

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4153232号
(P4153232)

(45) 発行日 平成20年9月24日 (2008. 9. 24)

(24) 登録日 平成20年7月11日 (2008. 7. 11)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 C 7/36 (2006. 01)

G 0 3 C 7/36

G 0 3 C 5/08 (2006. 01)

G 0 3 C 5/08

G 0 3 C 7/00 (2006. 01)

G 0 3 C 7/00 5 4 0

請求項の数 17 (全 111 頁)

(21) 出願番号 特願2002-112547 (P2002-112547)
 (22) 出願日 平成14年4月15日 (2002. 4. 15)
 (65) 公開番号 特開2003-307822 (P2003-307822A)
 (43) 公開日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)
 審査請求日 平成17年2月18日 (2005. 2. 18)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (72) 発明者 横川 拓哉
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 出口 泰章
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 竹内 潔
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー感光材料および画像形成方法

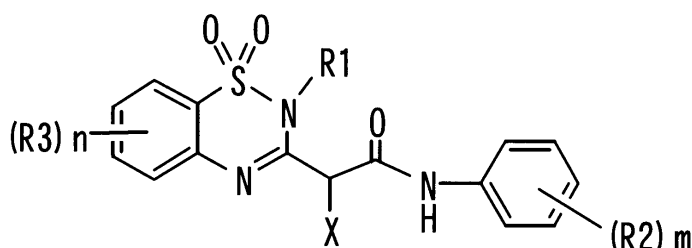
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも一層有し、面積階調用デジタル画像データに基づいて露光されるハロゲン化銀カラー感光材料であって、該イエロー色素形成カプラーが、下記一般式 (I) で表されるイエロー色素形成カプラーであることを特徴とするハロゲン化銀カラー感光材料。

【化 1】

一般式 (II)



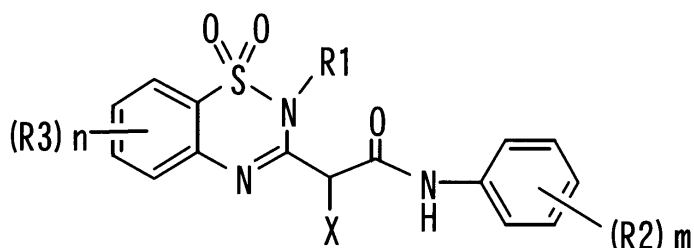
式中、R₁は置換基を表す。R₂は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR₂はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R₃は置換基を表す。nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR₃はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【請求項2】

支持体上に、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも一層有し、階調部分の濃度を用いずに実質的に各感光層の最大濃度を用いて画像が形成されるハロゲン化銀カラー感光材料であって、該イエロー色素形成カプラーが、下記一般式(II)で表されるイエロー色素形成カプラーであることを特徴とするハロゲン化銀カラー感光材料。

【化2】

一般式(II)



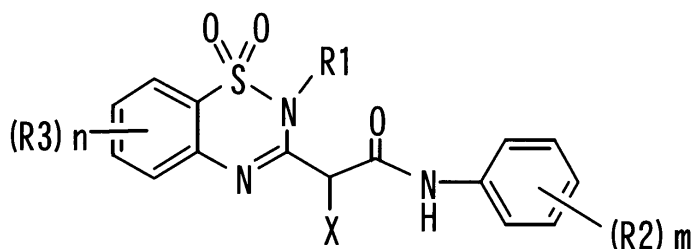
式中、R₁は置換基を表す。R₂は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR₂はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R₃は置換基を表す。nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR₃はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【請求項3】

支持体上に、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも一層有し、線幅が30μm以下の細線を描画できるハロゲン化銀カラー感光材料であって、該イエロー色素形成カプラーが、下記一般式(II)で表されるイエロー色素形成カプラーであることを特徴とするハロゲン化銀カラー感光材料。

【化3】

一般式(II)



式中、R₁は置換基を表す。R₂は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR₂はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を

形成してもよい。R₃は置換基を表す。nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR₃はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【請求項4】

前記Xが、現像主薬酸化体とのカップリング反応により、窒素原子で離脱する基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

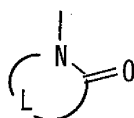
【請求項5】

前記Xが、下記一般式(L)で表されるヘテロ環基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

【化4】

10

一般式(L)



式中、Lは -NC(=O)- と共に5～6員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基を表す。

【請求項6】

20

前記R₁が3位にアルコキシ基またはアリアルオキシ基が置換したアルキル基であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

【請求項7】

前記mが1以上5以下の整数であり、少なくとも1つの前記R₂が、-CONH-基に対してオルト位に位置し、該R₂がアルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキル基、アルキルチオ基またはアリアルチオ基であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

【請求項8】

前記ハロゲン化銀カラー感光材料が、ネガ型ハロゲン化銀カラー感光材料であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

30

【請求項9】

前記一般式(II)で表されるイエロー色素形成カプラーを含有する層にシアン色素形成カプラーを含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

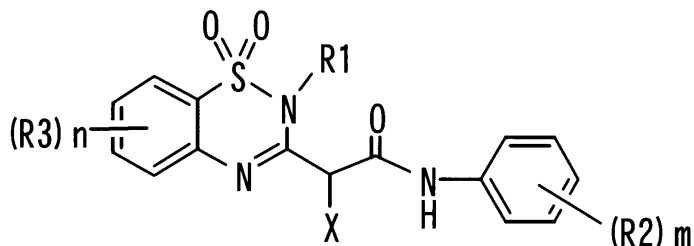
【請求項10】

支持体上に、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー感光材料を露光後、カラー現像処理する画像形成方法であって、該イエロー色素形成カプラーが、下記一般式(II)で表されるイエロー色素形成カプラーであり、かつ、面積階調用デジタル画像データに基づいて露光するか、またはノおよび階調部分の濃度を用いずに実質的に各感光層の最大濃度のみを用いて画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

40

【化 5】

一般式(II)



10

式中、R 1 は置換基を表す。R 2 は置換基を表す。m は 0 以上 5 以下の整数を表す。m が 2 以上のとき複数の R 2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R 3 は置換基を表す。n は 0 以上 4 以下の整数を表す。n が 2 以上のとき複数の R 3 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。X は現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【請求項 1 1】

前記画像形成が、階調部分の濃度を用いずに実質的に各感光層の最大濃度のみを用いて画像を形成することを特徴とする請求項 1 0 に記載の画像形成方法。

20

【請求項 1 2】

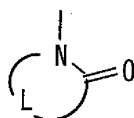
前記 X が、現像主薬酸化体とのカップリング反応により、窒素原子で離脱する基であることを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 3】

前記 X が、下記一般式 (L) で表されるヘテロ環基であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【化 6】

一般式(L)



30

式中、L は - N C (= O) - と共に 5 ~ 6 員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基を表す。

【請求項 1 4】

前記 R 1 が 3 位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 1 5】

前記 m が 1 以上 5 以下の整数であり、少なくとも 1 つの前記 R 2 が、- C O N H - 基に対してオルト位に位置し、該 R 2 がアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルチオ基またはアリールチオ基であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

40

【請求項 1 6】

前記ハロゲン化銀カラー感光材料が、ネガ型ハロゲン化銀カラー感光材料であることを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 1 7】

前記一般式 (II) で表されるイエロー色素形成カプラーを含有する層にシアン色素形成カプラーを含有することを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成

50

方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀カラー感光材料および画像形成方法に関するものである。

さらに詳細には、面積変調された画像データに基づいてカラー画像を形成するハロゲン化銀カラー感光材料に関するものであり、更には印刷に近似した、カラー製版、印刷工程での校正用カラー画像（カラープルーフ）を作製するのに適したハロゲン化銀カラー感光材料に関する。本発明は、上記ハロゲン化銀カラー感光材料を用いた画像形成方法、特に、高精細なカラー画像の画像形成方法に関し、また該ハロゲン化銀カラー感光材料を用いたダイレクトデジタルカラープルーフ（Direct Digital Color Proof: DDCP）の形成方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

近年、画像のデジタル化が進んだことによって、CTP（Computer To Plate）といったリスフィルムを使用しない工程による印刷が可能となってきた。これに伴い印刷原稿を確認するカラープルーフの重要性が非常に高まっている。

デジタル化に対応したプルーフには、1）インクジェット方式に代表される、低コストではあるが、網点再現がほとんど出来ない低品位プルーフ、2）レーザーサーマル方式に代表される、高コストで生産性は低い、本紙の使用が可能で、ほぼ印刷物に近い網点再現、色再現が可能な高品位プルーフ、および3）生産性とコストパフォーマンスを重要視した高品質のハロゲン化銀カラー感光材料を用いたプルーフが使用されている。

20

【0003】

一方、ダイレクトデジタルカラープルーフには、一般に、▲1▼印刷インクにできるだけ近い色再現性が得られること、▲2▼高解像度であること、▲3▼生産性が高く、短時間で出力サンプルが得られること、▲4▼安定な品質が得られること、▲5▼安価であること、等が求められており、ハロゲン化銀カラー感光材料を用いたプルーフにおいても、従来よりも一段と高いレベルでの要求が求められている。

【0004】

ハロゲン化銀カラー感光材料を使用する方式は、従来からポジ型のハロゲン化銀乳剤を使用した感光材料（反転感光材料）が使用されていた。しかしながら、近年、版用のデータがデジタル化されるに伴い、これによって反転が演算で可能となり、感光材料として必ずしも反転機能が必要ではなくなったことから、カラーペーパー（印画紙）などに用いられているネガ型のハロゲン化銀を使用した感光材料によるプルーフシステムの構築が検討されるようになってきた。

30

前記の▲1▼～▲5▼の要求は、ポジ型、ネガ型にかかわらず、共通であるが、いずれの場合においても、色再現性はカラープルーフにとって極めて本質的な要求であり、更なるレベルアップが求められているものである。

【0005】

本発明者らは鋭意検討した結果、ネガ型のハロゲン化銀乳剤を使用した場合、カラーペーパーの色材技術および高照度露光（極短時間露光）対応乳剤技術を組み合わせることによって、より忠実に網点、細線、色を再現できる上、現像処理時間の短縮、処理液のクリーン化、コスト低減といったメリットが数多くあるデジタルプルーフシステムが構築できることを見出した。

40

しかしながら、主に最大濃度付近で画像形成を行う場合のネガ型感光材料を用いたシステムの問題の一つに、過剰の現像主薬酸化体に起因するステインによる色再現の悪化が問題となることが判った。この影響は面積階調や最大濃度を主に使用する硬調感光材料（銀量が多いために）で顕著である。従来、この問題は中間層や乳剤層に現像主薬酸化体と反応する化合物を導入するいわゆる処理混色改良技術により対策してきた。しかし、これらの化合物の使用は最大発色濃度を下げたり、階調を軟調にしたり、または耐光性を悪化させ

50

るなどの副作用を伴った。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記問題点を克服したものである。

さらに詳細には、本発明の目的は、第 1 に、面積変調カラープルーフにおいて、色再現性および安定性に優れ、生産性が高い画像形成が可能な感光材料および画像形成方法を提供することである。

第 2 に、主に最高発色濃度を用いる塗布銀量の多いカラー画像形成方法において、安定性に優れ、生産性が高く、色再現性にも優れ、かつコストを低減したハロゲン化銀カラー感光材料を提供することである。

10

さらに、第 3 に、高精細な画像を形成する硬調なネガ型ハロゲン化銀写真感光材料を用いた画像形成方法において、半導体レーザーや LED の走査露光方式などによる階調特性がよく（硬調で）、かつ色再現性を高める画像形成方法を提供することである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、本発明の上記課題が以下の構成により達成されることを見だし、本発明を完成させるに至ったものである。

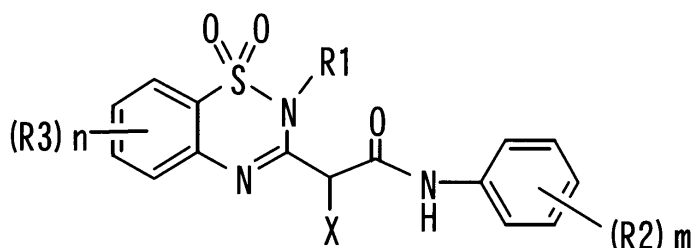
(1) 支持体上に、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも一層有し、面積階调用デジタル画像データに基づいて露光されるハロゲン化銀カラー感光材料であって、該イエロー色素形成カプラーが、下記一般式 (II) で表されるイエロー色素形成カプラーであることを特徴とするハロゲン化銀カラー感光材料。

20

【 0 0 0 8 】

【化 7 】

一般式 (II)



30

【 0 0 0 9 】

式中、R 1 は置換基を表す。R 2 は置換基を表す。m は 0 以上 5 以下の整数を表す。m が 2 以上のとき複数の R 2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R 3 は置換基を表す。n は 0 以上 4 以下の整数を表す。n が 2 以上のとき複数の R 3 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。X は現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

40

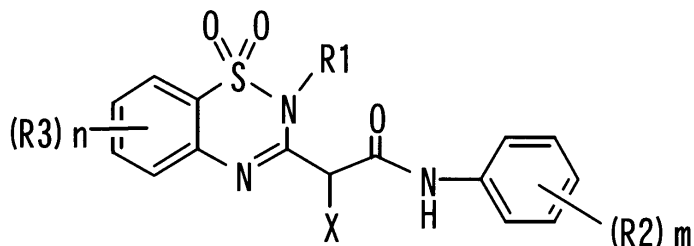
(2) 支持体上に、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも一層有し、階調部分の濃度を用いずに実質的に各感光層の最大濃度（本発明では特性曲線上の最大濃度の部分をいう。）を用いて画像が形成されるハロゲン化銀カラー感光材料であって、該イエロー色素形成カプラーが、下記一般式 (II) で表されるイエロー色素形成カプラーであることを特徴とするハロゲン化銀カラー感光材料。

【 0 0 1 0 】

50

【化 8】

一般式(II)



10

【0011】

式中、R1は置換基を表す。R2は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R3は置換基を表す。nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR3はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

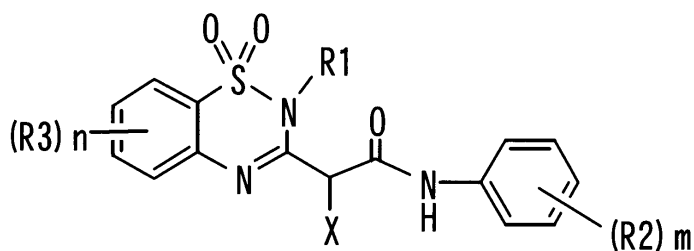
(3) 支持体上に、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも一層有し、線幅が30μm以下の細線を描画できるハロゲン化銀カラー感光材料であって、該イエロー色素形成カプラーが、下記一般式(II)で表されるイエロー色素形成カプラーであることを特徴とするハロゲン化銀カラー感光材料。

20

【0012】

【化 9】

一般式(II)



30

【0013】

式中、R1は置換基を表す。R2は置換基を表す。mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR2はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R3は置換基を表す。nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR3はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

40

(4) 前記Xが、現像主薬酸化体とのカップリング反応により、窒素原子で離脱する基であ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感光材料。

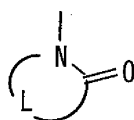
(5) 前記Xが、下記一般式(L)で表されるヘテロ環基であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

【0014】

【化10-1】

50

一般式(L)



【 0 0 1 5 】

式中、Lは - N C (= O) - と共に5 ~ 6員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基を表す。

°

(6) 前記 R 1 が3位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

°

(7) 前記 m が1以上5以下の整数であり、少なくとも1つの前記 R 2 が、 - C O N H - 基に対してオルト位に位置し、該 R 2 がアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、アルキルチオ基またはアリールチオ基であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

(8) 前記ハロゲン化銀カラー感光材料が、ネガ型ハロゲン化銀カラー感光材料であることを特徴とする (1) ~ (7) のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

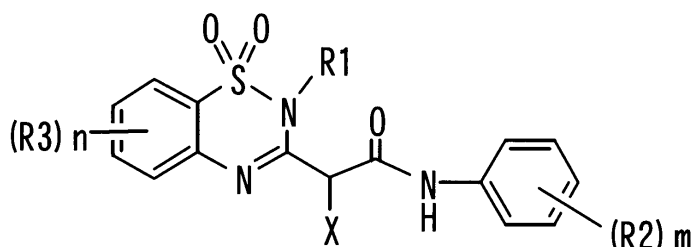
(9) 前記一般式 (II) で表されるイエロー色素形成カプラーを含有する層にシアン色素形成カプラーを含有することを特徴とする (1) ~ (8) のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー感光材料。

(1 0) 支持体上に、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層、及びイエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー感光材料を露光後、カラー現像処理する画像形成方法であって、該イエロー色素形成カプラーが、下記一般式 (II) で表されるイエロー色素形成カプラーであり、かつ、面積階調用デジタル画像データに基づいて露光するか、または / および階調部分の濃度を用いずに実質的に各感光層の最大濃度のみを用いて画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【 0 0 1 6 】

【化 1 0 - 2 】

一般式 (II)



【 0 0 1 7 】

式中、R 1 は置換基を表す。R 2 は置換基を表す。 m は0以上5以下の整数を表す。 m が2以上のとき複数の R 2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。R 3 は置換基を表す。 n は0以上4以下の整数を表す。 n が2以上のとき複数の R 3 はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Xは現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

(1 1) 前記画像形成が、階調部分の濃度を用いずに実質的に各感光層の最大濃度のみを用いて画像を形成することを特徴とする (1 0) に記載の画像形成方法。

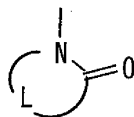
(1 2) 前記 X が、現像主薬酸化体とのカップリング反応により、窒素原子で離脱する基であることを特徴とする (1 0) または (1 1) に記載の画像形成方法。

(1 3) 前記 X が、下記一般式 (L) で表されるヘテロ環基であることを特徴とする (1 0) ~ (1 2) のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【 0 0 1 8 】

【 化 1 0 - 3 】

一般式 (L)



10

【 0 0 1 9 】

式中、L は - N C (= O) - と共に 5 ~ 6 員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基を表す。

(1 4) 前記 R 1 が 3 位にアルコキシ基またはアリアルオキシ基が置換したアルキル基であることを特徴とする (1 0) ~ (1 3) のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

(1 5) 前記 m が 1 以上 5 以下の整数であり、少なくとも 1 つの前記 R 2 が、- C O N H - 基に対してオルト位に位置し、該 R 2 がアルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキル基、アルキルチオ基またはアリアルチオ基であることを特徴とする (1 0) ~ (1 4) のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

20

(1 6) 前記ハロゲン化銀カラー感光材料が、ネガ型ハロゲン化銀カラー感光材料であることを特徴とする (1 0) ~ (1 5) のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

(1 7) 前記一般式 (II) で表されるイエロー色素形成カプラーを含有する層にシアン色素形成カプラーを含有することを特徴とする (1 0) ~ (1 6) のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【 0 0 2 0 】

【 発明の実施の形態 】

以下に本発明を詳細に説明する。

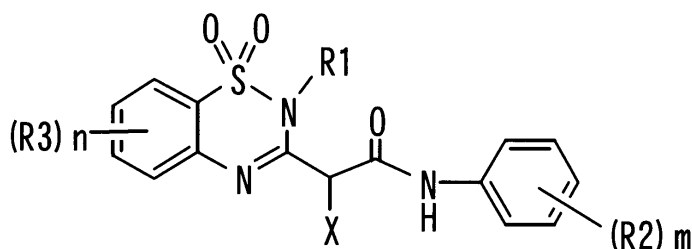
30

まず最初に、本発明の一般式 (II) で表される化合物 (本願では色素形成カプラーとも称す) を詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

【 化 1 1 】

一般式 (II)



40

【 0 0 2 2 】

式中、R 1 は水素原子以外の置換基を表す。この置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む) 、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む) 、アルキニル基、アリアル基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリアルオキ

50

シ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アルキルアミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が挙げられる。

10

【0023】

なお、上述の置換基はさらに置換基で置換されていてもよく、該置換基としては上述の基が挙げられる。

【0024】

好ましくはR 1は、置換もしくは無置換のアルキル基である。R 1の総炭素数は1以上60以下が好ましく、6以上50以下がより好ましく、11以上40以下がさらに好ましく16以上30以下が最も好ましい。R 1が置換アルキル基である場合の置換基としては前述のR 1の置換基として挙げた例が挙げられる。

また、R 1のアルキル基自身の炭素数は1～40が好ましく、3～36がより好ましく、さらに好ましくは8～30である。

20

【0025】

好ましくはR 1は、炭素数11以上の無置換アルキル基、もしくは2位、3位あるいは4位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素数16以上の無置換アルキル基、もしくは3位にアルコキシ基またはアリールオキシ基が置換したアルキル基であり、最も好ましくはC₁₆H₃₃基、C₁₈H₃₇基、3-ラウリルオキシプロピル基、もしくは3-(2,4-ジ-t-アミルフェノキシ)プロピル基である

【0028】

一般式(II)において、R 2は水素原子以外の置換基を表す。この置換基の例としては前述のR 1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。好ましくはR 2はハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルキル基（例えばメチル、イソプロピル）、アリール基（たとえばフェニル、ナフチル）、アルコキシ基（例えばメトキシ、イソプロピルオキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アシルオキシ基（例えばアセチルオキシ）、アミノ基（例えばジメチルアミノ、モルホリノ）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド）、スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、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）、カルバモイル基（例えばN-メチルカルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えばN-メチルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル）、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ、ドデシルチオ）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ、ナフチルチオ）、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基である。なおR 2が-C O N H-基に対してオルト位にある場合、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、アルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基である。

30

40

本発明においては少なくとも1つのR 2が-C O N H-基に対してオルト位にある場合が好ましい。

【0029】

一般式(II)において、mは0以上5以下の整数を表す。mが2以上のとき複数のR 2はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

mは好ましくは0～3であり、0～2がより好ましく、1～2がさらに好ましく、2で

50

ある場合が最も好ましい。

【0030】

一般式(II)においてXは現像主薬酸化体とのカップリング反応により離脱可能な基を表し、窒素原子で離脱する基、酸素原子で離脱する基、イオウ原子で離脱する基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子)などが挙げられる。

窒素原子で離脱する基としては、ヘテロ環基(好ましくは5~7員の置換もしくは無置換、飽和もしくは不飽和、芳香族(本願では $4n+2$ 個の環状共役電子を有するものを意味する)もしくは非芳香族、単環もしくは縮合環のヘテロ環基であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択され、かつ窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかのヘテロ原子を少なくとも一個有する5もしくは6員のヘテロ環基であり、例えばスクシンイミド、マレインイミド、フタルイミド、ジグリコールイミド、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、インドール、ベンゾピラゾール、ベンツイミダゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン-2,4-ジオン、オキサゾリジン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2-オン、ベンツイミダゾリン-2-オン、ベンゾオキサゾリン-2-オン、ベンゾチアゾリン-2-オン、2-ピロリン-5-オン、2-イミダゾリン-5-オン、インドリン-2,3-ジオン、2,6-ジオキシプリンバラバン酸、1,2,4-トリアゾリジン-3,5-ジオン、2-ピリドン、4-ピリドン、2-ピリミドン、6-ピリダゾン、2-ピラゾン、2-アミノ-1,3,4-チアゾリジン-4-オン)、カルボナミド基(例えばアセタミド、トリフルオロアセタミド)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、アリアルアゾ基(例えばフェニルアゾ、ナフチルアゾ)、カルバモイルアミノ基(例えばN-メチルカルバモイルアミノ)などが挙げられる。

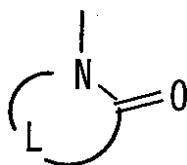
【0031】

窒素原子で離脱する基のうち、好ましいものはヘテロ環基であり、さらに好ましいものは、環構成原子として窒素原子を1,2,3または4個有する芳香族ヘテロ環基、または下記一般式(L)で表されるヘテロ環基である。

【0032】

【化12】

一般式(L)



【0033】

式中、Lは-NC(=O)-と共に5~6員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基を表す。これらの例示は上記ヘテロ環基の説明の中で挙げており、これらが更に好ましい。なかでも、Lは5員環の含窒素ヘテロ環を形成する残基が好ましい。

【0034】

酸素原子で離脱する基としては、アリアルオキシ基(例えばフェノキシ、1-ナフトキシ)、ヘテロ環オキシ基(例えばピリジルオキシ、ピラゾリルオキシ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシ基(例えばメトキシ、ドデシルオキシ)、カルバモイルオキシ基(例えばN,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルバモイルオキシ)、アリアルオキシカルボニルオキシ基(例えばフェノキシカルボニルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ)、アリアルスルホニルオキシ基(例えばベンゼンスルホニルオキシ、トルエンスルホニル

オキシ)などが挙げられる。

酸素原子で離脱する基のうち、好ましいものはアリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基である。

【0035】

イオウ原子で離脱する基としては、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)、ヘテロ環チオ基(例えばテトラゾリルチオ、1,3,4-チアジアゾリルチオ、1,3,4-オキサゾリルチオ、ベンツイミダゾリルチオ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、オクチルチオ、ヘキサデシルチオ)、アルキルスルフィニル基(例えばメタンスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばベンゼンスルフィニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル)などが挙げられる。

10

イオウ原子で離脱する基のうち、好ましいものはアリールチオ基、ヘテロ環チオ基であり、ヘテロ環チオ基がより好ましい。

【0036】

Xは置換基により置換されていてもよく、Xを置換する置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。

Xは、好ましくは窒素原子で離脱する基、酸素原子で離脱する基、イオウ原子で離脱する基であり、より好ましくは窒素原子で離脱する基であり、更に好ましくは、窒素原子で離脱する基で述べた好ましい基の順に好ましい。

Xの好ましい基をさらに説明すると、窒素原子で離脱する基が好ましいが、窒素原子を少なくとも2個(好ましくは2個)有する芳香族ヘテロ環基(好ましくは5員環の芳香族ヘテロ環基で、置換基を有してもよいピラゾール基など)または前記一般式(L)で表される基が特に好ましい。

20

【0037】

またXは写真性有用基であってもよい。この写真性有用基としては、現像抑制剤、脱銀促進剤、レドックス化合物、色素、カプラー等、あるいはこれらの前駆体が挙げられる。

なお、本発明においては、好ましくは上記のような写真性有用基でない方が好ましい。

【0038】

カプラーを感光材料中で不動化するために、R1、X、あるいはR2の少なくとも1つは置換基を含めた総炭素数が8以上50以下であることが好ましく、より好ましくは総炭素数が10以上40以下である。

30

【0042】

一般式(II)において、R3は置換基を表す。この置換基の例としては前述のR1の置換基の例として挙げたものが挙げられる。好ましくはR3はハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えばメチル、イソプロピル)、アリール基(例えばフェニル、ナフチル)、アルコキシ基(例えばメトキシ、イソプロピルオキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ)、アミノ基(例えばジメチルアミノ、モルホリノ)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、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)、カルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基である。

40

nは0以上4以下の整数を表す。nが2以上のとき複数のR3はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

【0043】

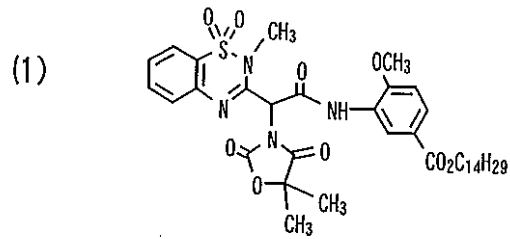
本発明において一般式(II)で表されるカプラーのうち、好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なおカップリング位の水素原子(Xが置

50

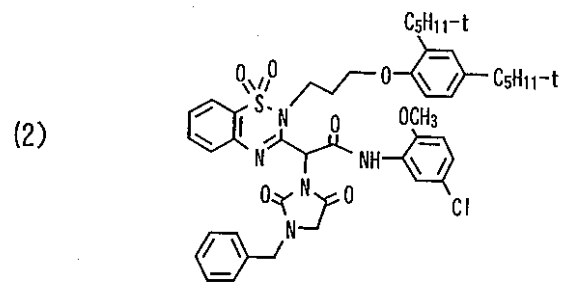
換する炭素原子上の水素原子)が、カップリング位に結合したC=N部の窒素原子(環構成している、R1が結合していない窒素原子)上に移動した互変異性体も本発明に含まれることとする。

【 0 0 4 4 】

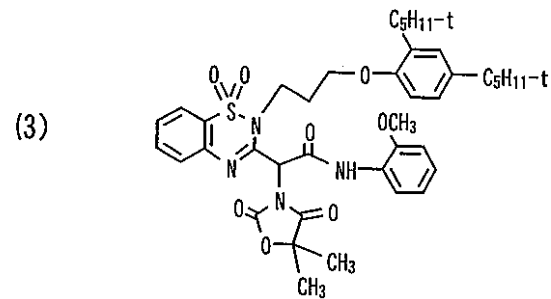
【 化 1 4 】



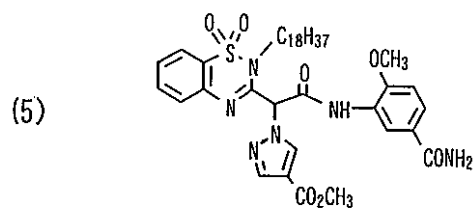
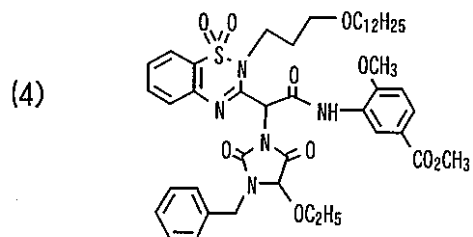
10



20



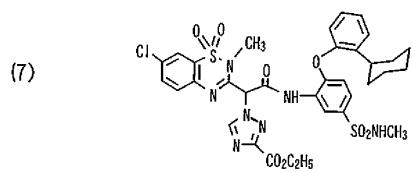
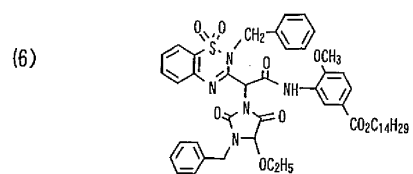
30



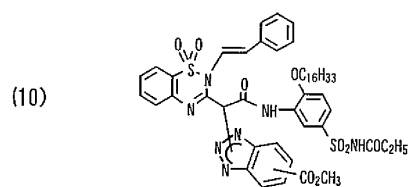
40

【 0 0 4 5 】

【 化 1 5 】



10



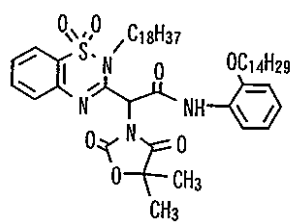
【 0 0 4 8 】

【 化 1 8 】

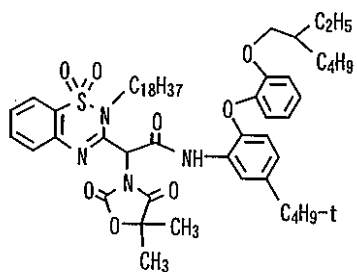
20

CC(C)(OC(=O)N(C)C(=O)N(C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2=CC=CC=C2)C3=CC=C(C=C3)C(=O)NCC4=CC=C(C=C4)OCC5=CC=C(C=C5)OC)C(=O)NCC6=CC=C(C=C6)OC

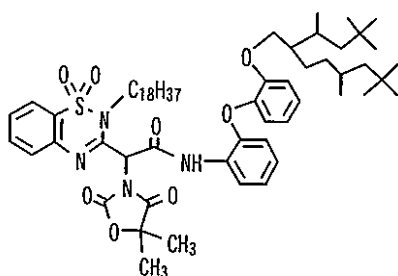
(23)



(24)

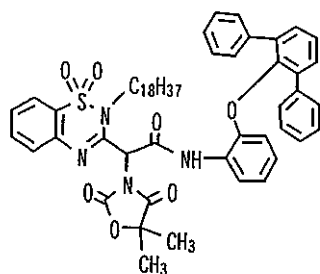


(25)

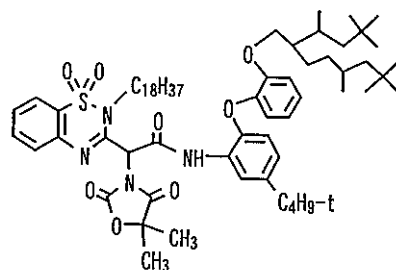


40

(26)

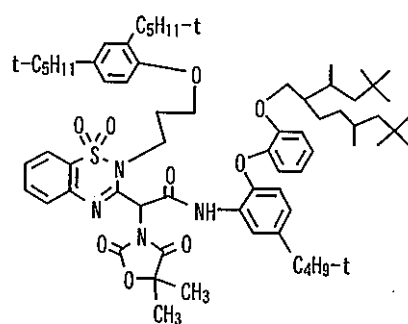


(27)



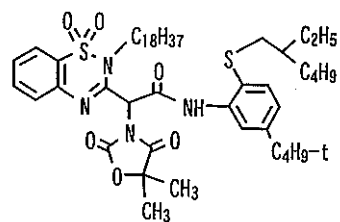
10

(28)



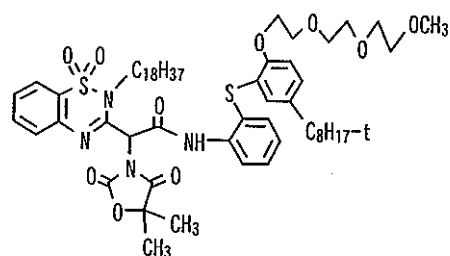
20

(29)



30

(30)

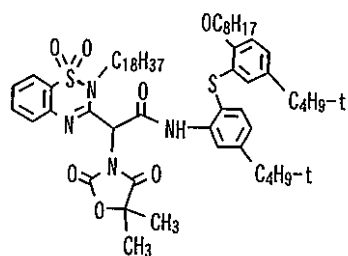


40

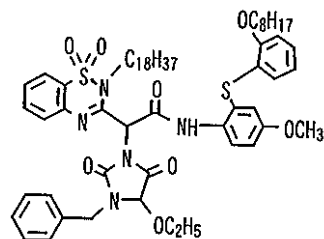
【 0 0 5 0 】

【 化 2 0 】

(31)

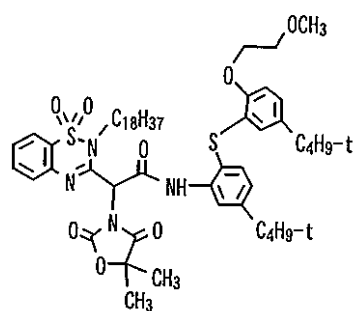


(32)



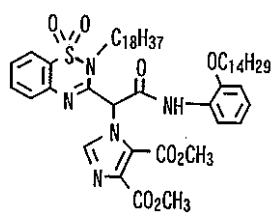
10

(33)



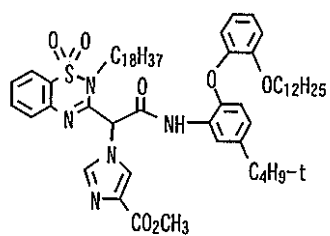
20

(34)



30

(35)

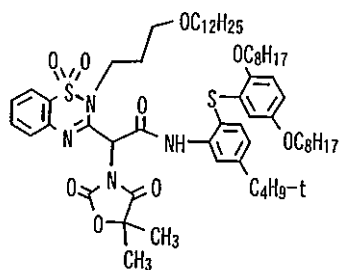


【 0 0 5 1 】

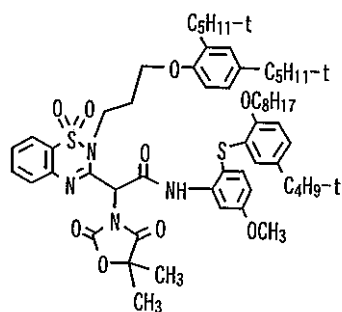
【 化 2 1 】

40

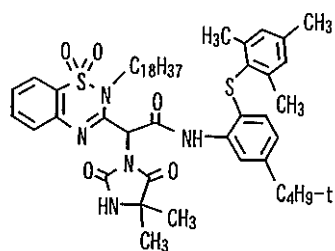
(36)



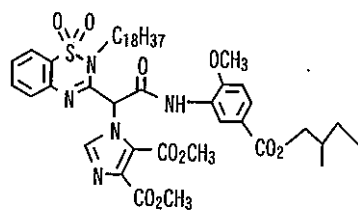
(37)



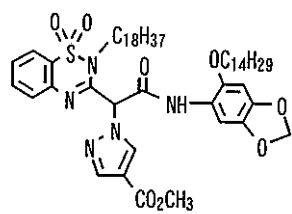
(38)



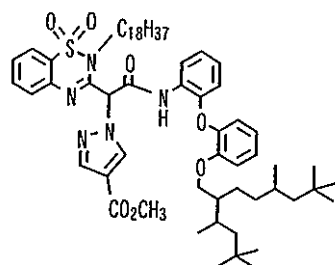
(39)



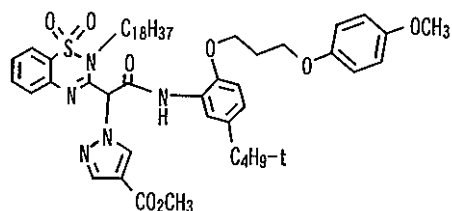
(40)



(41)

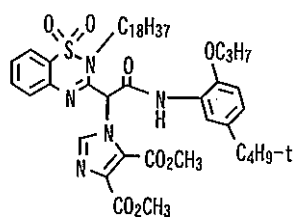


(42)



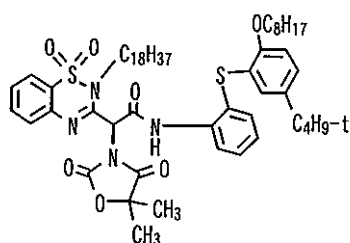
10

(43)



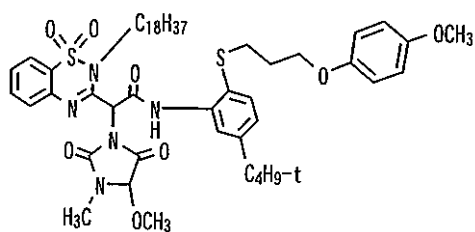
20

(44)



30

(45)



【 0 0 5 3 】
【 化 2 3 】

40



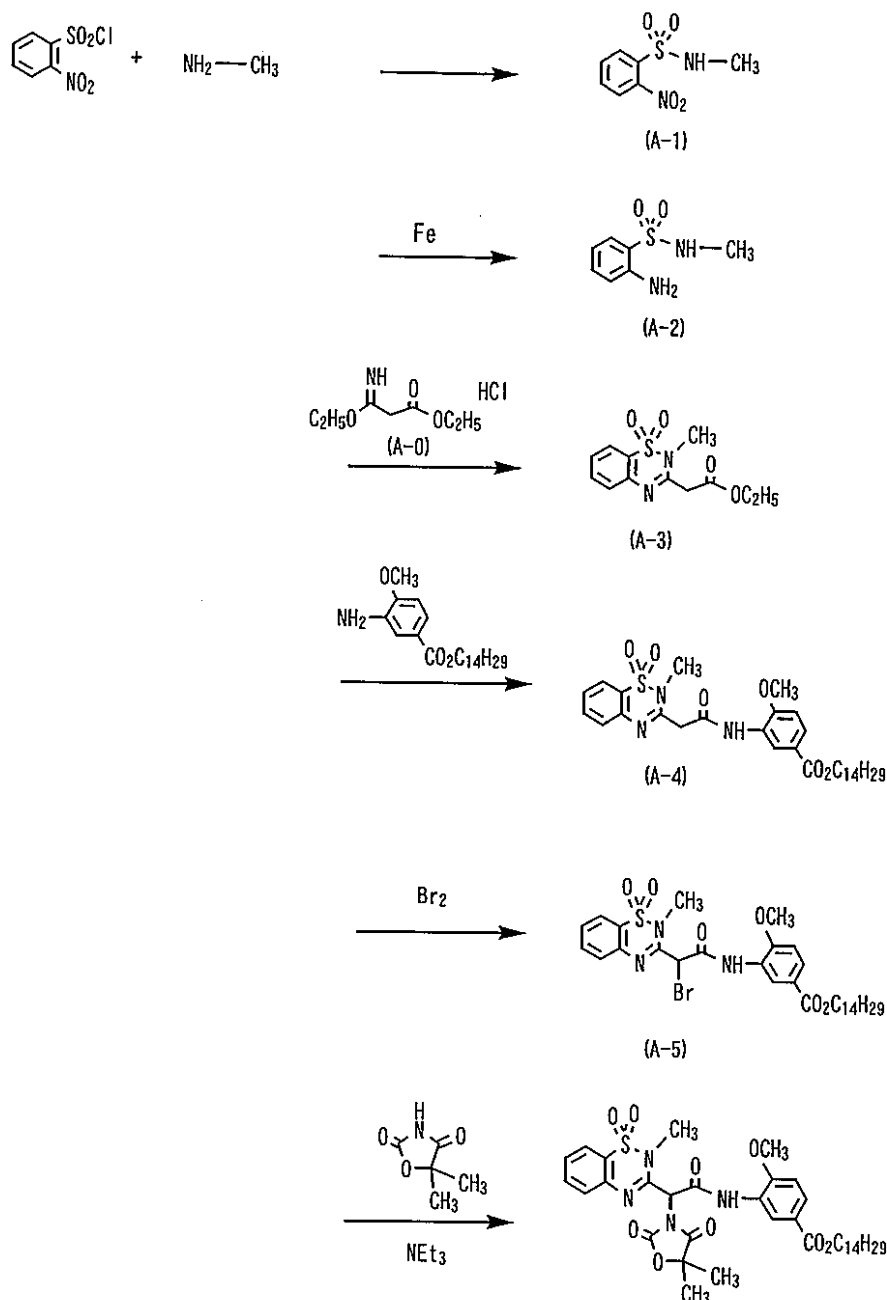
なお、以降の説明において、以上に示された例示化合物（色素形成カプラーとも称す）を引用する場合、それぞれの例示化合物に付された括弧書きの番号（x）を用いて、「カプラー（x）」と表示することとする。

以下に上記一般式(II)で表される化合物の具体的な合成例を示す。

合成例 1 : カプラー (1) の合成

カプラー（１）は、下記に示すルートにより合成した。

【化 2 4】



10

20

30

カプラー (1)

【0058】

40%メチルアミン水溶液38.8gとアセトニトリル200mlの溶液に、氷冷下オルトニトロベンゼンスルホニルクロライド44.3gを少量ずつ撹拌しながら添加した。系の温度を室温まで昇温させ、さらに1時間撹拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析して28.6gの化合物(A-1)を得た。

40

【0059】

還元鉄44.8g、塩化アンモニウム4.5gをイソプロパノール270ml、水45mlに分散し、1時間加熱還流した。これに化合物(A-1)25.9gを少量ずつ撹拌しながら添加した。さらに1時間加熱還流した後、セライトを通して吸引ろ過した。濾液に酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物(A-2)の油状物21.5gを得た。

50

【0060】

化合物(A-2) 18.9 g、イミノエーテル(A-0)の塩酸塩 39.1 g、エチルアルコール 200 ml の溶液を加熱還流下 1 日撹拌した。更にイミノエーテルの塩酸塩 19.2 g を加え加熱還流下さらに 1 日撹拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析して 21.0 g の化合物(A-3)を得た。

【0061】

化合物(A-3) 5.6 g、2-メトキシ-5-テトラデシルオキシカルボニルアニリン 7.2 g、m-ジクロルベンゼン 20 ml の溶液を加熱還流下 6 時間撹拌した。冷却後ヘキサンを加えて晶析して 8.8 g の化合物(A-4)を得た。

10

【0062】

化合物(A-4) 5.4 g の塩化メチレン 110 ml の溶液に、氷冷下、臭素 0.45 ml の塩化メチレン溶液 10 ml を滴下した。室温にて 30 分撹拌した後、塩化メチレン、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物(A-5)の粗製物を得た。

【0063】

5,5-ジメチルオキサゾリジン-2,4-ジオン 3.5 g、トリエチルアミン 3.8 ml を N,N-ジメチルアセトアミド 110 ml に溶解し、これに室温下、先に合成した化合物(A-5)の粗製物すべてをアセトニトリル 25 ml に溶解したものを 10 分間で滴下し、室温にて 2 時間撹拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を 0.1 規定水酸化カリウム水溶液、希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、アセトン、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析してカプラー(1) 4.7 g を得た。

20

【0064】

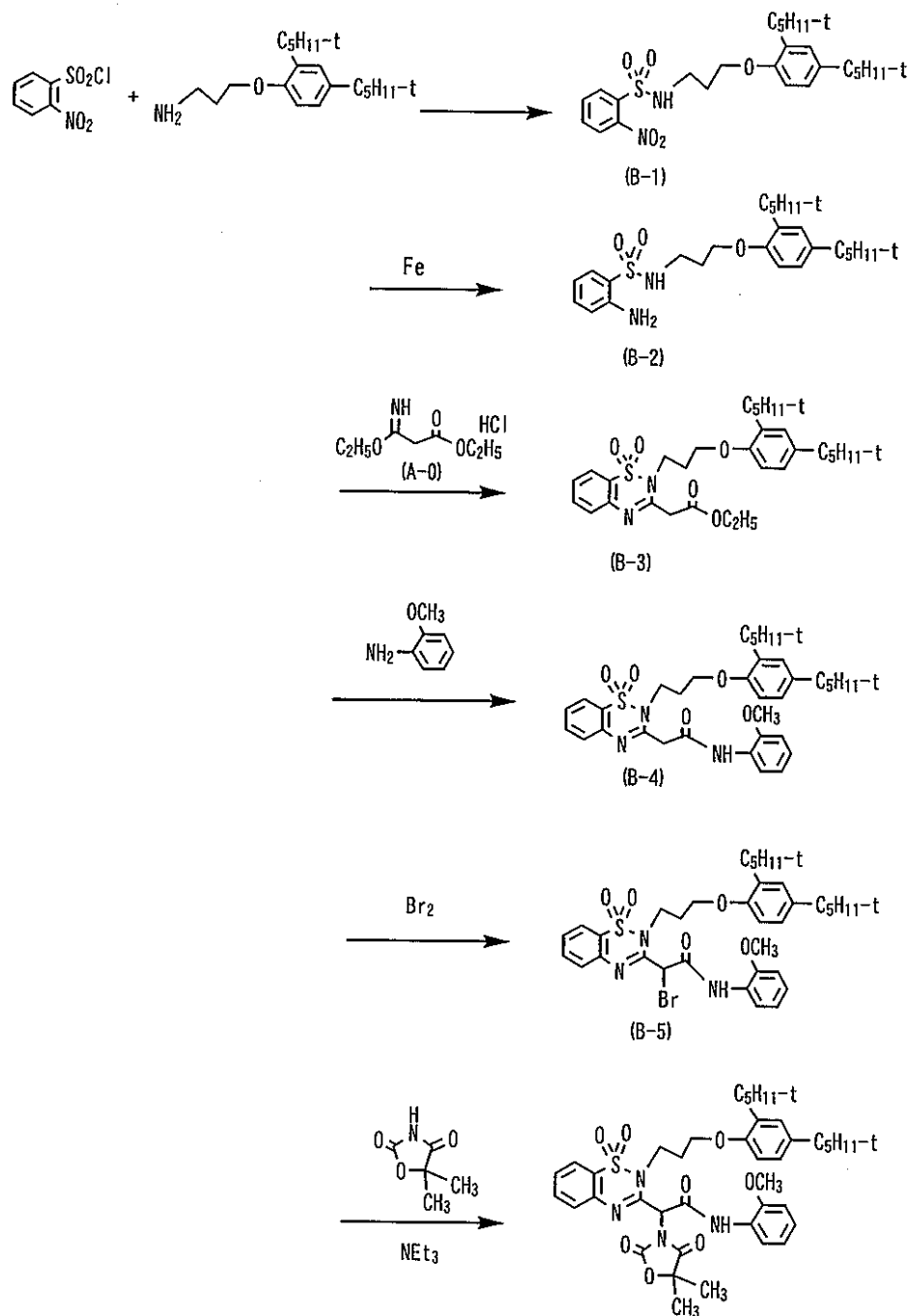
合成例 2: カプラー(3)の合成

カプラー(3)は、下記に示すルートにより合成した。

【0065】

【化 25】

30



10

20

30

カプラー (3)

【0066】

3 - (2, 4 - ジ - t - アミルフェノキシ) プロピルアミン 438 g、トリエチルアミン 210 ml、アセトニトリル 1 l の溶液に、氷冷下オルトニトロベンゼンスルホニルクロライド 333 g を少量ずつ撹拌しながら添加した。系の温度を室温まで昇温させ、さらに 1 時間撹拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析して 588 g の化合物 (B - 1) を得た。

40

【0067】

還元鉄 84.0 g、塩化アンモニウム 8.4 g をイソプロパノール 540 ml、水 90 ml に分散し、1 時間加熱還流した。これに化合物 (B - 1) 119 g を少量ずつ撹拌しながら添加した。さらに 2 時間加熱還流した後、セライトを通して吸引ろ過した。濾液に酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネ

50

シウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物 (B - 2) の油状物 1 1 1 g を得た。

【 0 0 6 8 】

化合物 (B - 2) 1 1 1 g、イミノエーテル (A - 0) の塩酸塩 6 8 . 4 g、エチルアルコール 1 5 0 m l の溶液を加熱還流下 1 時間撹拌した。更にイミノエーテルの塩酸塩 4 . 9 g を加え加熱還流下さらに 3 0 分撹拌した。冷却後吸引濾過し、濾液に p - キシレン 1 0 0 m l を加え、エタノールを留去しながら 4 時間加熱還流した。反応液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、メタノールから晶析して 9 3 . 1 g の化合物 (B - 3) を得た。

【 0 0 6 9 】

化合物 (B - 3) 4 0 . 7 g、2 - メトキシアニリン 1 8 . 5 g、p - キシレン 1 0 m l の溶液を加熱還流下 6 時間撹拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、油状の化合物 (B - 4) 3 7 . 7 g を得た。

【 0 0 7 0 】

化合物 (B - 4) 2 4 . 8 g の塩化メチレン 4 0 0 m l の溶液に、氷冷下、臭素 2 . 1 m l の塩化メチレン溶液 3 5 m l を滴下した。氷冷下 3 0 分撹拌した後、塩化メチレン、水を加えて分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、化合物 (B - 5) の粗製物を得た。

【 0 0 7 1 】

5 , 5 - ジメチルオキサゾリジン - 2 , 4 - ジオン 1 5 . 5 g、トリエチルアミン 1 6 . 8 m l を N , N - ジメチルアセトアミド 2 0 0 m l に溶解し、これに室温下、先に合成した化合物 (B - 5) の粗製物すべてをアセトニトリル 4 0 m l に溶解したものを 1 0 分間で滴下し、4 0 まで昇温して 3 0 分撹拌した。酢酸エチル、水を加えて分液し、有機層を 0 . 1 規定水酸化カリウム水溶液、希塩酸水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、アセトン、ヘキサン混合溶媒を溶離液として用いて精製し、酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒から晶析してカプラー (3) 2 3 . 4 g を得た。

【 0 0 7 2 】

以下に本発明のハロゲン化銀カラー感光材料に関して、詳細に説明する。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料はデジタルカラープルの作成に好ましく適用されるものである。

該プルーフ用感光材料は、一般的には支持体上に少なくともイエロー色素、マゼンタ色素、およびシアン色素を形成するハロゲン化銀感光層を有するハロゲン化銀カラー感光材料であり、印刷インクに近似した色相を有し、網点化された画像情報に基づいて 3 つ以上の互いに異なる波長の光源ユニットを用いて露光し、面積変調の画像を形成する。黒 (色度および D m a x) と単色ベタ (色度と D m a x) の両立 (色再現性の改良) や墨版の判別を目的として第 4 の感光層を設けることもできる。この場合には、露光光源は互いに波長の異なる 3 つまたは 4 つの光源を用いる。露光光源は、詳細は、後述するが、各色の光源ユニットを複数個 (8 個以上が好ましい) 有する場合が多く、LED または LD、その他のデバイスを使用することが可能である。露光光源は、青、緑、赤などの可視域および赤外域のあらゆる波長の光源を使用することが可能であり、これらの組み合わせも自由である。

【 0 0 7 3 】

以下に、本発明で好ましく使用されるハロゲン化銀乳剤を説明する。

本発明では、ハロゲン化銀粒子としては、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀等を用いることができるが、90 モル % 以上が塩化銀である塩化銀、塩臭化銀、又は塩沃臭化銀粒子を使用することが好ましい。

塩化銀を使用する場合、塩化銀含有率は 95 モル % 以上が好ましく、95 ~ 99 . 9 モル % がより好ましく、98 ~ 99 . 9 モル % が更に好ましい。特に、本発明においては現像

10

20

30

40

50

処理時間を速めるために、実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀、若しくは、塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで、実質的に沃化銀を含まない、とは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを言う。

【0074】

一方、高照度感度を高める、分光増感感度を高める、又は、感光材料の経時安定性を高める目的で、特開平3-84545号に記載されているようなハロゲン化銀粒子表面に、0.01~3モル%の沃化銀を含有した高塩化銀粒子が好ましく用いられる場合もある。

前記ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は、粒子間で異なっているとしても、同じでもよいが、粒子間で同じハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。又、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとっても組成の等しい、所謂、均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア(芯)と、それを取り囲むシェル(殻)〔一層又は複数層〕とでハロゲン組成の異なる所謂積層型構造の粒子、又は、粒子内部又は粒子表面に、非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造(粒子表面にある場合は、粒子のエッジ、コーナー、又は面上に異組成の部分が接合した構造)の粒子などを、適宜選択して用いることができる。

高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも、後二者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が前記のような構造を有する場合には、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であってもよく、又、積極的に連続的な構造変化を持たせたものであってもよい。

【0075】

本発明のハロゲン化銀感光材料においては、ハロゲン化銀粒子内部、及び/又は、粒子表面に、層状又は非層状に臭化銀局在相を有する構造の高塩化銀乳剤を用いるのが好ましい。前記局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において、少なくとも10モル%のものが好ましく、20モル%を越えるものがより好ましい。

なお、臭化銀局在層の臭化銀含有率は、X線回折法(例えば、「日本化学会編、新実験化学講座6、構造解析」丸善、に記載されている。)等を用いて分析することができる。

前記局在相は、粒子内部、粒子表面のエッジ、コーナー、及び面上のいずれに存在していてもよいが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものが挙げられる。

又、現像処理液の補充量を低減する目的で、ハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合には、その塩化銀含有率が98モル%~100モル%であるような、ほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

【0076】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの)は、0.05 μ m~2 μ mが好ましい。又、それらの粒子サイズ分布は変動係数(粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの)が、20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、10%以下の単分散なものが特に好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で、上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体又は八面体のような規則的な(regular)結晶形を有するもの、球状、板状などのような変則的な(irregular)結晶形を有するもの、又はこれらの複合形を有するものが用いられる。又、種々の結晶形を有するものを混合したものでよい。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、これらの中でも前記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有するのがよい。

又、これら以外にも、平均アスペクト比(円換算直径/厚み)が5以上、好ましくは8以上の、平板状粒子が投影面積として全粒子の50%を越えるような乳剤を、好ましく用いることができる。

【 0 0 7 7 】

本発明に用いる塩（臭）化銀乳剤は、P.Glaftides 著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel社刊、1967年)、G.F.Duffin著 Photographic Emulsion Chemistry(Focal Press社刊、1966年)、V.L.Zelikman et al著 Making and Coating Photographic Emulsion(Focal Press 社刊、1964年)などに記載された方法を用いて、調製することができる。

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、及び、それらの組合せ等、いずれの方法を用いてもよい。又、粒子を、銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法（所謂、逆混合法）を用いることもできる。

10

同時混合法の一つの形式として、ハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法、を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【 0 0 7 8 】

本発明のハロゲン化銀粒子の局在相又はその基質には、異種金属イオン、又は、その錯イオンを含有させることが好ましい。周期律表の第VIII族、第Ib族に属する金属イオン、金属錯体、鉛イオン、及びタリウムイオンが、より好ましい。主として局在相には、イリジウム、ロジウム、鉄などから選択されるイオン又はその錯イオンが用いられ、主として基質には、オスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、及び鉄などから選択された金属イオン又はその錯イオンが、組合せて用いられる。

20

又、局在相と基質とで、金属イオンの種類と濃度をかえて用いることができる。これらの金属は複数種用いてもよい。特に鉄、イリジウム化合物は、臭化銀局在相中に、存在させることが好ましい。

【 0 0 7 9 】

前記金属イオンは、金属イオンを提供する化合物の形で乳剤粒子中に含有させてもよいし、金属イオンの形で前記乳剤相中に含有させることもできる。前記金属イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒となるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中又はその他の水溶液中、又はあらかじめ金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によってハロゲン化銀粒子の局在相及び/又はその他の粒子部分（基質）に含有せしめることができる。又、前記金属イオンを乳剤粒子中に含有させるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかに行うことができ、金属イオンを乳剤粒子のどの位置に含有させるかによって適宜決定することができる。

30

本発明のハロゲン化銀感光材料には、潜像が主として粒子表面に形成される、いわゆる表面潜像型乳剤を用いる必要がある。

【 0 0 8 0 】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程中、保存中及び写真処理中のカブリを防止する、並びに写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物、又はそれらの前駆体を添加することができる。

40

これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更に、EP0447647号に記載された5-アリールアミノ-1,2,3,4-チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【 0 0 8 1 】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、無機硫黄を化学増感に併用することが好ましいが、本発明はこれに限定されるものではない。無機硫黄はいくつかの同素体が存在するが、本発明に用いる無機硫黄はいずれの同素体を用いてもよい。同素体のうち室温付近で安定なα-硫黄を用いることが好ましい。無機硫黄の添加は金化合物添加の前でも後でもよ

50

く、粒子形成から化学増感終了後のいずれのタイミングでもよいが、金化合物添加前が好ましい。添加量はハロゲン化銀1モルあたり 10^{-10} モルから 10^{-4} モルが好ましく、 10^{-9} モルから 10^{-7} モルが更に好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常、化学増感及び分光増感を施されたものであるが本発明はこれに限定されるものではない。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の化学増感には金化合物を用いる必要があるがこれに用いられる金化合物は、塩化金酸もしくはその塩、チオシアン酸金類、チオ硫酸金類または硫化金コロイド等の化合物を用いるのが好ましい。金化合物を用いる化学増感にカルコゲン増感剤を使用した化学増感（具体的には不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、又はセレン化合物によるセレン増感、テルル化合物によるテルル増感が挙げられる。）、金化合物以外の貴金属増感、又は還元増感などを併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報の第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

【0082】

分光増感は、本発明のハロゲン化銀感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。

本発明のハロゲン化銀感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F.M.Harmer著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。又、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から特に好ましい。

【0083】

本発明のハロゲン化銀感光材料において、赤外域を効率よく分光増感する場合、特開平3-15049号公報12頁左上欄～21頁左下欄、特開平3-20730号公報4頁左下欄～15頁左下欄、EP-0,420,011号4頁21行～6頁54行、EP-0,420,012号4頁12行～10頁33行、及びEP-0,443,466号、US-4,975,362号明細書に記載の増感色素が好ましく使用される。

【0084】

これら分光増感色素をハロゲン化銀乳剤中に含有させるには、それらを直接乳剤中に分散させてもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセルソルブ及び2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等から選ばれる、1種の溶媒若しくは2種以上の混合溶媒に溶解して、乳剤へ添加してもよい。

特公昭44-23389号、特公昭44-27555号、特公昭57-22089号公報等に記載のように酸又は塩基を共存させて水溶液としたり、米国特許第3,822,135号、米国特許第4,006,025号明細書等に記載のように界面活性剤を共存させて、水溶液又はコロイド分散物としたものを乳剤へ添加してもよい。又、フェノキシエタノール等の実質上水と非混和性の溶媒に溶解した後、水又は親水性コロイドに分散したものを乳剤に添加してもよい。

更に、特開昭53-102733号、特開昭58-105141号公報に記載のように、親水性コロイド中に直接分散させ、その分散物を乳剤に添加してもよい。

【0085】

乳剤中に添加する時期については、従来、添加時期として有用であると知られている乳剤調製のいかなる段階であってもよい。即ち、ハロゲン化銀乳剤の粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後から水洗工程に入る前、化学増感前、化学増感中、化学増感直後から乳剤を冷却固化するまで、塗布液調製時、のいずれからでも選ぶことができる。最も普通は、化学増感の完了後、塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、及び同第4,225,666号に記載されているように、化学増感剤と同時期に添加し分

10

20

30

40

50

光増感を化学増感と同時に行なうこともできるし、特開昭58-113928号公報に記載されているように化学増感に先立って行なうこともできる。又、ハロゲン化銀粒子沈殿生成の完了前に添加し、分光増感を開始することもできる。更に又、米国特許第4,225,666号明細書に教示されているように、分光増感色素を分けて添加すること、即ち、一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号明細書に教示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。この中でも特に、乳剤の水洗工程前又は化学増感前に、増感色素を添加することが好ましい。

【0086】

前記分光増感色素の添加量の好ましい範囲は、場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モルあたり 0.5×10^{-6} モル $\sim 1.0 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 1.0×10^{-6} モル $\sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルがより好ましい。

【0087】

本発明において、特に赤域から赤外域に分光増感感度を有する増感色素を使用する場合、特開平2-157749号公報13頁右下欄 $\sim$ 22頁右下欄記載の化合物を併用することが好ましい。これらの化合物を使用することで、特異的に感光材料の保存性及び処理の安定性、強色増感効果を高めることができる。なかでも同公報中の一般式(IV)、(V)及び(VI)の化合物を併用して使用することが特に好ましい。これらの化合物はハロゲン化銀1モル当たり 0.5×10^{-5} モル $\sim 5.0 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは 5.0×10^{-5} モル $\sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルの量が用いられ、増感色素1モルあたり0.1倍 $\sim$ 10000倍、好ましくは0.5倍 $\sim$ 5000倍に有利な使用量がある。

【0088】

本発明のカラー感光材料は、少なくともイエロー画像形成ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ画像形成ハロゲン化銀乳剤層、シアン画像形成ハロゲン化銀乳剤層を有しており、各乳剤層に含有されるハロゲン化銀は互いに分光感度極大波長が異なっている。

本発明においては、それぞれの乳剤層の分光波長領域に対応する波長のレーザーや発光ダイオードで露光することにより画像が形成されるが、該露光の波長で測定した生試料の反射濃度の少なくとも一つは0.8以上であり、更に好ましくは1.0以上である。

現像処理前の前記反射濃度を0.8以上にする方法としては、少なくとも前記ハロゲン化銀乳剤の分光感度領域に吸収を有する水溶性染料を添加する方法及び/または最下層またはそれ以外の層にアンチハレーション層を設ける方法が好ましい。更に、固体分散染料を感光材料中に含有させて、染料が感光材料中で拡散するのを抑制する方法などが挙げられる。

本発明に用いられる水溶性染料としては、オキシノール、シアニン、メロシアニン、アゾ、アントラキノン、アリリデン等の各染料が挙げられるが、現像処理浴中での高分解性、及びハロゲン化銀乳剤への非増感の観点から、特に好ましい染料はオキシノール染料及びメロシアニン染料である。

オキシノール染料は、米国特許第4,187,225号、特開昭48-42826号、同49-5125号、同49-99620号、同50-91627号、同51-77327号、同55-120660号、同58-24139号、同58-143342号、同59-38742号、同59-111640号、同59-111641号、同59-168438号、同60-218641号、同62-31916号、同62-66275号、同62-66276号、同62-185755号、同62-273527号、同63-139949号等に記載されている。また、メロシアニン染料は、特開昭50-145124号、同58-120245号、同63-35437号、同63-35438号、同63-34539号、同63-58437号等に記載されている。

水溶性染料の使用量は、感光材料に露光を行うレーザーや発光ダイオードの波長で測定した現像処理前の生試料の反射濃度が0.8以上となるように単独または2種以上を組み合わせ、量を選択して添加する。

【0089】

本発明においては、最下層またはその他の層にアンチハレーション層を設けることもできる。

アンチハレーション層は光を吸収する化合物を含有する。光を吸収する化合物としては、その作用を有する各種の有機化合物及び無機化合物が挙げられる。この無機化合物としては、コロイド銀、コロイドマンガン等が好適であるが、コロイド銀が好ましい。

上記のコロイド銀は、例えば、ゼラチン中でハイドロキノン、フェニドン、アスコルビン酸、ピロガロールやデキストリンのような還元剤の存在下にアルカリ性に保って還元し、その後、中和、冷却してゼラチンをセットさせてから、ヌードル水洗法によって還元剤や不要な塩を除去することによって得られる。アルカリ性で還元する際、アザインデン化合物、メルカプト化合物の存在下でコロイド銀粒子を作ると、均一な粒子のコロイド銀分散液を得ることができる。コロイド銀の塗布量は、生試料の反射濃度が0.5～1.5となる量が好ましい。

【0090】

本発明のカラー感光材料においては、任意のハロゲン化銀乳剤層中及び/またはそれ以外の親水性コロイド写真構成層中に、カルボキシル基、スルホンアミド基、スルファモイル基の少なくとも一つを有する染料を固体分散染料として固体分散して含有することができる。

本発明に好ましく用いられる支持体は、紙基体の両面をポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂で被覆されており、支持体の表面の凹凸を連続的に測定し、その測定信号を周波数解析して求めた時、支持体表面の1～12.5mmの周波数区間におけるパワースペクトルの積分値(PY値)が2.9μm以下であることが好ましい。より好ましくは1.8μm以下、更に好ましくは1.15μm以下のPY値である。

PY値が2.9μmより大きい支持体を用いると、ドラム回転数を大きくして生産性を向上させようとする場合に画像のムラが大きくなり、ドットの再現が劣化する。このPY値を測定するにはフィルム厚み連続測定機(例えばアンリツ社製)を用いて、ポリオレフィン被覆した支持体の厚みムラを連続的に測定し、得られた測定信号を周波数解析機(例えば日立電子社製:VC-2403)を用いて周波数解析することによって得られる。

【0091】

支持体は、一般的に写真印画紙、フィルムに用いられている支持体から任意に選択できる。例えば天然パルプ、合成パルプ、天然パルプと合成パルプの混合物の他、各種の抄合せ紙原料を挙げることができる。一般には、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹パルプと広葉樹パルプの混合パルプ等を主成分とする天然パルプを広く用いることができる。

更に、該支持体中には、一般に製紙で用いられるサイズ剤、定着剤、強力増強剤、充填剤、帯電防止剤、染料等の添加剤が配合されてもよく、又、表面サイズ剤、表面強力剤、帯電防止剤等を適宜表面に塗布したものでよい。

反射支持体は、通常、50～300g/m²の質量を有する表面の平滑なものが用いられ、又、その両面をラミネートする樹脂は、エチレン、α-オレフィン類、例えばポリプロピレン等の単独重合体、前記オレフィンの少なくとも2種の共重合体又はこれら各種重合体の少なくとも2種の混合物等から選択することができる。特に好ましいポリオレフィン樹脂は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン又はこれらの混合物である。

反射支持体にラミネートされるポリオレフィン樹脂の分子量は特に制限されるものではないが、通常は2万～20万の範囲のものが用いられる。

【0092】

反射支持体の写真乳剤を塗布する側のポリオレフィン樹脂被覆層は、好ましくは25～50μmであり、更に好ましくは25～35μmである。

反射支持体の裏面側(乳剤層を設ける面の反射側)をラミネートするために用いられるポリオレフィンは、普通、低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの混合物が、それ自体溶解ラミネートされる。そして、この層は、一般にマット化加工されることが多い。

また、三酢酸セルロースフィルム(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンテレフタレート(PEN)などの各種フィルム支持体も好ましく用いられる

。

【0093】

支持体の表裏のラミネート形成に当たり、一般に現像済み印画紙の常用環境における平坦性を高めるために、表側の樹脂層の密度を裏側より若干大きくしたり、又は表側よりも裏側のラミネート量を多くする等の手段が用いられる。

一般に、反射支持体の表裏両面のラミネートは、ポリオレフィン樹脂組成物を支持体上に溶融押出コーティング法により形成できる。又、支持体の表面あるいは必要に応じて表裏両面にコロナ放電処理、火炎処理等を施すことが好ましい。又、表面ラミネート層表面上に、写真乳剤との接着性を向上させるためのサブコート層、又は裏面のラミネート層上に、印刷筆記性や帯電防止性を向上するためのバックコート層を設けることが好ましい。

10

【0094】

支持体表面（乳剤層を設ける面）のラミネートに用いられるポリオレフィン樹脂には、好ましくは13～20質量%、更に好ましくは15～20質量%の白色顔料が分散混合される。

該白色顔料としては、無機及び/又は有機の白色顔料を用いることができ、好ましくは無機の白色顔料である。その様なものとしては、硫酸バリウム等のアルカリ土金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土金属の炭酸塩、微粉珪酸、合成珪酸塩のシリカ類、珪酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等が挙げられる。

これらの中でも好ましくは硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化チタンであり、更に好ましくは硫酸バリウム、酸化チタンである。該酸化チタンはルチル型でもアナターゼ型でもよく、又、表面を含水酸化アルミナ、含水酸化フェライト等の金属酸化物で被覆したものも使用される。

20

その他、酸化防止剤や白色性改良のため有色顔料、蛍光増白剤を添加することが好ましい。

。

又、反射支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設することにより、鮮鋭性が向上し好ましい。白色顔料としては、前記と同様の白色顔料を使用することができるが、酸化チタンが好ましい。白色顔料を含有する親水性コロイド層には、中空微粒子ポリマーや高沸点有機溶媒を添加することが、鮮鋭性及び/又はカール耐性を改良でき、より好ましい。

30

【0095】

反射支持体の表面の形状は、平滑であってもよいし、適度な表面粗さを有するものでもよいが、印刷物に近い光沢を有するような反射支持体を選択することが好ましい。例えば、JIS B 0601-1976に規定される平均表面粗さS Raが0.30～3.0 μmである白色支持体を使用するのが好ましい。

本発明の感光材料は、画像形成面の表面粗さが0.30～3.0 μmとなるようにするのが好ましく、そのために微粒子粉末を含有させることにより調整できる。この微粒子粉末は、当業界ではマット剤と一般に称されることが多く、従って、以下、特に断りのない限りマット剤と称する。

マット剤を添加する層としては、ハロゲン化銀乳剤層、保護層、中間層、下塗層等があり、複数の層に添加してもよい。好ましくは感光材料の最上層である。

40

感光材料の画像形成層側の表面光沢は、印刷物に近い光沢を有することが好ましく、例えば画像形成層の処理後の表面のJIS Z 8741に規定される方法で測定される光沢度GS(60°)が5～60であるものが好ましい。

本発明の好ましい実施態様において、保護層を感光材料の最外表面に形成し、かつ保護層にマット剤を添加することが好ましい。

【0096】

本発明に用いることのできるマット剤としては、例えば結晶性又は非結晶性シリカ、二酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウムバリウム、珪酸アルミナマグネシウム、ハロゲン化銀、二酸化珪素、アクリル酸-エチルアク

50

リレート共重合体、アクリル酸 - メチルメタクリレート共重合体、イタコン酸 - スチレン共重合体、マレイン酸 - メチルメタクリレート共重合体、マレイン酸 - スチレン共重合体、アクリル酸 - フェニルアクリレート共重合体、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸 - メタクリル酸 - エチルメタクリレート共重合体、ポリスチレン、澱粉、セルロースアセテートプロピオネート等を挙げることができる。

【 0 0 9 7 】

その他、米国特許第 1 , 2 2 1 , 9 8 0 号、同第 2 , 9 9 2 , 1 0 1 号に記載の化合物等が挙げられ、これらを単独で、又は 2 種以上組み合わせ用いることができる。マツト剤と共に、コロイド状シリカを併用してもよい。

これらマツト剤の粒子サイズは平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

ここで言う平均粒径 (r_m とする) とは、球状の粒子の場合はその直径、又、立方体や球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算した時の直径の平均値であり、個々の粒子の粒径が r_i で、その数が n_i である時、次の式によって定義される。具体的な測定方法は、特開昭 5 9 - 2 9 2 4 3 号に記載される方法を適用できる。

【 0 0 9 8 】

$$r_m = \sum n_i r_i / \sum n_i$$

本発明において、マツト剤は感光性層と反対側面上の層中に分散含有されるが、その方法としては、必要に応じてノニオン性、カチオン性又はアニオン性界面活性剤を含む親水性バインダー中に、必要に応じて他の添加剤を加え、高速回転ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散、ボールミル等により、剪断応力を利用した乳化分散法により分散し、任意の方法で塗布して形成できる。

マツト剤の塗布量は、含有させる層 1 m^2 当たり $50 \sim 500 \text{ mg}$ が好ましく、より好ましくは $70 \sim 300 \text{ mg}$ である。又、マツト剤の含有量は、親水性バインダーに対して $3 \sim 50$ 質量% ($\text{wt}\%$) が好ましく、更に好ましくは $5 \sim 20$ 質量% ($\text{wt}\%$) である。又、本発明においては、更に表面をポリオレフィンで被覆したポリプロピレン等の合成樹脂フィルム支持体等も用いることができる。

反射支持体の厚みは特に制限はないが、 $80 \sim 160 \mu\text{m}$ 厚のものが好ましく用いられる。特に $90 \sim 130 \mu\text{m}$ 厚のものが更に好ましい。

【 0 0 9 9 】

本発明に用いられる感光材料の反射支持体は、 1 m^2 当たりの質量が 130 g 以下であるが、より好ましくは 1 m^2 当たり $70 \sim 120 \text{ g}$ である。

感光材料に使用されている支持体は、テーパー剛度 (Taber Stiffness) が $0.8 \sim 4.0$ であることが好ましい。テーパー剛度とは、測定器として剛度測定器 V - 5 モデル 150B (Taber V - 5 Stiffness tester: TABER INSTRUMENT - A TELEDYNE COMPANY 製) を用いて測定したものを言う。尚、支持体は縦方向と横方向で剛度値が異なるのが一般的であるが、少なくとも片方が上記の範囲内に入っていればよい。

【 0 1 0 0 】

本発明のイエロー画像形成層中以外の層に含有させ色相を調整するために使用するイエロー色素形成カプラーは、高沸点溶媒等の媒体中にて、本発明の現像主薬と反応したイエロー画像が本発明の分光吸収与えるように使用できる色素形成カプラーであれば良い。好ましいイエロー色素形成カプラーは、下記一般式 (Y - I) で表される色素形成カプラーである。

【 0 1 0 1 】

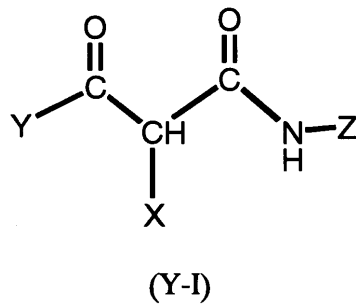
【 化 2 6 】

10

20

30

40



10

【0102】

一般式 (Y - I) 中、Y は、アルコキシ基、分岐アルキル基、置換フェニル基及び含窒素複素環基を表し、Z は置換アリール基を表す。X は水素原子、または現像薬の酸化体との反応により離脱する基を表す。

本発明で好ましく使用される一般式 (Y - I) で表されるイエロー色素形成カプラーについて詳細に説明する。

20

【0103】

Y はアルコキシ基、分岐アルキル基、置換フェニル基及び含窒素複素環基を表す。Y がアルコキシ基を表す時、炭素数は 1 ~ 30 が好ましく、炭素数 1 ~ 12 が更に好ましい。例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、シクロヘキシルオキシ等が挙げられる。

Y が分岐アルキル基を表す時、炭素数は、3 ~ 30 が好ましく、炭素数 3 ~ 12 がより好ましい。例えば、アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピル基、t-ブチル基等が挙げられる。

Y が置換フェニル基を表す時、置換基としては、一般式 (II) の R¹ で記載した置換基が挙げられる。

30

【0104】

上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。

【0105】

上記の置換基のうち、好ましいものは、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましい置換基は、アルキル基、アルコキシ基であり、アルコキシ基が最も好ましい置換基である。アルコキシの中でも、メトキシ基がより好ましい。フェニル基上の置換基数として、0 ~ 4 が好ましく、より好ましくは、1 ~ 3 で、更に好ましくは、1 であり、置換位置としては、カルボニル基に対して、パラ位が好ましい。

40

【0106】

Y が含窒素複素環基を表す時、Y は、環部分が飽和環であっても不飽和環であってもよく、不飽和環の場合、芳香環であってもかまわない。好ましくは、飽和環または芳香環（複素芳香環）であり、特に好ましくは芳香環（複素芳香環）である。

50

含窒素複素環基は炭素数 0 ~ 60 が好ましく、1 ~ 50 がさらに好ましく、3 ~ 40 が特に好ましい。また、環構成原子としては、窒素原子、炭素原子から選択されるものが好ましく、このとき、窒素原子は 1 ~ 2 個が好ましい。

含窒素複素環基としては、例えば、1 - ピロリジニル基、1 - ピロリル基、2 - ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、1 - イミダゾリル基、ピラゾリル基、3 - 、4 - または 5 - ピラゾリル基、インドリジニル基、ベンズイミダゾリル基、インドリニル基、インドリル基、2 - インドリル基、3 - インドリル基等が挙げられる。このうち、1 - ピロリル基、2 - ピロリル基、ピロリル基、ベンズイミダゾリル基、1H - イミダゾリル基、インドリニル基、インドリル基、2 - インドリル基、3 - インドリル基が好ましく、2 - ピロリル基、ピロリル基、インドリニル基、2 - インドリル基、3 - インドリル基がより好ましい。

10

【0107】

含窒素複素環基が有してもよい置換基としては、一般式 (II) の R¹ で記載した置換基が挙げられ、好ましい置換基は、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、シアノ基である。

【0108】

X は水素原子、または現像主薬の酸化体との反応で離脱する基を表し、該基の現像主薬の酸化体との反応で離脱する基としては、一般式 (II) における X と同義であり、好ましい範囲も同じである。

20

【0109】

Z は置換アリール基を表し、好ましくは炭素数 6 ~ 60 で、該アリール基の置換基としては、一般式 (II) の R¹ における置換基が挙げられる。好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。

Z は、特に、少なくとも、2 位にハロゲン原子またはアルコキシ基が置換したフェニル基（該フェニル基はさらに 3 ~ 6 位に置換基を有してもよく、特に 5 位に置換基を有する場合が好ましい）が好ましい。更に好ましくは、2 位にアルコキシ基が、5 位に置換基が置換したフェニル基である。

30

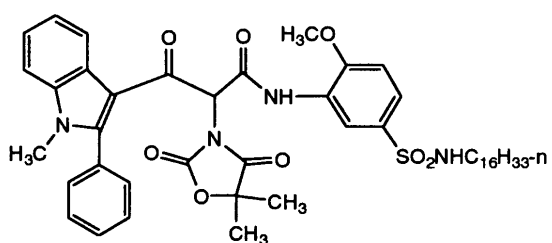
【0110】

前記一般式 (Y - I) で表される、本発明に好ましく使用されるカプラーは、Y、Z を介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。以下に一般式 (Y - I) で表される、本発明に好ましく使用される色素形成カプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0111】

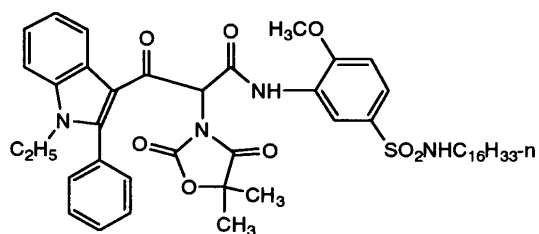
【化 27】

(Y-1)

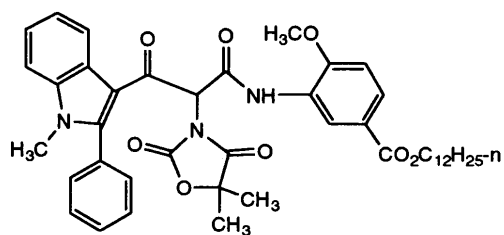


10

(Y-2)

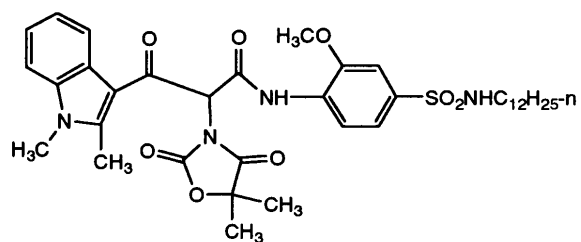


(Y-3)



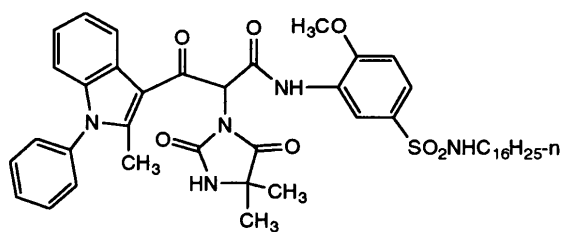
20

(Y-4)



30

(Y-5)

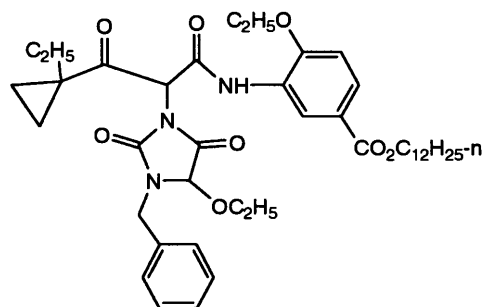


40

【 0 1 1 2 】

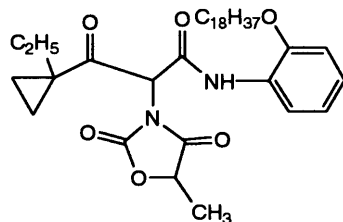
【 化 2 8 】

(Y-6)

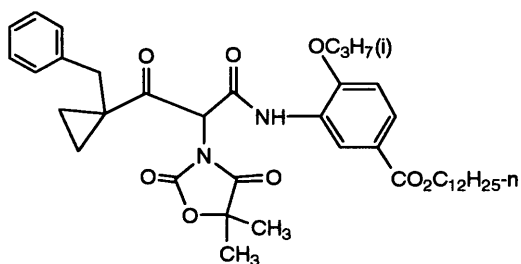


10

(Y-7)

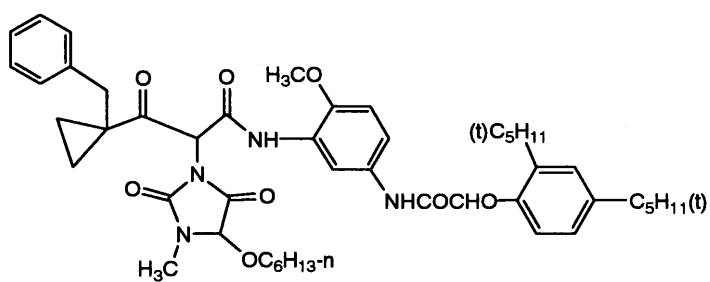


(Y-8)



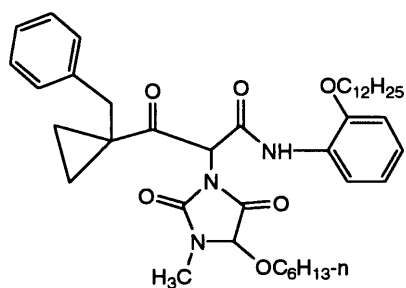
20

(Y-9)



30

(Y-10)

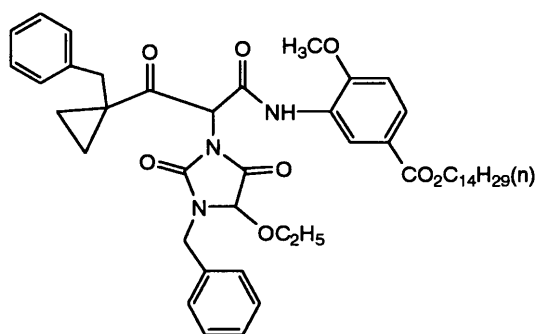


40

【 0 1 1 3 】

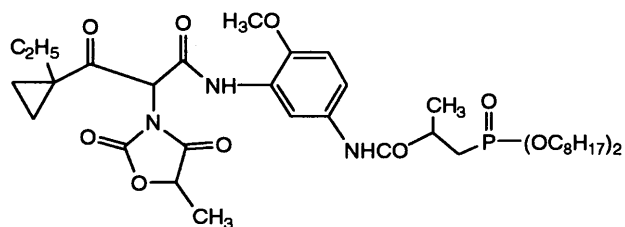
【 化 2 9 】

(Y-11)

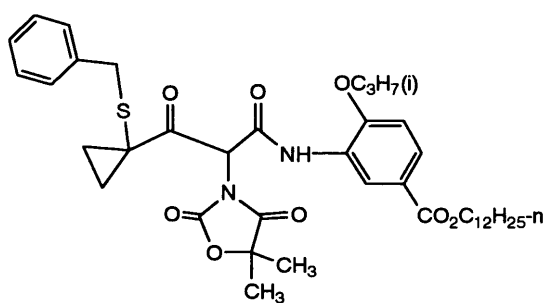


10

(Y-12)

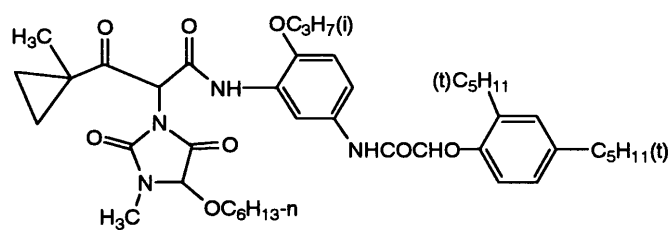


(Y-13)



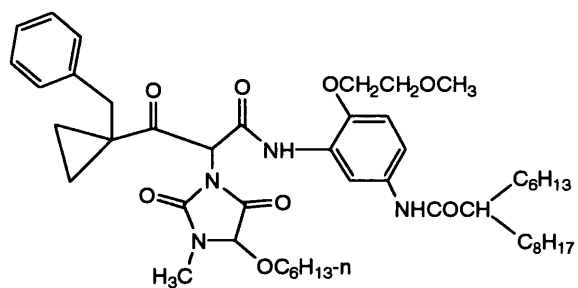
20

(Y-14)



30

(Y-15)

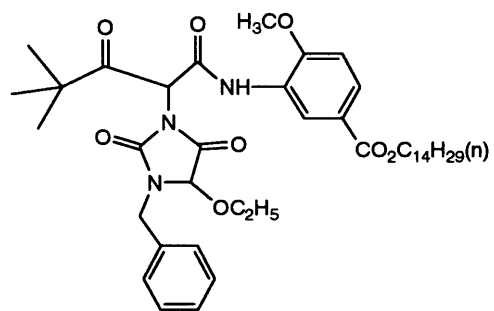


40

【 0 1 1 4 】

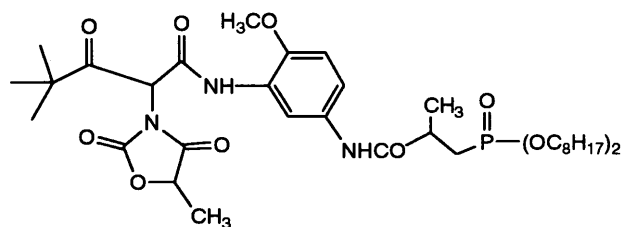
【 化 3 0 】

(Y-16)

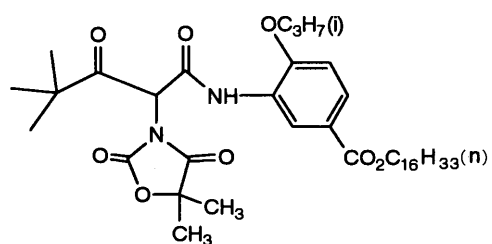


10

(Y-17)

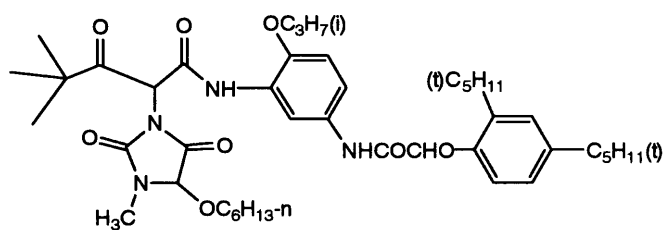


(Y-18)



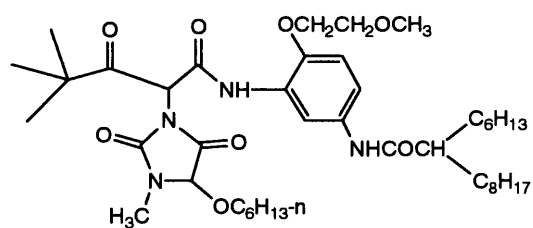
20

(Y-19)



30

(Y-20)

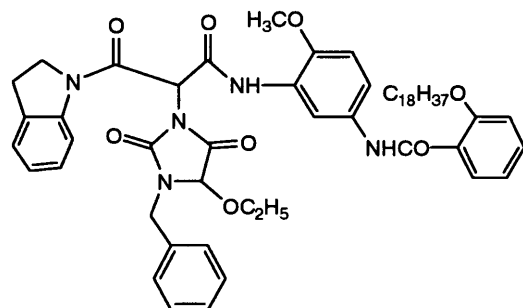


40

【 0 1 1 5 】

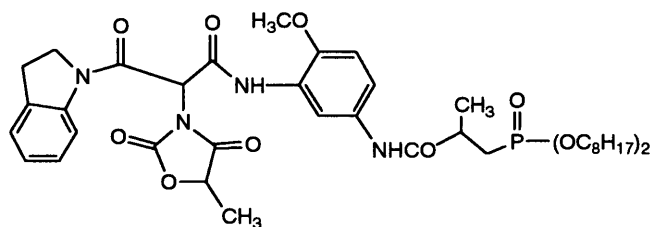
【 化 3 1 】

(Y-21)

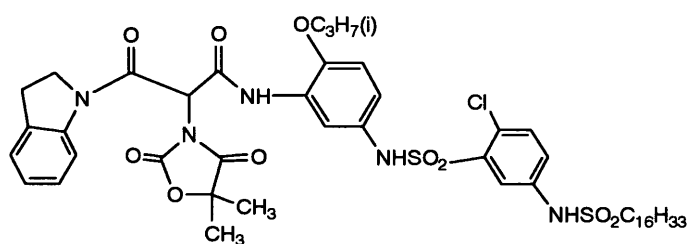


10

(Y-22)

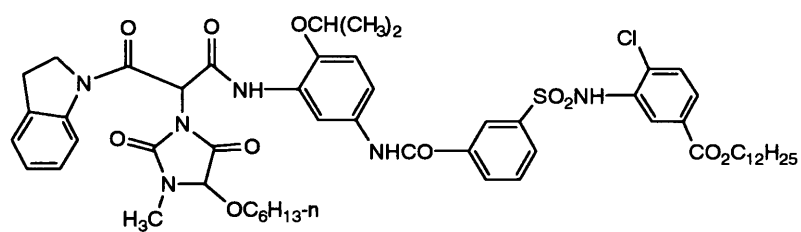


(Y-23)



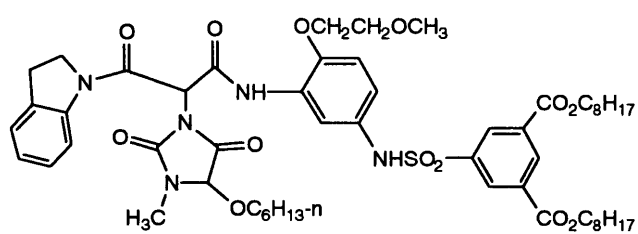
20

(Y-24)



30

(Y-25)

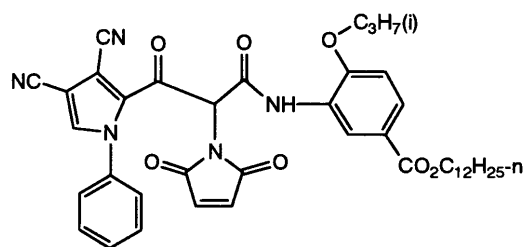


40

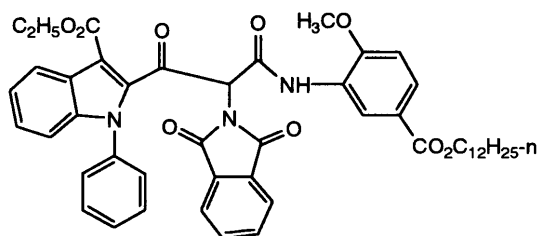
【 0 1 1 6 】

【 化 3 2 】

(Y-26)

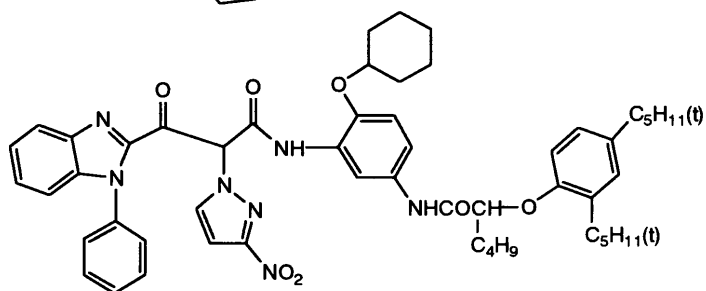


(Y-27)



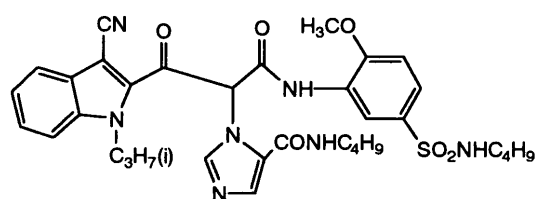
10

(Y-28)



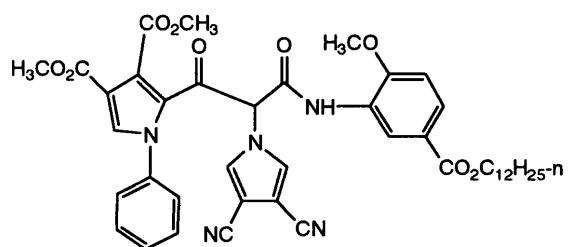
20

(Y-29)



30

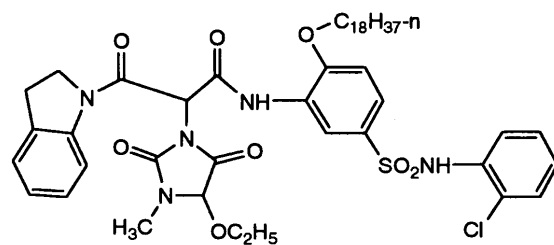
(Y-30)



【 0 1 1 7 】
【 化 3 3 】

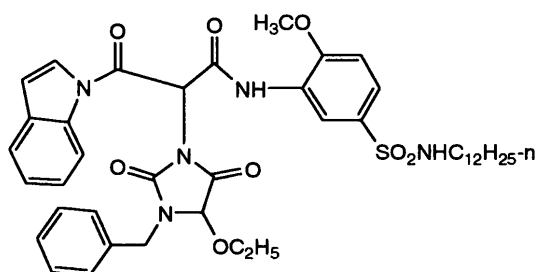
40

(Y-31)

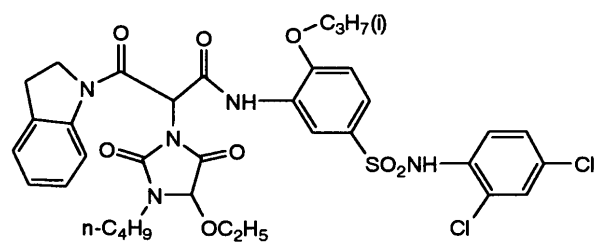


10

(Y-32)

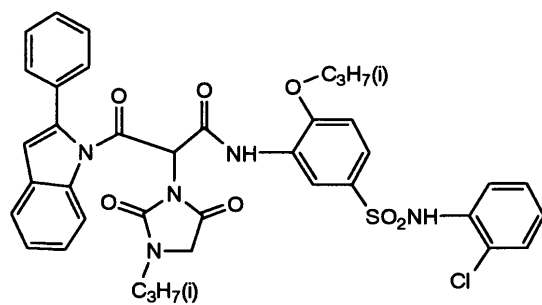


(Y-33)



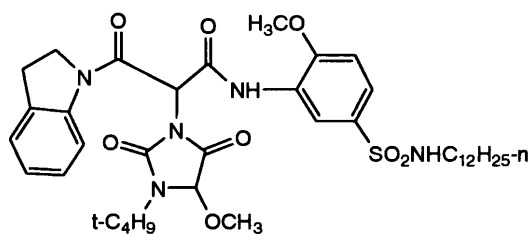
20

(Y-34)



30

(Y-35)

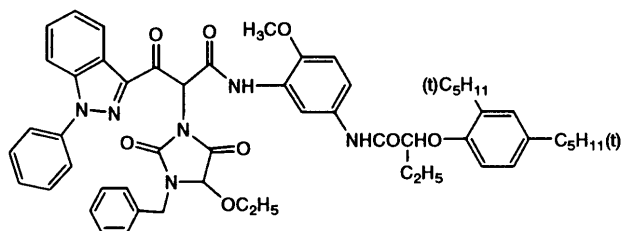


40

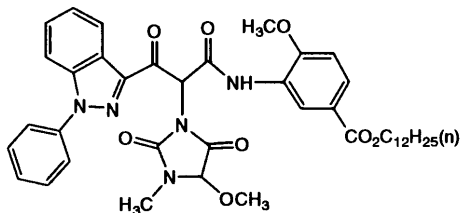
【 0 1 1 8 】

【 化 3 4 】

(Y-36)

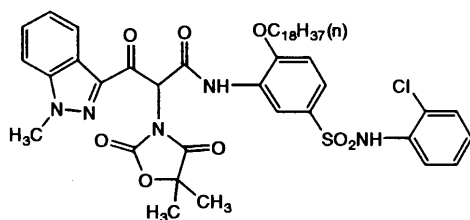


(Y-37)



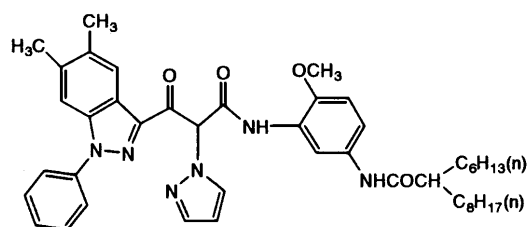
10

(Y-38)



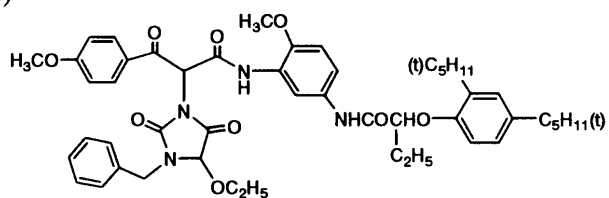
20

(Y-39)



30

(Y-40)

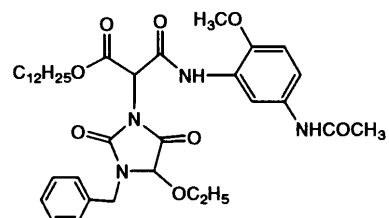


【 0 1 1 9 】

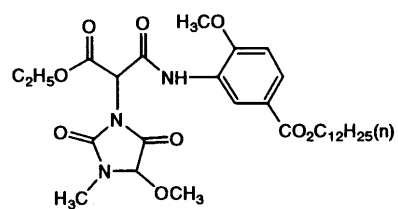
【 化 3 5 】

40

(Y-41)

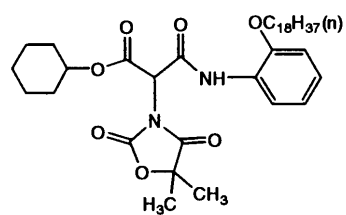


(Y-42)



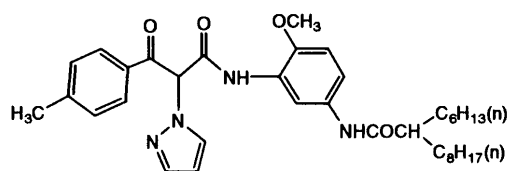
10

(Y-43)



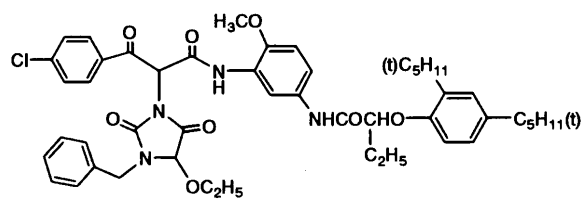
20

(Y-44)



30

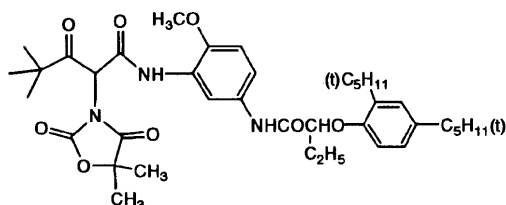
(Y-45)



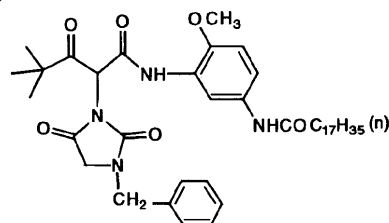
40

【 0 1 2 0 】
【 化 3 6 】

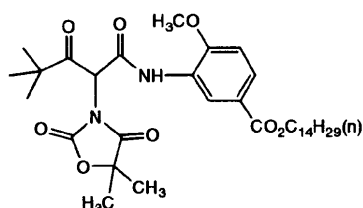
(Y-46)



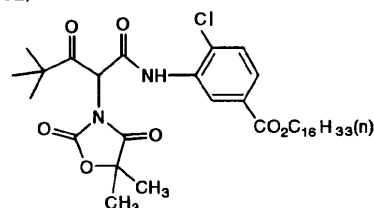
(Y-51)



(Y-47)

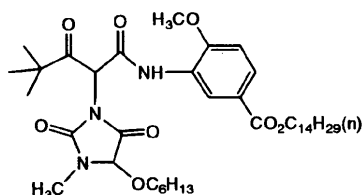


(Y-52)

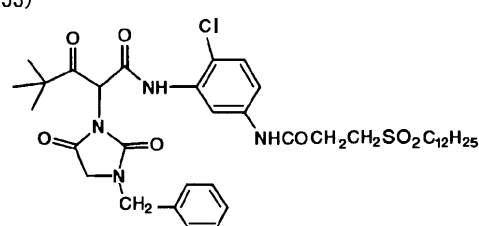


10

(Y-48)

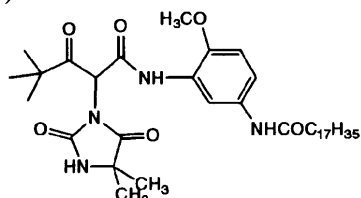


(Y-53)

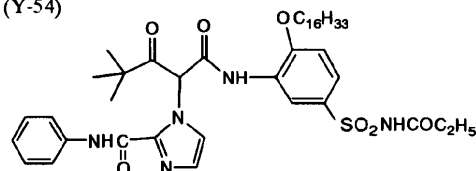


20

(Y-49)

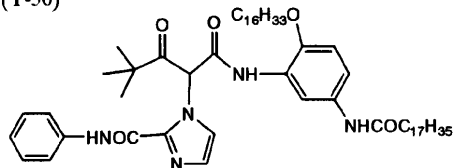


(Y-54)



30

(Y-50)



【 0 1 2 1 】

イエロー画像形成層以外に使用されるイエロー色素形成カプラーおよびイエロー画像形成層に使用される前記一般式(Ⅱ)で表されるイエロー色素形成カプラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤層において、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル、好ましくは、 $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

40

また、イエロー画像形成層における本発明の一般式(Ⅱ)で表されるイエロー色素形成カプラーの塗布量に対する塗布銀量は、モル量にて、2倍～10倍が好ましく、より好ましくは、3倍～6倍、最も好ましいのは、4倍～6倍である。

また、本発明の一般式(Ⅱ)で表されるイエロー色素形成カプラーは、他の種類のイエロー色素形成カプラーや色相調節等のために、マゼンタ色素形成カプラーやシアン色素形成カプラーと併用することもできる。

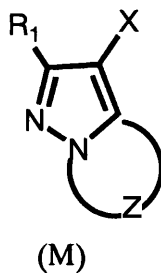
本発明のマゼンタ画像形成層中に含有されるマゼンタ色素形成カプラーは、高沸点溶媒等の媒体中にて、本発明の現像主薬と反応したマゼンタ画像が本発明の分光吸収与えるように使用できる色素形成カプラーであれば良い。

50

好ましいマゼンタ色素形成カプラーは、下記一般式 (M) で表されるマゼンタ色素形成カプラーである。

【 0 1 2 2 】

【 化 3 7 】



10

【 0 1 2 3 】

式中、 R_1 は、水素原子または、置換基を表す。 Z は、窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は、置換基（縮合環を含む）を有してもよい。 X は、水素原子若しくは現像主薬の酸化体と反応して離脱する基を表す。

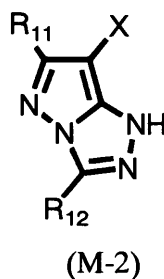
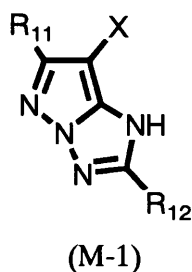
以下に、一般式 (M) で表されるマゼンタ色素形成カプラーについて詳細に説明する。

一般式 (M) で表される色素形成カプラー骨格のうち好ましい骨格は、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]トリアゾールであり、それぞれ一般式 (M-1) または一般式 (M-2) で表される。

20

【 0 1 2 4 】

【 化 3 8 】



30

【 0 1 2 5 】

式中、 R_{11} 、 R_{12} は、置換基を表し、 X は、水素原子若しくは、現像主薬の酸化体と反応して離脱する基を表す。

【 0 1 2 6 】

これらの一般式における置換基 R_{11} 、 R_{12} 、 X について詳しく説明する。

R_{11} は、例えば、一般式 (II) の R_1 で挙げた置換基が挙げられる。

【 0 1 2 7 】

上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。

40

これらの置換基のうち、好ましい R_{11} としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。

【 0 1 2 8 】

R_{12} は、 R_{11} について例示した置換基が挙げられ、好ましい置換基として、アルキル基

50

、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。

より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、最も好ましい基は、アルキル基であり、アルキル基の中でも分岐アルキル基が好ましい。分岐アルキル基の場合、置換アルキル基でも構わない。この場合の置換基として、一般式(II)のR₁で挙げた置換基が挙げられる。

【0129】

Xは、水素原子、または現像主薬の酸化体との反応で離脱する基を表し、該基の現像主薬の酸化体との反応で離脱する基としては、一般式(II)のXで挙げた基が挙げられる。

【0130】

Xの置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくは、アリールチオ基、カップリング活性に窒素原子で結合する5員若しくは、6員の含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくは、ハロゲン原子、置換アリールオキシ基、置換アリールチオ基、または、1-ピラゾリル基である。最も好ましいXは、ハロゲン原子で、中でもクロル原子である。

10

【0131】

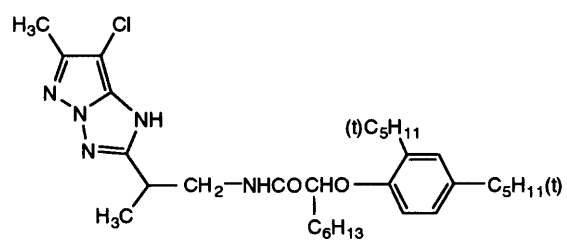
前記一般式(M-1)、(M-2)で表される色素形成カプラーは、R₁₁、R₁₂を介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。また、より好ましい色素形成カプラーは、一般式(M-1)で表される色素形成カプラーである。以下に一般式(M-1)、(M-2)で表される、本発明に好ましく使用される色素形成カプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0132】

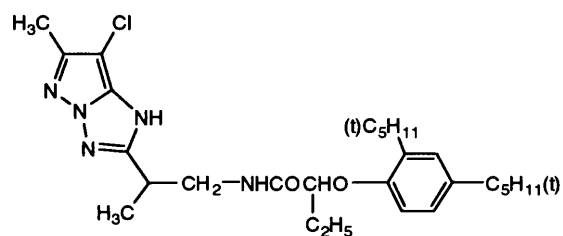
【化39】

(M-1)

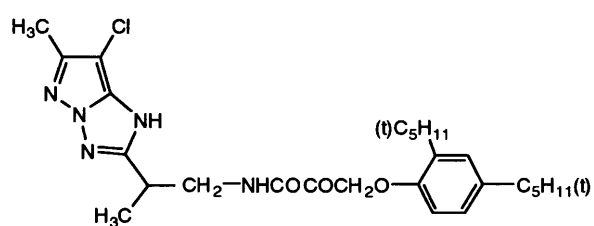


10

(M-2)

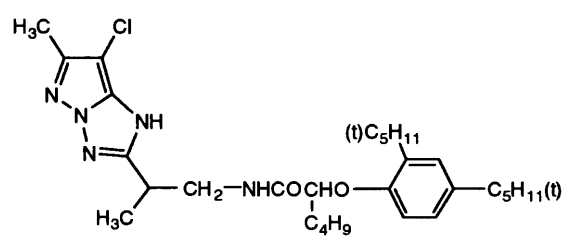


(M-3)



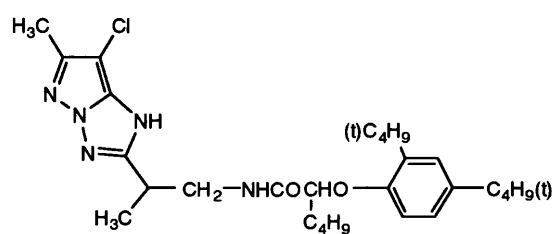
20

(M-4)



30

(M-5)

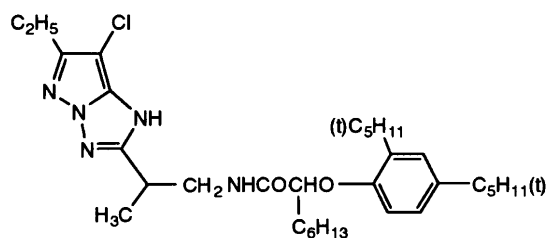


40

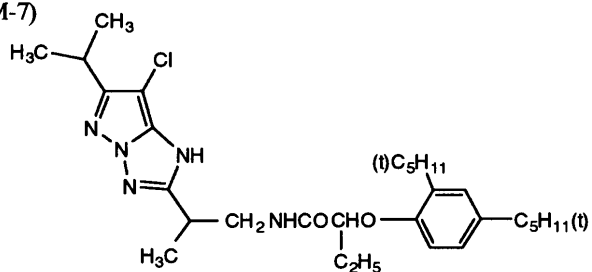
【 0 1 3 3 】

【 化 4 0 】

(M-6)

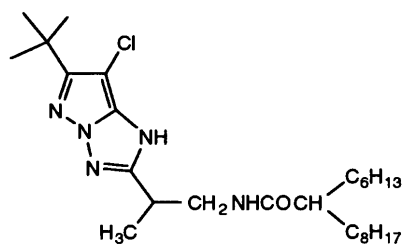


(M-7)



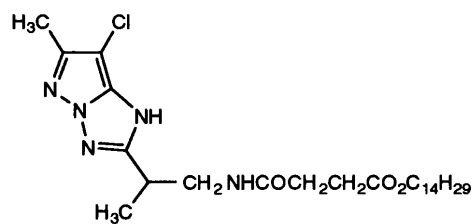
10

(M-8)



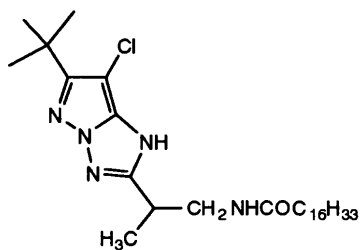
20

(M-9)



30

(M-10)

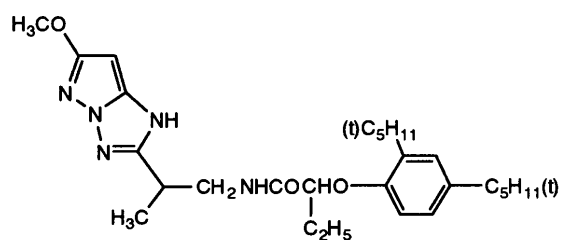


40

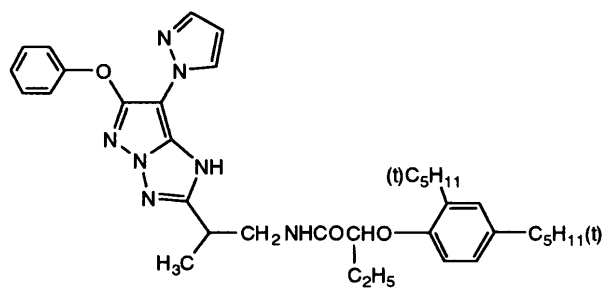
【 0 1 3 4 】

【 化 4 1 】

(M-11)

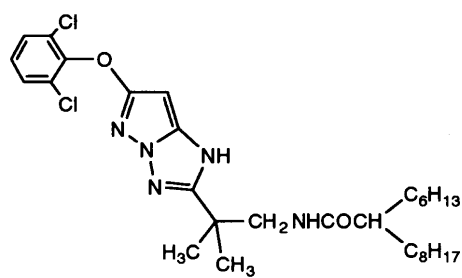


(M-12)



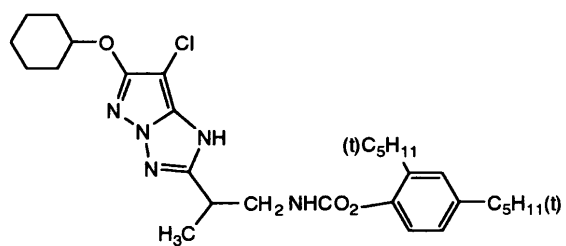
10

(M-13)



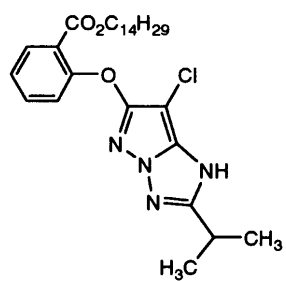
20

(M-14)



30

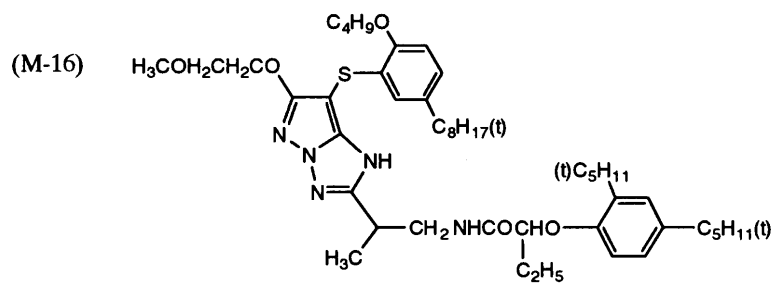
(M-15)



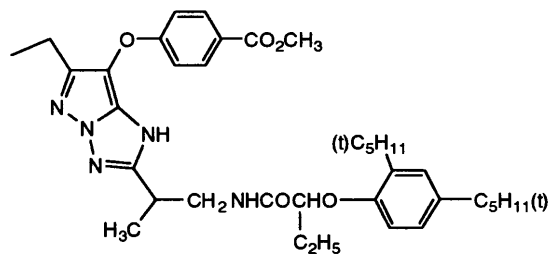
40

【 0 1 3 5 】

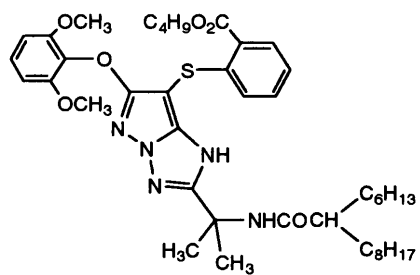
【 化 4 2 】



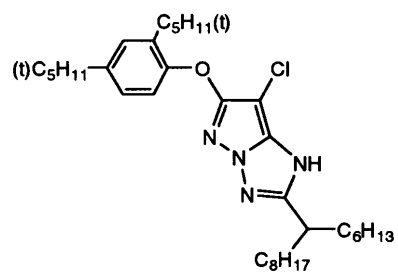
(M-17)



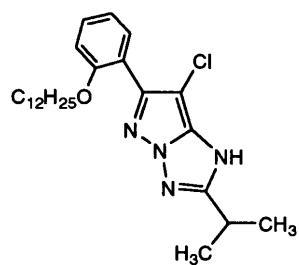
(M-18)



(M-19)



(M-20)



【 0 1 3 6 】

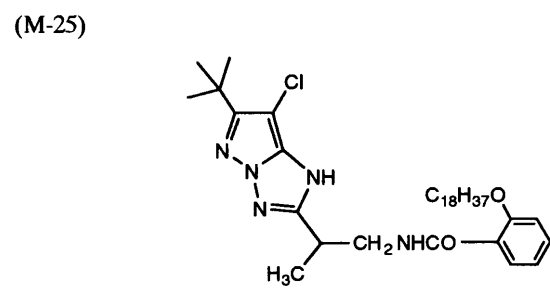
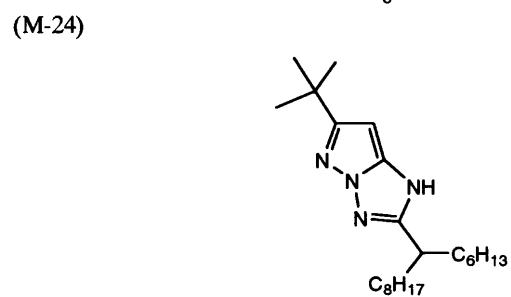
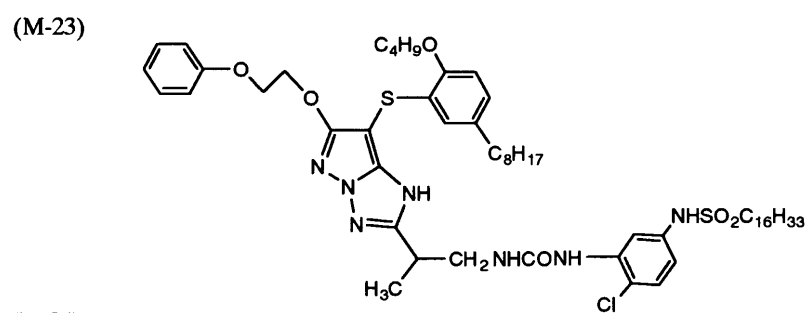
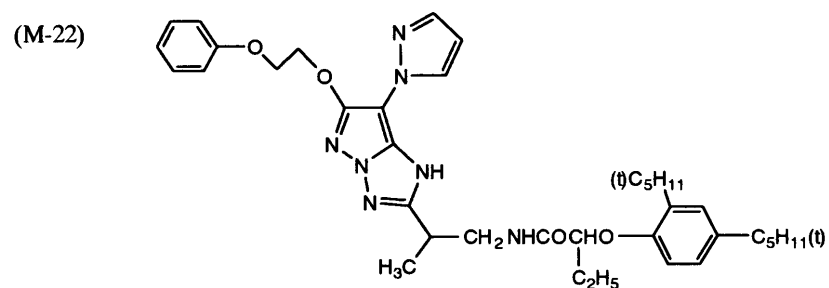
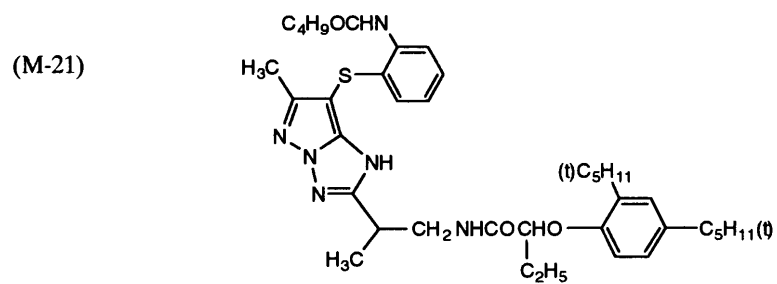
【 化 4 3 】

10

20

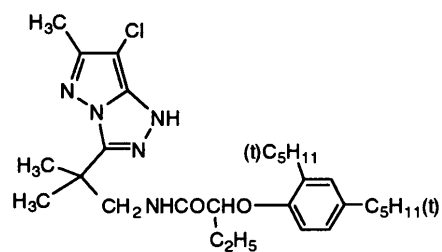
30

40

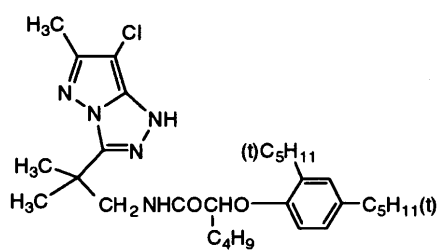


【 0 1 3 7 】
【 化 4 4 】

(M-26)

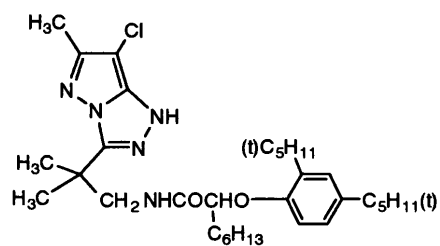


(M-27)



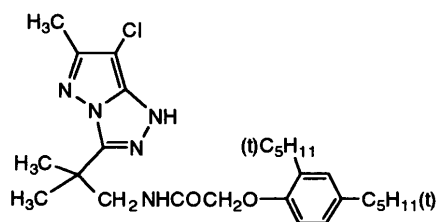
10

(M-28)



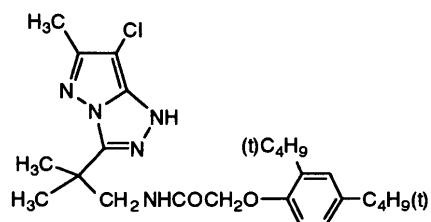
20

(M-29)



30

(M-30)

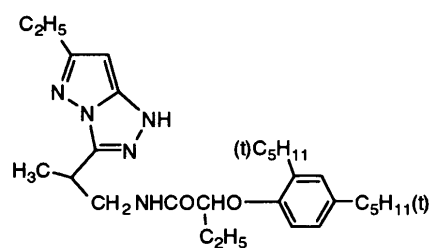


40

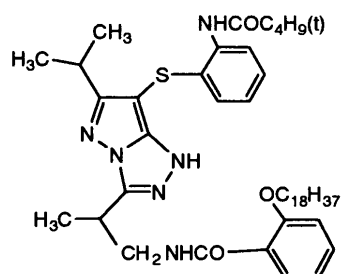
【 0 1 3 8 】

【 化 4 5 】

(M-31)

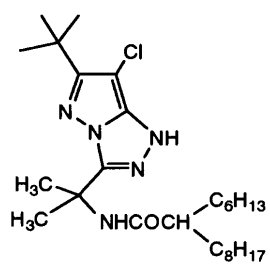


(M-32)



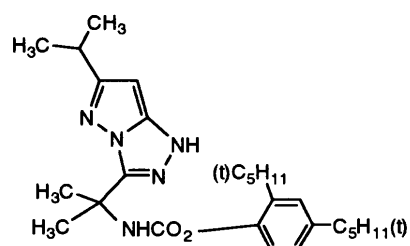
10

(M-33)



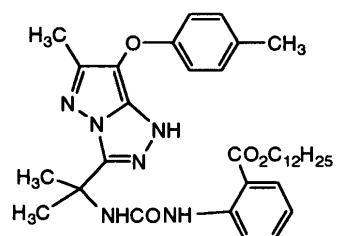
20

(M-34)



30

(M-35)

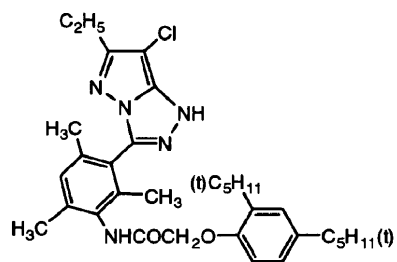


40

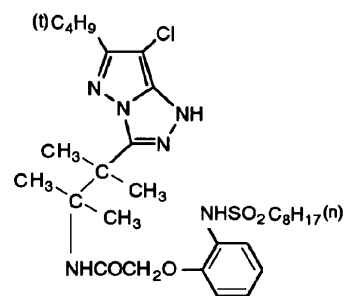
【 0 1 3 9 】

【 化 4 6 】

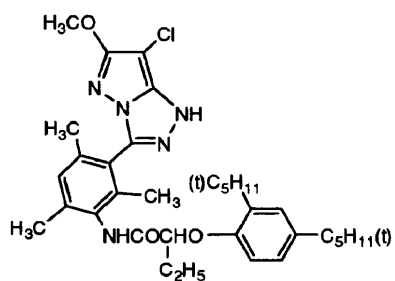
(M-36)



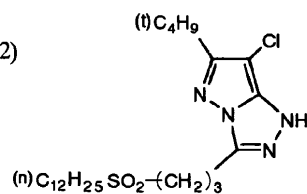
(M-41)



(M-37)

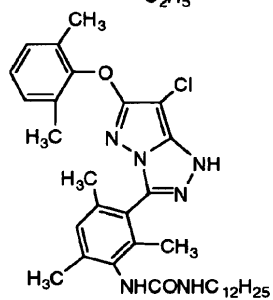


(M-42)



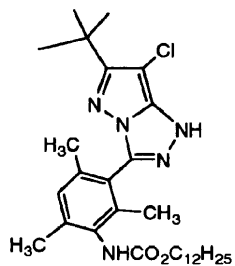
10

(M-38)



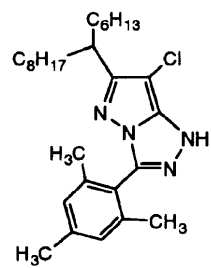
20

(M-39)



30

(M-40)

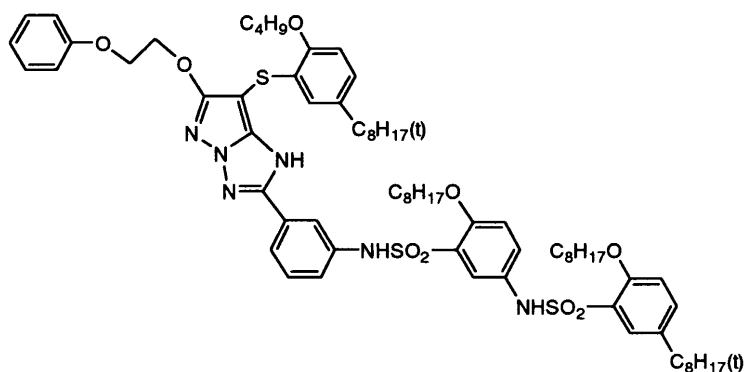


40

【 0 1 4 0 】

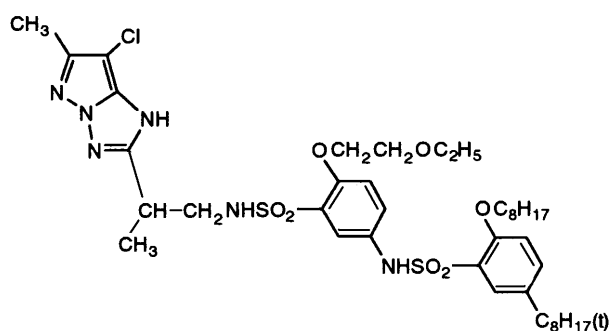
【 化 4 7 】

(M-43)



10

(M-44)



20

【 0 1 4 1 】

マゼンタ色素形成カプラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤層において、ハロゲン化銀 1 モル当たり $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル、好ましくは、 $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

また、マゼンタ画像形成層における、本発明に好ましく使用されるマゼンタ色素形成カプラーの塗布量に対する塗布銀量は、モル量にて、3 倍～10 倍が好ましく、より好ましくは、4 倍～9 倍、最も好ましいのは、5 倍～8 倍である。

30

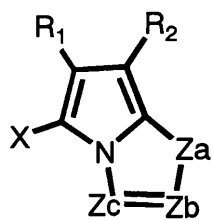
また、本発明に好ましく使用されるマゼンタ色素形成カプラーは、他の種類のマゼンタ色素形成カプラーや色相調節等のために、シアン色素形成カプラーやイエロー色素形成カプラーとも併用することもできる。本発明においては、特にイエロー色素形成カプラーと併用するのが好ましい。イエロー画像形成層以外に好ましく使用される一般式 (Y-I) で表わされるイエロー色素形成カプラーおよびイエロー画像形成層に使用される本発明の一般式 (II) で表されるイエロー色素形成カプラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤層において、ハロゲン化銀 1 モル当たり $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル、好ましくは、 $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

好ましいシアン色素形成カプラーについては、一般式 (C1)、一般式 (C2) で表される。

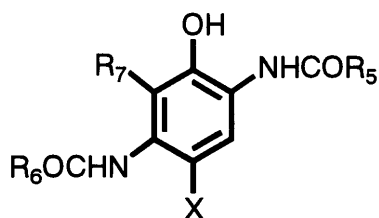
40

【 0 1 4 2 】

【 化 4 8 】



(C1)



(C2)

【 0 1 4 3 】

10

式中、Zaは、-NH-または、-CH(R₃)-を表し、Zb及びZcは、それぞれ-C(R₄)=、または、-N=を表す。R₁、R₂及びR₃は、それぞれハメットの置換基数σ_p値が0.2以上、1.0以下の電子吸引性基を表す。但し、R₄は、水素原子又は、置換基を表す。ただし、式中に2つのR₄が存在する場合には、それらは同じであっても異なってもよい。R₅、R₆は、置換基を表し、R₇は、水素原子若しくは、置換基を表す。Xは、水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング反応時の離脱可能な基を表す。

【 0 1 4 4 】

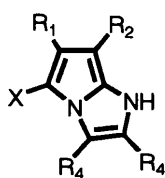
以下に、本カプラーについて詳細に説明する。

本発明の一般式(C1)において具体的には、下記一般式(C3)~(C10)で表わされる。

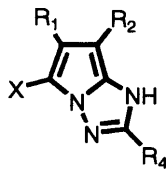
20

【 0 1 4 5 】

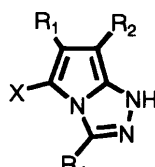
【 化 4 9 】



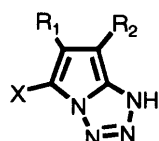
(C3)



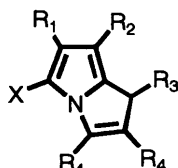
(C4)



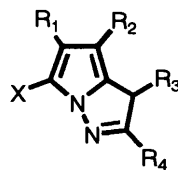
(C5)



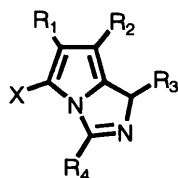
(C6)



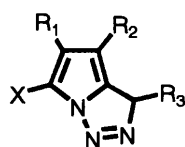
(C7)



(C8)



(C9)



(C10)

30

40

【 0 1 4 6 】

式中、R₁~R₄、及びXは、一般式(C1)におけるそれぞれと同義である。

なお、ここで、(C3)および(C7)において、複数のR₄は同一でも異なってもよい。

【 0 1 4 7 】

本発明において、一般式(C3)、(C4)、(C5)、(C8)で表されるシアンカプ

50

ラーが好ましく、特に(C4)で表されるシアンカプラーが好ましい。

一般式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 で表わされる置換基は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が、0.20以上1.0以下の電子吸引性基である。好ましくは、 σ_p 値が、0.2以上0.8以下の電子吸引性基である。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則により求められた置換基定数には σ_p 値がと σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載あるが、例えば、J. A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域増刊」、122号、96~103頁、1979年(南江堂) Chemical Review, 91巻、165頁~195頁、1991年に詳しい。

10

【0148】

本発明において R_1 、 R_2 及び R_3 は、ハメットの置換基定数値によって規定されるが、これらの成書に記載の文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなくその値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲に含まれる限り包含される事は勿論である。

σ_p 値が0.2以上1.0以下の電子吸引性基である具体例として、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、等が挙げられる。これらの置換基のうち更に置換基を有する事が可能な基は、一般式(II)の R_1 で挙げたような置換基を更に有していてもよい。

20

【0149】

R_1 、 R_2 及び R_3 として好ましくは、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホニル基であり、より好ましくは、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基である。

R_1 と R_2 の組み合わせとして好ましくは、 R_1 がシアノ基で、 R_2 がアルコキシカルボニル基の時である。

【0150】

R_4 は、水素原子もしくは、置換基を表し、例えば、該置換基としては一般式(II)における R_1 で挙げた置換基が挙げられる。

30

【0151】

上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基は置換基を有するものも含み、この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられる。

【0152】

40

R_4 の好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、置換アリール基であり、もっとも好ましい基は、置換アリール基である。この場合の置換基として、一般式(II)の R_1 で挙げた置換基が挙げられる。

【0153】

一般式(C2)で表されるシアンカプラーにおいて、 R_5 、 R_6 は置換基を表し、置換基として、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基を表す。好ましくは、置換アリール基を表し、この時の置換基としては、一般式(II)の R_1 で挙げた置換基が挙げられる。

R_7 は、水素原子もしくは、置換基を表し、置換基として、ハロゲン原子、アルコキシ

50

基、アルキル基が挙げられる。好ましくは水素原子である。

【0154】

Xは、水素原子、または現像主薬の酸化体との反応で離脱する基を表し、該基の現像主薬の酸化体との反応で離脱する基としては、一般式(II)におけるXで挙げた基が挙げられる。

【0155】

一般式(C1)において、Xの置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルキルもしくは、アリールチオ基、カップリング活性に窒素原子で結合する5員若しくは、6員の含窒素ヘテロ環基である。特に好ましくは、カルバモイルオキシ基、置換アリールオキシ基である。最も好ましいXは、カルバモイルオキシ基である。

10

【0156】

一般式(C2)において、Xの置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基であり、特に好ましい置換基としては、ハロゲン原子であり、中でもクロル原子である。

【0157】

前記一般式(C1)、(C2)で表される色素形成カプラーは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 を介して二量体以上の多量体を形成してもよく、また、高分子鎖に結合していてもよい。

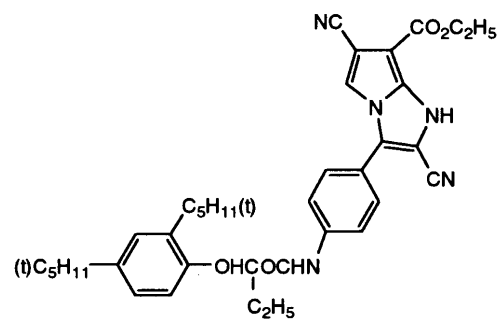
以下に一般式(C1)、(C2)で表される、本発明に好ましく使用される色素形成カプラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0158】

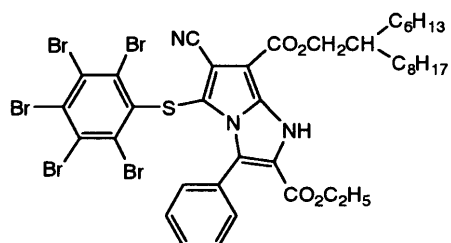
【化50】

(C-1)

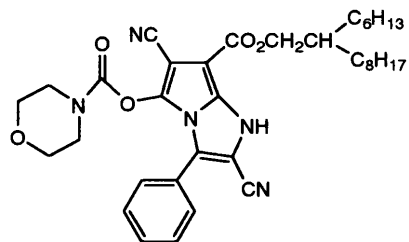


10

(C-2)

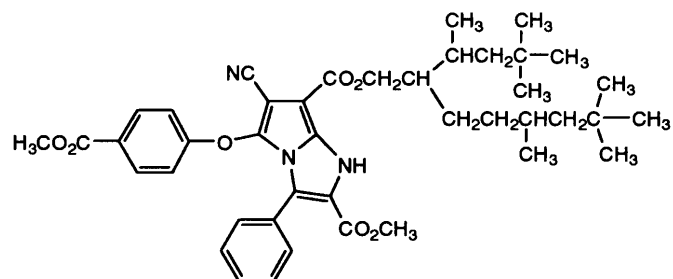


(C-3)



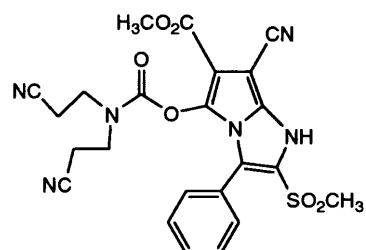
20

(C-4)



30

(C-5)

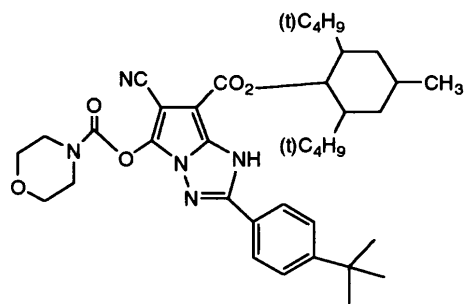


40

【 0 1 5 9 】

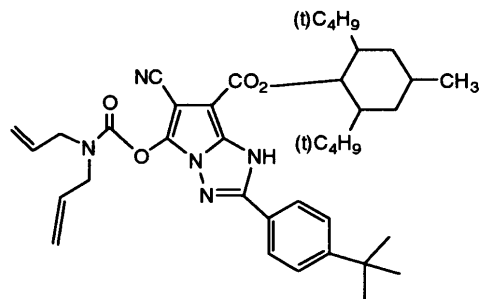
【 化 5 1 】

(C-6)

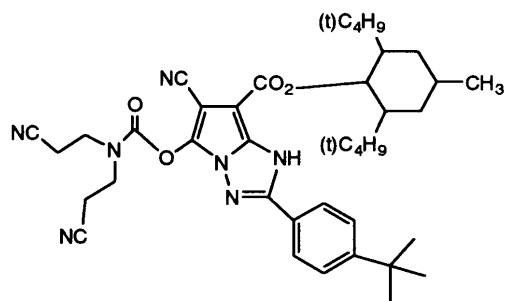


10

(C-7)

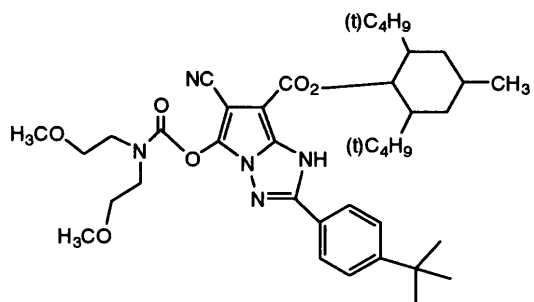


(C-8)



20

(C-9)



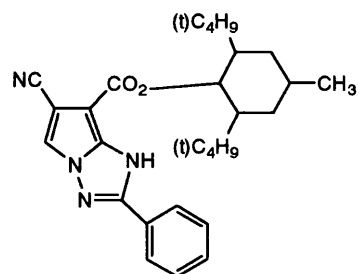
30

40

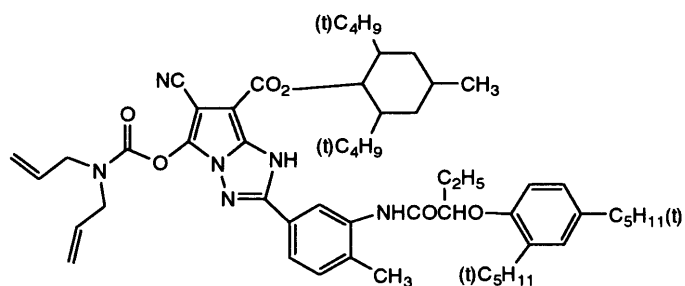
【 0 1 6 0 】

【 化 5 2 】

(C-10)

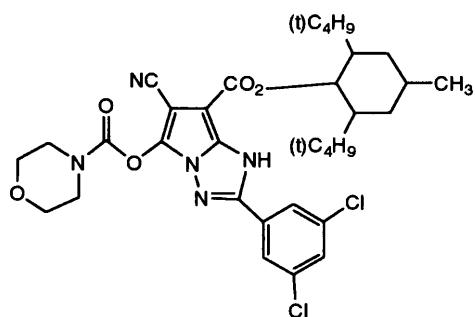


(C-11)



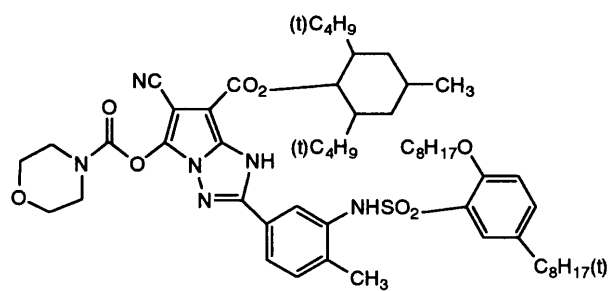
10

(C-12)



20

(C-13)



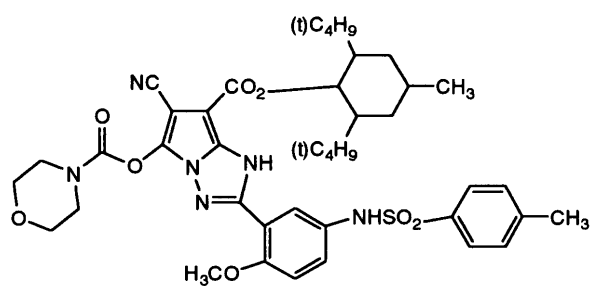
30

【 0 1 6 1 】

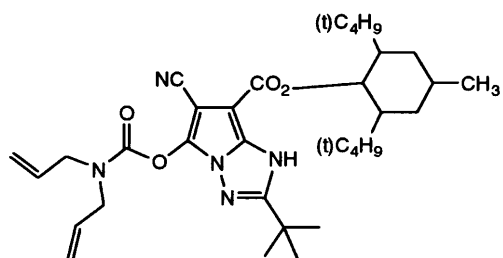
【 化 5 3 】

40

(C-14)

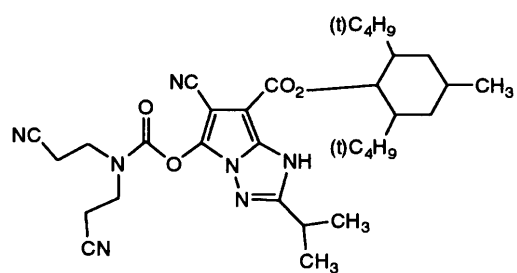


(C-15)



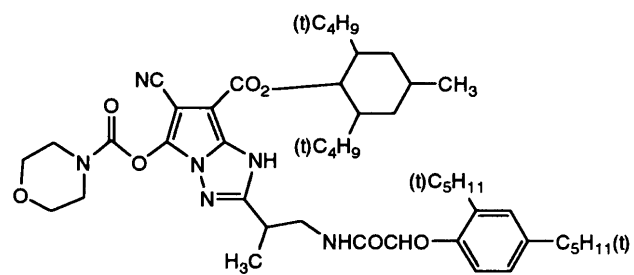
10

(C-16)



20

(C-17)

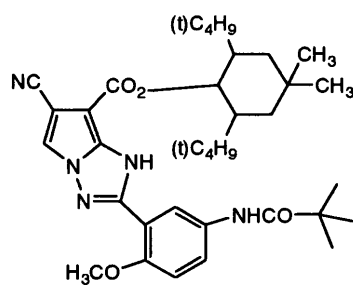


30

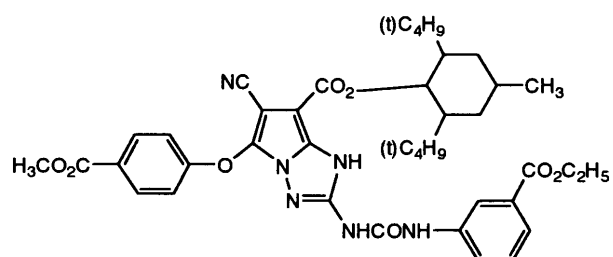
【 0 1 6 2 】

【 化 5 4 】

(C-18)

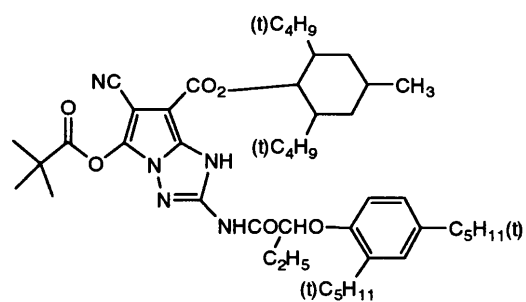


(C-19)



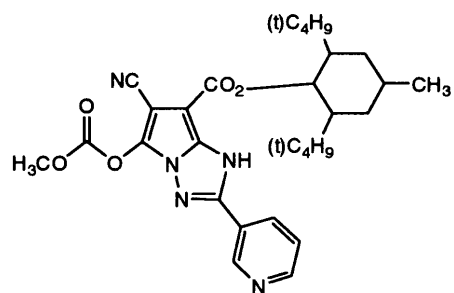
10

(C-20)



20

(C-21)

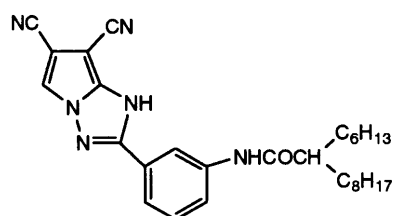


30

【 0 1 6 3 】

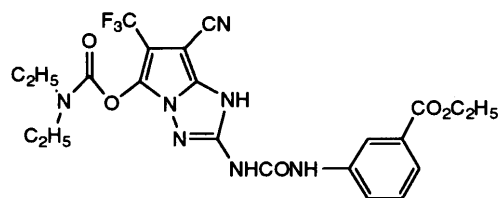
【 化 5 5 】

(C-22)

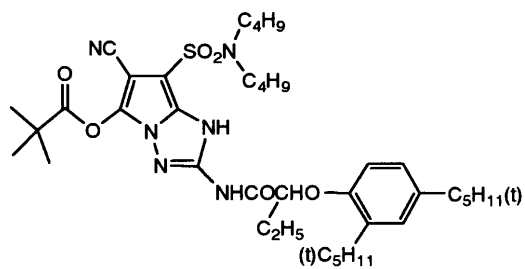


10

(C-23)

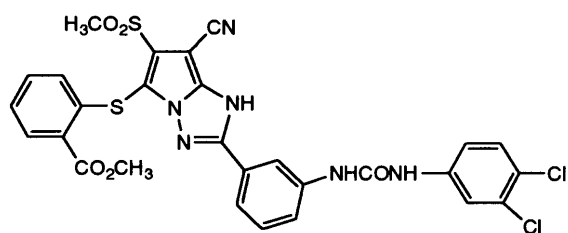


(C-24)



20

(C-25)



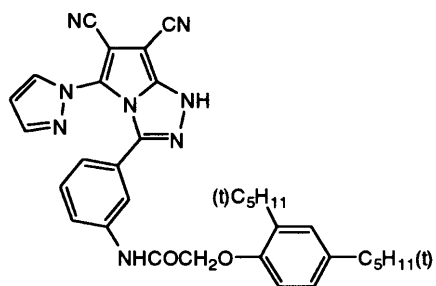
30

【 0 1 6 4 】

【 化 5 6 】

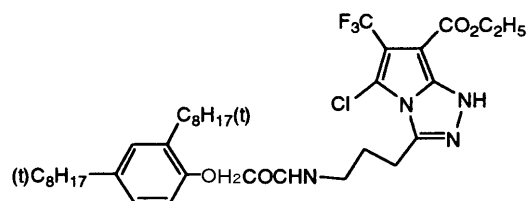
40

(C-26)

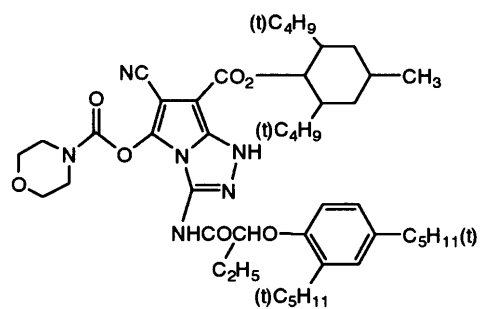


10

(C-27)

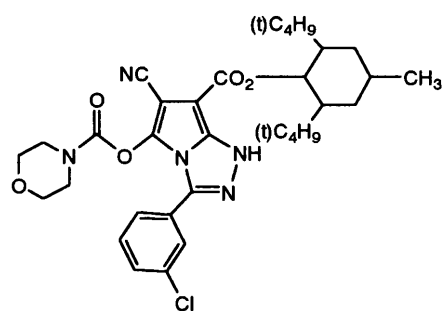


(C-28)



20

(C-29)



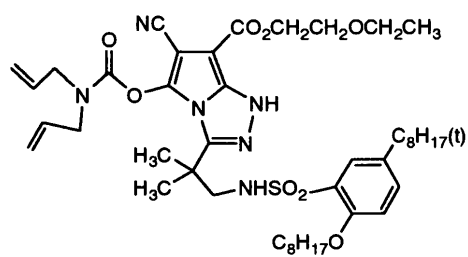
30

【 0 1 6 5 】

【 化 5 7 】

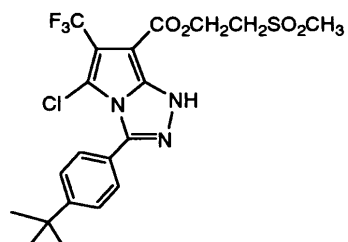
40

(C-30)

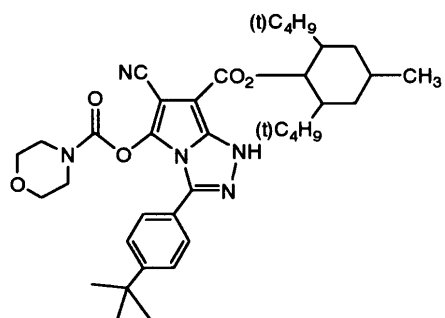


10

(C-31)

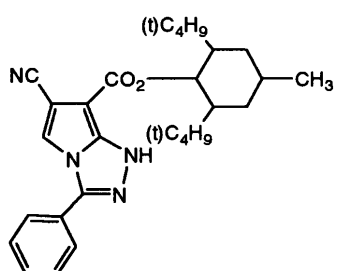


(C-32)



20

(C-33)

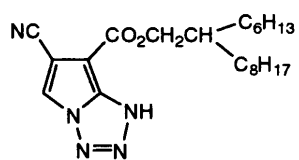


30

【 0 1 6 6 】
【 化 5 8 】

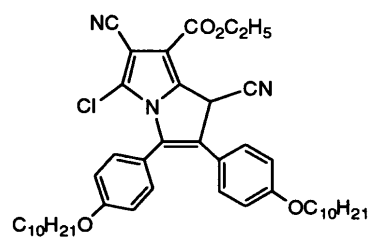
40

(C-34)

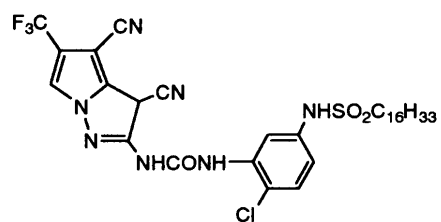


10

(C-35)

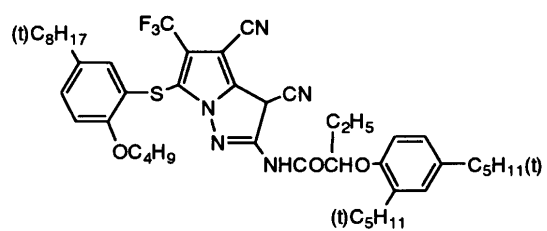


(C-36)



20

(C-37)

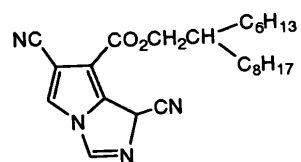


30

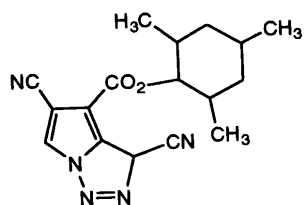
【 0 1 6 7 】
【 化 5 9 】

40

(C-38)

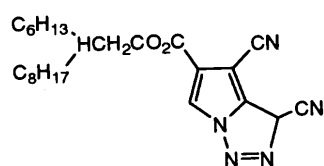


(C-39)



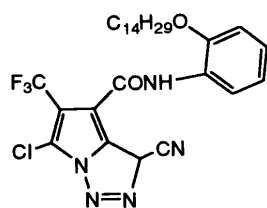
10

(C-40)



20

(C-41)

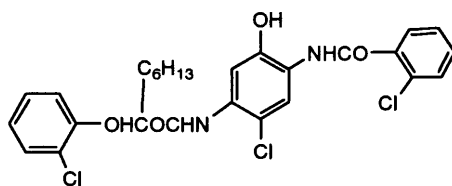


30

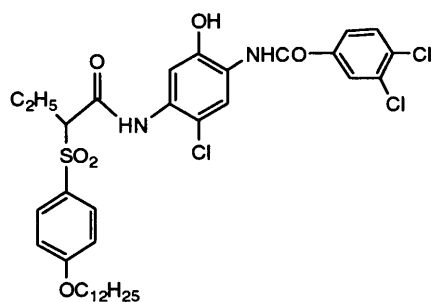
【 0 1 6 8 】

【 化 6 0 】

(C-42)

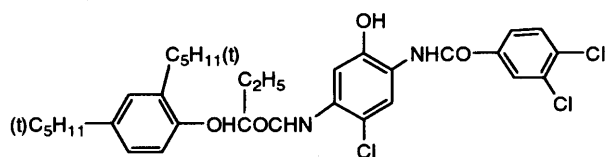


(C-43)



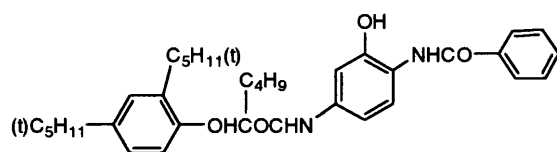
10

(C-44)



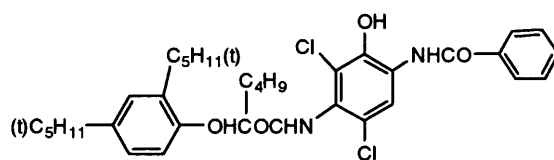
20

(C-45)



30

(C-46)

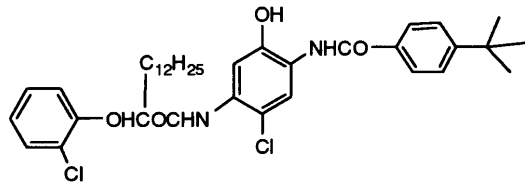


40

【 0 1 6 9 】

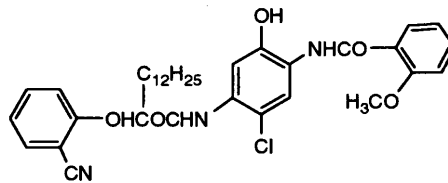
【 化 6 1 】

(C-47)

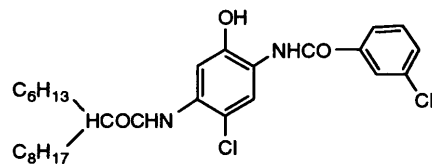


10

(C-48)

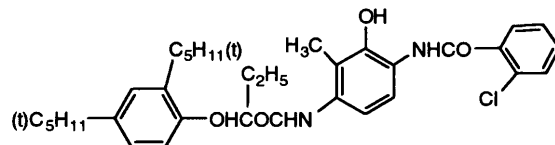


(C-49)



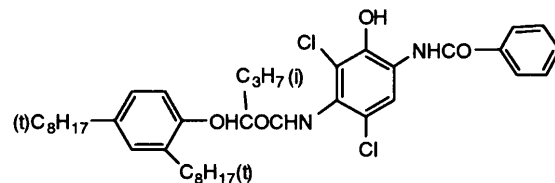
20

(C-50)



30

(C-51)



40

【 0 1 7 0 】

シアン色素形成カプラーは、通常、ハロゲン化銀乳剤層において、ハロゲン化銀 1 モル当たり $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル、好ましくは、 $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

また、シアン画像形成層における、本発明に好ましく使用されるシアン色素形成カプラーの塗布量に対する塗布銀量は、モル量にて、3 倍～10 倍が好ましく、より好ましくは、4 倍～9 倍、最も好ましいのは、5 倍～8 倍である。

50

また、本発明に好ましく使用されるシアン色素形成カプラーは、他の種類のシアン色素形成カプラーや色相調節等のために、イエロー色素形成カプラーやマゼンタ色素形成カプラーとも併用することもできる。

本発明の一般式(Ⅱ)で表される色素形成カプラーを含め、上記の各色素形成カラー感光材料に含有せしめるには、通常の色素形成カプラー等の写真有用物質において用いられる公知の技術が適用できる。色素形成カプラーを高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀含有層に添加するのが好ましい。この時必要に応じてハイドロキノン誘導体、紫外線吸収剤、褪色防止剤、波長調節剤、凝集防止剤、屈折率調節剤等を併用してもよい。

【0171】

本発明の感光材料におけるイエロー、マゼンタ及びシアン画像形成層は支持体上に積層塗布されが、支持体からの順番はどのような順番でもよい。必要に応じ、アンチハレーション層、中間層、フィルター層、保護層等を配置することができる。

色素形成カプラーやその他の有機化合物を感光材料に添加するのに水中油滴乳化分散法を用いる場合は、通常、沸点150以上の水不溶性高沸点有機溶媒に、必要に応じて低沸点及び/又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散する。

分散手段としては、攪拌機、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波分散機を用いることができる。分散後、または、分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてよい。

以下に本発明に好ましく用いられる高沸点有機溶媒について説明する。

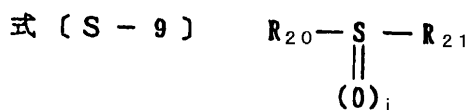
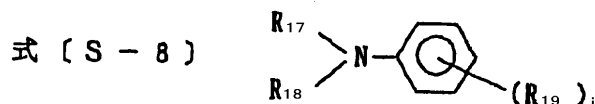
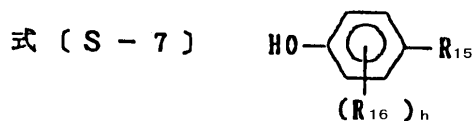
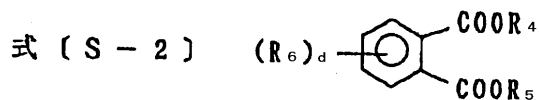
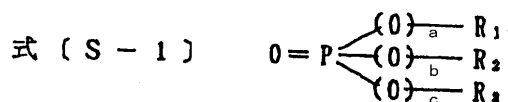
本発明に使用することができる高沸点有機溶媒は、好ましくは、下記一般式[S-1]～[S-9]により表される。

【0172】

【化62】

10

20



【0173】

一般式〔S-1〕において R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に脂肪族基またはアリール基を表わす。また、 a 、 b 、 c はそれぞれ独立に0または1を表わす。

一般式〔S-2〕において R_4 及び R_5 はそれぞれ独立に脂肪族基またはアリール基を表わし、 R_6 はハロゲン原子（F、Cl、Br、I 以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基を表わし、 d は0～3の整数を表わす。 d が複数のとき、複数の R_6 は同じでも異なってもよい。

一般式〔S-3〕において Ar はアリール基を表わし、 e は1～6の整数を表わし、 R_7 は e 価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。

一般式〔S-4〕において R_8 は脂肪族基を表わし、 f は1～6の整数を表わし、 R_9 は f 価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。

【0174】

一般式〔S-5〕において g は2～6の整数を表わし、 R_{10} は g 価の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表わし、 R_{11} は脂肪族基またはアリール基を表わす。

10

20

30

40

50

一般式〔S - 6〕において R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基またはアリール基を表わす。 X は $-CO-$ または $-SO_2-$ を表わす。 R_{12} と R_{13} または R_{13} と R_{14} は互いに結合して環を形成していてもよい。

一般式〔S - 7〕において R_{15} は脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基またはシアノ基を表わし、 R_{16} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 h は0～3の整数を表わす。 h が複数のとき、複数の R_{16} は同じでも異なってもよい。

【0175】

一般式〔S - 8〕において R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に脂肪族基またはアリール基を表わし、 R_{19} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 i は0～4の整数を表わす。 i が複数のとき、複数の R_{19} は同じでも異なってもよい。

10

一般式〔S - 9〕において R_{20} 及び R_{21} は脂肪族基またはアリール基を表わす。 j は1または2を表わす。

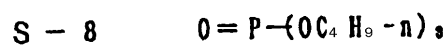
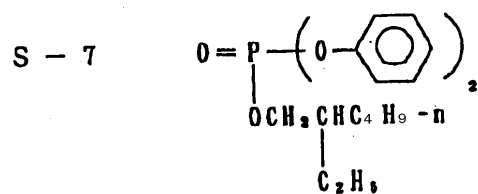
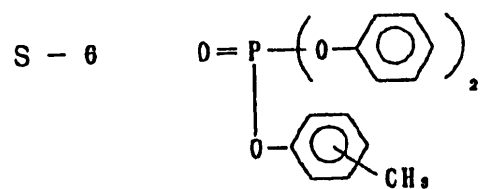
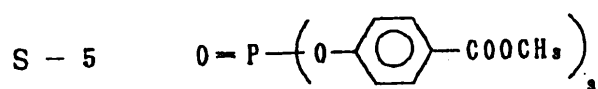
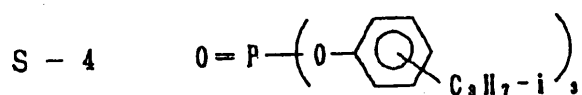
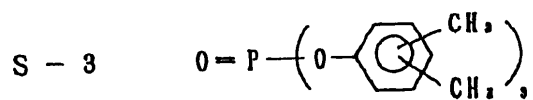
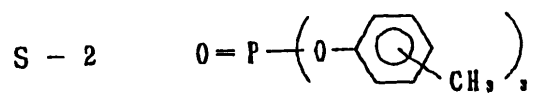
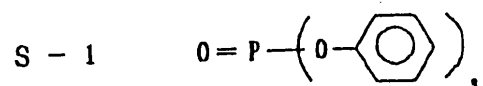
【0176】

以下に本発明において好ましく用いられる高沸点有機溶媒の具体例を示す。

【0177】

【化63】

式〔S-1〕で表わされる化合物



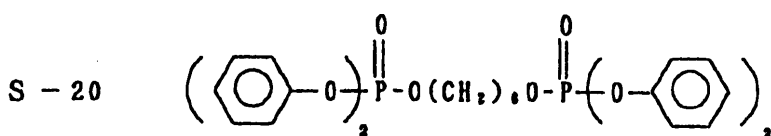
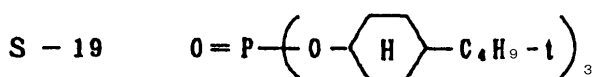
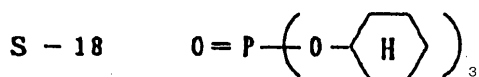
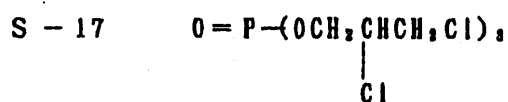
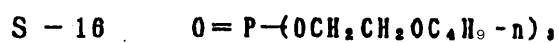
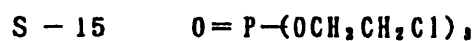
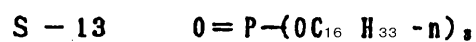
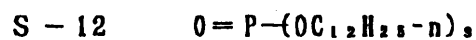
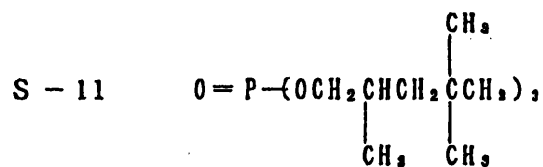
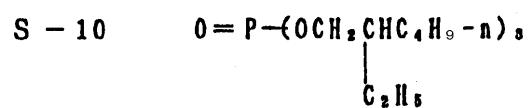
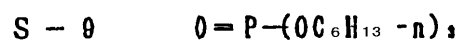
10

20

30

【0178】

【化64】



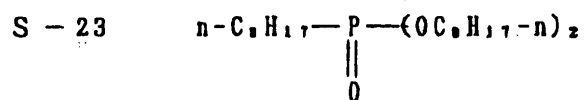
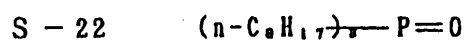
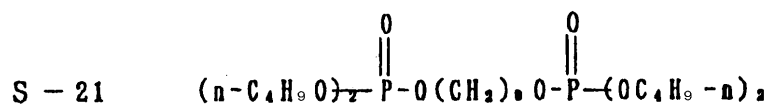
10

20

30

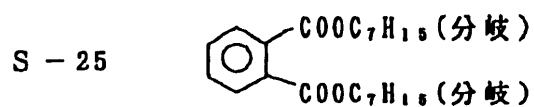
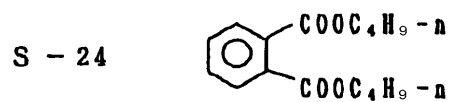
【 0 1 7 9 】

【 化 6 5 】

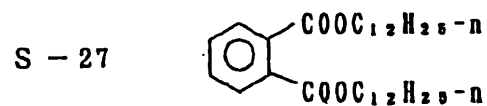
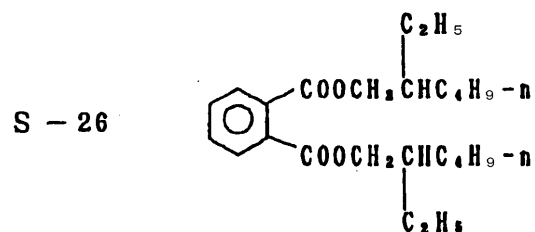


10

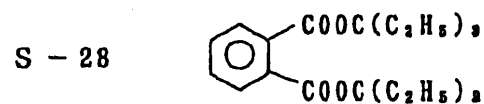
式〔S - 2〕で表わされる化合物



20



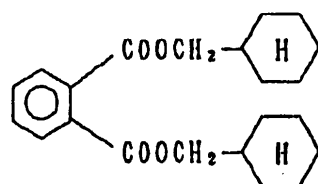
30



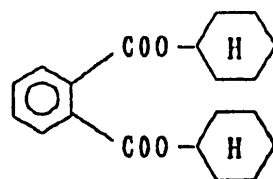
【 0 1 8 0 】

【 化 6 6 】

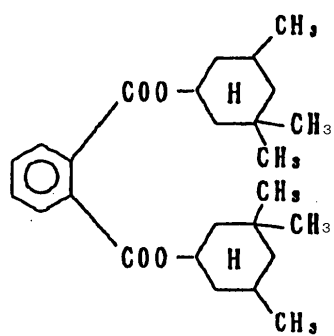
S - 29



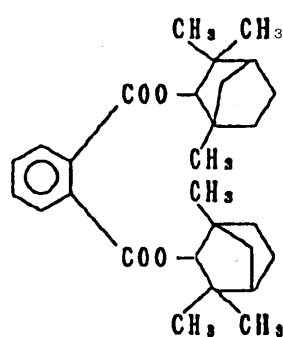
S - 30



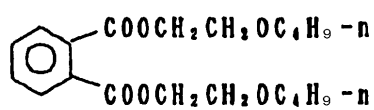
S - 31



S - 32



S - 33



【 0 1 8 1 】

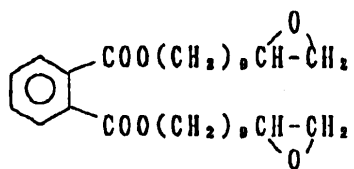
【 化 6 7 】

10

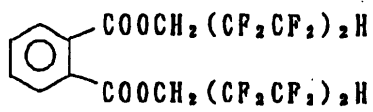
20

30

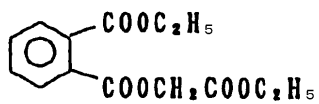
S - 34



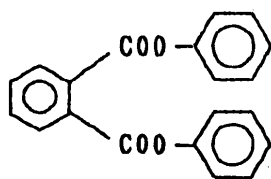
S - 35



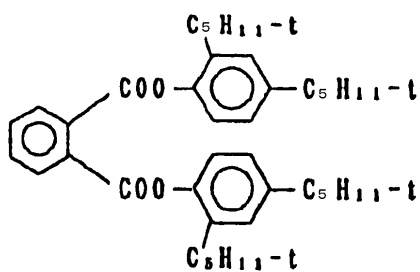
S - 36



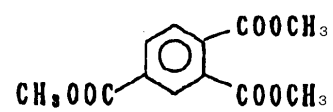
S - 37



S - 38



S - 39



【 0 1 8 2 】

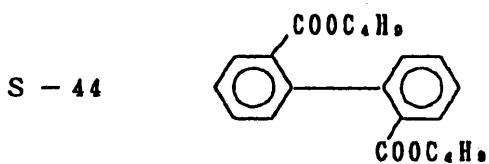
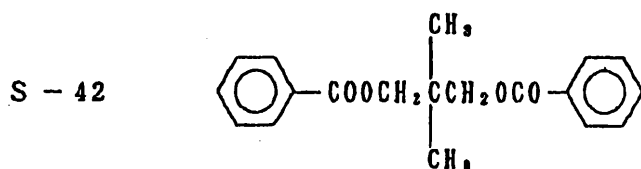
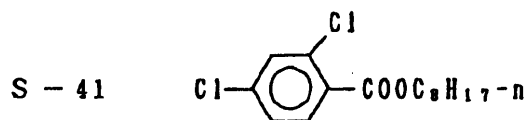
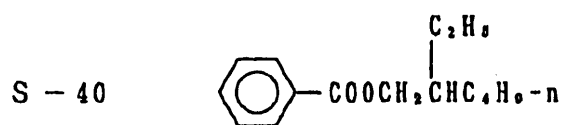
【 化 6 8 】

10

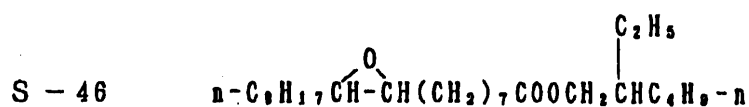
20

30

式〔S-3〕で表わされる化合物



式〔S-4〕で表わされる化合物



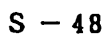
【0183】

【化69】

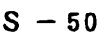
10

20

30



S - 49

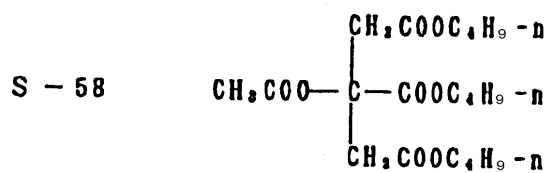
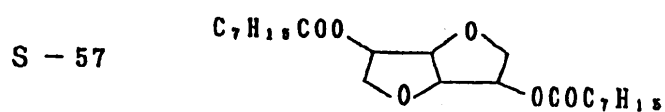
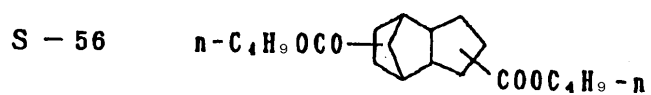
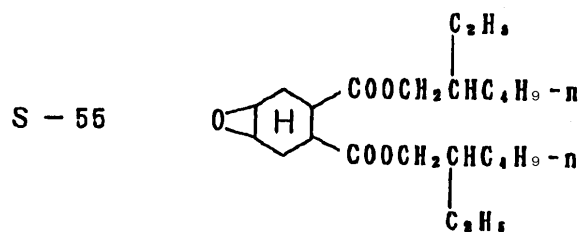
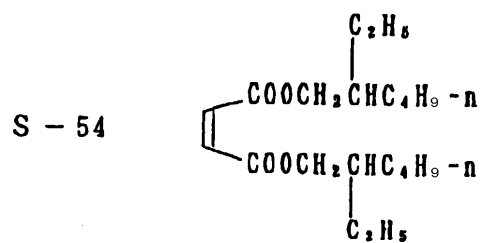


S - 51

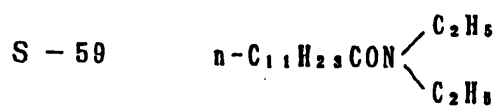


S - 53

【化 7 0】



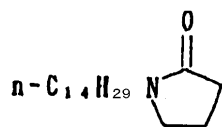
式 (S - 6) で表わされる化合物



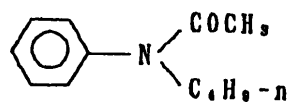
【 0 1 8 5 】

【 化 7 1 】

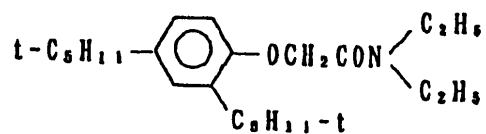
S - 60



S - 61

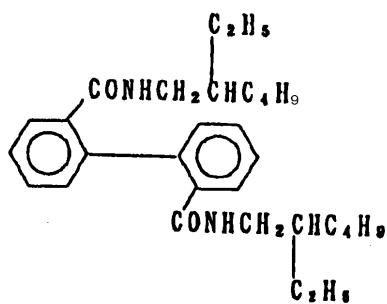


S - 62



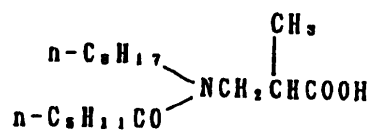
10

S - 63

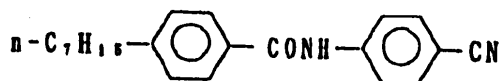


20

S - 64

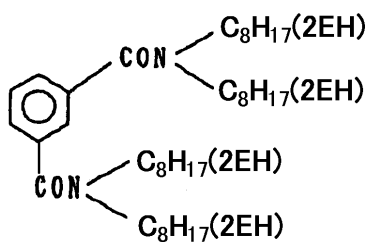


S - 65



30

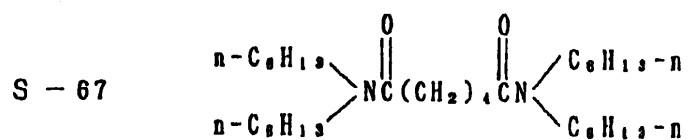
S - 66



40

【 0 1 8 6 】

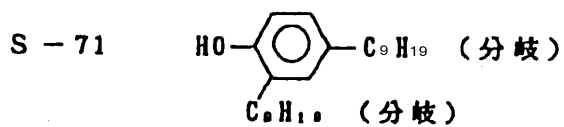
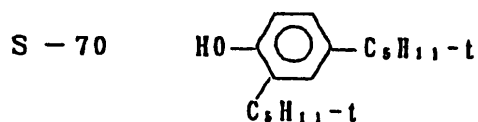
【 化 7 2 】



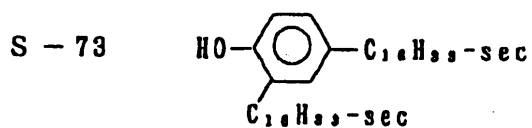
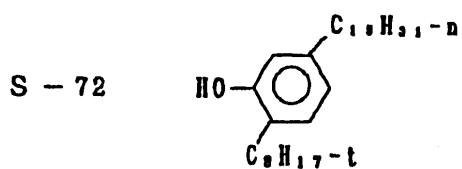
式〔S - 7〕で表わされる化合物



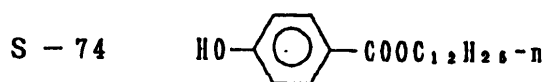
10



20

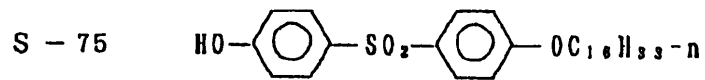


30

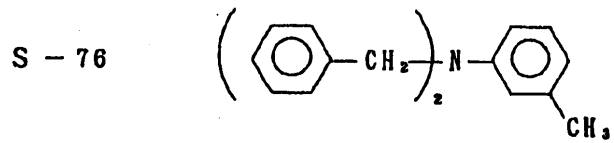


【0187】

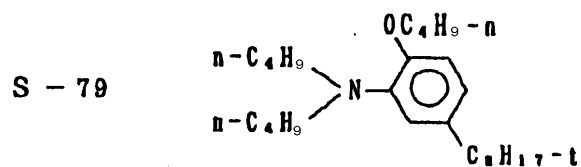
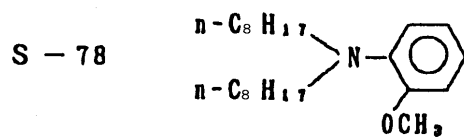
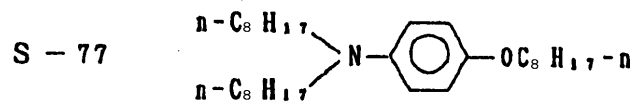
【化73】



式〔S - 8〕で表わされる化合物

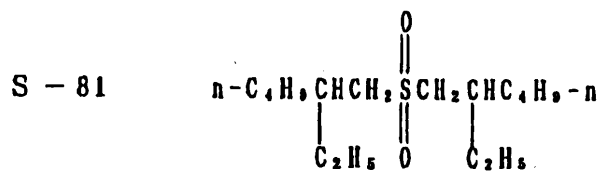
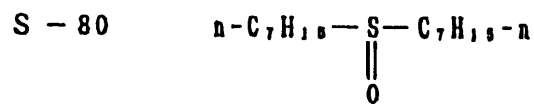


10



20

式〔S - 9〕で表わされる化合物

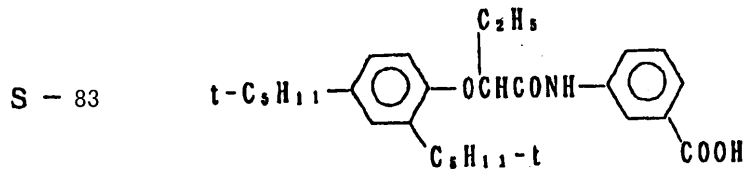
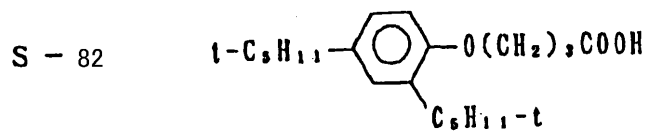


30

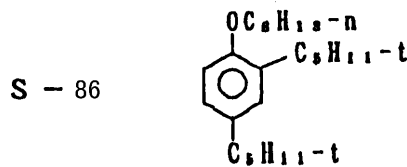
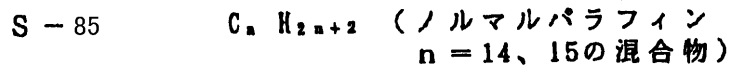
【 0 1 8 8 】

【 化 7 4 】

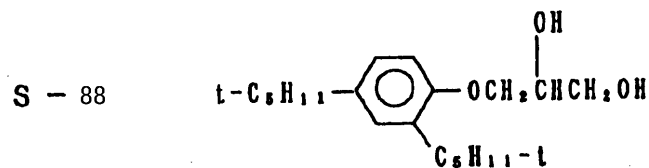
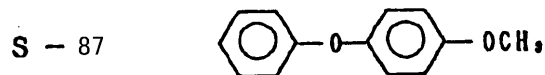
その他の化合物



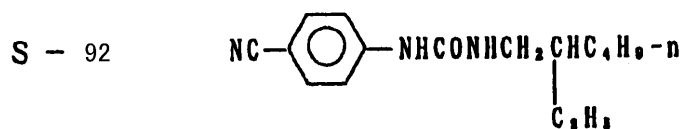
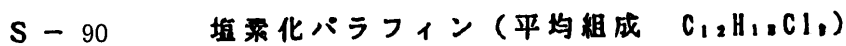
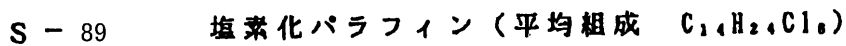
10



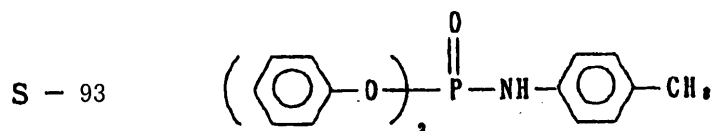
20



30



40



【 0 1 8 9 】

ここで、本発明のイエロー画像形成層に用いるイエロー色素形成カプラーと併用する高沸

50

点溶媒は、一般式 [S - 1]、[S - 4] または [S - 5] で表される化合物が好ましく、最も好ましいのは、一般式 [S - 1] の R_1 、 R_2 、 R_3 が脂肪族基の化合物である。

また、好ましい高沸点有機溶媒の使用量は、イエロー色素形成カプラーに対し、質量で、1 ~ 4 倍が好ましく、更に好ましくは、1 ~ 3 倍である。

本発明のマゼンタ画像形成層に用いるマゼンタ色素形成カプラーと併用する高沸点溶媒は、一般式 [S - 1]、[S - 4] または [S - 5] で表される化合物が好ましく、最も好ましいのは、一般式 [S - 1] の R_1 、 R_2 、 R_3 が脂肪族基の化合物である。

また、好ましい高沸点有機溶媒の使用量は、マゼンタ色素形成カプラーに対し、質量で、2 ~ 5 倍が好ましく、更に好ましくは 2 . 5 ~ 5 倍である。

【 0 1 9 0 】

本発明のシアン画像形成層に用いるイエロー色素形成カプラーと併用する高沸点溶媒は、一般式 [S - 1] ~ [S - 5] で表される化合物が好ましい。更に好ましいのは、一般式 [S - 1] と一般式 [S - 5] の化合物である。また、好ましい高沸点有機溶媒の使用量は、カプラーに対し、質量で、1 ~ 5 倍が好ましく、更に好ましくは、2 ~ 4 倍である。感光材料に用いられる写真用添加剤の分散や塗布時の表面張力調整のため用いられる界面活性剤として好ましい化合物としては、1 分子中に炭素数 8 ~ 3 0 の疎水性基とスルホ基又はその塩を含有するものが挙げられる。具体的には、特開昭 6 4 - 2 6 8 5 4 号に記載の A - 1 ~ A - 1 1 が挙げられる。又、アルキル基に弗素原子を置換した界面活性剤も好ましく用いられる。これらの分散液は、通常、ハロゲン化銀乳剤を含有する塗布液に添加されるが、分散後、塗布液に添加される迄の時間、及び塗布液に添加後塗布迄の時間は短い方がよく、共に 1 0 時間以内が好ましく、3 時間以内、2 0 分以内がより好ましい。

【 0 1 9 1 】

感光材料には、現像主薬酸化体と反応する化合物を感光層と感光層の間の層に添加して色濁りを防止したり、又、ハロゲン化銀乳剤層に添加してカブリ等を改良することが好ましい。

このための化合物としてはハイドロキノン誘導体が好ましく、更に好ましくは 2 , 5 - ジ - t - オクチルハイドロキノンのようなジアルキルハイドロキノンである。特に好ましい化合物は、特開平 4 - 1 3 3 0 5 6 号に記載の一般式 ii で示される化合物であり、同号 1 3 ~ 1 4 頁に記載の化合物 II - 1 ~ II - 1 4 及び 1 7 頁に記載の化合物 1 が挙げられる。

【 0 1 9 2 】

又、感光材料中に紫外線吸収剤を添加してスタチックカブリを防止したり、色素画像の耐光性を改良することが好ましい。好ましい紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール類が挙げられ、特に好ましい化合物としては特開平 1 - 2 5 0 9 4 4 号に記載の一般式 III - 3 で示される化合物、特開昭 6 4 - 6 6 6 4 6 号に記載の一般式 III で示される化合物、特開昭 6 3 - 1 8 7 2 4 0 号に記載の UV - 1 L ~ UV - 2 7 L、特開平 4 - 1 6 3 3 号に記載の一般式 I で示される化合物、特開平 5 - 1 6 5 1 4 4 号に記載の一般式 (I)、(II) で示される化合物が挙げられる。

【 0 1 9 3 】

感光材料に油性染料や顔料を含有すると白地性が改良され好ましい。油性染料の代表的具体例は、特開平 2 - 8 4 2 号の (8) ~ (9) 頁に記載の化合物 1 ~ 2 7 が挙げられる。

感光材料にはバインダーとしてゼラチンが好ましく使用される。特にゼラチンの着色成分を除去するためにゼラチン抽出液に過酸化水素処理を施したり、原料のオセインに対し過酸化水素処理を施したものから抽出したり、着色のない原骨から製造されたオセインを用いることで、透過率を向上したゼラチンが好ましい。ゼラチンはアルカリ処理オセインゼラチン、酸処理ゼラチン、ゼラチン誘導体、変性ゼラチンの何れでもよいが、特にアルカリ処理オセインゼラチンが好ましい。

【 0 1 9 4 】

ゼラチンの透過率は、1 0 % 溶液を作製し分光光度計にて 4 2 0 n m で透過率を測定した時に、7 0 % 以上であることが好ましい。

ゼラチンのゼリー強度（パギー法による）は、好ましくは250以上であり、特に好ましくは270以上である。

ゼラチンの総塗布バインダーに対する比率は特に制限はないが、多い比率で使用することが好ましく、具体的には少なくとも20～100%の比率で使用することで好ましい効果が得られる。

【0195】

本発明の感光材料の画像形成面側に含有されるゼラチン量の総和は、 11 g/m^2 未満であることが好ましい。下限に付いては特に制限はないが、一般的に、物性又は写真性能の面から 3.0 g/m^2 以上であることが好ましい。ゼラチン量は、パギー法に記載された水分の測定法で11.0%の水分を含有したゼラチンの質量に換算して求められる。

10

【0196】

ゼラチンに代表されるバインダーの硬膜剤としては、ビニルスルホン型硬膜剤やクロロトリアジン型硬膜剤を単独又は併用して使用することが好ましい。具体的には特開昭61-249054号、同61-245153号等に記載の化合物を使用することが好ましい。又、写真性能や画像保存性に悪影響する黴や細菌の繁殖を防ぐため、コロイド層中に特開平3-157646号に記載のような防腐剤及び抗黴剤を添加することが好ましい。

【0197】

以下に本発明に使用されるカラー現像液について説明する。

本発明の発色現像用組成物はカラー現像主薬を含有するが、公知の芳香族第一級アミンカラー現像薬が好ましく、特にp-フェニレンジアミン誘導体が好ましい。

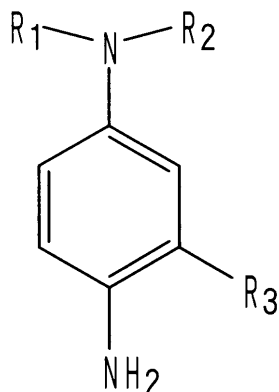
20

これらのp-フェニレンジアミン誘導体において、好ましい化合物は下記一般式(D)で表すことができる。

一般式(D)

【0198】

【化75】



30

【0199】

一般式(D)中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、置換または無置換のアルキル基を表し、 R_1 と R_2 は同じであっても、異なってもよく、また、 R_1 と R_2 が互いに結合して環を形成してもよい。 R_3 は置換基を表す。

40

R_1 及び R_2 の置換または無置換のアルキル基は炭素数1～15が好ましく、より好ましくは炭素数1～10であり、最も好ましくは炭素数1～6であり、無置換アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ペンタデシルが挙げられる。置換アルキル基の置換基としては、一般式(M-1)における R_{12} の置換基が挙げられる。

本発明に好ましく用いられるのは、 R_1 、 R_2 のうちの一方が水溶性基を有するものである。

【0200】

水溶性基の具体例としては、 $-(CH_2)_n-CH_2OH$ 、 $-(CH_2)_n-NHSO_2-(C$

50

$H_2)_n - CH_3$ 、 $-(CH_2)_n - O - (CH_2)_n - CH_3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n - C_mH_{2m+1}$ (ここで、 m 及び n はそれぞれ 0 以上の整数を表す。)、 $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基等が好ましいものとして挙げられる。

R_3 の置換基としては、一般式 (I) における R_1 で挙げた置換基が挙げられる。 R_3 のうち、好ましい基は置換又は無置換アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは置換又は無置換アルキル基、最も好ましくは無置換アルキル基である。 R_3 の置換基のうち、部分構造に炭素原子を有する基は炭素数の総和が 1 ~ 15 が好ましく、より好ましくは、1 ~ 10、更に好ましくは、1 ~ 6、最も好ましくは 1 ~ 3 である。

R_3 の置換基として最も好ましいのはメチル基である。

10

以下に、本発明において好ましく使用される化合物を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0201】

N - 1) N, N - ジエチル - p - フェニレンジアミン

N - 2) 4 - アミノ - N, N - ジエチル - 3 - メチルアニリン

N - 3) 4 - アミノ - N - (β - ヒドロキシエチル) - N - メチルアニリン

N - 4) 4 - アミノ - N - エチル - N - (β - ヒドロキシエチル) アニリン

N - 5) 4 - アミノ - N - エチル - N - (β - ヒドロキシエチル) - 3 - メチルアニリン

N - 6) 4 - アミノ - N - エチル - N - (3 - ヒドロキシプロピル) - 3 - メチルアニリン

20

N - 7) 4 - アミノ - N - エチル - N - (4 - ヒドロキシブチル) - 3 - メチルアニリン

N - 8) 4 - アミノ - N - エチル - N - (β - メタンスルホンアミドエチル) - 3 - メチルアニリン

N - 9) 4 - アミノ - N, N - ジエチル - 3 - (β - ヒドロキシエチル) アニリン

N - 10) 4 - アミノ - N - エチル - N - (β - メトキシエチル) - 3 - メチルアニリン

N - 11) 4 - アミノ - N - (β - エトキシエチル) - N - エチル - 3 - メチルアニリン

30

N - 12) 4 - アミノ - N - (3 - カルバモイルプロピル) - N - n - プロピル - 3 - メチルアニリン

N - 13) 4 - アミノ - N - (4 - カルバモイルブチル) - N - n - プロピル - 3 - メチルアニリン

N - 14) N - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシピロリジン

N - 15) N - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) - 3 - ヒドロキシメチルピロリジン

N - 16) N - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) - 3 - ピロリジンカルボキサミド

【0202】

これらの中でも本発明に用いて特に好ましいのは、前述の一般式 (D) で表される化合物であるが、なかでも例示化合物 N - 5)、N - 6)、N - 7)、N - 8) 及び N - 12) が好ましく、N - 5) 及び N - 8) がさらに好ましく、N - 8) が最も好ましい。

40

【0203】

本発明に用いられる一般式 (D) で表されるの化合物は、J. Am. Chem. Soc. (ジャーナル オブ アメリカ ケミカル ソサイアティー) 73 巻 3100 頁に記載されている方法に従って合成することができる。

【0204】

現像液中の全現像主薬のうち一般式 (D) で表される化合物の含有率は、好ましくは 55 モル% 以上であるが、更に好ましくは 70 モル% 以上であり、より好ましくは 80 モル% 以上であり、最も好ましくは 90 モル% 以上である。

50

p-フェニレンジアミン系のカラー現像主薬の発色現像液への添加量は発色現像液 1 リットル当たり 0.5×10^{-2} モル以上であることが好ましく、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ モルの範囲であり、より好ましくは $1.5 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。

【0205】

本発明の感光材料の処理に適用される発色現像液には、前記第一級芳香族アミノ系発色現像剤に加えて、既知の現像液成分化合物を添加することができる。例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤、アルカリ金属重亜硫酸塩、アルカリ金属チオシアン酸塩、アルカリ金属ハロゲン化物、ベンジルアルコール、水軟化剤及び濃厚化剤などを任意に含有することもできる。

10

【0206】

発色現像液の pH 値は、通常 7 以上であり、最も一般的には約 10 ~ 約 13 である。発色現像温度は通常 15 以上であり、一般的には 20 ~ 50 の範囲である。迅速処理のためには 30 以上で行うことが好ましい。また、発色現像時間は一般的には 20 秒 ~ 180 秒の範囲で行われるのが好ましく、より好ましくは 30 秒 ~ 150 秒である。本発明の感光材料は、親水性コロイド層中にこれらの発色現像主薬を発色現像主薬そのものとして或いはそのプレカーサーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0207】

また、これらの p-フェニレンジアミン誘導体は、上記に例示した塩以外に、硫酸塩、塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の塩でもよく、塩を形成していなくても良い。

20

【0208】

また、これらの p-フェニレンジアミン誘導体は硫塩酸、塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩であってもよい。該芳香族一級アミン現像主薬の使用量は現像溶液 1 l 当たり好ましくは約 0.1 g ~ 約 20 g、更に好ましくは約 0.5 g ~ 約 10 g の濃度である。本発明に使用されるカラー現像液は、好ましくは pH 9 ~ 12、より好ましくは 9 ~ 11.0 であり、そのカラー現像液には、その他に既知の現像液成分の化合物を含ませることができる。

上記 pH を保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。

30

該緩衝剤のカラー現像液への添加量は、0.1 モル/l 以上であることが好ましく、特に 0.1 モル/l ~ 0.4 モル/l であることが特に好ましい。

その他、カラー現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤として、あるいはカラー現像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。

40

【0209】

以下に具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

- ・ニトリロ三酢酸
- ・ジエチレントリアミン五酢酸
- ・エチレンジアミン四酢酸
- ・トリエチレンテトラミン六酢酸
- ・N, N, N-トリメチレンホスホン酸
- ・エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸
- ・1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸
- ・トランスシクロヘキサレンジアミン四酢酸

50

- ・ニトリロ三プロピオン酸
- ・1, 2 - ジアミノプロパン四酢酸
- ・ヒドロキシエチルイミノ二酢酸
- ・グリコールエーテルジアミン四酢酸
- ・ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸
- ・エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸
- ・2 - ホスホノブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸
- ・1 - ヒドロキシエチリデン - 1, 1 - ジホスホン酸
- ・N, N' - ビス(2 - ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン - N, N' - ジ酢酸

これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。

これらのキレート剤の添加量はカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに十分な量であれば良い。例えば1 l 当たり0.1 g ~ 10 g 程度である。

カラー現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加することができる。

【0210】

現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等に表されるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号に表わされるp - フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号、等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2,610,122号及び同4,119,462号記載のp - アミノフェノール類、米国特許第2,494,903号、同3,128,182号、同4,230,796号、同3,253,919号、特公昭41-11431号、米国特許第2,482,546号、同2,596,926号及び同3,582,346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等に表わされるボルアルキレンオキサイド、その他1 - フェニル - 3 - ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

本発明においては、必要に応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる、有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6 - ニトロベンズイミダゾール、5 - ニトロイソインダゾール、5 - メチルベンゾトリアゾール、5 - ニトロベンゾトリアゾール、5 - クロロ - ベンゾトリアゾール、2 - チアゾリル - ベンズイミダゾール、2 - チアゾリルメチル - ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例として挙げる事ができる。

本発明に使用されるカラー現像液には、蛍光増白剤を含有するのが好ましい。蛍光増白剤としては、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジスルホスチルベン系化合物が好ましい。添加量は0 ~ 5 g / l、好ましくは0.1 ~ 4 g / l である。

【0211】

又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリアルホスホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。

本発明のカラー現像液の処理温度は20 ~ 50、好ましくは30 ~ 40 である。処理時間は20秒 ~ 5分、好ましくは30秒 ~ 2分である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1 m² 当たり20 ~ 600 ml、好ましくは50 ~ 300 ml である。更に好ましくは100 ml ~ 200 ml である。

次に本発明に用いられる漂白定着液を説明する。

本発明に用いられる漂白定着液において用いられる漂白剤としては、いかなる漂白剤も用いることができるが、特に鉄(III)の有機錯塩(例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのアミノポリカルボン酸類、アミノポリホスホン酸、ホスホ

10

20

30

40

50

ノカルボン酸および有機ホスホン酸などの錯塩)もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸;過硫酸塩;過酸化水素などが好ましい。

これらのうち、鉄(III)の有機錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(III)の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、もしくは有機ホスホン酸またはそれらの塩を列举すると、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などを挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、リチウム又はアンモニウム塩のいずれでも良い。これらの化合物の中で、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸の鉄(III)錯塩が漂白力が高いことから好ましい。

【0212】

これらの第2鉄イオン錯塩は錯塩の形で使用しても良いし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、燐酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。鉄錯体のなかでもアミノポリカルボン酸鉄錯体が好ましく、その添加量は0.01~1.0モル/l好ましくは0.05~0.50モル/lである。

【0213】

漂白定着液には、本発明のハロゲン化物イオンの他に漂白促進剤として種々の化合物を併せて用いることができる。例えば、米国特許第3,893,858号明細書、ドイツ特許第1,290,812号明細書、特開昭53-95630号公報、リサーチ・ディスクロージャー第17129号(1978年7月号)に記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物や、特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許3,706,561号等に記載のチオ尿素系化合物、漂白力が優れる点で好ましい。

その他、本発明に用いられる漂白定着液には、必要に応じ硼酸、硼砂、メタ硼酸ナトリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、亜燐酸、燐酸、燐酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、酒石酸のどのpH緩衝能を有する1種類以上の無機酸、有機酸およびこれらのアルカリ金属またはアンモニウム塩または、硝酸アンモニウム、グアニジンなどの腐蝕防止剤などを添加することができる。

【0214】

本発明に係わる漂白定着液に使用される定着剤は、公知の定着剤、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩;チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩;エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。また、特開昭55-155354号に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。1lあたりの定着剤の量は、0.3~2モルが好ましく、更に好ましくは0.5~1.0モルの範囲である。漂白定着液のpH領域は、3~10が好ましく、更には5~9が特に好ましい。

又、漂白定着液には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶媒を含有させることができる。

本発明に於ける漂白定着液は、保恒剤として亜硫酸塩(例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など)、重亜硫酸塩(例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など)、メタ重亜硫酸塩(例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メチ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など)等の亜硫酸

イオン放出化合物を含有する。これらの化合物は亜硫酸イオンに換算して約 0.02 ~ 0.50 モル / l 含有させることが好ましく、更に好ましくは 0.04 ~ 0.40 モル / l である。

保恒剤としては、亜硫酸塩の添加が一般的であるが、その他、アスコルビン酸や、カルボニル重亜硫酸付加物、あるいは、カルボニル化合物等を添加しても良い。

更には緩衝剤、蛍光増白剤、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等に必要に応じて添加してもよい。

【0215】

本発明における脱銀工程の処理時間は短い方が本発明の効果が顕著であり、脱銀工程時間が 2 分以下、より好ましくは 1 分以下である。

本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び / 又は安定化処理をするのが一般的である。

水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ（Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers）第 64 巻、p. 248 ~ 253（1955 年 5 月号）に記載の方法で求めることができる。通常多段向流方式における段数は 2 ~ 6 が好ましく、特に 2 ~ 4 が好ましい。

【0216】

多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少でき、例えば感光材料 1 m² 当たり 1 l 以下、好ましくは 0.5 l 以下が可能であり、本発明の効果が顕著であるが、タンク内での水の滞留時間増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特願昭 61 - 131632 号に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を、極めて有効に用いることができる。また、特開昭 57 - 8542 号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアペンダゾール類、同 61 - 120145 号に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特願昭 60 - 105487 号に記載のベンゾトリアゾール、銅イオンその他堀口博著「防菌防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

更に、水洗水には、水切り剤として界面活性剤や、軟水軟化剤として EDTA に代表されるキレート剤を用いることができる。

【0217】

以上の水洗工程に続くか、又は水洗工程を経ずは直接安定液で処理することも出来る。安定液には、画像安定化機能を有する化合物が添加され、例えばホルマリンに代表されるアルデヒド化合物や、色素安定化に適した膜 pH に調整するための緩衝剤や、アンモニウム化合物が挙げられる。又、液中でのバクテリアの繁殖防止や処理後の感光材料に防黴性を付与するため、前記した各種殺菌剤や防黴剤を用いることができる。

更に、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤を加えることもできる。本発明の感光材料の処理において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開昭 57 - 8543 号、同 58 - 14834 号、同 60 - 220345 号、等に記載の公知の方法をすべて用いることができる。

【0218】

その他、1 - ヒドロキシエチリデン - 1, 1 - ジホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等のキレート剤、マグネシウムやビスマス化合物を用いることも好ましい態様である。

また安定液も水洗水と同様に多段向流方式とすることによって水流を大巾に（1 l 以下、より好ましくは 0.5 l 以下）減少することができる。水洗水もしくは安定液の補充は連

10

20

30

40

50

続的でも間欠的でもよい。後者の場合は処理量に応じて、もしくは一定時間毎に行なわれる。

本発明の水洗工程又は安定化工程のpHは4～10であり、好ましくは5～8である。温度は感光材料の用途・特性等で種々設定し得るが、一般には15～45℃、好ましくは20～40℃である。時間は任意に設定できるが短かいほうが本発明の効果がより顕著であり、好ましくは30秒～2分、更に好ましくは30秒～1分30秒である。補充量は少ないほうがランニングコスト、排出量減、取扱い性等の観点で好ましく、又、本発明の効果も大きい。

【0219】

具体的な補充量は、感光材料、単位面積あたり前浴からの持込み量の0.5～50倍、好ましくは3倍～40倍である。

水洗及び/又は安定化工程に用いた液は、更に前工程に用いることもできる。この例として多段向流方式によって削減した水洗水のオーバーフローを、その前浴の漂白定着浴に流入させ、漂白定着浴には濃縮液を補充して、廃液量を減らすことが挙げられる。

本発明においては、漂白定着工程と水洗もしくは安定化工程の合計時間が3分以下であることが好ましい。

【0220】

また、本発明においては、特に、漂白定着液に、臭化物イオンまたは沃化物イオンを含有することが、現像液から漂白定着液に入る時に生じる画像ムラを防止し、品質のよい網点画像が得られる点で非常に優れている。臭化物イオンの好ましい添加量は、1リットル当たり、 1×10^{-2} ～2モル、沃化物イオンの好ましい添加量は 5×10^{-4} ～ 5×10^{-2} モルである。特に好ましいのは、臭化物イオンを1/10～1モルである。

【0221】

本発明において処理の線速度が速いと短時間あたりの処理が増え生産性が向上する一方で処理機が大型化する、線速度が遅いと処理機を小型化できるが生産性が低い。したがって、本発明において処理の線速度は毎秒1cmから90cmであることが好ましい、更に好ましくは毎秒3cmから20cm最も好ましくは毎秒5cmから10cmである。

【0222】

次に、前述したハロゲン化銀カラー感光材料の露光方法を説明する。

本発明において、階調部分の濃度を用いずに実質的に各感光層の最大濃度を用いて、とは、連続階調での特性曲線上で、階調部分ではなく、各感光層の最大濃度を用いることであり、該実質的に最大濃度とは階調部分から肩部を経て最大発色濃度となる部分において、ポイントyが0.3になる露光量よりも0.1logE以上高い光量（好ましくは、ポイントyが0.3になる露光量よりも0.1logE～0.5logE高い光量）の点の濃度である。

また、線幅が30μm以下の細線を描写できるとは、好ましくは、ビームの直径が30μmの光で露光した場合に、線幅が30μm以下の細線を描写することである。

本発明の画像形成方法は、露光を露光時間が 10^{-2} ないし 10^{-9} 秒（好ましくは 10^{-3} ないし 10^{-9} 秒）であり、更に該露光を同一感光層に対し少なくとも3回以上行うことを特徴とする。特に好ましくは露光時間が 10^{-4} ないし 10^{-8} 秒であり、露光時間が 10^{-5} ないし 10^{-8} 秒の場合は少なくとも8回の露光をすることが好ましい。光源としては、ガスレーザー、固体レーザー（LD）、LED（無機、有機）、スポットを絞ったXe光源など何でも良いが、特に固体レーザー、LEDが好ましい。光源は、各色素形成層の感色波長に分光されていることが必要であるが、このために適当なカラーフィルター（色素含有、または蒸着など）やLDまたはLEDの発振波長を選択して用いることが好ましい。更に、両者を組み合わせて用いても良い。光源のスポット径は特に限定はないが、光強度の半値巾で0.5ないし50μmが好ましく、5ないし50μmがさらに好ましく、特に5ないし30μmが好ましい。スポットの形状は、円形、楕円形、矩形の何れでも良い。1スポットの光量分布はガウス分布になっていても良いし、比較的強度の一定した台形になっていても良い。特に、光源は1つでも良いが複数個の光源を並べたアレーが好ましい。

【0223】

本発明において一般に露光は走査露光にて行なわれ、光源を走査しても良いし感光材料を走査しても良い。またその両者を走査しても良い。1回の露光時間は、以下の式で定義される。

露光時間 = スポット径 / 光源の移動速度 (または感光材料の移動速度)

ここで、スポット径とは、走査露光に使用される光源が露光時に移動する方向のスポットの径 (半値幅、単位: μm) をいう。また光源の移動速度とは、走査露光に使用される光源が単位時間あたりに移動する速度 (単位: $\mu\text{m}/\text{秒}$) をいう。一般に、スポット径は画素の径と同じである必要はなく、それより大きくても小さくても良い。本発明で言う露光回数とは、感光材料上の1点 (画素) に対し同一感色性層に感ずる光の照射回数であり、複数回照射の場合にはその中で最大露光強度の露光に対し、1/5以上の強度の露光回数を言う。従って、1/5未満の露光や迷光、スポット間の重なりは、回数に含まない。更に、1/2以上の強度を与える回数が3回以上、特に8回以上であることが好ましい。

10

【0224】

以下に、好ましく使用される画像形成方法に関し、該方法に好ましいシステムも含めて詳細に説明する。

【0225】

システムとしては感光材料を自動的にマガジンから引き出して、シート状にカットし、露光用アウトドラムに巻き付けて回転させ、網点化された画像情報を3つ以上の互いに異なる波長の光源ユニットを各8個以上組み合わせた露光用レー光源を用いて走査露光することにより2000dpi以上の解像度のドットにより面積階調の網点画像を記録した後、露光された該カラー感光材料が自動的に自動現像機により現像処理し、網点カラーブルー画面像を出力するダイレクトデジタルカラーブルーシステムおよび画像形成方法が好ましい。なかでも好ましくはB1サイズ以上、更に好ましくはA3サイズ以上の大きさの網点カラーブルー画面像を出力に適したカラーブルー用感光材料、システム、画像形成方法が好ましいが、これに限定されるものではない。

20

【0226】

以下に本発明の好ましいカラーブルー用感光材料、システム、画像形成方法を記載するが、これに限定されるものではない。

2400dpi以上の解像度、1ドットの露光ビーム径が光強度の半値幅で $0.5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ であること、少なくとも一つの露光光源が1ドットを露光するときの露光時間が 10^{-8} 秒以上 10^{-2} 秒以下であること、アウトドラムの回転数が100rpm以上4000rpm以下であること、少なくともひとつの露光光源の波長が700nm以上であること、少なくともひとつの露光光源の露光量が2段階以上であること、最も長波の露光光源の露光エネルギーが他の露光エネルギーの1.1倍以上であること、露光後、感光材料をアウトドラムから引き剥がして露光された面が下向きなように搬送されること、自動現像機のカラー発色現像液中、漂白定着液中および水洗浴中で乳剤面を下向きにターンするように搬送されること、感光材料の露光終了から発色現像液に先端が入るまでの時間が20秒以上3分以内であること、露光終了から、露光された感光材料の搬送方向先端がカラー発色現像液に入る時間までの時間および搬送方向後端がカラー発色現像液に入るまでの時間の差が1分以上10分以内、カラー発色現像液と漂白定着液の処理時間が10秒以上100秒以内であり、かつ処理時間の差が30秒以内であること、カラー発色現像液と漂白定着液の処理タンクの容量が8L以上20L以下であること、水洗用タンクが2槽以上5槽以下であること、カラー発色現像および漂白定着液が一体化されたキットにより供給され、かつカラー発色現像の補充量が感光材料 1m^2 あたり、50ml以上300ml以下で、かつ漂白定着液の補充量が感光材料 1m^2 あたり30ml以上250ml以下で、かつ水洗水の補充量が水洗水全体で50ml以上1000ml以下で、かつ処理される感光材料の面積を自動的に関知して補充されること、自動現像機に少なくともひとつの空中ターン搬送ローラーが自動的に水洗される機構を持つこと、感光材料の乳剤面が接する少なくともひとつのガイド板がテフロン (登録商標) 材料を使用していること、ブルー

30

40

50

フプリント中または、別の出力プリントに、特定の画像を書き込み、この画像濃度または色度を測定することまたは目標画像と目視比較することにより感光材料のロット間差、経時変化、露光時の温度および湿度処理液状態の変化などによる感度の変化を補正するためのキャリブレーション機能を有し、感光材料の D_{max} よりも低い濃度の連続調の画像によりキャリブレーションを行える機能を有すること、20%以上80%以下の平網画像を目視判断または濃度測定または色差測色によりキャリブレーションを行えること、2つ以上のマガジンで同じサイズの感光材料が供給され、一方のマガジンの感光材料がなくなったときに自動的に他のマガジンの感光材料が供給されること、2種以上のサイズの感光材料をそれぞれ異なるマガジンにより同時に供給され、自動的にサイズ切り替えを行うこと、ひとつの感光材料の巻き長が30m以上100m以下であること、マガジンから感光材料を引き出して、引き出し終了後露光を開始するまで時間が10秒以上100秒以内であること、墨版画像がイエロー、マゼンタ、シアンから形成されていること、墨版の網点を形成する各色のドットゲインの差が5%以内であること、感光材料に用いられる支持体の総厚みが50 μ m以上150 μ mであること、感光材料に用いられる支持体の表ラミネートの厚みが10 μ m以上50 μ mであること、感光材料に用いられる支持体の裏ラミネートの厚みが10 μ m以上50 μ mであること、感光材料の感光性層が塗設されている面とは逆の面に0.1 μ m以上30 μ m以下のバック層を有すること、感光材料の感光性ハロゲン化銀を有する面の総膜厚が3 μ m以上30 μ m以下であること、感光材料の感光性ハロゲン化銀を有する面の総膜厚とバック面の総膜厚の差が10 μ m以内であること、感光材料に使用している感光性ハロゲン化銀の塩化銀含有率が90%以上であることを特徴とすること、感光材料の乳剤面を外側に向けてロール状に加工したものを使用すること、少なくとも一層の極大分光感度のピーク波長が700nm以上であること、スクイズローラーによりシート状にカット（切断）された感光材料を自動的にドラムに巻き回すことなどの特徴から選ばれる一つまたは複数の特徴を有するダイレクトデジタルカラープルーフシステムおよび画像形成方法およびカラープルーフ用感光材料にも本発明を適用することが可能である。

【0227】

また、スポットの形状は、円形、楕円形、矩形の何れでも良い。1スポットの光量分布はガウス分布になっていても良いし、比較的強度の一定した台形になっていても良い。特に、光源は1つでも良いが、同一波長の光源を複数個（好ましくは10～100個、より好ましくは40～80個）並べたマルチチャンネルであるアレーが好ましい。

レーザーやLED及びそれらのアレーを光源として使用した露光方法、画像形成方法に関しては、特開平10-142752号、特開平11-242315号、特開2000-147723号、特開2000-246958号、特開2000-354174号、特開2000-206654号、欧州特許EP-1048976A号等に詳細に記載されており、本発明において好ましく使用することができる。

【0228】

より具体的には、以下の通りである。

露光光源についての好ましい態様は、特開2000-147723号の段落番号0022や特開2000-206654号の段落番号0053、0059～0061、0064～0067に記載されており、本発明に好ましく適用される。露光光源のビームの形態および露光光源のアレーの好ましい態様は、特開2000-147723号の段落番号0022～0023や特開2000-206654号の段落番号0025～0030に記載されており、本発明に好ましく適用される。

露光時の生産性を向上させるためには、感光材料をドラムに巻きつけ走査露光する方法が優れている。その好ましい光源の態様は、特開2000-246958号に記載のLEDアレーであり、該LEDアレーを有する特開2000-246958号に記載の画像記録装置は本発明により好ましく適用される。またドラムに巻きつける方法については、特開2000-206654号の段落番号0057～0058、0062～0063に記載されており、同様に本発明に好ましく適用される。

【0229】

また、欧州特許EP-1048976A号に記載の方法でキャリブレーションを行い画像を安定に形成させることも好ましく、本発明に適用される。

本発明においてカラープルーフを作製する際に好ましく採用される、デジタル画像データから露光用画像データへの変換および露光処理方法については、特開2000-354174号、特開2000-147723号に記載のものをそのまま用いることができる。より具体的には、特開2000-354174号に記載の図1のカラープルーフ作製装置であり、該図1を含め、図1～図4、並びに段落番号0011～0021、段落番号0022の最初の1文、および段落番号0034～0057の記載部分は本発明の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

10

【0230】

【実施例】

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体(107 μ m)(原紙坪量81g/m² 表ポリエチレンラミネート15 μ m 裏ポリエチレンラミネート13 μ m 全厚み107 μ m)表側にコロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、更に、種々の写真構成層を塗布して、以下に示す層構成の試料001を作製した。

各写真構成層用の塗布液の調製は、以下のように行った。

20

【0231】

第三層塗布液の調製

イエローカプラー(E_xY-1)600g、シアンカプラー(E_xC-2)2g、混色防止剤(C_pd-4)20g、色像安定化剤(C_pd-11)40g、色像安定化剤(C_pd-12)40gを高沸点有機溶媒(S_ol_v-3)300g、高沸点有機溶媒(S_ol_v-4)600g、高沸点有機溶媒(S_ol_v-5)300g及び酢酸エチル700mlに溶解し、この液を界面活性剤(W-3)80gにて、20%ゼラチン5000gに乳化分散後、更に水を加え、全量を12000gとした乳化分散物Aを調製した。

一方、塩臭化銀乳剤G(立方体、平均粒子サイズ0.60 μ m、粒子サイズ分布の変動係数が0.10であり臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。)を調製した。

30

a) 青感性乳剤

この乳剤には増感色素A及びCをハロゲン化銀1モル当たり、それぞれ0.50 $\times 10^{-4}$ モル、また、増感色素Bをハロゲン化銀1モル当たり4.1 $\times 10^{-4}$ モル添加されている。

なお、この乳剤の化学熟成は、硫黄増感剤と金増感剤を添加して行われた。

前記乳化分散物Aと前記塩臭化銀乳剤Gとを混合し、後記組成となるように第三層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀量換算塗布量を示す。

【0232】

- 第一層、第二層および第四層～第八層の塗布液の調製 -

40

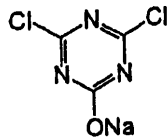
第一層、第二層、第四層～第七層の塗布液も第三層塗布液と同様の方法で調製した。

各層のゼラチン硬膜剤としては、下記式に示すH-1、H-2及びH-3を用いた。また、Ab-1、Ab-2、Ab-3及びAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²、5.0mg/m²及び10.0mg/m²となるように添加した。

【0233】

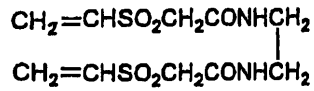
【化76】

(H-1) 硬膜剤



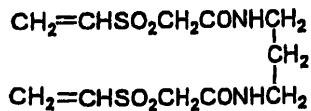
(ゼラチン当たり 0.5質量%使用)

(H-2) 硬膜剤



(ゼラチン当たり 1.2質量%使用)

(H-3) 硬膜剤

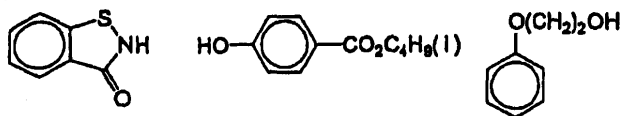


(ゼラチン当たり 0.4質量%使用)

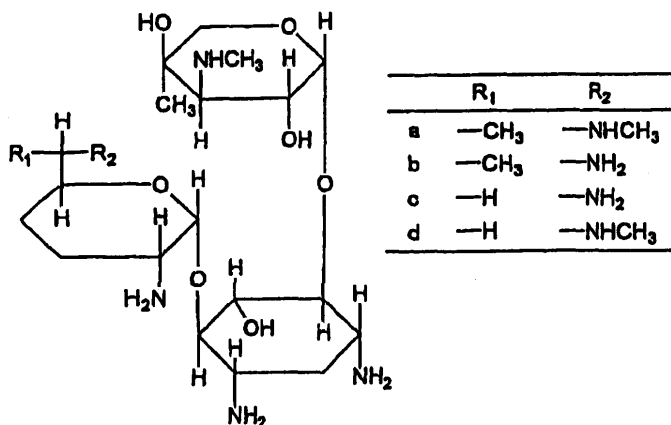
【0234】

【化77】

(Ab-1) 防腐剤 (Ab-2) 防腐剤 (Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

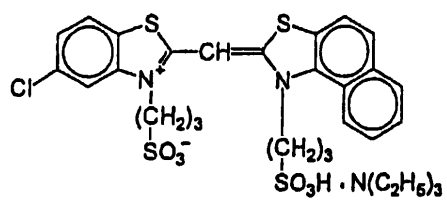
【0235】

各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤は、以下に示した分光増感色素の記載量及び晶相制御剤1の最適量をそれぞれ用いた。

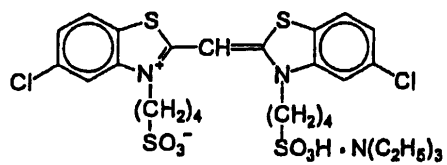
【0236】

【化78】

(増感色素A)

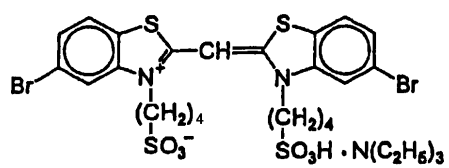


(増感色素B)



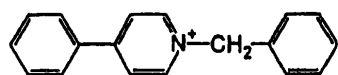
10

(増感色素C)



20

晶相制御剤 1



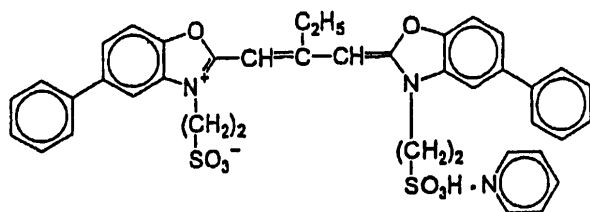
【 0 2 3 7 】

b) 緑感性乳剤

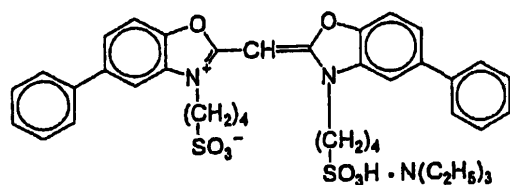
【 0 2 3 8 】

【 化 7 9 】

(増感色素D)

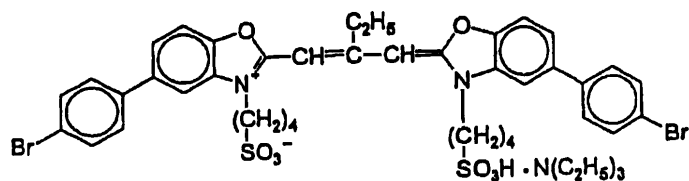


(増感色素E)



10

(増感色素F)



20

【0239】

増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、 3.6×10^{-4} モル、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり 7.0×10^{-5} モル、増感色素Fを 2.8×10^{-4} モル添加した。

なお、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤を添加した。

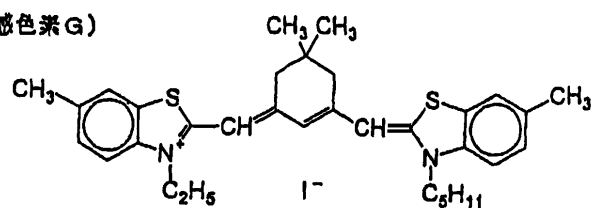
c) 赤感性乳剤

【0240】

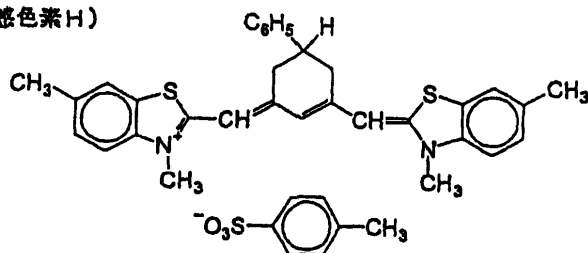
【化80】

30

(増感色素G)



(増感色素H)



40

【0241】

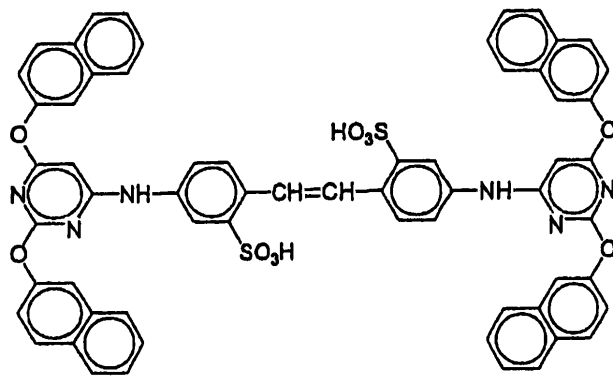
増感色素G及びHをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1.1×10^{-4} モル添加した。更に、以下の化合物Iを、赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり、 3.0×10^{-3} モル添加した。

なお、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤を添加した。

【0242】

50

【化 8 1】
 (化合物 1)



10

【 0 2 4 3 】

青感性乳剤層、緑感性乳剤及び赤感性乳剤層に対し、1 - (3 - メチルウレイドフェニル) - 5 - メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀 1 モル当たり、 3.3×10^{-4} 、 1.0×10^{-3} 、 3.0×10^{-4} モル添加した。また、更に、第一層、第四層、第五層、第六層に各々 3.0 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 ずつ追添加した。

【 0 2 4 4 】

また、青感性乳剤層及び緑感性乳剤層に対し、4 - ヒドロキシ - 6 - メチル - 1, 3, 3a, 7 - テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀 1 モル当たり、 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} モル添加した。

20

【 0 2 4 5 】

第四層及び第六層にカテコール - 3, 5 - ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 44 mg/m^2 、 39 mg/m^2 、ずつ添加した。

【 0 2 4 6 】

(層構成)

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m^2) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

30

支持体

ポリエチレンラミネート紙

[第一層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO_2 含有率 17 質量%) を含む。

第一層側の白色度は $L^* = 96.5$ 、 $a^* = 0.1$ 、 $b^* = 0.8$ であった。]

【 0 2 4 7 】

第一層 (アンチハレーション層)

黒色コロイド銀		0.11
ゼラチン		1.04
混色防止剤 (Cpd-1)		0.047
色像安定剤 (Cpd-2)		0.003
色像安定剤 (Cpd-3)		0.030
混色防止剤 (Cpd-4)		0.003
高沸点有機溶媒 (Solv-1)		0.044
高沸点有機溶媒 (Solv-2)		0.077

40

【 0 2 4 8 】

第二層 (中間層)

ゼラチン	1.40
イラジエ - ション防止染料(A-I)	0.007
イラジエ - ション防止染料(A-II)	0.004

第三層（青感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤G

（立方体、平均粒子サイズ0.60 μm 、粒子サイズ分布の変動係数が0.10であり臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。）

（銀として）	0.26	
ゼラチン	1.19	10
イエローカプラー(ExY-1)	0.34	
シアンカプラー (ExC-2)	0.001	
高沸点有機溶媒 (Solv-4)	0.34	
高沸点有機溶媒 (Solv-5)	0.34	
混色防止剤 (Cpd-4)	0.01	
色像安定剤 (Cpd-11)	0.02	
色像安定剤 (Cpd-12)	0.02	20

【0249】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	1.04	
混色防止剤 (Cpd-1)	0.13	
色像安定剤 (Cpd-2)	0.008	
色像安定剤 (Cpd-3)	0.10	
混色防止剤 (Cpd-4)	0.009	
高沸点有機溶媒 (Solv-1)	0.13	
高沸点有機溶媒 (Solv-2)	0.22	30
イラジエーション防止染料 (A-III)	0.003	
イラジエーション防止染料 (A-IV)	0.011	

第五層（緑感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤H

（立方体、平均粒子サイズ0.39 μm 、粒子サイズ分布の変動係数をそれぞれ0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀0.7モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。）

	（銀として）	0.25	
ゼラチン		1.24	10
マゼンタカプラー（ExM-1）		0.11	
イエローカプラー（ExY-2）		0.05	
高沸点有機溶媒（Solv-3）		0.40	
混色防止剤（Cpd-1）		0.02	
色像安定剤（Cpd-9）		0.014	
色像安定剤（Cpd-10）		0.023	
色像安定剤（Cpd-8）		0.04	20
色像安定剤（Cpd-11）		0.004	
混色防止剤（Cpd-4）		0.02	
色像安定剤（Cpd-3）		0.045	
紫外線吸収剤（UV-1）		0.01	
紫外線吸収剤（UV-2）		0.05	
紫外線吸収剤（UV-3）		0.06	
添加剤（Cpd-14）		0.001	30

【0250】

第六層（混色防止層）

ゼラチン		0.91	
混色防止剤（Cpd-1）		0.12	
色像安定剤（Cpd-2）		0.007	
色像安定剤（Cpd-3）		0.07	
混色防止剤（Cpd-4）		0.008	
高沸点有機溶媒（Solv-1）		0.12	
高沸点有機溶媒（Solv-2）		0.19	40
イラジエーション防止染料（A-III）		0.002	
イラジエーション防止染料（A-IV）		0.010	

【0251】

第七層（赤感性乳剤層）

塩臭化銀乳剤 I

（立方体、平均粒子サイズ 0.50 μm 、粒子サイズ分布の変動係数が 0.09 であり臭化銀 0.8 モル% を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。）

	（銀として）	0.19	
ゼラチン		0.76	10
シアンカプラー	（ExC-1）	0.11	
高沸点有機溶媒	（Solv-6）	0.16	
色像安定剤	（Cpd-3）	0.03	
色像安定剤	（Cpd-5）	0.05	
色像安定剤	（Cpd-6）	0.05	
色像安定剤	（Cpd-7）	0.01	
色像安定剤	（Cpd-13）	0.01	20
色像安定剤	（Cpd-8）	0.02	
混色防止剤	（Cpd-4）	0.02	
紫外線吸収剤	（UV-2）	0.04	
紫外線吸収剤	（UV-3）	0.13	
混色防止剤	（Cpd-1）	0.03	

【0252】

第八層（保護層）

酸処理ゼラチン	1.67	
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体（変性度 17%）	0.04	
ポリメチルメタクリレート	0.05	
界面活性剤	（W-1）	0.009
界面活性剤	（W-2）	0.009

【0253】

裏面の第 1 層（保護層）

ゼラチン 5.5

裏面の第 2 層（保護層）

ゼラチン 1.2

ポリメチルメタクリレート 0.05

【0254】

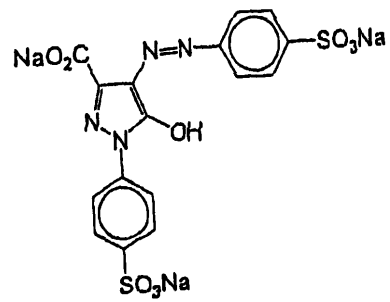
以下に、用いた化合物を示す。

【0255】

【化 82】

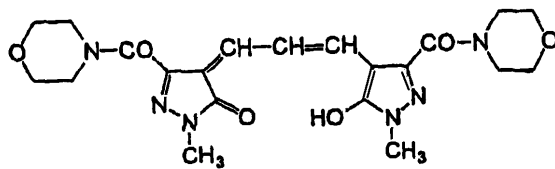
50

イラジエーション防止染料 (A-I)



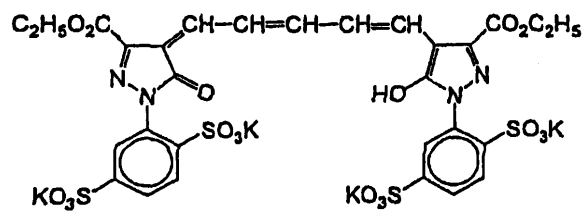
10

イラジエーション防止染料 (A-II)



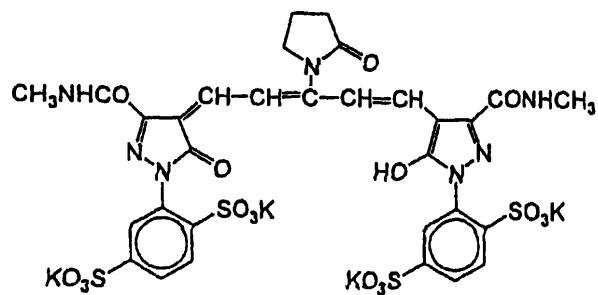
20

イラジエーション防止染料 (A-III)



30

イラジエーション防止染料 (A-IV)

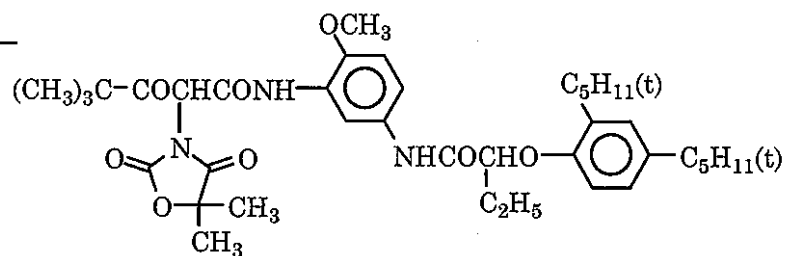


40

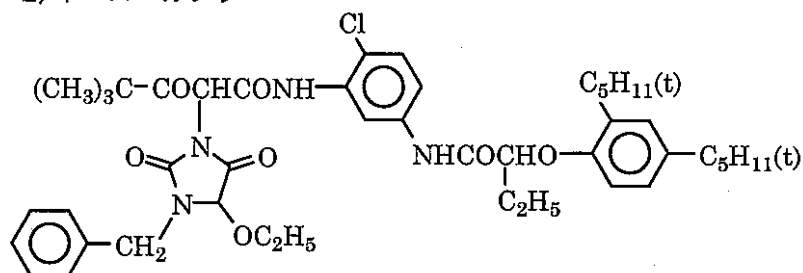
【 0 2 5 6 】

【 化 8 3 】

(ExY-1) イエローカプラー

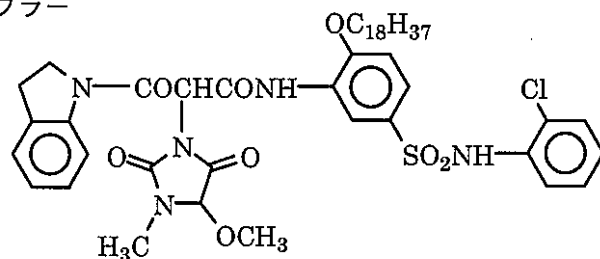


(ExY-2) イエローカプラー



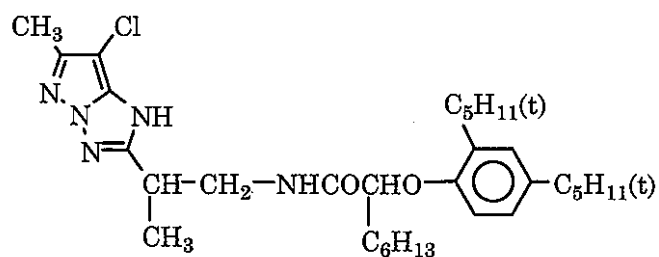
10

(ExY-3) イエローカプラー



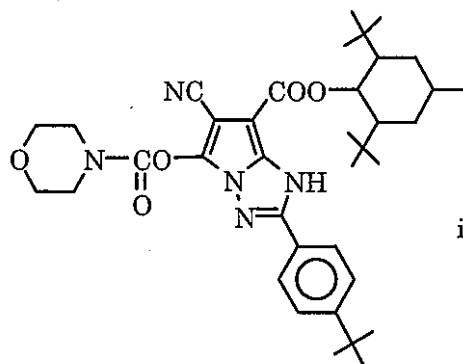
20

(ExM-1) マゼンタカプラー

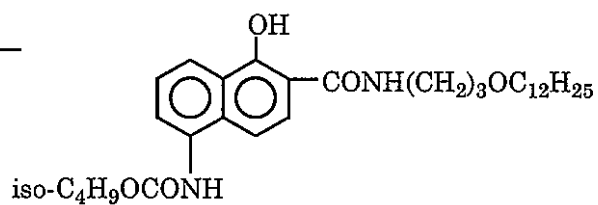


30

(ExC-1) シアンカプラー



(ExC-2) シアンカプラー

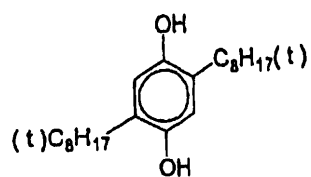


40

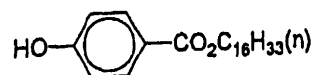
【 0 2 5 7 】

【 化 8 4 】

(C p d - 1) 混色防止剂

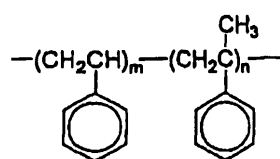


(C p d - 2) 色像安定剂



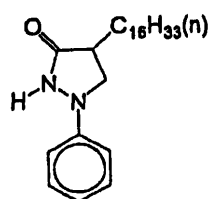
10

(C p d - 3) 色像安定剂



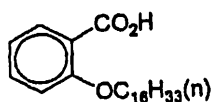
数平均分子量 600
m/n = 10/90

(C p d - 4) 混色防止剂



20

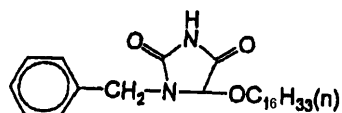
(C p d - 5) 色像安定剂



【 0 2 5 8 】

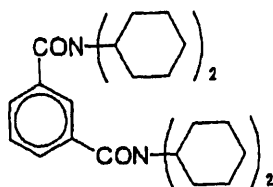
【 化 8 5 】

(C p d - 6) 色像安定剂

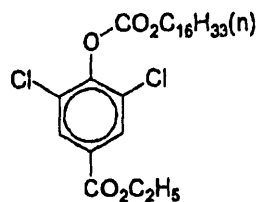


30

(C p d - 7) 色像安定剂

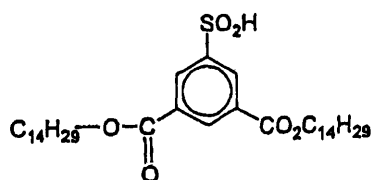


(C p d - 8) 色像安定剂

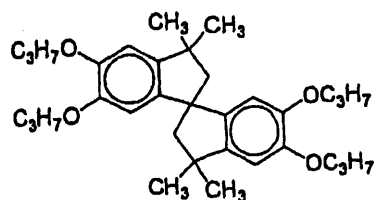


40

(C p d - 9) 色像安定剂



(C p d - 1 0) 色像安定剂

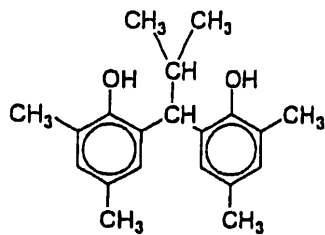


50

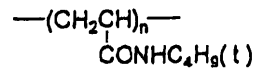
【 0 2 5 9 】

【 化 8 6 】

(C p d - 1 1) 色像安定剂



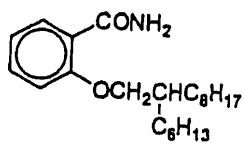
(C p d - 1 2) 色像安定剂



数平均分子量 60,000

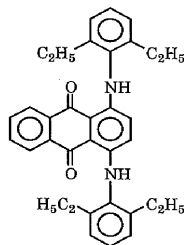
10

(C p d - 1 3) 色像安定剂

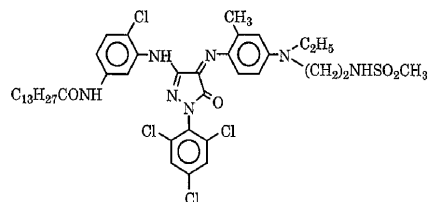


20

(Cpd-14) 添加剂



と



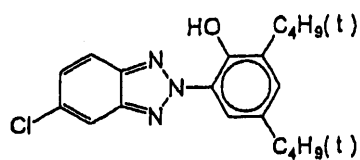
との3:1混合物(質量比)

【 0 2 6 0 】

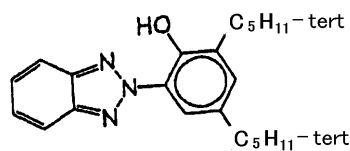
【 化 8 7 】

30

(U V - 1) 紫外線吸収剤

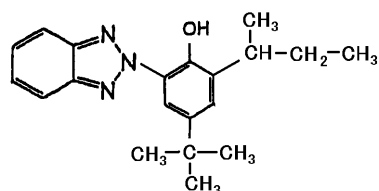


(U V - 2) 紫外線吸収剤



40

(U V - 3) 紫外線吸収剤

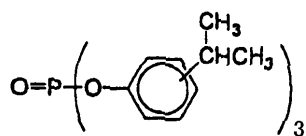


50

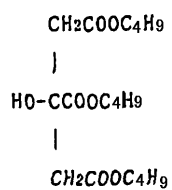
【 0 2 6 1 】

【 化 8 8 】

(Solv-1)



(Solv-2)

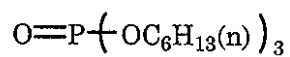


10

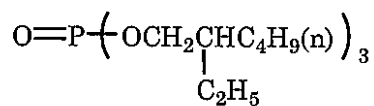
【 0 2 6 2 】

【 化 8 9 】

(Solv-3)

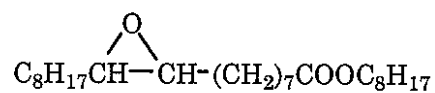


(Solv-4)

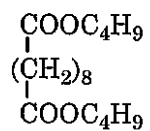


20

(Solv-5)



(Solv-6)



【 0 2 6 3 】

【 化 9 0 】

30

$$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\text{-CH}_2\text{CO}_2^-$$
$$\text{NaO}_3\text{S}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9}} \quad \text{と} \quad \text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+ \quad \text{と}$$

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ と の 6 : 2 : 2 の 混 合 物

OC1C(O)C(OC(=O)CCCCCCCCCCCC)OC(O)C1O
と
CCCCCCCCCCCCc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1.[Na+]
の 1 : 4 混合

【 0 2 6 5 】

0.02

上記のようにして得られた試料 0 0 1 および 0 0 2 を直径 3 0 c m の回転ドラムに吸引密着し巻き付け、2 7 0 回転 / 分で回転し、R (6 9 9 n m)、G (5 2 5 n m)、B (4 6 5 n m) の L E D アレー (L E D の個数がそれぞれ 6 4 個) 光を用いて露光した。各光源は台形の強度分布をもつ、3 0 μ m の幅のスポットを用い、1 ビーム当りの露光秒数を 3 0 μ 秒とした。感光材料の感光面での露光ビームの重なりが 2 0 μ m になるようにビームを 1 0 μ m ずつずらし多重露光を行った。

露光後、下記処理工程に従い発色現像処理を行った。

【 0 2 6 7 】

処理工程	温 度	時間	補充量*	タンク容量
カラー現像	38.5	73秒	320ml	17L
漂白定着	38	74秒	88ml	17L
リンス▲ 1 ▼	38	33秒	---	7.5L
リンス▲ 2 ▼	38	33秒	---	7.5L
リンス▲ 3 ▼	38	41秒	385ml	7.9L
乾 燥	60～80	57秒		

* 補充量は感光材料 1 m²あたり

(リンスは▲ 3 ▼→▲ 1 ▼への3タンク向流方式とした)

【 0 2 6 8 】

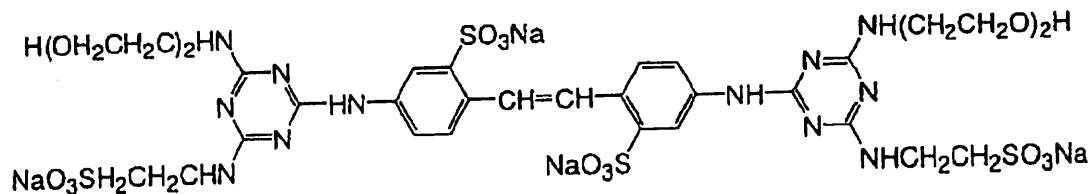
各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	700ml	700ml
蛍光増白剤(下記FL-1)	5.0g	7.5g
トリイソプロパノールアミン	8.8g	8.8g
パラトルエンスルホン酸ナトリウム	10.0g	18.0g
パラトルエンスルフィン酸ナトリウム	5.0g	6.0g
エチレンジアミン四酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10g	0.10g
塩化カリウム	8.6g	-
4, 5 - ジヒドロキシベンゼン - 1 , 3 -		
ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g
ジナトリウム - N , N - ビス(スルホナート		
エチル) ヒドロキシルアミン	12.1g	14.8g
4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N -		
(β - メタンスルホンアミドエチル) アニリン		
・ 3 / 2 硫酸塩・モノハイドレート	4.8g	8.5g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (2 5)	10.15	11.95

【 0 2 6 9 】

【 化 9 1 】

FL-1



【 0 2 7 0 】

漂白定着液	[タンク液]	[補充液]
水	8 0 0 ml	8 0 0 ml
チオ硫酸アンモニウム (7 5 0 g / l)	1 4 0 ml	1 8 7 ml
m - カルボキシベンゼンスルフィン酸	2 0 . 4 g	2 7 . 2 g
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) アンモニウム	7 1 . 4 g	9 5 . 4 g
エチレンジアミン四酢酸	1 . 4 g	1 . 4 g
硝酸 (6 7 %)	2 0 . 8 g	4 1 . 7 g

イミダゾール	14.6 g	19.7 g
亜硫酸アンモニウム	27.3 g	36.4 g
臭化アンモニウム	30.0 g	40.0 g
水を加えて全量	1000 ml	1000 ml
pH (25) (酢酸 / アンモニア水で調節)	6.13	5.5

【0271】

リンス液	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (電導度 5 μ S / cm以下)	1000 ml	1000 ml
pH (25)	6.5	6.5

10

【0272】

同様にして、イエロー単色のみを発色させたサンプルも同様にして、作成した。出力されたプリントの色再現性をイエロー単色のDmax部でのL*、a*及びb*で評価した。この結果、表1の通りであり、本発明の試料002は比較試料001よりも色再現性に優れており、混色が少ないことがわかった。また、同時に、目視評価を行ったところ、白地の白色度も優れていることがわかった。

【0273】

【表1】

表1

試料番号	イエロー単色 (Dmax) の色再現性	備考
試料001	L*=80.3、 a*=-0.83、 b*=87.21	比較例
試料002	L*=81.5、 a*=-1.01、 b*=89.47	本発明

20

【0274】

試料002のイエロー色素形成カプラーの例示化合物(3)を例示化合物(23)、(31)、(32)、(33)、(36)、(37)、(39)、(43)および(45)にそれぞれ等モル変更した試料を作成し、同様の評価を行った結果、試料002とほぼ同様の結果を得た。

【0275】

30

【発明の効果】

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料および画像形成方法によれば、面積変調カラーブルーフにおいて、色再現性および安定性に優れ、生産性が高い画像形成が可能である。また、本発明の感光材料は主に最高発色濃度を用いる塗布銀量の多いカラー画像形成方法に用いて、安定性に優れ、生産性が高く、色再現性にも優れ、かつコストを低減することができる。

さらに、本発明の高精細な画像を形成する硬調なネガ型ハロゲン化銀写真感光材料を用いた画像形成方法において、半導体レーザーやLEDの走査露光方式などによる階調特性がよく(硬調で)、かつ色再現性を高めることができる。

フロントページの続き

審査官 大瀧 真理

- (56)参考文献 米国特許第05455149(US,A)
米国特許第03841880(US,A)
特開平04-085537(JP,A)
特開平06-075345(JP,A)
特開平08-194293(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

G03C 7/36

G03C 7/00