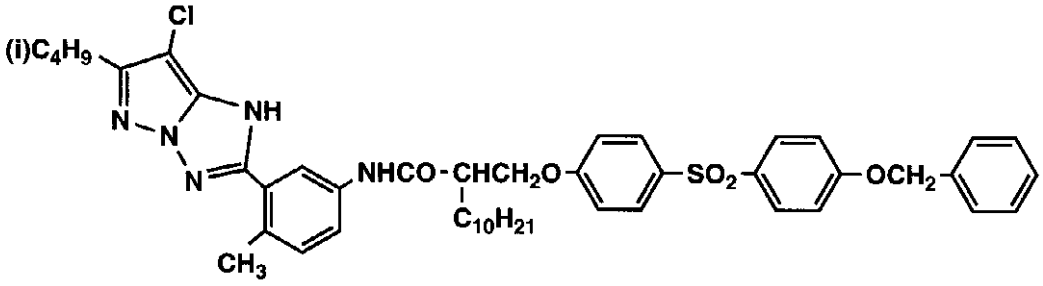
(M–28)



(M–29)

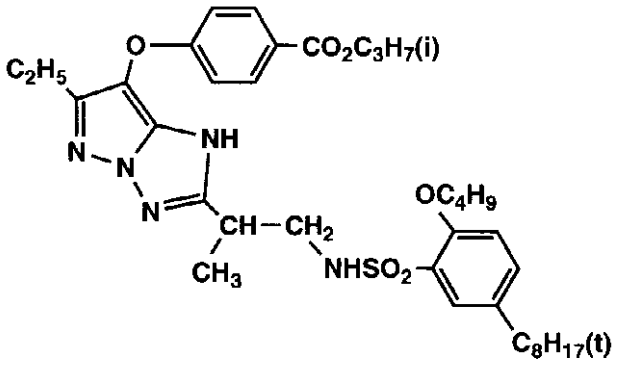


(M–30)

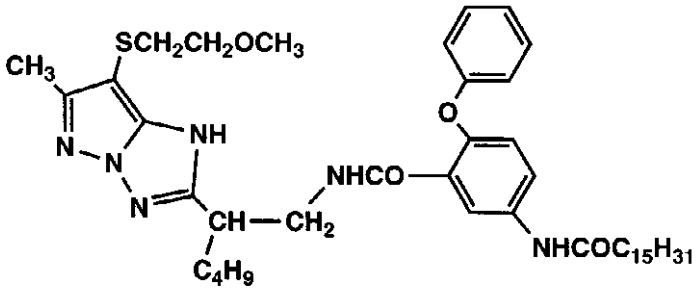


【０１０５】
【化３１】

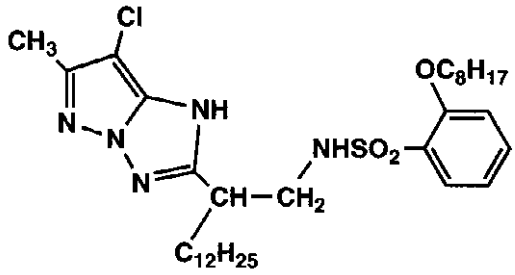
(M-31)



(M-32)



(M-33)



【０１０６】
次に前記一般式（ｍ）について説明する。
【０１０７】
一般式（ｍ）においてＲ^{12}はアルキル基、アリール基、アシル基を表し、前記のＲ^{11}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}におけるアルキル基、アリール基、アシル基と同義である。
【０１０８】
Ａｒはフェニル基等を表す。前記フェニル基上の置換基は前記のＲ^{11}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}における各基と同義であり、Ａｒとしては、２，４，６－トリクロロフェニル、２，５－ジクロロフェニル、ペンタクロロフェニル基等が好ましい。
【０１０９】
一般式（ｍ）中のＸ^{2}は水素原子又は発色現像主薬の酸化体との反応により脱離する基を

表し、一般式（Ｍ－Ｉ）～（Ｍ－ＩＶ）におけるX^1と同義である。

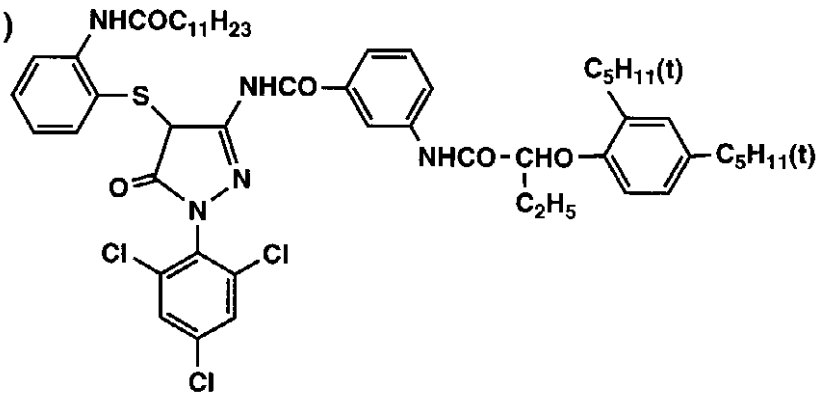
【０１１０】

前記一般式（ｍ）で表されるマゼンタカプラーの化合物例を示すがこれらに限定されるものではない。

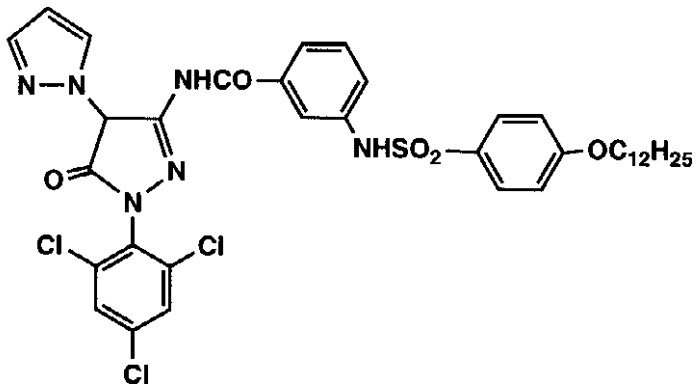
【０１１１】

【化３２】

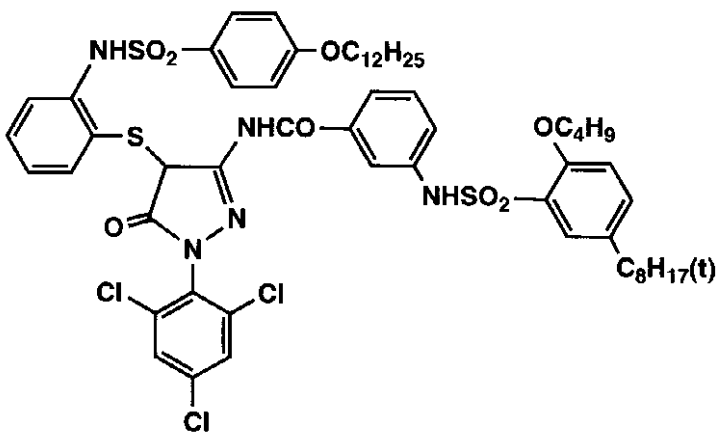
(m–1)



(m–2)



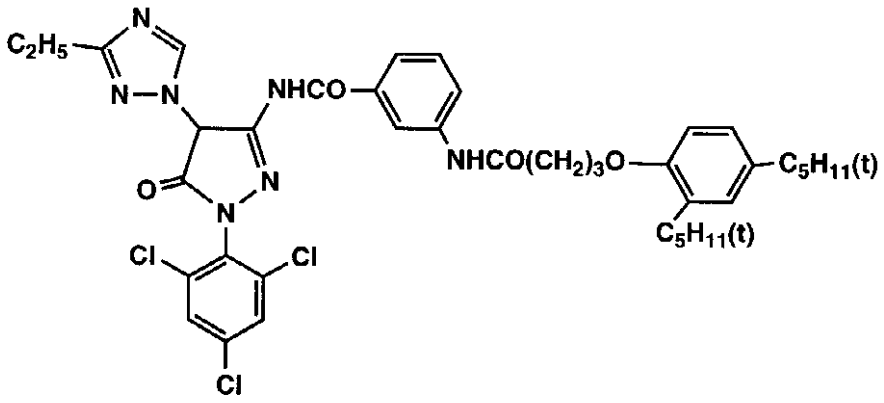
(m–3)



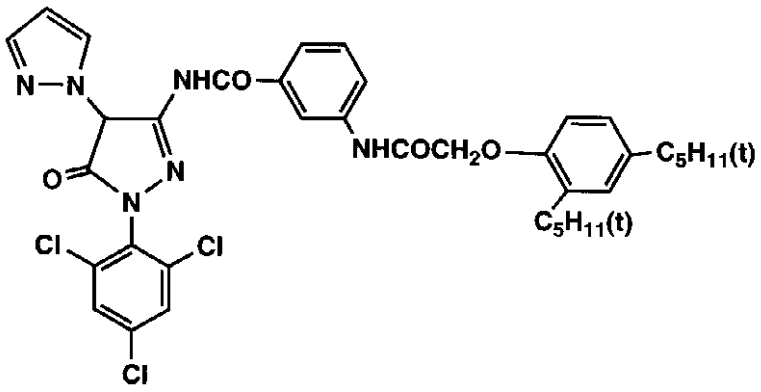
【０１１２】

【化３３】

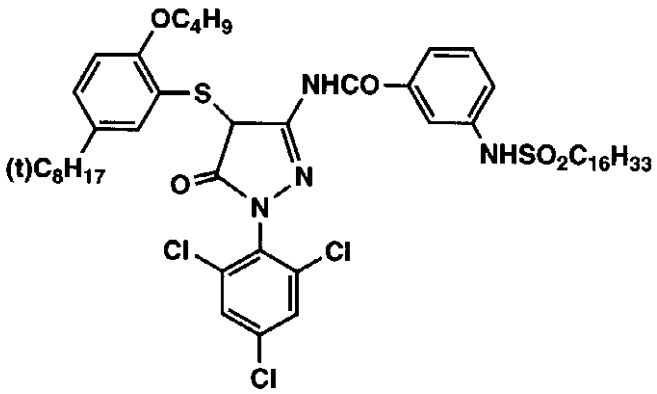
(m–4)



(m–5)

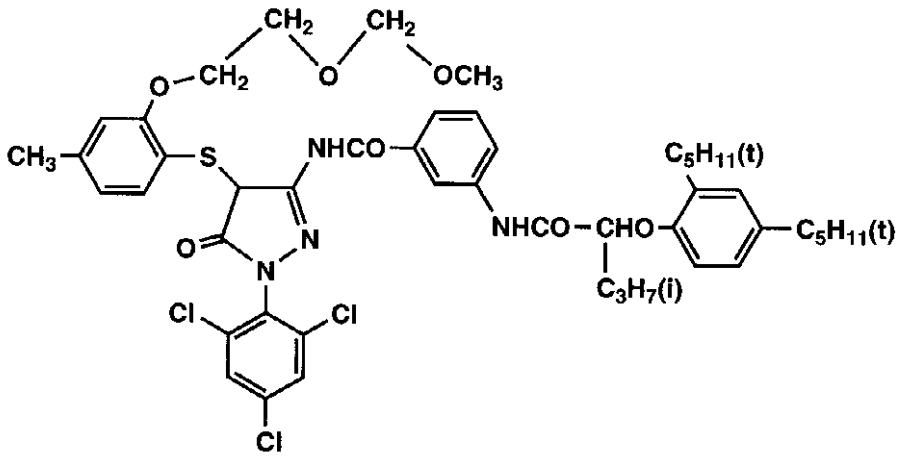


(m–6)

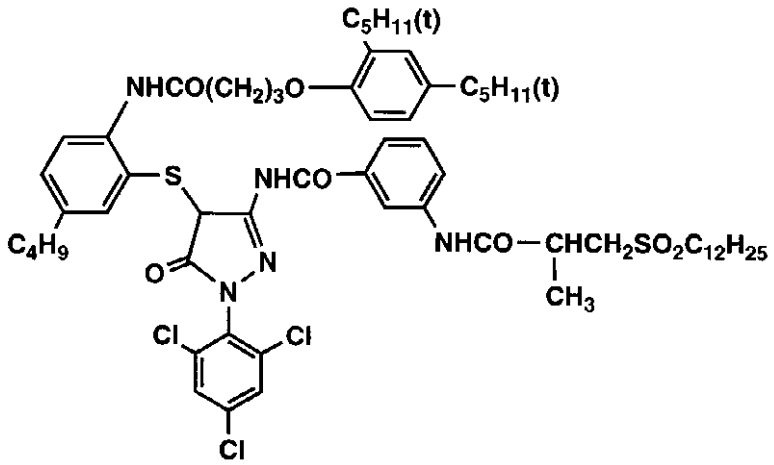


【０１１３】
【化３４】

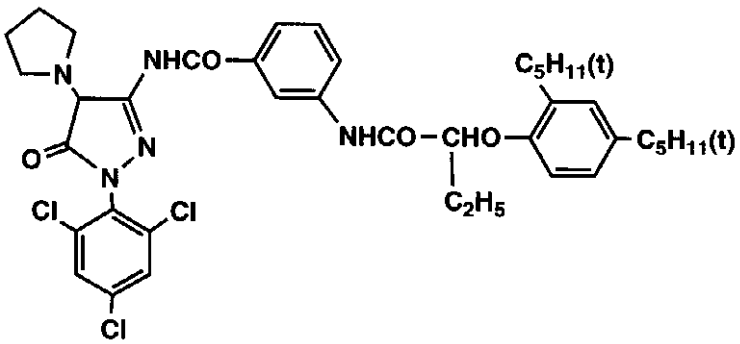
(m–7)



(m–8)

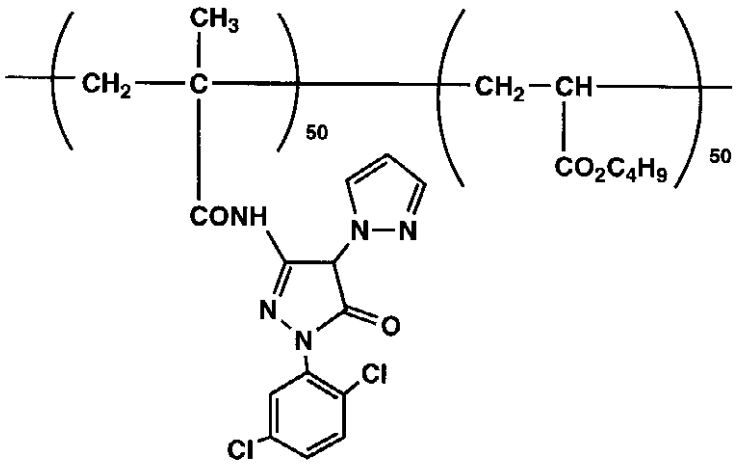


(m–9)

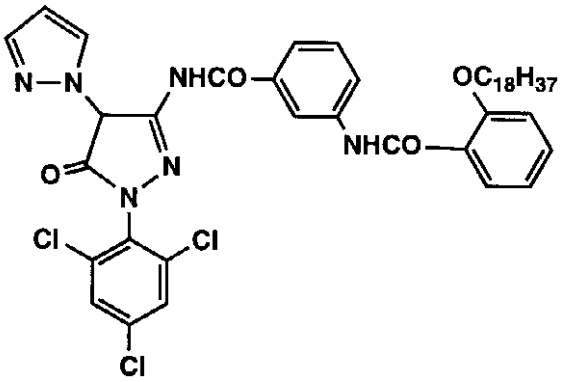


【０１１４】
【化３５】

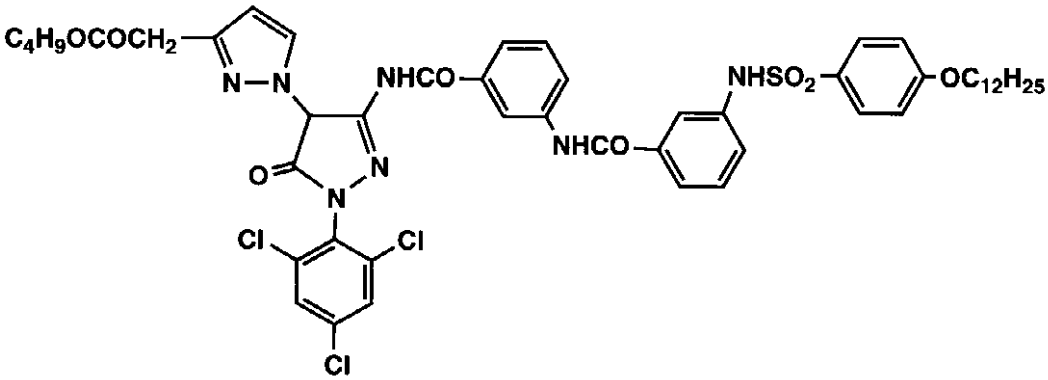
(m–10)



(m–11)

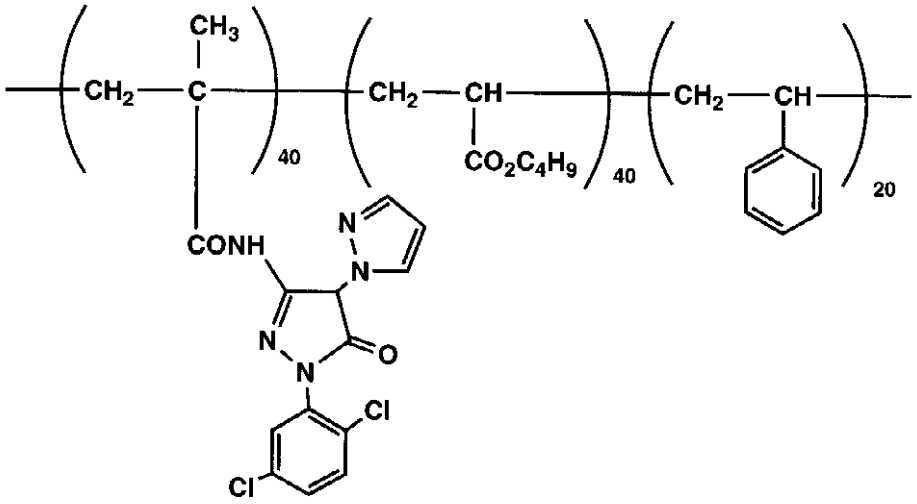


(m–12)

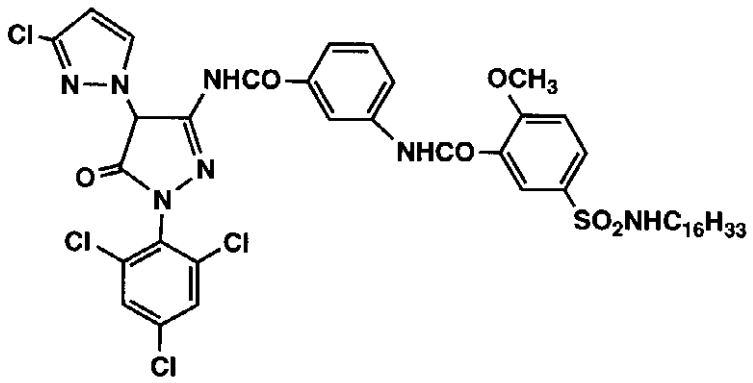


【０１１５】
【化３６】

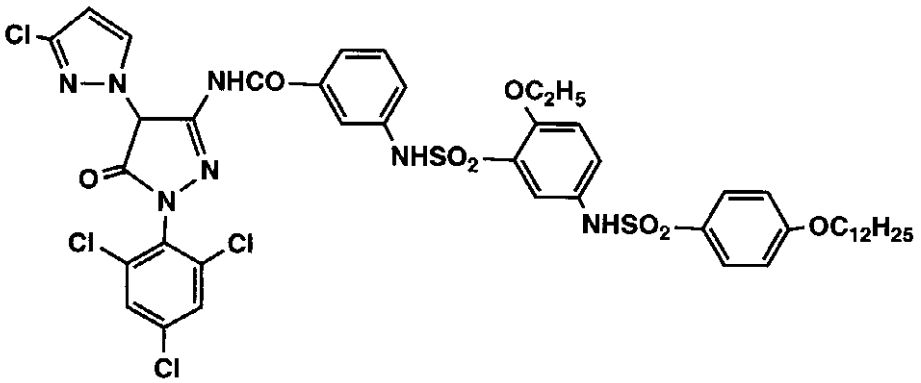
(m−13)



(m−14)

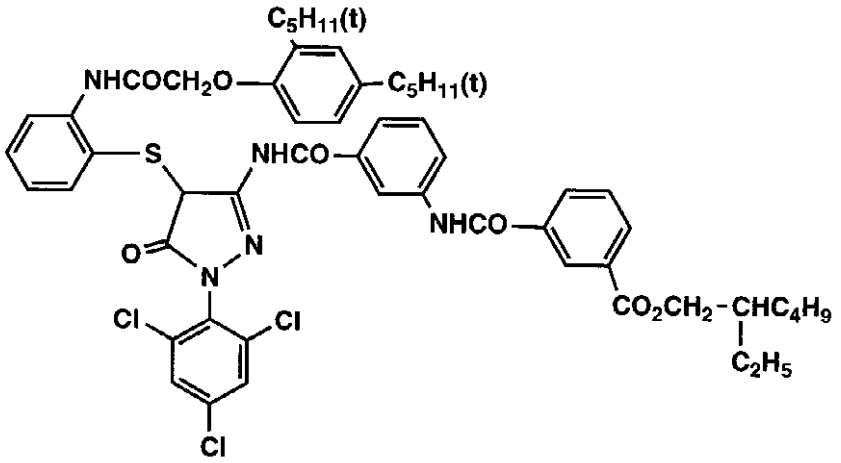


(m−15)

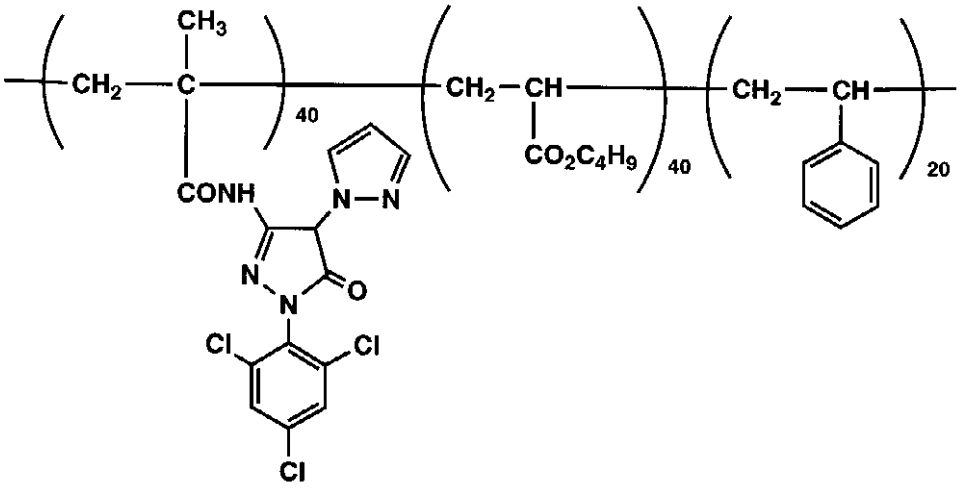


【０１１６】
【化３７】

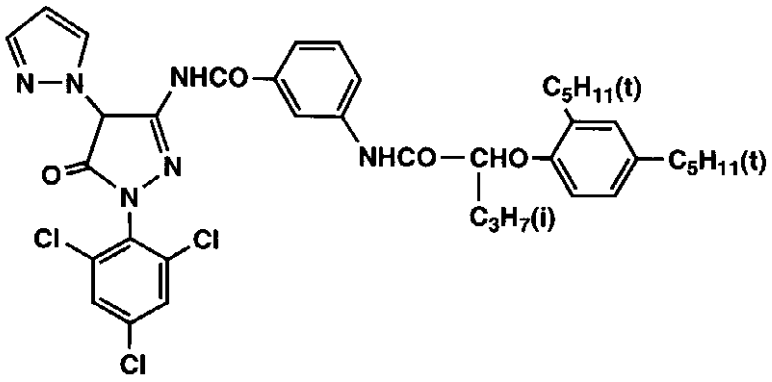
(m–16)



(m–17)

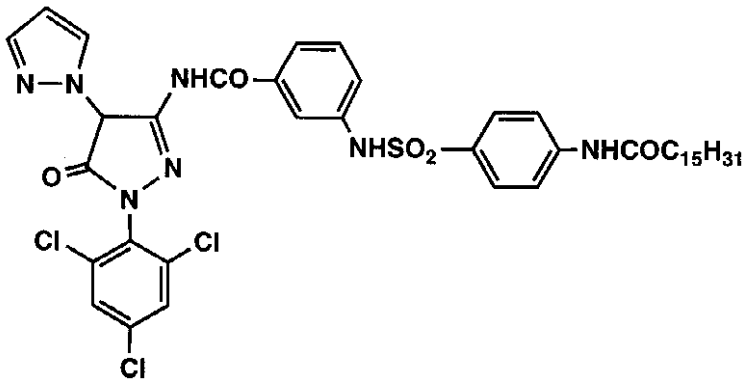


(m–18)

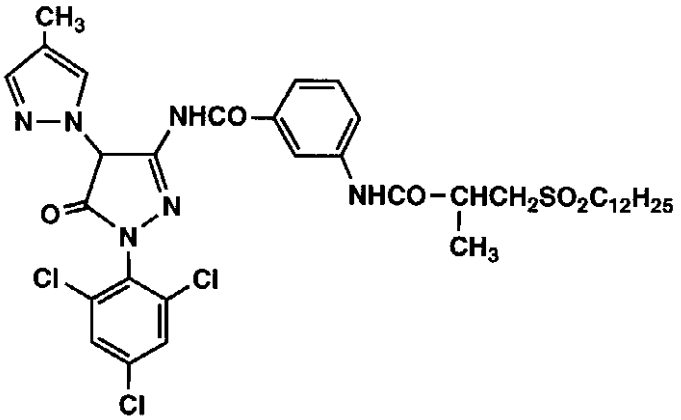


【０１１７】
【化３８】

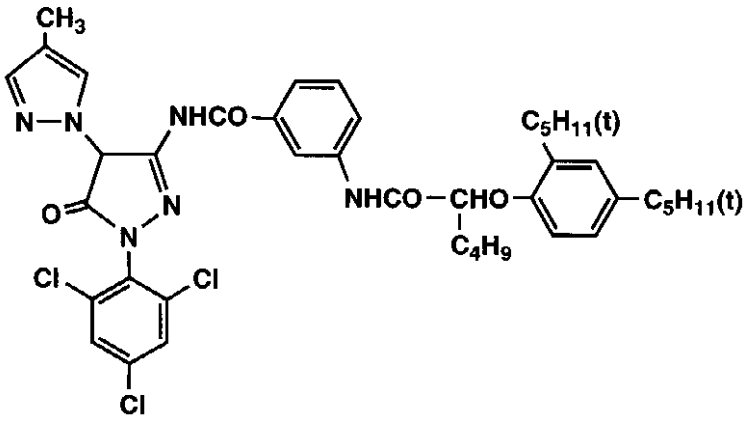
(m–19)



(m–20)

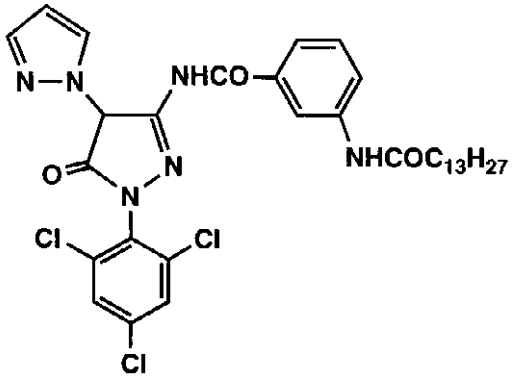


(m–21)

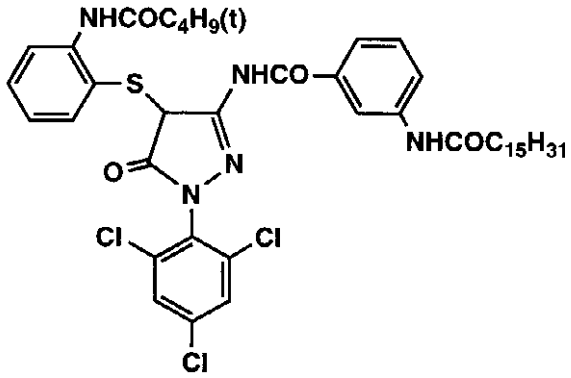


【０１１８】
【化３９】

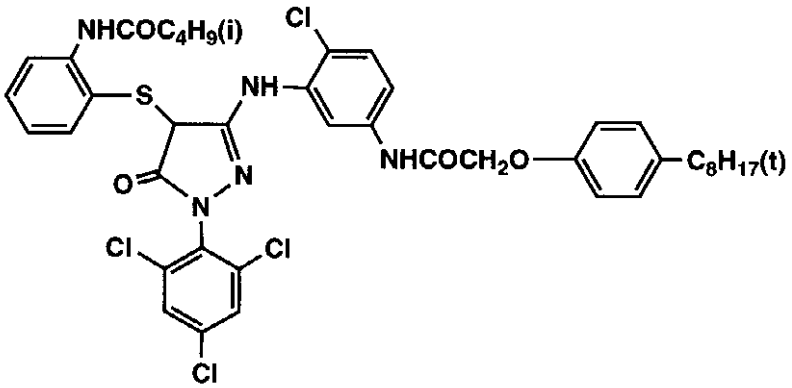
(m–22)



(m–23)

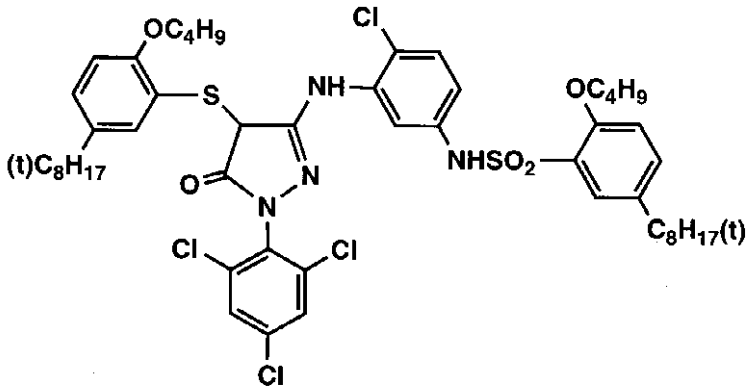


(m–24)

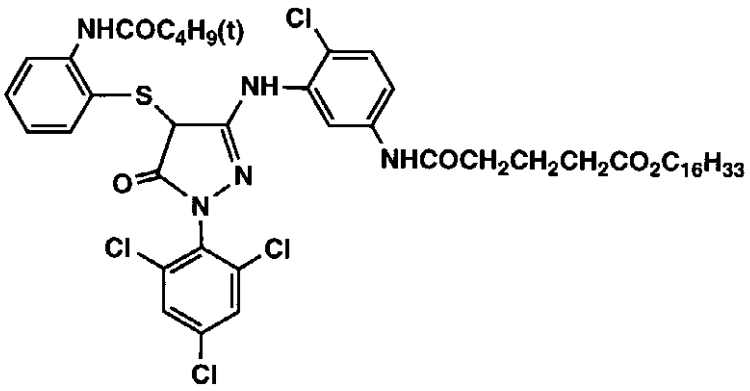


【０１１９】
【化４０】

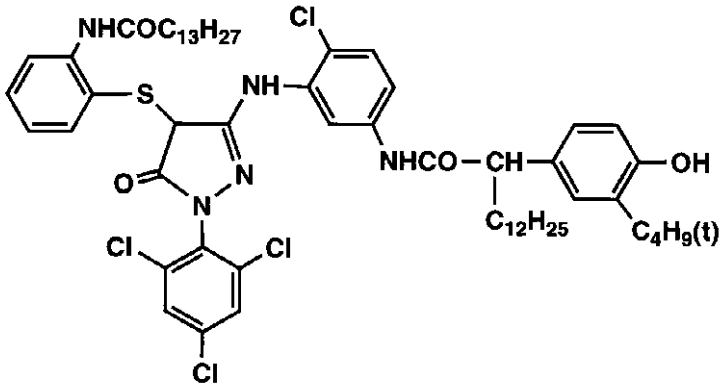
(m–25)



(m–26)

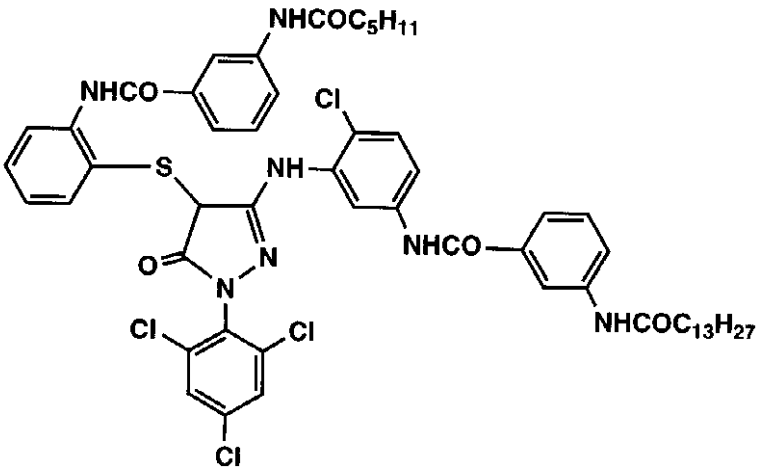


(m–27)

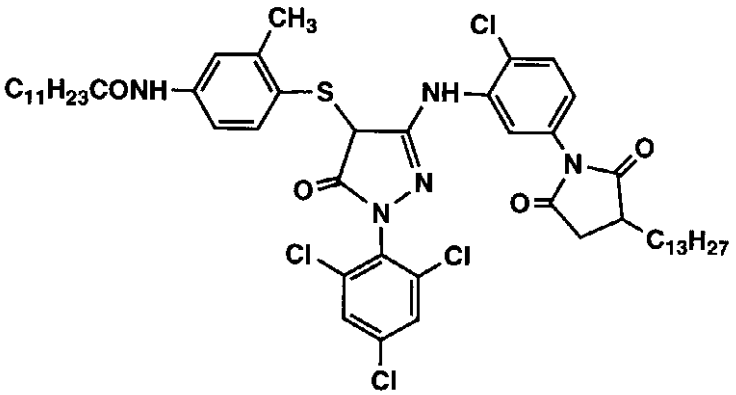


【０１２０】
【化４１】

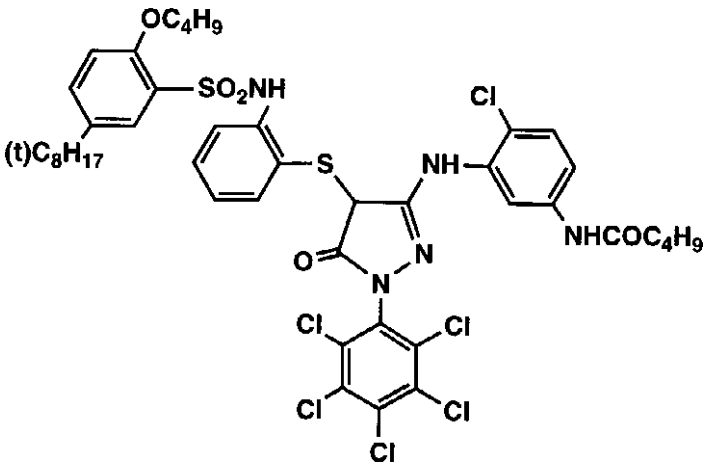
(m–28)



(m–29)

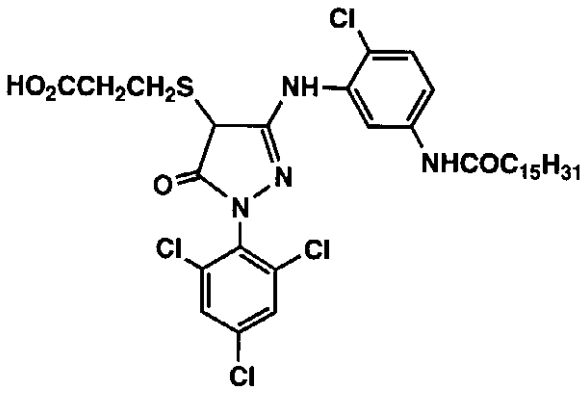


(m–30)

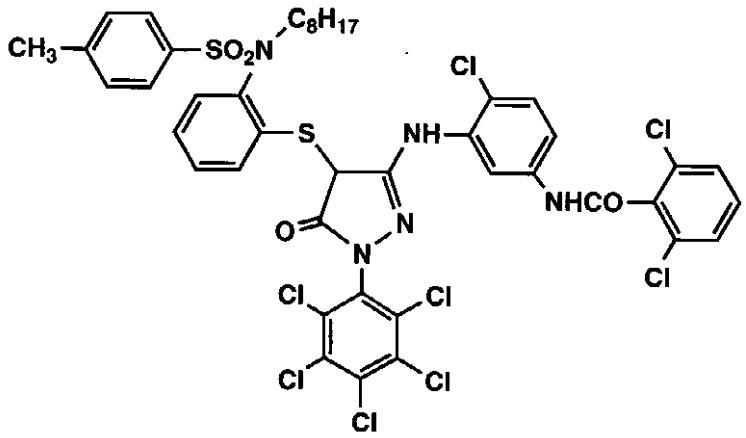


【０１２１】
【化４２】

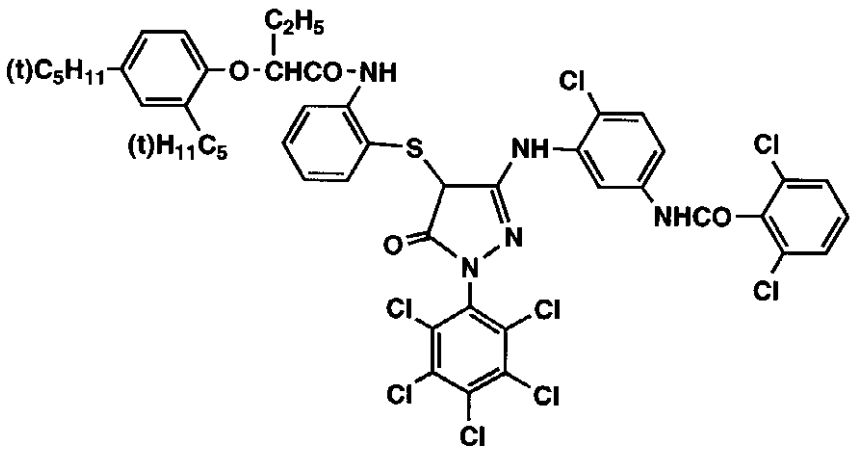
(m-31)



(m-32)

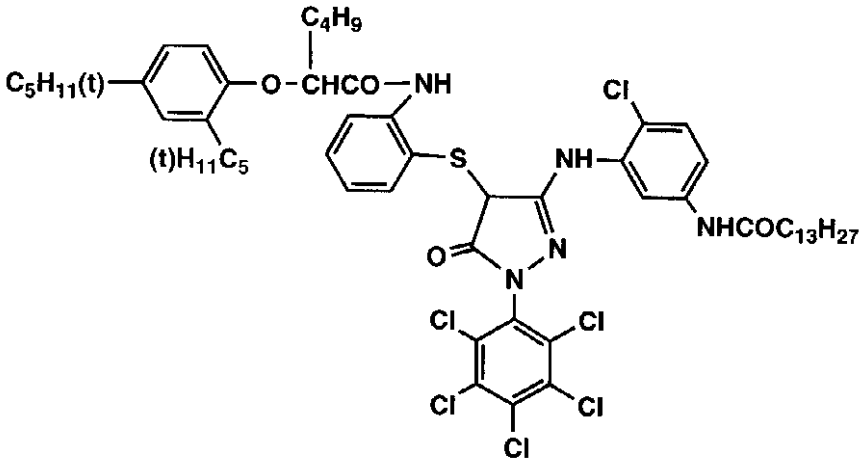


(m-33)

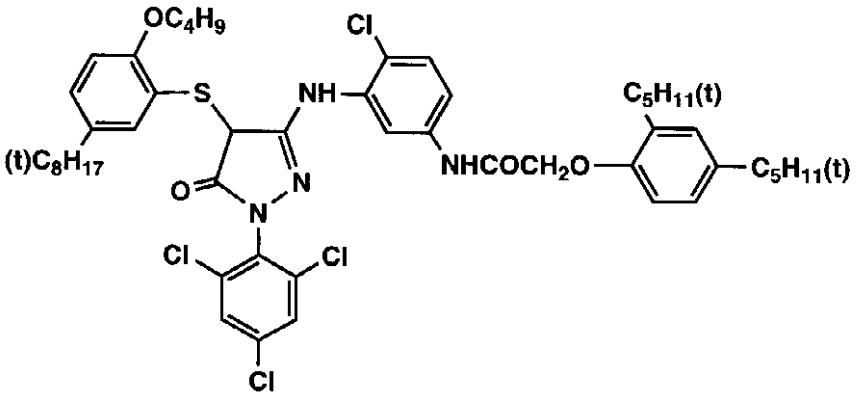


【０１２２】
【化４３】

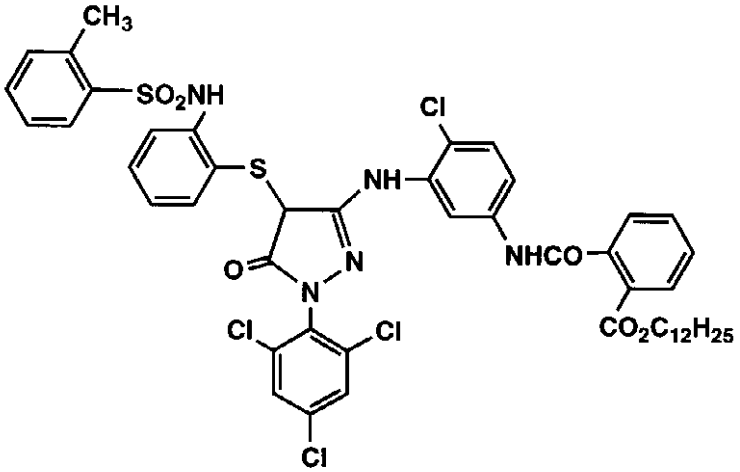
(m–34)



(m–35)

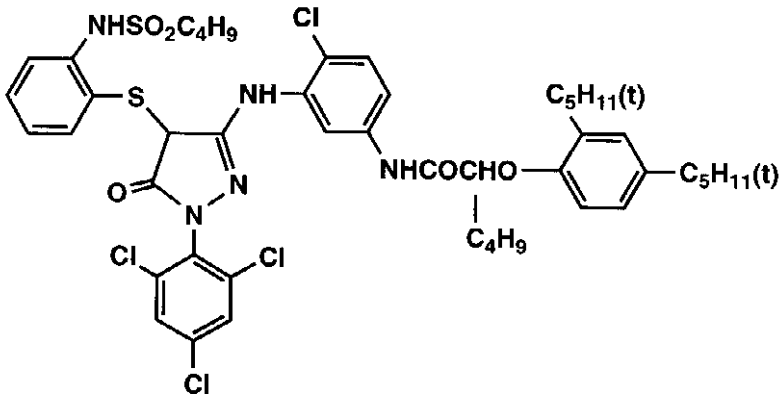


(m–36)

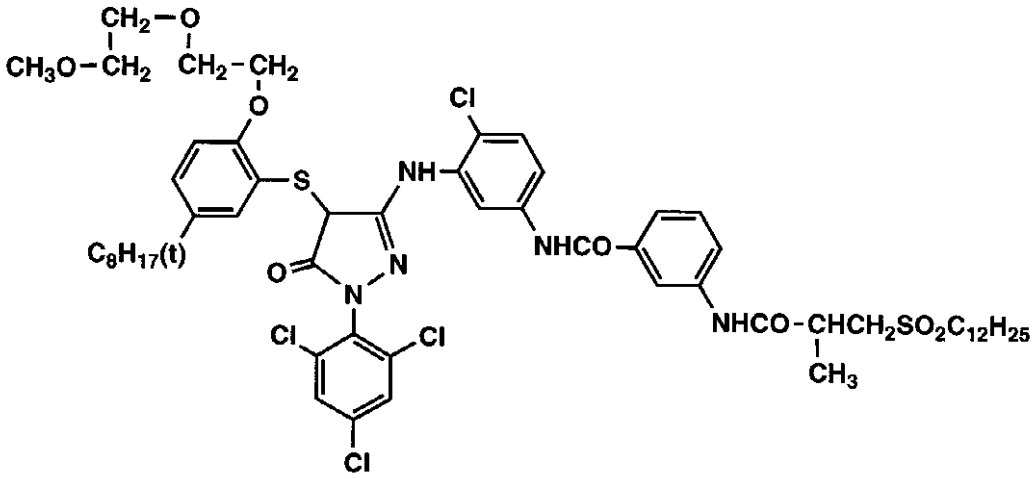


【０１２３】
【化４４】

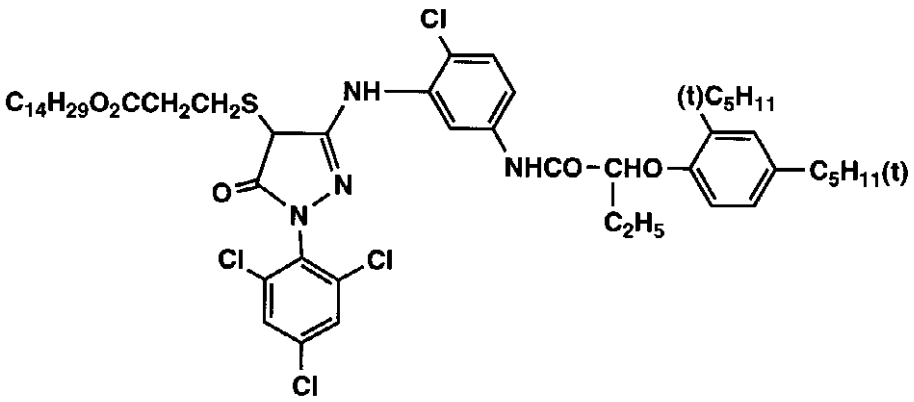
(m–37)



(m–38)

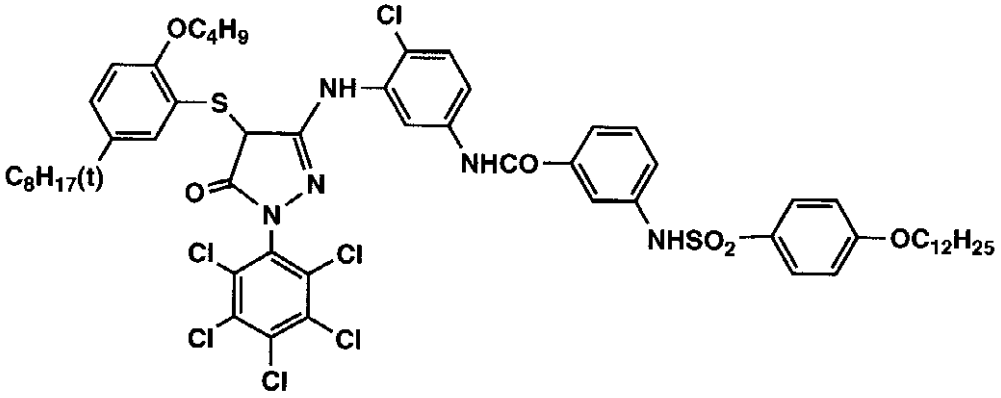


(m–39)

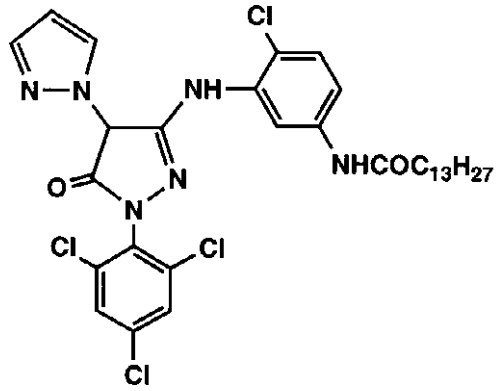


【０１２４】
【化４５】

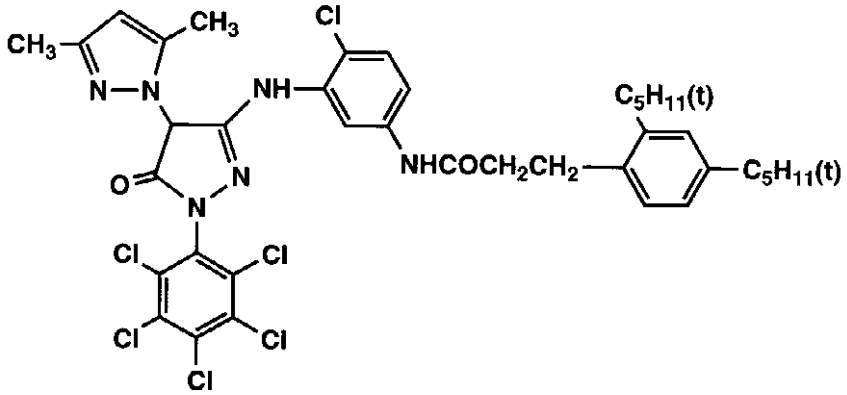
(m–40)



(m–41)



(m–42)



【０１２５】
本発明のハロゲン化銀乳剤は公知のものが使用できるが、好ましく用いられるハロゲン化銀乳剤としては、例えば内部高沃度型単分散粒子が挙げられる。結晶の晶癖は立方体、１４面体、８面体及びその中間の（１１１）面と（１００）面が任意に混在していてもよい。

【０１２６】
ハロゲン化銀の結晶構造は、内部と外部が異なったハロゲン化銀組成からなっていてもよい。好ましい態様としての乳剤は、高ヨウ素のコア部分に低ヨウ素のシェル層からなる二

層構造を有したコア／シェル型単分散乳剤である。高ヨウ素部のヨウ化銀含量は０．１～３０モル％で特に好ましくは０．５～１０モル％である。

【０１２７】

本発明に好ましく用いられるもう１つのハロゲン化銀乳剤は、平均アスペクト比が１より大きい平板状ハロゲン化銀粒子である。かかる平板状ハロゲン化銀粒子の利点は、分光増感効率の向上、画像の粒状性及び鮮鋭性の改良などが得られる。

【０１２８】

一般に平板状ハロゲン化銀粒子とは、二つの対向する並行な主平面を有する粒子をいい、粒子厚さに対する粒径の比（以下アスペクト比と称す）の平均値が１．３より大きいものをいう。ここで粒径とは、平均投影面積径（以下粒径と記す）のことで、前記平板状ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径（前記ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径）で示され、厚さとは平板状ハロゲン化銀粒子を形成する２つの平行な主平面間の平均距離を示す。

【０１２９】

本発明において、ハロゲン化銀乳剤は物理熟成、化学熟成及び分光増感を行なったものを使用することが好ましい。

【０１３０】

本発明において、化学増感剤として、硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤等を用いることができる。

【０１３１】

本発明の化学増感に於いては、金増感を併用することにより、更に高感度化にできる。有用な金増感剤としては、塩化金酸、チオ硫酸金、チオシアン酸などが挙げられる。

【０１３２】

増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素、ヘミオキソノール色素、オキソノール、メロスチリル及びストレプトシアニンを含むポリメチン染料を挙げることができる。

【０１３３】

本発明に使用できる公知の写真用添加剤は下記リサーチ・ディスクロージャに記載されている。以下に記載箇所を示す。

【０１３４】

〔項目〕

	RD308119	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	
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
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	1005XI	26～27	650
マット剤	1007XVI		
現像剤（感光材料中に含有）	1011 XX－B項		

本発明には種々のカプラーを使用することができ、その具体例は下記リサーチ・ディスクロージャに記載されている。以下に関連ある記載箇所を示す。

【0135】

〔項目〕

	RD308119	RD17643
イエローカプラー	1001 VII－D	VII C～G項
マゼンタカプラー	1001 VII－D	VII C～G項
シアンカプラー	1001 VII－D	VII C～G項
カラードカプラー	1002 VII－G	VII G項
DIRカプラー	1001 VII－F	VII F項
BARカプラー	1002 VII－F	
その他の有用残基		
放出カプラー	1001 VII－F項	
アルカリ可溶カプラー	1001 VII－E項	

本発明に使用する添加剤は、RD308119XIV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。

【0136】

本発明においては、前述RD17643 28頁、RD18716 647～8頁及びRD308119のXIXに記載されている支持体を使用することができる。

【0137】

本発明の感光材料には、前述RD308119VII－K項に記載されているフィルター層

や中間層等の補助層を設けることができる。
【０１３８】
本発明の感光材料は、前述ＲＤ３０８１１９ＶII－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。
【０１３９】
本発明は、一般用若しくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用若しくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーポジフィルムに代表される種々のカラー感光材料に適用することができる。
【０１４０】
本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる支持体としては、三酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリエチレンのようなポリオレフィン、ポリスチレン、バライタ紙、ポリエチレン等をラミネートした紙、ガラス、金属等も用いることができる。これらの支持体の表面は塗布層の接着をよくするために下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射など必要に応じて下地加工が施される。
【０１４１】
本発明の感光材料には例えば、写真感光材料の種類、製造番号、メーカー名、乳剤Ｎｏ等の写真感光材料に関する各種の情報、例えば、撮影日、時、絞り、露出時間、照明の条件、使用フィルター、天候、撮影枠の大きさ、撮影機の機種、アナモルフィックレンズの使用等のカメラ撮影時の各種の情報、例えば、プリント枚数、フィルターの選択、顧客の色の好み、トリミング枠の大きさ等のプリント時に必要な各種の情報、例えば、プリント枚数、フィルターの選択、顧客の色の好み、トリミング枠の大きさ等のプリント時に得られた各種の情報、その他顧客情報等を入力するために、磁気記録層を設けてもよい。
【０１４２】
本発明においては、磁気記録層は支持体に対して写真構成層とは反対側に塗設されることが好ましく、支持体側から順に、下引き層、帯電防止層（導電層）、磁気記録層、滑り層が構成されることが好ましい。
【０１４３】
本発明の感光材料は公知の方法により現像処理することができる。ＲＤ１７６４３に記載されているような種々の方法及び種々の処理液のいずれをも用いることができる。
【０１４４】
【実施例】
本発明を実施例を具体的に説明するが、これらに限定されない。
【０１４５】
実施例１
下引層を施した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多層カラー写真感光材料試料１０１を作製した。
【０１４６】
添加量は特に記載のない限り１m^2当たりのグラム数を示す。又、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀に換算して示し、増感色素は銀２モル当たりのモル数で示した。
【０１４７】

第１層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	０．１６
紫外線吸収剤　（ＵＶ－１）	０．２０
高沸点有機溶媒（Ｏｉｌ－１）	０．１２
ゼラチン	１．５３

第２層：中間層

色汚染防止剤（ＳＣ－１）	０．０６
高沸点有機溶媒（Ｏｉｌ－２）	０．０８
ゼラチン	０．８０

第３層：低感度赤感性層

沃臭化銀乳剤（平均粒径０．３８μｍ，沃化銀含有率　８．０モル％）	０．４３
沃臭化銀乳剤（平均粒径０．２７μｍ，沃化銀含有率　２．０モル％）	０．１５
増感色素（ＳＤ－１）	2.8×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－２）	1.9×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－３）	1.9×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－４）	1.0×10^{-4}
シアンカプラー（Ｃ－１）	０．５６
カラードシアンカプラー（ＣＣ－１）	０．０２１
ＤＩＲ化合物（Ｄ－１）	０．０２５
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－１）	０．４９
ゼラチン	１．１４

第４層：中感度赤感性層

沃臭化銀乳剤（平均粒径０．５２μｍ，沃化銀含有率８．０モル％）	０．８９
沃臭化銀乳剤（平均粒径０．３８μｍ，沃化銀含有率８．０モル％）	０．２２
増感色素（ＳＤ－１）	2.3×10^{-4}

増感色素（ＳＤ－２）	1.2×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－３）	1.6×10^{-4}
シアンカプラー（Ｃ－１）	０．４５
カラードシアンカプラー（ＣＣ－１）	０．０３８
ＤＩＲ化合物（Ｄ－１）	０．０１７
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－１）	０．３９
ゼラチン	１．０１

第５層：高感度赤感性層

沃臭化銀乳剤（平均粒径１．００μｍ，沃化銀含有率８．０モル％）

1．２７
増感色素（ＳＤ－１） 1．３×１０$^{-4}$
増感色素（ＳＤ－２） 1．３×１０$^{-4}$
増感色素（ＳＤ－３） 1．６×１０$^{-4}$
シアンカプラー（Ｃ－２） ０．２０
カラードシアンカプラー（ＣＣ－１） ０．０３４
ＤＩＲ化合物（Ｄ－３） ０．００１
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－１） ０．５７
ゼラチン １．１０

第６層：中間層
色汚染防止剤（ＳＣ－１） ０．０７５
高沸点有機溶媒（Ｏｉｌ－２） ０．０９５
ゼラチン １．００

第７層：中間層
ゼラチン ０．４５

第８層：低感度緑感性層
沃臭化銀乳剤（平均粒径０．３８μｍ，沃化銀含有率８．０モル％）
０．６４
沃臭化銀乳剤（平均粒径０．２７μｍ，沃化銀含有率２．０モル％）
０．２１
増感色素（ＳＤ－４） 7．４×１０$^{-4}$
増感色素（ＳＤ－５） 6．６×１０$^{-4}$
マゼンタカプラー（Ｃ－３） ０．２０
マゼンタカプラー（Ｃ－４） ０．４８
カラードマゼンタカプラー（ＣＭ－１） ０．１２
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－２） ０．８１
ゼラチン １．８９

第９層：中感度緑感性層
沃臭化銀乳剤（平均粒径０．５９μｍ，沃化銀含有率８．０モル％）

	0．76
増感色素（ＳＤ－6）	1．5×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－7）	1．6×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－8）	1．5×10^{-4}
マゼンタカプラー（Ｃ－3）	0．043
マゼンタカプラー（Ｃ－4）	0．10
カラードマゼンタカプラー（ＣＭ－2）	0．039
ＤＩＲ化合物（Ｄ－2）	0．021
ＤＩＲ化合物（Ｄ－3）	0．002
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－2）	0．37
ゼラチン	0．76

第１０層：高感度緑感性層

沃臭化銀乳剤（平均粒径１．００μm，沃化銀含有率８．０モル％）	
	1．46
増感色素（ＳＤ－6）	0．93×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－7）	0．97×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－8）	0．93×10^{-4}
マゼンタカプラー（Ｃ－3）	0．085
マゼンタカプラー（Ｃ－4）	0．128
カラードマゼンタカプラー（ＣＭ－1）	0．014
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－1）	0．15
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－2）	0．42
ゼラチン	1．08

第１１層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀	0．07
色汚染防止剤（ＳＣ－1）	0．18
ホルマリンスカベンジャー（ＨＳ－1）	0．14
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－2）	0．21
ゼラチン	0．73

第１２層：中間層

ホルマリンスカベンジャー（ＨＳ－１）	０．１８
ゼラチン	０．６０

第１３層：低感度青感性層

沃臭化銀乳剤（平均粒径０．５９μｍ，沃化銀含有率８．０モル％）	０．０７３
沃臭化銀乳剤（平均粒径０．３８μｍ，沃化銀含有率３．０モル％）	０．１６
沃臭化銀乳剤（平均粒径０．２７μｍ，沃化銀含有率２．０モル％）	０．２０
増感色素（ＳＤ－９）	2.1×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－１０）	2.8×10^{-4}
イエローカプラー（Ｃ－５）	０．８９
ＤＩＲ化合物（Ｄ－４）	０．００８
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－２）	０．３７
ゼラチン	１．５１

第１４層：高感度青感性層

沃臭化銀乳剤（平均粒径１．００μｍ，沃化銀含有率８．０モル％）	０．９５
増感色素（ＳＤ－９）	7.3×10^{-4}
増感色素（ＳＤ－１０）	2.8×10^{-4}
イエローカプラー（Ｃ－５）	０．１６
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－２）	０．０９３
ゼラチン	０．８０

第１５層：第１保護層

沃臭化銀乳剤（平均粒径０．０５μｍ，沃化銀含有率３．０モル％）	０．３０
紫外線吸収剤（ＵＶ－１）	０．０９４
紫外線吸収剤（ＵＶ－２）	０．１０

ホルマリンスカベンジャー（ＨＳ－１）	０．３８
高沸点溶媒（Ｏｉｌ－１）	０．１０
ゼラチン	１．４４

第１６層：第２保護層

アルカリ可溶性マット剤（平均粒径２μｍ）	０．１５
ポリメチルメタクリレート（平均粒径３μｍ）	０．０４
滑り剤（ＷＡＸ－１）	０．０２
ゼラチン	０．５５

尚、前記の組成物の他に、塗布助剤ＳＵ－１、分散助剤ＳＵ－２、粘度調整剤、安定剤ＳＴ－１、染料ＡＩ－１，ＡＩ－２、カブリ防止剤ＡＦ－１、重量平均分子量：１０，０００及び重量平均分子量：１００，０００の２種のポリビニルピロリドン（ＡＦ－２）、及び防腐剤ＤＩ－１及び硬膜剤Ｈ－１，Ｈ－２を添加した。

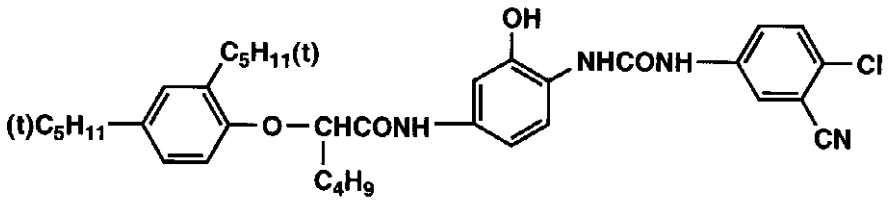
【０１４８】

前記試料に用いた化合物の構造を以下に示す。

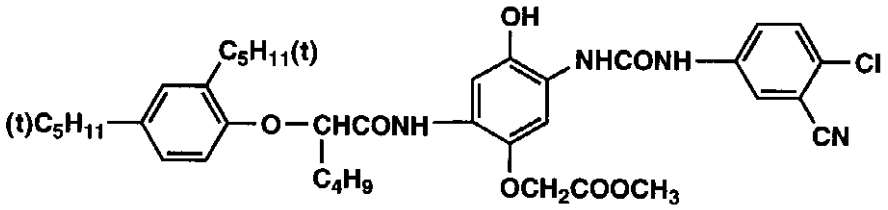
【０１４９】

【化４６】

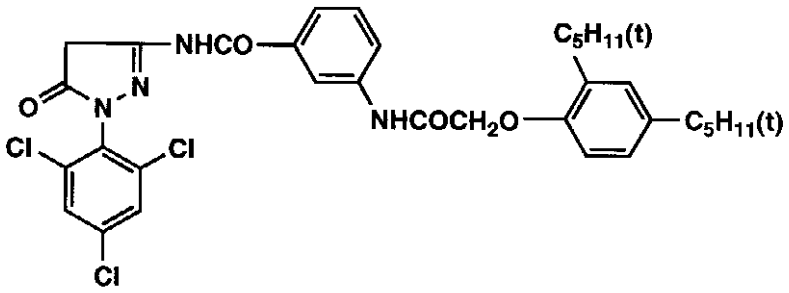
C-1



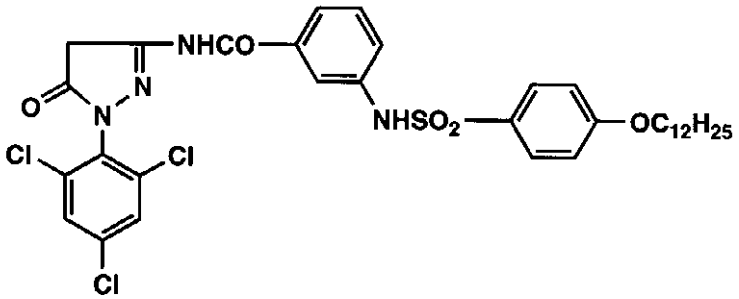
C-2



C-3

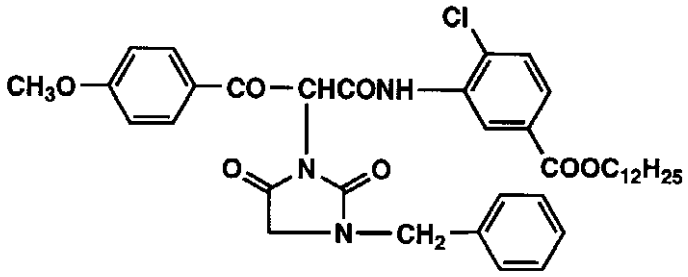


C-4

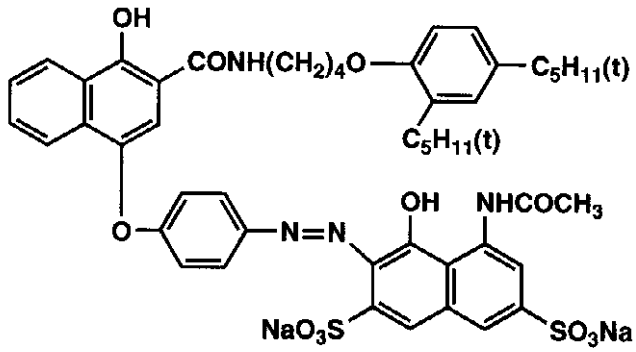


【０１５０】
【化４７】

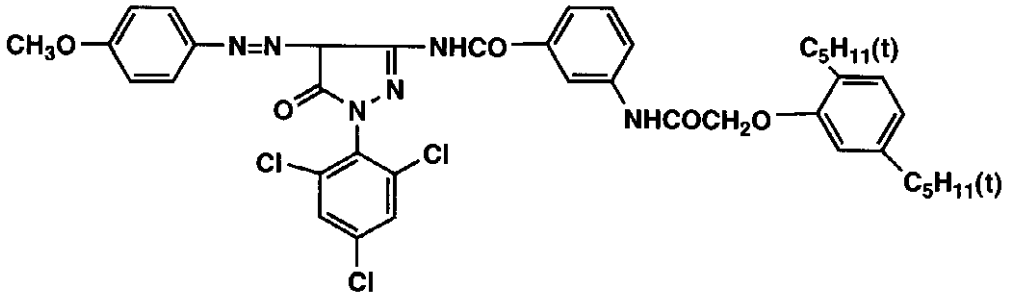
C-5



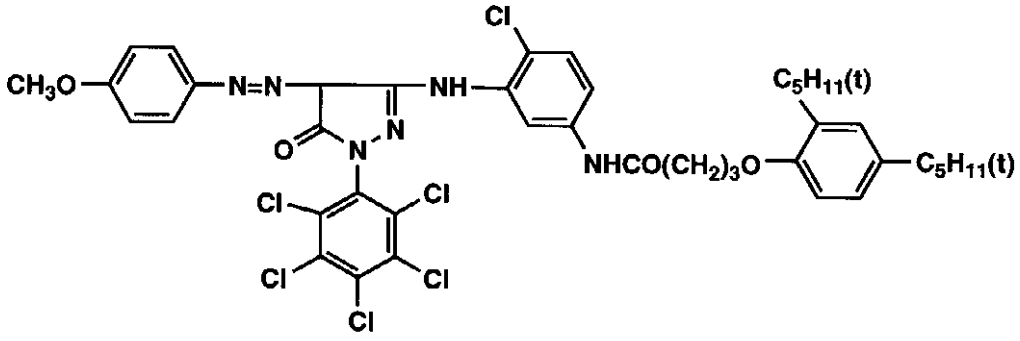
CC-1



CM-1

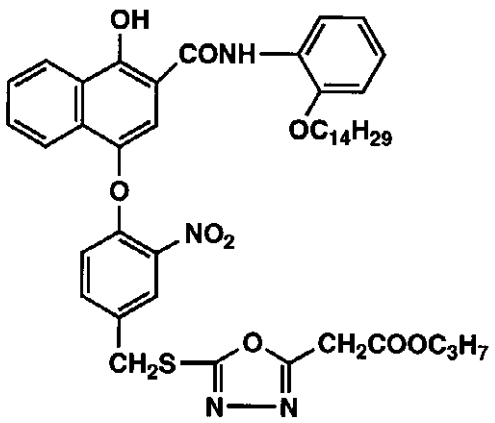


CM-2

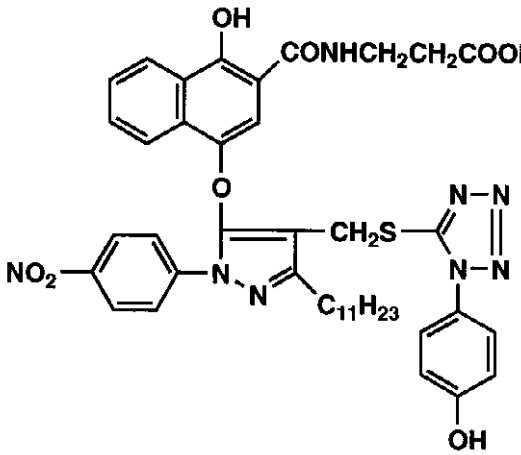


【０１５１】
【化４８】

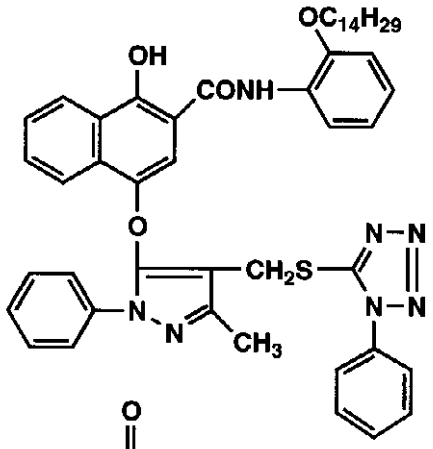
D-1



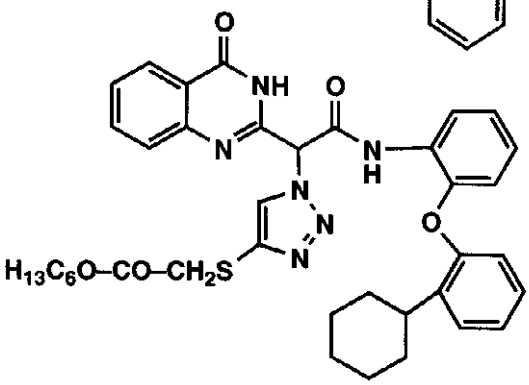
D-2



D-3

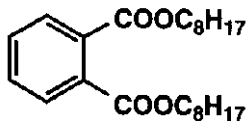


D-4

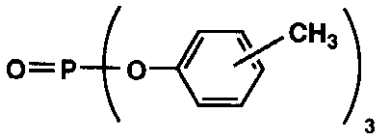


【０１５２】
【化４９】

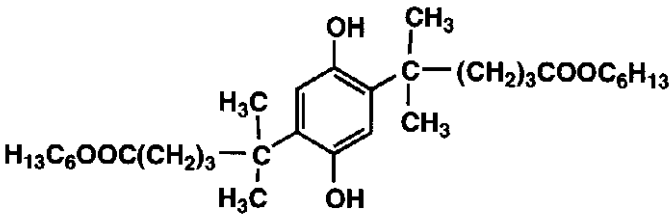
Oil-1



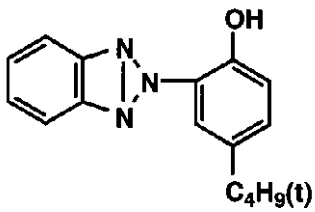
Oil-2



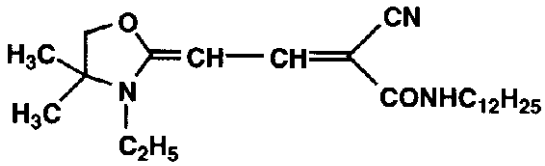
SC-1



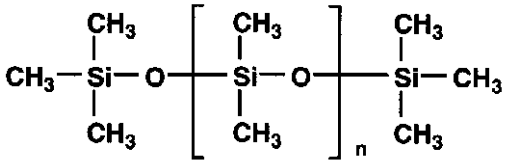
UV-1



UV-2



WAX-1

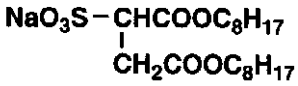


重量平均分子量 MW:3,000

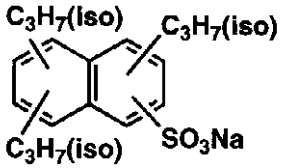
【０１５３】

【化５０】

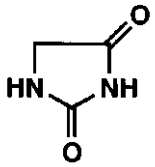
SU-1



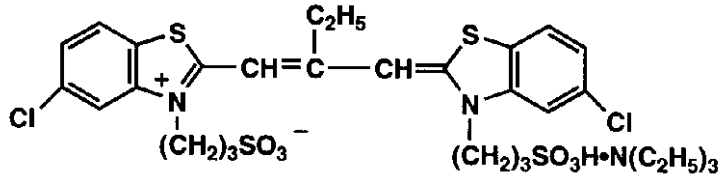
SU-2



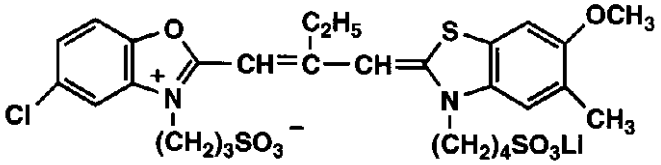
HS-1



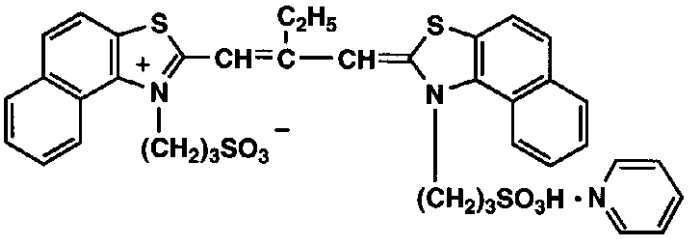
SD-1



SD-2

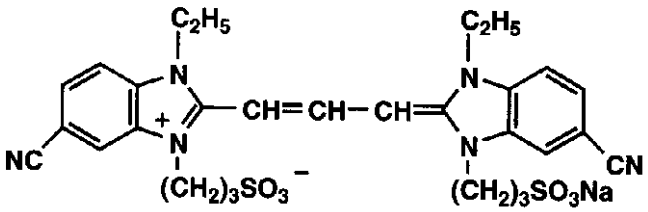


SD-3

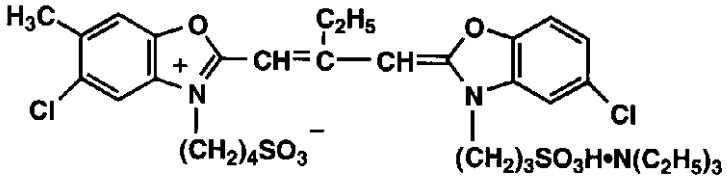


【０１５４】
【化５１】

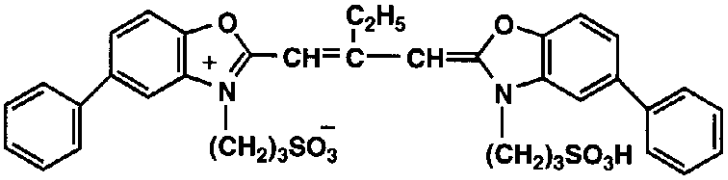
SD-4



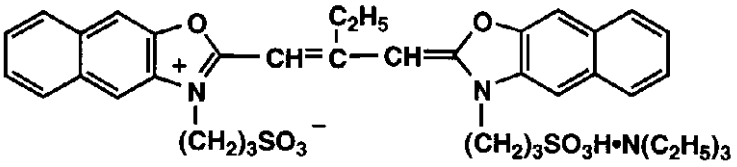
SD-5



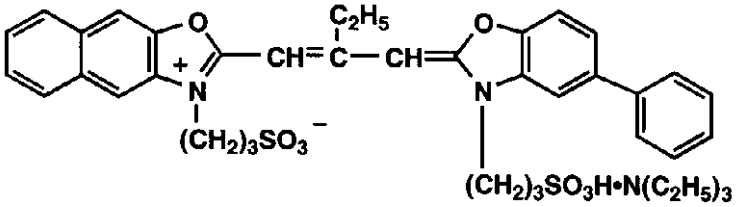
SD-6



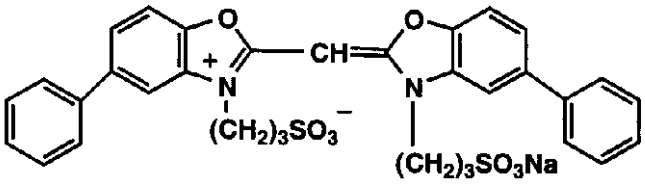
SD-7



SD-8

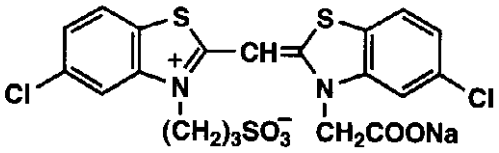


SD-9

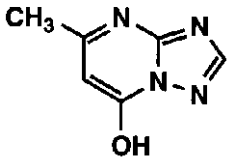


【０１５５】
【化５２】

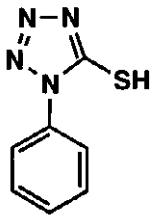
SD-10



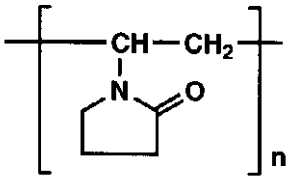
ST-1



AF-1

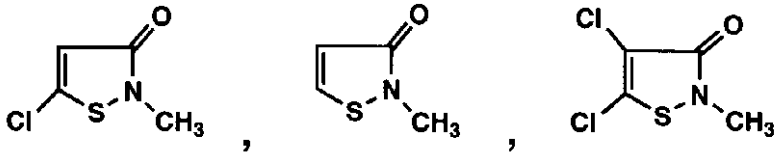


AF-2



n:重合度

DI-1(下記3成分の混合物)



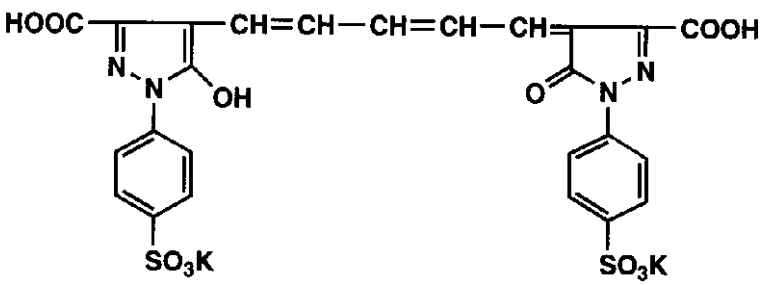
(成分A) (成分B) (成分C)

(成分A):(成分B):(成分C)=50:46:4(モル比)

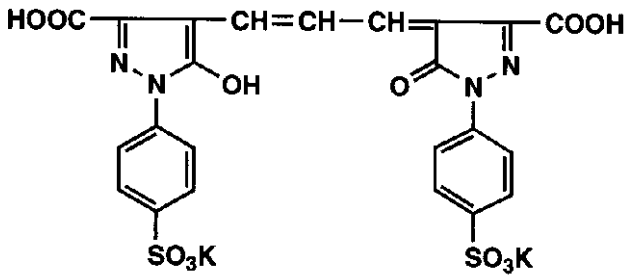
【０１５６】

【化５３】

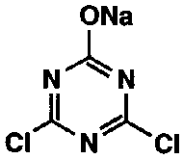
AI-1



AI-2



硬膜剤H-1

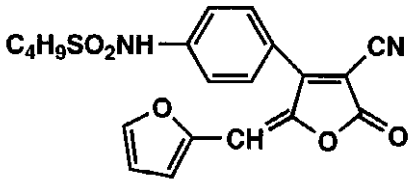


硬膜剤H-2

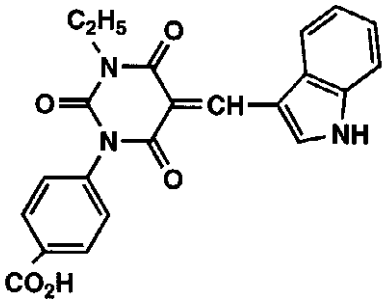
$[(CH_2=CHSO_2CH_2)_3CCH_2SO_2CH_2CH_2]_2NCH_2CH_2SO_3K$

【０１５７】
【化５４】

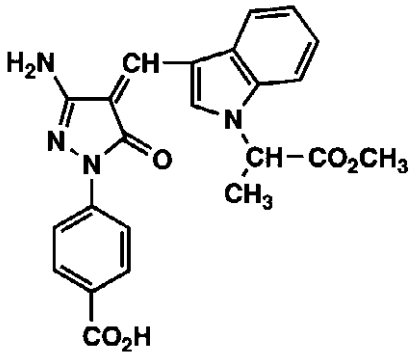
比較染料1（特開平5－197100号記載の化合物）



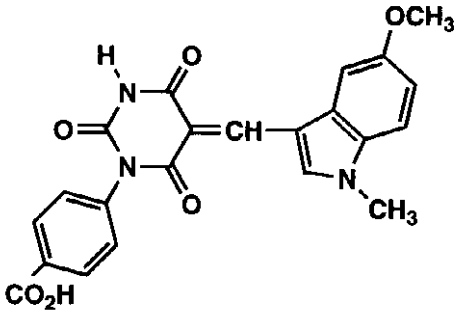
比較染料2（特開平3－167546号記載の化合物）



比較染料3（特開平8－50345号記載の化合物）



比較染料4（特開平9－106041号記載の化合物）



【０１５８】

前記試料１０１において第１１層（イエローフィルター層）に添加する黄色コロイド銀に変えて、下記の表１～表４に示す各々の染料の固体微粒子分散物を染料の添加量が１m^2当たり２００ｍｇになるように添加し、且つ第８層、第９層及び第１０層のマゼンタカプラーを表１～４に示すように添加した以外は試料１０１と同様にして試料１０２～１３７を作製した。また、固体微粒子分散物の調製は以下のようにして行った。

【０１５９】

（固体微粒子分散物の調製法）
染料の固体微粒子分散物は、世界特許８８／０４７９４号に記載された方法に準じて作製した。
【０１６０】
即ち、６０ｍｌのスクリューキャップ容器に、水２１．７ｍｌ及び界面活性剤Ｔｒｉｔｏｎ　Ｘ－２００（Ｒｏｈｍ　＆　Ｈａａｓ社製）の６．７％溶液２．６５ｇとを入れ、この容器に乳鉢にて粉末化した染料１．０ｇを入れ、酸化ジルコニウムビーズ（２ｍｍ径）４０ｍｌを添加した。キャップを閉めてボールミルに置き、室温で４日間分散した後、１２．５％ゼラチン水溶液８．０ｇを加えてよく混合し、酸化ジルコニウムビーズを濾過して除き、染料の固体微粒子分散物を得た。
【０１６１】
このようにして作製した試料１０１～１３７の各々を白色光を用いてウエッジ露光した後、下記現像処理を行った。
【０１６２】

処理工程Ａ（３８℃）	処理時間
発色現像	３分１５秒
漂　　白	６分３０秒
水　　洗	３分１５秒
定　　着	６分３０秒
水　　洗	３分１５秒
安 定 化	１分３０秒
乾　　燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。
【０１６３】
〔発色現像液〕

４－アミノ－３－メチル－Ｎ－エチル－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）アニリン・硫酸塩	４．７５ｇ
無水亜硫酸ナトリウム	４．２５ｇ
ヒドロキシルアミン・１／２硫酸塩	２．０ｇ
無水炭酸カリウム	３７．５ｇ
臭化ナトリウム	１．３ｇ
ニトリロ三酢酸・３ナトリウム塩（１水塩）	２．５ｇ
水酸化カリウム	１．０ｇ

水を加えて１ｌとする。
【０１６４】
〔漂白液〕

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム塩	１００．０ｇ
エチレンジアミン四酢酸２アンモニウム塩	１０．０ｇ
臭化アンモニウム	１５０．０ｇ
氷酢酸	１０．０ｍｌ

水を加えて１ｌとし、アンモニア水を用いてｐＨ＝６．０に調整する。
【０１６５】
〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	１７５．０ｇ
無水亜硫酸ナトリウム	８．５ｇ
メタ亜流酸ナトリウム	２．３ｇ

水を加えて１ｌとし、酢酸を用いてｐＨ＝６．０に調整する。
【０１６６】
〔安定液〕

ホルマリン（３７％水溶液）	１．５ｍｌ

コニダックス（コニカ株式会社製）　７．５ｍｌ
水を加えて１ｌとする。
【０１６７】
又、前記処理工程の発色現像液から４－アミノ－３－メチル－Ｎ－エチル－Ｎ－（β－ヒドロキシエチル）－アニリン・硫酸塩を除いた処理液を調製し、これを用いて発色現像を行い、次いで処理工程Ａと同様に漂白、定着、安定化の処理を施した（処理工程Ｂとする）。染料の残色汚染及びカブリへの影響の評価を以下の様にして行った。
【０１６８】
（残色汚染）
処理後の残色汚染の有無は次に示した方法で評価を行った。処理工程Ａにおける各試料の未露光部の可視スペクトルを測定し、吸収極大における吸光度（E_2）及び下記（E_1）の差から次の式によって脱色率を求めた。
【０１６９】
脱色率（％）＝｜（E_1－E_2）／（E_1）｜×１００
（E_1）はハロゲン化銀を除いた他は、同様にして作製した試料の吸収極大における吸光度を表す。
【０１７０】
（カブリへの影響）
ΔD_{B2}＝各試料１０１～１３７の処理工程Ａにおける黄色最小濃度と処理工程Ｂにおける黄色最小濃度との差
又、感光材料の経時保存性を評価するために５５℃で８０％相対湿度で３日間強制保存した後に前記の処理工程Ａを施し、青感性乳剤層の感度の低下をΔS_Bで示し比較した。
【０１７１】
【数１】

$$\Delta S_B = \frac{\text{55℃80\%R.H.3日間保存後の青感性乳剤層の感度}}{\text{強制保存前の青感性乳剤層の感度}} \times 100(\%)$$

【０１７２】
但し、青感性乳剤層の感度とは（最小濃度＋０．３）の濃度の露光量の逆数で表す。作製した各試料１０１～１３７に各々を緑色光を用いて、ウェッジ露光したのち、前記処理工程Ａを行い、緑感光性乳剤層の感度S_Gを求めた。結果をまとめて表１及び表２に示した。
【０１７３】
【表１】

試料	第11層	マゼンタカプラー*			脱色率	ΔD_{B2}	ΔS_B	S_G
		第8層	第9層	第10層				
101	黄色コロイド銀	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	93	0.17	94	100
102	比較染料1	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	99	0.09	80	103
103	比較染料2	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	94	0.10	90	91
104	比較染料3	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	96	0.11	93	88
105	比較染料4	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	98	0.14	92	94
106	本発明の化合物1	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	100	0.06	98	115
107	本発明の化合物2	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	99	0.05	97	119
108	本発明の化合物4	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	99	0.05	99	116
109	本発明の化合物5	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	99	0.06	96	118
110	本発明の化合物8	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	100	0.05	97	120

*（ ）内の数値は同一層内のカプラーのモル比を表す。

【０１７４】

【表２】

試料	第11層	マゼンタカプラー*			脱色率	ΔD_{B2}	ΔS_B	S_G
		第8層	第9層	第10層				
111	本発明の化合物10	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	100	0.06	99	120
112	本発明の化合物11	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	99	0.06	98	119
113	本発明の化合物14	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	98	0.05	96	118
114	本発明の化合物21	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	99	0.06	97	120
115	本発明の化合物23	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	98	0.05	99	116
116	本発明の化合物27	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	99	0.06	98	117
117	本発明の化合物28	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	100	0.06	97	116
118	本発明の化合物30	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.3) C−4 (0.7)	C−5 (0.6) C−4 (0.4)	99	0.06	98	118

*（ ）内の数値は同一層内のカプラーのモル比を表す。

【０１７５】

【表３】

試料	第11層	マゼンタカプラー*			脱色率	ΔD_{B2}	ΔS_B	S_G	備考
		第8層	第9層	第10層					
119	黄色コロイド銀	m-30	m-30	m-30	94	0.20	91	103	比較例
120	比較染料1	m-30	m-30	m-30	98	0.13	81	109	比較例
121	比較染料2	m-30	m-30	m-30	94	0.15	91	100	比較例
122	比較染料3	m-30	m-30	m-30	95	0.15	93	96	比較例
123	比較染料4	m-30	m-30	m-30	97	0.16	92	97	比較例
124	本発明の化合物1	m-30	m-30	m-30	100	0.04	97	125	本発明
125	本発明の化合物8	m-30	m-30	m-30	100	0.03	98	124	本発明
126	本発明の化合物14	m-30	m-30	m-30	99	0.03	97	127	本発明
127	本発明の化合物23	m-30	m-30	m-30	100	0.04	99	124	本発明
128	本発明の化合物28	m-30	m-30	m-30	99	0.03	98	127	本発明
129	本発明の化合物1	M-20	M-20	M-20	98	0.04	97	126	本発明
130	本発明の化合物1	m-30	m-25	m-30 (0.5) C-5 (0.5)	98	0.04	98	124	本発明

*( ) 内の数値は同一層内のカプラーのモル比を表す。

【0176】
【表4】

試料	第11層	マゼンタカプラー*			脱色率	ΔD_{B2}	ΔS_B	S_G	備考
		第8層	第9層	第10層					
131	本発明の化合物8	M-19	M-19	m-23 (0.3) C-5 (0.7)	99	0.03	95	125	本発明
132	本発明の化合物8	m-30	m-30	M-20 (0.6) M-25 (0.5)	98	0.03	99	126	本発明
133	本発明の化合物14	C-4 (0.3) C-5 (0.7)	m-30	m-18	100	0.04	96	124	本発明
134	本発明の化合物14	m-10	M-20	m-18	99	0.03	98	123	本発明
135	本発明の化合物23	M-19 (0.3) C-5 (0.7)	m-18 (0.5) C-4 (0.5)	C-4 (0.7) C-5 (0.3)	98	0.03	97	122	本発明
136	本発明の化合物23	m-10	m-10	C-4 (0.4) m-22 (0.6)	90	0.04	97	125	本発明
137	本発明の化合物28	m-33	m-30	M-31	99	0.03	98	124	本発明

*( ) 内の数値は同一層内のカプラーのモル比を表す。

【０１７７】
表１及び表２から明らかなように黄色コロイド銀や比較染料１、２、３及び４を用いた比較例１０１～１０５と比べて、本発明の化合物を用いた試料１０６～１１８は処理液での脱色性が優れ、脱色率、青感層のカブリが改善され、更に青感性乳剤層の感度低下も少なく、緑感性乳剤層の感度が向上していることがわかる。このことから、従来、黄色コロイド銀が青色光領域より長波長側の光を吸収してしまうために生じていた緑色感度の低下が本発明の染料ではおきていないことがわかる。

【０１７８】

表３及び表４から、前記比較試料１０１～１０５のマゼンタカプラーを本発明の２当量マゼンタカプラーｍ－３０に代えた比較試料１１９～１２３は青感層のカブリが高く又、青感性乳剤層の感度低下が大きい事がわかる。

【０１７９】

それに対して、本発明の染料と本発明に用いられる２当量マゼンタカプラーを用いた試料１２４～１３７は脱色率、青感層のカブリ及び青感性乳剤層の感度低下が改善され、又、緑感性乳剤層の感度が著しく向上していることが明らかである。

【０１８０】

実施例２

トリアセチルロース支持体上に本発明の実施例１の比較試料１０１の第１１層の組成のみを塗布し、比較試料２０１を作製した。更に、比較試料２０１の黄色コロイド銀を下記表５に示す染料に変えた以外は同様にして、比較試料１～４及び本発明の試料２０６～２１４を作製した。次いで、各塗布試料の分光吸収を測定した。

【０１８１】

黄色コロイド銀を使用している比較試料２０１の５００ｎｍにおける濃度を１００とし、各塗布試料の５００ｎｍにおける濃度を相対濃度で表５に示す。

【０１８２】

【表５】

試料		D_{500}*	備考
201	黄色コロイド銀	100	比較例
202	比較染料 1	90	比較例
203	比較染料 2	160	比較例
204	比較染料 3	137	比較例
205	比較染料 4	180	比較例
206	本発明の染料 1	64	本発明
207	本発明の染料 2	52	本発明
208	本発明の染料 5	57	本発明
209	本発明の染料 8	47	本発明
210	本発明の染料 11	59	本発明
211	本発明の染料 16	62	本発明
212	本発明の染料 18	48	本発明
213	本発明の染料 23	60	本発明
214	本発明の染料 28	43	本発明

＊黄色コロイド銀の 500nm における吸光度を 100 とする。

【０１８３】

表５から明らかなように黄色コロイド銀にかわる本発明の有機染料分散物は従来の公知の染料と比較して、５００ｎｍにおける濃度が従来の公知の染料と比較して小さいことがわかる。従来公知の染料が青色光領域より長波長側の光を吸収してしまうために生じていた緑色感度の低下が、本発明の染料を用いることによって著しく改善する効果がより大きいことがわかる。

【０１８４】
実施例３
本発明の実施例１における感光材料と同じ構成の試料を、処理工程Ａ中の発色現像工程の時間を１分３０秒、発色現像液の温度を４５℃にした以外は本発明の実施例１と同様に処理したところ、本発明の試料は、本発明の実施例１と同様に、脱色率、青感層のカブリ及び青感性乳剤層の感度低下及び緑感性乳剤層の感度の全てにわたって良好であることがわかった。
【０１８５】
【発明の効果】
本発明により、現像処理中における脱色性が改良され、カブリが少なく、感度低下をもたらさないハロゲン化銀写真感光材料を提供する事が出来た。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５５－０３３１０３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－１２８３２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１６７５４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１９７１００（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２５４５１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03C 1/83
G03C 7/30 - 7/407
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)