



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91102470.0

[45]授权公告日 1994 年 7 月 13 日

[51]Int.Cl⁵

G03C 7/36

[24]颁证日 94.5.1

[21]申请号 91102470.0

[22]申请日 91.3.15

[30]优先权

[32]90.3.15 [33]JP[31]64718 / 90

[73]专利权人 富士胶片公司

地址 日本神奈川县南足柄市

[72]发明人 志村良雄 小林英俊 吉冈康弘

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

G03C 7/305

代理人 齐曾度

说明书页数:

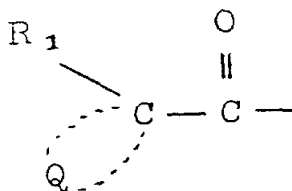
附图页数:

[54]发明名称 形成黄色染料的偶合剂和含有该偶合剂的卤化银彩色照相材料

[57]摘要

本发明公开了一种酰基乙酰胺型黄色偶合剂和一种含有这种偶合剂的卤化银彩色照相材料, 该偶合剂含有一种用 (I) 式表示的酰。

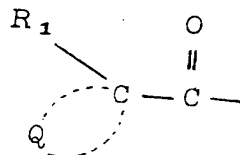
式 (I)



其中 R_1 表示一个单价基, Q 表示一个非金属原子基团, 该基团是与 C 一起形成一个被取代的或未被取代的 3 至 5 节环状烃基或形成一个被取代的或未被取代的 3 至 5 节杂环基所需要的, 在该杂环基中至少含有一个从包括 N 、 O 、 S 和 P 在内的一组原子中选择的杂原子, 只要 R_1 不是一个氢原子, 并且不与 Q 连接形成环。

1.一种酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其中所述酰基用下面式 (I) 表示：

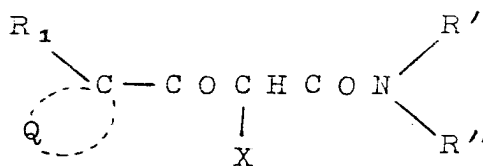
式 (I)



其中 R_1 表示一个单价基， Q 表示一个非金属原子基团，该非金属原子基团是与 C 一起形成一个被取代的或未被取代的 3 至 5 节环状烃基或形成一个被取代的或未被取代的 3 至 5 节杂环基所需要的，在该杂环基中至少含有一个从包括 N、O、S 和 P 在内的一组原子中选择的杂原子，只要 R_1 不是一个氢原子，并且也不与 Q 连接形成环。

2.根据权利要求 1 所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于所述酰基乙酰胺型黄色偶合剂用下面式 (II) 表示

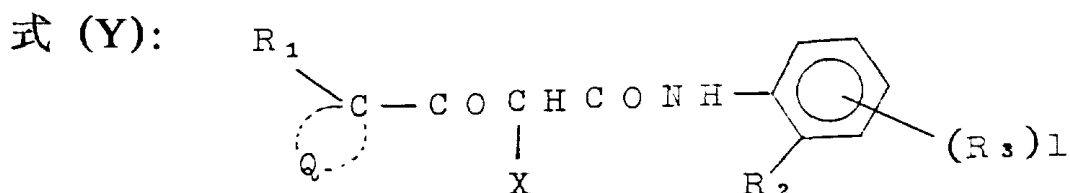
式 (II)



其中 R_1 表示一个非氢单价取代基； Q 表示一个非金属原子基团，该非金属原子团是与 C 一起形成一个被取代的或未被取代的 3 至 5 节环状烃基或形成一个被取代的或未被取代的 3 至 5 节杂环基所

需要的，在该杂环基中至少含有一个从包括 N、O、S 和 P 在内的一组原子中选择的杂原子，R' 和 R'' 每一个单独表示一个氢原子、一个烃基、一个芳基或一个杂环基，其中 R' 和 R'' 可以同 N 一起形成一个环。

3. 根据权利要求 1 所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于酰基乙酰胺型黄色偶合剂用式 (Y) 表示：



其中 R₁ 表示一个非氢单价取代基；Q 表示一个非金属原子团，所述非金属原子团同 C 一起形成一个被取代的或未被取代的 3 至 5 节环状烃基或形成一个被取代的或未被取代的 3 至 5 节杂环基，在该杂环基中至少含有一个从包括 N、O、S 和 P 在内的一组原子中选择的一杂原子；R₂ 表示一个氢原子、一个卤原子、一个被取代的或未被取代的烷氧基、一个被取代的或未被取代的芳氧基、一个被取代或未被取代的烃基、或一个氨基；R₃ 表示一个可以取代引入苯环的基；X 表示一个氢原子或一个在它与一种芳香族伯胺显影剂的氧化产物发生偶合反应时可以释放出来的基；1 是一个 0 至 4 的整数，并且当 1 是 2 或更大时，这些 R₃ 基可以是相同的或不同的。

4. 根据权利要求 3 所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于式 (Y) 中的 R₃ 选自以下一组物质，这组物质包括卤原子、烃基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、碳酰氨基 (Carbonamido)、亚磺酰氨基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、

烷基磺酰基、脲基、氨磺酰基氨基、烷氧基羰基氨基、烷氧基磺酰基、硝基、杂环基、氰基、酰基、酰氧基、烷基硫酰氧基、芳基硫酰氧基。

5.根据权利要求3所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于式(Y)中的 R_1 表示一个卤原子、一个氰基、一个烃基、一个烷氧基、一个芳基或一个芳氧基。

6.根据权利要求3所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于由Q与C所形成的环选自以下一组环：环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环丙烯环、环丁烯环、环戊烯环、氧杂环丁烷环、氧杂环戊烷环、1,3-二氧戊环、硫杂环丁烷环、硫杂环戊烷环、四氢化吡咯环。

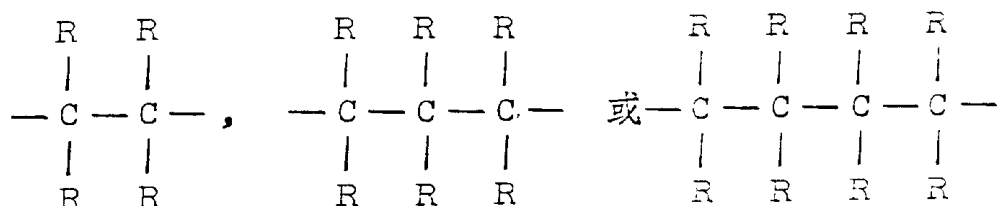
7.根据权利要求3所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于式(Y)中的X表示一个通过一个氮原子或一个芳氧基连接到所述偶合活性位置上的杂环基。

8.根据权利要求3所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于式(Y)中的X表示一个选自以下一组物质的杂环基团：琥珀酰亚胺基、顺丁烯二酰亚胺基、苯二甲酰亚胺基、二甘醇亚胺基、吡咯、吡唑、咪唑、1,2,4-三唑、四唑、吡啶、吡啶、苯并咪唑、苯并三唑、咪唑烷-2,4-二酮、唑烷-2,4-二酮、噁唑烷-2,4-二酮、咪唑烷-2-酮、唑烷-2-酮、噁唑烷-2-酮、苯并咪唑啉-2-酮、苯并唑烷-2-酮、苯并噁唑啉-2-酮、2-吡咯啉-5-酮、2-二咪唑啉-5-酮、吡啶啉-2,3-二酮、2,6-二氧嘌呤 乙二酰脲、1,2,4-三唑烷-3,5-二酮、2-吡啶酮、4-吡啶酮、2-嘧啶酮、6-哒酮-2-吡嗪、2-氨基-1,3,4-噁唑烷和2-亚氨基-1,3,

4-噻唑烷-4-酮。

9.根据权利要求 3 所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于式 (Y) 中的 R_1 是一个甲基。

10.根据权利要求 3 所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于式 (Y) 中的 Q 表示：



其中 R 基可以是相同的或不同的，并且表示一个卤原子、一个氢原子或一个烃基。

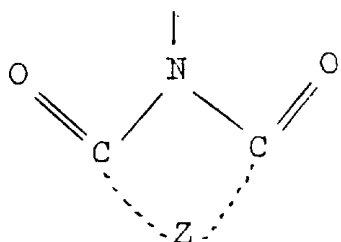
11.根据权利要求 3 所述的酰基乙酰胺型形成的黄色染料的偶合剂，其特征在于式 (Y) 中的 R_2 表示一个氯原子、一个氟原子、一个烃基、一个烷氧基或一个芳氧基。

12.根据权利要求 3 所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于式 (Y) 中的 R_2 表示一个氯原子。

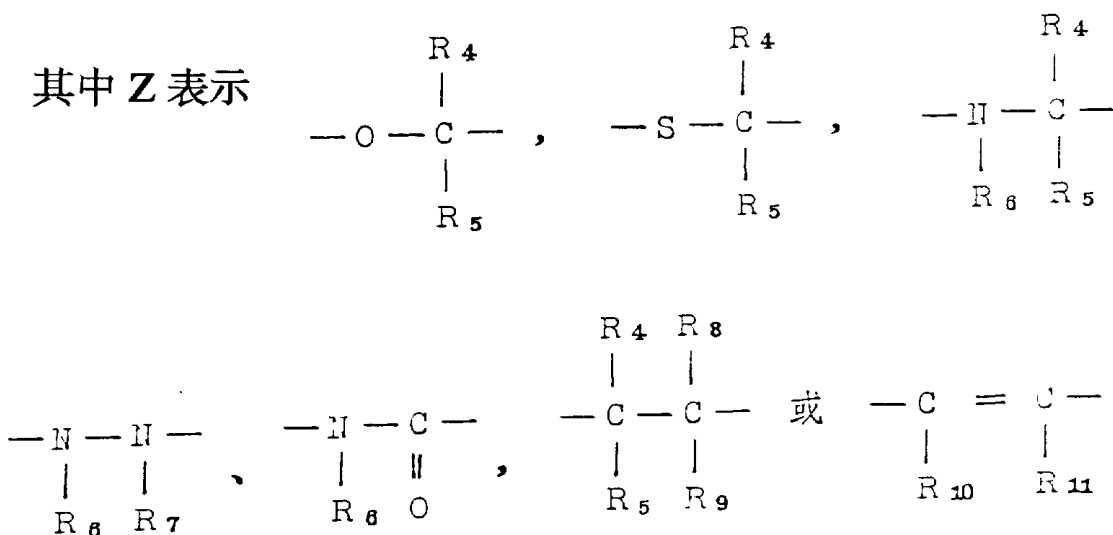
13.根据权利要求 3 所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于式 (Y) 中的 R_3 表示一个卤原子、一个烷氧基、一个烷氧基羰基、一个芳氧基羰基、一个碳酰氨基、一个亚磺酰氨基、一个氨基甲酰基或一个氨磺酰基。

14.根据权利要求 3 所述的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其特征在于 X 是一个用下面式 (Y-1) 或 (Y-2) 表示的基：

式 (Y-1)

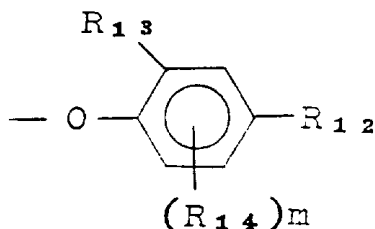


其中 Z 表示



其中 R_4 、 R_5 、 R_8 和 R_9 是相同的或不同的，每一个表示一个氢原子、一个烃基、一个芳基、一个烷氧基、一个芳氧基、一个烷基硫基、一个芳硫基、一个烷基磺酰基、一个芳基磺酰基或一个氨基； R_6 和 R_7 各表示一个氢原子，一个烃基、一个芳基、一个烷基磺酰基、一个芳基磺酰基或一个烷氧基羰基； R_{10} 和 R_{11} 每一个表示一个氢原子、一个烃基或一个芳基，或 R_{10} 和 R_{11} 可以连接在一起形成一个苯环；而 R_4 和 R_5 ， R_5 和 R_6 ， R_6 和 R_7 ，或 R_4 和 R_8 可以连接在一起形成一个环，这些环可以被取代；

式 (Y-2)



其中 R_{12} 和 R_{13} 之中至少一个表示一个选自以下一组基团的基：卤原子、氰基、硝基、三氟甲基、羧基、烷氧羰基、碳酰氨基、亚磺酰氨基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基和酰基，其他基可以是氢原子，烃基或烷氧基： R_{14} 的含义与 R_{12} 或 R_{13} 相同， m 是一个 0 到 2 的整数。

15. 一种卤化银彩色照相材料，在一种片基上至少具有一个卤化银乳剂层，该层包括一种如权利要求 1 所述的形成黄色染料的偶合剂。

16. 根据权利要求 15 所述的卤化银彩色照相材料，其特征在于如权利要求 1 所述的形成黄色染料的偶合剂是与其他的形成黄色染料的偶合剂组合起来使用的。

17. 根据权利要求 15 所述的卤化银彩色照相材料，其特征在于如权利要求 1 所述的形成黄色染料的偶合剂的含量在使用这种偶合剂的层中每摩尔卤化银为 1×10^{-3} 到 1 摩尔。

18. 根据权利要求 15 所述的卤化银彩色照相材料，其特征在于如权利要求 1 所述的形成黄色染料的偶合剂包含在所述卤化银彩色照相材料的一种兰色感光乳剂层中。

19. 根据权利要求 18 所述的卤化银彩色照相材料，其特征在

于在使用所述黄色偶合剂的所述蓝色感光乳剂层中银的含量大约为 0.1 至 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。

20.根据权利要求 15 所述的卤化银彩色照相材料，其特征在于如权利要求 1 所述的形成黄色染料的偶合剂包含在一种与所述卤化银彩色照相材料的蓝色感光乳剂层相邻的非感光层中。

21.根据权利要求 20 所述的卤化银彩色照相材料，其特征在于如权利要求 1 所述的形成黄色染料的偶合剂按每平方米所述卤化银彩色照相材料大约 0.1 至 2 毫摩尔的量来使用。

形成黄色染料的偶合剂和含有该 偶合剂的卤化银彩色照相材料

本发明涉及一种新颖的酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂和含有该偶合剂的卤化银彩色照相材料。

在一种卤化银彩色照相材料中，当该材料被曝光、然后进行彩色显影以便使一种被氧化的芳香族伯胺彩色显影剂和一种形成染料的偶合剂（以下称偶合剂）可以相互作用的时候，形成彩色图象。

通常在这样一种过程中，所使用的彩色复制方法是一种减色法，在其中为再现蓝色、绿色和红色要形成与它们分别互补的黄色图象、深红色图象和青色图象。为了形成黄色图象，一般使用酰基乙酰胺偶合剂和丙二酰二酰苯胺偶合剂作为形成黄色染料的偶合剂（以下称为黄色偶合剂）；为了形成深红色图象，一般，例如使用 5-吡唑啉酮偶合剂和吡唑并三唑偶合剂作为深红色偶合剂；而为形成青色图象，一般使用苯酚偶合剂和萘酚偶合剂作为青色偶合剂。

由这些偶合剂获得的黄色染料、深红色染料和青色染料一般形成于卤化银乳剂层或与其相邻的层中，这些层对于与它们所吸收的辐射分别互补的辐射具有彩色敏感性。

关于黄色偶合剂，特别是用于形成图象，一般使用酰基乙酰胺偶合剂，有代表性的是苯甲酰-N-乙酰苯胺偶合剂和三甲基乙酰-N-乙酰苯胺偶合剂。由于在显影时前者与芳香族伯胺显影剂的氧化产物的偶合活性高以及所形成的黄色染料的摩尔消光系数高，它们主要用于要求高敏感度的摄影彩色照相材料，特别是彩色底片。另一方面，

后者的光谱吸收特性和所述黄色染料的坚牢度非常好，主要用于彩色相纸和彩色反转片。

然而，尽管苯甲酰-N-乙酰苯胺型偶合剂在彩色显影时同芳香族伯胺的氧化产物的偶合反应活性高并且它们所形成的黄色偶氮甲碱染料的摩尔消光系数大，它们还是有缺陷，缺陷就是黄色图象的光谱吸收特性差，同样，虽然三甲基乙酰-N-乙酰苯胺型偶合剂所形成的黄色图象的光谱吸收特性非常好，而它们也有缺陷，缺陷就是在显影时它们同芳香族伯胺的氧化产物的偶合反应活性低，并且所形成的黄色偶氮甲碱染料的摩尔消光系数小。

偶合剂的高偶合反应活性和所形成的染料的高摩尔消光系数又使得可以获得高敏感度、高伽玛值和高彩色密度，并且导致这样一种特性，称之为高彩色形成性能。此外，在黄色图象中卓越的光谱吸收特性指的是这样的吸收特性，例如在长波长侧光谱吸收曲线的锐度是好的，并且在绿色区域内不需要的吸收值是最小的。

因此，希望研制这样一些黄色偶合剂，这些偶合剂具有苯甲酰-N-乙酰苯胺型和三甲基乙酰-N-乙酰苯胺型偶合剂两者的优点，即高彩色形成性能（该偶合剂的高偶合反应活性和该染料的高摩尔消光系数）和在该彩色图象中光谱吸收特征是极好的。

关于酰基乙酰胺型偶合剂的酰基，例如三甲基乙酰基、7，7-二甲基去甲莰烷-1-羰基和 1-甲基环己烷-1-羰基在美国专利 Re No.27848 中所公开，又比如环丙烷-1-羰基和环己烷-1-羰基在 JP-A No.26133 / 1972（“JP-A”指的是未审查公开的日本专利申请）中被公开。然而，这些偶合剂在某些方面性能差，例如，它们的偶合反应活性差，染料的摩尔消光系数小，或彩色图象的光谱吸收特性

差。

在近来研制的照相材料中特别要求具有较高的感光性、较高的图象质量和较高的韧度。因此，对于在彩色形成性能和彩色图象的光谱吸收特性方面非常突出的偶合剂的研制一直在加紧进行。然而，包括在以上两个专利中公开的那些偶合剂的先前的黄色偶合剂在满足所有这些要求上遇到了困难。

因此，本发明的第一个目的是提供一种形成彩色性能优越的黄色偶合剂和含有这种偶合剂的卤化银彩色照相材料。

本发明的第二个任务是提供一种对于通过彩色显影的产生的黄色图象光谱吸收特性优越的黄色偶合剂和一种含有这种偶合剂的卤化银彩色照相材料。

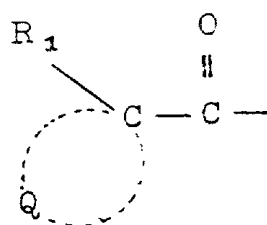
本发明另一些和进一步的目的、特征和优点由以下结合附图所进行的说明将会更加清楚。

图 1 是染料的吸收光谱图，其中吸收值用纵坐标表示，吸收波长 (nm) 用横坐标表示。

以上目的是借助于提供以下黄色偶合剂 (1) 和卤化银彩色照相材料 (2) 来实现的：

(1) 一种酰基乙酰胺型形成黄色染料的偶合剂，其中酰基是用下面式 (I) 来表示：

式 (I)



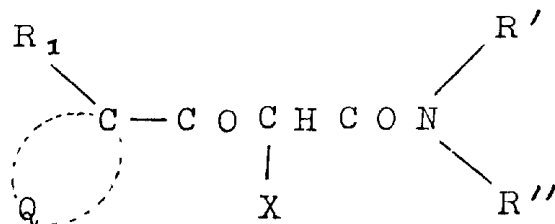
其中 R_1 表示一个单价基，Q 表示一个为了与 C 一起形成一个 3 至 5 节环状烃基或一个 3 至 5 节杂环基所需要的非金属原子基，在该基中至少有一个杂原子选自包括 N、O、S 和 P 在内的一组原子，条件是 R_1 不是一个氢原子，也不与 Q 连接形成环。

(2) 一种卤化银彩色照相材料，在片基上至少具有一个含有若干形成黄色染料的偶合剂的卤化银乳剂层，在其中，所述那些形成黄色的偶合剂当中至少有一种是在 (1) 中所述的那种形成黄色染料的偶合剂。

现在将对于本发明的酰基乙酰胺型黄色偶合剂作更详细的说明。

本发明的酰基乙酰胺型黄色偶合剂最好用下面式 (II) 表示：

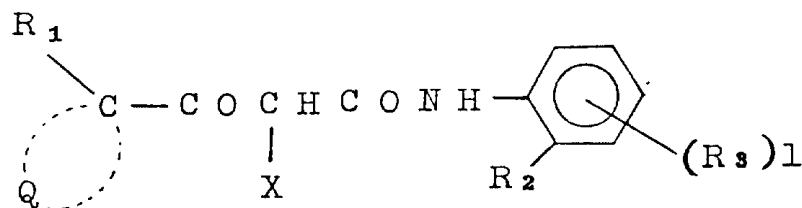
式 (II)



在 (II) 中， R_1 和 Q 分别与式 (I) 中 R_1 和 Q 相同， R' 和 R'' 每一个单独表示一个氢原子、一个烃基、一个芳基或一个杂环基，其中 R' 和 R'' 可以结合在一起与 N 形成一个环。

更进一步说，本发明的酰基乙酰胺型黄色偶合剂最好用下面式 (Y) 表示：

式 (Y)



在式(Y)中, R_1 表示一个非氢单价取代基; Q 表示一个为了与C一起形成一个3至5节环状烃基或一个3至5节杂环基所需要的非金属原子基,在杂环基中至少有一个杂原子选自包括N、O、S和P在内的一组原子; R_2 表示一个氢原子、一个卤原子(例如F、Cl、Br和I,这也适用于以下对式(Y)的说明),一个烷氧基、一个芳氧基、一个烃基或一个氨基; R_3 表示一个可以取代到苯环上的基; X 表示一个氢原子或一个在其同一种芳香族伯胺显影剂的氧化产物进行偶合反应时可以释放出来的基(以下称为偶合切除基(Coupling split-off group)); l 是一个0至4的整数,并且当 l 为2或更大时,这些 R_3 基可以是相同的或不同的。

更可取的是式(Y)中的 R_3 是一个卤原子、一个烃基、一个芳基、一个烷氧基、一个芳氧基、一个烷氧基羰基、一个芳氧基羰基、一个碳酰氨基、一个亚磺酰氨基、一个氨基甲酰基、一个氨磺酰基、一个烷基磺酰基、一个脲基、一个氨磺酰基氨基、一个烷氧基碳酰氨基、一个烷氧基磺酰基、一个硝基、一个杂环基、一个氰基、一个酰基、一个酰氧基、一个烷基磺酰基氧基以及一个芳基磺酰基氧基,而所述偶合切除基的例子是通过一个氮原子连接于偶合活性位置上的一个杂环基、一个芳氧基、一个芳硫基、一个酰氧基、一个烷基磺酰基氧基、一个芳基磺酰基氧基、一个杂环氧基和一个卤原子。

当式(Y)中的那些取代基中的任意一个是一个烃基或包含有一个烃基时,除非另有所指,该烃基是直链或枝链或环状烃基,这些基团可能被取代,并且也可能包含一个不饱和键,例如甲基、异丙基、特一丁基、环戊基、特戊基、环己基、2-乙基己基、1, 1, 3, 3-

四甲基丁基、十二烷基、十六烷基、炔丙基、3—环己烯基、油基、苯甲基、三氟甲基、羟甲基甲氧基乙基、乙氧碳酸甲基和苯氧乙基。

当式 (Y) 中的那些取代基中的任意一个是一个芳基或包含有一个芳基时，除非另有所指，该芳基是一个单环的或稠环的芳基。这些芳基可以被进一步取代，并且可以包括以下一些芳基，例如苯基、1—萘基、对—甲苯基、邻—甲苯基、对—氯苯基、4—甲氧基苯基、8—喹啉基、4—十六烷氧基苯基、五氟苯基、对—羟基苯基、对—氰基苯基、3—十五烷基苯基、2, 4—二—特—戊基苯基、对—甲亚磺酰氨基苯基和 3, 4—二氯苯基。

当式 (Y) 中的取代基是一个杂环基或包含一个杂环时，除非另有所指，该杂环基是一个 3 至 8 节单环或稠环杂环基，该基团至少包含有一个杂原子选自包括 O、N、S、P、Se 和 Te 在内的一组原子，并且可以被取代，这种基团的例子如 2—咪唑基、2—吡啶基、4—吡啶基、1—吡唑基、1—咪唑基、1—苯并三唑基、2—苯并三唑基、琥珀酰亚胺基、苯二甲酰亚胺基和 1—苯甲基—2, 4—咪唑烷二酮—3—基。

以下将对式 (Y) 中更值得应用的取代基加以阐述。

式 (Y) 中的 R_1 最好是代表一个卤原子、一个氰基、一个单价脂族型基，该基可以被取代并且其碳原子总数（以下简记为 C 数）为 1 至 30，例如一个烃基和一个烷氧基，或代表一个单价芳基型基，该基可以被取代并且 C 数为 6 至 30，例如一个芳基和一个芳氧基，而这些取代物的例子是一个卤原子、一个烃基（直链的，枝链的或环状的）、一个烷氧基、一个硝基、一个氨基、一个碳酰氨基、一个亚磺酰氨基和一个酰基。

式 (Y) 中的 Q 最好是代表一个非金属原子基，该原子与 C（碳原子）一起形成碳数为 3 至 30 的 3 至 5 节烃环，或形成 2 至 30 节的杂环部分，该部分在环上至少含有一个杂原子选自包括 N、O、S 和 P 在内的一组原子。由 Q 同 C 一起形成的环在环上可以带有一个不

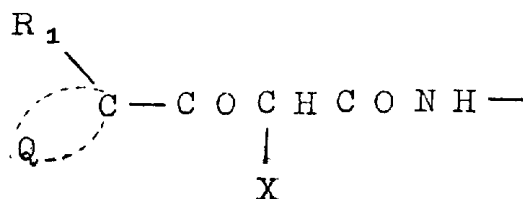
饱和的键。由 Q 与 C 一起形成的环的例子是环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环丙烯环、环丁烯环、环戊烯环、氧杂环丁烷环、氧杂环戊烷环、1, 3-二氧戊环、环硫乙烷环、硫杂环戊烷环和四氢化吡咯环。这些环的取代基的例子包括卤原子、羟基、烃基、芳基、酰基、烷氧基、芳氧基、氰基、烷氧基羰基、烷硫基和芳硫基。

式 (Y) 中的 R_2 最好是代表一个卤原子、一个烷氧基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 到 30)、一个芳氧基 (该基可以被取代, 其碳数为 6 至 30)、一个烃基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、或一个氨基 (该基可以被取代, 其碳数为 0 至 30), 例如, 所述取代基是一个卤原子、一个烃基、一个烷氧基或一个芳氧基。

更可取的是式 (Y) 中的 R_3 代表一个卤原子、一个烃基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、一个芳基 (该基可以被取代, 其碳数为 6 至 30)、一个烷氧基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、一个烷氧基羰基 (该基可以被取代, 其碳数为 2 至 30)、一个芳氧基羰基 (该基可以被取代, 其碳数为 7 至 30)、一个碳酰氨基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、一个亚磺酰氨基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、一个氨基甲酰基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、一个氨磺酰基 (该基可以被取代, 其碳数为 0 至 30)、一个烷基磺酰基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、一个芳基磺酰基 (该基可以被取代, 其碳数为 6 至 30)、一个脒基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、一个氨磺酰基氨基 (该基可以被取代, 其碳数为 0 至 30)、一个烷氧基碳酰氨基 (该基可以被取代, 其碳数为 2 至 30)、一个杂环基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、一个酰基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、一个烷基磺酰基氧基 (该基可以被取代, 其碳数为 1 至 30)、或一个芳基磺酰基氧基 (该基可以被取代, 其碳数为 6 至 30), 而对于这些 R_3 部分取代物的例子包括卤原子、烃基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、杂环氧基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、酰基、碳酰氨

基、亚磺酰氨基、氨基甲酰基、氨磺酰基、烷氧基碳酰氨基、氨磺酰基氨基、脲基、氰基、硝基、酰氧基、烷氧基羰酰基、芳氧基羰酰基、烷基磺酰基氧基和芳基磺酰基氧基。

在式 (Y) 中, 1 最好是一个 1 或 2 的整数, R_3 的取代位置相对于



最好是间位或邻位。

在式 (Y) 中, X 最好是代表一个通过一个氮原子或一个芳氧基连接于偶合活性位置上的杂环基。

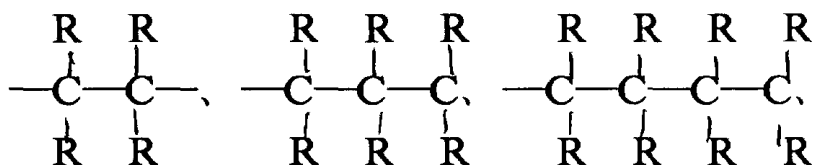
当 X 代表一个杂环基时, X 最可取的是一个由 5 至 7 节单环基或稠环基构成的杂环基, 该基可以被取代。这些基的典型例子是琥珀酰亚胺基、顺丁烯二酸亚胺基、苯二甲酰亚氨基、二甘醇亚氨基、吡咯、吡唑、咪唑、1, 2, 4-三唑、四唑、吡啶、吡啶、苯并咪唑、苯并三唑、咪唑烷-2, 4-二酮、咪唑烷-2, 4-二酮、噻唑烷-2, 4-二酮、咪唑烷-2-酮、咪唑烷-2-酮、噻唑烷-2-酮、苯并咪唑啉-2-酮、苯并咪唑啉-2-酮、苯并咪唑啉-2-酮、2-吡咯啉-5-酮、2-咪唑啉-5-酮、吡啶啉-2, 3-二酮、2, 6-二氧基嘌呤、乙二酰脲、1, 2, 4-三唑烷-3, 5-二酮、2-吡啶酮、4-吡啶酮、2-嘧啶酮、6-哒酮-2-吡唑酮、2-氨基-1, 3, 4-噻唑烷、2-亚氨基-1, 3, 4-噻唑烷-4-酮和类似的化合物, 这些杂环基当中的任何一个都可以被取代。这些杂环上的取代基的例子包括卤原子、羟基、硝基、氰基、羧基、磺基、烃基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰基、酰氧基、氨基、碳酰氨基、亚磺酰氨基、氨基甲酰基、氨磺酰基、脲基、烷氧基碳酰氨基和氨磺酰氨基。当 X 代表一个芳氧

基时，X 最好代表一个碳数为 6 至 30 的芳氧基，对于用 X 表示的杂环来说，该基可以被选自包括上述取代物的一组物质中的一个取代基所取代。最可取的是该芳氧基的取代物是一个卤原子、一个氰基、一个硝基、一个羧基、一个三氟甲基、一个烷氧基羰基、一个碳酰氨基、一个亚磺酰氨基、一个氨基甲酰基、一个氨磺酰基、一个烷基磺酰基、一个芳基磺酰基或一个氰基。

现在将阐述式 (Y) 中利用的特别可取的取代物。

特别可取的是 R_1 是一个卤原子或一个烃基，最好是一个甲基。

特别可取的是 Q 代表一个为了与 C 一起形成一个 3 至 5 节烃环所需的非金属原子基，这些烃节的例子有



R 代表一个卤原子、一个氢原子或一个烃基。这些基 R 可以是相同的，也可以是不同的。最可取的是 Q 与 C 一起形成一个三节环，就是说用



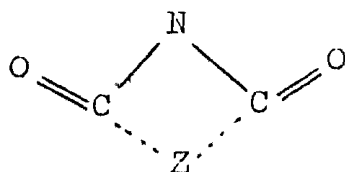
特别可取的是 R_2 表示一个氯原子、一个氟原子、一个碳数为 1 至 6 的烷基（例如甲基、三氟甲基、乙基、异丙基和特—丁基）、一个碳数为 1 至 8 的烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、甲氧乙氧基和丁氧基）或一个碳数为 6—24 的芳氧基（例如苯氧基、对甲苯氧基、对—甲氧苯氧基），最好是带有一个氯原子、一个甲氧基或一个三氟甲基。

特别可取的是 R_3 代表一个卤原子、一个烷氧基、一个烷氧基羰基、一个芳氧基羰基、一个碳酰氨基、一个亚磺酰氨基、一个氨基甲酰基、一个氨磺酰基，最好是带有一个烷氧基、一个烷氧基羰基、一

个碳酰氨基或一个亚磺酰氨基。

特别可取的 X 是一个用以下式 (Y—1) 或式 (Y—2) 表示的基:

式 (Y—1)



在式 (Y—1) 中, Z 代表

$$\begin{array}{c} \text{R}_4 \\ | \\ -\text{O}-\text{C}- \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{R}_4 \\ | \\ -\text{S}-\text{C}- \\ | \\ \text{R}_5 \end{array},$$

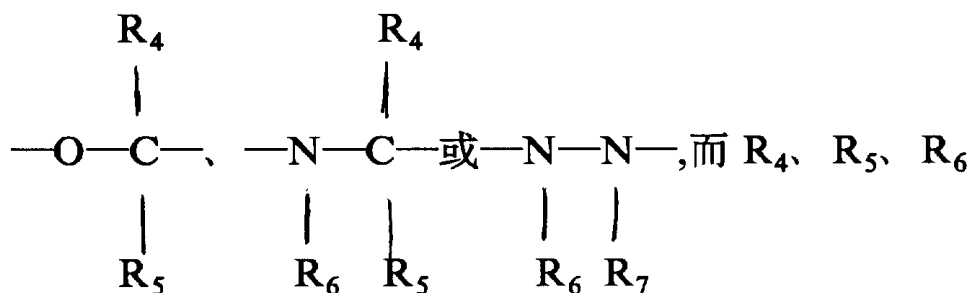
$\begin{array}{c} \text{R}_4 \\ | \\ -\text{N}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{R}_6 \quad \text{R}_5 \end{array}, \quad \begin{array}{c} -\text{N}-\text{N}- \\ | \quad | \\ \text{R}_6 \quad \text{R}_7 \end{array}, \quad \begin{array}{c} -\text{N}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{R}_6 \quad \text{O} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{R}_4 \quad \text{R}_8 \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{R}_5 \quad \text{R}_9 \end{array}, \text{ 或}$

$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{R}_{10} \quad \text{R}_{11} \end{array},$

其中 R_4 、 R_5 、 R_8 和 R_9 每一个代表一个氢原子、一个烃基、一个芳基、一个烷氧基、一个芳氧基、一个烷硫基、一个芳硫基、一个烷基磺酰基、一个芳基磺酰基或一个氨基, R_6 和 R_7 每一个代表一个氢原子、一个烃基、一个芳基、一个烷基磺酰基、一个芳基磺酰基或一个烷氧基羰基, R_{10} 和 R_{11} 每一个代表一个氢原子、一个烃基或一个芳基, R_{10} 和 R_{11} 可以键合在一起形成一个苯环, 而 R_4 和 R_5 , R_5

和 R_6 , R_6 和 R_7 或 R_4 和 R_8 都可以键合在一起形成一个环 (例如环丁烷、环己烷、环庚烷、环己烯、吡咯烷和哌啶)。

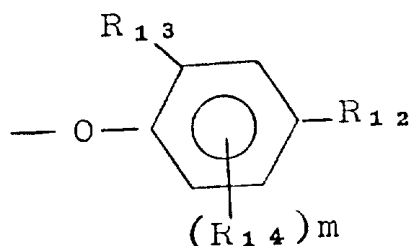
在用式 (Y—1) 表示的杂环基当中, 特别可取的是一些是如下一些杂环基, 在这些基中 Z 表示



和 R_7 可以相同, 也可以不同, 这如前面所限定的那样。

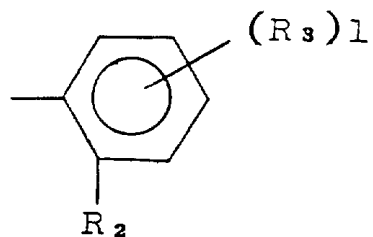
用式 (Y—1) 表示的杂环基的碳原子总数为 2 至 30, 4 至 20 较好, 5 至 16 为更好。

式 (Y—2)



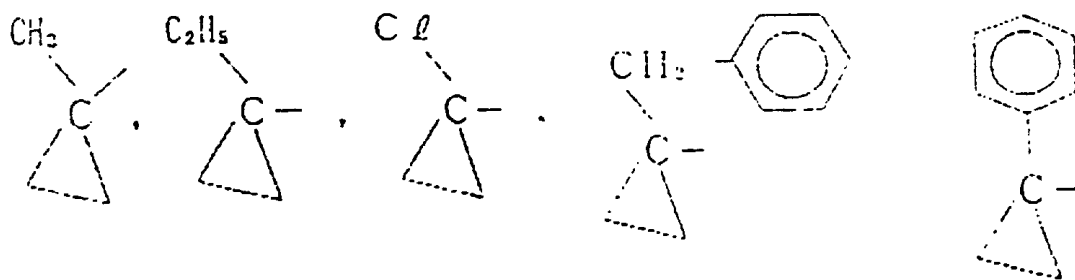
在式 (Y—2) 中, R_{12} 和 R_{13} 中至少有一个代表一个选自以下物质的基团, 这些物质包括卤原子、氰基、硝基、三氟甲基、羧基、烷氧羰基、碳酰氨基、亚磺酰氨基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基和酰基, 而另一个是一个氢原子、一个烃基 (如上所限定的) 或一个烷氧基; R_{14} 的含义与 R_{12} 或 R_{13} 相同; 而 m 是一个 0 至 2 的整数。用式 (Y—2) 表示的芳氧基的碳原子数为 6 至 30, 6 至 24 较好, 6 至 15 更好。

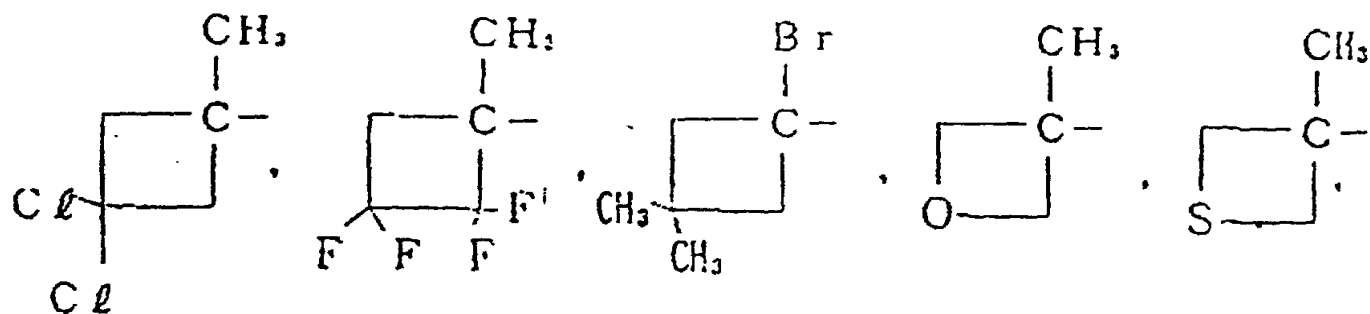
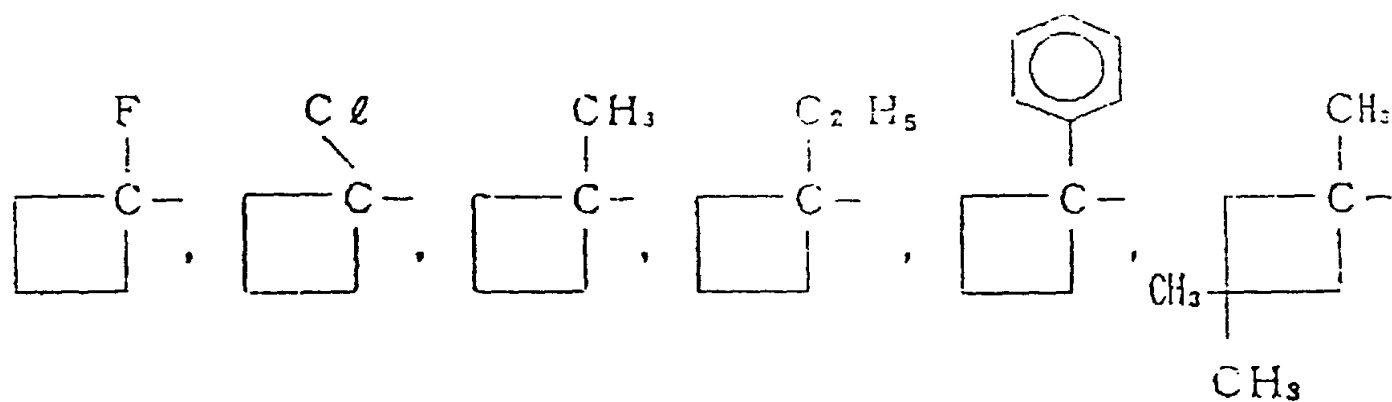
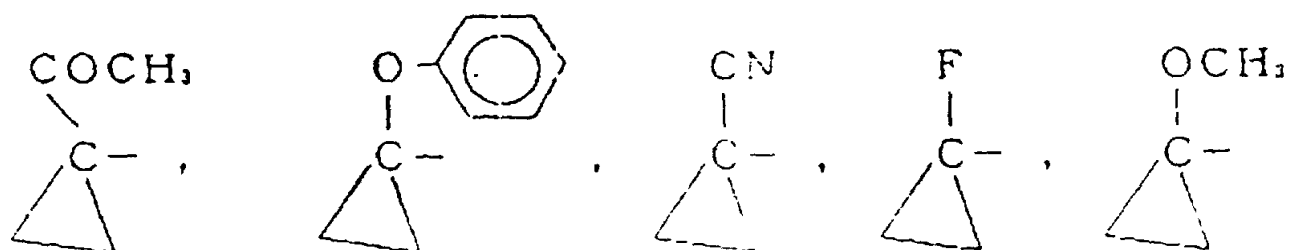
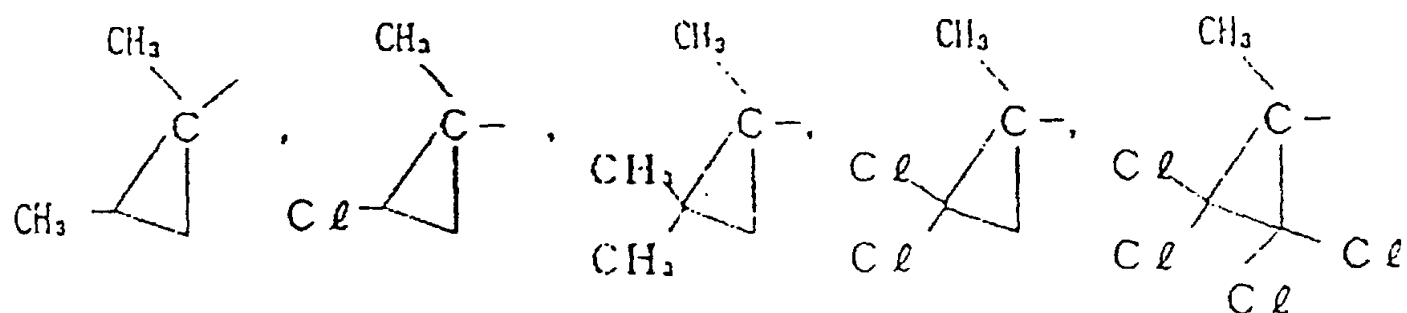
用式 (Y) 表示的偶合剂可以形成通过连接在取代基 R_1 、 X 上或通过一个二价或

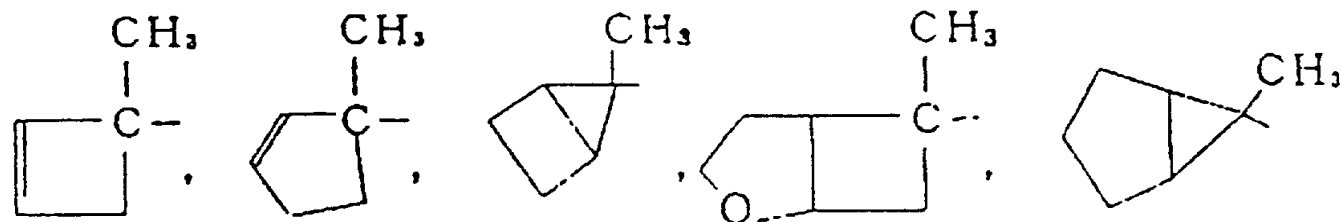
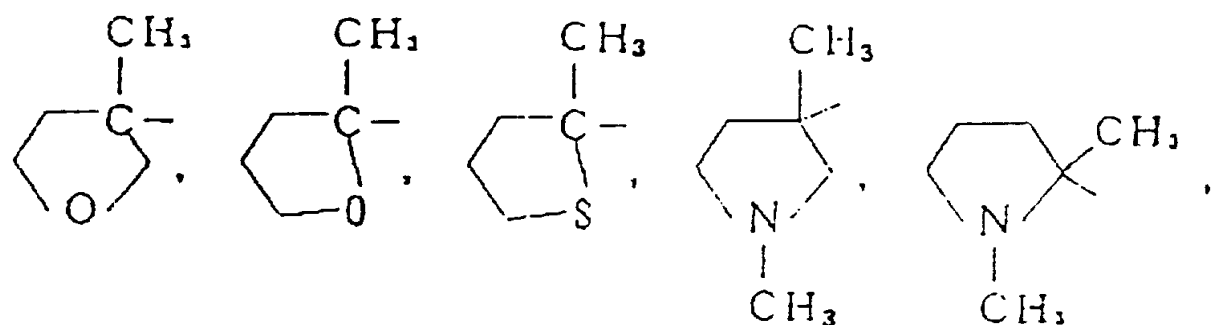
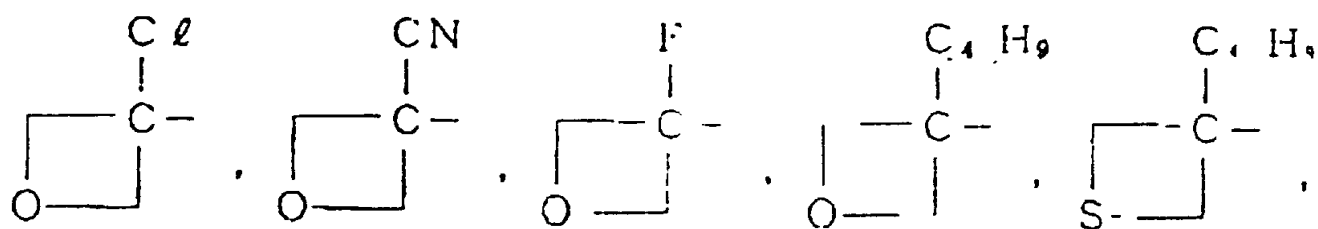


更多价的基连接形成的二聚物或多聚物。在这些情况下，其碳数可能落在为取代基所确定的规定的范围之外。

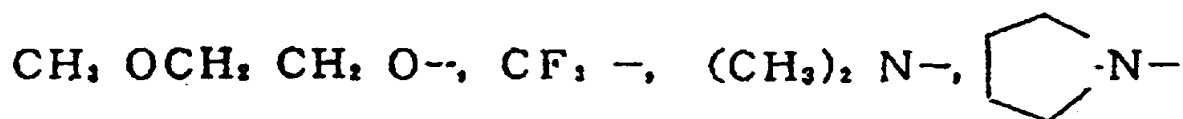
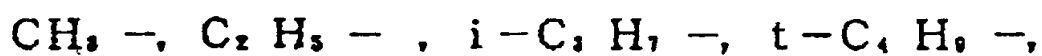
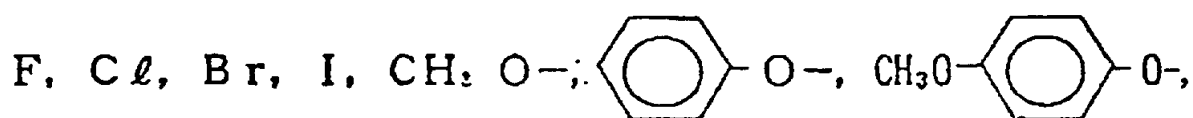
(1) 由 R_1 和 Q 同 C 形成的 $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ C \\ | \\ Q \end{array}$ 基的例子表示如下。



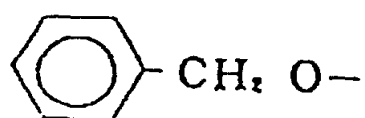




(2) R_2 的例子



$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}-$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-$,

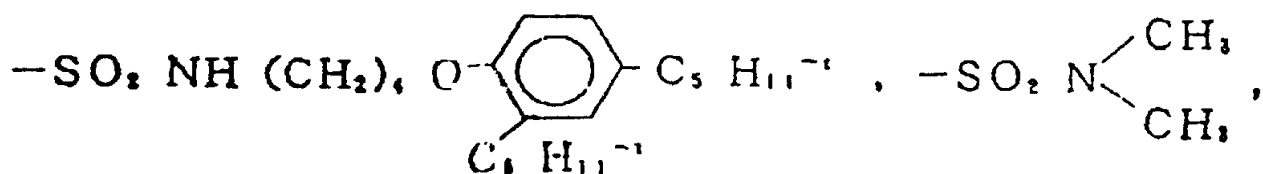
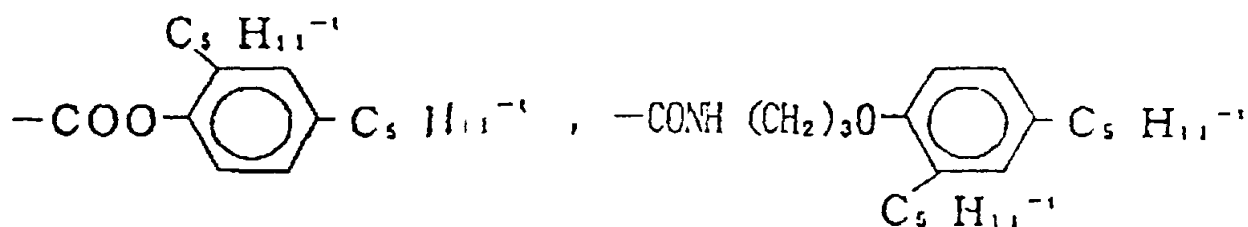
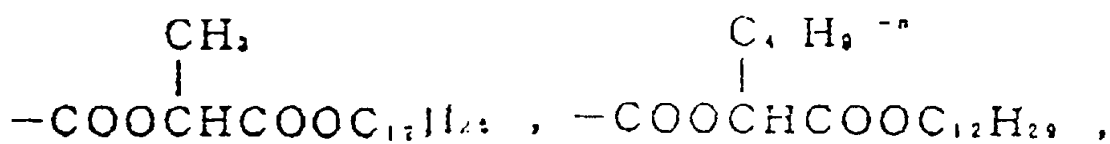


(3) R_3 的例子

F , Cl , Br , I , $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-$,

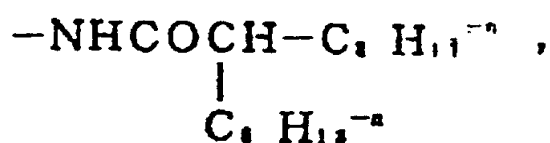
CH_3 , $t\text{-C}_4\text{H}_9-$, $-\text{COOCH}_3$, COOC_2H_5 ,

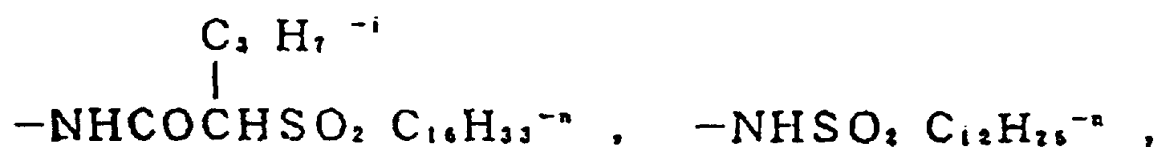
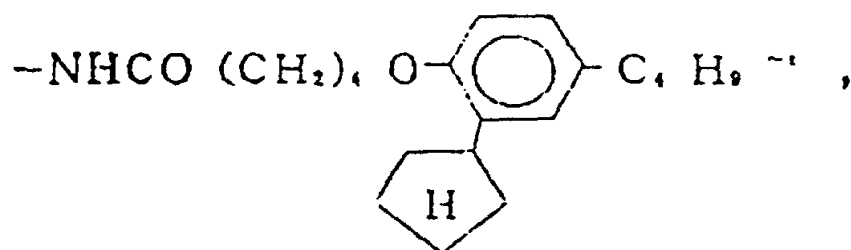
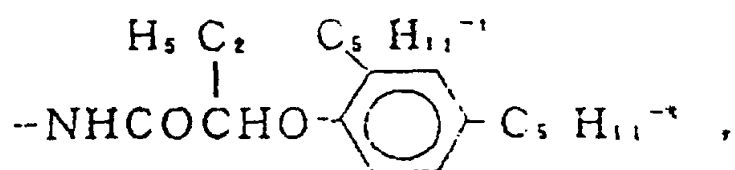
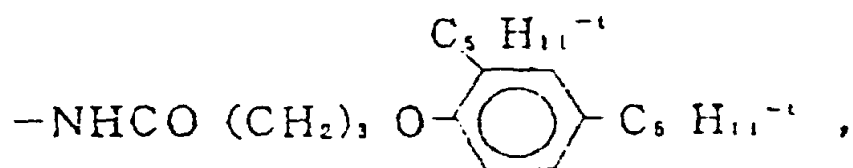
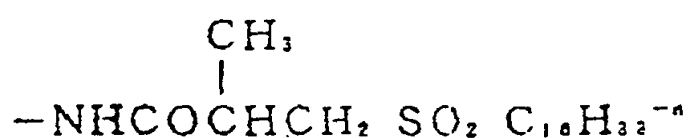
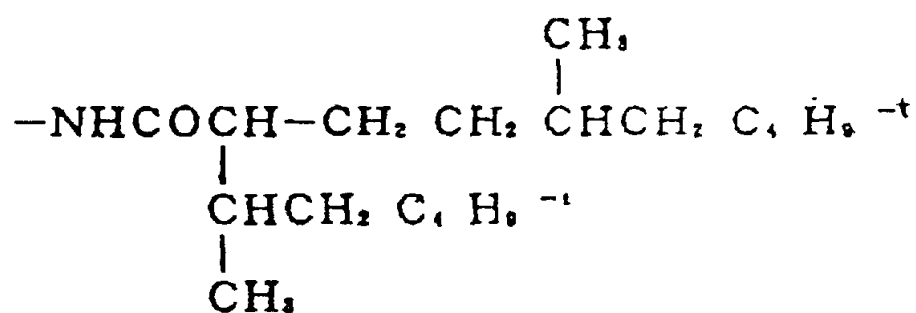
$-\text{COOC}_4\text{H}_9^{-n}$, $-(\text{COOC}_{12}\text{H}_{25})^{-n}$,

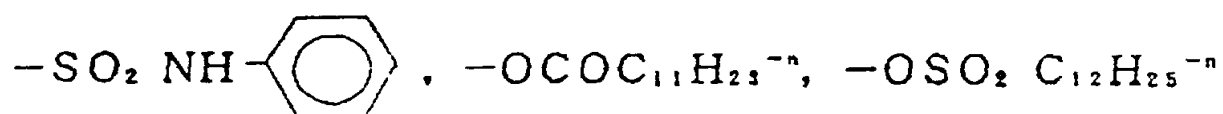
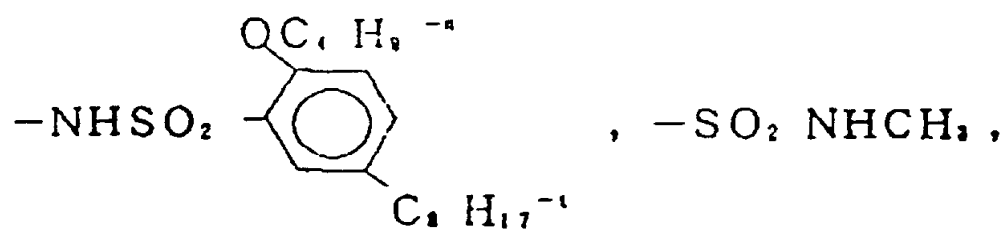


$-\text{SO}_2\text{NHCOC}_2\text{H}_5$, $-\text{SO}_2\text{NHC}_{16}\text{H}_{33}^{-n}$,

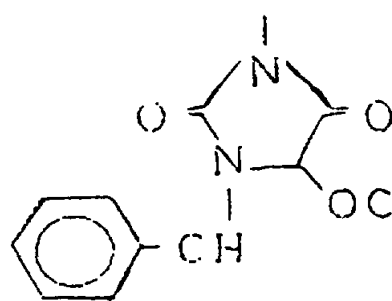
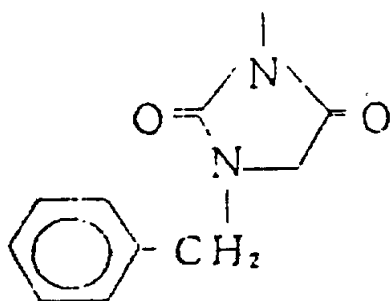
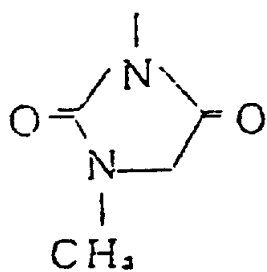
$-\text{NHCOC}_{13}\text{H}_{27}^{-n}$, $-\text{NHCOC}_{15}\text{H}_{31}^{-n}$, $-\text{NHCOC}_{17}\text{H}_{35}^{-n}$

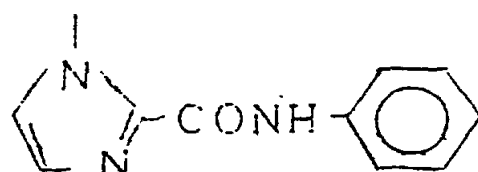
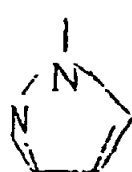
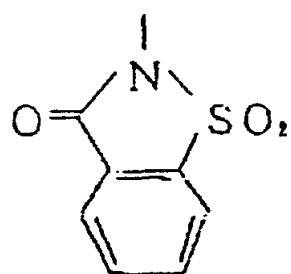
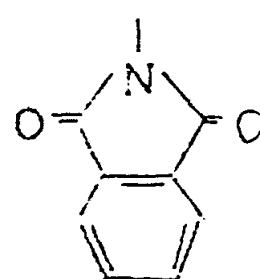
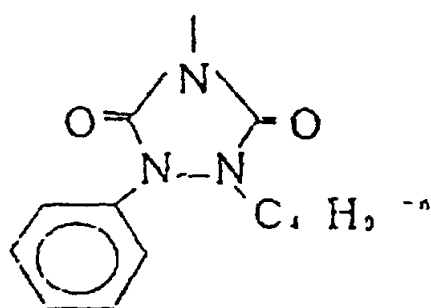
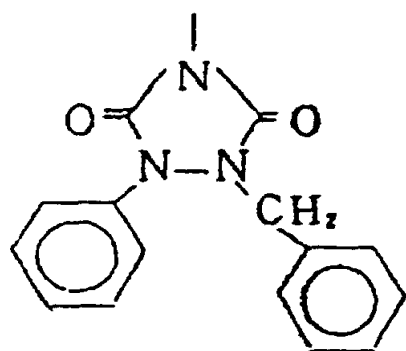
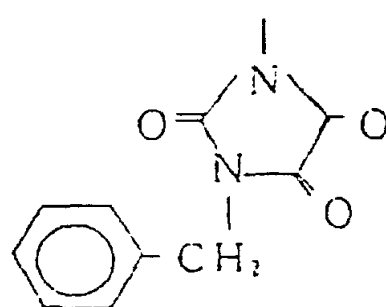
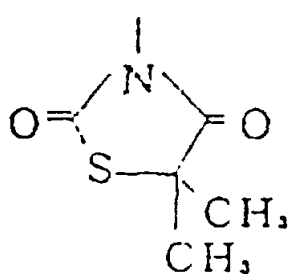
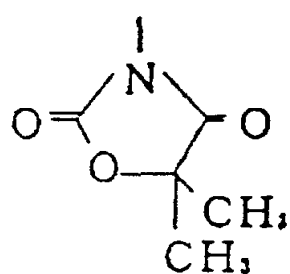
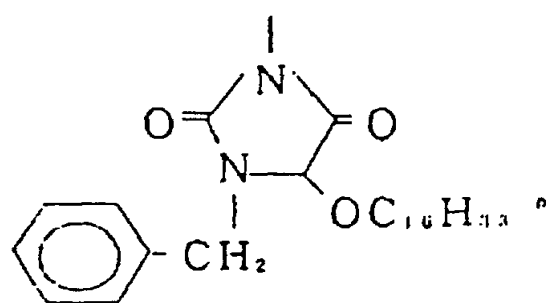
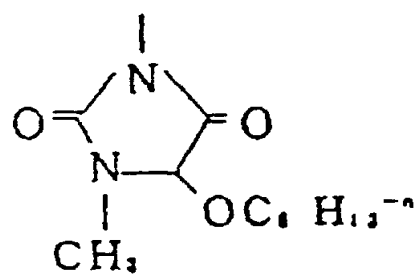


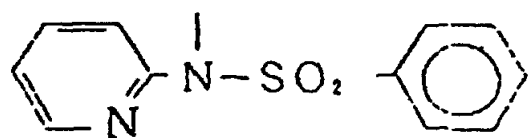
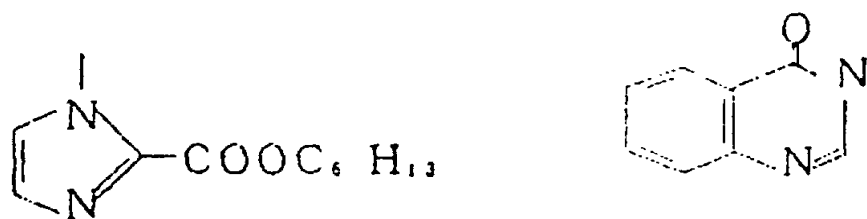
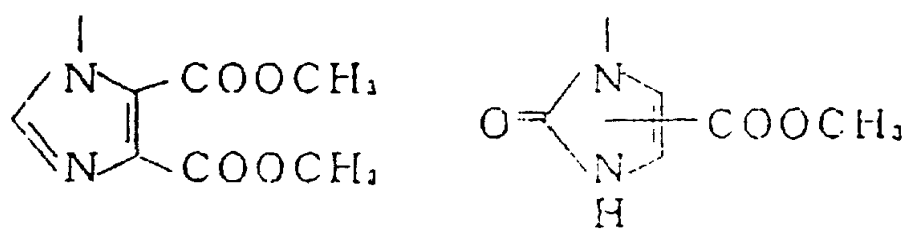
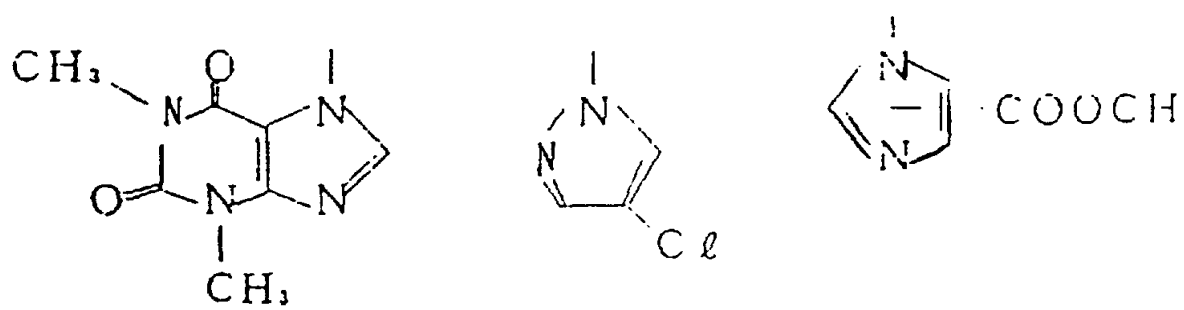


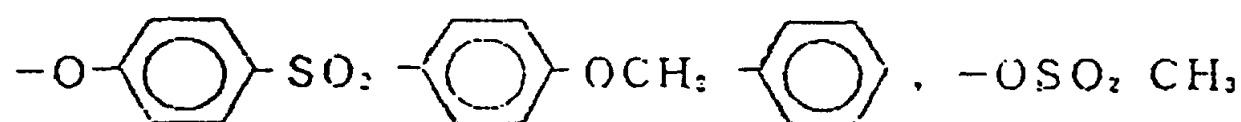
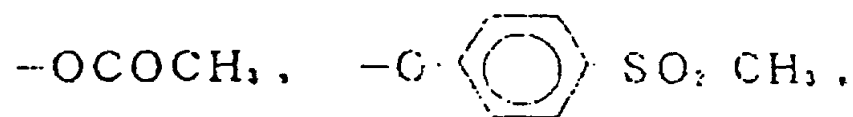
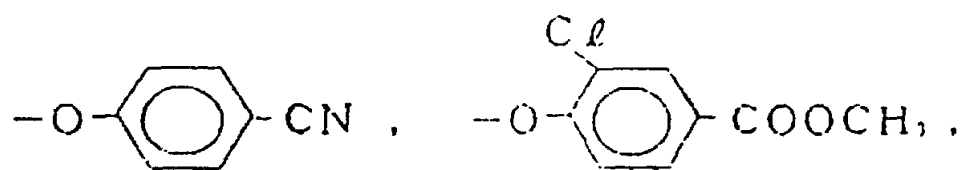
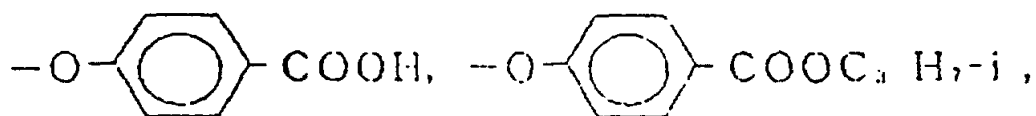
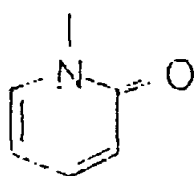
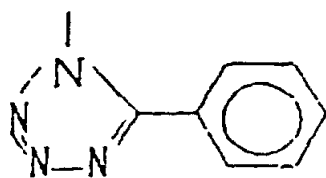
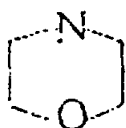
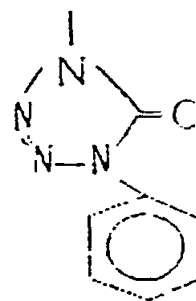
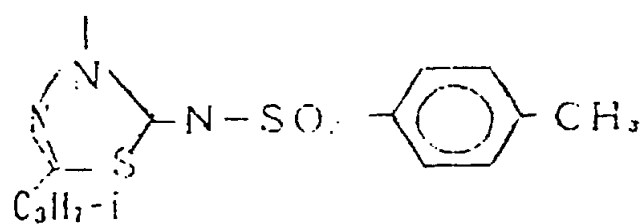
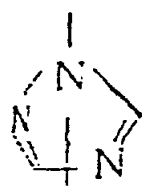


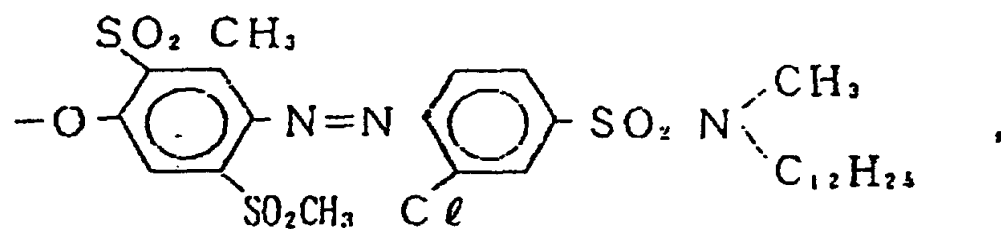
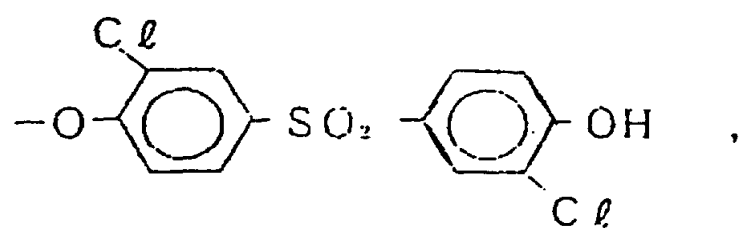
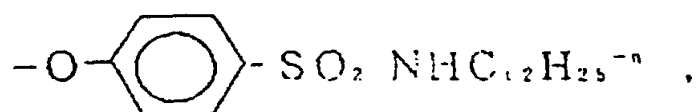
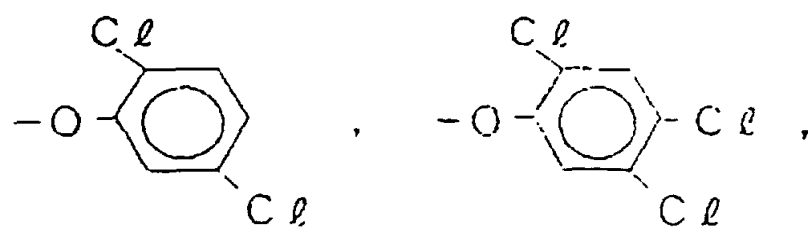
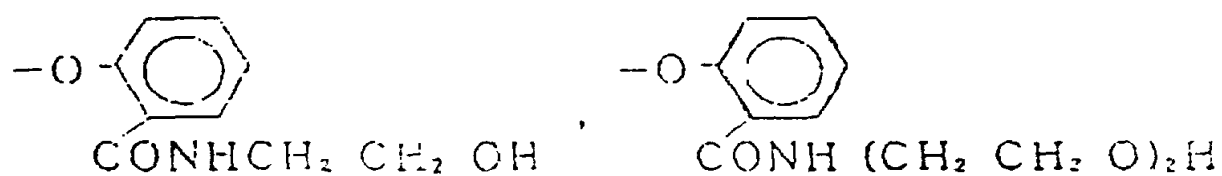
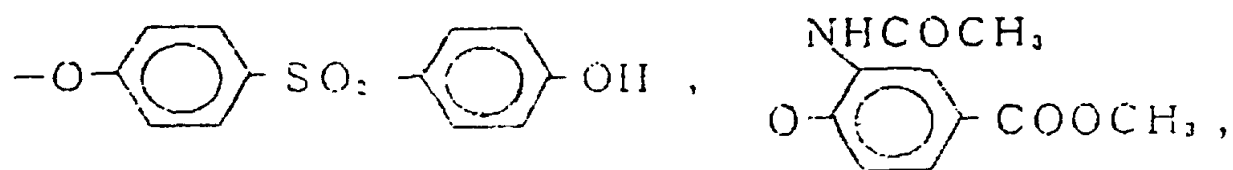
(4) X 的例子

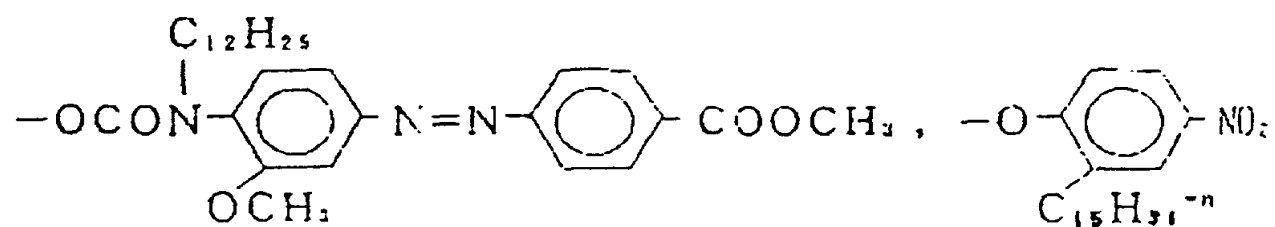






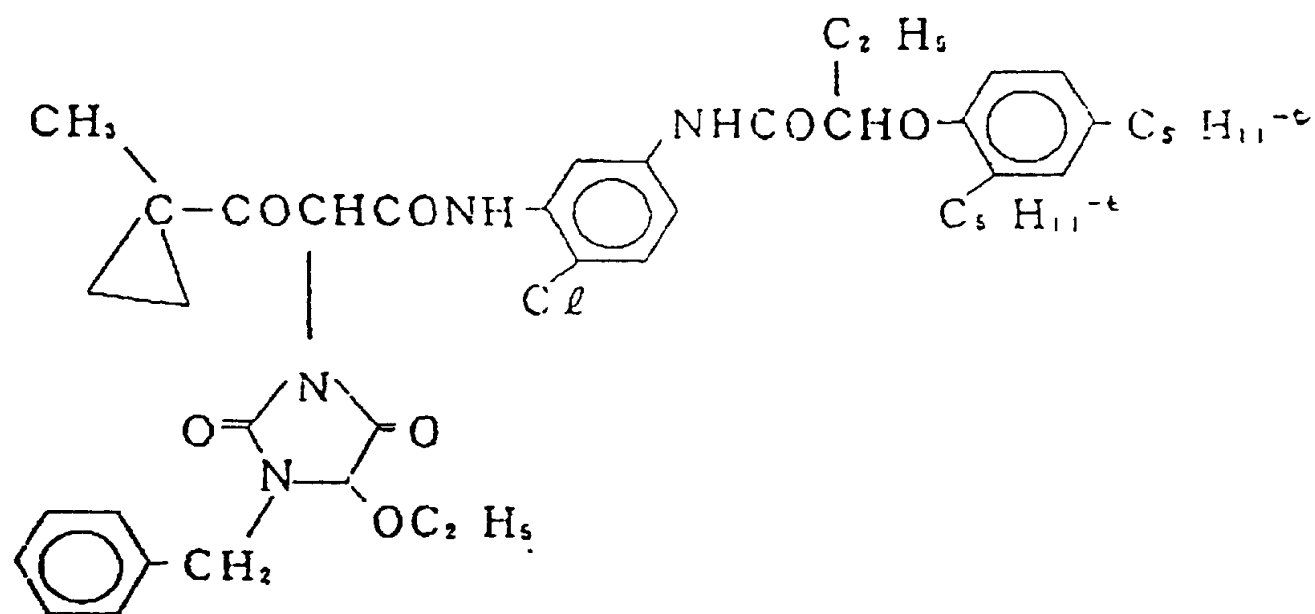




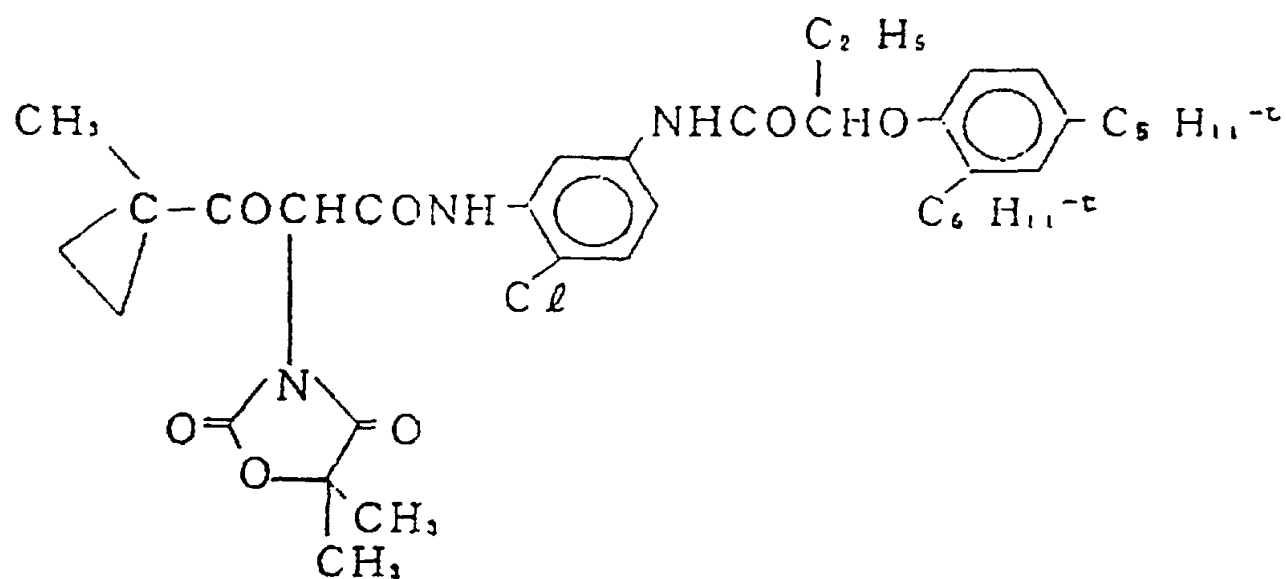


用 (Y) 式表示的被举例的黄色偶合剂如下

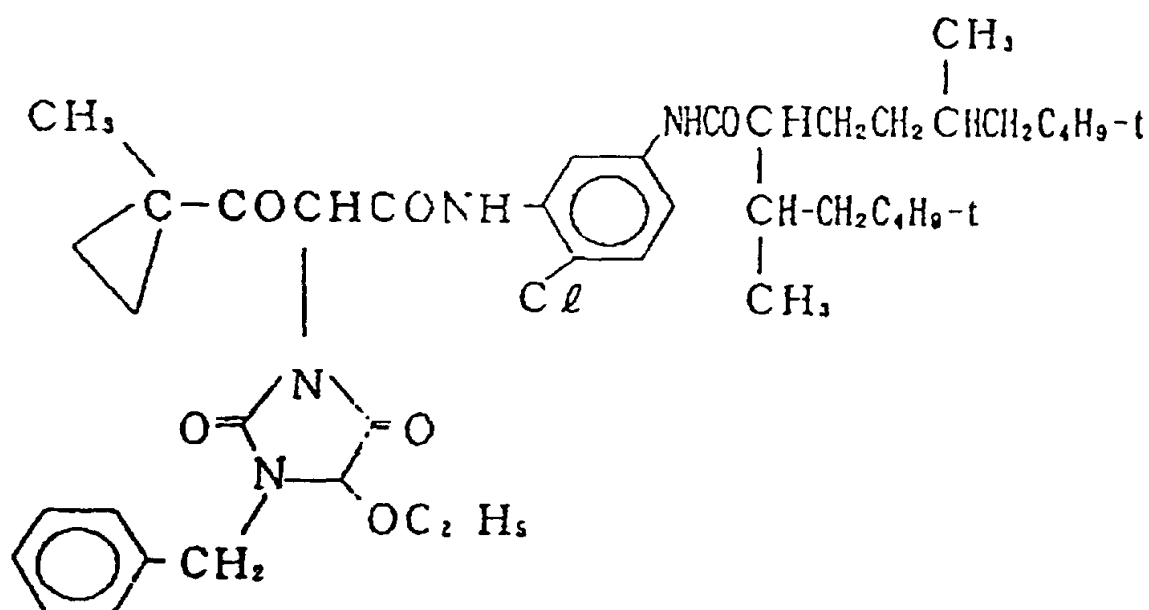
Y-1



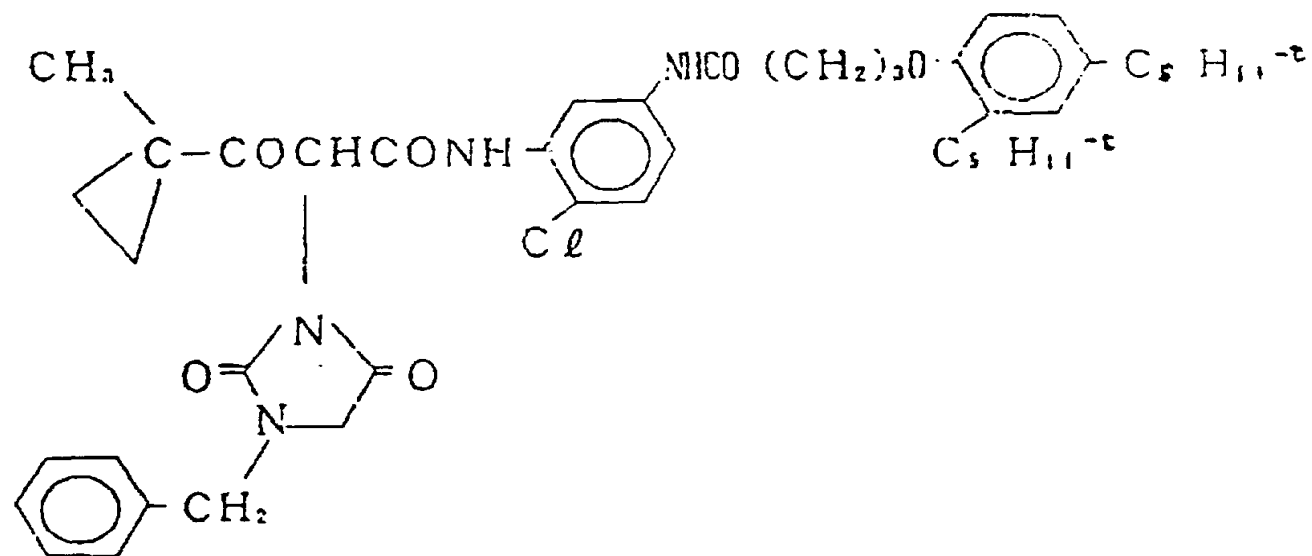
Y-2



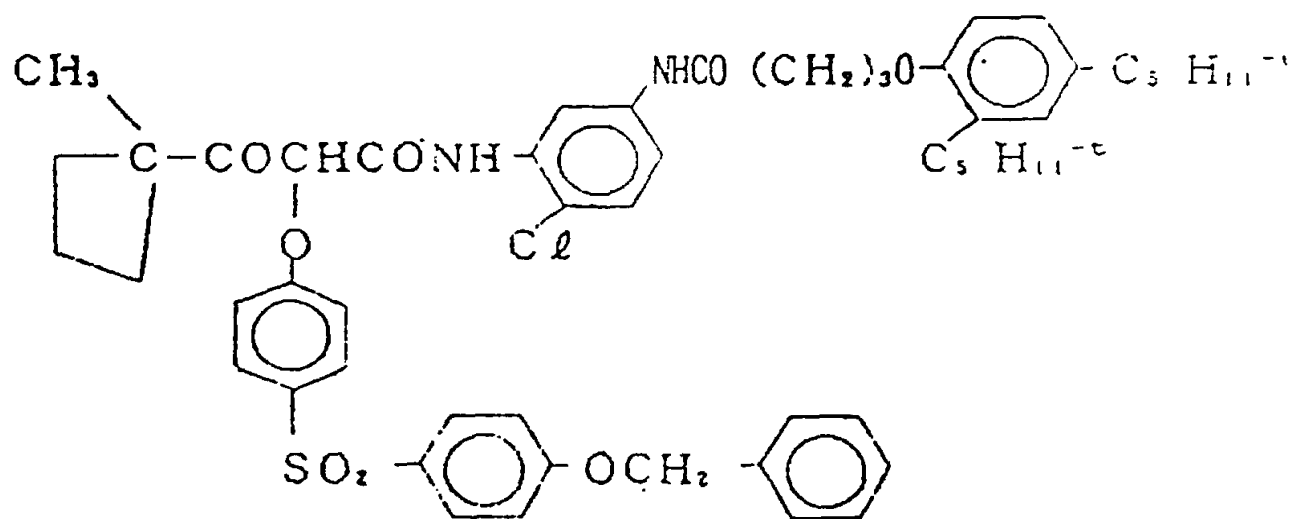
Y-3



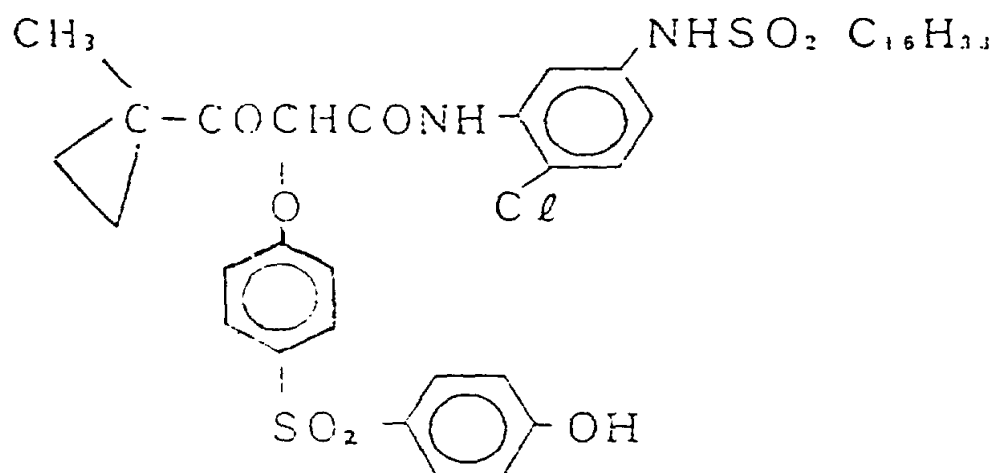
Y-4



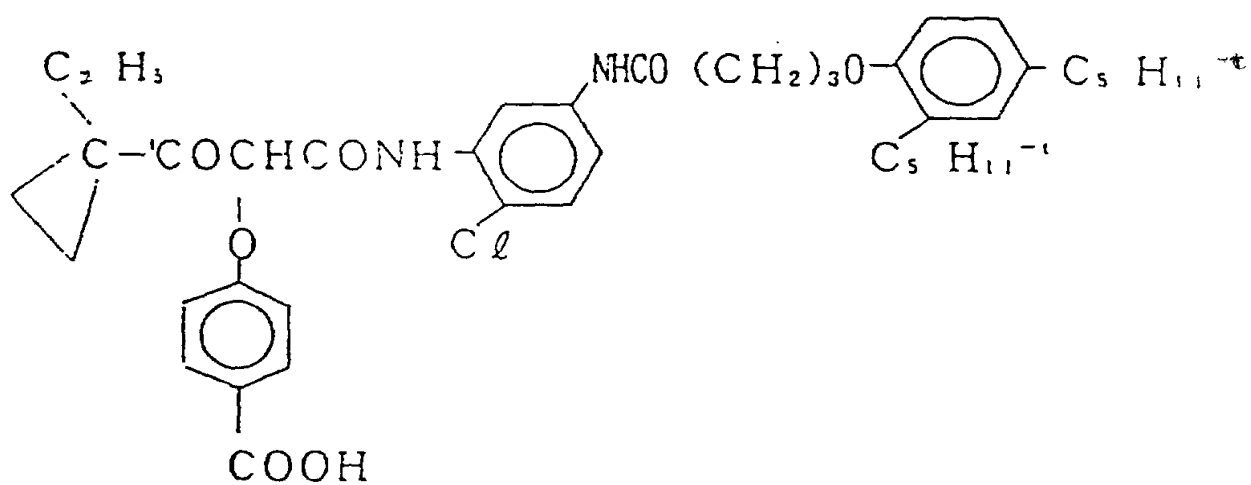
Y-5



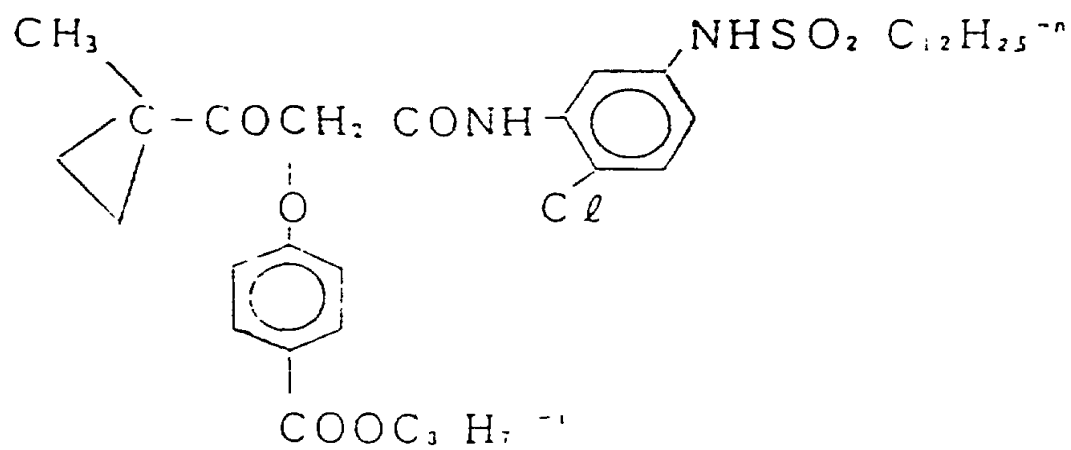
Y-6



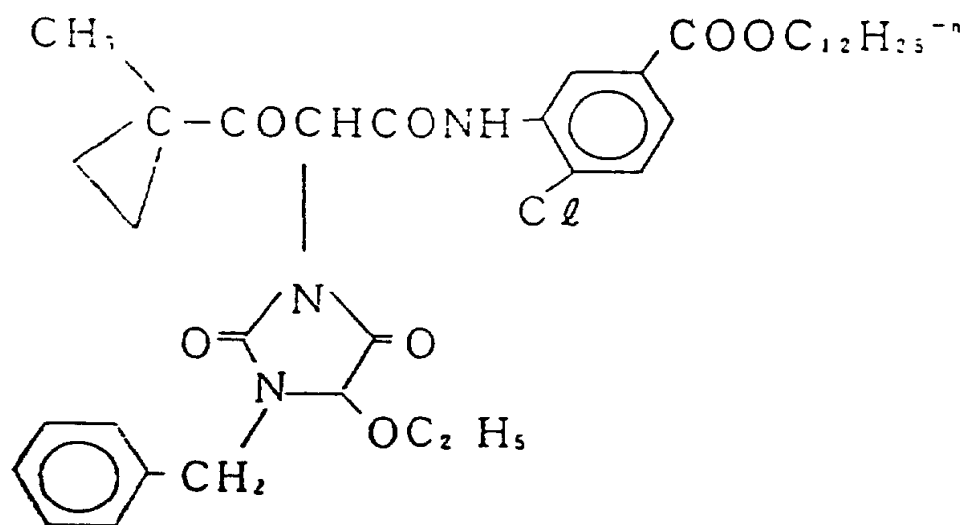
Y-7



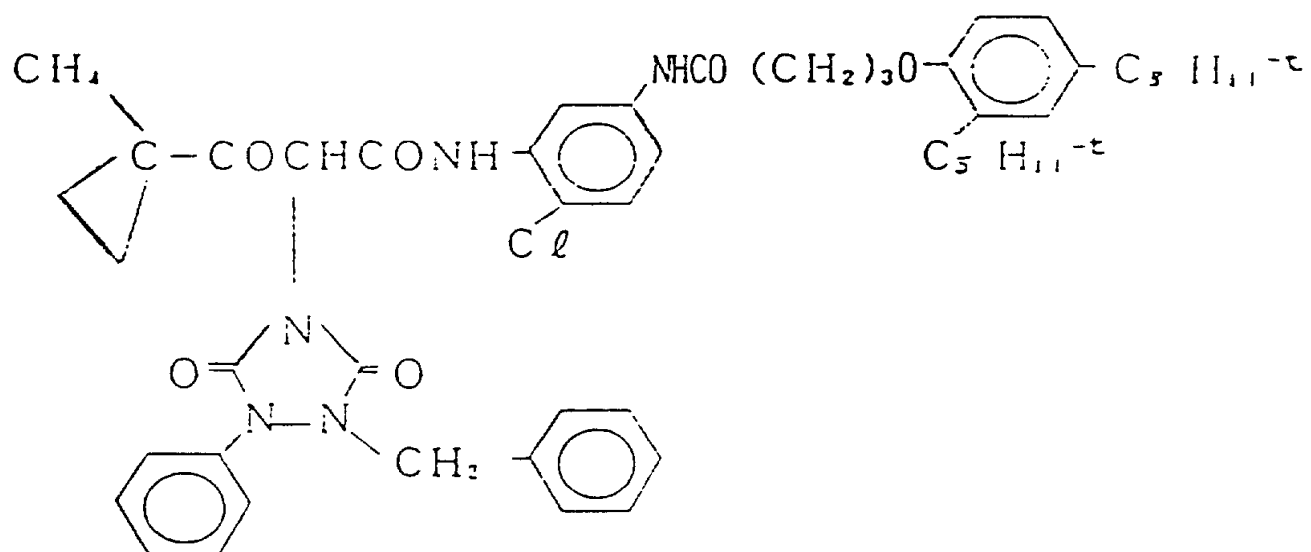
Y-8



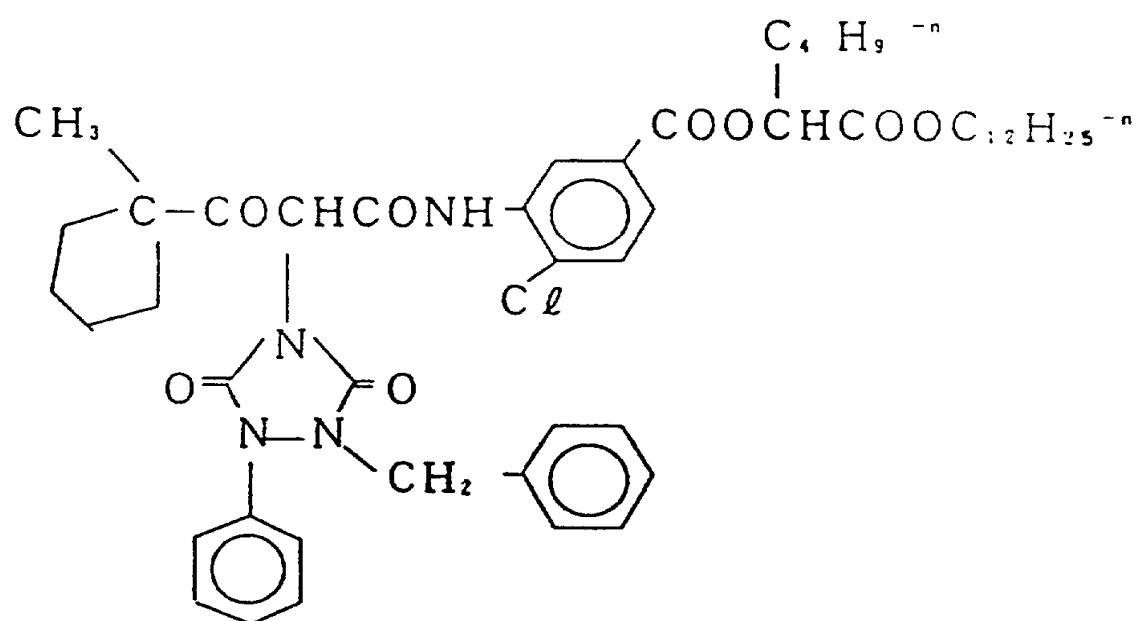
Y-9



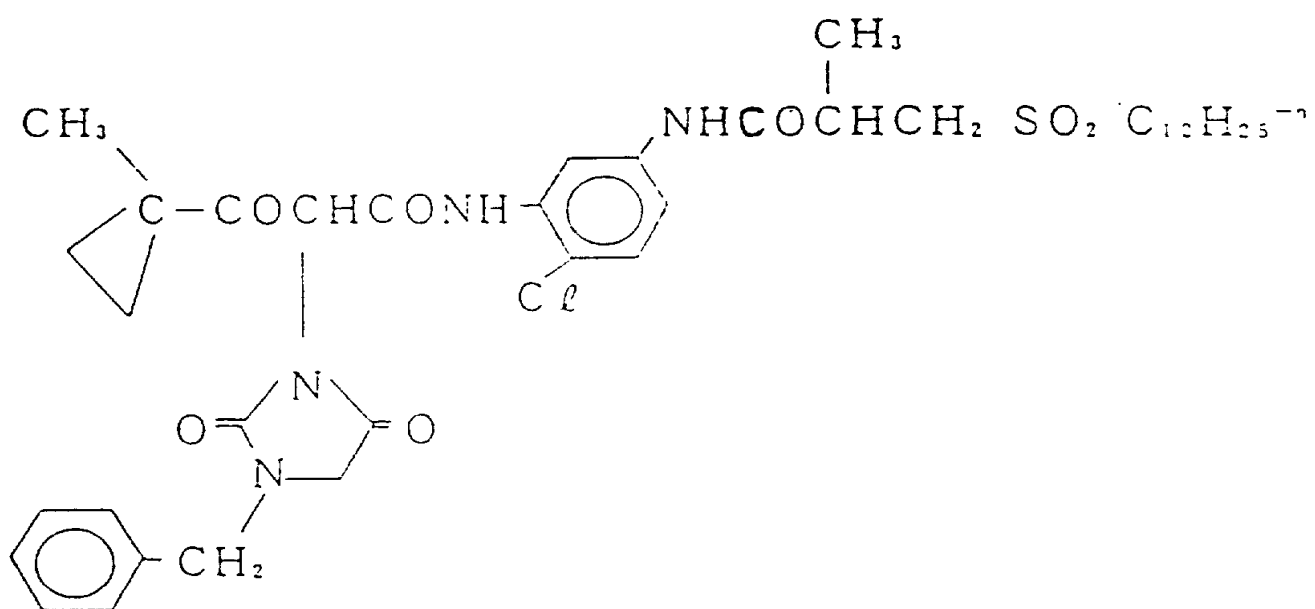
Y-10



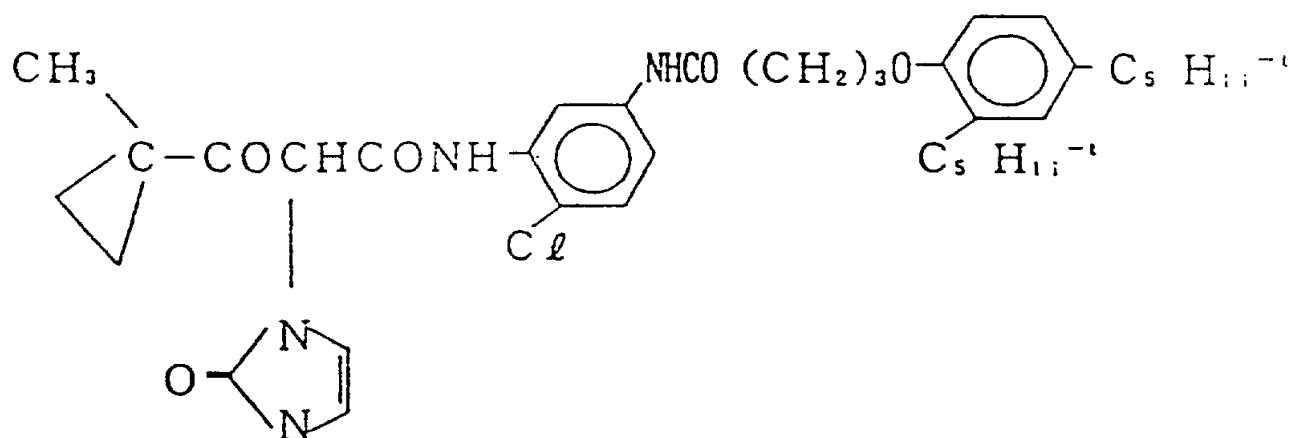
Y-11



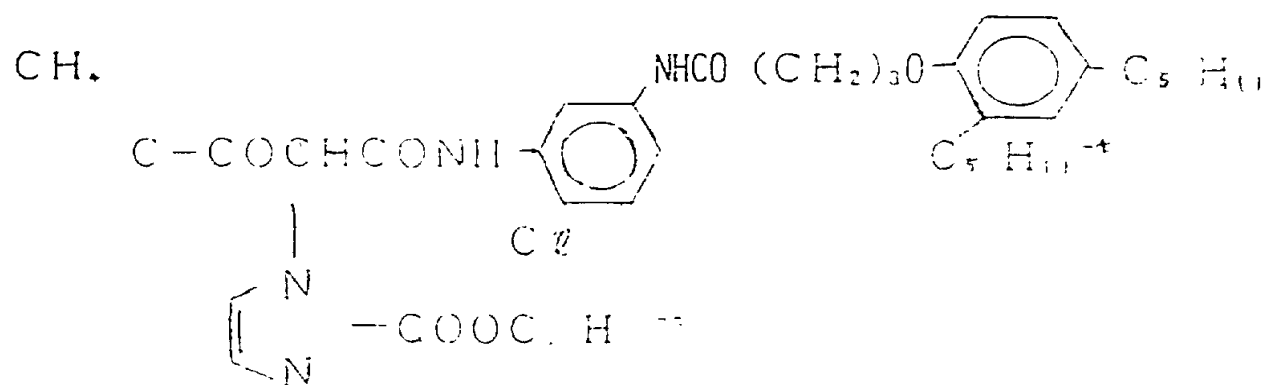
Y-12



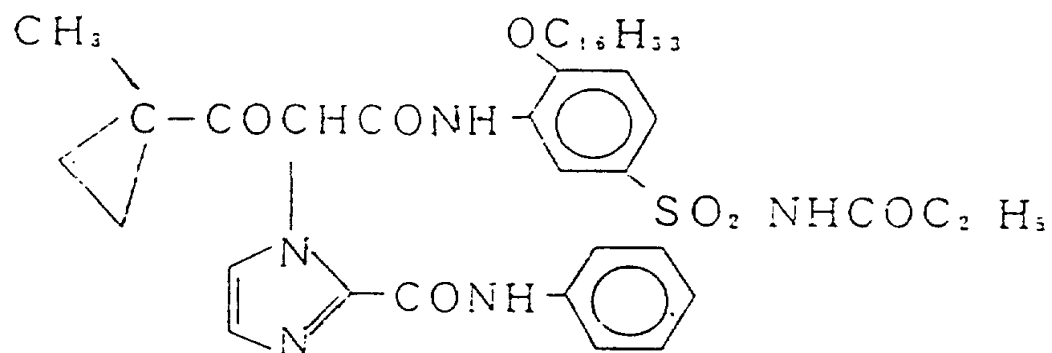
Y-13



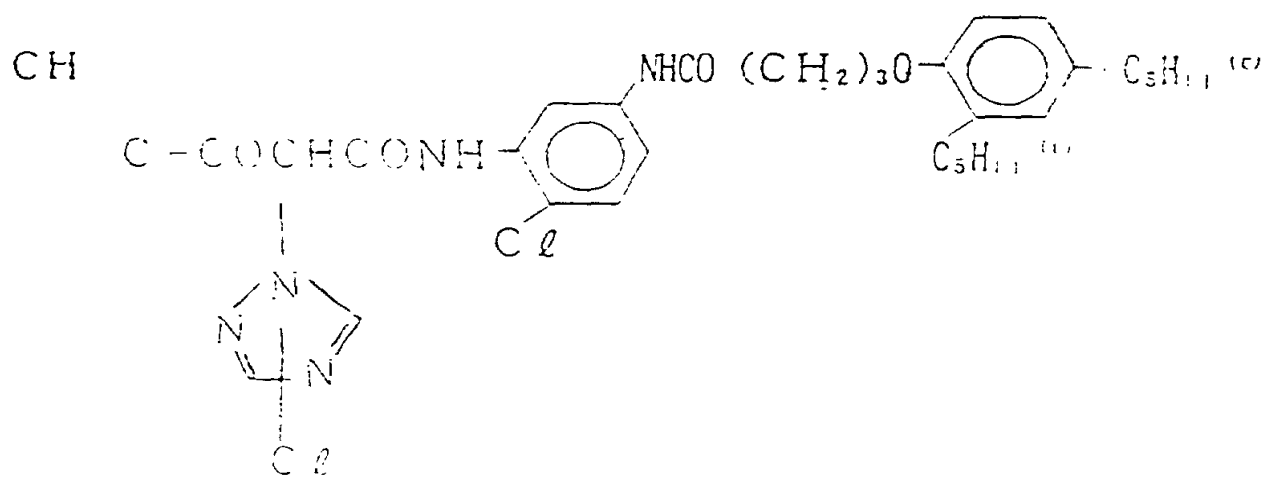
Y-14



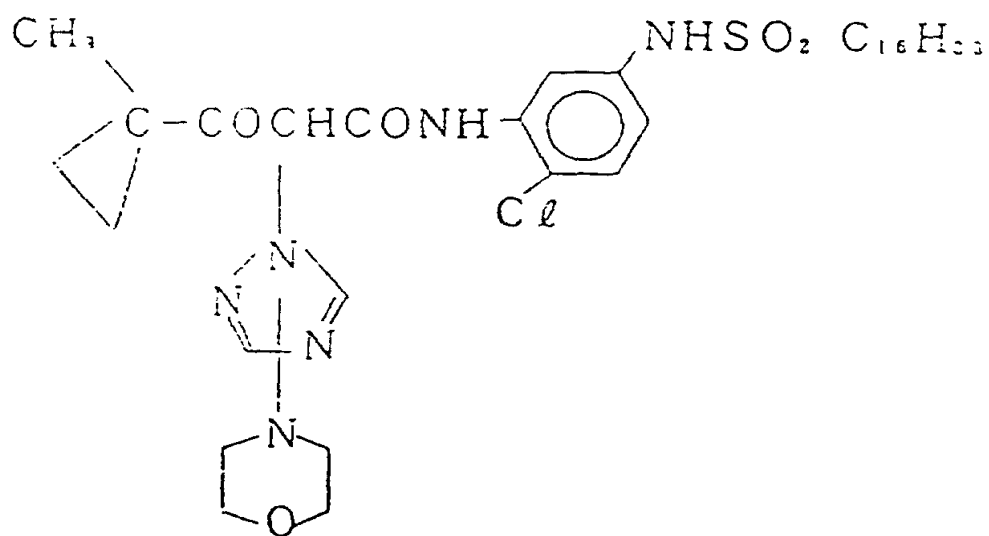
Y-15



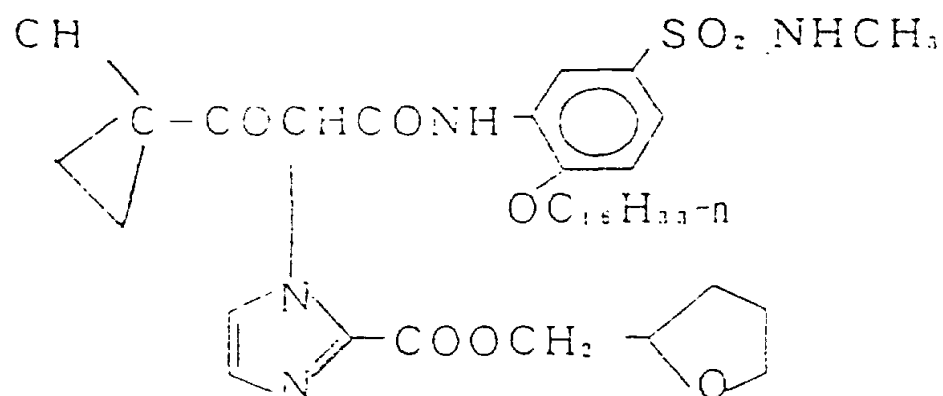
Y-16



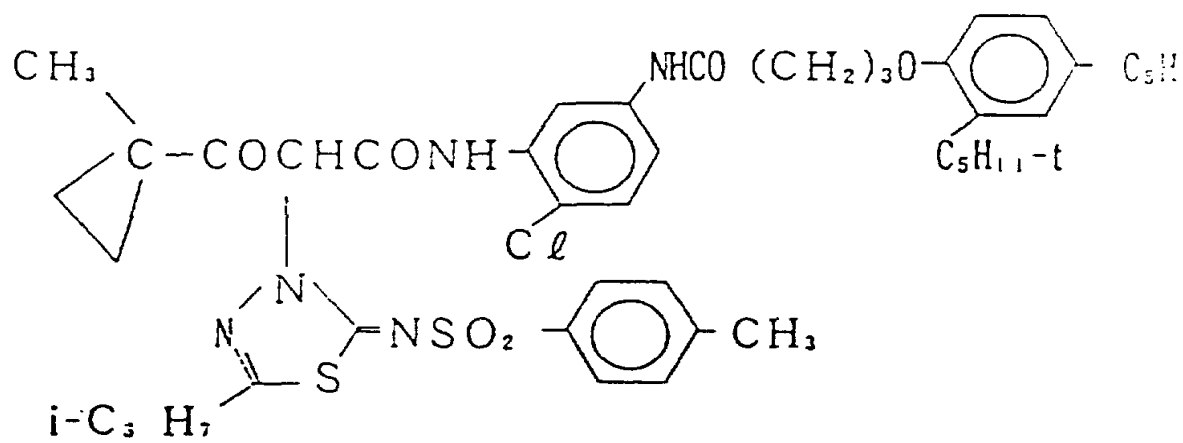
Y-17



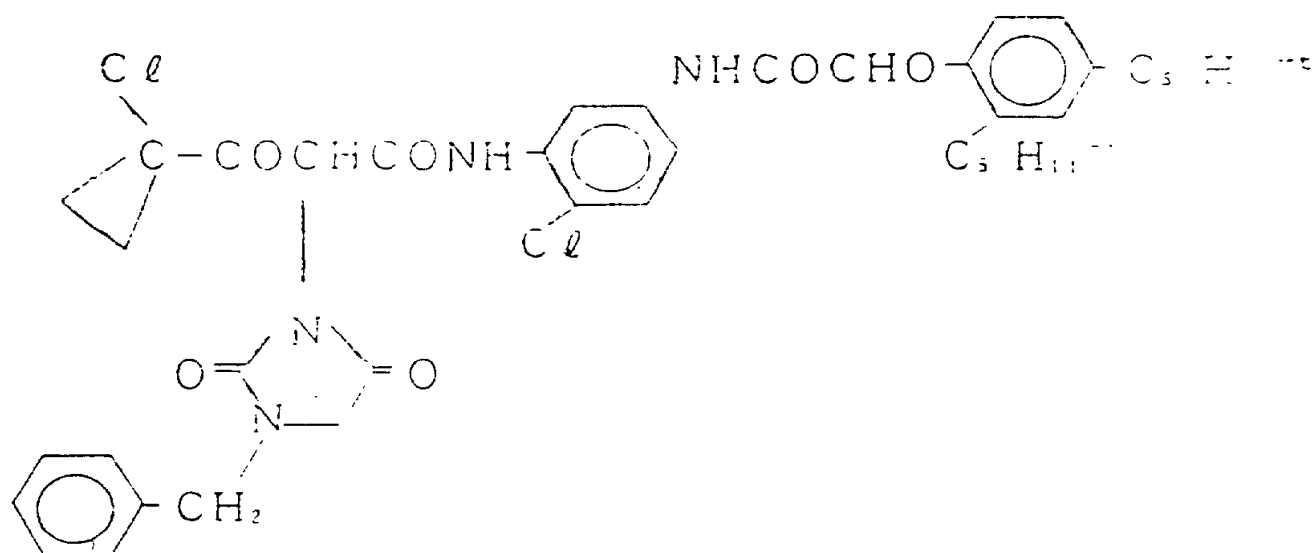
Y-18



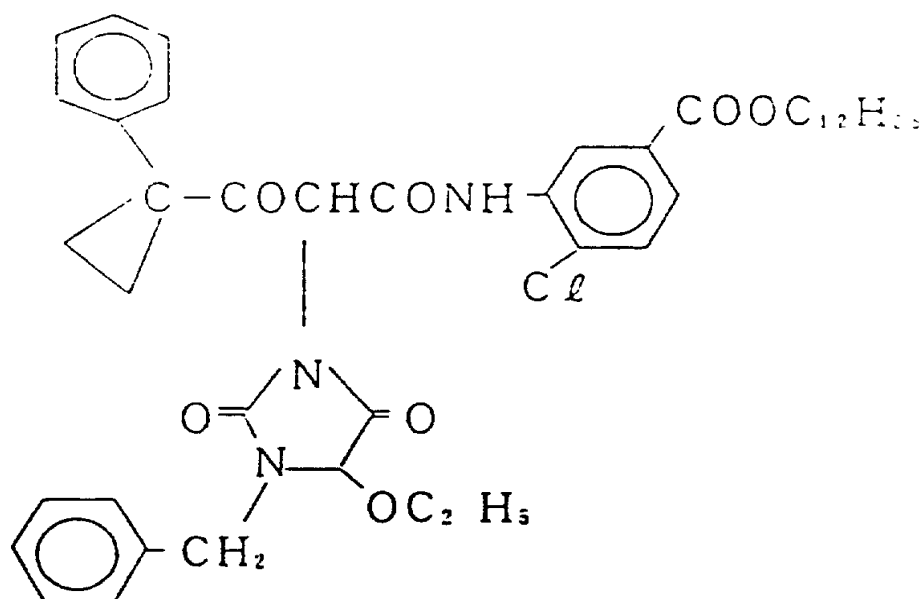
Y-19



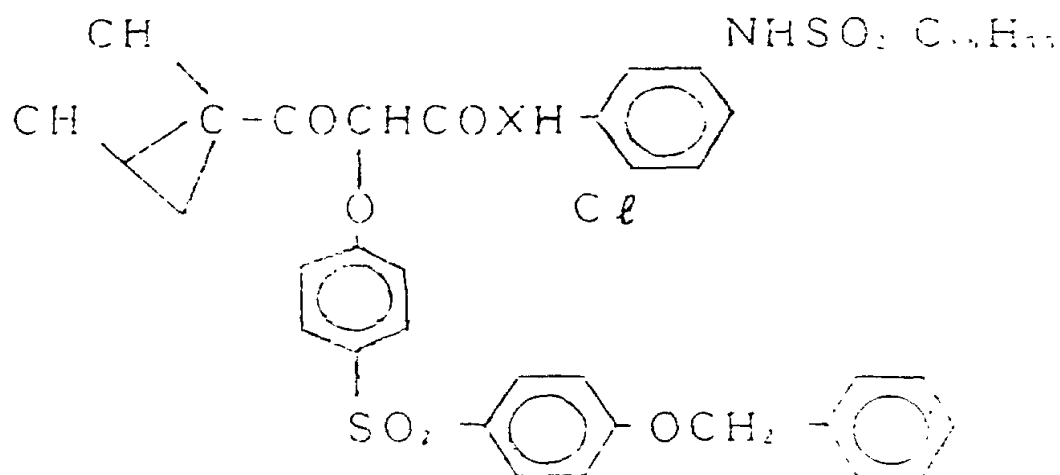
Y-22



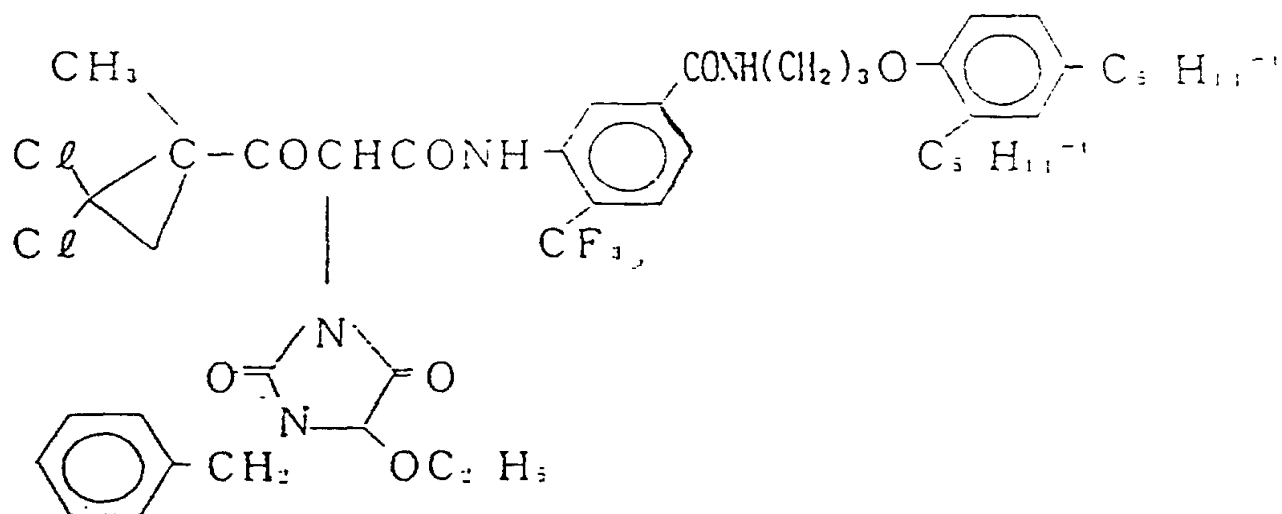
Y-23



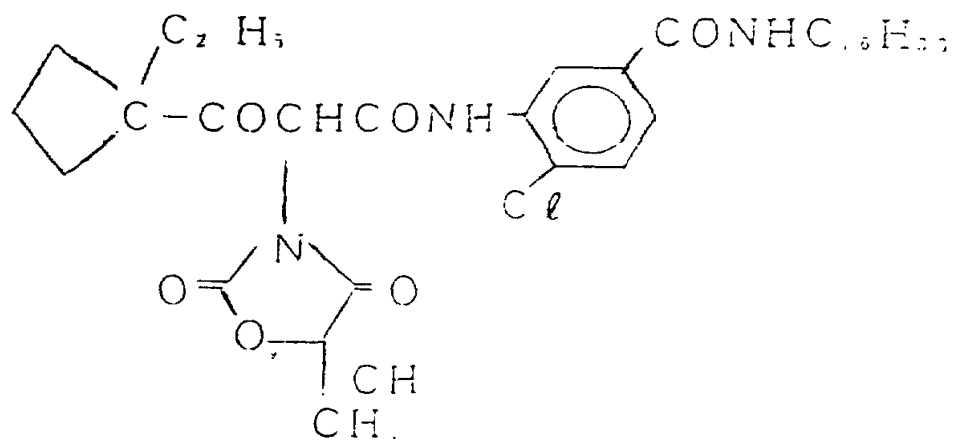
Y-24



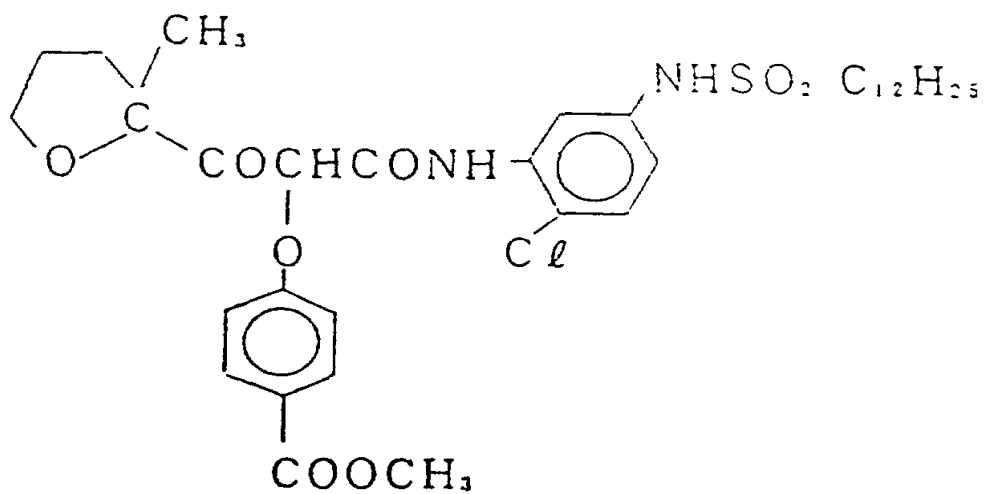
Y-25



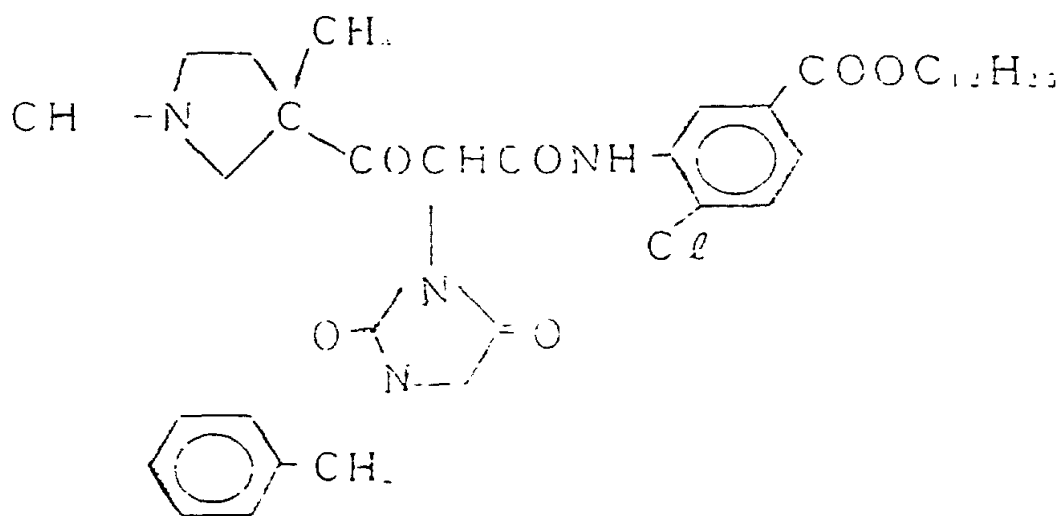
Y-26



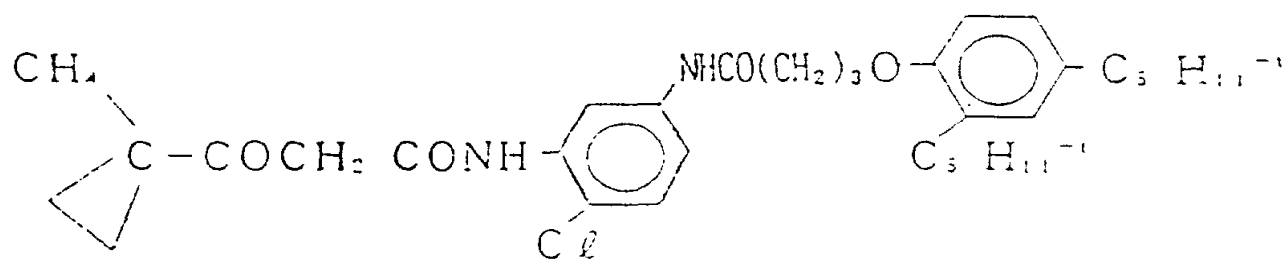
Y-27



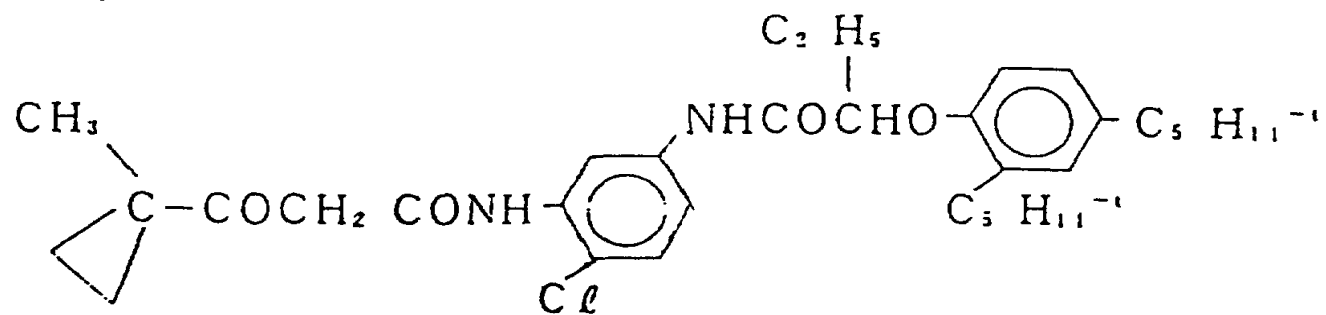
Y-28



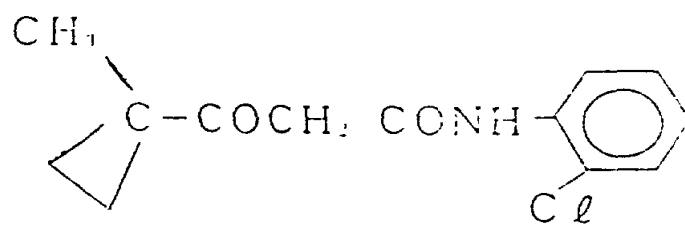
Y-29



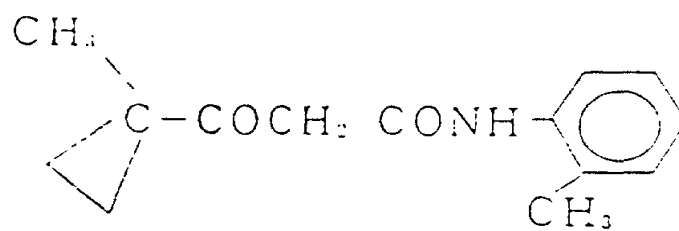
Y-30



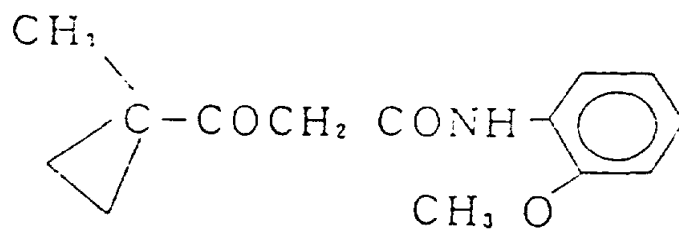
Y-31



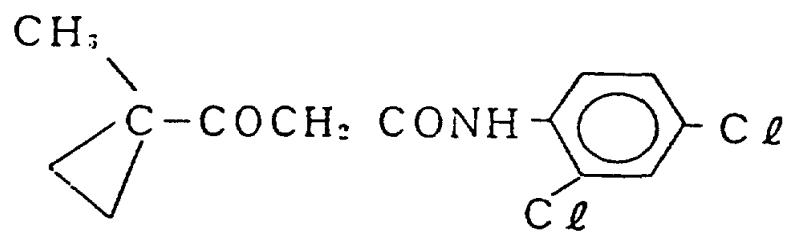
Y-32



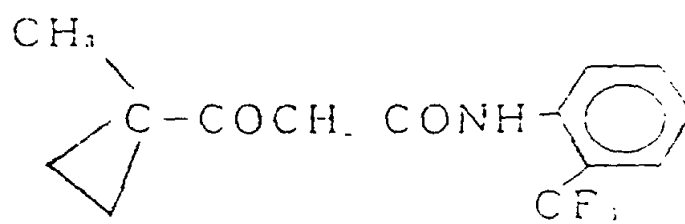
Y-33



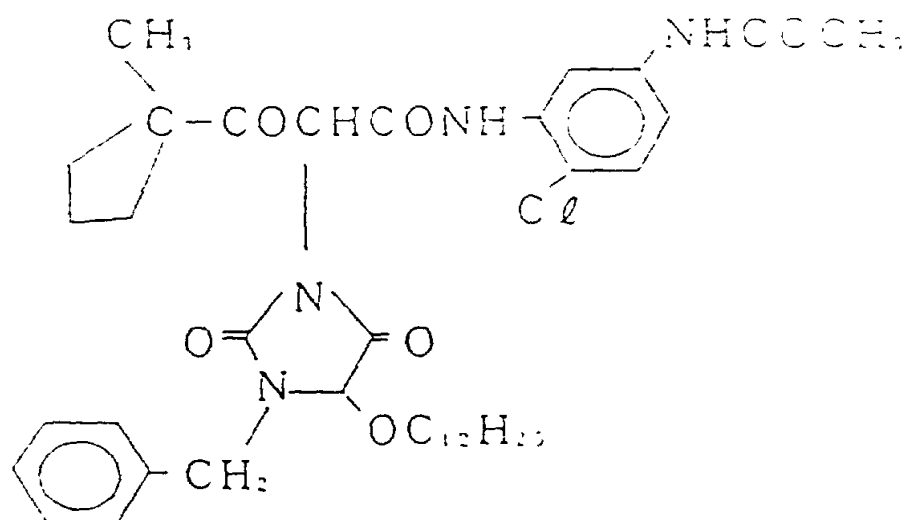
Y-34



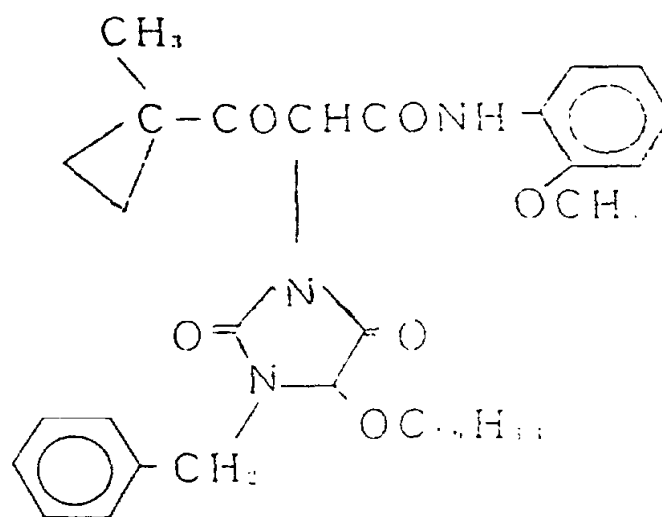
Y-35



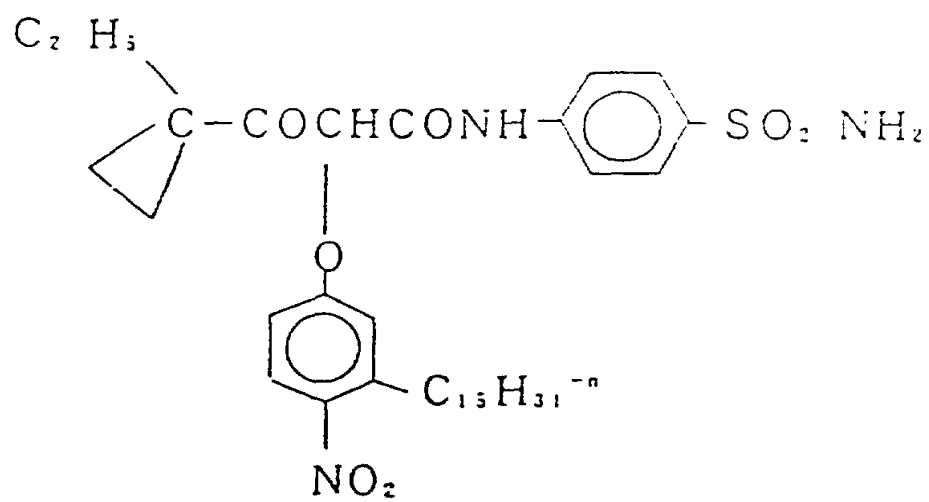
Y-36



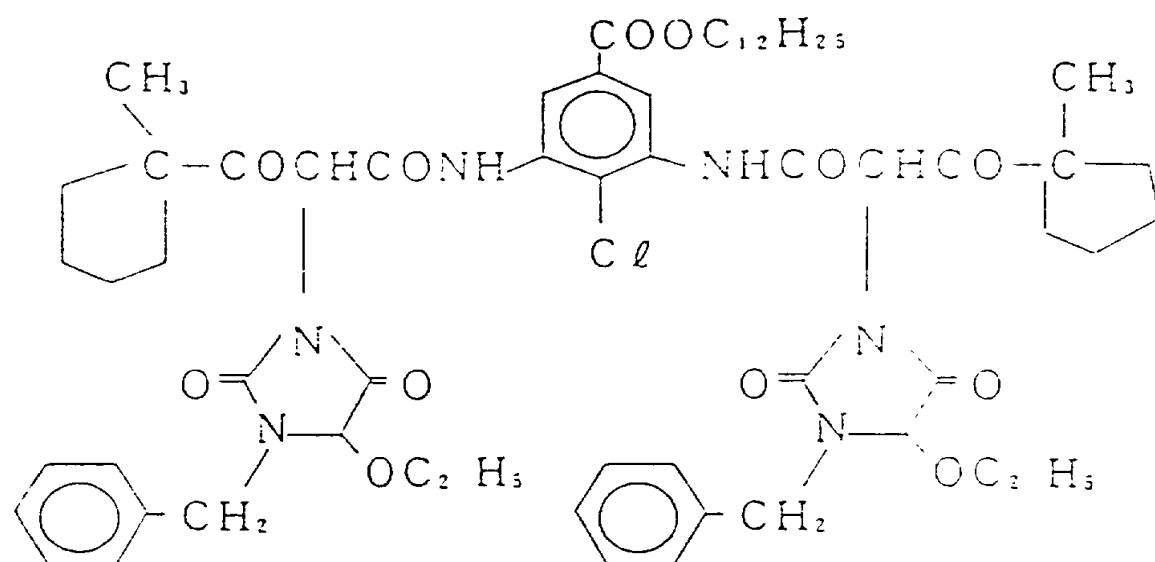
Y-37



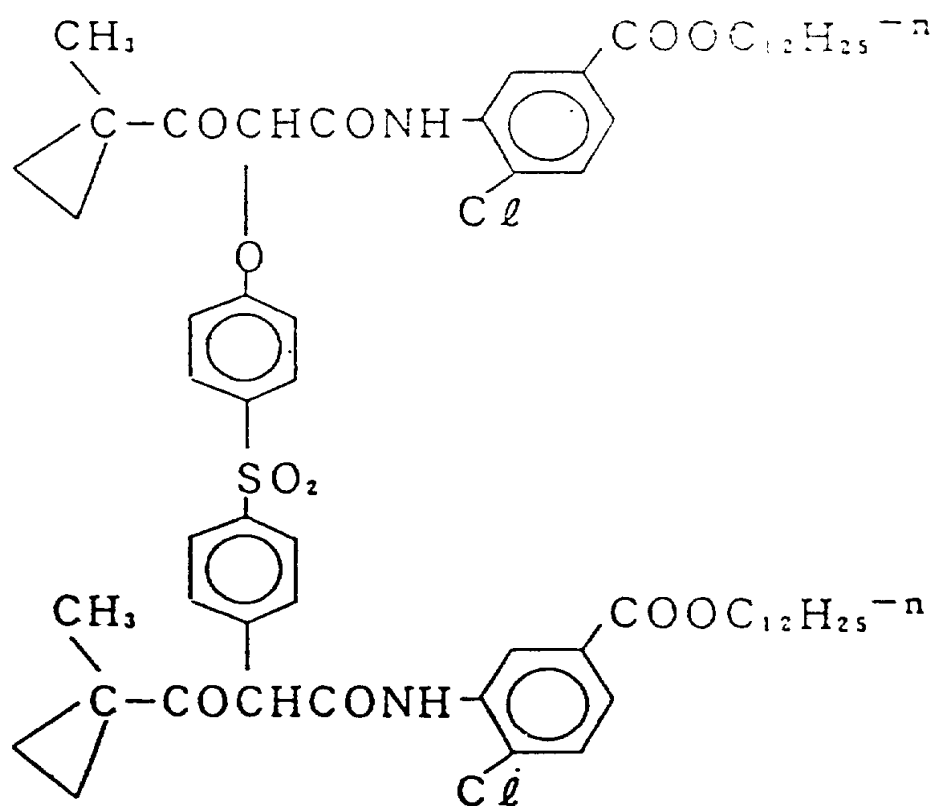
Y-38



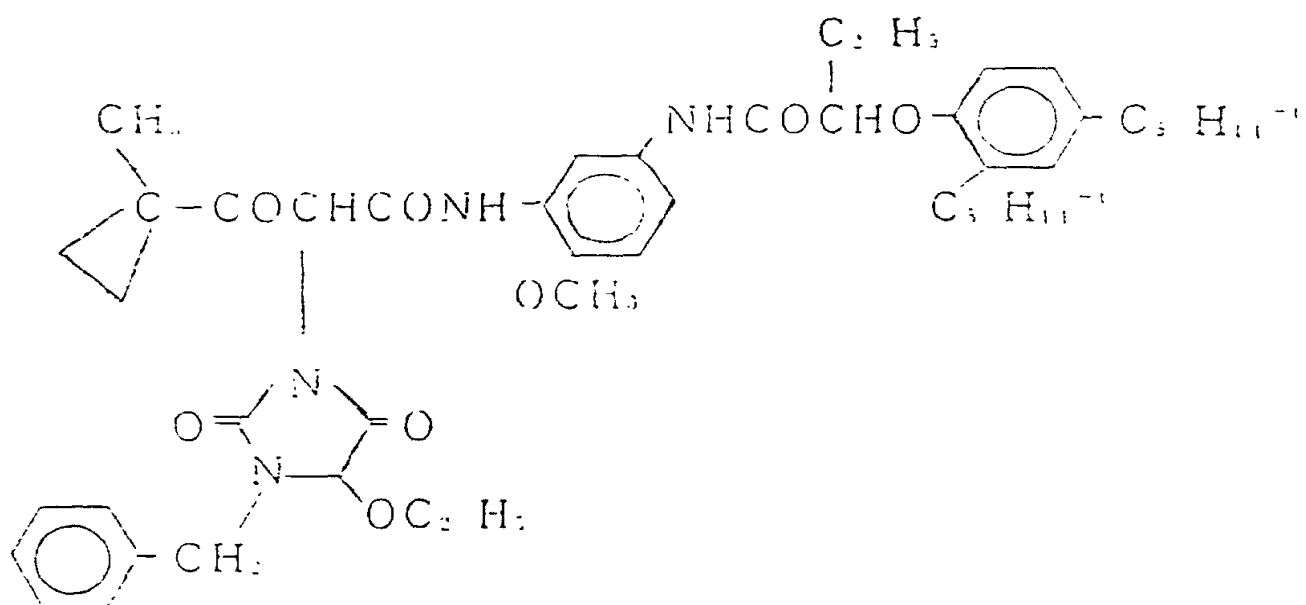
Y-39



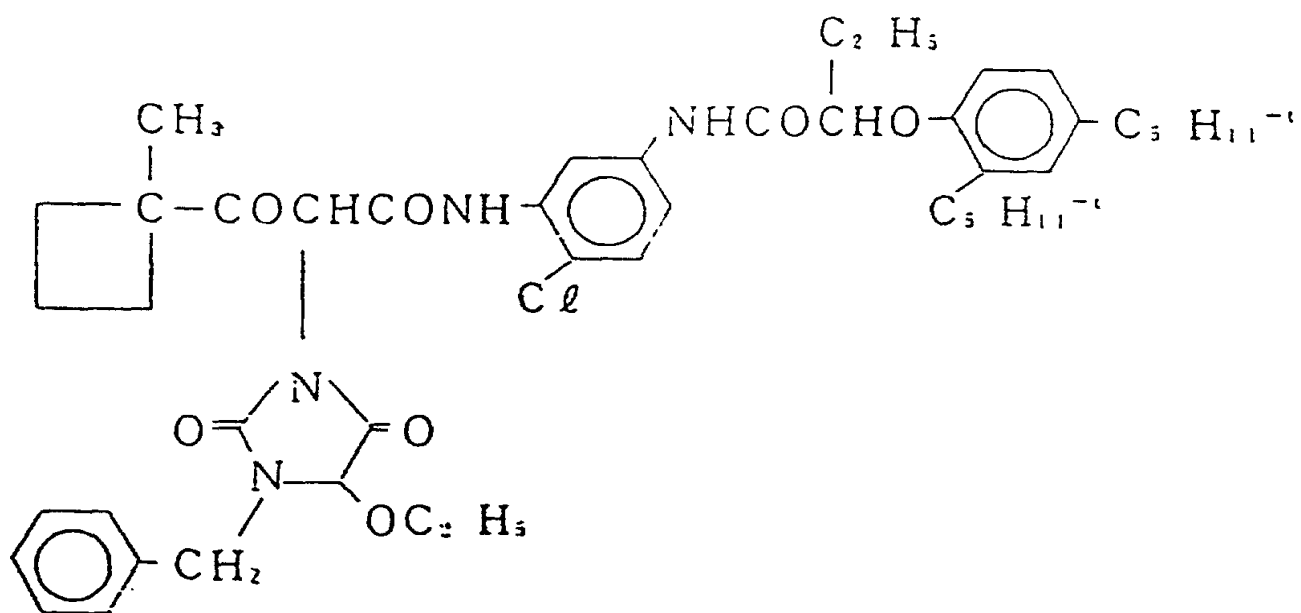
Y-40



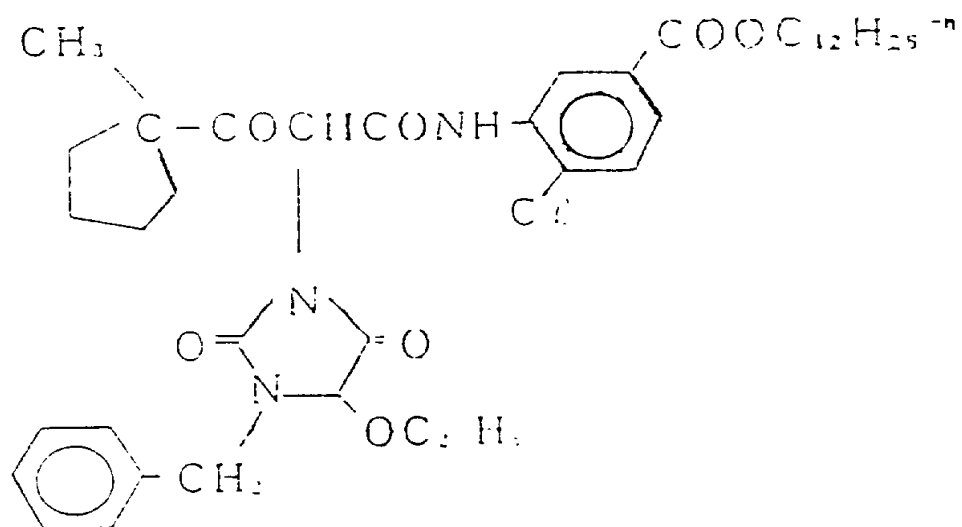
Y-41



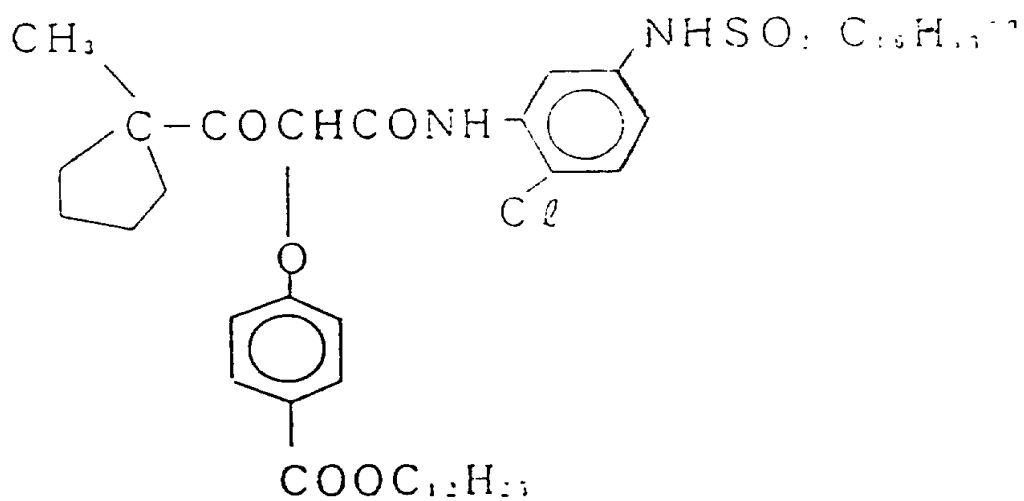
Y-42



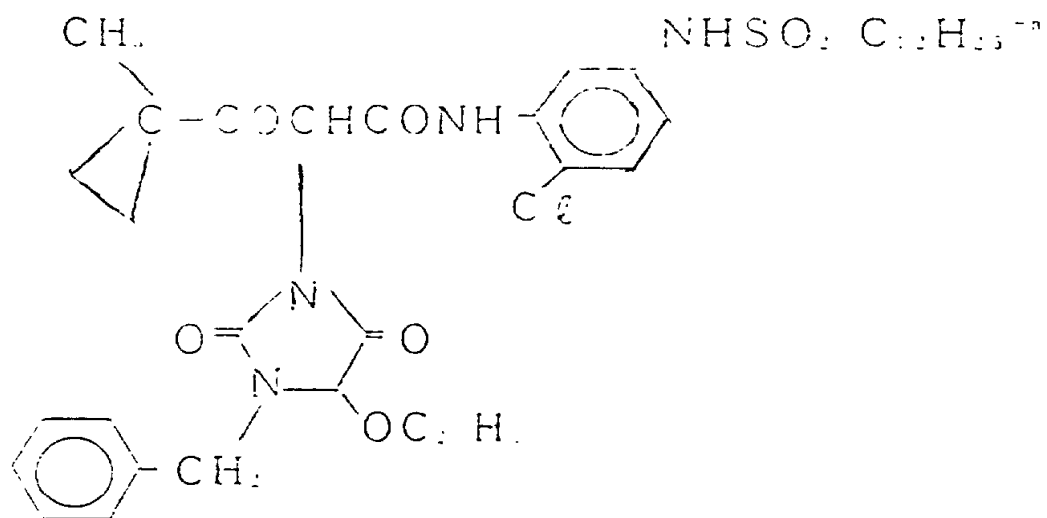
Y-45



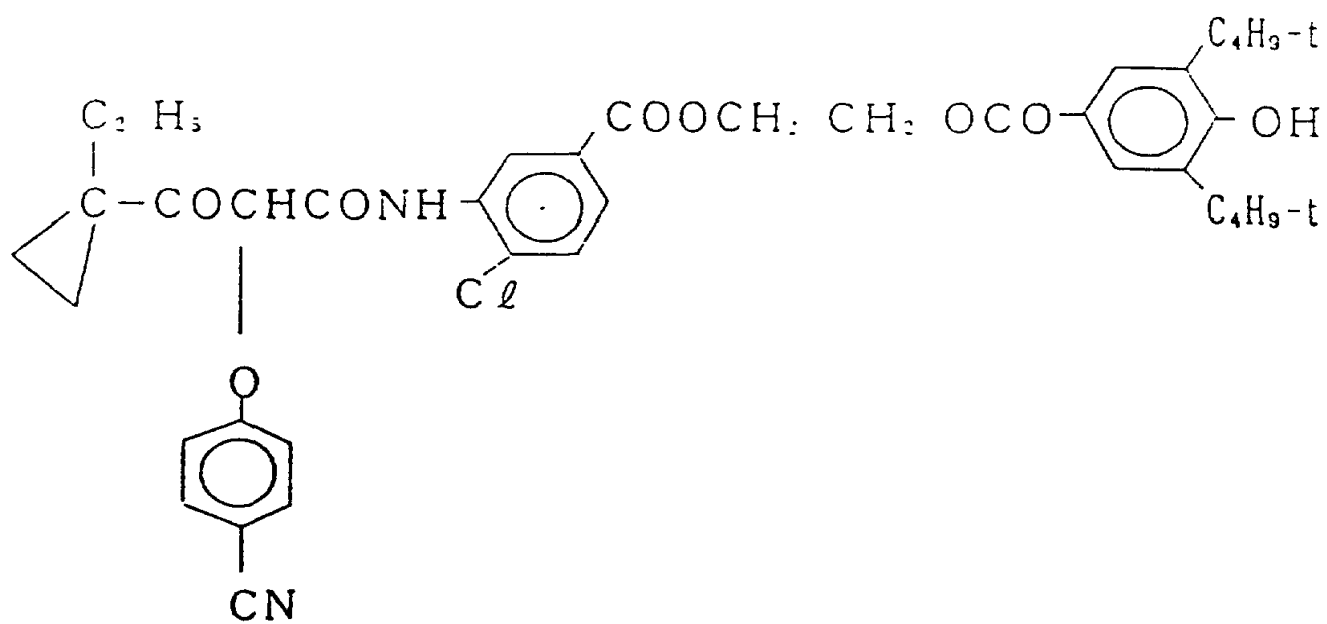
Y-46



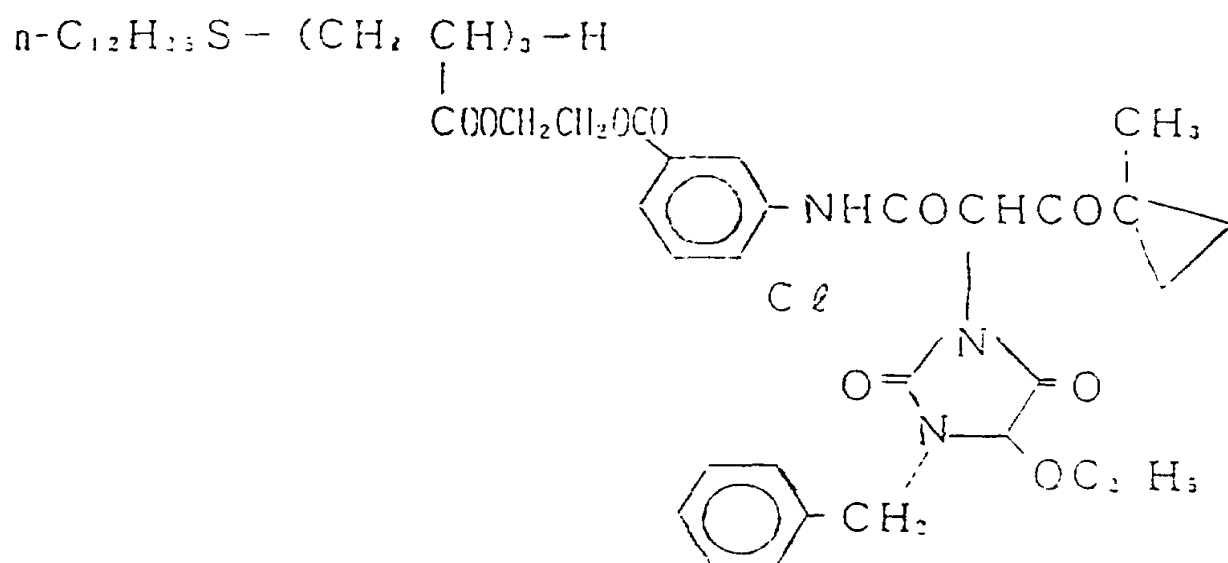
Y-47



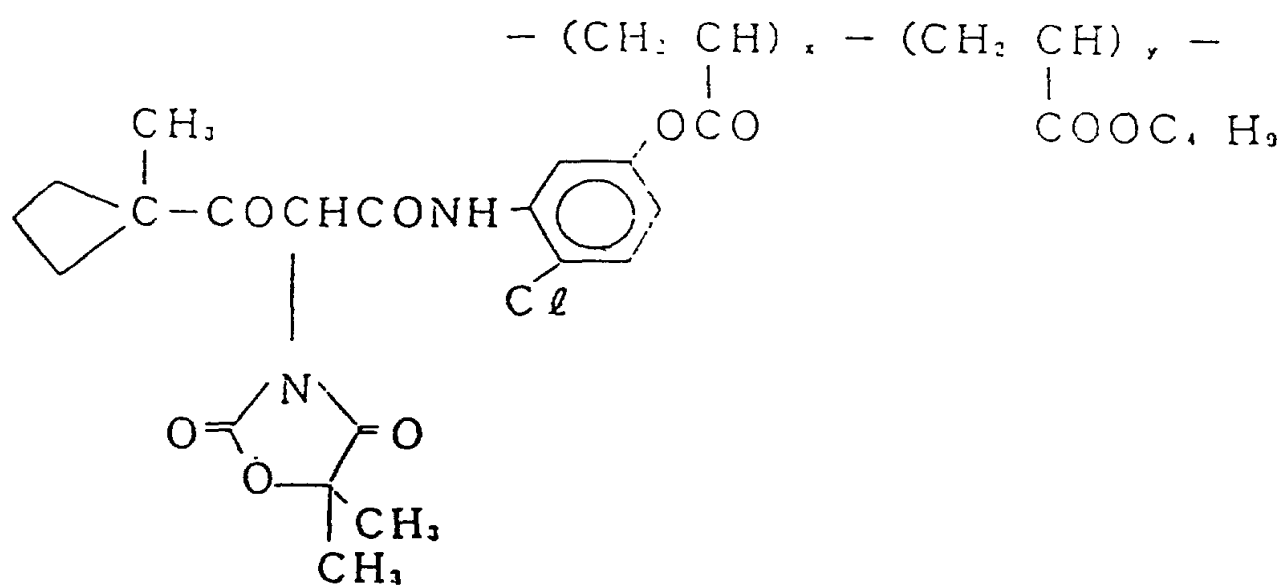
Y-48



Y-49



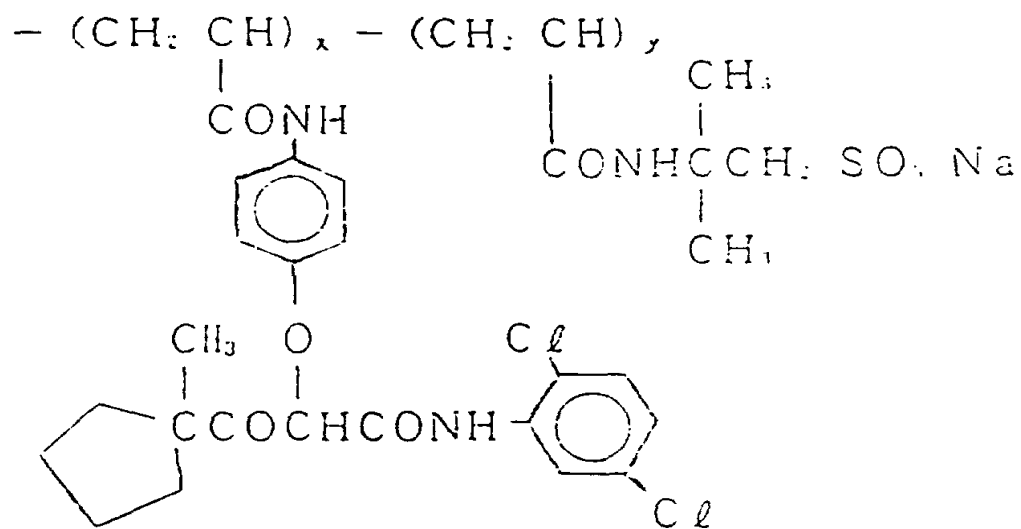
Y-50



$X : Y = 50 : 50$ (按重量比)

数均聚合度: 50, 000

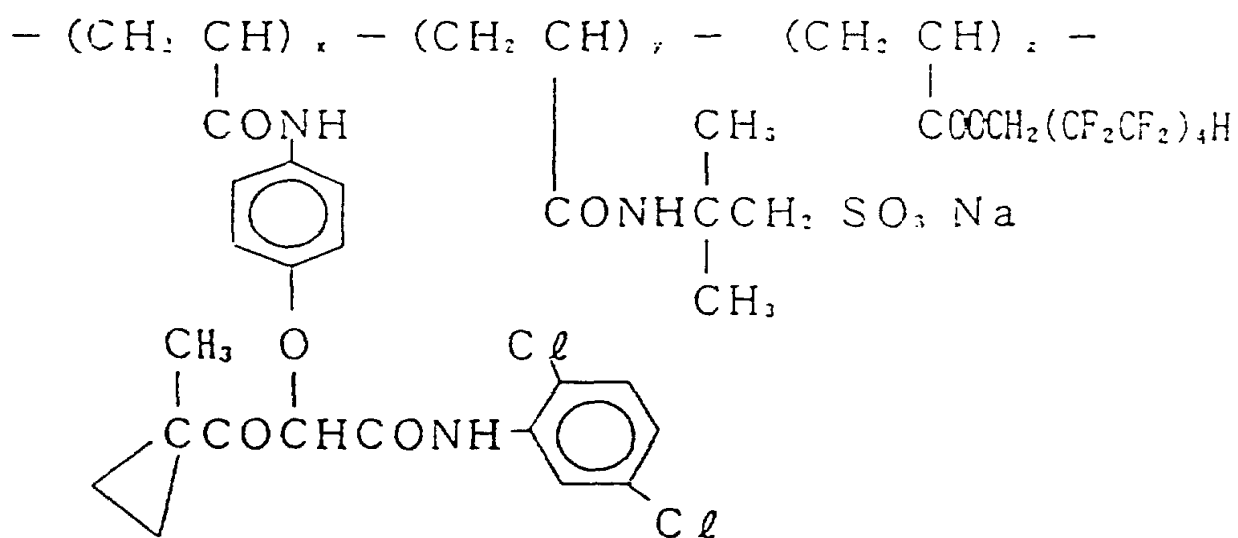
Y-51



$X : Y = 80 : 20$ (按重量比)

数均聚合度: 70, 000

Y-52

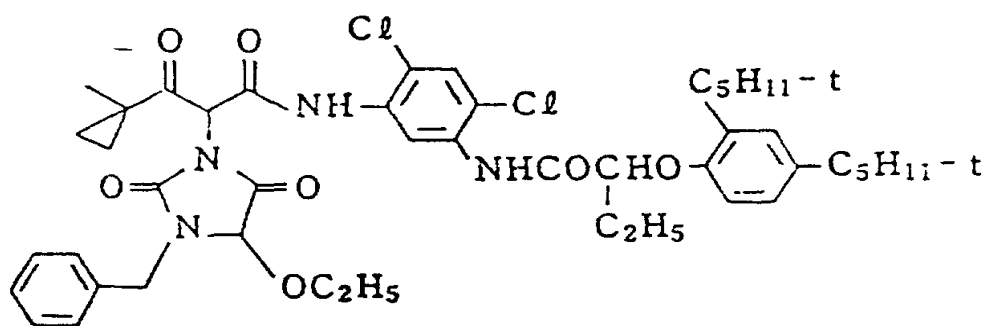


$$x:y:z = 50 : 30 : 20$$

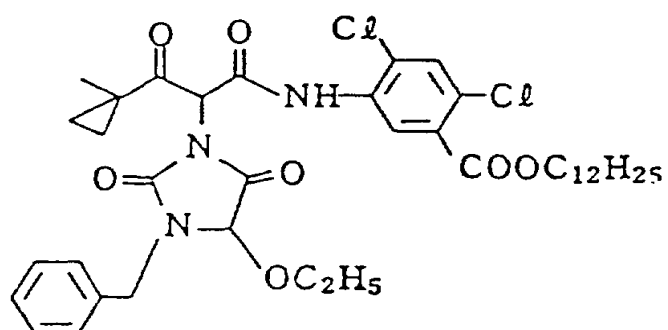
(按重量比)

数均聚合度: 70, 000

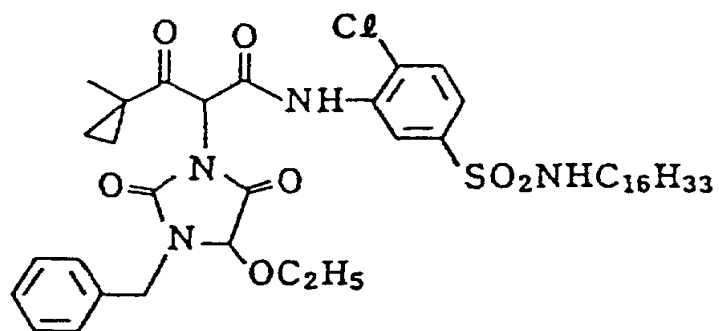
Y-53



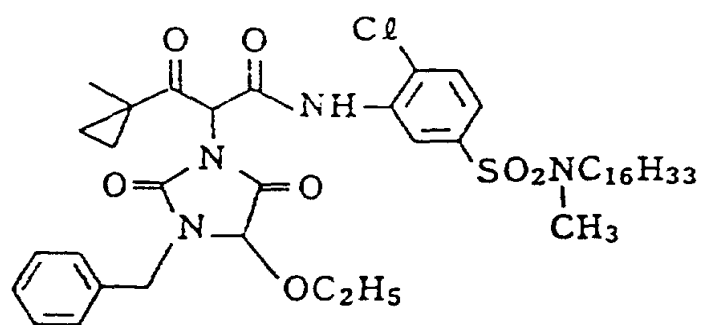
Y-54



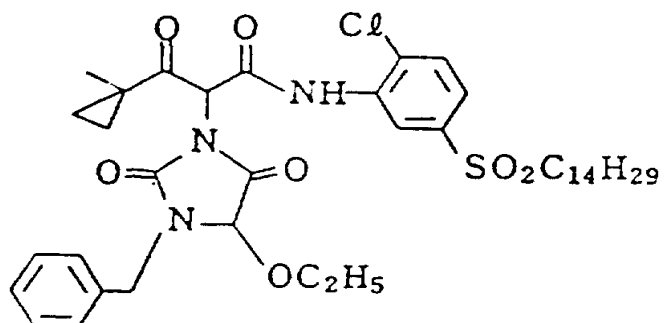
Y-55



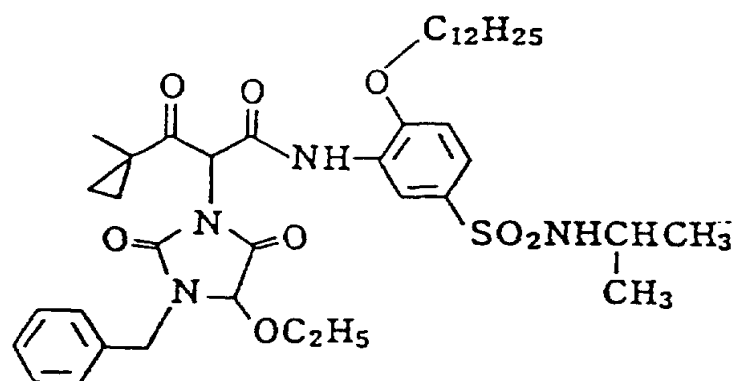
Y-56



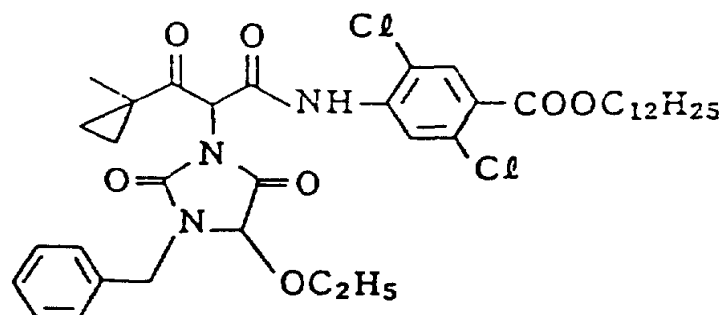
Y-57



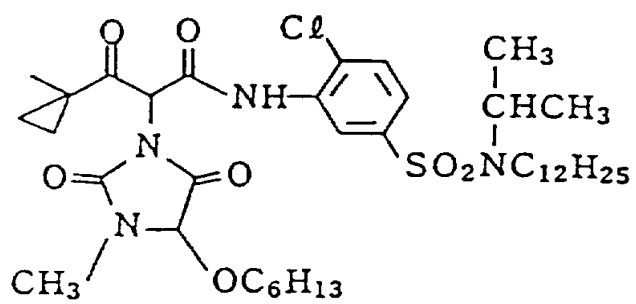
Y-58



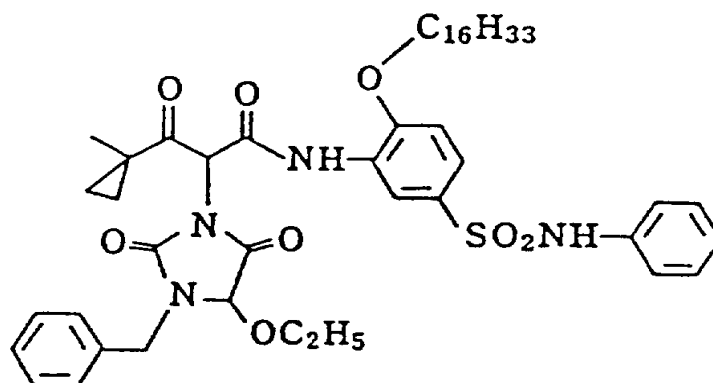
Y-59



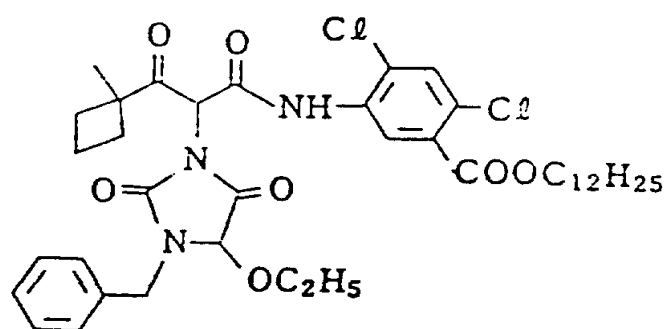
Y-60



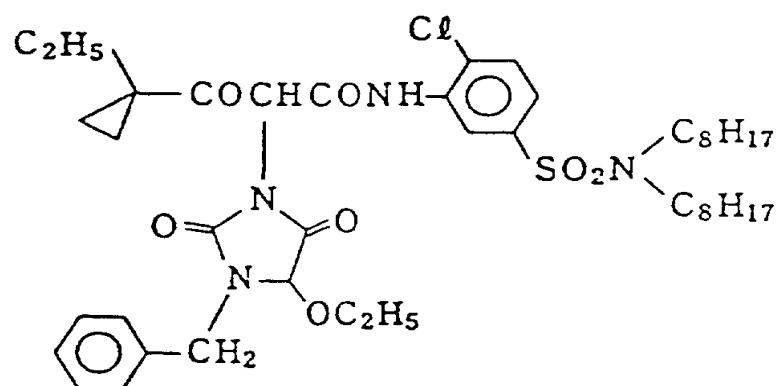
Y-61



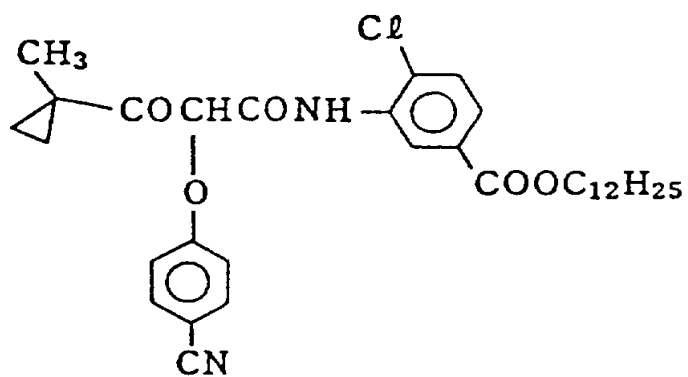
Y-62



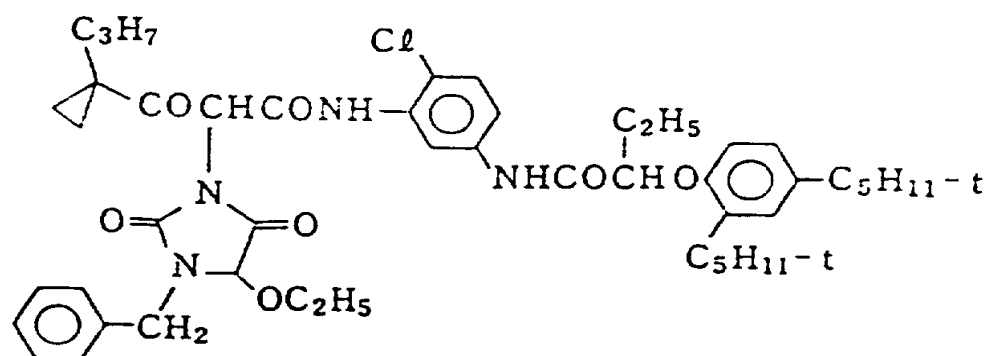
Y-63



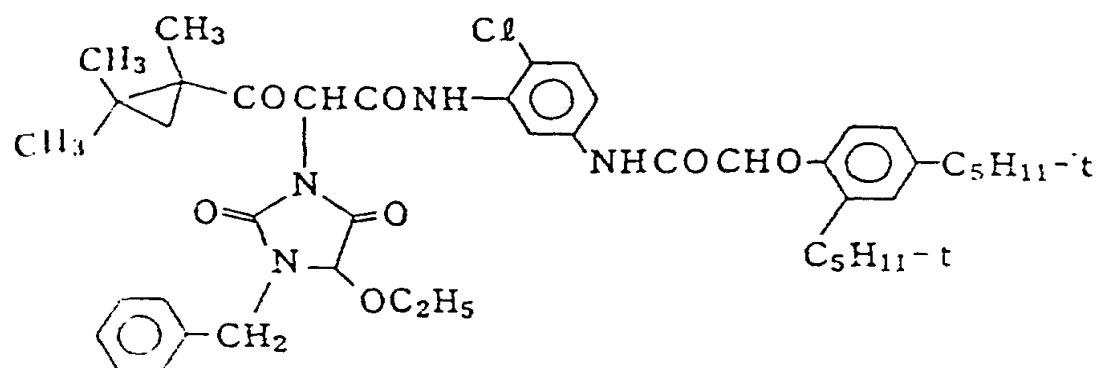
Y-64



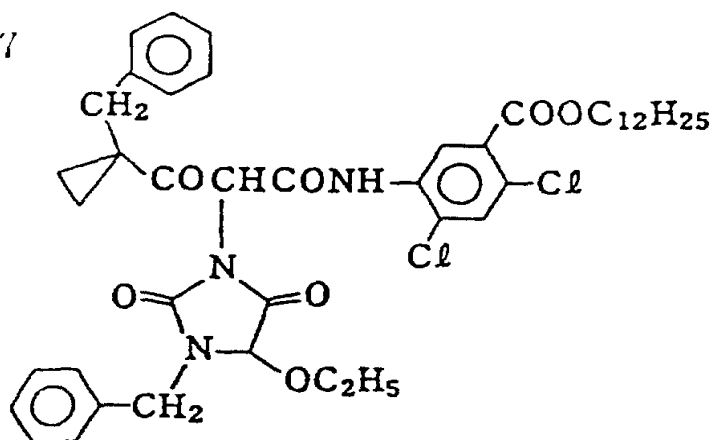
Y-65



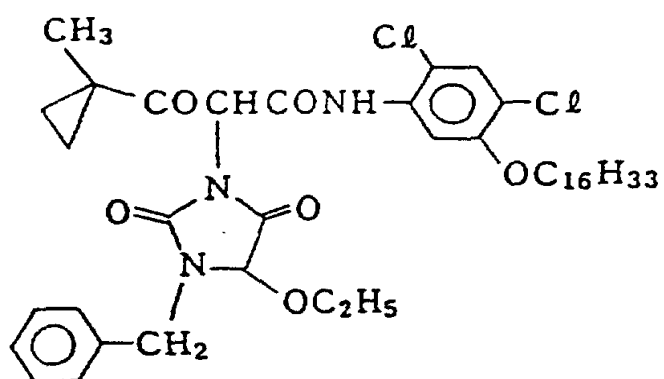
Y-66



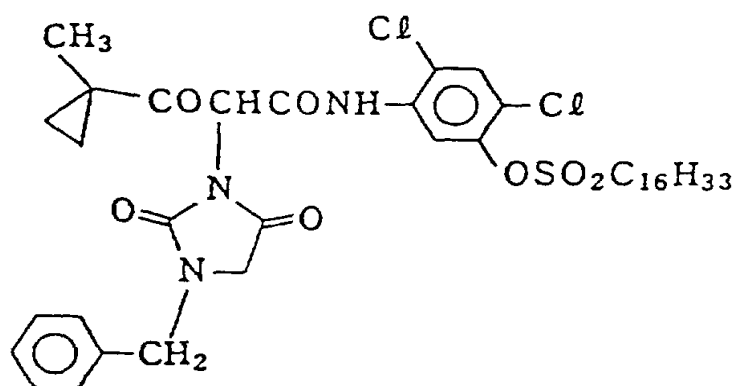
Y-67



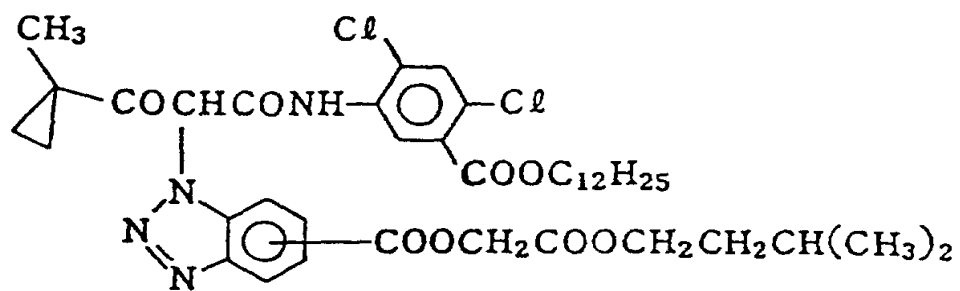
Y-68



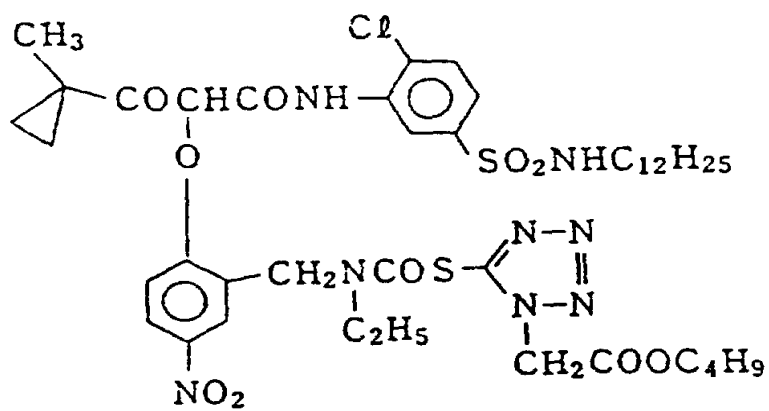
Y - 69



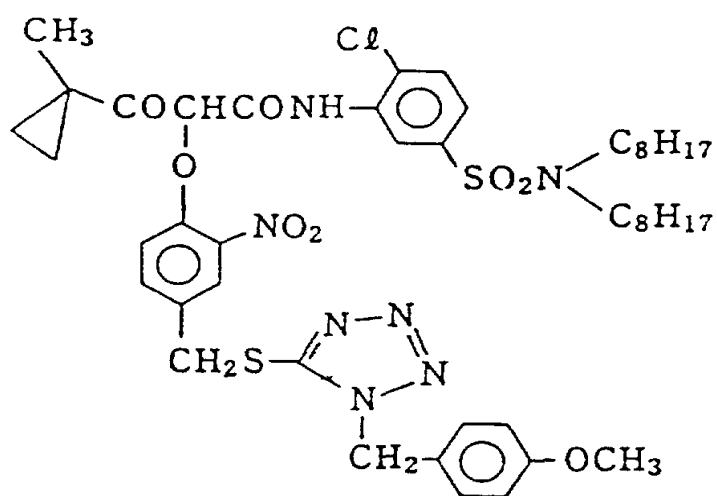
Y - 70



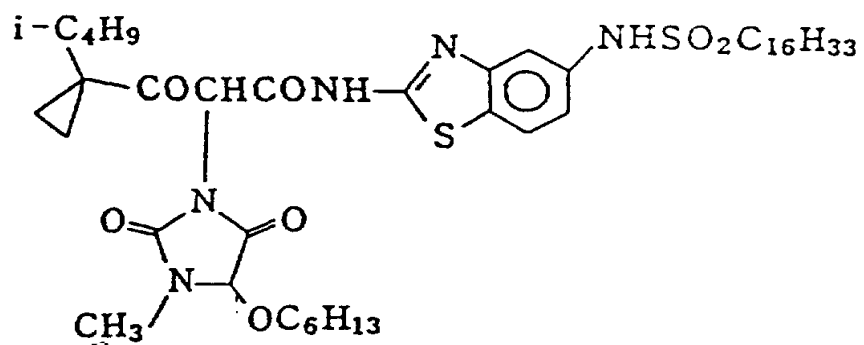
Y - 71



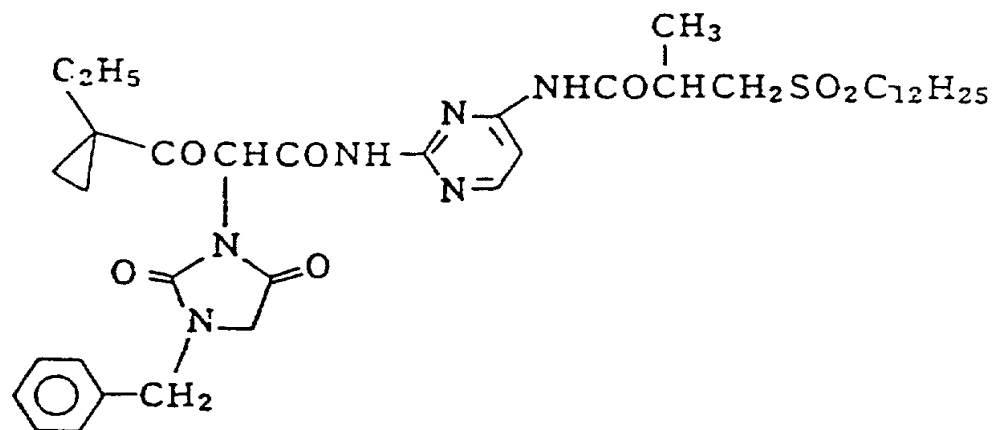
Y-72



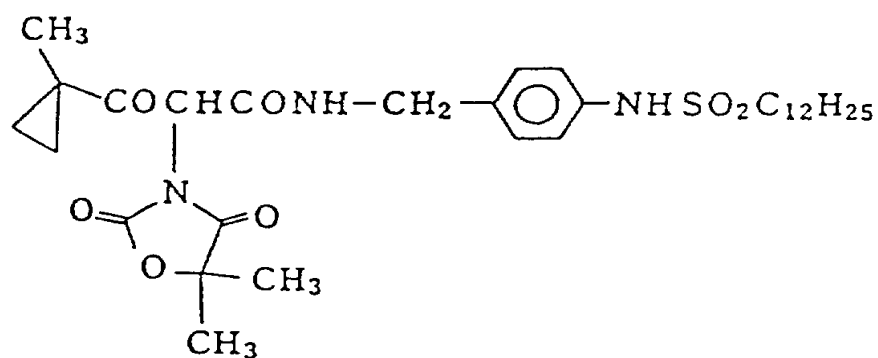
Y-73



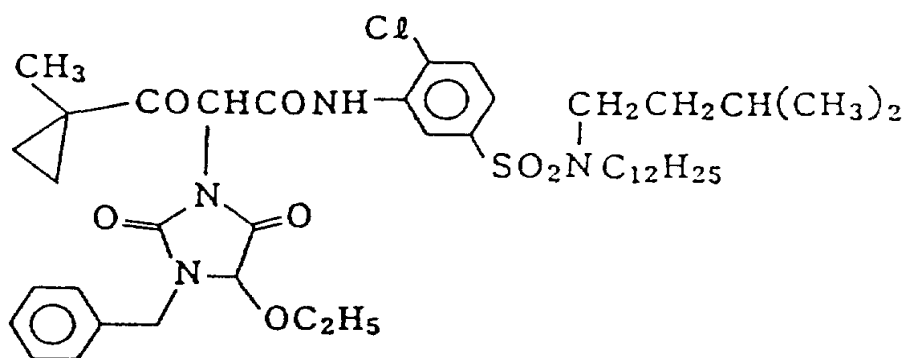
Y-74



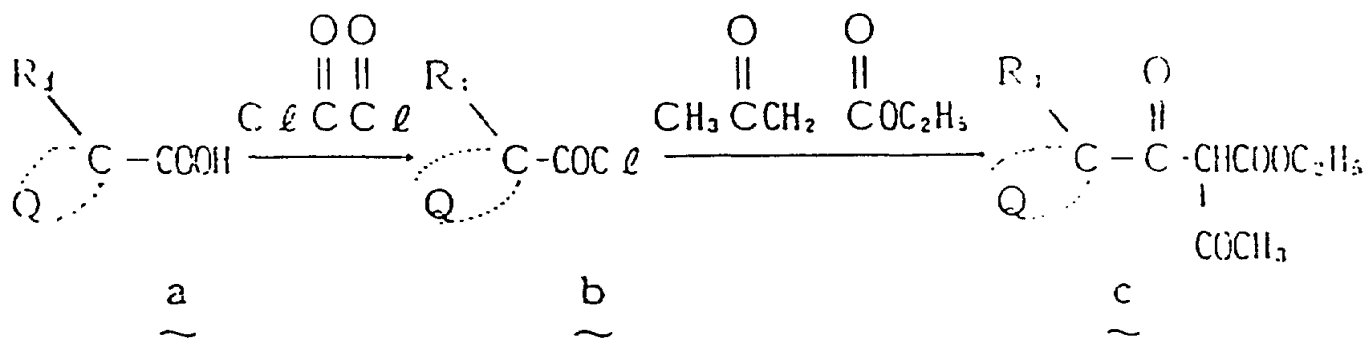
Y-75

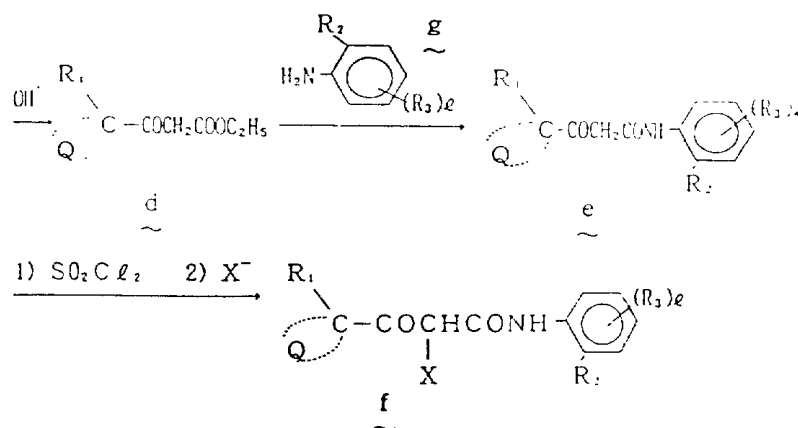


Y-76



用式 (Y) 表示的这种黄色偶合剂可以通过以下合成方法合成:





例如,化合物 a 可以用在以下文献中所阐述过的任何方法来合成,这些文献包括 J.chem.Soc. (C), 1968, 2548; J.Am.Chem.Soc., 1934,56,2710;Synthesis,1971,258;J.org.Chem.,1978,43,1729 和 CA, 1960,66,18533Y。

化合物 b 的合成借助于一种利用亚硫酰氯、乙二酰氯等的反应来进行,在如下一种溶剂中,例如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、甲苯、N, N—二甲基甲酰胺和 N, N—二甲基乙酰胺,可任意选择,反应温度一般在-20 至 150℃,最好在-10 至 80℃。

化合物 c 通过使用甲醇镁或类似化合物并在其中加入 b 使乙酰乙酸乙酯变成阴离子来合成。该反应可选择使用如四氢呋喃和乙醚这样的溶剂来进行,反应温度一般为大约-20 至 60℃,最好是-10 至 30℃。化合物 d 通过利用化合物 c 和作为碱的氨、NaHCO₃ 或 NaOH 的水溶液、在可任意选择的一种溶剂,例如甲醇、乙醇和乙腈中进行反应来合成。该反应的温度一般为大约-20℃至 50℃,最好是大约-10℃至 30℃。

化合物 e 通过使化合物 d 和化合物 g 一起反应(不用溶剂)来合成。该反应的温度一般为大约 100 至 150℃,最好是大约 100 至 120℃。当 X 不是氢时,在氯化反应或溴化反应后,偶合切除基 X 被引入,以便合成化合物 f。例如利用磺酰氯或 N—氯代琥珀酰亚胺在一种溶剂,例如二氯乙烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷和四氢呋喃中使化合物 e 变成为氯代产物,或者,例如利用溴或 N—溴代琥珀酰亚胺,在如上所述的溶剂中使它变成溴代产物。在这种情况下,该反应的温度一般为大约-20 至 70℃,最好是大约-10 至 50℃。

而后，当氯代产物或溴代产物和所述偶合切除基的质子加合物 H—X 在溶剂中反应，这些溶剂如二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、丙酮、乙腈、二氯乙烷、N—甲基吡咯烷酮、N，N'—二甲基咪唑烷-2-酮、N，N—二甲基甲酰胺和 N，N—二甲基乙酰胺、反应温度大约-20 至 150℃、最好大约-10 至 100℃，本发明的偶合剂 f 就可以得到。在这时，可以使用一种碱，例如三乙基胺、N—乙基吗啉、四甲基胍、碳酸钾、氢氧化钠和碳酸氢钠。

下面给出了本发明的偶合剂合成的例子。

合成例 1

已举例说明过的化合物 Y—30 的合成

将 38.1 克乙二酰氯一滴一滴地加入 25g 1—甲基环丙烷羧酸（该物质是按照 Gotkis, D 等所阐述的方法合成的，见 J.Am.chem.Soc., 1934, 56, 2710）、100ml 二氯甲烷和 1ml N，N—二甲基甲酰胺的混合物中，时间不少于 30 分钟，温度为室温。在完成加料后，使反应在室温下持续 2 小时，然后在用吸气器产生的负压下除去二氯甲烷和多余的乙二酰氯，产生一种油状 1—甲基环丙烷碳酰氯。

将 100ml 甲醇在室温下在不少于 30 分钟时间内一滴一滴地加入到 6 克镁和 2ml 四氯化碳的混合物中，在回流条件下将该混合物加热 2 小时之后，将 32.6 克 3—氧代丁酸乙酯在加热回流条件下在不少于 30 分钟的时间内一滴一滴地加入其中。在完成加料后，使反应在回流条件下持续加热 2 小时，然后在用吸气器产生的负压下将甲醇完全蒸发掉。将 100ml 四氢呋喃加入该反应产物中，使反应产物分散开，并且在室温下同样一滴一滴地加入先前所获得的 1—甲基环丙烷碳酰氯到分散体中。在反应 30 分钟后，该反应液体用 300ml 乙酸乙酯和稀硫酸萃取，用水洗涤有机物质层，然后在无水硫酸钠上干燥，并且使溶剂蒸发掉，得到 55.3 克油状 2—（1—甲基环丙烷碳酰）—3—氧代丁酸乙酯。

将在 160ml 甲醇中有 55 克 2—(1—甲基环丙烷碳酰)—3—氧代丁酸乙酯的溶液在室温下加以搅拌，并在不少于 10 分钟的时间内一滴一滴地将 60ml 30% 氨的水溶液加入该溶液中。此后，持续搅拌一小时，然后用 300ml 乙酸乙酯和稀盐酸进行萃取，中和有机物质层，用水洗涤，在无水硫酸钠上干燥，并使溶剂蒸发掉结果得到 43 克油状 (1—甲基环丙烷碳酰) 乙酸乙酯。

将 34 克 (1—甲基环丙烷碳酰) 乙酸乙酯和 44.5 克 N—(3—氨基—4—氯苯基)—2—(2, 4—二—特—戊基苯氧基) 丁酰胺在回流和由一台吸气器所造成的负压条件下加热，其内部温度为 100 至 120℃。在反应持续 4 个小时后，通过柱层析法使用正己烷和乙酸乙酯混合溶剂将该反应产物提纯，结果产生 49 克所列举的化合物 Y—30 的一种粘性油。该化合物的结构用质谱法、核磁共振谱法和元素分析来鉴定。

合成例 2

所列举的化合物 Y—1 的合成

将 22.8 克所列举的化合物 Y—30 溶解于 300ml 二氯甲烷并在冰冷却条件下，在不少于 10 分钟的时间内一滴一滴地加入到 5.4 克硫酰氯中。在反应持续 30 分钟后，将反应液用水仔细洗涤，在无水硫酸钠之上干燥，然后冷凝，结果得到所列举化合物 Y—30 的氯化物。将这样合成的所列举的化合物 Y—30 的氯化物溶于 50ml N, N—二甲基甲醛 (N, N—dimethylformaldehyde)，并在室温下在不少于 30 分钟的时间内一滴滴地加入到由 50ml N, N—二甲基甲醛、11.2ml 三乙基胺和 18.7 克 1—苯甲基—5—乙氧基乙内酰脲中。

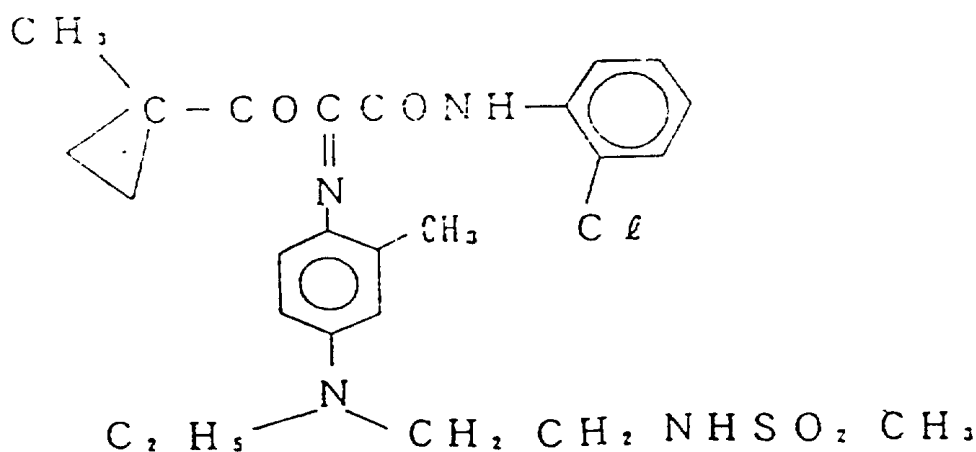
而后，使反应在 40℃ 下持续 4 小时，将反应液用 300ml 乙酸乙酯萃取，接下去用水洗涤，然后用 2% 三乙基胺的水溶液洗涤。接下去用稀盐酸中和。在将有机层在无水硫酸钠之上干燥后，将溶剂蒸发掉，并使所得到的油状物从正己烷和乙酸乙酯混合溶剂中结晶，将沉淀的晶体过滤，然后用正己烷和乙酸乙酯混合溶剂洗涤、干燥，

结果得到 22.8 克所列举的化合物 Y—1 的结晶。

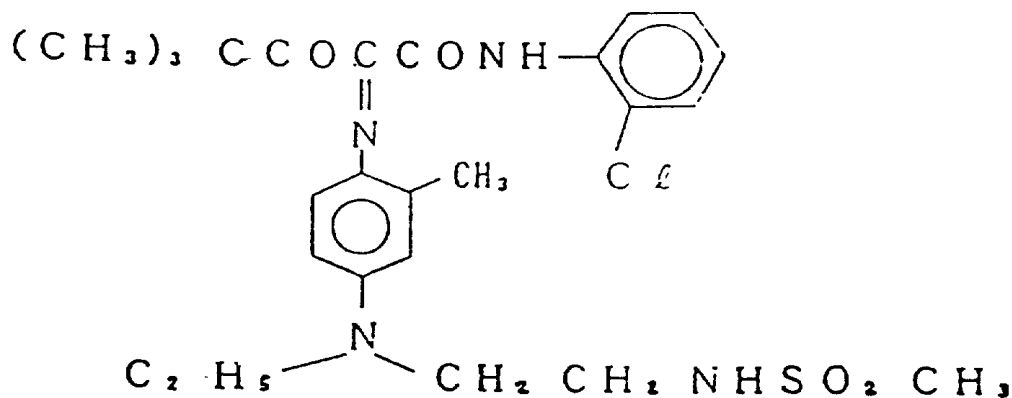
该化合物的结构用质谱法、核磁共振波谱法和元素分析法加以鉴定。其熔点为 132 至 133℃。

比较由本发明所列举的化合物 Y—31 所得到的染料 A 的和由在乙酸乙酯中的三甲基乙酸—N—乙酰苯胺型偶合剂得到的染料 B 的光谱吸收和分子消光系数。染料 A 显示出良好的光谱吸收特性（比染料 B 好），并且它还显示出其分子消光系数较染料 B 高约 30%。

染料 A



染料 B



	λ 最大(nm)	$\epsilon\text{mol}^{-1}(\text{cm}^{-1})$
染料 A	428.8	19900
染料 B	433.1	15400

注: λ 最大: 最大吸收的波长

ϵ 1: 分子消光系数

合成例 3

被举例的化合物 Y—43 的合成

按照与在合成例 1 中相同的方法制备 N—[2—氯—5— (2— (2, 4—二—特戊基苯氧基) —丁酰氨基) 苯基]—2— (1—甲基环戊烷碳酰) 乙酰胺, 只是作为一种未提纯的材料, 用 32 克 1—甲基环戊烷碳酸 (该化合物是用在 organic synthesis Vol.46, 72 中所述的方法用环己基醇作为原料合成的) 代替合成例 1 中的 1—甲基环丙烷碳酸, 结果得到 50g 非晶体产物。然后, 对这种 N—[2—氯—5— (2— (2, 4—二—特—戊基苯氧基) 丁酰氨基) 苯基]—2— (甲基环戊烷碳酰) 乙酰胺进行与在合成例 2 中相同的反应处理, 在这种处理中使用了 30 克未精制的被举例的化合物 Y—30, 结果得到一种油状产物。通过柱层析法, 利用正己烷和乙酸乙酯的混合物溶剂提纯这样得到的油状产物, 得到 26.5 克粘油状的被例举的化合物 Y—43。该化合物的结构利用质谱法、核磁共振波谱法和元素分析法来鉴别。

本发明的方法可适用于任何类型的生产工艺。例如它们可适用于彩色相纸、彩色反转相纸、彩色正片、彩色底片、彩色反转片或彩色直接正像照相材料。

准备用于本发明的彩色照相材料的卤化银乳剂可以是任何类型的

卤素组成，包括溴化银、碘溴化银、溴氯碘化银、氯溴化银和氯化银。

尽管该乳剂的卤素组成晶粒与晶粒可以是相同的或不同的，如果使用晶粒具有相同卤素组成的乳剂，就容易使晶粒的性质均质。关于在卤化银乳剂晶粒中卤素成分的分布，在这里可以适当地选择和使用例如具有所谓均匀型的结构的晶粒（在其中在整个卤化银晶粒中成分都是均匀的），具有所谓层状型结构的晶粒（在其中卤化银粒子的核的卤素成分与围绕着该核的外壳—可能包括一个单或多层一的卤素成分不同）或具有带有与在晶粒内或在晶粒表面上不同的非层状部分（如果非层状部分存在于晶粒的表面，那么该结构具有不同于连接到该晶粒边缘上、拐角上或表面上的部分）的晶粒。为了保证高感光度，使用后面两种类型的晶粒而不使用具有均匀型结构的晶粒更为有利。使用后面几种类型的晶粒最好也要考虑到它们的抗压性能。如果卤化银晶粒具有上述结构，那么卤化银成分不同的各部分之间的分界部分可能是一种清楚的分界，或由于成分不同导致形成混合晶体或它们可能确定地改变了连续结构，可能是一种不清楚的分界。

卤化银的成分可以根据照相材料所要适用的目的来改变。例如，主要包括氯溴化银的卤化银乳剂可以用作印相材料，例如彩色相纸，而主要包括碘溴化银的乳剂将用作照相材料，例如彩色底片。

进一步讲，在适用于快速配制高氯化银含量的乳剂的照相材料中，最好是使用所谓的高氯化银乳剂。在这种高氯化银乳剂中氯化银的含量最好是 90mol% 或更高，更好是 95mol% 或更高。

在这些高氯化银乳剂中，其结构最好是这样的：层状形或非层状形的溴化银固定相如上所述存在于卤化银晶粒中和 / 或卤化银晶粒的表面上。在上述固定相的组成中溴化银的含量最好不低于 10mol%，

超过 20mol% 更为好。所述固定相可以存在于该晶粒中，或其边缘上，或晶粒表面的角上，或晶粒的平面上，比较可取的例子是以取向附生的形式生长在该晶粒的每一个角上的固定相。

卤化银晶粒的平均晶粒尺寸（对于球形或半球形晶粒用晶粒的直径表示，对于立方体晶粒用边长表示，对于片状晶粒用圆的直径表示—这种片状晶粒可以按投射面直径来测量）最好小于 $2\mu\text{m}$ 而大于 $0.1\mu\text{m}$ ，最可取的是小于 $1.5\mu\text{m}$ 而大于 $0.15\mu\text{m}$ 。晶粒尺寸的分布范围可以或窄或宽，但是最好是在本发明的范围之内，以便利用所谓的单分散卤化银乳剂，该乳剂具有一个用平均晶粒尺寸的 20% 或更少，最好是 15% 或更少，用平均粒径去除由尺寸分布曲线计算出的标准偏差所得的值（偏差系数）。为了获得照相材料所要求的等级，可以将两种或多种晶粒尺寸不同的单分散卤化银乳剂（最好所有乳剂都具有上述偏差系数）混合在一个单层中或涂成实质上具有相同的彩色感光度的一些不同的层。进一步还可以使用两种或多种多分散卤化银乳剂或单分散乳剂和多分散乳剂的组合。

用于本发明的卤化银晶粒可以具有规则的晶体结构，例如立方体、六面体、斜方体、十二面体、十四面体或它们的混合物，或具有不规则的晶体结构，例如球形或其复合的晶体结构。进而还可以应用片状晶粒。

可用于本发明的卤化银照相乳剂可选择适合的已有方法来制备，例如在 I. Emulsion Preparation and Types, 在 Research Disclosure (RD), No. 17643 (December 1978), PP. 22—23, 以及在 ibid, No. 18716 (November 1979), P. 648 中所阐述的

那些方法；在 P.Glafkices, *Chemie et Phisique Photo graphique*, Paul Montel (1967), 在 G.F.Duffin, *Photographic Emulsion Chemistvy*, Focal Press (1966), 以及在 V.L.Zelikman 等人的 *Making and Coating of Photographic Emulsion* Focal Press (1964) 中所阐述的那些方法。

单分散乳剂, 例如在美国专利 3574628 和 3655394 中以及英国专利 1413748 中所描述的也是比较可取的。

纵横尺寸比为 5 或更大的片状晶粒可以用于本发明的乳胶。片状晶粒利用在以下文献中所描述的方法可以容易地加以制备, 例如这些文献包括: Gutoof, *Photographic Science and Engineering*, Vo.14, PP.248—257 (1970), 美国专利 4434226, 4414310, 4433048 和 4439520, 以及英国专利 2112157。

乳剂晶粒的晶体结构可能是均匀的, 该晶体结构的外部卤素成分与内部卤素成分可能是不同的, 或者该晶体结构可能是分层的。成分不同的卤化银可以借助于取向附生的方式被掺入, 或例如卤化银可以接到一个化合物, 例如硫氰酸银, 氧化铅上, 而不是卤化银上。

进而, 所述卤化银可以是具有不同晶体形状的晶粒的混合物。

所述卤化银乳剂一般可以进行物理熟化、化学熟化和光谱增感。将用于这些过程的添加剂在 Research Disclosure No.1763 和 *ibid.* No.18716 中有叙述, 所涉及部分列在下面所示表格中。

在以上所述两份 Research Disclosures 中也叙述了可用于本发明的已知的照相添加剂，所涉及部分列在以下同一表格中。

添加剂	RD17643	RD18716
1.化学增感剂	P.23	P.648(右侧栏)
2.感光度增加剂	—	同上
3.光谱增感剂和 超稳定剂	PP.23—24	PP.648(右侧栏) —649(右侧栏)
4.光学增白剂	P.24	—
5.防灰雾剂和 稳定剂	PP.24—25	P.649(右侧栏)
6.光吸收剂,过滤光 染料和紫外吸收剂	PP.25—26	PP.649(右侧栏) —650(左侧栏)
7.防污斑剂	P.25(右侧栏)	P.650(左侧至 右侧栏)
8.图象染料稳定剂	P.25	—
9.坚膜剂	P.26	P.651(左侧栏)
10.粘合剂	P.26	同上
11.增塑剂和润滑剂	P.27	P.650(右侧栏)
12.涂布助剂和 表面活性剂	PP.26—27	同上
13.抗静电剂	P.27	同上

进而，为了防止照相性能由于甲醛气体而降低，例如，在美国专利 NoS.4411987 和 4435503 中描述的一种能与甲醛反应使其固定的化合物可以加到所述照相材料中。

有各种彩色偶合剂可以用于本发明，在那些专利和在上述的 Research Disclosure NO.17643, VII—C 到 G 中描述了一些典型的例子。

关于用来同本发明的偶合剂结合使用的黄色偶合剂，最好是在以下专利文献中所描述的那些，例如美国专利 NoS.3933501、4022620、4326024、4401752 和 4428961，日本专利 JP—B (JP—B 指的是被审定的日本专利公开) No.10739 / 1983、英国专利 NoS.1425020 和 1476760，美国专利 NoS.3973968, 4314023 和 4511649 以及欧洲专利 No.249473A。

关于品红色偶合剂，最好是 5—吡唑啉酮型和吡唑并吡咯型，并且最好是在下述文献中描述的那些化合物，这些文献是美国专利 NoS.4310619 和 4315897，欧洲专利 No.73636，美国专利 NoS.3061432 和 3725067，Research Disclosure No.24220 (June 1984)，日本专利申请公开 JP—A No.33552 / 1985，Research Disclosure No.24230 (June 1984)，日本专利申请公开 NoS.43659 / 1985, 72238 / 1986, 35730 / 1985, 118034 / 1980 和 185951 / 1985，美国专利 NoS.4500630, 4540654 和 4556630 以及国际专利公开 No.WO88 / 04795。

青色偶合剂包括苯酚型偶合剂和萘酚型偶合剂，并且最好是在下述文献中所描述的那些化合物，这些文献是美国专利 NoS.4052212, 4146396, 4228233, 4296200, 2369929, 2801171, 2772162, 2895826, 3772002, 3758308, 4334011 和 4327173，西德专利申请 (OLS) No.3329729，欧洲专利 NoS.121365A 和 249453A，美国专利 NoS.3446622, 4333999, 4775616, 4451559, 4427767, 4690889, 4254212 和 4296199 以及日本专利公开 No.42658 / 1986。

关于纠正形成彩色染料的不必要的吸收的彩色偶合剂，最好是在以下文献中所描述的那些化合物，这些文献是 Research Disclosure No.17643 的 VII—G 段，美国专利 No.4163670，日本专利 JP—B

No.39413 / 1982, 美国专利 NoS.4004929 和 4138258, 以及英国专利 No.1146368。此外, 最好是使用一些偶合剂以纠正形成彩色的染料的不必要的吸收, 这是借助于在偶合时释放出来的荧光染料 (如美国专利 No.4774181 中所述) 和借助于带有一种染料产物母体的偶合剂, 作为一种可释出的基, 该产物母体可以与显影剂反应形成一种染料, 如美国专利 No.4777120 中所述那样。

关于形成具有中等程度的扩散率的偶合剂, 最好是在美国专利 4366237, 英国专利 No.2125570, 欧洲专利 No.96570 和西德专利申请 (OLS) No.3234533 中所描述的那些化合物。

被聚合的形成染料的偶合剂的典型的例子在美国专利 NoS.3451820, 4080211, 4367282, 4409320 和 4576910 以及英国专利 No.2102173 中有叙述。

释放出在照相上有用的伴随有偶合反应的残余物的偶合剂可以很好地用于本发明。作为一种释放出一种显影抑制剂的显影抑制型成色剂 (DIR), 最好是在下述文献中所描述的那些化合物, 这些文献是在上述 Research Disclosure No.17643 的第七—F 段所引用的那些专利, 日本专利 JP—A NoS. 151944 / 1982, 154234 / 1982, 184248 / 1985, 37346 / 1988 和 37350 / 1988, 以及美国专利 NoS.4286962 和 4782012。

关于在显影时以成影象方式释放出成核剂或显影促进剂的偶合剂, 最好是在英国专利 NoS.2097140 和 2131188 以及日本专利 JP—A NoS.157638 / 1984 和 170840 / 1984 中所描述的那些。

另一些可以掺入本发明的照相材料的偶合剂包括在美国专利 No. 4130427 所描述的那些竞争性成色剂, 在美国专利 NoS.4283472、4338393 和 4310618 中所描述的那些多价偶合剂, 如日本专利 JP—A NoS.185950 / 1985 和 24252 / 1987 中所描述的释放出一显影抑制型氧化还原化合物的偶合剂, 释放出一种显影抑制型成色剂和释放出一种显影抑制型成色剂或一种 DIR 氧化还原化合物的

氧化还原化合物，如在欧洲专利 NoS.173302A 和 313308A 所描述的释放出一种染料以便在释放后增加一种颜色的偶合剂，如在 RD.NoS.11449 和 24241 以及在日本专利公开 No.201247 / 1986 中所描述的释放出一种漂白促进剂的偶合剂，如在美国专利 No.4553477 中所描述的释放出一种配位体的偶合剂，如在 JP-A No.75747 / 1988 中所描述的释放出一种无色染料的偶合剂，如在美国专利 No.4774181 所描述的释放出一种荧光染料的偶合剂。

打算用于本发明的偶合剂可以利用各种已知的分散方法掺入照相材料中。

例如，在美国专利 No.2332027 中叙述了用于油-水分散工艺的一种高沸点有机溶剂的例子。

例如，在美国专利 4199363、西德专利申请 (OLS) NoS.2541274 和 2541230 中描述了乳汁分散方法的步骤和效果以及浸渍乳汁的例子，而在 PCT 国际公开 No.WO88 / 00723 中描述了利用在有机溶剂中一聚合物可溶的分散方法。

用于上述油-水分散过程的高沸点有机溶剂的例子包括邻苯二甲酸烷基酯（例如邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯）、磷酸酯（例如磷酸二苯基酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯和磷酸二辛基丁基酯）、柠檬酸酯（例如柠檬酸三丁基乙酰基酯）、苯甲酸酯（例如苯甲酸 2-乙基己基酯和 2, 4-二氯苯甲酸 2-乙基己基酯）、烷基酰胺（例如二乙基月桂酰胺）、脂肪酸酯（例如琥珀酸二丁氧基乙基酯、琥珀酸二-2-乙基-己基酯、十四酸 2-己基癸基酯，柠檬酸三丁酯和壬二酸二乙酯）、氯化链烷烃（含氯 10 至 80% 的链烷烃），和三次甲基酸酯（esters of trimethinate）[例如三次甲基酸三丁酯（trityl trimethinate）]，或沸点大约为 30 至 150℃ 的有机溶剂，例如乙酸的较低级的烷基酯，例如乙酸乙酯和乙酸丁酯，丙酸乙酯、仲丁醇、甲基异丁基酮，乙酸 β -乙氧乙基酯和甲基溶纤剂乙酸酯也可以结合应用。

本发明的黄色偶合剂一般可以按照以下范围来使用，这个范围是在要使用的层中每摩尔卤化银为 1×10^{-3} 摩尔至 1 摩尔，最好是 1×10^{-2} 摩尔至 8×10^{-1} 摩尔。此外本发明的偶合剂还可以同其他的黄色偶合剂结合起来使用。

尽管本发明的黄色偶合剂所要加入的层可以是任意的卤化银层或非感光层，它最好是用于感兰卤化银乳剂层或与感兰层相邻的层。当它用于感兰卤化银乳剂层时，银的数量最好是 0.1 至 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。此外，当本发明的黄色偶合剂用于非感光层时，它最好是按照 0.1 至 2 毫摩尔/ m^2 的量来使用。

打算使用的彩色偶合剂的量在标准情况下是在这样一个范围内，即每摩尔卤化银 0.001 至 2 摩尔，最好是对于黄色偶合剂为 0.01 至 1.5 摩尔，对于品红色偶合剂 0.003 至 1.0 摩尔，而对于青色偶合剂是 0.002 至 1.0 摩尔，按每摩尔卤化银计。

在本发明的彩色照相材料中，最好是加入各种保护剂或防霉剂，例如 1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮，对-羟基苯甲酸正丁酯、苯酚、4-氯-3, 5-二甲基苯酚，2-苯氧基乙醇和 2-(4-噻唑基)-苯并咪唑，如在 JP-ANos.257747/1988、272248/1987 和 80941/1989 中所述的那样。

本发明的照相材料的制备是借助于涂敷一个可弯曲基片，例如塑料薄膜（例如硝酸纤维素、醋酸纤维素和聚对苯二甲酸乙二醇酯）、纸（通常使用的那种类型的）或一种刚性基片，例如玻璃板。与基片和涂敷方法有关的细节在 Research Disclosure, Vol, 176, Item 17643, Paragraph XV / (P.27) 和 Paragraph XVIII (P.28) (December 1978) 中有叙述。

利用本发明制备的照相材料可能含有例如一种氢醌衍生物或一种抗坏血酸衍生物作为彩色防灰雾剂。

在本发明的照相材料中可以使用各种抗褪色剂（防止褪色剂）。这就是说，关于青色、品红和 / 或黄色图象的抗褪色添加剂，一般可

以采用氢醌、6-羟基苯并二氢吡喃、6-羟基氢呋喃、螺环苯并二氢呋喃、化合酚（包括对一烷氧基酚和二酚）、五倍子酸衍生物、亚甲二氧基苯、氨基酚、受阻胺和通过使这些化合物的酚或羟基甲硅烷基化或烷基化所得到的醚或酯的衍生物。也可以使用金属配合物，例如双水扬基-乙醛肟镍[（bissalicyl-aldoximate）nickel]配合物和双-N，N-二烷基二硫代氨基甲酸镍[（bis-N，N-dialkyldithiocarbamate）nickel]配合物。

在以下专利说明书中描述了这些有机抗褪色剂的具体例子：

例如在美国专利 NoS.2360290、2418613、270453、2701197、2728659、2732300、2735765、3982944 和 4430425，英国专利 No.1363921，和美国专利 NoS.2710801 和 2816028 中叙述了氢醌；例如在美国专利 NoS.3432300、3573050、3574627、3698909 和 3764337 以及 JP-A No.152225 / 1977 中叙述了 6-羟基苯并二氢吡喃、5-羟基苯并二氢呋喃和螺环苯并二氢吡喃；在美国专利 No.4360589 中叙述了螺环二氢化茛；例如在美国专利 No.2735765、英国专利 No. 2066975、JP-A No. 10539 / 1984 和 JP-B No.19765 / 1982 中叙述了对一烷氧基酚；例如在美国专利 No.4228235 和 JP-B No.6623 / 1977 中叙述了化合酚；例如，在美国专利 NoS.3457079 和 4332886，以及 JP-B No.21144 / 1981 中分别叙述了五倍子酸衍生物、亚甲二氧基苯和氨基酚；例如，在美国专利 NoS.3336135 和 4286593，英国专利 NoS.1326889、1354313 和 1410846、JP-B No.1420 / 1976，和 JP-A NoS.114036 / 1983，53846 / 1984，和 78344 / 1984 中叙述了化合胺；以及例如在美国专利 NoS.4050938 和 4241155 以及英国专利 No.2027731 (A) 中叙述了金属配合物。为了实现本发明的目的，可以通过使它们与相应的偶合剂辅乳化把这些化合物加进感光层中，每一化合物的量是相应的偶合剂重量的 5 至 100%。为了防止青色染料图象受热和在特殊的光中退化，将一种紫外吸收剂引入形成青色偶合剂的层和与形成青色的

层相邻的相对层中是很有效的。

关于紫外吸收剂，芳基取代苯并三唑化合物（例如在美国专利 No.3533794 中所叙述的那些）、4-噻唑烷酮化合物（例如在美国专利 NoS.3314794 和 3352681 中所叙述的那些）、二苯甲酮化合物（例如在 JP-A No.2784 / 1971 中所叙述的那些）、肉桂酸酯化合物（例如在美国专利 NoS.3705805 和 3707395 中所叙述的那些）、丁二烯化合物（例如在美国专利 No.4045229 中所叙述的那些）、或苯并咪唑化合物（例如在美国专利 No.3700455 中所叙述的那些）都可以使用。例如也可以使用紫外吸收偶合剂（例如 α -萘酚型形成青色染料的偶合剂）和紫外吸收聚合物。这些紫外吸收剂在指定的层中可以被媒染。

在这些化合物中更可取的是上述被一个芳基取代的苯并三唑。

关于可以用于本发明的照相材料的乳剂中粘合剂或保护胶，使用明胶是有利的，但也可以单独地或与明胶混合使用其他亲水胶体。

在本发明中，明胶可以是石灰处理过的明胶或酸处理过的明胶。Arther Veis 在 The Macromolecular Chemistry of Gelatin（由 Academic Press 出版，1964）中叙述了明胶制造的详细情况。

准备在本发明的照相材料的显影过程中使用的彩色显影溶液最好是一种碱性水溶液，其主要成分是一种芳香族伯胺型彩色显影剂。关于彩色显影剂，氨基酚型化合物是有用的，而更可取的是使用对一苯二胺型化合物，其典型的例子是 3-甲基-4-氨基-N, N-二乙基苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N- β -羟基-苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N- β -甲氧基-乙基苯胺以及它们的硫酸盐、盐酸盐或对一甲苯磺酸盐。这些化合物根据所要求的用途可以组合起来使用。

一般来说，彩色显影溶液含有 pH 缓冲剂，例如碱金属的碳酸盐、硼酸盐或磷酸盐；防灰雾剂或显影抑制剂例如巯基化合物、苯并噻唑、苯并咪唑、碘化物或溴化物；以及如果需要的话还含有防腐剂，例如羟基胺、二乙基羟基胺、亚硫酸盐、肼、N-酰基苯氨基

脲、三乙醇胺、邻苯二酚磺酸和三乙二胺（1，4-二氮杂双环[2，2，2]辛烷）；有机溶剂，例如 1，2-亚乙基二醇和二甘醇；显影促进剂，例如苯甲醇、聚乙二醇、季铵盐和胺；形成染料的偶合剂；竞争性偶合剂；灰化剂，例如氢化硼钠；辅助显影剂，例如 1-苯基-3-吡唑烷酮；增稠剂以及螯合剂，例如氨基多羧酸，氨基多膦酸，烷基膦酸；以及膦酰基羧酸，例如乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸、亚乙基三胺四乙酸、环己二胺四乙酸、羟乙基亚氨基乙酸、1-羟基亚乙基-1，1-二膦酸，次氨基-N，N，N-三亚甲基膦酸、乙二胺-N，N，N'-四亚甲基膦酸和乙二胺-二（邻羟苯基乙酸）及其盐。

对于反转片冲洗法，一般是在黑白显影后进行彩色显影。关于黑白显影溶液，已知的黑白显影剂，例如苯二酚（例如对苯二酚）、3-吡唑烷酮（例如 1-苯基-3-吡唑烷酮）和氨基苯酚（例如 N-甲基-对-氨基苯酚），可以单独使用或与其他显影剂组合起来使用。

一般彩色显影溶液的 pH 为 9 至 12。尽管显影溶液的补充量要随着处理的彩色照相材料而变化，一般每平方米这种照相材料补充量为 3 升或少于三升，如果补充溶液的溴化物离子浓度被降低，补充量可以降为 500ml 或少于 500ml。如果需要降低补充量，最好是减小与空气接触的显影罐的面积，以防止该溶液蒸发或被空气氧化。可以通过抑制显影溶液中溴化物离子的聚集使补充量降低。

在彩色显影后照相乳剂层一般还要经过漂白处理。

漂白法和定影过程可一起进行（漂白一定影过程），或漂白与定影分开进行。进而，为了加快该过程，漂白一定影可以在漂白过程之后进行。按照该目的，该过程可以利用一个具有顺序排列的二个罐的一个漂白一定影槽来进行，或者定影过程在漂白一定影过程之前进行，或漂白过程可以在漂白一定影过程之后进行。关于漂白剂，例如可以使用多价金属例如铁（III）、钴（III）、铬（VI）和铜（II）的化合物、过酸类、醌类和硝基化合物。关于典型的漂白剂，可以使用氰铁酸盐、重铬酸盐、二价铁或三价钴的有机配合盐，象氨基多羧酸的

配合盐，例如乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺四乙酸、环己二胺四乙酸、甲基亚胺基二乙酸、1, 3-丙二胺四乙酸和乙二醇醚二胺四乙酸、柠檬酸、酒石酸和马来酸的配合盐；过二硫酸盐、溴酸盐、高锰酸盐和硝基苯。根据快速处理和防止环境污染的观点来看，这些化合物中，更可取的是包括乙二胺四乙酸铁（Ⅲ）在内的氨基多羧酸铁（Ⅲ）配合盐和过二硫酸盐。此外，在漂白溶液中，也包括在漂白一定影溶液中，氨基多羧酸铁（Ⅲ）配合盐特别有用。使用这些氨基多羧酸铁（Ⅲ）配合盐的漂白溶液或漂白一定影溶液的 pH 值一般为 5.5 至 8，但是如果需要加快该过程，该过程可以在较低 pH 值下进行。

在漂白溶液、漂白一定影溶液以及在它们之前所述的槽中，如有必要的话，可以使用一种加速漂白溶液。有用的加速漂白剂的例子是一些带有巯基或二硫键的化合物（在美国专利 No.3893858、西德专利 No.1290812、JP-A No.95630 / 1978，和 Research Disclosure No. 17129 (June 1978) 中所述，噻唑烷衍生物在 JP-A No.140129 / 1975；硫脲衍生物（在美国专利 No.3706561 中所述）；碘化物盐（在 JP-A No.16235 / 1988 中所述）；聚氧乙烯化合物（在西德专利 No. / 2748430 中所述）；聚胺化合物（在 JP-B No.8836 / 1960 中所述）和碘化物离子。在这些化合物当中，带有巯基或二硫基的化合物从较高的加速作用来看更为可取，具体讲，在美国专利 No.3893858、西德专利 No. 1290812 和 JP-A No.95630 / 1978 中所述的化合物更为可取。在美国专利 No.4552834 中所述的化合物更为可取。可以将这些漂白加速剂加入所述照相材料中。当用于照相的彩色照相材料打算加以漂白一定影时，这些漂白加速剂特别有效。

关于定影剂，可以举出硫代硫酸盐、硫氰酸盐、硫醚型化合物、硫脲和大量的碘化物盐，尽管通常使用硫代硫酸盐，而应用最广泛的还是硫代硫酸铵。关于用于漂白定影溶液的防腐剂，最好是使用亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和羰基亚硫酸氢盐的加合物。

对于本发明的卤化银彩色照相材料来说，一般在脱银过程，例如定影或漂白一定影之后，要经过漂洗阶段和 / 或稳定阶段。洗涤水的量可以在一个宽范围内确定。该范围取决于特性（例如，由于所使用的材料，例如偶合剂）、照相材料的应用、洗涤温度、洗涤缸的数目（步骤数目）、补充系统的类型，例如包括逆流系统和正向流动系统以及其他各种条件。在这些条件中，在多级逆流系统中洗涤缸的数量和洗涤水的量之间的关系可以根据在 *Journal of the society of Motion Picture and Television Engineers*, Vol. 64, PP. 248 至 253 (May 1955) 中所述的方法求出来。

根据上述文献中所述的多级逆流系统，尽管可以明显地减少洗涤水的量，但是细菌随着洗涤水在缸中滞留时间的增加传播开来，导致所产生的悬浮物粘附在照相材料上而产生问题。在处理本发明这种彩色照相材料时，作为解决这个问题的一种措施，可以使用在 JP-A No. 288838 / 1987 中所述的减少钙和镁的方法，这是相当有效的。此外，还可以使用在 JP-A No. 8542 / 1982 中所述的氯型杀菌剂，例如氯酸钠、异氰尿酸盐、Cyabendazoles 异噻唑酮化合物，苯并三唑和 Hiroshi Horiguchi 在 *Bokin Bobaizai no Kaqaku* (1986) 由 Sankyo-Shuppan 出版，*Biseibutsu no Mekkin, Sakkin, Bobaigijitsu* (1982)，由 *Eiseigijutsu-Kai* 编辑，由 *Kogyogijutsu-Kai* 出版，以及在 *Bokin Bobaizai Jiten* (1986) 由 *Nihon Bokin Bobai Gakkai* 编辑的文献中所述的其他的杀菌剂可以应用。

在处理本发明照相材料的时候所用的洗涤水的 pH 为 4 至 9，最好是 5 至 8。准备设定的洗涤水的温度和洗涤时间，例如可随着照相材料的特性和应用而变化，它们一般在 15 至 45℃ 和 20 秒至 10 分钟这样的范围内选择，最好是在 25 至 40℃ 和 30 秒至 5 分钟范围内选择。此外，本发明的照相材料可以直接用稳定溶液代替上述洗涤处理。在这样一种稳定过程中，可以使用已知的过程中的任意一种，例

如多级逆流稳定过程或它的低补充量过程（在 JP-ANoS.8543 / 1982, 14834 / 1983 和 270345 / 1985 中叙述了这些内容），以及离子交换过程可以应用。

在某些情况下，在上述洗涤过程之后还进一步有一个稳定过程，而可作为一个例子提到的是一个稳定缸，它用作用于照相的彩色照相材料的一个最后缸，它含有福尔马林和表面活性剂。在这个稳定缸中可加入各种螯合剂和杀菌剂。

任何的由于补充洗涤溶液和 / 或稳定溶液而造成的溢流溶液均可以在另一阶段，例如脱银阶段，重复使用。

本发明的卤化银彩色照相材料中可含有用于简化和加速该过程目的的彩色显影剂。如果它们含有这样一种彩色显影剂的话，最好是使用一种该彩色显影剂的母体。例如可以使用：在美国专利 No.3342597 中所述的靛苯胺（indoaniline）型化合物、在美国专利 No. 3342599 和 Research DisclosureNoS.14850 和 15159 中所述的席夫碱型化合物，在 Research DisclosureNo.13924 中所述的 3-羟基丁醛型化合物，在美国专利 No. 3719492 中所述的金属盐配合物和在日本专利 JP-ANo.135628 / 1978 中所述的氨基甲酸乙酯型化合物。

为了加速该彩色显影过程，本发明的卤化银照相材料如果必要的话可以含有各种 1-苯基-3-吡唑烷酮类。在日本专利 JP-ANo.64339 / 1981, 144547 / 1982 和 115438 / 1983 中叙述了一些典型的化合物。

用于本发明的各种处理溶液在 10 至 50℃ 下使用。尽管一般 33 至 38℃ 的温度是标准的，也可以使用较高的温度加速该过程以减少处理时间，也可以使用较低的温度以改善图象质量或稳定处理溶液。此外，为节省该照相材料的银，可以利用在西德专利 No.2226770 和美国专利 No. 3674499 中所述的过氧化氢

加厚或钴加厚来进行处理。

以下，根据一些例子更详细地对本发明加以说明，但本发明并不限于这些例子。

例 1

称取 8.25 克 YC-1（一种用于对照的偶合剂），将 3.3 克磷酸三辛酯（作为一种高沸点有机溶剂）加入其中，再加入 25ml 乙酸乙酯以便将它们溶解。将该溶液加入到 280 克 10% 明胶水溶液中，加入 1.0 克十二烷基苯磺酸钠以使其乳化和分散。在这种乳化分散体系中加入 136 克氯溴化银乳剂（每千克乳剂 65.4 克银；溴化银：70mol%），然后加入 230 克 10% 明胶水溶液和 320ml 水。最后将 0.8 克 1-氧-3, 5-二氯-S-三嗪酸钠盐作为一种坚膜剂加入其中，并将它涂布到一种原始的三乙酸基纤维素片基上，以便使银的涂敷量为 $865 \text{ 克} / \text{米}^2$ ，于是制备了样品 101。在这样情况下，在所涂布的层的上部按 $1.55 \text{ 克} / \text{米}^2$ 的量涂一层明胶层作为保护层。

YC-2 到 YC-6（用于对照的偶合剂）和本发明的偶合剂按与以上相同的方式加以涂布，以便使这些偶合剂的涂布量可以是等摩尔的，于是制备出样品 102 至 114。

为了评价这样制备的样品，使用曝光表对这些样品进行曝光量的分等级曝光（曝光表为 FWH 型，由 Fuji Photo Film Ltd., Co. 制造；光源颜色温度 3200°K ）。要这样进行曝光，使曝光时间为 0.1 秒，曝光量为 250CMS。

进行过这样曝光的样品利用下述冲洗步骤进行冲洗，冲洗药液具有下述冲洗药液成份，使用一台自动冲洗机。

冲洗步骤	温度	时间
彩色显影	37℃	3 分 30 秒
漂白一定影	33℃	1 分 30 秒
水洗	24—34℃	3 分
干燥	70—80℃	1 分

每一种冲洗溶液的成分如下:

彩色显影剂

水 800ml

二亚乙基三胺五乙酸 1.0 克

次氮基三乙酸 2.0 克

苯甲醇 15ml

二甘醇 10ml

亚硫酸钠 2.0 克

溴化钾 1.0 克

碳酸钾 30 克

N-乙基-N-(β -甲亚磺酰

氨基乙基)-3-甲基-4-

氨基苯胺硫酸盐 4.5 克

硫酸胍 3.0 克

荧光增白剂(WHITEX-4,

Sumitomo Chemical

Ind.制造) 1.0 克

加水至 1000ml

PH 10.25

漂白-定影药液

水 400ml

硫代硫酸铵(70%) 150ml

亚硫酸钠 18 克

乙二胺四乙酸铁(III)铵二水合物 55 克

乙二胺四乙酸二钠 5 克

加水至 1000ml

PH 6.70

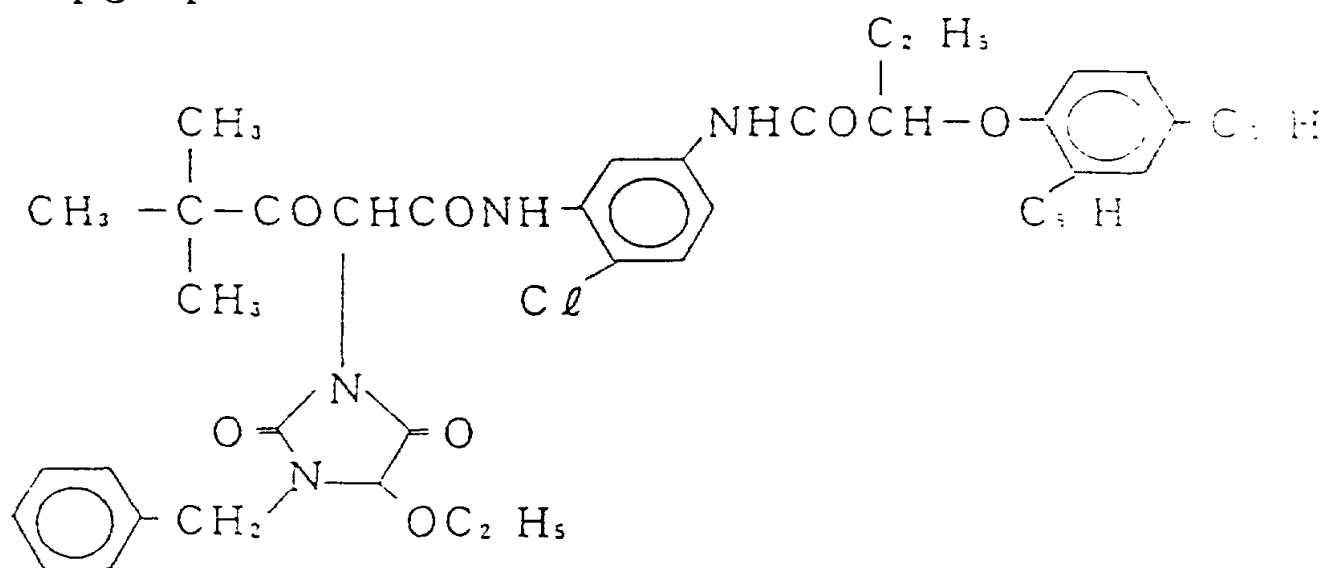
由所得样品中的每一个的蓝色区中的感光测定曲线读出最大

颜色密度 $D_{\max}$ 和在该 $D_{\max}$ 的 $1/2$ 密度处的切线的梯度 γ 。

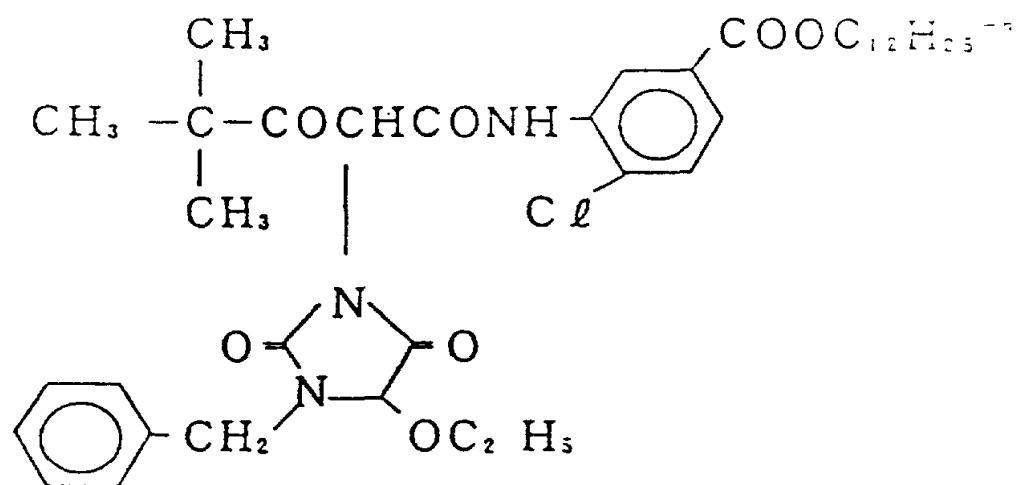
结果列在表 1 中。

在例 1 至例 7 中供对照用的耦合剂的结构表示在下面。

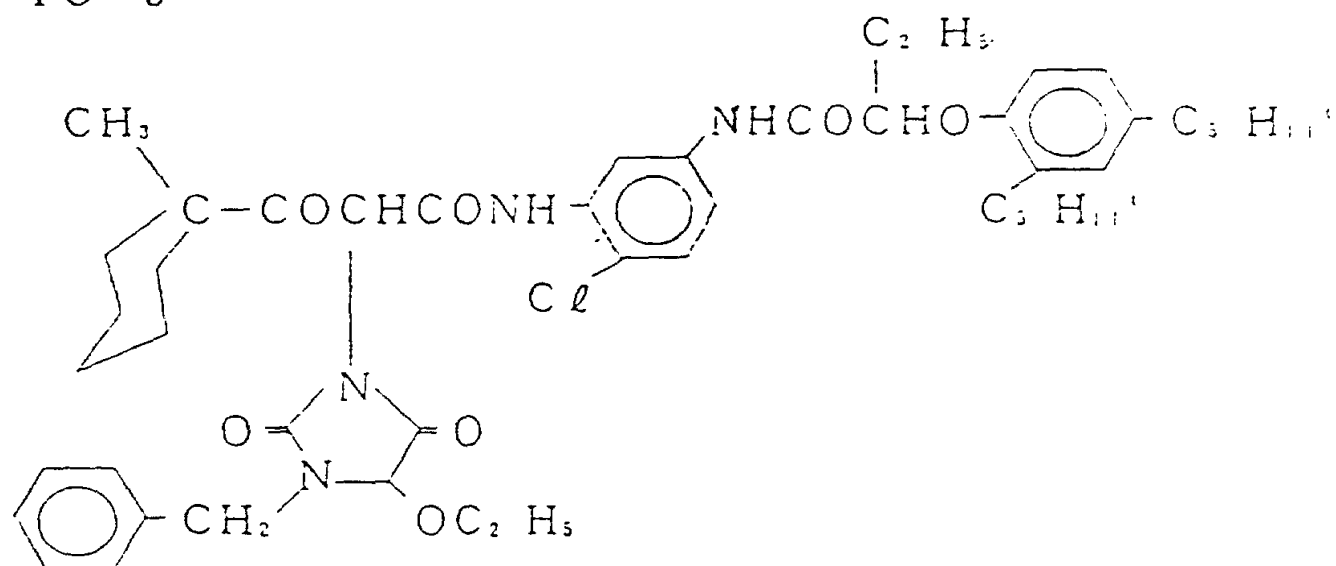
YC-1



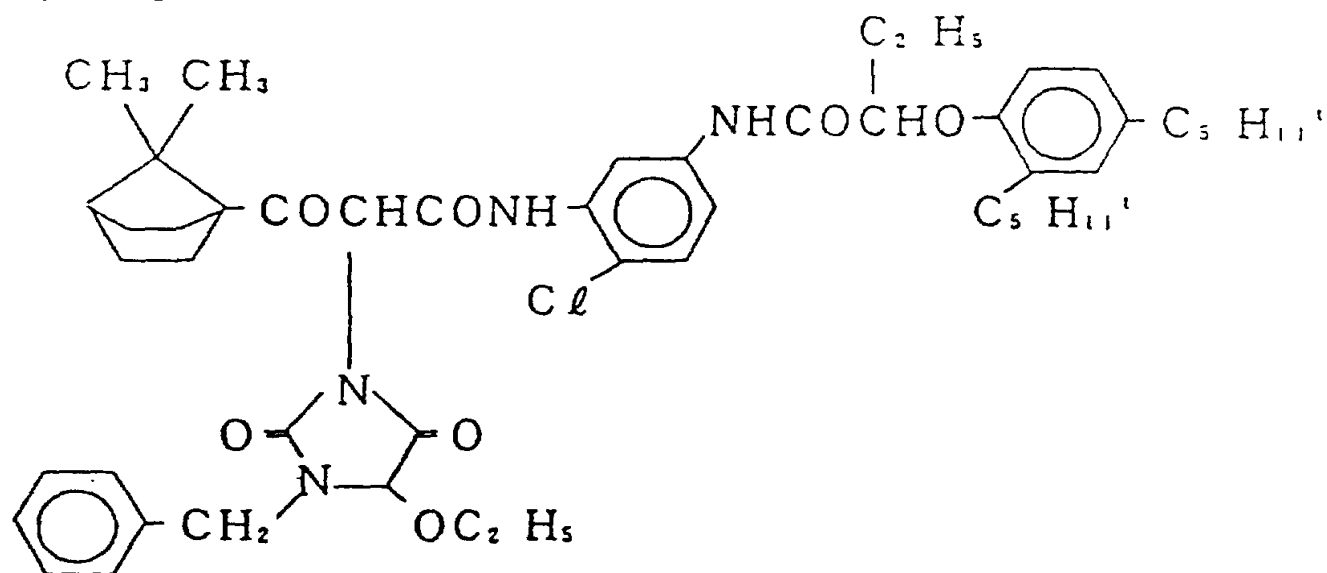
YC-2



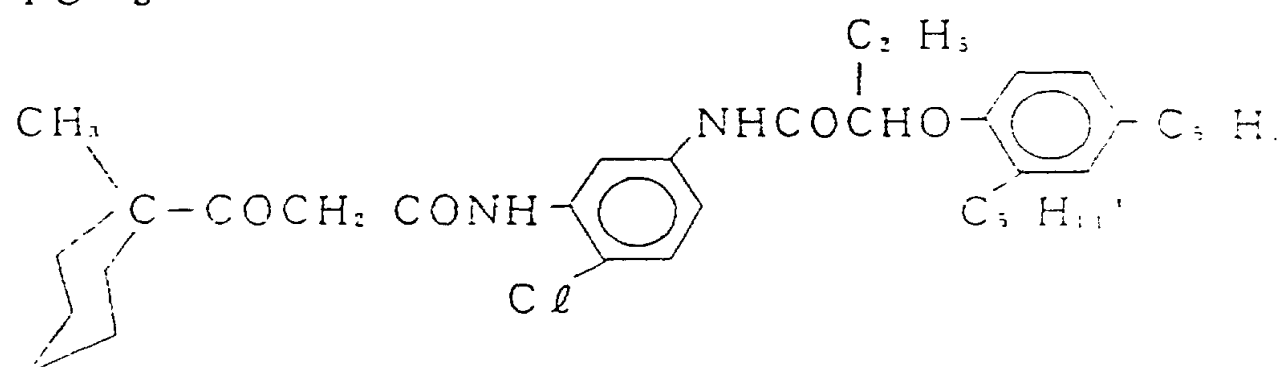
YC-3



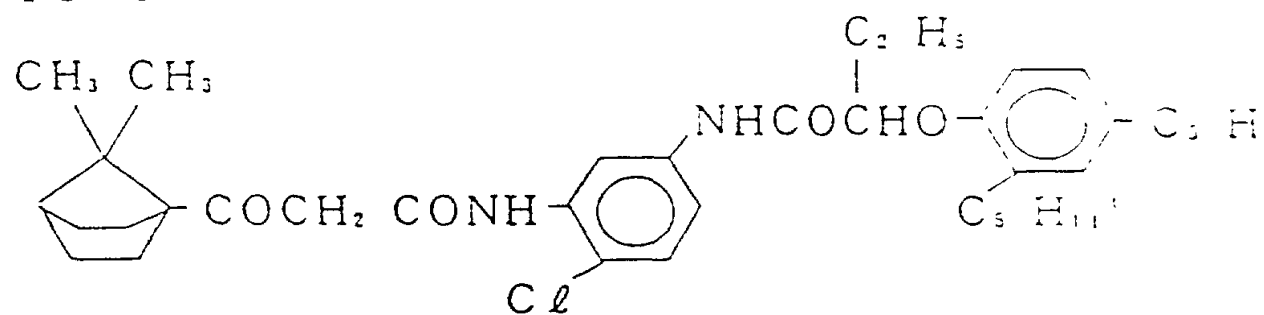
YC-4



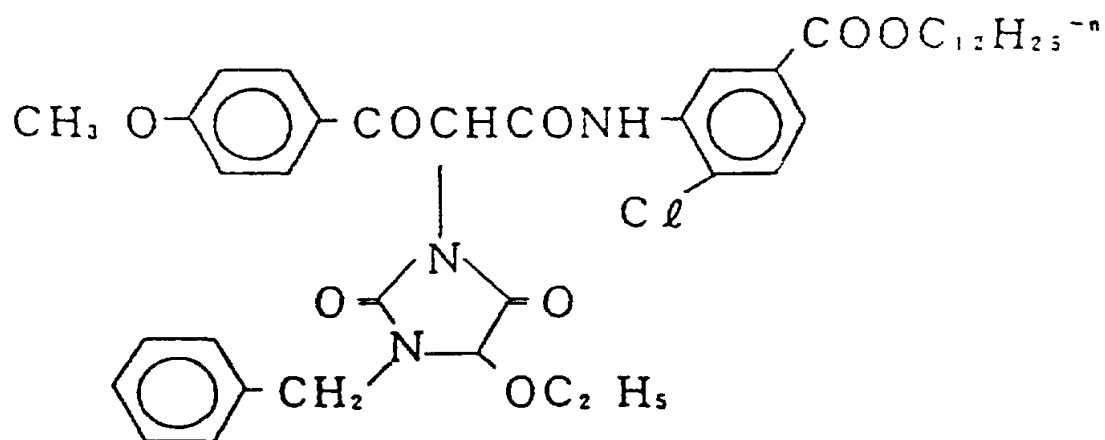
YC-5



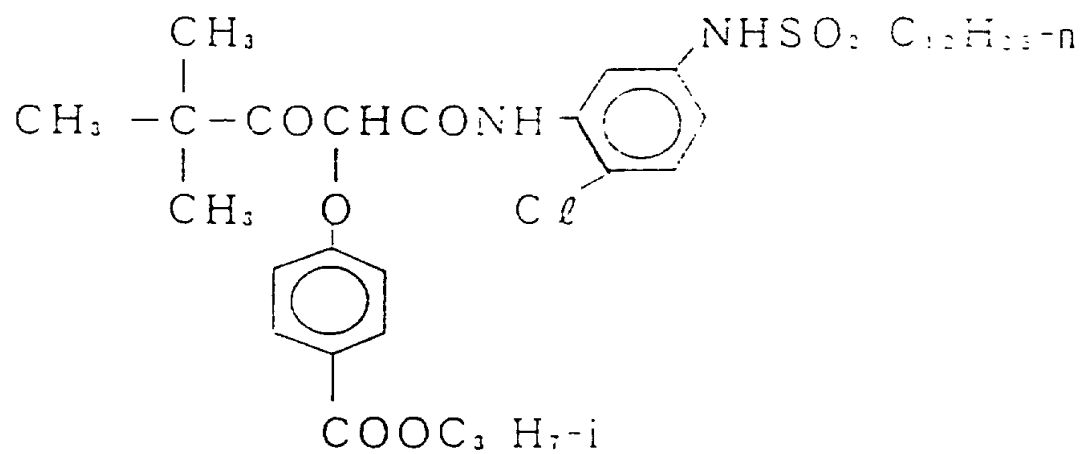
YC-6



YC-7



YC-8



YC-9

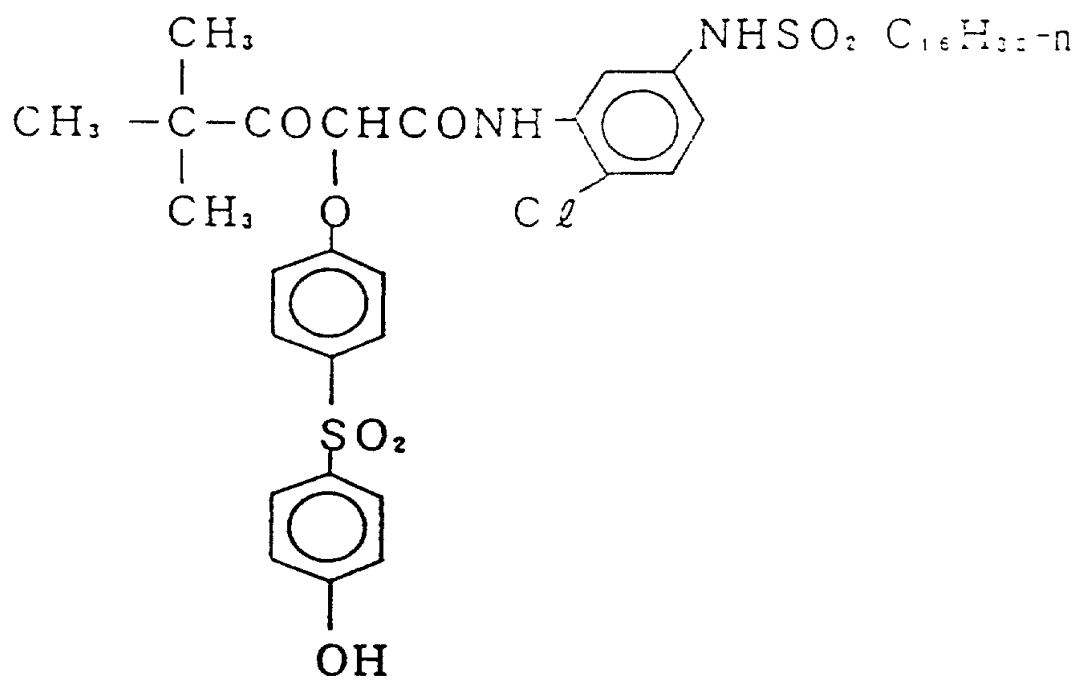


表 1

样品	偶合剂	Dmax	Y	附注
101	YC-1	1.58	1.04	对照样品
102	YC-2	1.63	1.41	对照样品
103	YC-3	1.60	1.21	对照样品
104	YC-4	1.43	0.92	对照样品
105	YC-5	0.85	0.29	对照样品
106	YC-6	0.67	0.18	对照样品
107	Y-1	2.04	2.01	本发明
108	Y-9	2.10	2.10	本发明
109	Y-47	2.08	2.14	本发明
110	Y-8	2.06	1.97	本发明
111	Y-42	1.93	1.88	本发明
112	Y-43	1.84	1.82	本发明
113	Y-44	1.97	1.97	本发明
114	Y-45	1.88	1.93	本发明

如同由表 1 中结果所清楚显示的那样，本发明的偶合剂的 Dmax 与对照样品的 Dmax 相比较明显要大。同样，本发明的偶合剂的 γ 值也大，表明它们是高活性的偶合剂。

尤其是可以说具有本发明最可取的偶合剂结构的偶合剂 Y-1、Y-9、Y-47 和 Y-8 是具有良好的特性的偶合剂。

使用已显示最大密度颜色的以上例中样品中的一些测量该膜的透射吸收光谱。结果表示在表 2 中。

表 2

样品	偶合剂	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta\lambda_{0.5}$	$\Delta\lambda_{0.1}$	附注
101	YC-1	444	40.3	74.3	对照样品
102	YC-2	444	39.3	72.5	对照样品
103	YC-3	445	40.9	75.1	对照样品
104	YC-4	446	42.1	76.3	对照样品
107	Y-1	440	37.7	73.2	本发明
					(同 YC-1 比较)
108	Y-9	440	36.7	71.0	本发明
					(同 YC-2 比较)
109	Y-47	441	37.7	73.6	本发明

在表 2 中, $\lambda_{\max}$ 表示给出最大吸收值的波长。 $\Delta\lambda_{0.5}$ 和 $\Delta\lambda_{0.1}$ 分别表示在其中给出最大密度 1/2 和 1/10 的密度的较长波长一侧的波长与给出最大密度的波长之间的差。这些值越小, 在较长波长一侧的吸收值越陡, 表示按照彩色再现观点这是最可取的吸收波形式。

本发明的偶合剂显示出与相应的对照偶合剂相比较在较短波长侧的吸收峰 (只有酰基部分被取代)。 $\Delta\lambda_{0.5}$ 和 $\Delta\lambda_{0.1}$ 表示同相应的对照偶合剂比较值较少。可以说根据彩色再现的观点这些特性是比较可取的, 因为品红到黄色部分的不希望有的吸收被减少了。

根据以上所述可以说本发明的偶合剂是活性高、吸收大并且色调极好的开创新纪元的偶合剂。

例 2

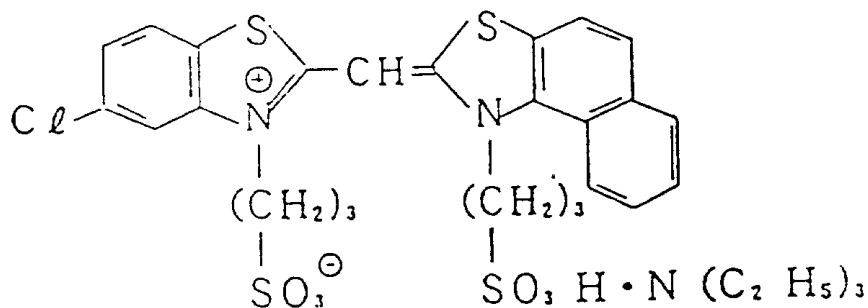
借助于在聚乙烯叠片的纸基片的两侧上由以下层状成分构成的多层涂层的方式制备一种多层照相材料。按如下所述制备涂敷溶液。第一层涂敷溶液的制备:

向 12.1 克黄色偶合剂 (YC-1)、4.4 克图象染料稳定剂

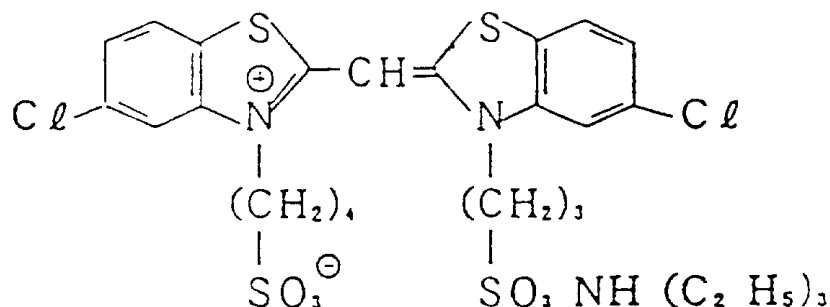
(Cpd-1) 和 0.7 克图象染料稳定剂 (Cpd-7) 的混合物中加入 27.2ml 乙酸乙酯和 4.8 克溶剂 (solv-3) 并使它们溶解。在含有 8ml 十二烷基苯磺酸钠的 185ml 10% 的明胶水溶液中使得到的溶液分散和乳化。单独制备其他的乳剂，办法是将二种以下给出的对感兰的增感染料加到一种氯溴化银乳剂混合物（立方晶粒，这些晶粒的混合物的银摩尔比为 3:7，这些晶粒的平均晶粒尺寸分别为 $0.85\mu\text{m}$ 和 $0.70\mu\text{m}$ ，晶粒尺寸分布的偏差系数分别为 0.08 和 0.10，在每一种晶粒中有 0.2mol% 的溴化银位于晶粒表面上）中，加入量是每 mol 银对于大尺寸乳剂相应为 $2.0 \times 10^{-4}\text{mol}$ ，而对于小尺寸的乳剂 $2.5 \times 10^{-4}\text{mol}$ ，然后对该乳剂进行硫增感处理。将这样制备的乳化剂和以上所得的被乳化的分散体系加以混合并使它们溶解以提供以下所示的组合物，于是制备出第一层涂敷溶液。

第二至第七层的涂敷溶液也按照与第一层涂敷溶液相同的方法制备。作为各层的明胶坚膜剂，使用的是 1-羟基-3, 5-二氯-S-三嗪钠盐。

关于各层的光谱增感染料用的是以下化合物：感兰乳剂层：

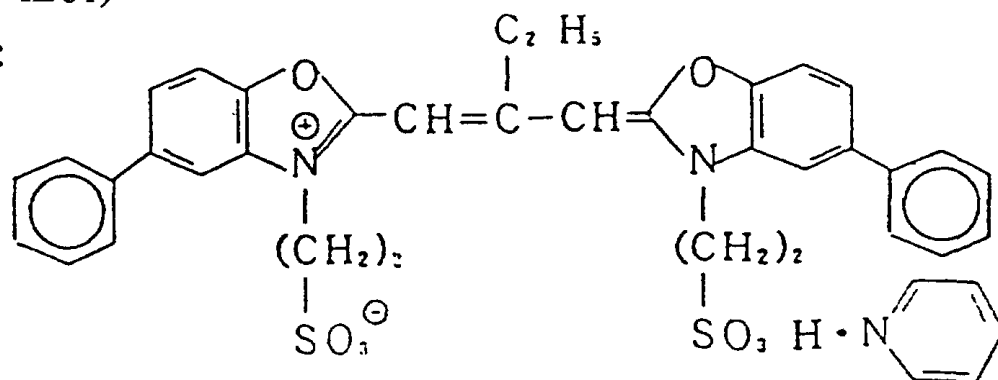


和



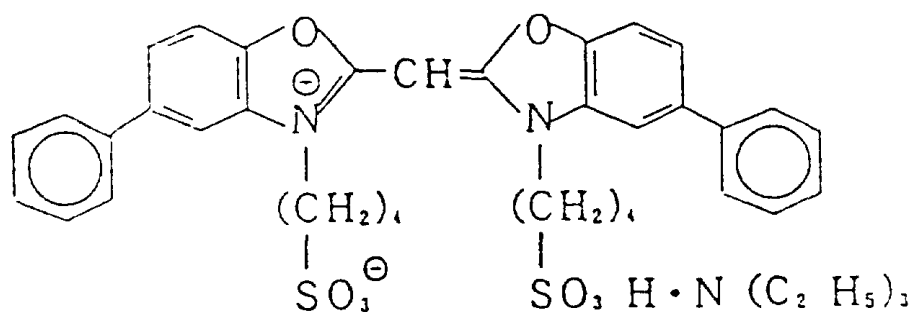
(对于大尺寸乳剂每摩尔卤化银 $2.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ 和对于小尺寸乳剂为 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol}$)

感绿乳剂层:



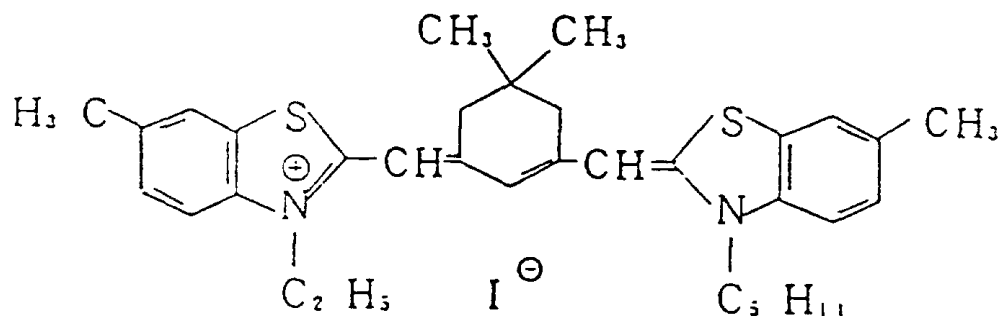
(对大尺寸乳剂为 $4.0 \times 10^{-4} \text{mol}$, 对小尺寸乳剂为 $5.6 \times 10^{-4} \text{mol}$, 每 mol 卤化银)

和



(对于大尺寸乳剂 $7.0 \times 10^{-5} \text{mol}$, 对于小尺寸乳剂 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol}$, 每 mol 卤化银)

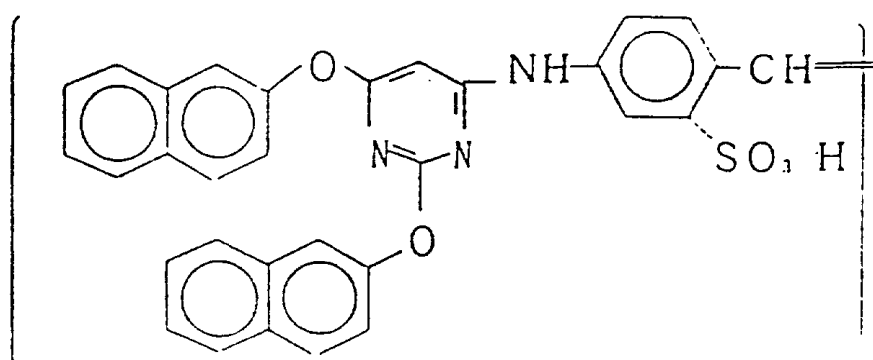
感红乳剂层:



(对于大尺寸乳剂为 $0.9 \times 10^{-4} \text{mol}$, 对于小尺寸乳剂为 $1.1 \times 10^{-4} \text{mol}$, 每 mol 卤化银)

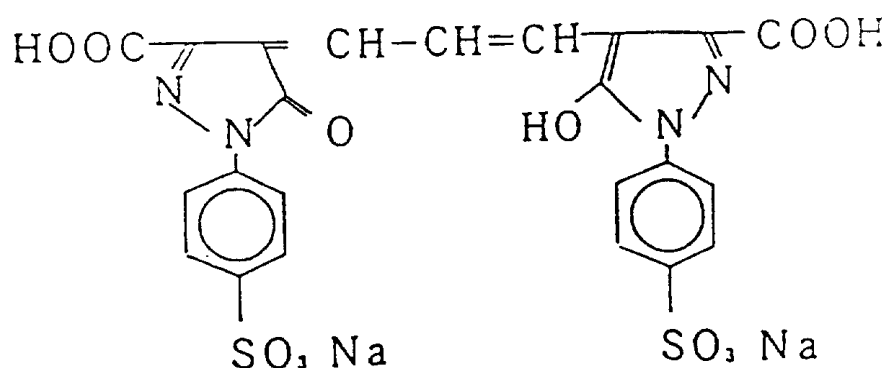
向感红乳剂层中按 mol 卤化银 $2.6 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的量加入以下

化合物:

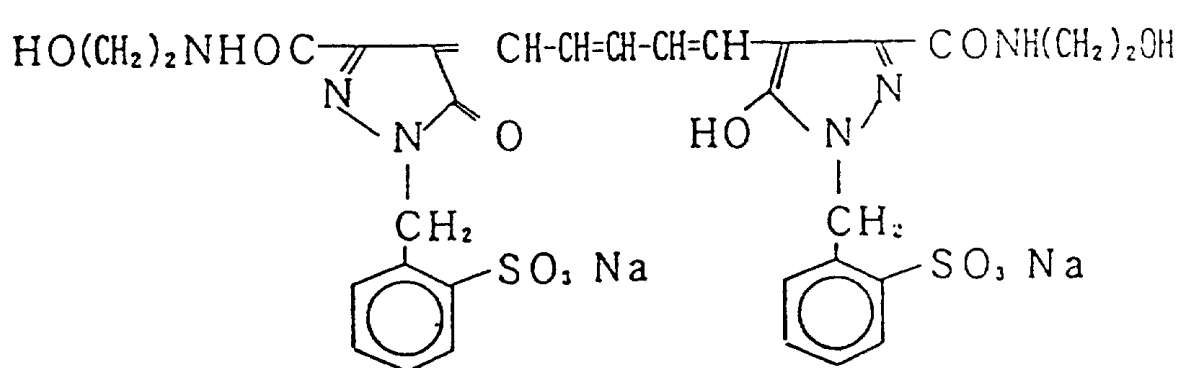


此外, 将 1-(5-甲脒基苯基)-5-巯基-四唑加入所述感蓝乳剂层、感绿乳剂层和感红乳剂层, 用量是按每摩尔卤化银分别为 $8.5 \times 10^{-5} \text{mol}$ 、 $7.7 \times 10^{-4} \text{mol}$ 和 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol}$ 。

将以下所示涂料加入用于防止辐照的乳剂层中:



和



(这些层的组成)

以下给出每一层的组成。这些图表示涂敷用量 (g/m^2)。按银计给出每一卤化银乳剂的涂敷用量。

支承片基

在两侧一层聚乙烯叠片的纸（作为白色颜料的 TiO_2 ，和作为蓝色染料的群青被包含在聚乙烯叠片膜的第一层）

第一层(感蓝层)

上述氯溴化银乳剂	0.30
明胶	1.86
黄色偶合剂(YC-1)	0.52
图象-染料稳定剂(Cpd-1)	0.19
溶剂(Solv-3)	0.35
图象-染料稳定剂(Cpd-7)	0.60

第二层(混色防止层)

明胶	0.99
混色抑制剂(Cpd-5)	0.08
溶剂(Solv-1)	0.16
溶剂(Solv-4)	0.08

第三层(感绿乳剂层)

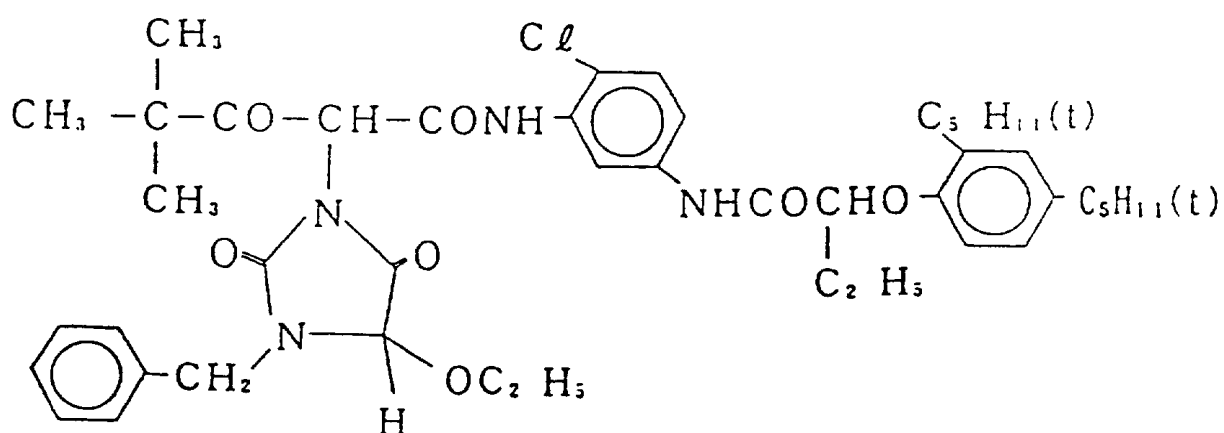
氯溴化银乳剂（立方晶粒，1：3（银摩尔比）分别具有 $0.55\mu\text{m}$ 和 $0.39\mu\text{m}$ 的平均晶粒尺寸以及 0.10 和 0.08 晶粒尺寸分布偏差系数的粒子的混合物，在其中，每一种有 0.8mol% 的溴化银位于晶粒表面上）

明胶	1.24
品红偶合剂(EXM)	0.20
图象-染料稳定剂(Cpd-2)	0.03
图象-染料稳定剂(Cpd-3)	0.15
图象-染料稳定剂(Cpd-4)	0.02
图象-染料稳定剂(Cpd-9)	0.02
溶剂(Solv-2)	0.40

第四层(紫外线吸收层):

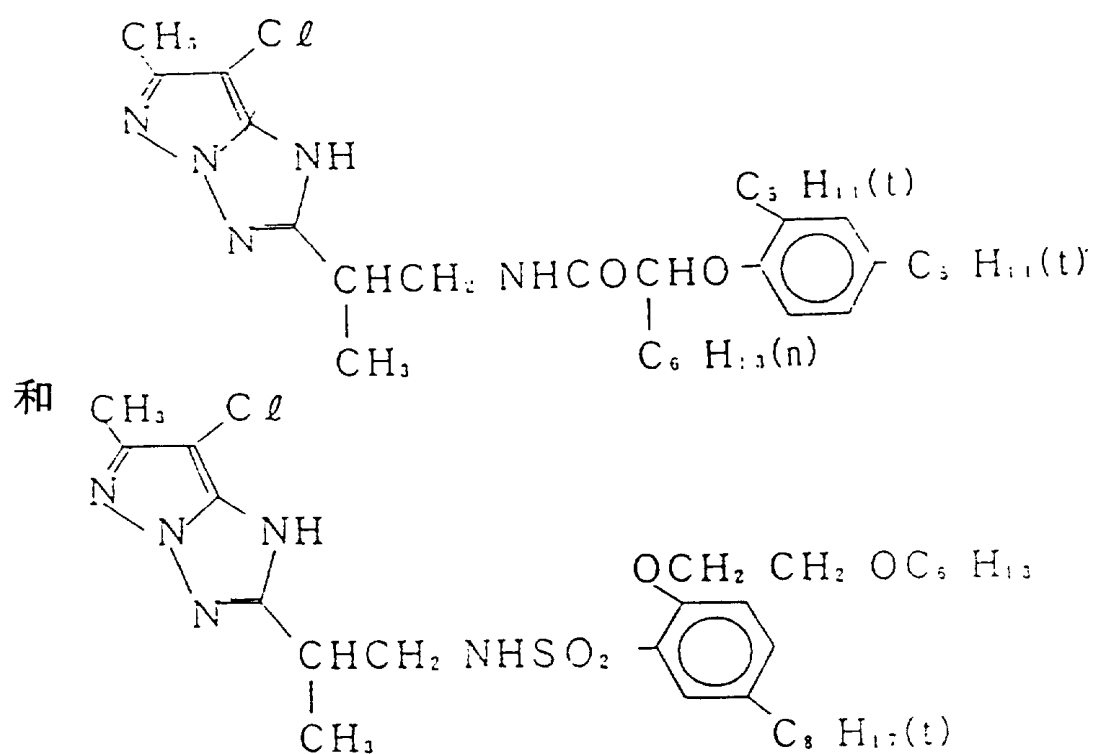
明胶	1.58
----	------

紫外吸收剂(UV-1)	0.47
混色抑制剂(Cpd-5)	0.05
溶剂(Solv-5)	0.24
第五层(感红乳剂层)	
氯溴化银乳剂 (立方晶粒, 平均粒径为 $0.58\mu\text{m}$ 和 $0.45\mu\text{m}$ 的晶粒混合物的银摩尔比为 1 : 4, 晶粒尺寸分布的偏差系数分别为 0.09 和 0.11, 在每种晶粒中有 0.6mol% 的 AgBr 位于晶粒表面上)	0.23
明胶	1.34
青色偶合剂(EXC)	0.32
图象-染料稳定剂(Cpd-6)	0.17
图象-染料稳定剂(Cpd-7)	0.40
图象-染料稳定剂(Cpd-8)	0.04
溶剂(Solv-6)	0.15
第六层(紫外线吸收层):	
明胶	0.53
紫外吸收剂(UV-1)	0.16
混色抑制剂(Cpd-5)	0.02
溶剂(Solv-5)	0.08
第七层(保护层)	
明胶	1.33
丙烯酰基改性聚乙烯醇共聚物 (改性度:17%)	0.17
液体石蜡	0.03
所使用的化合物如下:	
(EXY)黄色偶合剂	



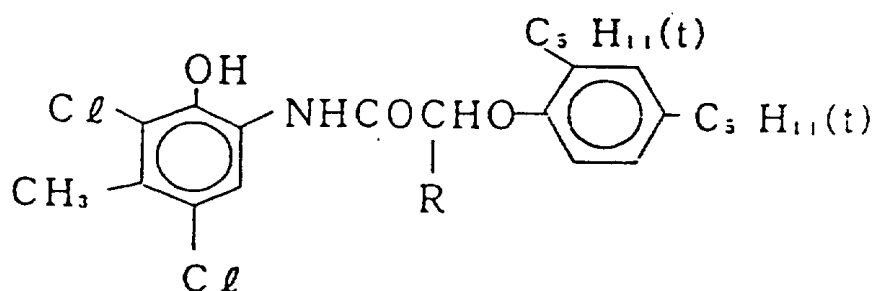
(EXM)品红偶合剂

以下两种化合物的混合物(摩尔比 1 : 1)

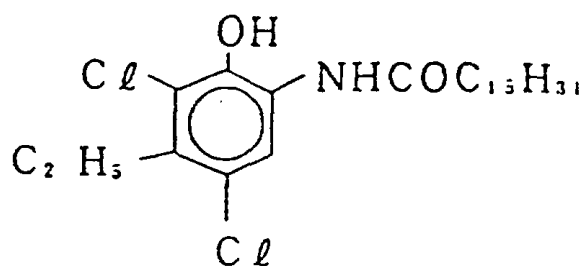


(EXC)青色偶合剂

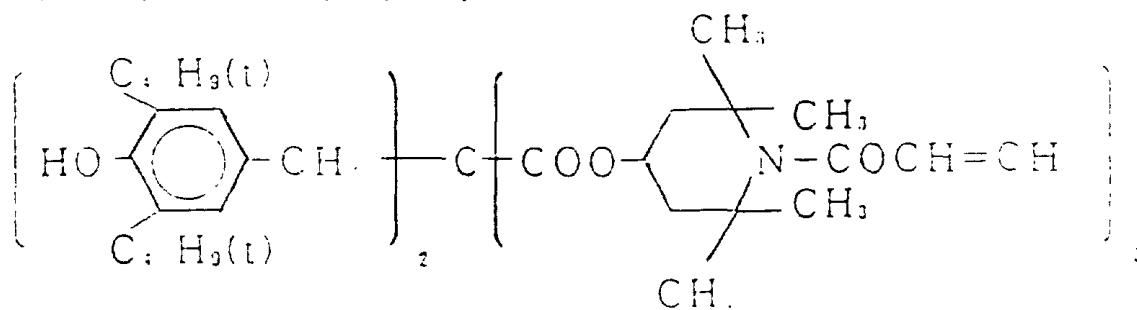
R = C₂H₅ 和 R = C₄H₉ 以及无 R 的化合物的重量比为 2 : 4 : 4 的混合物



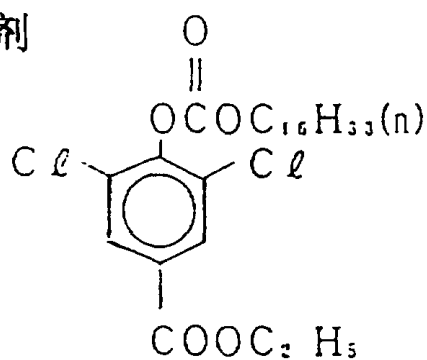
和



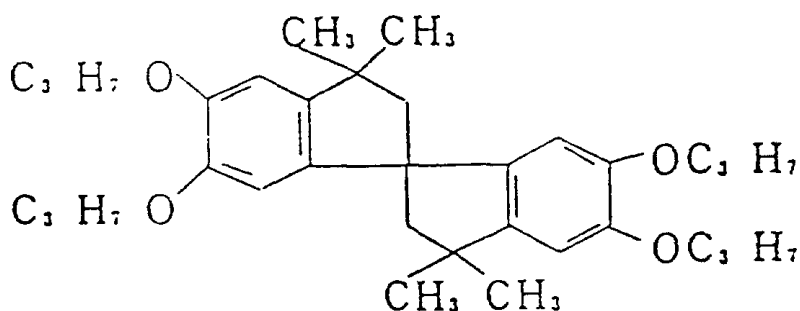
(Cpd-1) 图象染料稳定剂



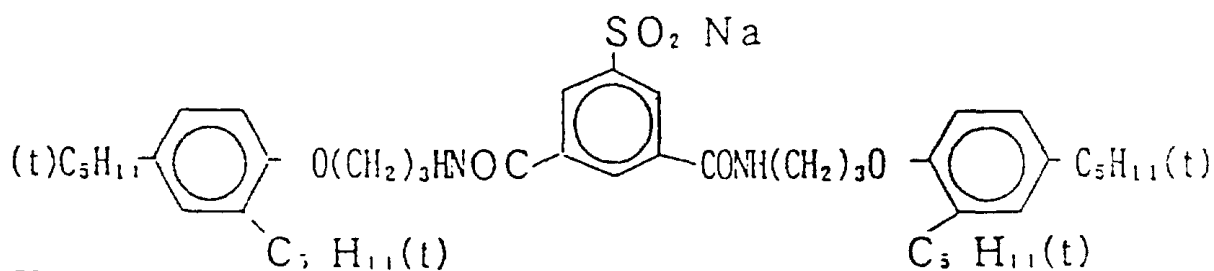
(Cpd-2) 图象染料稳定剂



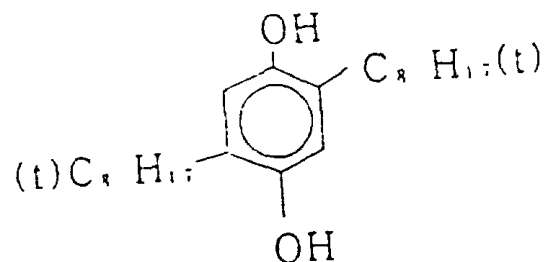
(Cpd-3) 图象染料稳定剂



(Cpd-4) 图象染料稳定剂

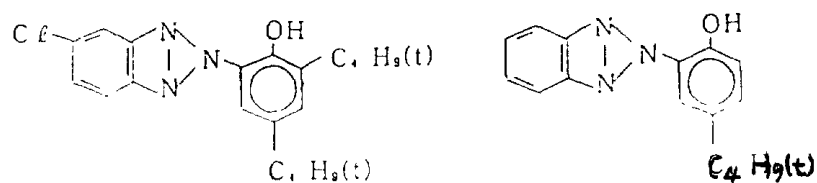


(Cpd-5)混色抑制剂

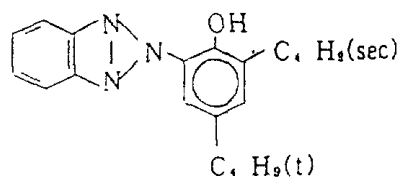


(Cpd-6)图象染料稳定剂

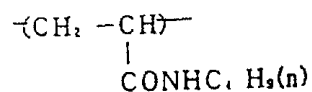
以下化合物 2 : 4 : 4(重量比)的混合物



和

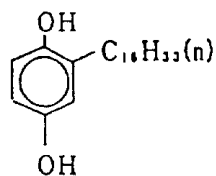


(Cpd-7)图象染料稳定剂

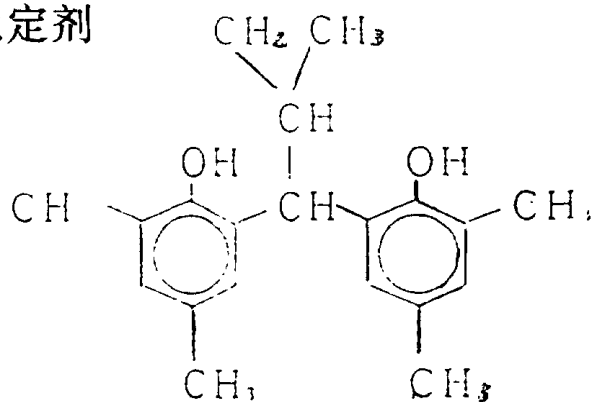


平均分子量:60000

(Cpd-8)图象染料稳定剂

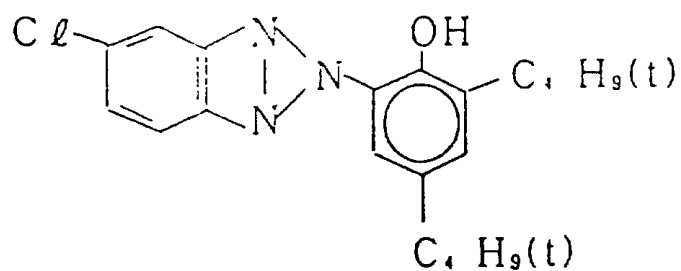
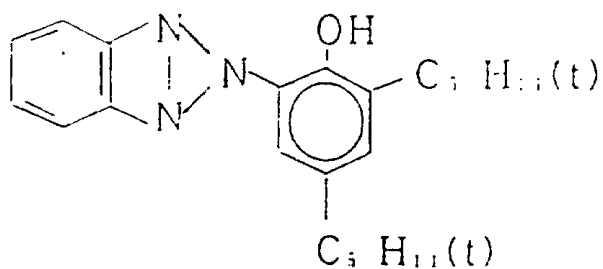


(Cpd-9) 图象染料稳定剂

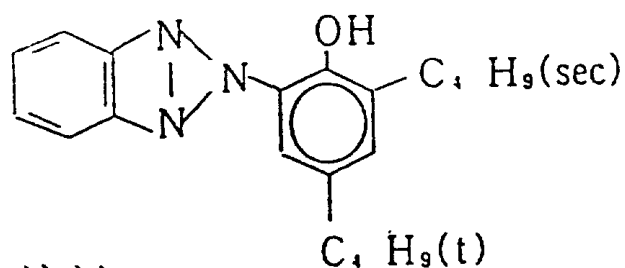


(UV-1) 紫外吸收剂

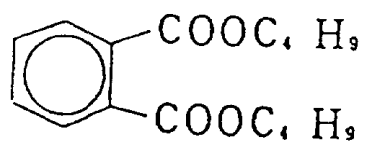
以下化合物 4 : 2 : 4 (重量比) 的混合物



和

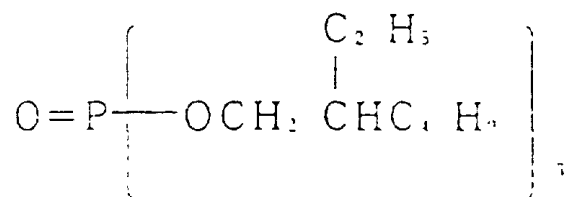


(Solv-1) 溶剂

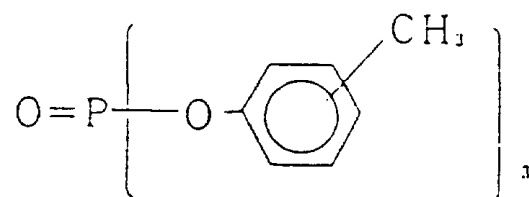


(Solv-2)溶剂

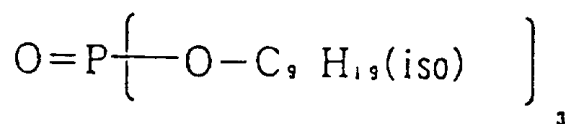
以下两种化合物的混合(按体积 2 : 1)



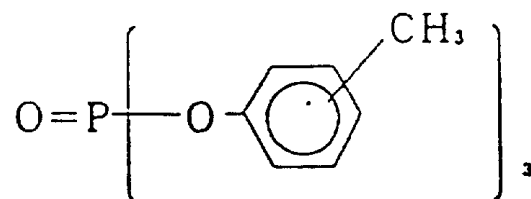
和



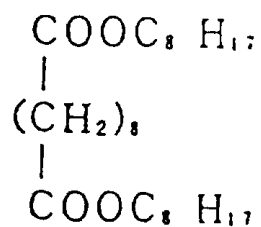
(Solv-3)溶剂



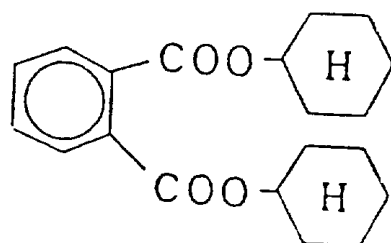
(Solv-4)溶剂



(Solv-5)溶剂



(Solv-6)溶剂



这样所得到的样品指定为样品 1。样品 202 至 212 按照与样品 1 相同的方法制备，只是将黄色偶合剂分别变为对照偶合剂 YC-2 至 YC-4 和本发明的偶合剂。

这些样品的处理方法将在下面说明

对每一个样品通过三色隔离过滤器进行梯度曝光，用一个感光仪（FWH 型，由 Fuji Photo Film Co., Ltd. 制造，光源的颜色温度为 3200K）感光测定。这时，曝光按这样一种方式进行，按这种方式使得曝光为 250CMS，曝光时间为 0.1 秒。

在曝光后，对每一样品进行冲洗处理，这个冲洗如以下所示的连续冲洗（连续试验），使用一相纸冲洗机，直到补充了两倍于缸的体积的彩色显影剂为止。

冲洗过程	温度(℃)	时间(秒)	补充剂(ml)*	缸体积(1)
彩色显影	35	45	161	17
漂白-定影	30-35	45	215	17
漂洗(1)	30-35	20	/	10
漂洗(2)	30-35	20	/	10
漂洗(3)	30-35	20	/	10
干燥	70-80	60		

注：* 每平方米照相材料补充量。

（漂洗过程在 3 缸逆流流动系统中进行，由漂洗（3）的缸向漂洗（1）的缸）

每一种冲洗液的成分如下:

彩色显影剂	缸溶液	补充剂
水	800ml	800ml
乙二胺—N,N,N,N—四亚		
甲基膦酸	1.5g	2.0g
三羟乙基胺	8.0g	12.0g
氯化钠	1.4g	/
碳酸钾	25g	25g
N—乙基—N—(β —甲基亚磺		
酰氨基—乙基)—3—甲基		
—4—氨基苯胺磺酸盐	5.0g	7.0g
N,N—二(羧甲基)胍	5.5g	7.0g
荧光增白剂(WHITEX-4,		
Sumitomo Chemical		
Ind. Co.制造)	1.0g	3.5g
加水至	1000ml	1000ml
pH(25℃)	10.05	10.45
漂白一定影溶液		
(缸溶液和补充剂两者)		
水		400ml
硫代硫酸铵(70%)		100ml
亚硫酸钠		17g
二水乙二胺四乙酸铁(Ⅲ)铵		55g
乙二胺四乙酸二钠		5g
溴化铵		40g
加水至		1000ml
pH(25℃)		6.0
漂洗溶液		
(缸溶液和补充剂两者)		

离子交换水（钙和镁每一种的含量为 3PPm 或更小）。

在最大光密度 $D_{\max}$ 处进行评价。在将亚硫酸钠作为竞争性化合物按照每升 0.5g 的用量加入彩色显影剂中时的 $D_{\max}$ 的下降用 $\Delta D_{\max}$ 来表示。结果列在表 3 中

表 3

样品	偶合剂	$D_{\max}$	$\Delta D_{\max}$	附注
201	YC-1	1.88	-0.36	对照例
202	YC-2	1.94	-0.23	对照例
203	YC-3	1.91	-0.30	对照例
204	YC-4	1.72	-0.48	对照例
205	Y-1	2.20	-0.12	本发明
206	Y-9	2.28	-0.09	本发明
207	Y-47	2.25	-0.10	本发明
208	Y-8	2.24	-0.10	本发明
209	Y-42	2.13	-0.12	本发明
210	Y-43	2.09	-0.14	本发明
211	Y-44	2.10	-0.14	本发明
212	Y-45	2.07	-0.14	本发明

如从表 3 所清楚显示的那样，显然可以说本发明的偶合剂与对照样比较 $D_{\max}$ 和成色性能都是高的。当加入一种竞争性化合物时，本发明的偶合剂的光密度下降小，结果可以说本发明的偶合剂是高活性偶合剂。可以说这些偶合剂是可以提供抗冲洗溶液组成起优的稳定的成品的优良的偶合剂。

尤其是 Y-1、Y-9、Y-47 和 Y-8 这些属于本发明的最佳偶合剂，表现出特别优良的性能。

例 3

称取 15.0g YC-1 用作对照偶合剂，将 5.0g 高沸点有机溶

剂的磷酸三甲苯酯加入其中，加 15ml 乙酸乙酯将它们溶解，将该溶液加入到 200g 含有 1.5g 十二烷基苯磺酸钠的 10% 的明胶水溶液中，使其乳化并分散。

将这样制备的乳化了了的乳剂全部加到 310g 碘溴化银乳剂(含有 70.0g / kg 的银和 10mol% 的碘化银的乳剂)中，并把它涂敷到一种准备涂的三乙酸酯纤维素薄膜片基上，使得银的涂敷量为 $1.61\text{g} / \text{m}^2$ 。在该涂层之上涂一层明胶层作为保护层，使得该层的干燥厚度为 $1.0\mu\text{m}$ ，于是制备了样品 301。使用 1, 2—二(乙烯磺酰基乙酰氨基)乙烷作为明胶硬化剂。

在曝光后，根据以下所示的过程对这样制备的样品进行冲洗。

冲洗过程		
过程	时间	温度
彩色显影	3 分 15 秒	38℃
漂白	1 分	38℃
漂白—定影	3 分 15 秒	38℃
水洗(1)	40 秒	35℃
水洗(2)	1 分	35℃
稳定	40 秒	38℃
干燥	1 分 15 秒	55℃

每一种冲洗溶液的组成如下：

彩色显影剂	(g)
二亚乙基三胺五乙酸	1.0
1—羟基亚乙基—1, 1—双膦酸	3.0
亚硫酸钠	4.0

碳酸钾	30.0
溴化钾	1.4
碘化钾	1.5mg
硫酸肼	2.4
4—(N—乙基—N— β —羟乙基氨基)	
—2—甲基—4—氨基苯胺硫酸盐	4.5
加水至	1.01
pH	10.05
漂白溶液	(g)
二水合乙二胺四乙酸铁(Ⅲ)铵	120.0
乙二胺四乙酸二钠	10.0
溴化铵	100.0
硝酸铵	10.0
漂白加速剂	0.005mol
$\left(\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—S} \right)_2 \cdot 2\text{HCl}$	
氨水(27%)	15.0ml
加水至	1.01
pH	6.3
漂白一定影溶液	(g)
二水合乙二胺四乙酸铁(Ⅲ)铵	50.0
乙二胺四乙酸二钠	5.0
亚硫酸钠	12.0

硫代硫酸铵(70%)	240.0ml
氨水(27%)	6.0ml
加水至	1.01
pH	7.2
漂洗溶液	

使自来水经过一用 H—型强酸性阳离子交换树脂 (Amberlite IR—120B 商标, 由 Rohm & Haas 制造) 和 OH—型强碱性阴离子交换树脂 (Amberlite IR—400, 商标, 由同一厂制造) 填充的混合型柱进行处理, 以便钙离子和镁离子每一种的浓度为 3mg/l 或更低, 接下去按 20mg/l 二氯异氰尿酸钠和 0.15g/l 硫酸钠的量加入。这种溶液的 PH 值的范围为 6.5 至 7.5。

稳定剂溶液	(g)
福尔马林(37%)	2.0ml
聚氧乙烯—对—壬基苯基醚	
(平均聚合度:10)	0.3
乙二胺四乙酸二钠	0.05
加水至	1.01
pH	5.0—8.0

按与上述相同的涂敷方法制备样品 302 至 309, 只是偶合剂分别改为另外的对照偶合剂和本发明的偶合剂。以便是一个等摩尔涂敷量。

结果列在表 4 中。

表 4

样 品	偶合剂	D _{max}	附 注
301	YC—7	2.83	对照例
302	YC—9	2.45	对照例
303	YC—2	2.39	对照例
304	YC—3	2.04	对照例
305	Y—9	3.12	本发明
306	Y—12	3.07	本发明
307	Y—47	3.09	本发明
308	Y—44	3.01	本发明
309	Y—45	2.96	本发明

如在表 4 中清楚显示的那样,在与三甲基乙酰型偶合剂 YC—9, YC—2 和 YC—3 相比较时,本发明的偶合剂给示了明显高的光密度。此外,还可以了解本发明的偶合剂是一种优良的偶合剂,它给出的颜色密度比通常认为颜色密度高的苯甲酰型偶合剂 YC—7 还要高。

例 4

通过将每一具有以下所示组成的层在准备涂的三乙酸酯纤维素薄膜片基上进行多次涂敷来制备多层彩色照相材料样品 401。

(感光层的组成)

对应于每一个成分的符号用每平方米涂层的克数(g / m^2)来表示,但卤化银乳剂的涂敷量用银表示。关于增感染料,涂敷量按相同层中每摩尔卤化银的摩尔数来表示。

(样品 401)

第一层 (防止光晕层)

黑色胶态银 银 0.18

明胶 1.40

第二层(中间层)

2, 5-二-特-十五烷基氢化奎宁 0.81

EX-1 0.07

EX-3 0.02

EX-12 0.002

U-1 0.06

U-2 0.08

U-3 0.10

HBS-1 0.10

HBS-2 0.02

明胶 1.04

第三层(第一感红乳剂层)

乳剂 A 银 0.25

乳剂 B 银 0.25

增感染料(I) 6.9×10^{-5}

增感染料(II) 1.8×10^{-5}

增感染料(III) 3.1×10^{-4}

EX-2 0.035

EX-10 0.020

U-1 0.070

U-2	0.050
U-3	0.070
HBS-1	0.060
明胶	0.87
第四层(第二感红乳剂层)	
乳剂 G	银 1.0
增感染料(I)	5.1×10^{-5}
增感染料(II)	1.4×10^{-5}
增感染料(III)	2.3×10^{-4}
EX-2	0.400
EX-3	0.020
EX-4	0.030
EX-10	0.015
U-1	0.070
U-2	0.050
U-3	0.070
明胶	1.30
第五层(第三感红乳剂层)	
乳剂 D	银 1.60
增感染料(I)	5.4×10^{-5}
增感染料(II)	1.4×10^{-5}
增感染料(III)	2.4×10^{-4}
EX-3	0.010
EX-4	0.080

EX-2	0.097
HBS-1	0.22
HBS-2	0.10
明胶	1.63
第六层(中间层)	
EX-5	0.040
HBS-1	0.020
明胶	0.80
第七层(第一感绿乳剂层)	
乳剂 A	银 0.15
乳剂 B	银 0.15
增感染料(V)	3.0×10^{-5}
增感染料(VI)	1.0×10^{-4}
增感染料(VII)	3.8×10^{-4}
EX-6	0.260
EX-1	0.021
EX-7	0.030
EX-8	0.025
HBS-1	0.100
HBS-3	0.010
明胶	0.63
第八层(第二感绿乳剂层)	
乳剂 C	银 0.45
增感染料(V)	2.1×10^{-5}

增感染料(VI)	7.0×10^{-5}
增感染料(VII)	2.6×10^{-4}
EX-6	0.094
EX-8	0.018
EX-7	0.026
HBS-1	0.160
HBS-2	0.008
明胶	0.50
第九层(第三感绿乳剂层)	
乳剂 E	银 1.2
增感染料(V)	3.5×10^{-5}
增感染料(VI)	8.0×10^{-5}
增感染料(VII)	3.0×10^{-4}
EX-13	0.015
EX-11	0.100
EX-1	0.025
HBS-1	0.25
HBS-2	0.10
明胶	1.54
第十层(黄色过滤层)	
黄色胶态银	银 0.05
EX-5	0.08
HBS-1	0.03
明胶	0.95

第十一层(第一感兰乳剂层)

乳剂 A	银 0.08
乳剂 B	银 0.07
乳剂 F	银 0.07
增感染料(VIII)	3.5×10^{-4}
EX-9	0.721
EX-8	0.042
HBS-1	0.28
明胶	1.10

第十二层(第二感兰乳剂层)

乳剂 G	银 0.45
增感染料(VIII)	2.1×10^{-4}
EX-9	0.154
EX-10	0.007
HBS-1	0.05
明胶	0.78

第十三层(第三感兰乳剂层)

乳剂 H	银 0.77
增感染料(VIII)	2.2×10^{-4}
EX-9	0.20
HBS-1	0.07
明胶	0.69

第十四层(第一保护层)

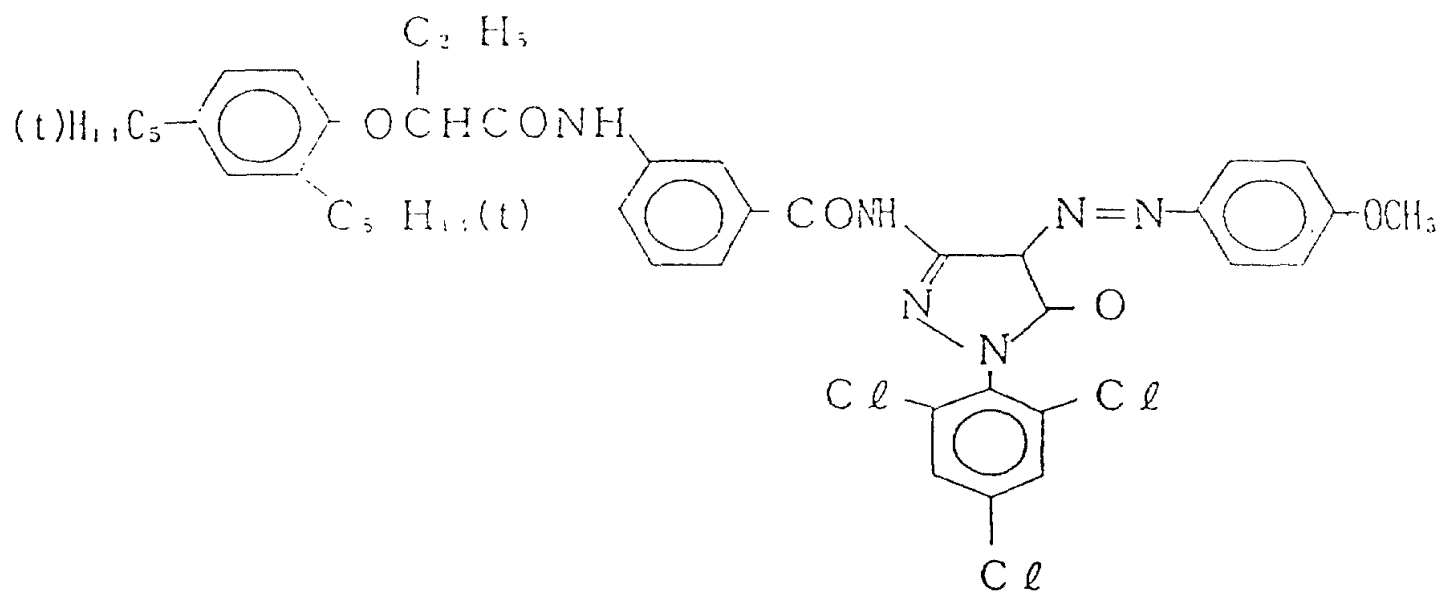
乳剂 I	银 0.20
------	--------

U-4	0.11
U-5	0.17
HBS-1	0.05
明胶	1.00
第十五层(第二保护层)	
聚(异丁烯酸甲酯)颗粒	
(直径:大约 $1.5\mu\text{m}$)	0.54
S-1	0.20
明胶	1.20

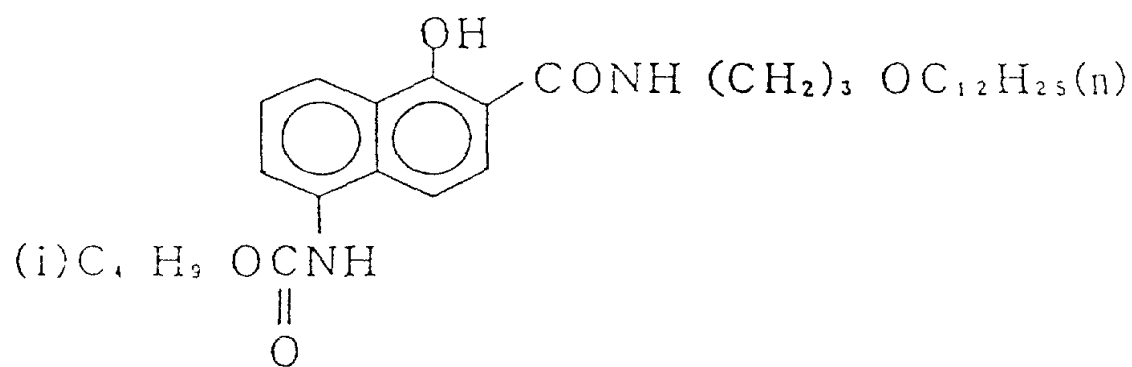
除去上述成分外，在每一层中均加入明胶坚膜剂 H-1 和表面活性剂。

乳剂	平均 AgI 含量 (%)	晶粒尺寸		直径 / 厚度比	银 量 比 (AgI 含量%)
		平均直径 (μm)	偏差系数 (%)		
A	4.0	0.45	27	1	核 / 壳 = 1 / 3(13 / 1)双结构晶粒
B	8.9	0.70	14	1	核 / 壳 = 3 / 7(25 / 2)双结构晶粒
C	10	0.75	30	2	核 / 壳 = 1 / 2(24 / 3)双结构晶粒
D	16	1.05	35	2	核 / 壳 = 1 / 2(40 / 0)双结构晶粒
E	10	1.05	35	3	核 / 壳 = 1 / 2(24 / 3)双结构晶粒
F	4.0	0.25	28	1	核 / 壳 = 1 / 3(13 / 1)双结构晶粒
G	14.0	0.75	25	2	核 / 壳 = 1 / 2(40 / 0)双结构晶粒
H	14.5	1.30	25	3	核 / 壳 = 37 / 63(34 / 3)双结构晶粒
I	1	0.07	15	1	非均匀颗粒

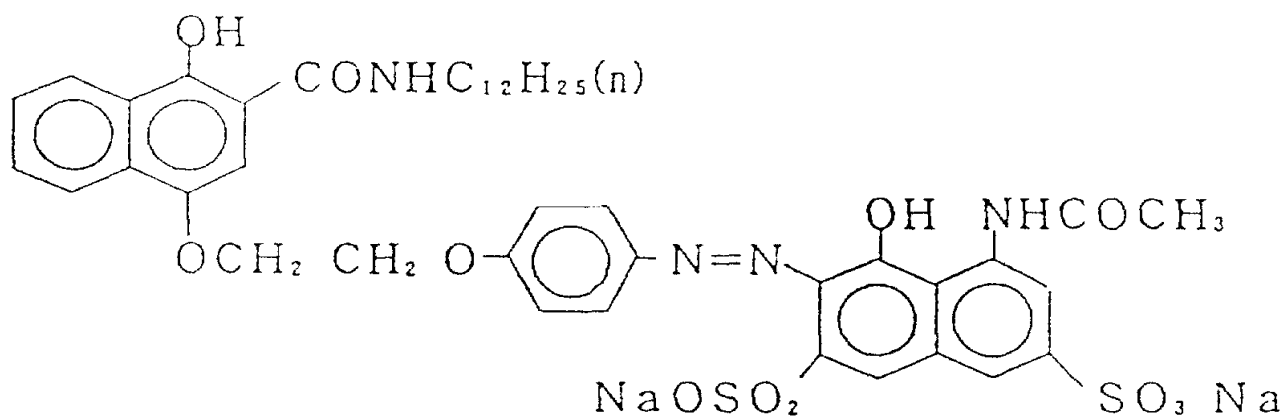
EX-1



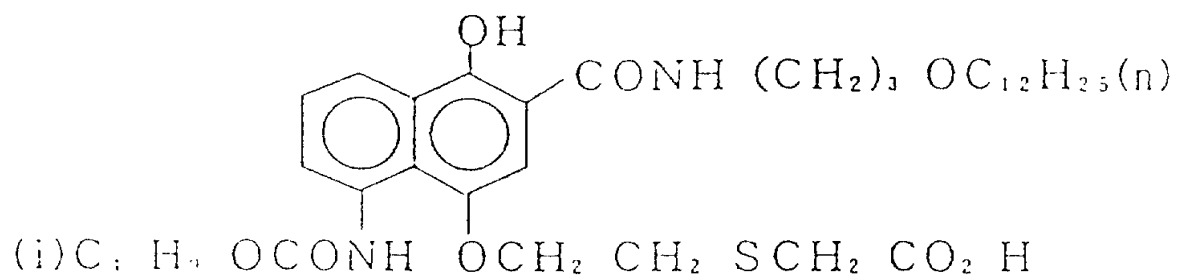
EX-2



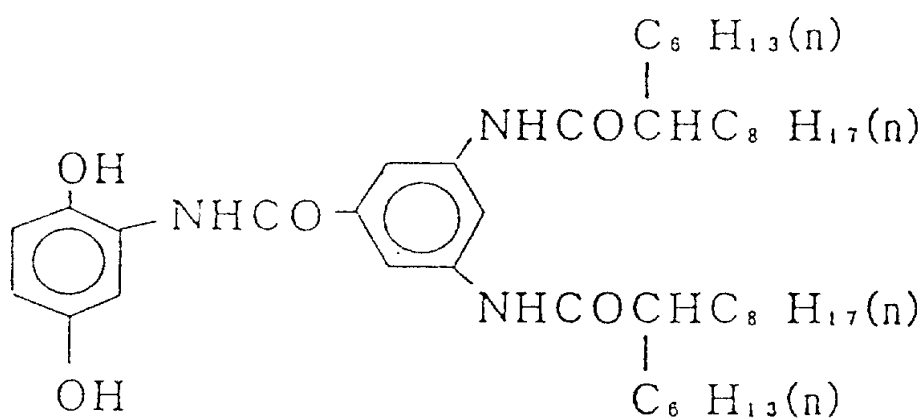
EX-3



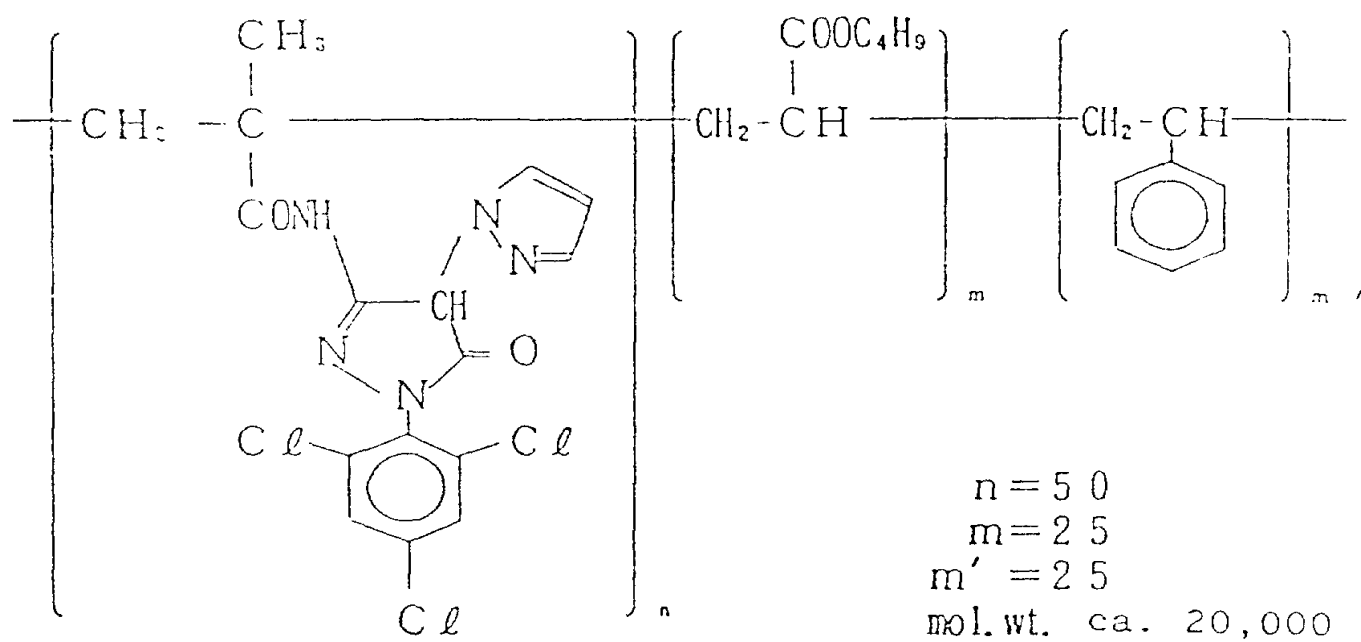
EX-4



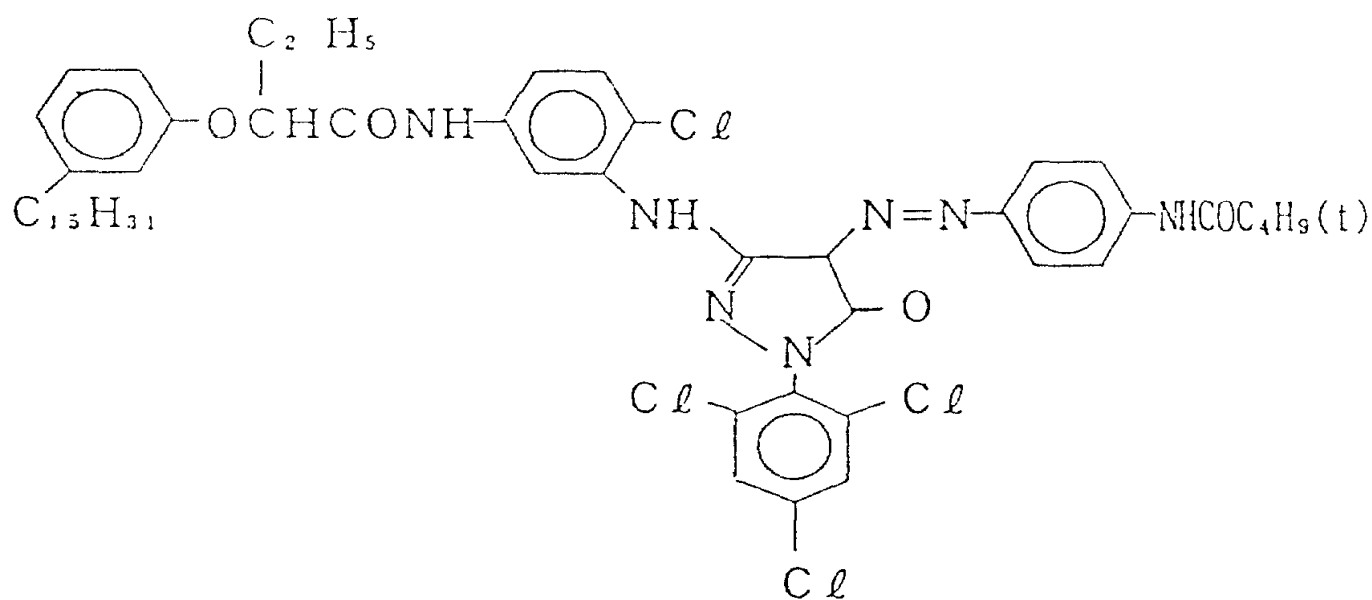
EX-5



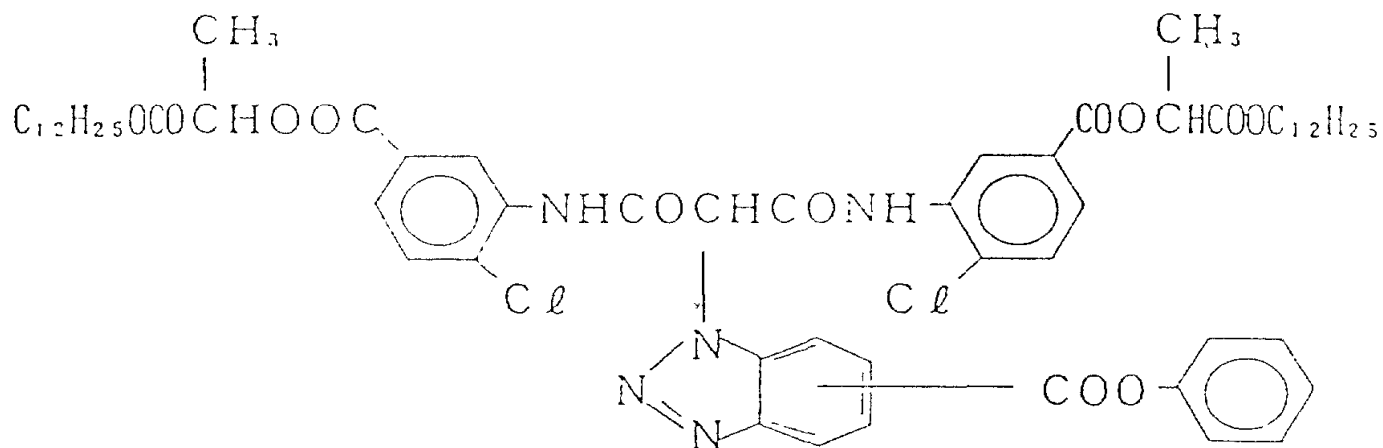
EX-6



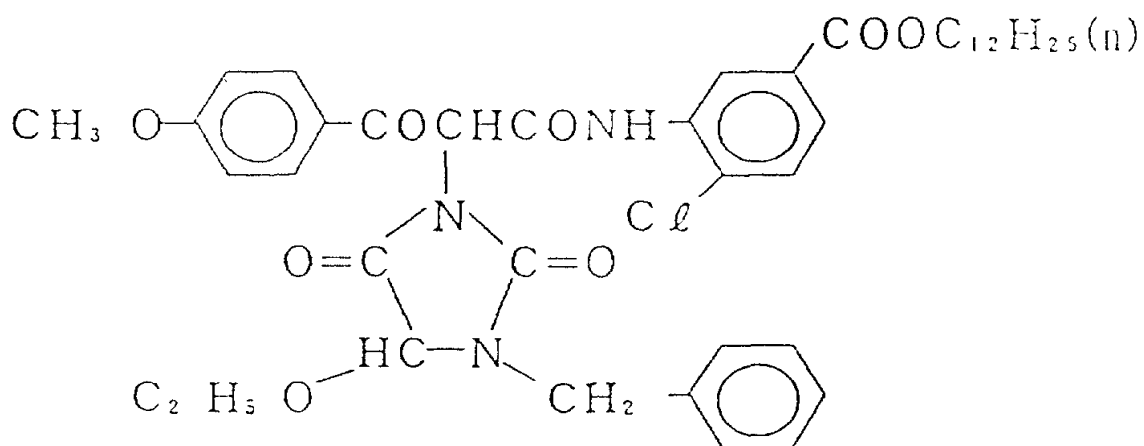
EX-7



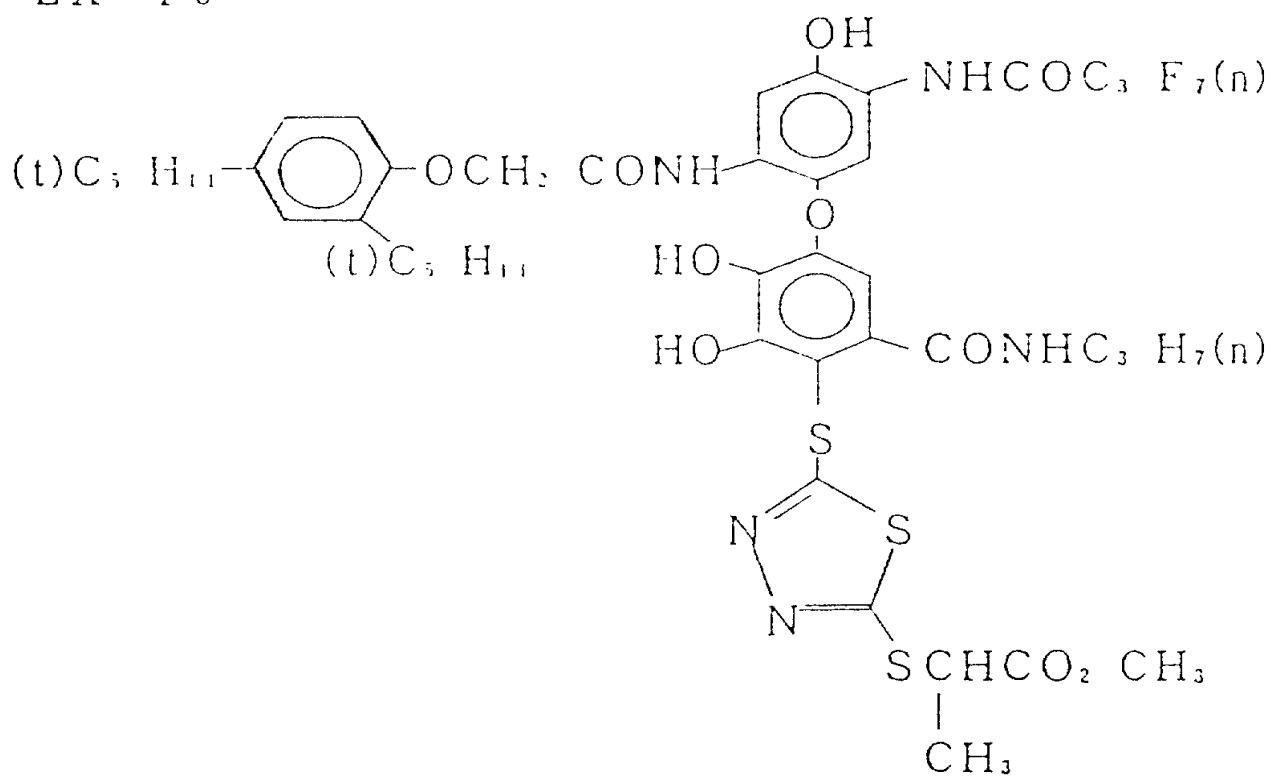
EX-8



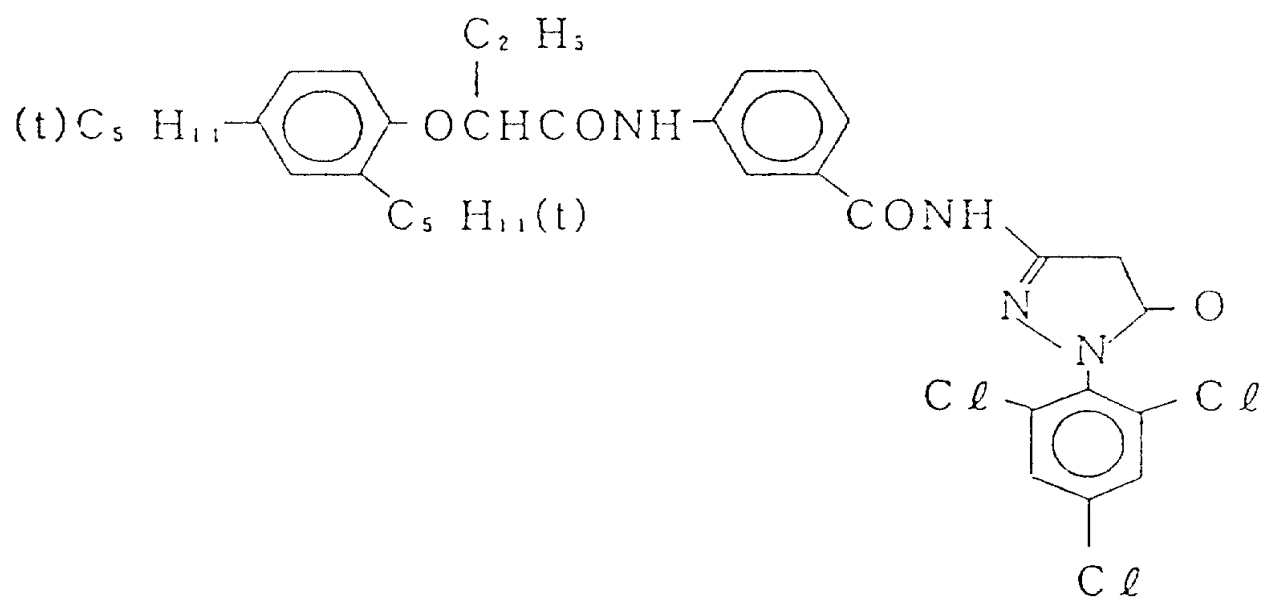
EX-9



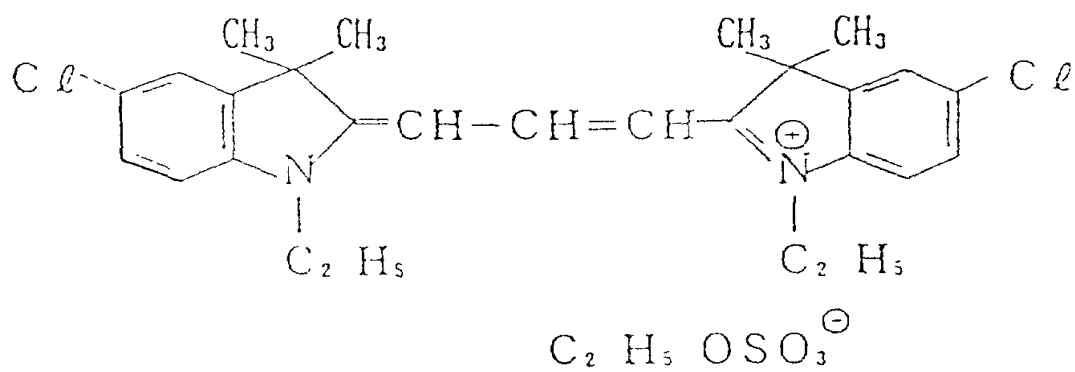
EX-10



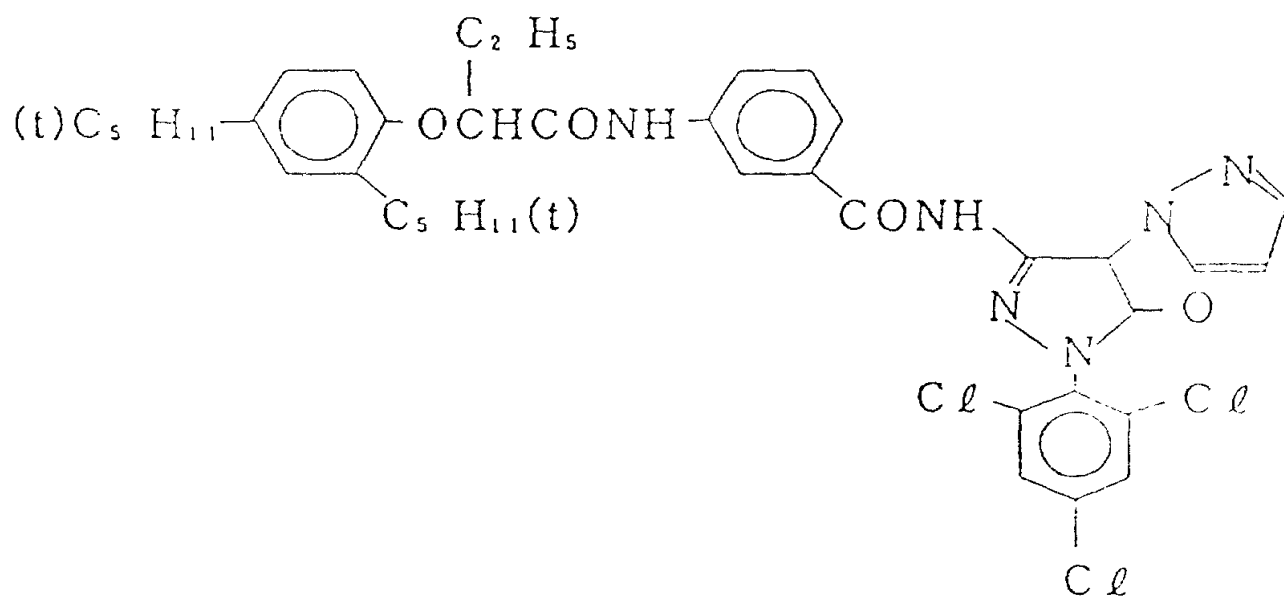
EX-11



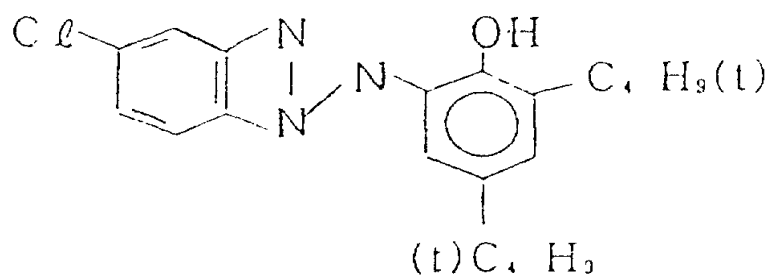
EX-12



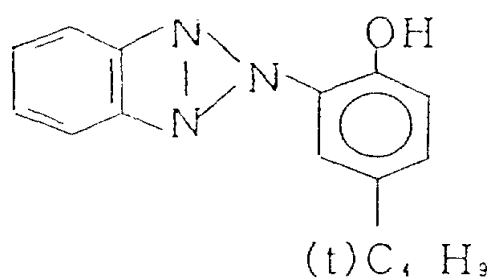
EX-13



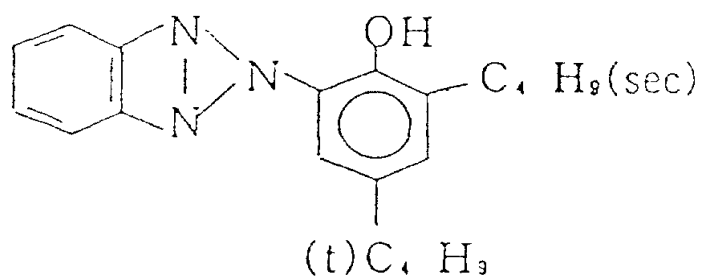
U-1



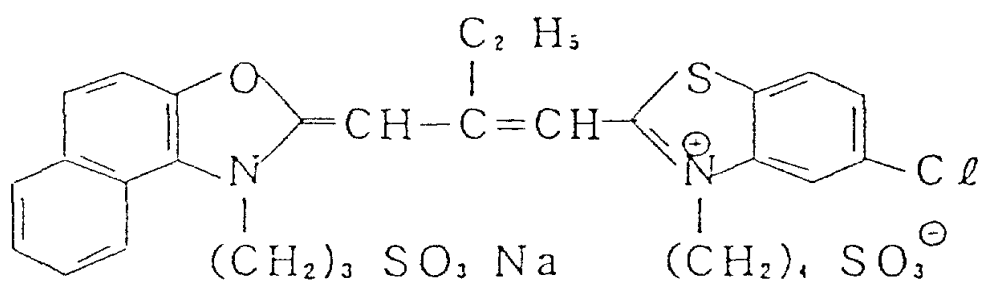
U-2



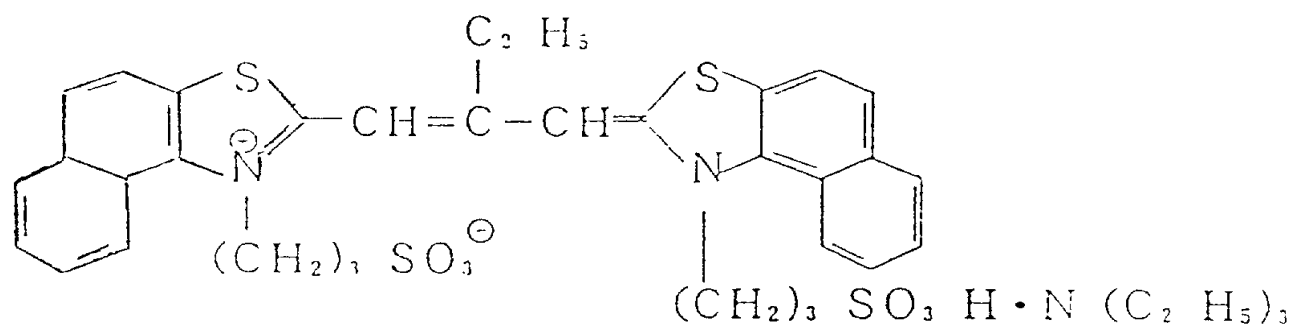
U-3



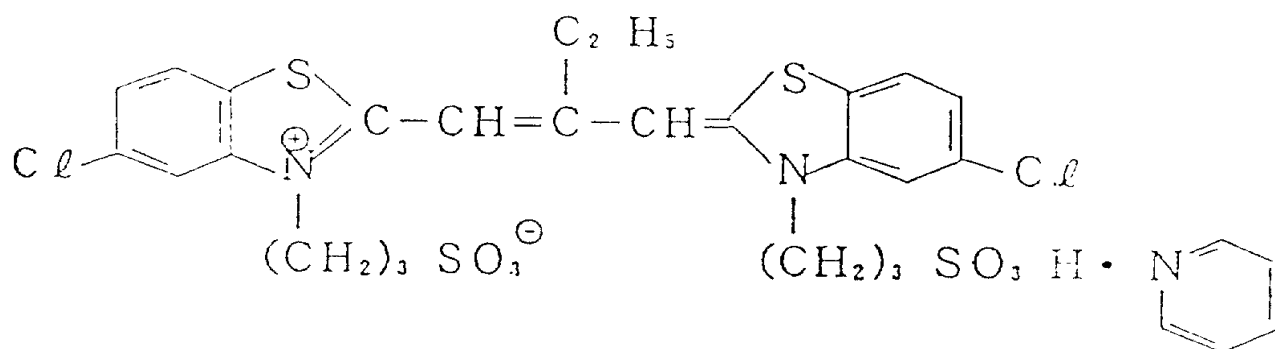
増感染料 I



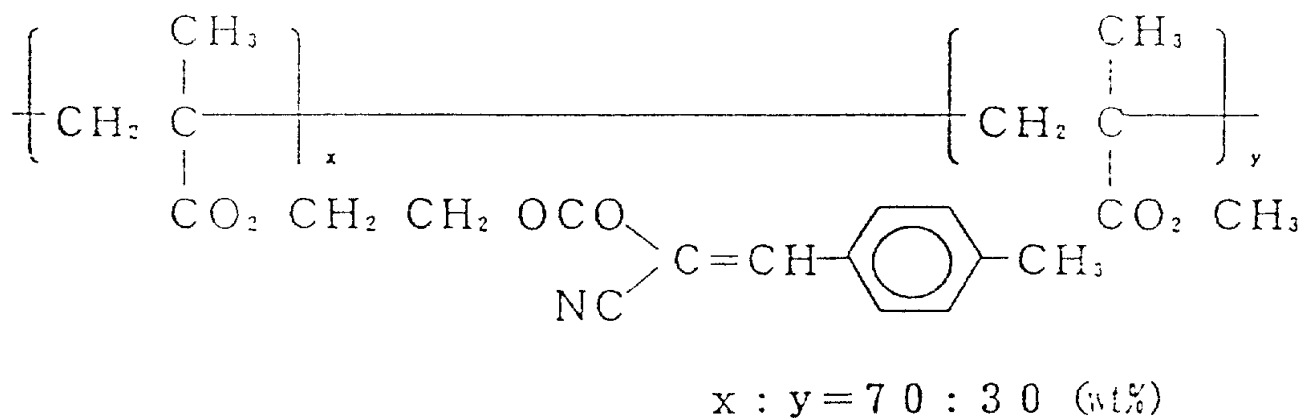
增感染料 II



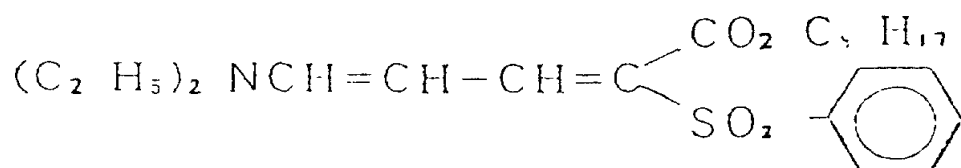
增感染料 III



U-4



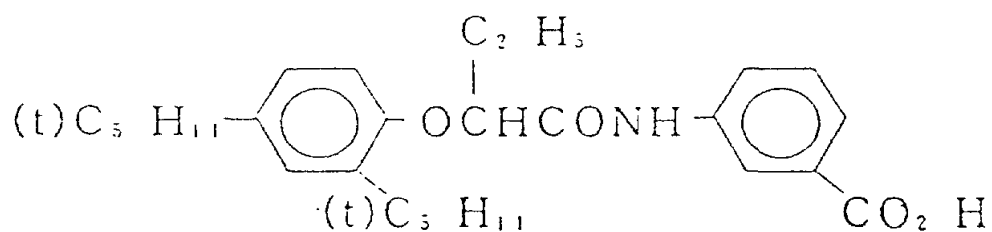
UV-5



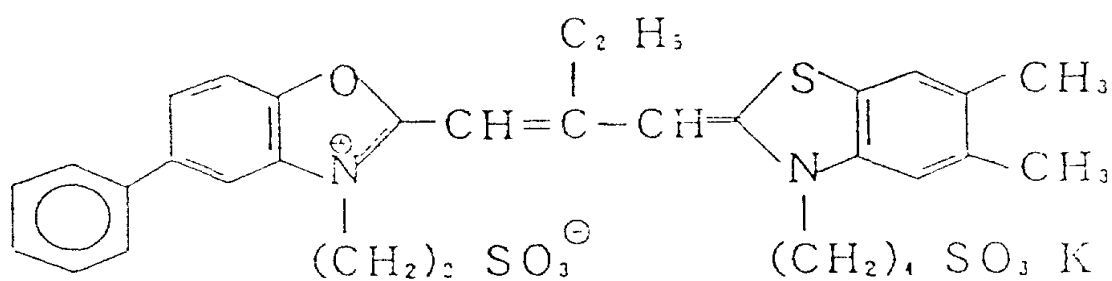
HBS-1 磷酸三(邻甲苯酯)

HBS-2 邻苯二甲酸二正丁酯

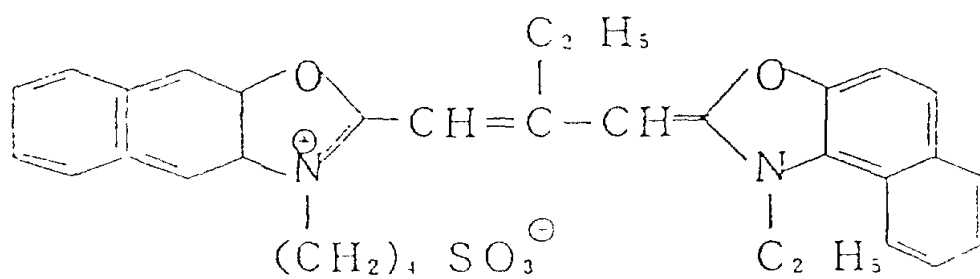
HBS-3



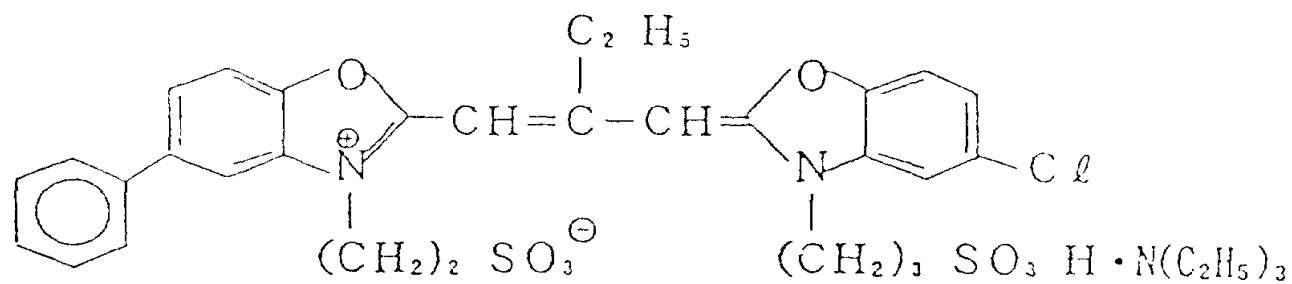
增感染料V



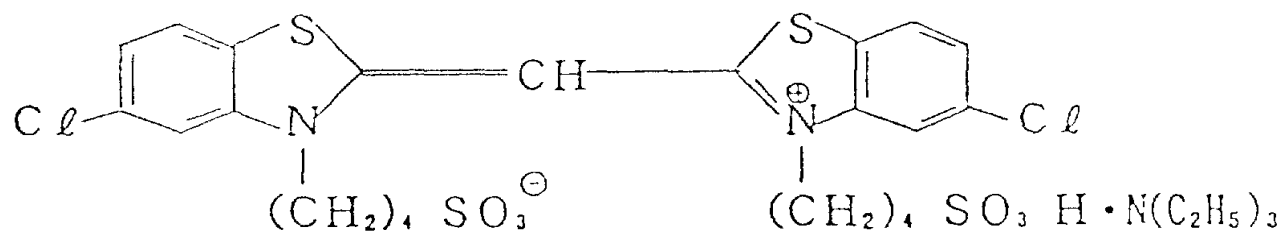
增感染料 VI



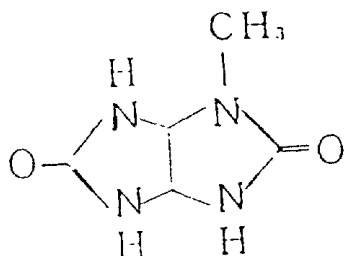
增感染料 VII



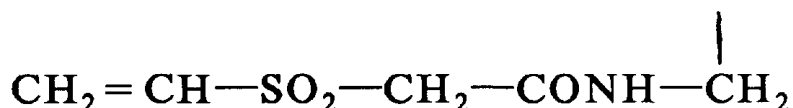
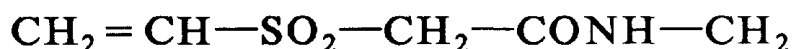
增感染料 VIII



S—1



H—1



按照与样品 401 相同的方法制备样品，只是将在第一感兰乳剂层、第二感兰乳剂层和第三感兰乳剂层中用 EX—9 表示的偶合剂(YC—7)变为在例 3 中所给出的其他的对照偶合剂和本发明的偶合剂，使得它们含量是等摩尔数的。

在曝光后对这样制备的样品进行如在例 3 中所显示的那样相同的处理并根据兰色的光密度作评价。

在这种情况下，结果与例 3 中所得结果非常相似。

例 5

制备样品 501

通过将具有如以下所示的组成的每一层在厚度 $127\mu\text{m}$ 的准备涂的三乙酸酯纤维素薄膜片基上进行多次涂敷来制备多层彩色照相材料样品 501。所给出的符号表示涂敷量(以 g/m^2 计)。所加的化合物的作用不限于所表示的用途。

第一层(防止光晕层)

黑色胶体银	0.25g
明胶	1.9g
紫外吸收剂 U—1	0.04g
紫外吸收剂 U—2	0.1g
紫外吸收剂 U—3	0.1g
紫外吸收剂 U—4	0.1g
紫外吸收剂 U—6	0.1g
高沸点溶剂油—1	0.1g

第二层(中间层)

明胶	0.40g
染料 D—4	0.4mg

第三层(中间层)

使表面和内部模糊的细颗粒碘溴银乳剂	银	0.05g
明胶		0.4g

第四层(低感度感红乳剂层)

乳剂 A	银	0.2g
乳剂 B	银	0.3g
明胶		0.8g
偶合剂 C—1		0.15g
偶合剂 C—2		0.05g
偶合剂 C—9		0.05g
化合物 Cpd—D		10mg
高沸点溶剂油—2		0.1g

第五层(中等感度感红乳剂层)

乳剂 B	银	0.2g
乳剂 C	银	0.3g
明胶		0.8g
偶合剂 C—1		0.2g
偶合剂 C—2		0.05g
偶合剂 C—3		0.2g
高沸点溶剂油—2		0.1g

第六层(高感度感红乳剂层)

乳剂 D	银	0.4g
明胶		1.1g
偶合剂 C—1		0.7g
偶合剂 C—2		0.3g
添加剂 P—1		0.1g

第七层(中间层)

明胶		0.6g
添加剂 M—1		0.3g
混色抑制剂 Cpd—K		2.6mg
紫外吸收剂 U—1		0.1g
紫外吸收剂 U—6		0.1g
染料 D—1		0.02g

第八层(中间层)

使表面和内部模糊的碘溴化银乳剂(平均
颗粒尺寸:0.06 μm , 偏差系数:16%,

AgI 含量:0.3mol%)

银 0.02g

明胶

1.0g

添加剂 P—1

0.2g

混色抑制剂 Cpd—J

0.1g

混色抑制剂 Cpd—A

0.1g

第九层(低感度感绿乳剂层)

乳剂 E

银 0.3g

乳剂 F

银 0.1g

乳剂 G

银 0.1g

明胶

0.5g

偶合剂 C—7

0.25g

化合物 Cpd—B

0.03g

化合物 Cpd—E

0.02g

化合物 Cpd—F

0.02g

化合物 Cpd—G

0.02g

化合物 Cpd—H

0.02g

化合物 Cpd—D

10mg

高沸点溶剂油—1

0.1g

高沸点溶剂油—2

0.1g

第十层(中等感度感绿乳剂层)

乳剂 G

银 0.3g

乳剂 H

银 0.1g

明胶	0.6g
偶合剂 C—7	0.3g
化合物 Cpd—B	0.03g
化合物 Cpd—E	0.02g
化合物 Cpd—F	0.02g
化合物 Cpd—G	0.05g
化合物 Cpd—H	0.05g
高沸点溶剂油—2	0.01g

第十一层(高感度感绿乳剂层)

乳剂 I	银 0.5g
明胶	1.0g
偶合剂 C—4	0.4g
化合物 Cpd—B	0.08g
化合物 Cpd—E	0.02g
化合物 Cpd—F	0.02g
化合物 Cpd—G	0.02g
化合物 Cpd—H	0.02g
高沸点溶剂油—1	0.02g
高沸点溶剂油—2	0.02g

第十二层(中间层)

明胶	0.6g
染料 D—2	0.05g
染料 D—1	0.1g
染料 D—3	0.07g

第十三层(黄色过滤层)

黄色胶态银
明胶
防止混色层

高沸点溶剂油

第十四层(中间层)

明胶

第十五层(低感度感兰乳剂层)

乳剂 J

乳剂 K

乳剂 L

明胶

偶合剂 C—5

第十六层(中等感度感兰乳剂层)

乳剂 L

乳剂 M

明胶

偶合剂 C—5

偶合剂 C—6

第十七层(高感度感兰乳剂层)

乳剂 N

明胶

偶合剂 C—6

第十八层(第一保护层)

明胶

紫外吸收剂 U—1

紫外吸收剂 U—2

紫外吸收剂 U—3

紫外吸收剂 U—4

紫外吸收剂 U—5

紫外吸收剂 U—6

高沸点有机溶剂油—1

福尔马林净化剂

Cpd—C

Cpd—1

染料 D—3

第十九层(第二保护层)

胶态银

细颗粒碘溴化银乳剂

(平均粒子直径:0.06AgI 含量:1mol%)

明胶

第二十层(第三保护层)

明胶

聚异丁烯酸甲酯

(平均粒子直径:

异丁烯酸甲酯和丙烯酸(4:6)的共聚物

(平均粒子直径:

硅油

表面活性剂 W—1

表面活性剂 W—2

除去以上成份外, 还向所有乳剂层中加添加剂 F—1 至 F—8。此外, 除去以上成分外, 还向每一层中加用于使 W—3 和 W4 乳化的明胶坚膜剂 H—1 和表面活性剂。

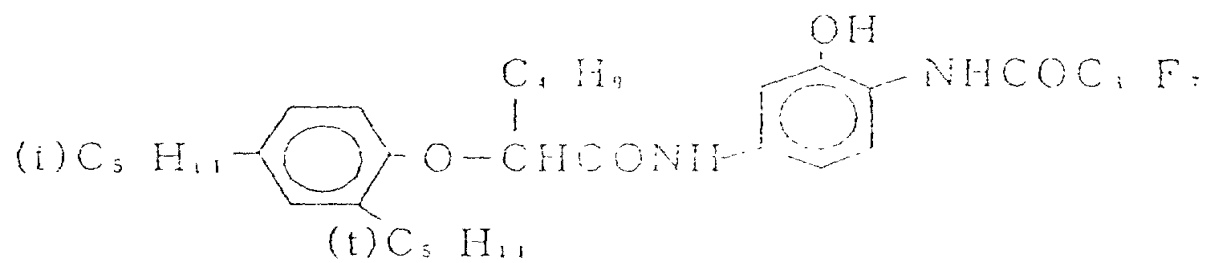
此外, 还加入苯酚、1, 2—苯并异噻唑啉—3—酮、2—苯氧基乙醇和葑基醇(fenetyl alcohol)作为防腐剂 and 防霉剂。

用作样品 501 的碘溴化银乳剂如下:

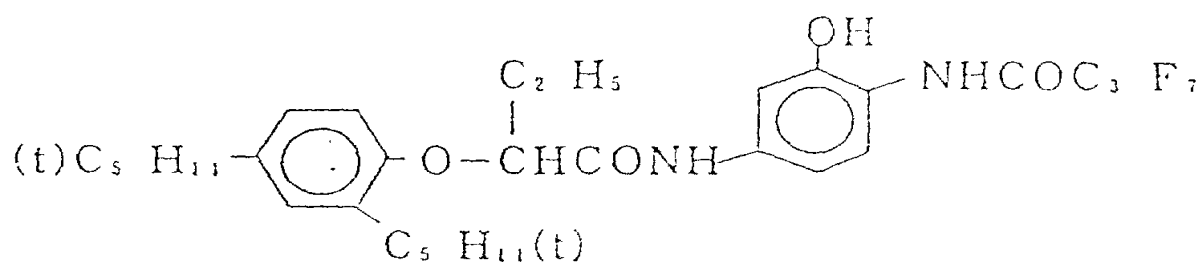
乳剂	颗粒特征	平均晶粒直径 (μm)	偏差系数 (%)	AgI 含量 (%)
A	单分散十四面体晶粒	0.25	16	3.7
B	单分散立方内潜影型晶粒	0.30	10	3.3
C	单分散十四面体晶粒	0.30	18	5.0
D	多分散双晶孪晶晶粒	0.60	25	2.0
E	单分散立方晶粒	0.17	17	4.0
F	单分散立方晶粒	0.20	16	4.0
G	单分散立方内潜影型晶粒	0.25	11	3.5
H	单分散立方内潜影型晶粒	0.30	9	3.5
I	多分散平片状晶粒,平均纵横比 3.8	0.80	28	1.5
J	单分散十四面体晶粒	0.30	18	4.0
K	单分散十四面体晶粒	0.37	17	4.0
L	单分散立方内潜影型晶粒	0.46	14	3.5
M	单分散立方晶粒	0.55	13	4.0
N	多分散平片状晶粒,平均纵横比 4.5	1.00	33	1.3

乳剂 A 至 N 的光谱增感			
乳剂	所加的光谱 增感染料	每摩尔卤化银 所加量 g	加光谱增感染料 的时间
A	S—1	0.025	化学增感作用后立即
	S—2	0.25	化学增感作用后立即
B	S—1	0.01	晶粒形成结束后立即
	S—2	0.25	晶粒形成结束后立即
C	S—1	0.02	化学增感作用后立即
	S—2	0.25	化学增感作用后立即
D	S—1	0.01	化学增感作用后立即
	S—2	0.10	化学增感作用后立即
	S—7	0.01	化学增感作用后立即
E	S—3	0.5	化学增感作用后立即
	S—4	0.1	化学增感作用后立即
F	S—3	0.3	化学增感作用后立即
	S—4	0.1	化学增感作用后立即
G	S—3	0.25	晶粒形成结束后立即
	S—4	0.08	晶粒形成结束后立即
H	S—3	0.2	晶粒形成期间
	S—4	0.06	晶粒形成期间
I	S—3	0.3	化学增感作用之前直接
	S—4	0.07	化学增感作用之前直接
	S—8	0.1	化学增感作用之前直接
J	S—5	0.2	晶粒形成期间
	S—6	0.05	晶粒形成期间
K	S—5	0.2	晶粒形成期间
	S—6	0.05	晶粒形成期间
L	S—5	0.22	晶粒形成结束后立即
	S—6	0.06	晶粒形成结束后立即
M	S—5	0.15	化学增感作用之后立即
	S—6	0.04	化学增感作用之后立即
N	S—5	0.22	晶粒形成结束后立即
	S—6	0.06	晶粒形成结束后立即

C--1



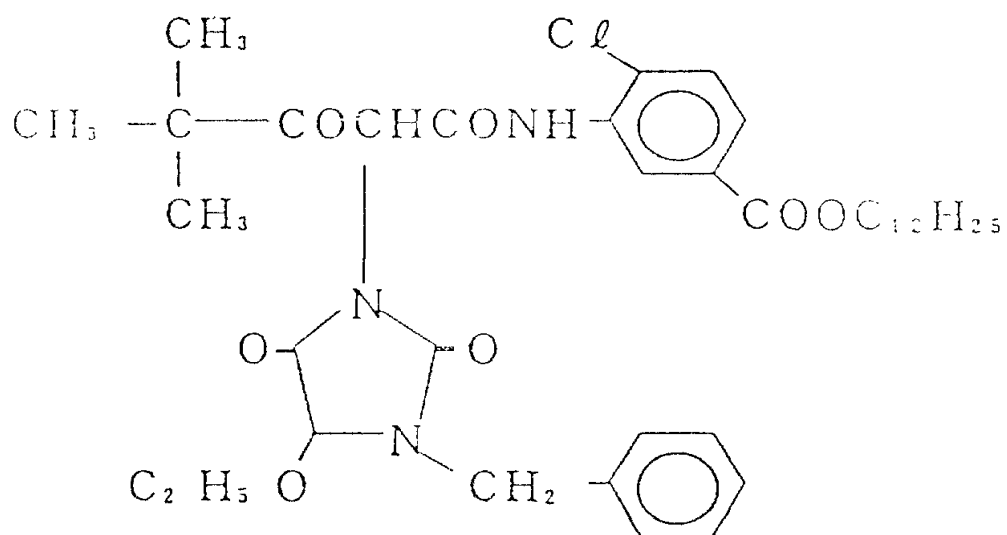
C-2



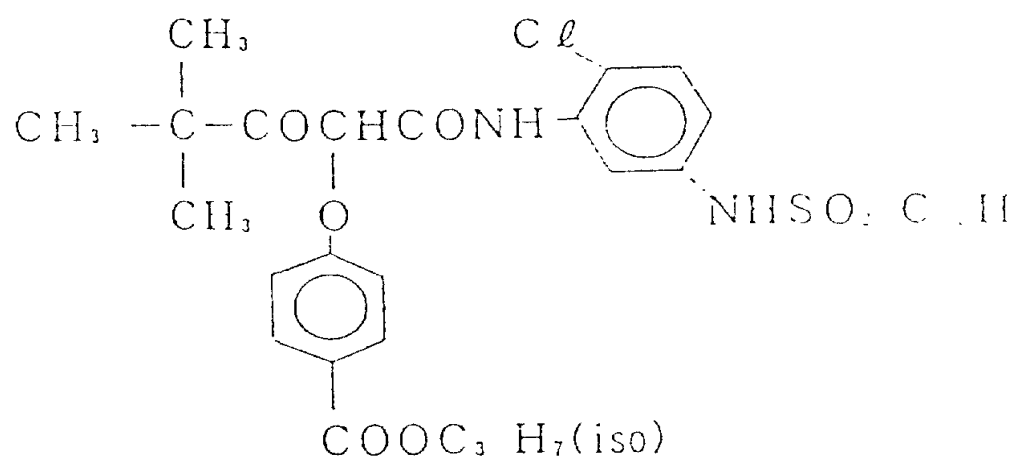
CCCCCCCCCCCCC(C#N)c1ccccc1OCC(=O)Nc2cc(O)ccc2NC(=O)OC(F)(F)F
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2 - \text{CH})_{50} - \text{CONH} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}(=\text{O})\text{OOC}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$$

平均分子量: 25,000

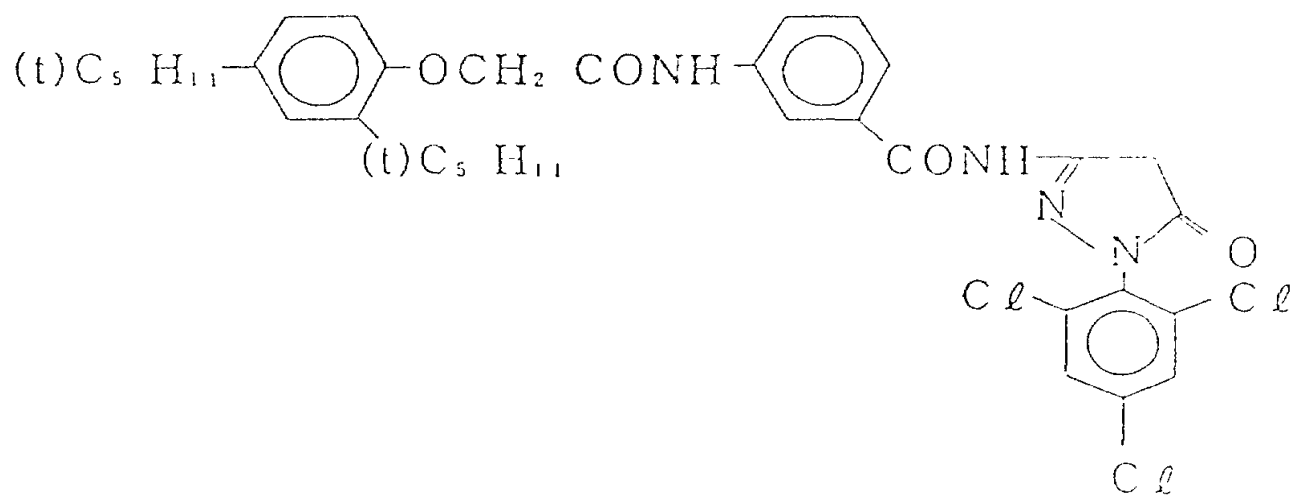
C-5



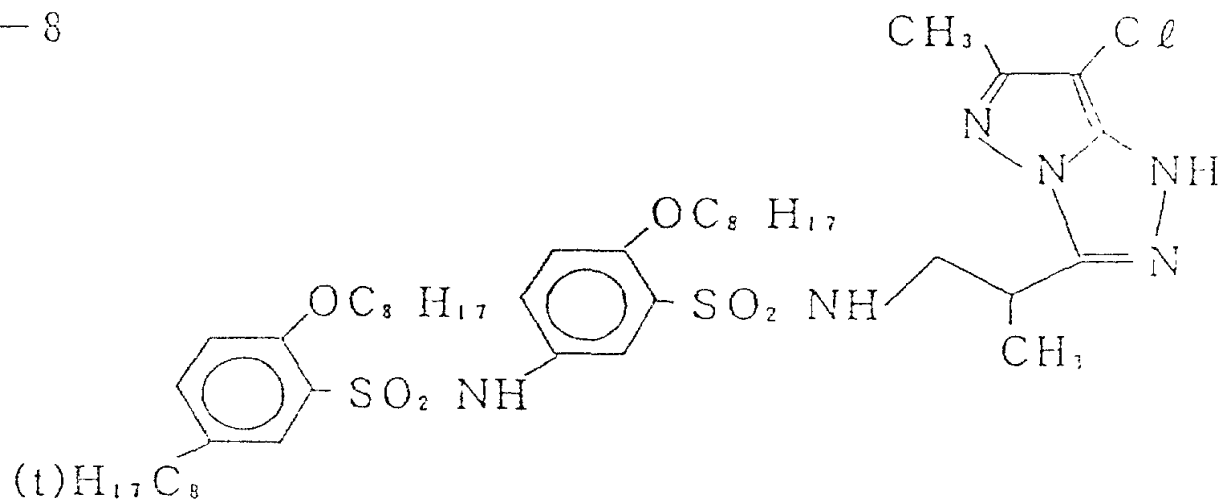
C-6



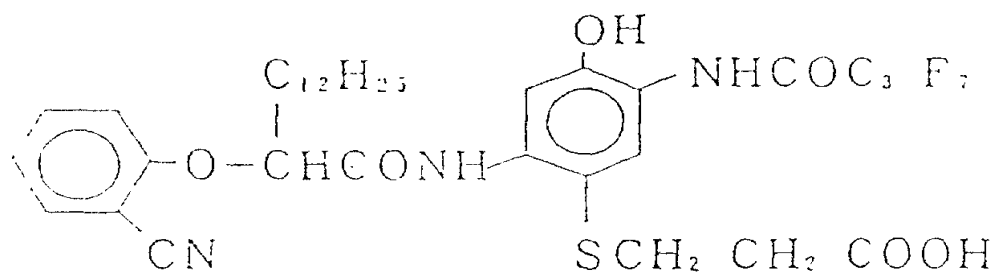
C-7



C-8

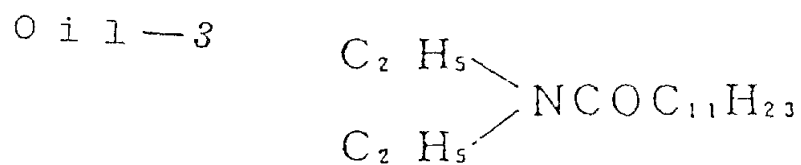


C-9

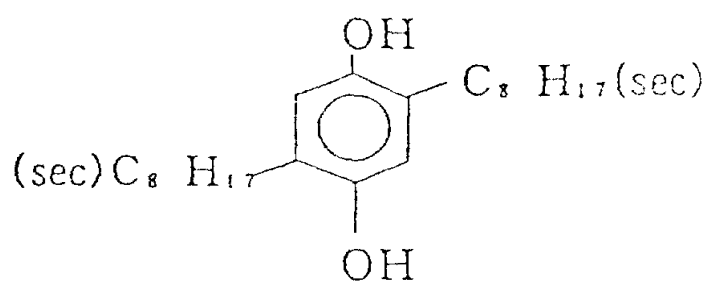


O i l - 1 邻苯二甲酸二丁酯

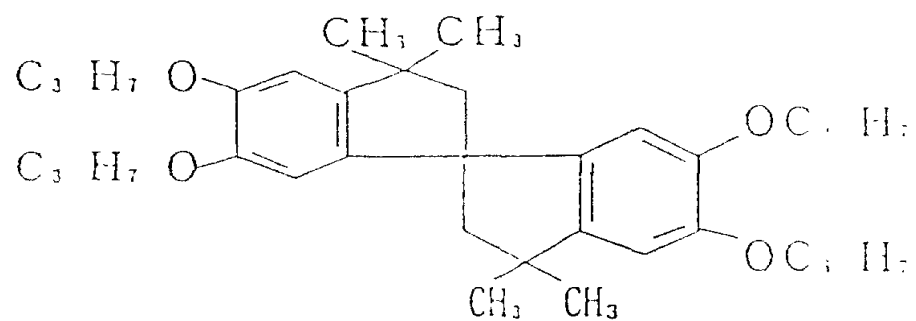
O i l - 2 磷酸三(邻甲苯酯)



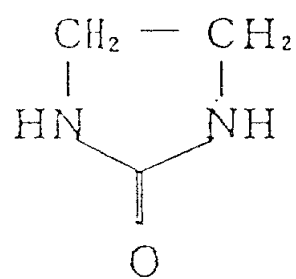
Cp d - A



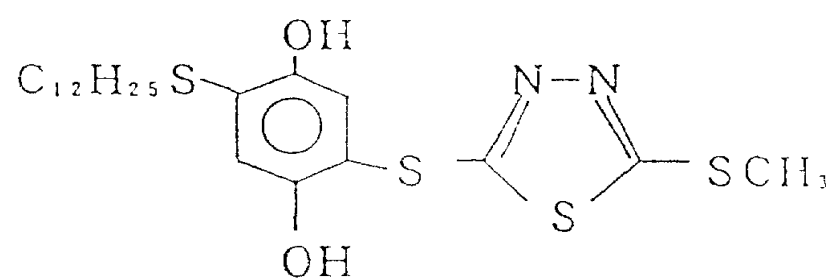
Cp d-B



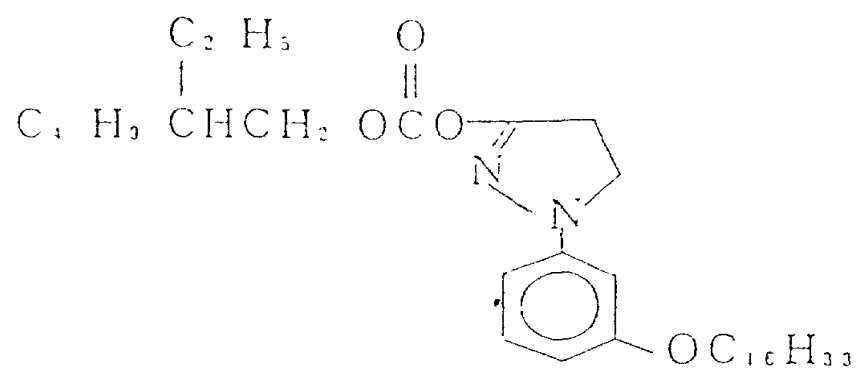
Cp d-C



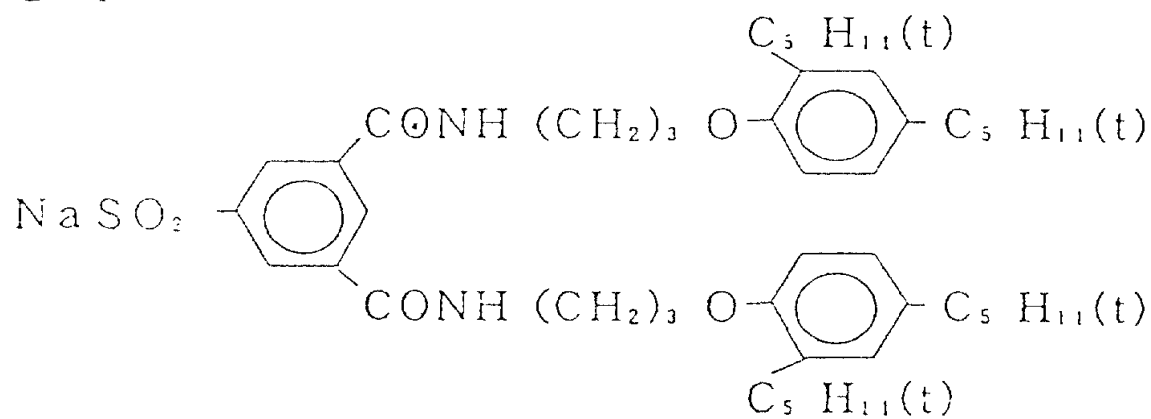
Cp d-D



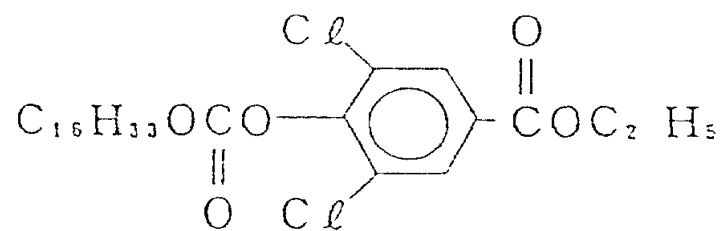
Cp d - E



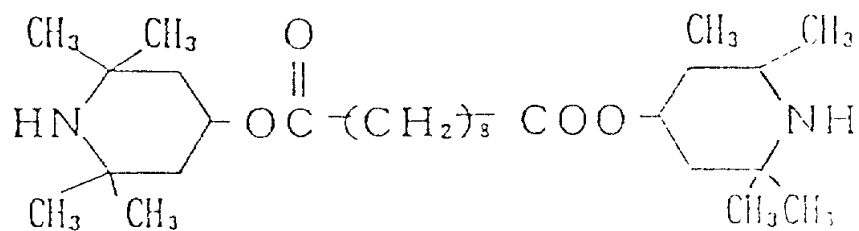
Cp d - F



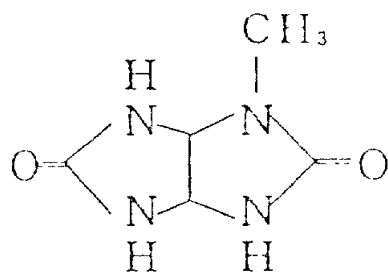
Cp d - G



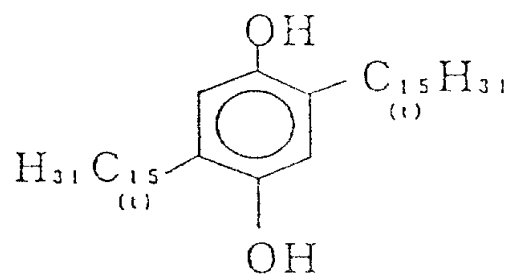
C p d - H



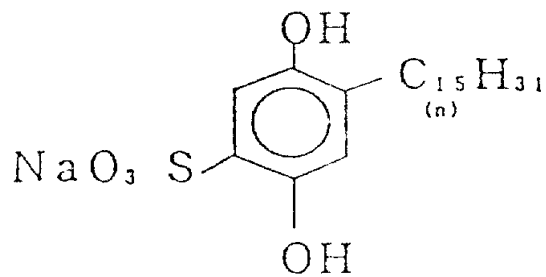
C p d - I



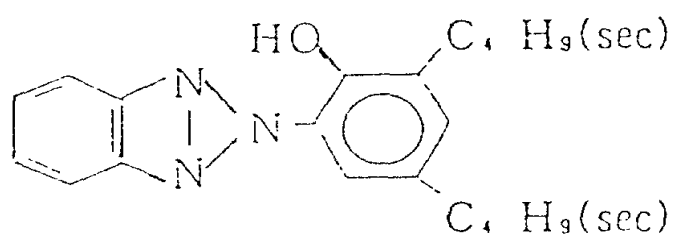
C p d - J



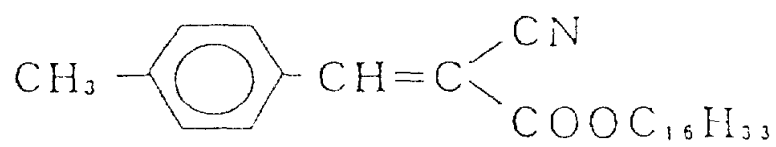
C p d - K



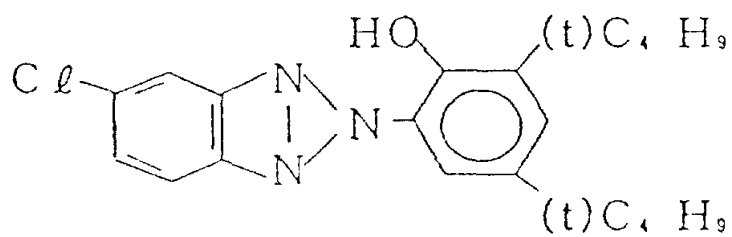
U-1



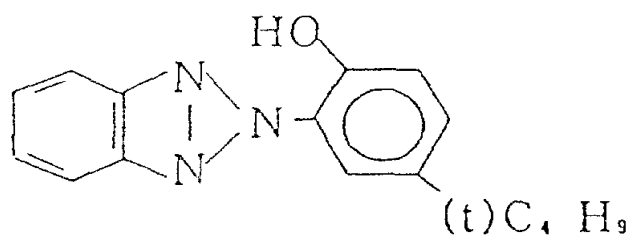
U-2



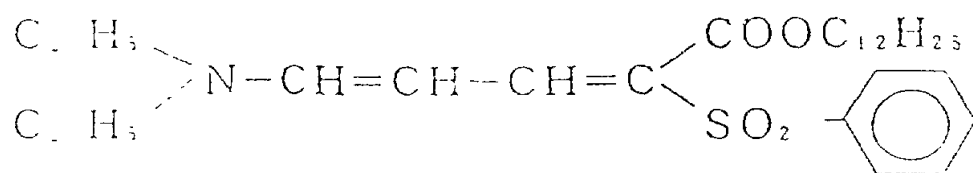
U-3



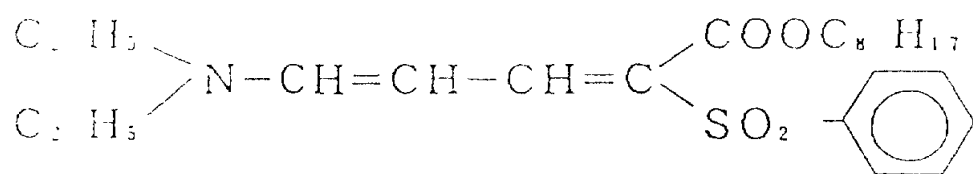
U-4



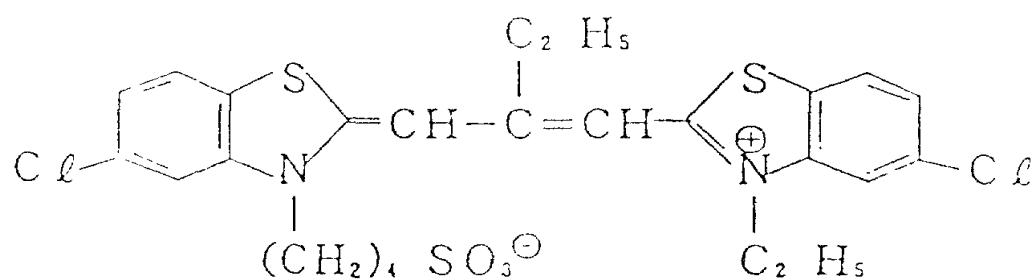
U-5



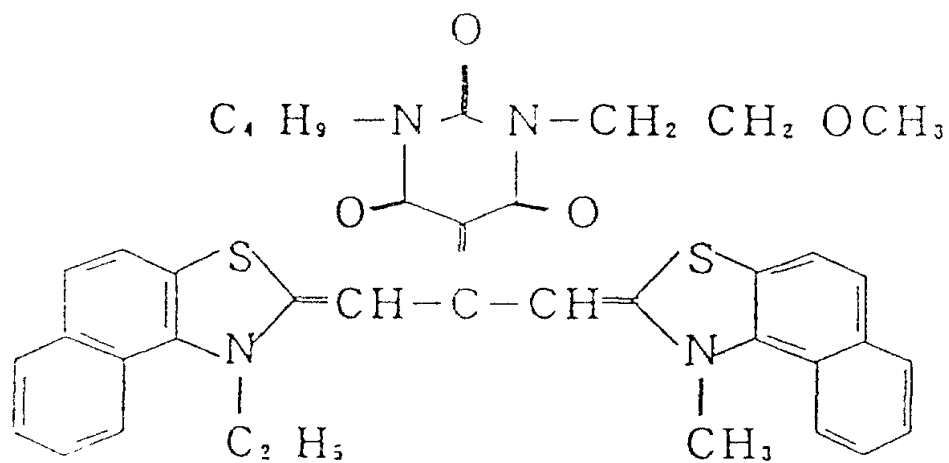
U-6



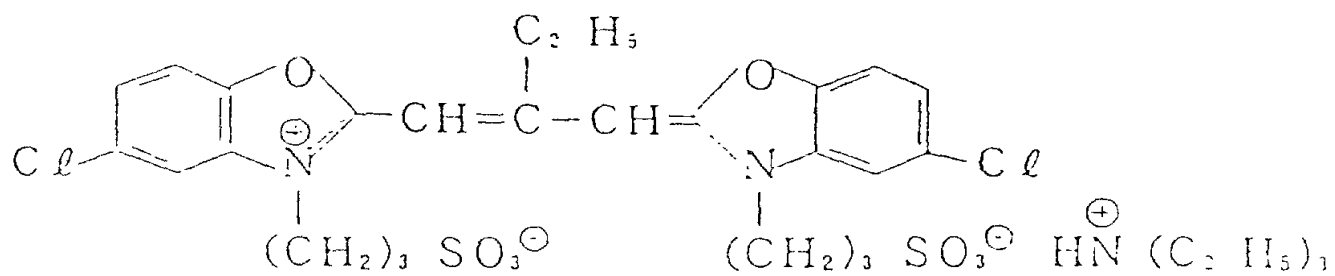
S-1



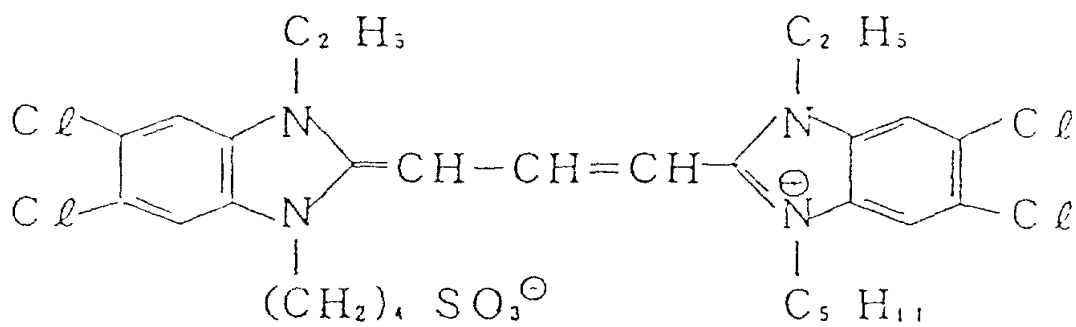
S-2



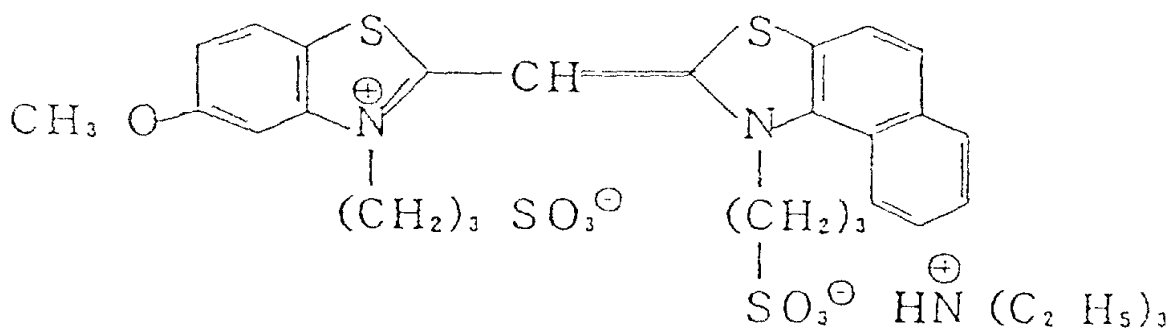
S-3



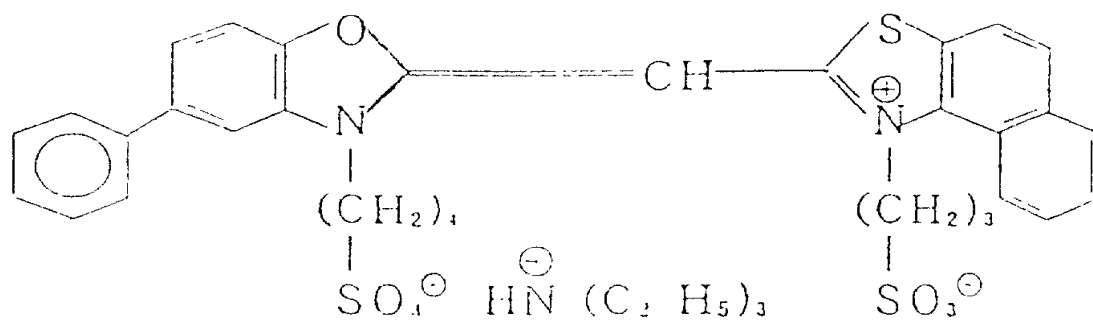
S-4



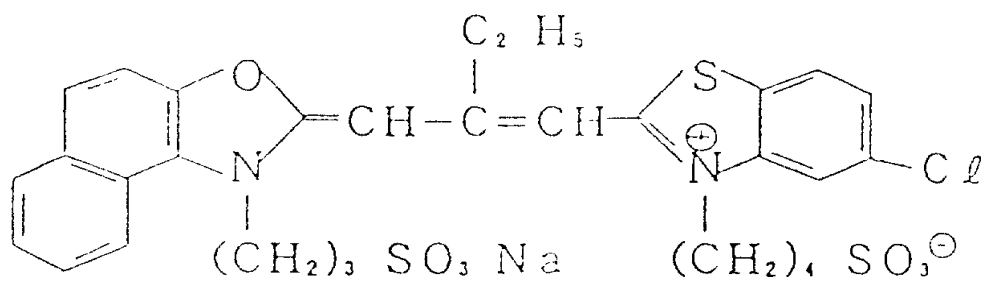
S-5



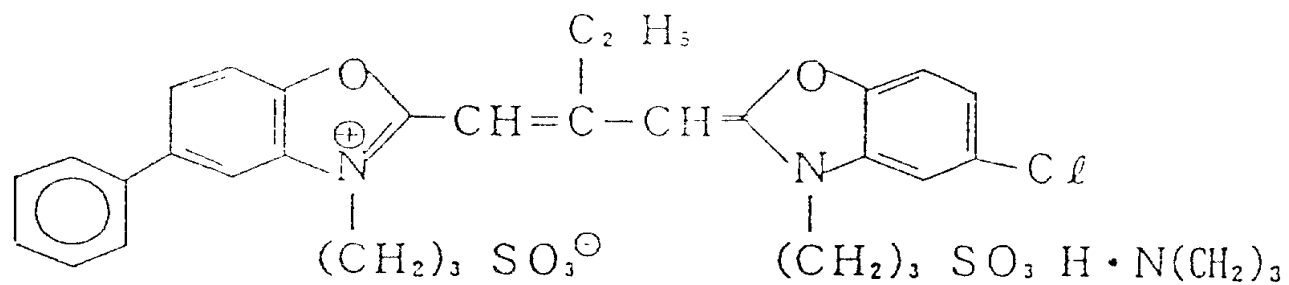
S-6



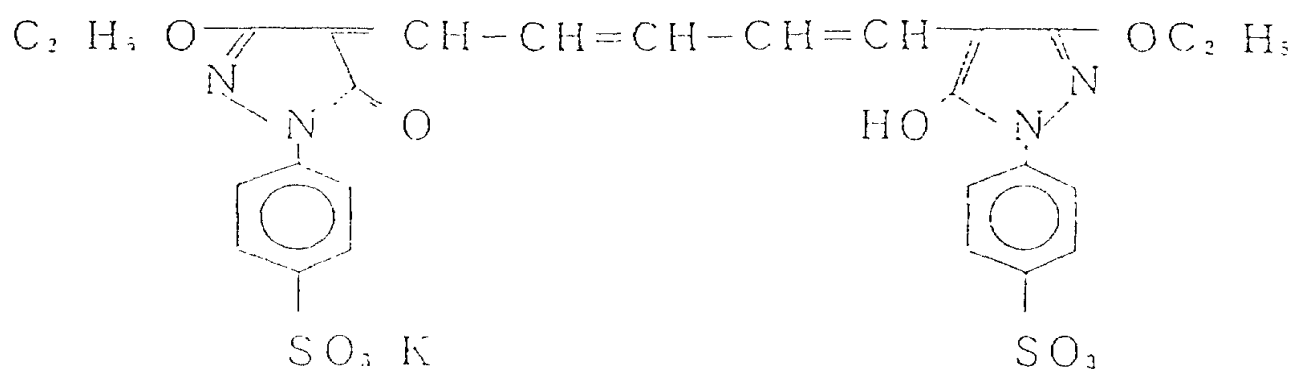
S-7



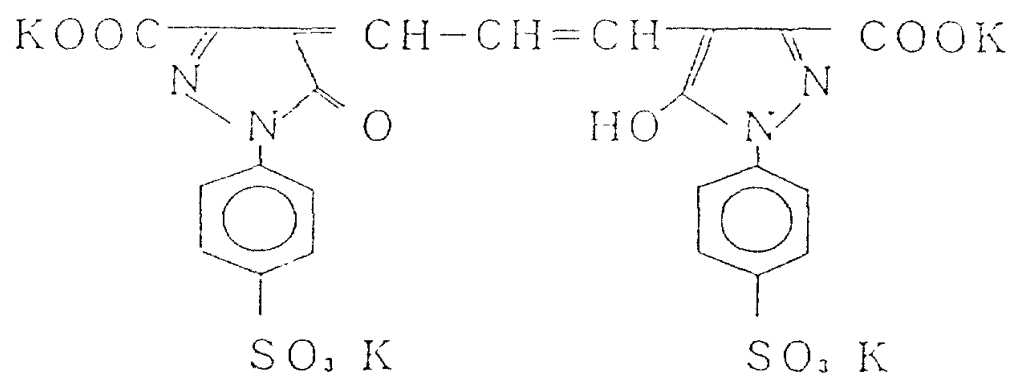
S-8



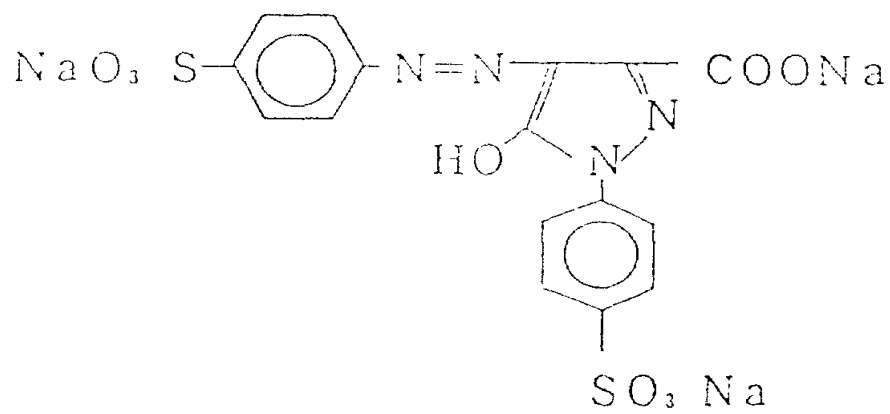
D-1



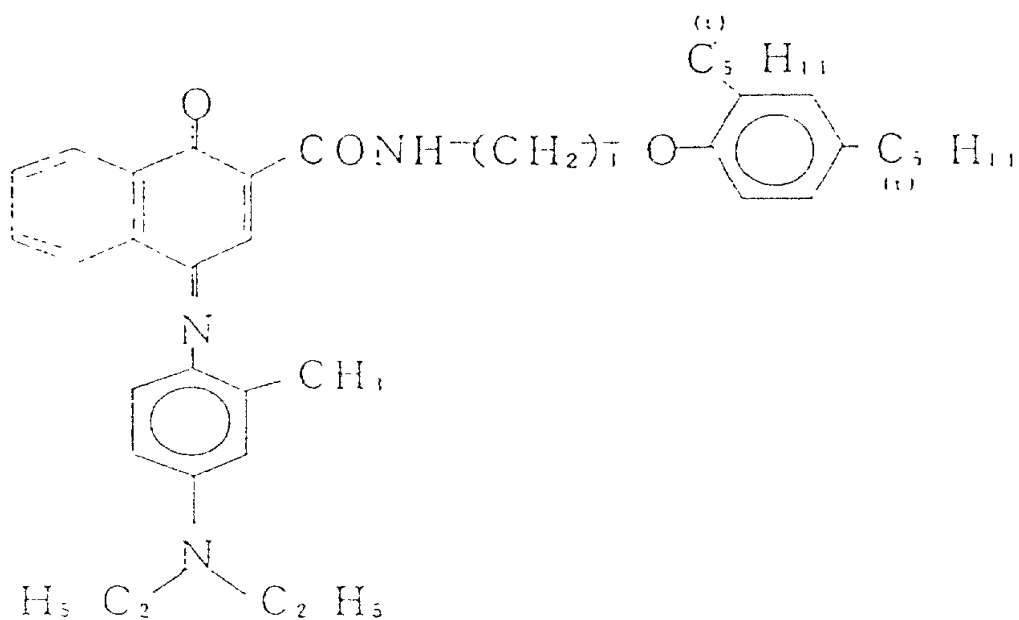
D-2



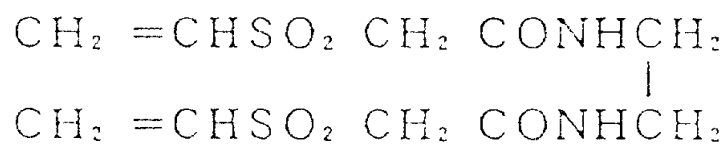
D-3



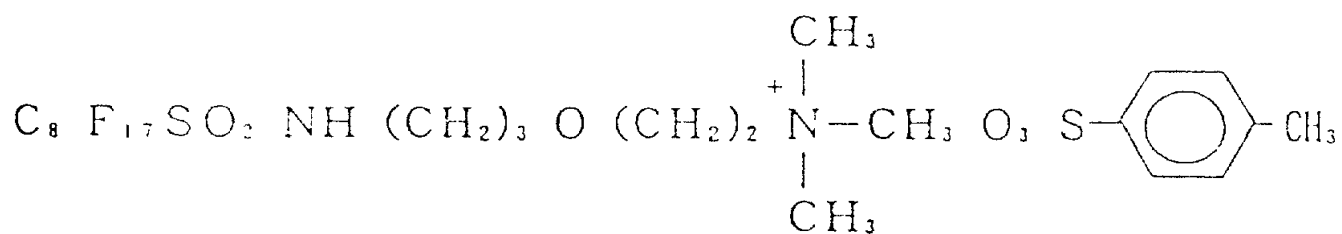
D-4



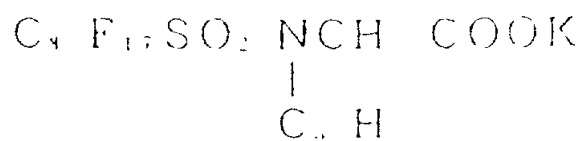
H-1



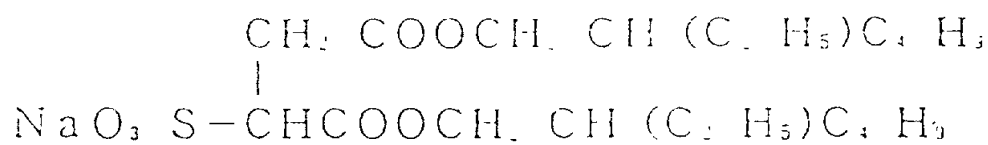
W-1



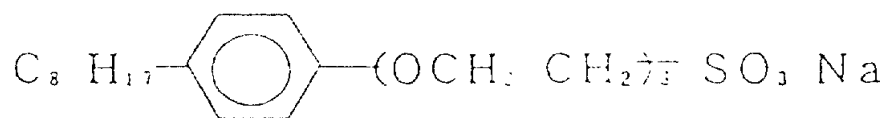
W-2



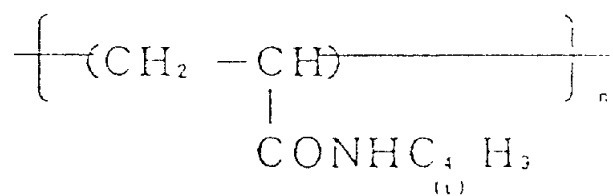
W-3



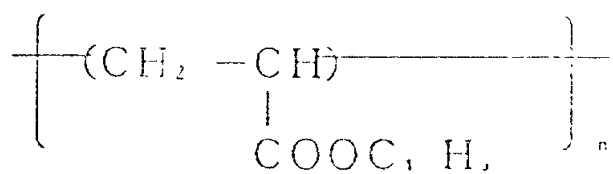
W-4



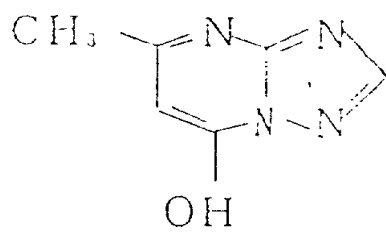
P-1



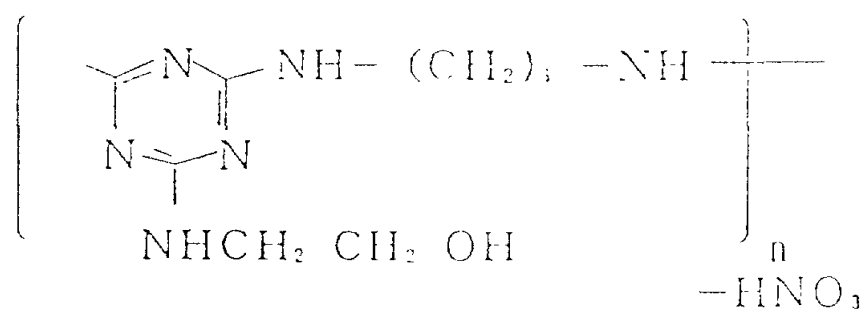
M-1



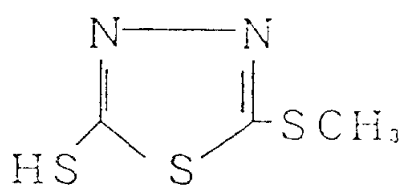
F-1



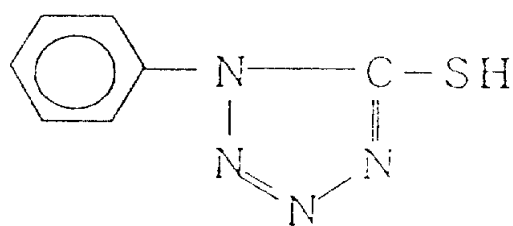
F-2



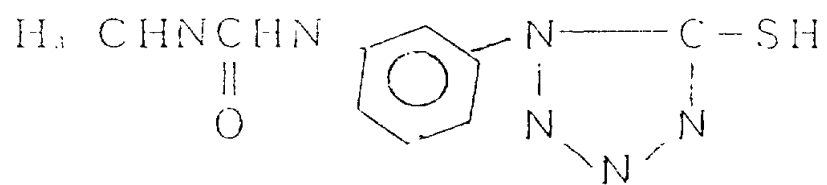
F-3



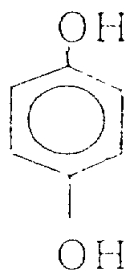
F-4



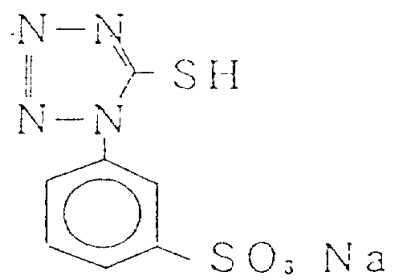
F-5



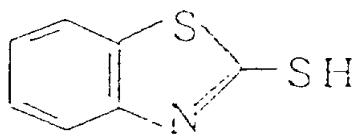
F-6



F-7



F-8



按与以上相同的方法制备其他的样品，只是降低感度、中等感度和高感度的感兰乳剂层中的黄色偶合剂分别改变为另外的对照偶合剂和本发明的偶合剂，使得它们以等摩尔量存在。

对这样制备的样品进行梯度曝光，然后进行以下所示的冲洗加工。

冲洗过程

过程	时间(分)	温度(℃)
首先显影	6	38
水洗	2	38
反转显影	2	38
彩色显影	6	38
补偿	2	38
漂白	6	38
定影	4	38
水洗	4	38
稳定	1	常温
干燥		

每一种冲洗药液的配方如下

首次显影溶液

水	700ml
次氨基-N,N,N-三亚甲基膦酸五钠	2g
亚硫酸钠	20g
氢醌—磺酸盐	30g
一水合碳酸钠	30g
1-苯基-4-甲基-4-羟甲基-3-吡唑烷酮	2g
溴化钾	2.5g
硫氰酸钾	1.2g

磺化钾(0.1%溶液)	2ml
加水至	1000ml
<u>反转显影溶液</u>	
水	700ml
次氮基-N,N,N-三亚甲基膦酸五钠	2g
二水合氯化亚锡	1g
对一氨基苯酚	0.1g
氢氧化钠	8g
冰醋酸	15ml
加水至	1000ml
<u>彩色显影溶液</u>	
水	700ml
次氮基-N,N,N-三亚甲基膦酸五钠	3g
亚硫酸钠	7g
十二水合叔磷酸钠	36g
溴化钾	1g
碘化钾(0.1%溶液)	90ml
氢氧化钠	3g
柠檬酸	1.5g
N-乙基-N-(β -甲基亚磺酰氨基乙基)	
-3-甲基-4-氨基苯胺硫酸盐	11g
3,6-二硫辛烷-1,8-二醇	1g
加水至	1000ml
<u>补偿溶液</u>	
水	700ml
亚硫酸钠	12g
二水合乙二胺四乙酸钠	8g
硫甘油	0.4ml

冰醋酸	3ml
加水至	1000ml
<u>漂白溶液</u>	
水	800ml
二水合乙二胺四乙酸钠	2g
二水合乙二胺四乙酸铁(Ⅲ)铵	120g
溴化钾	100g
加水至	1000ml
<u>定影溶液</u>	
水	800ml
硫代硫酸钠	80.0g
亚硫酸钠	5.0g
亚硫酸氢钠	5.0g
加水至	1000ml
<u>稳定溶液</u>	
水	800ml
福尔马林	5.0ml

Fuji Driwell(表面活性剂,Fuji Photo Film Co.,
Ltd.,制造)

5.0ml

加水至
结果列在表 5 中

1000ml

表 5

样 品	偶合剂	Dmax	附 注
501	YC—2	2.78	对照例
502	YC—8	2.92	对照例
503	YC—2,YC—8	2.88	对照例
504	YC—9	3.15	本发明
505	YC—8	3.32	本发明
506	YC—6	3.40	本发明
507	Y—46	3.18	本发明

如从表 5 中结果所清楚表明的那样, 显然可以说本发明的偶合剂同对照偶合剂相比较是一种给出了高颜色密度的优良的偶合剂。

例 6

利用如下所示在一个两侧涂敷了一层聚乙烯的纸片基上由第一至第十二层构成的多涂层来制备一种彩色照相材料.作为一种白色颜料的钛白和作为一种兰色染料的群青兰被包含在第一层这一侧的层状聚乙烯膜中。

感光层的配方

在以下一些配方中, 每一种组成成分用每平方米的涂敷量 g/m^2 来表示, 但卤化银的涂敷量用银表示。

第一层 (明胶层)

明胶 1.30

第二层 (防光晕层)

黑色胶态银 0.10

明胶	0.70
第三层 (低感度感红乳剂层)	
用感红染料 (EXS—1, EXS—2 和 EXS—3) 进行过光谱增感的银的氯、碘、溴化物乳剂 EM ₁ (AgCl: 1mol%; AgI: 4mol%; 平均晶粒尺寸: 0.3 μ m; 晶粒尺寸分布: 10%; 立方晶粒, 带有碘核的核/壳型)	0.06
用感红染料 (EXS—1, EXS—2 和 EXS—3) 进行过光谱增感的银的碘溴化物乳剂 EM ₂ [(AgI: 5mol%; 平均晶粒尺寸: (0.45 μ m; 晶粒尺寸分布: 20%; 平片状晶粒 (纵横比: 5)]	0.10
明胶	1.00
青色偶合剂 (EXC—1)	0.14
青色偶合剂 (EXC—2)	0.07
褪色抑制剂 (Cpd—2, Cpd—3, Cpd—4 和 Cpd—9, 每一种数量相等)	0.12
用于偶合剂的分散介质 (Cpd—5)	0.03
用于偶合剂的溶剂 (Solv—1, Solv—2 和 Solv—3)	0.06
第四层 (高感度感红乳剂层)	
用感红染料 (EXS—1, EXS—1 和 EXS—3) 进行过光谱增感的银的碘溴化物乳剂 EM ₃ [(AgI: 6mol%; 平均晶粒尺寸: 0.75 μ m; 晶粒尺寸分布: 25%; 平片状晶粒 (纵横比: 8, 核: 碘化物)]	0.15
明胶	1.00
青色偶合剂 (EXC—1)	0.20
青色偶合剂 (EXC—2)	0.10
褪色抑制剂 (Cpd—2, Cpd—3, Cpd—4 和 Cpd—9, 每一种数量相等)	0.15
用于偶合剂的分散介质 (Cpd—5)	0.03
用于偶合剂的溶剂 (Solv—1, Solv—2 和 Solv—3)	0.10

第五层 (中间层)

品红色胶态银	0.02
明胶	1.00
混色抑制剂 (Cpd—6 和 Cpd—7)	0.08
用于混色抑制剂的溶剂 (Solv—4 和 Solv—5)	0.16
聚合物胶乳 (Cpd—8)	0.10

第六层 (低感度感绿乳剂层)

用感绿染料 (ExS—3) 进行过光谱增感的银的氯碘溴化物乳剂 EM₄ (AgCl: 1mol%, AgI: 2.5mol%; 平均晶粒尺寸: 0.28 μ m, 晶粒尺寸分布: 12%; 立方晶粒, 带有碘核的核/壳型) 0.04

用感绿染料 (ExS—3) 进行过光谱增感的银的碘溴化物乳剂 EM₅ [AgI: 2.8mol%, 平均晶粒尺寸: 0.45 μ m, 晶粒尺寸分布: 12%; 平片状晶粒 (纵横比 5)] 0.06

明胶	0.80
品红偶合剂 (ExM—1)	0.10
褪色抑制剂 (Cpd—9)	0.10
色斑抑制剂 (Cpd—10)	0.01
色斑抑制剂 (Cpd—11)	0.001
色斑抑制剂 (Cpd—12)	0.01
用于偶合剂的分散介质 (Cpd—5)	0.05
用于偶合剂的溶剂 (Solv—4 和 Solv—6)	0.15

第七层 (高感度感绿乳剂层)

用感绿染料 (ExS—3) 进行过光谱增感的银的碘溴化物乳剂 EM₆ [AgI: 3.5mol%; 平均晶粒直径: 0.9 μ m, 晶粒尺寸分布: 23%; 平片状晶粒 (纵横比: 9), 均匀碘化物型] 0.10

明胶	0.80
品红偶合剂 (ExM—1)	0.10
褪色抑制剂 (Cpd—9)	0.10

色斑抑制剂 (Cpd—10)	0.01
色斑抑制剂 (Cpd—11)	0.001
色斑抑制剂 (Cpd—12)	0.01
用于偶合剂的分散介质 (Cpd—5)	0.05
用于偶合剂的溶剂 (Solv—4 和 Solv—6)	0.15
第八层 (黄色过滤层)	
黄色胶态银	0.20
明胶	1.00
混色抑制剂 (Cpd—7)	0.06
用于混色抑制剂的溶剂 (Solv—4 和 Solv—5)	0.15
聚合物胶乳	0.10

第九层 (低感度感兰乳剂层)

用感绿染料 (ExS—5 和 ExS—6) 进行过光谱增感的银的氯碘溴化物乳剂 EM₇ (AgCl: 2mol%, AgI: 2.5mol%; 平均晶粒尺寸 0.35 μ m, 晶粒尺寸分布: 8%, 立方晶粒, 带有碘化物核的核/壳型)

0.07

用感绿染料 (ExS—5 和 ExS—6) 进行过光谱增感的银的碘溴化物乳剂 EM₅ [(AgI: 2.5mol%; 平均晶粒尺寸: 0.45 μ m 晶粒尺寸分布: 16%; 平片状晶粒 (纵横比: 6)]

0.10

明胶 0.50

黄色偶合剂 (EXY—1) 0.20

色斑抑制剂 (Cpd—11) 0.001

褪色抑制剂 (Cpd—6) 0.10

用于偶合剂的分散介质 (Cpd—5) 0.05

用于偶合剂的溶剂 (Solv—2) 0.05

第十层 (高感度感蓝乳剂层)

用感绿染料 (EXS—5 和 EXS—6) 进行过光谱增感的银的碘溴化物乳剂 EM₉ [(AgI: 2.5mol%; 平均晶粒尺寸: 1.2 μ m, 晶粒尺寸

分布：21%；平片状晶粒

(纵横比：14)] 0.25

明胶 1.00

黄色偶合剂 (EXY—1) 0.40

色斑抑制剂 (Cpd—11) 0.002

褪色抑制剂 (Cpd—6) 0.10

用于偶合剂的分散介质 (Cpd—5) 0.15

用于偶合剂的溶剂 (Solv—2) 0.10

第十一层 (紫外吸收层)

明胶 1.50

紫外吸收剂 (Cpd—1, Cpd—3 和 Cpd—13) 1.00

混色抑制剂 (Cpd—6 和 Cpd—14) 0.06

分散介质 (Cpd—5) 0.05

用于紫外吸收剂的溶剂 (Solv—1 和 Solv—2) 0.15

防光渗染料 (Cpd—15 和 Cpd—16) 0.02

防光渗染料 (Cpd—17 和 Cpd—18) 0.02

第十二层 (保护层)

小晶粒尺寸银的氯溴化物乳剂

(氯化银：97mol%，平均晶粒尺寸：0.2 μ m) 0.07

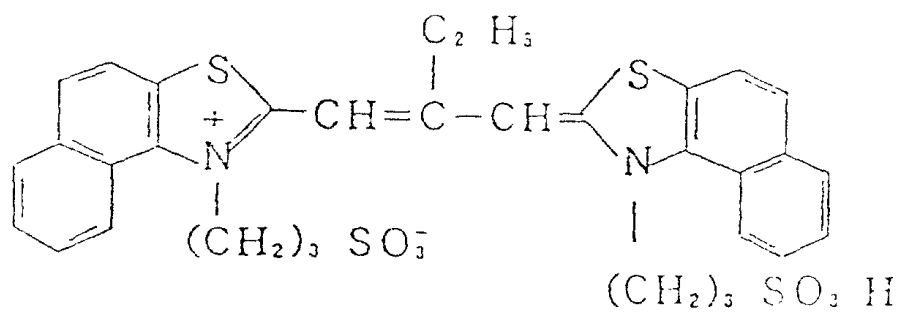
改性聚乙烯醇 0.02

明胶 1.50

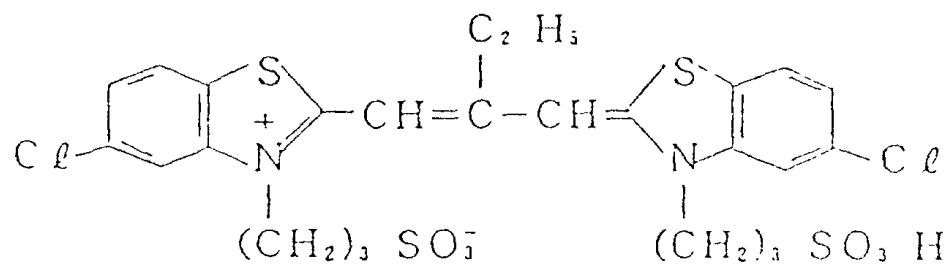
明胶坚膜剂 (H—1) 0.17

此外，Alkano XC (商品名，Dupont 制造) 和烷基苯磺酸钠被用作用于乳化和分散的辅助剂，而琥珀酸酯和 MagefacF—120 (商品名，Dai Nippon Ink & Chemicals Inc. 制造) 被用作对于每一层的涂布助剂。在含有卤化银乳剂或胶态银的那些层中，化合物 (Cpd—19, Cpd—20 和 Cpd—21) 被用作稳定剂。在该例中所使用的化合物在下面给出。

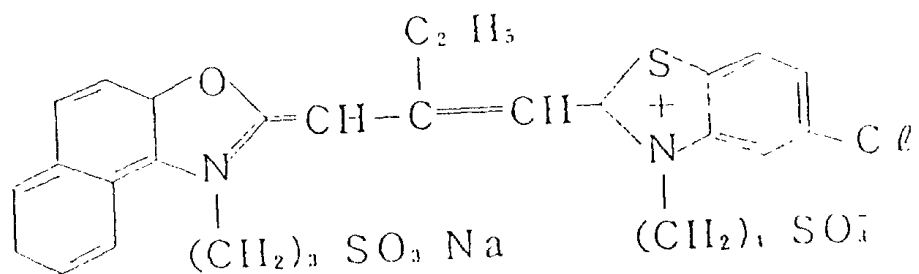
ExS-1



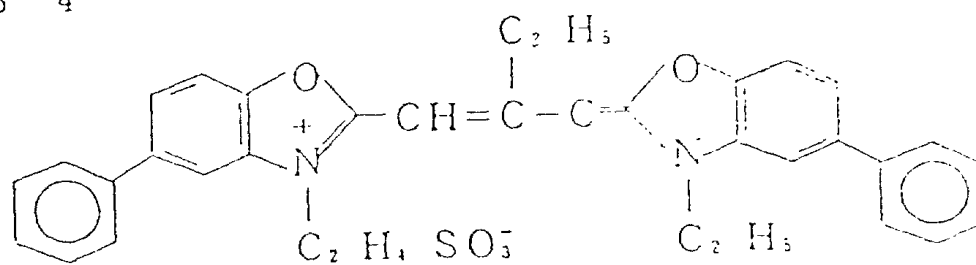
ExS-2



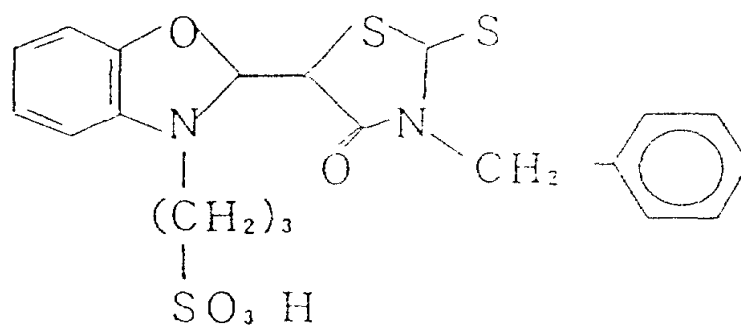
ExS-3



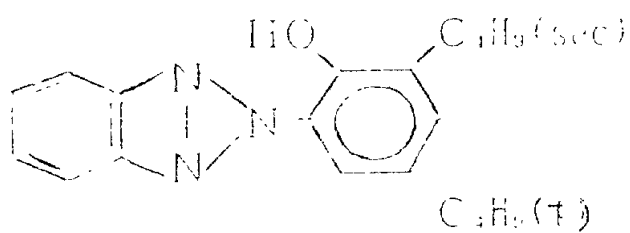
ExS-4



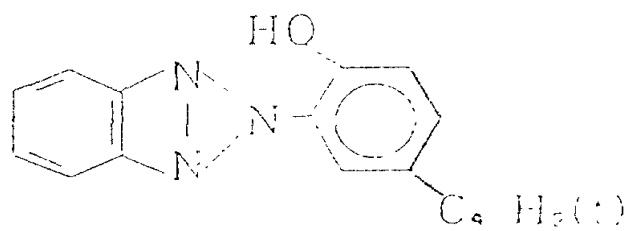
Ex S-5



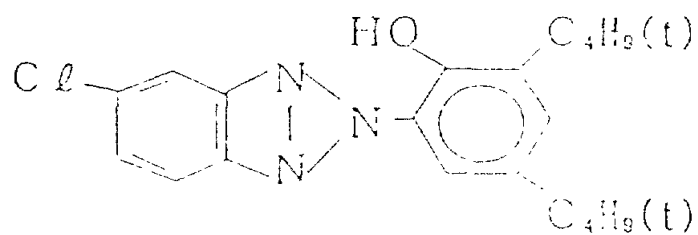
Cpd-1



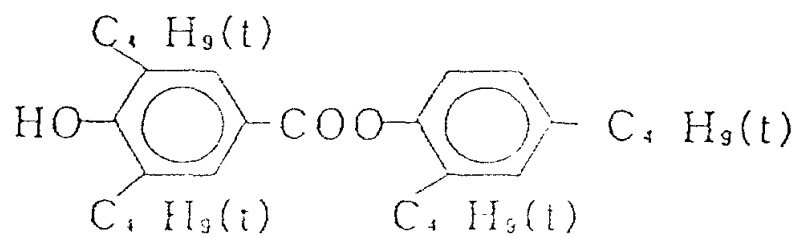
Cpd-2



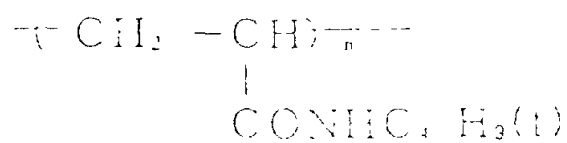
Cpd-3



C p d - 4

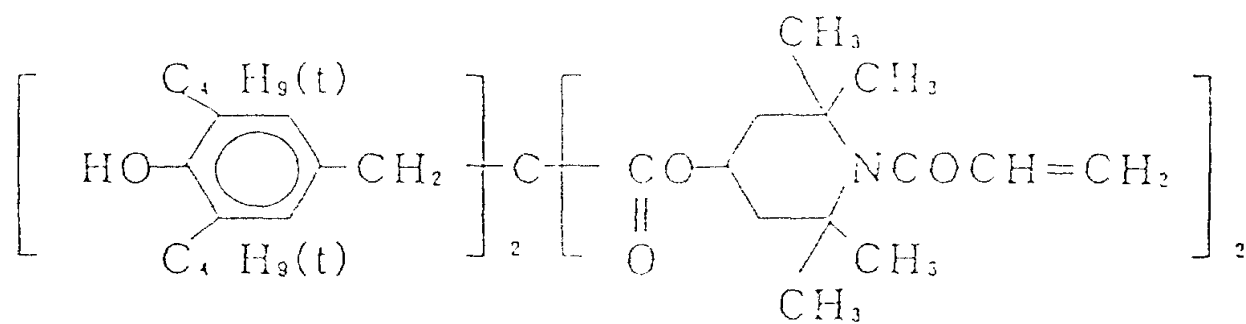


C p d - 5

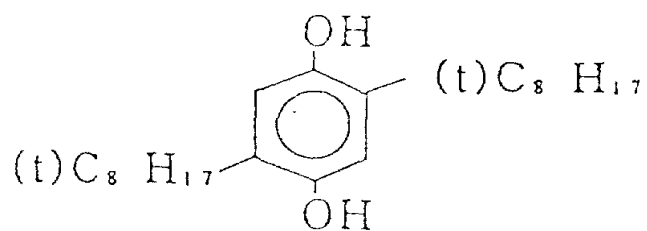


(n = 100 ~ 1000)

C p d - 6



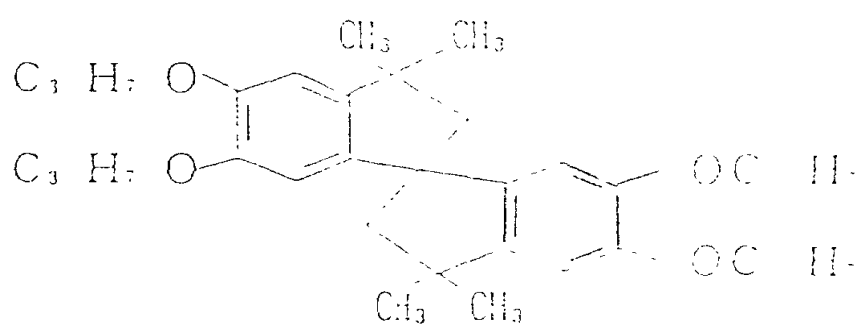
C p d - 7



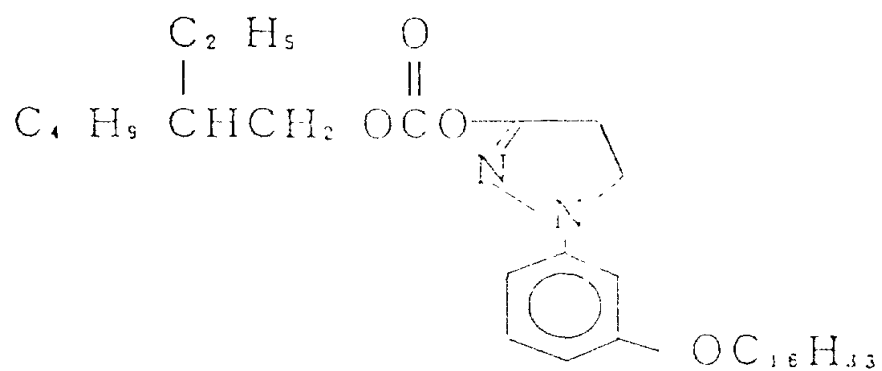
C p d - 8

聚丙烯酸乙酯

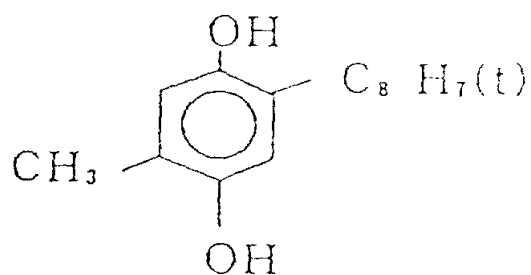
C p d - 9



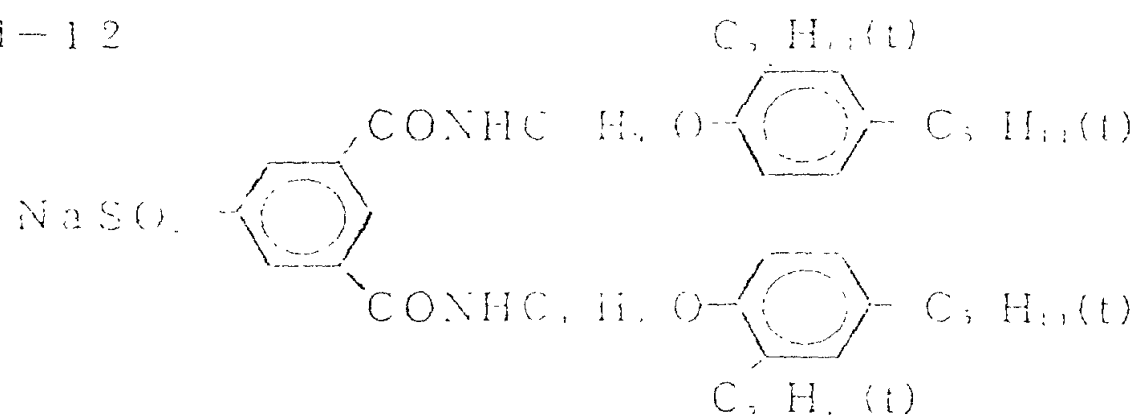
C p d - 10



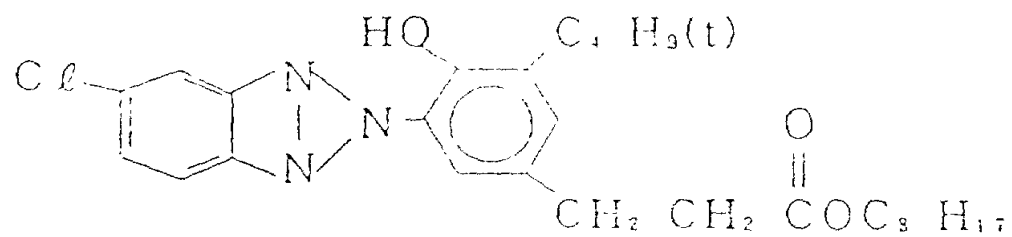
Cpd-11



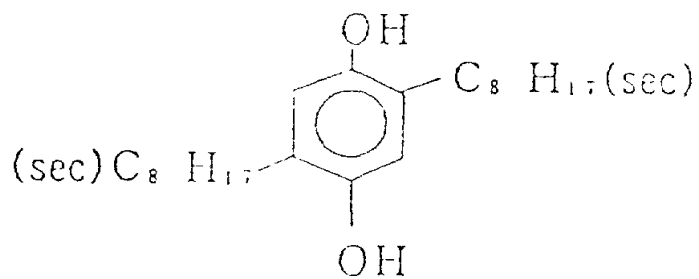
Cpd-12



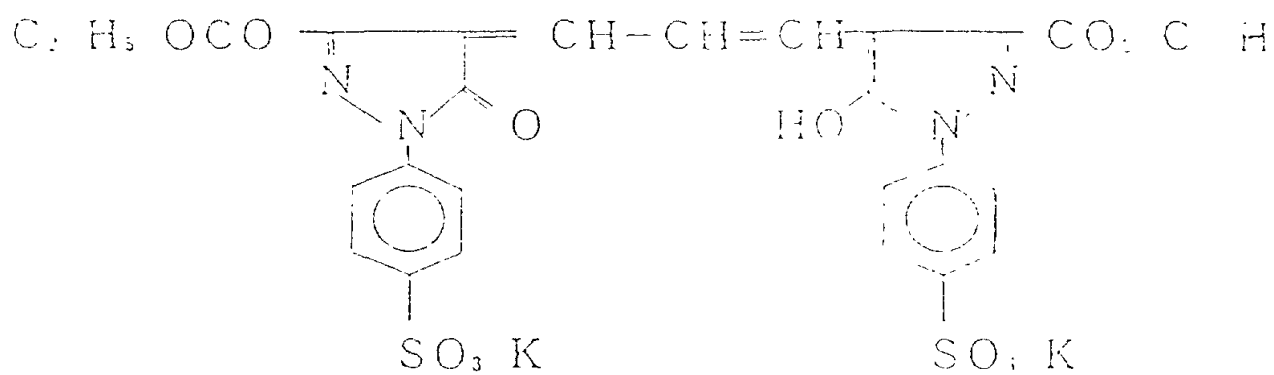
Cpd-13



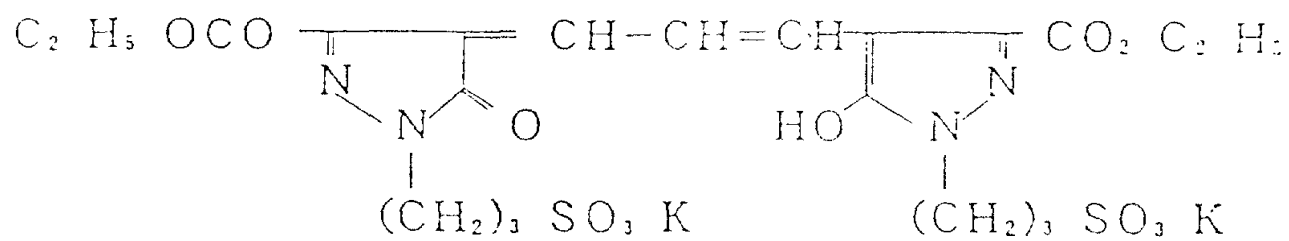
Cpd-14



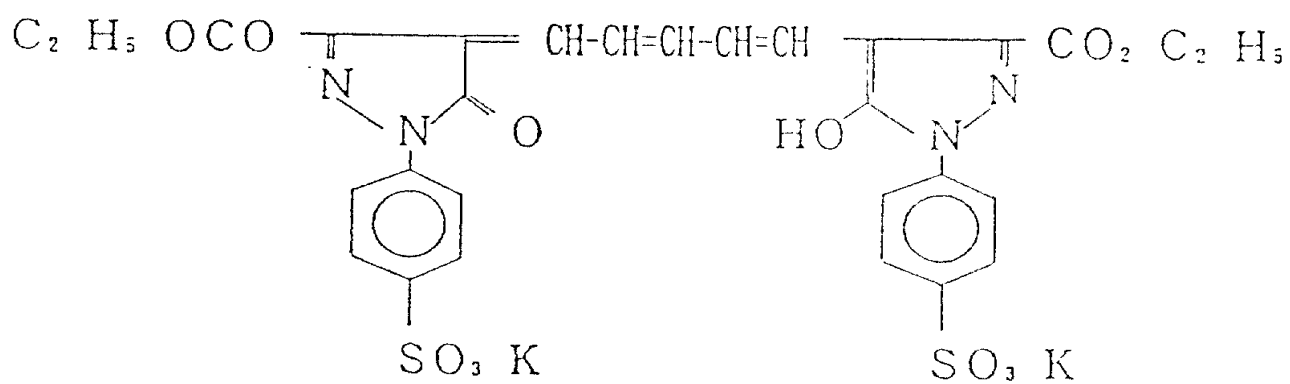
Cpd-15



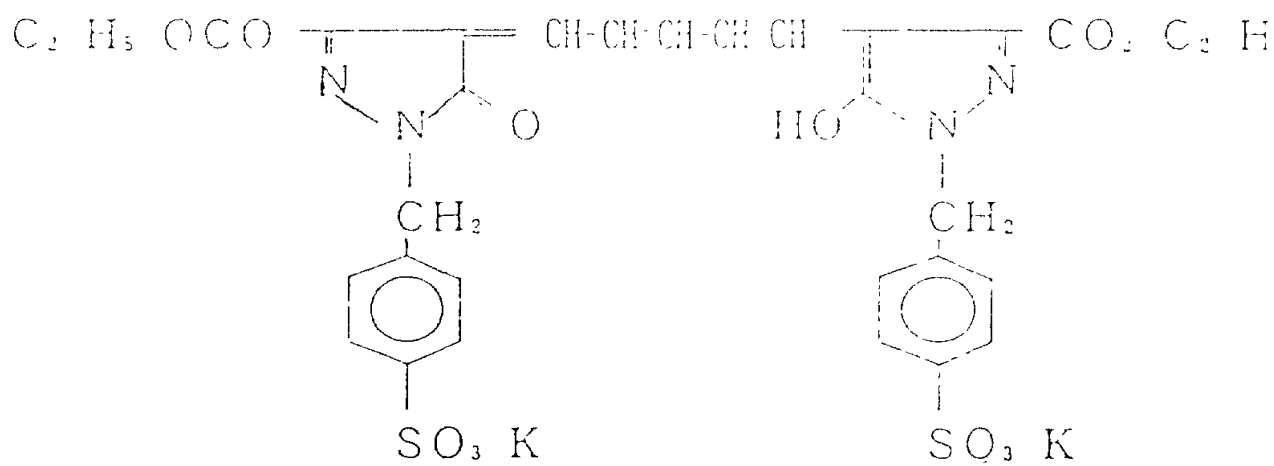
Cpd-16



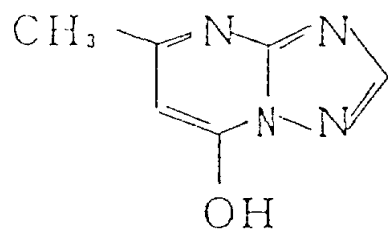
Cp d-17



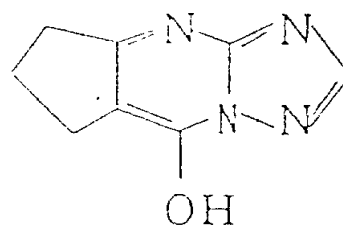
Cp d-18



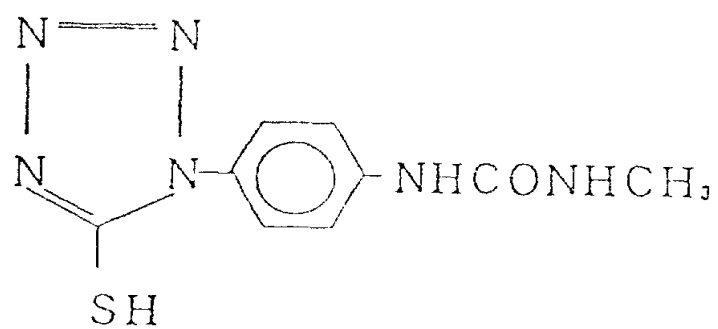
Cp d-19



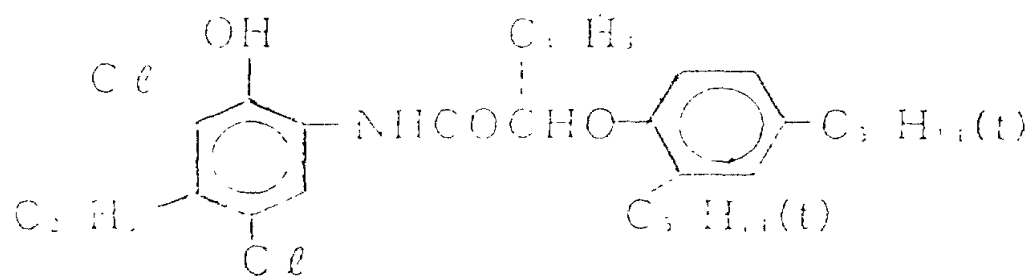
Cp d-20



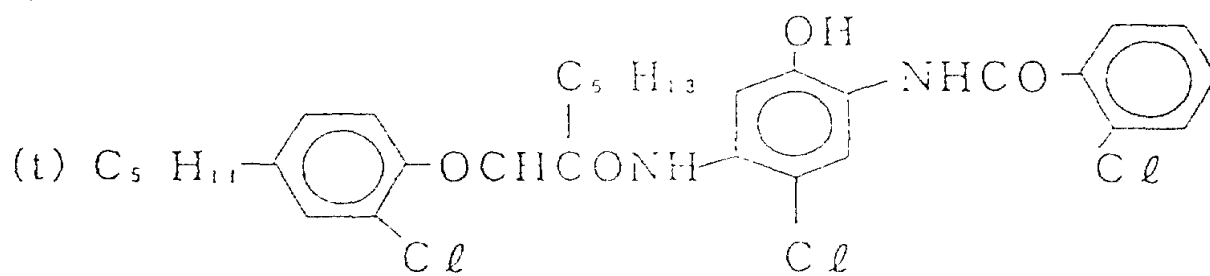
Cpd-21



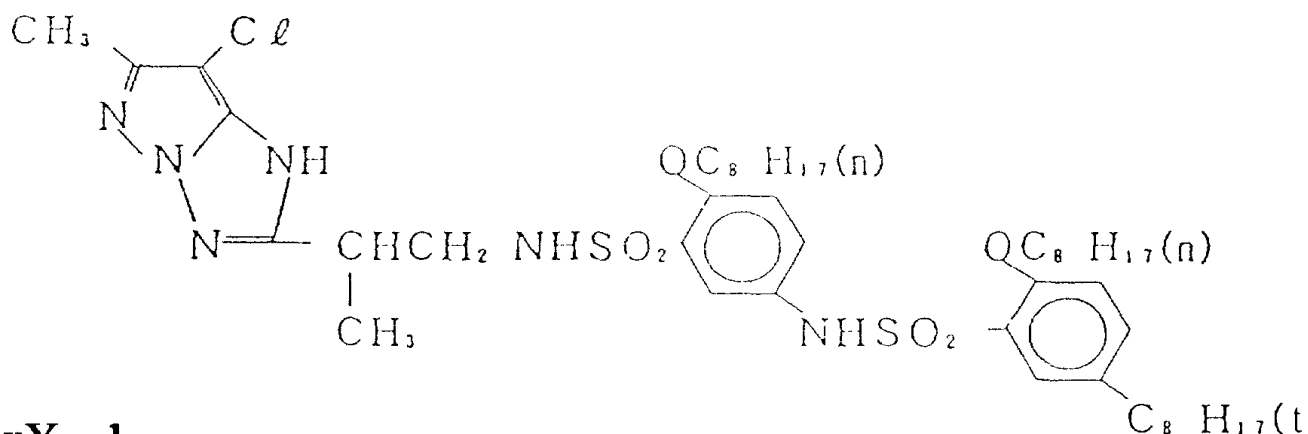
Exc-1



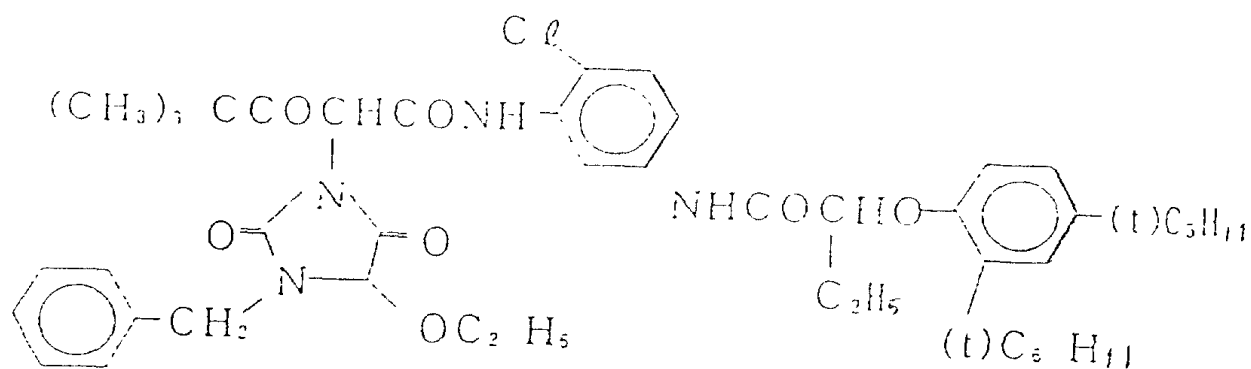
Exc-2



ExM—1



ExY—1



Solv—1 邻苯二甲酸二(2-乙基己基酯);

Solv—2 磷酸三壬酯

Solv—3 邻苯二甲酸二 (3-甲基己基酯);

Solv—4 磷酸三 (邻甲苯酯);

Solv—5 邻苯二甲酸二丁酯

Solv—6 磷酸三辛酯

H—1 : 1, 2—二 (乙烯磺酰基乙酰氨基)

(1, 2—bis (Vinylsulphonylacetoamido))

(乳剂 A)

制备具有 (100) 晶体习性的单分散乳剂

利用双注法将硝酸银水溶液和含有 KBr 和 KI 的水溶液加到一种保持在 70℃ 的明胶水溶液 (PBr 保持在 4.5) 中, 以便制备具有 (100) 晶体习性的单分散乳剂 (晶粒边长: 0.68 μ m)。将此核乳剂分为三份, 在以下所示不同条件下形成壳, 结果最后产生的晶粒尺寸为 0.7 μ m, AgI 含量为 3mol%。

将硫代硫酸钠和氯金酸钾加到核中, 以便进行化学增感。然后, 使壳在一形成该核相同的条件沉积。

通过调换在低感度感蓝层和高感度感蓝层中的黄色偶合剂 ExY—1, 制备对照用偶合剂和本发明的偶合剂, 使得它是等摩尔的。

根据以下给出的过程对这些样品进行冲洗处理并进行评价。

冲洗过程

首次显影 (黑白显影)	38℃	75 秒
水洗	38℃	90 秒
反转曝光	100Lux 以上	60 秒以上
彩色显影	38℃	135 秒
水洗	38℃	45 秒
漂白—定影	38℃	120 秒
水洗	38℃	135 秒
干燥		

冲洗溶液配方	首次显影溶液	次氮基—N,N,N—三亚甲基膦酸五钠	0.6g
	二亚乙基三胺	五乙酸五钠	4.0g
	亚硫酸钾		30.0g
	硫氰酸钾		1.2g
	碳酸钾		35.0g

氢醌单磺酸钾	25.0g
二甘醇	15.0g
1—苯基—4—羟基—甲基—4—甲基—3—	
吡唑烷酮	2.0g
溴化钾	0.5g
碘化钾	5.0mg
加水至	1l
	(PH9.70)

彩色显影剂

苯甲醇	15.0ml
二甘醇	12.0ml
3, 6—二硫代—1, 8—辛二醇	0.2g
次氨基—N, N, N—三亚甲基膦酸五钠	0.5g
二亚乙基三胺五乙酸五钠	2.0g
亚硫酸钠	2.0g
碳酸钾	25.0g
羟胺磺酸盐	3.0g
N—乙基—N (β —甲基亚磺酰氨基乙基)	
—3—甲基—4—氨基苯胺磺酸盐	5.0g
溴化钾	0.5g
碘化钾	1.0mg
加水至 1	1l
	(PH10.40)

漂白—定影溶液

2—巯基—1,3,4—三唑	1.0g
二水合乙二胺四乙酸二钠	5.0g
一水合乙二胺四乙酸铁(III)铵	80.0g
亚硫酸钠	15.0g

硫代硫酸铵(700f / 1 溶液)	150.0ml
冰醋酸	5.0ml
加水至	1l
	(PH6.50)

水洗溶液

使自来水经过一用 H-型强酸性阳离子交换树脂 (Diaion SK—1B, tradename, made by Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.) 和 OH-型强碱性阴离子交换树脂 (Diaion SA—10A, tradename, made by the same as the above) 填充的混合型柱进行处理, 以便得到具有如下质量的水。向这样处理过的水中按 20mg / l 加入二氯异氰尿酸钠作为杀菌剂。

在这种情况下获得与例 1 中相同的结果。

例 7

通过由以下在一个两侧都有一层聚乙烯叠片的纸片基 (厚度 100 μ m) 的一个面上的第一至第十四层和背面上的第十五和第十六层构成的多层涂层的方式来制备照相材料。在第一层一侧的聚乙烯膜中含有二氧化钛 (一种白色颜料) 和少量群青色 (一种兰色染料) 该片基表面的色度用 L^* 、 a^* 和 b^* 表示, 分别为 88.0、-0.20 和 -0.75)。

感光层的配方

在以下一些配方中每一种组成成分用每平方米面的涂敷量 g / m^2 来表示, 但卤化银的涂敷量用银的量来表示。按照 EM1 的制备步骤来制备每一层乳剂, 只是第十四层乳剂使用经过化学表面熟化的 Lipman 乳剂。

第一层 (防光晕层)

黑白胶态银	0.10
明胶	0.70

第二层 (中间层)

明胶	0.70
第三层 (低感度感红乳剂层)	
用感红染料 (ExS—1、ExS—2 和 ExS—3) 进行过光增感的溴化银乳剂 (平均晶粒尺寸: $0.25\mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布 (偏差系数): 8%, 八面体)。	0.04
用感红染料 (ExS—1, ExS—2 和 ExS—3) 进行过光谱增感的氯溴化银乳剂 (氯化银: 5mol%, 平均晶粒尺寸: $0.40\mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布: 10%, 八面体)	0.08
明胶	1.00
青色偶合剂 (ExC—1, ExC—2 和 ExC—3 按 1 : 1 : 0.2 的比例的混合物)	0.30
褪色抑制剂 (等比例的 Cpd—1、Cpd—2、Cpd—3 和 Cpd—4 的混合物)	0.18
色斑抑制剂 (Cpd—5)	0.003
偶合剂分散介质 (Cpd—6)	0.03
偶合剂溶剂 (等比例的 Solv—1, Solv—2 和 Solv—3 的混合物)	0.12
第四层 (高感度感红乳剂层用感红染料 (ExS—1、ExS—2 和 ExS—3) 进行过光谱增感的溴化银乳剂 (平均晶粒尺寸: $0.60\mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布: 15%, 八面体)	0.14
明胶	1.00
青色偶合剂 (接 1 : 1 : 0.2 的比例的 ExC—1、ExC—2 和 ExC—3 的混合物)	0.30
褪色抑制剂(等比例的 Cpd—,Cpd—2,Cpd—3 和 Cpd—4 的混合物)	0.18
偶合剂分散介质 (Cpd—6)	0.03
偶合剂溶剂(Solv—1, Solv—2 和 Solv—3 等比例的混合物)	0.12
第五层 (中间层)	

明胶	1.00
混色抑制剂 (Cpd—7)	0.08
混色抑制剂溶剂 (Solv—4 和 Solv—5 等比例的混合物)	0.16
聚合物胶乳 (Cpd—8)	0.10
第六层 (低感度感绿乳剂层)	
用感绿染料 (ExS—4) 进行过光谱增感的溴化银乳剂 (平均晶粒尺寸: $0.25\mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布: 8%, 八面体)	0.04
用感绿染料 (ExS—4) 进行过光谱增感的氯溴化银乳剂 (氯化银: 5mol%, 平均晶粒尺寸: $0.40\mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布: 10%, 八面体)	0.06
明胶	0.80
品红偶合剂 (ExM—1)	0.11
褪色抑制剂 (等比例的 Cpd—9 和 Cpd—26 的混合物)	0.15
色斑抑制剂 (比例为 10 : 7 : 7 : 1 的 Cpd—10, Cpd—11, Cpd—12 和 Cpd—13 的混合物)	0.025
偶合剂分散介质 (Cpd—6)	0.05
偶合剂溶剂 (等比例的 Solv—4 和 Solv—6 的混合物)	0.15
第七层 (高感度感绿乳剂层)	
用感绿染料 (ExS—4) 进行过光谱增感的溴化银乳剂 (平均晶粒尺寸: $0.65\mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布: 16%, 八面体)	0.10
明胶	0.80
品红偶合剂 (ExM—1、ExM—2 和 ExM—3 的等比例的混合物)	0.11
褪色抑制剂 (等比例的 Cpd—9 和 Cpd—26 的混合物)	0.15
色斑抑制剂 (按 10 : 7 : 7 : 1 的比例的 Cpd—10, Cpd—11, Cpd—12 和 Cpd—13 的混合物)	0.025
偶合剂分散介质 (Cpd—6)	0.05
偶合剂溶剂 (等比例的 Solv—4 和 Solv—6 的混合物)	0.15

第八层 (中间导)	
与第五层相同	
第九层 (黄色过滤器层)	
黄色胶态银	0.12
明胶	0.70
混色抑制剂 (Cpd—7)	0.03
混色抑制剂溶剂 (等比例的 Solv—4 和 Solv—5 的混合物)	0.10
聚合物胶乳 (Cpd—8)	0.07
第十层 (中间层)	
与第五层相同	
第十一层 (低感度感蓝乳剂层)	
用感蓝染料 (ExS—5 和 ExS—6)进行过光谱增感的溴化银乳剂 (平均晶粒尺寸: $0.40\mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布: 8%, 八面体)	0.07
用感蓝染料 (ExS—5 和 ExS—6)进行过光谱增感的氯溴化银乳 剂 (氯化银: 8mol%, 平均晶粒尺寸: $0.60\mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布: 11%, 八面体)	0.14
明胶	0.80
黄色偶合剂 (等比例的 ExY—1 与 ExY—2 的混合物)	0.35
褪色抑制剂 (Cpd—14)	0.10
色斑抑制剂(按 1:5 的比例的 Cpd—5 和 Cpd—15 的混合物)	0.007
偶合剂分散介质 (Cpd—6)	0.05
偶合剂溶剂 (Solv—2)	0.10
第十二层 (高感度感蓝乳剂层)	
用感蓝染料 (ExS—5 和 ExS—6) 光谱增感的溴化银乳剂 (平均 晶粒尺寸: $0.85\mu\text{m}$, 晶粒尺寸分布: 18%, 八面体)	0.15
明胶	0.60
黄色过滤层 (等比例 ExY—1 和 ExY—2 的混合物)	0.30
褪色抑制剂 (Cpd—14)	0.10

色斑抑制剂 (1 : 5 的 Cpd—5 和 Cpd—15 的混合物)	0.007
偶合剂介质 (Cpd—6)	0.05
偶合剂溶剂 (Solv—2)	0.10
第十三层 (紫外吸收层)	
明胶	1.00
紫外吸收剂 (等比例的 Cpd—2 和 Cpd—4 和 Cpd—16 的混合物)	0.50
混色抑制剂 (等比例的 Cpd—7 和 Cpd—17 的混合物)	0.03
分散介质 (Cpd—6)	0.02
紫外吸收剂溶剂 (等比例的 Solv—2 和 Solv—7 的混合物)	0.08
光渗抑制染料 (按 10 : 10 : 13 : 15 : 20 的比例的 Cpd—18、—19、—20、—21 和—27 的混合物)	0.05
第十四层 (防护层)	
细晶粒氯溴化银乳剂 (氯化银: 97mol%, 平均晶粒尺寸: 0.1 μ m)	0.03
丙烯酸改性聚乙烯醇的共聚物 (分子量: 50000)	0.01
聚异丁烯酸甲酯粒子 (平均粒子尺寸: 2.4 μ m) 和二氧化硅 (平均粒子尺寸: 5 μ m) (等比例混合物)	0.05
明胶	1.80
明胶坚膜剂 (等比例的 H—1 与 H—2 的混合物)	0.18
第十五层 (背面层)	
明胶	2.50
紫外吸收剂 (等比例的 Cpd—2, —4 和—16 的混合物)	0.50
染料 (等比例的 Cpd—18、—19、—20、—21 和—27 的混合物)	0.06
第十六层 (背面保护层)	
聚 (异丁烯酸甲酯) 粒子 (平均粒子尺寸: 2.4 μ m) 和二氧化硅 (平均粒子尺寸: 5 μ m) (等比例混合物)	0.05

明胶 2.00

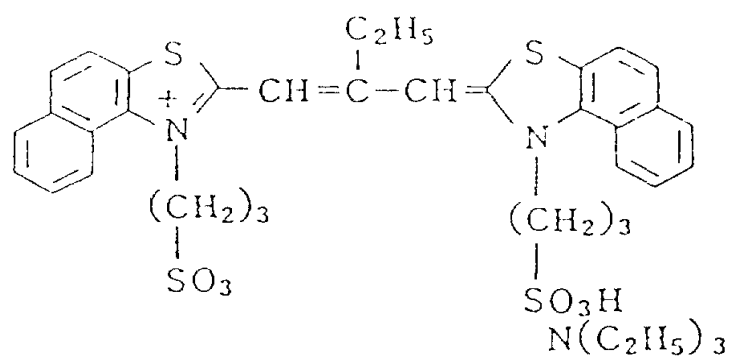
明胶坚膜剂（等比例的 H—1 与 H—2 的混合物） 0.14

EM—1 乳剂的制备

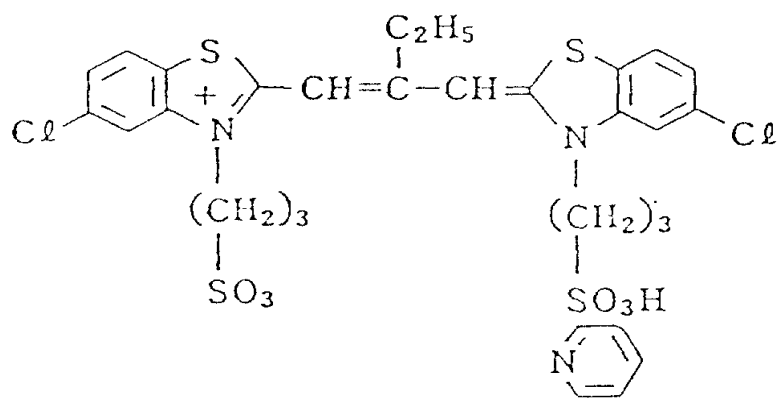
在 75℃ 下，在不少于 15 分钟的时间内并在强烈搅拌下同时将含有溴化钾和硝酸银的水溶液加入明胶水溶液中，以便得到具有 $0.35\mu\text{m}$ 的平均晶粒尺寸的八面体晶粒的溴化银乳剂。按顺序加入 0.3g/mol 银的 3, 4-二甲基-1, 3-噻唑啉-2-硫酮、 6mg/mol 银的硫代硫酸钠和 7mg/mol 银的氯金酸（四水合物），然后在 70℃ 下将该混合物加热 80 分钟，对那样得到的乳剂进行化学增感处理。在与第一淀析过程相同的淀析条件下将这样得到的溴化银晶粒培养成为一个核，以获得平均晶粒尺寸为 $0.7\mu\text{m}$ 的八面体形的单分散核/壳溴化银乳剂。这种乳剂的晶粒尺寸分布的偏差系数大约为 10%。通过按每摩尔银加入 1.5mg 的硫代硫酸钠和 1.5mg 的氯金酸（四水合物）并在 60℃ 下加热 60 分钟的方式对这一乳剂进行更进一步的化学增感，以获得一种内潜象型卤化银乳剂。

在每一感光层中，含有化合物 EXZK—1 和 EXZK—2 作为成核剂，其数量相对于卤化银涂敷量分别 10^{-3} 和 10^{-2} 重量%，还含有 10^{-2} 重量%的化合物 Cpd—22 作为成核加速剂，进一步，还将 Alkanol XC) 商标，Dupont 制造) 和烷基苯磺酸钠用作乳化和分散的辅助剂，并在每一层中加入琥珀酸酯和 Magefac F—120（商品名称，由 Dai Nippon Ink & Chemicals Lnc. 制造）作为每层涂敷助剂，在含有卤化银乳剂或胶态银的各层中，化合物 Cpd—23、—24 和—25 被用作稳定剂。在该例中使用的化合物在下面给出。

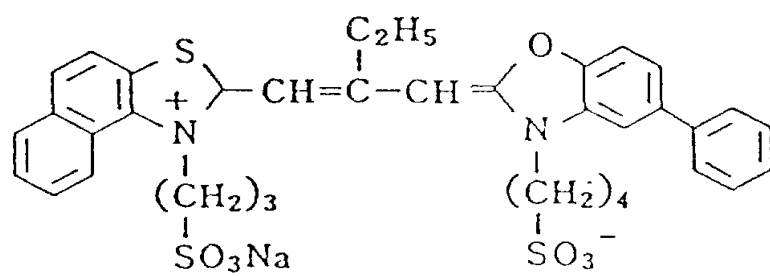
Ex S-1



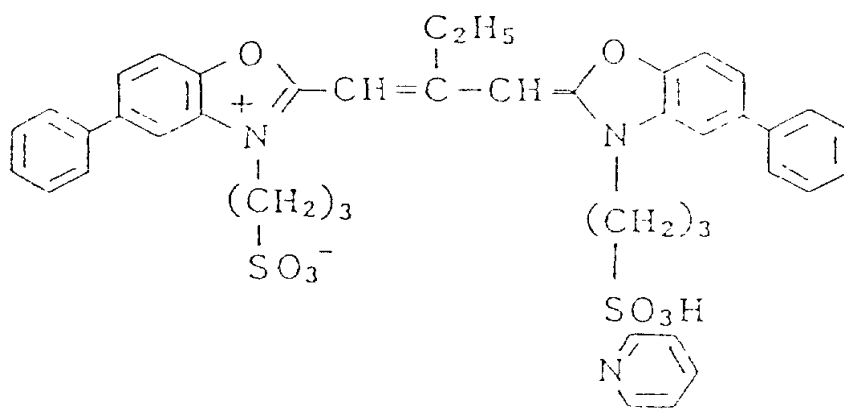
Ex S-2



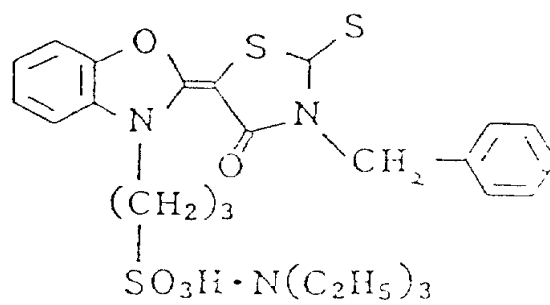
Ex S-3



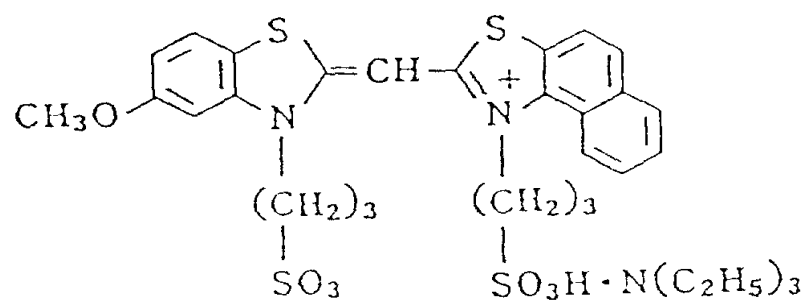
Ex S-4



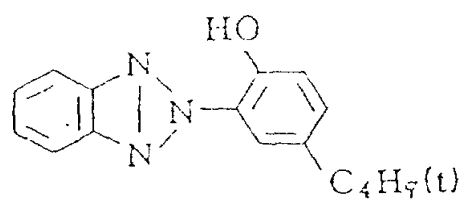
Ex S-5



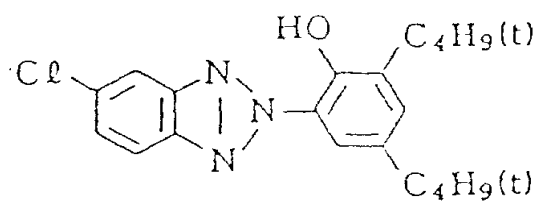
Ex S-6



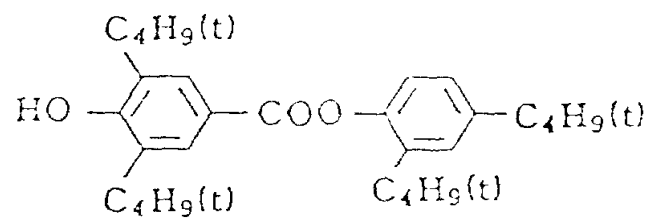
Cpd-1



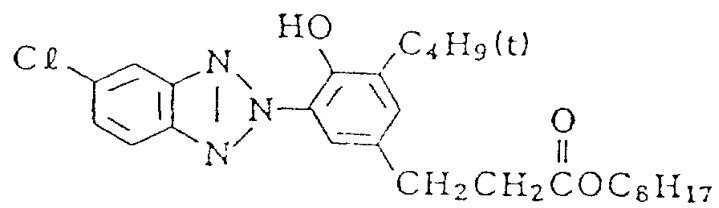
Cpd-2



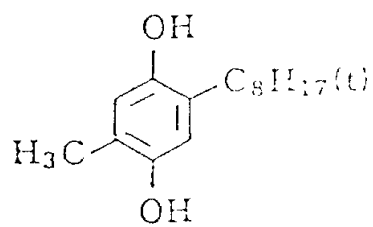
Cpd-3



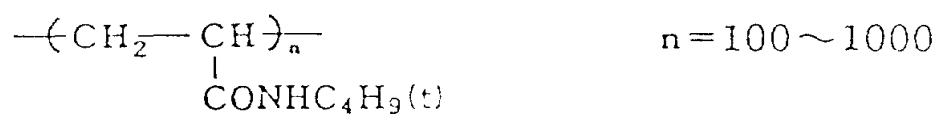
Cpd-4



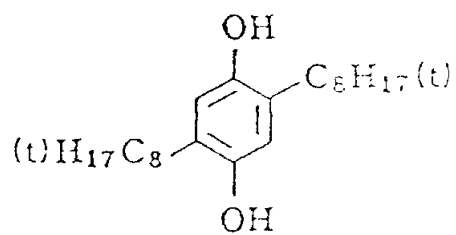
Cpd-5



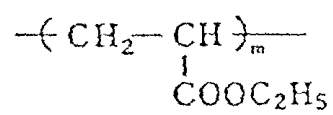
Cpd-6



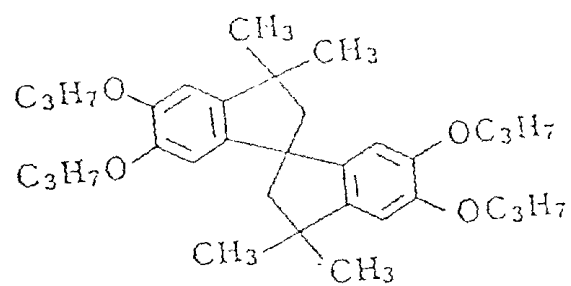
Cpd-7



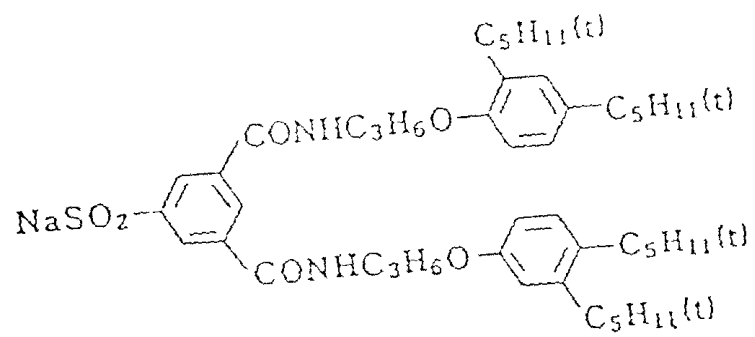
Cpd-8



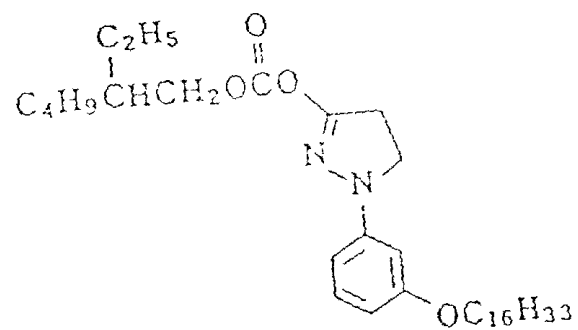
Cpd-9



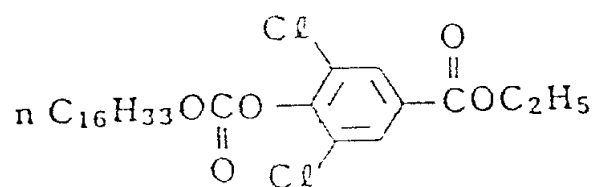
Cpd-10



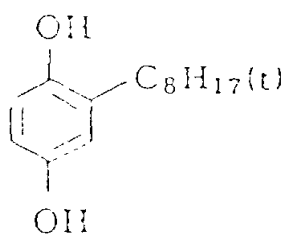
Cpd-11



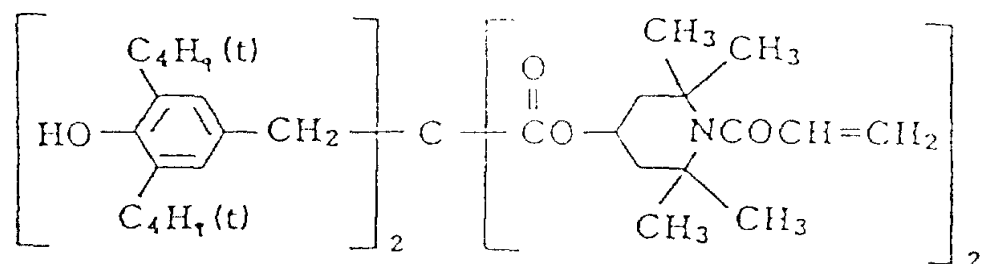
Cpd-12



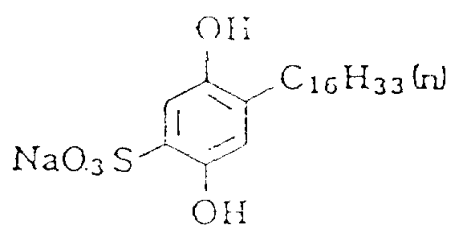
Cpd-13



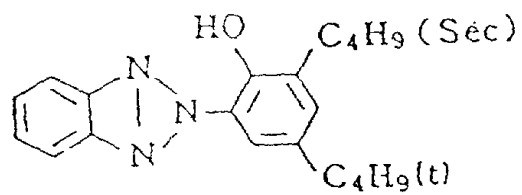
Cpd-14



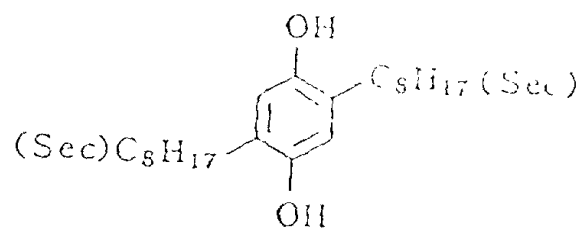
Cpd-15



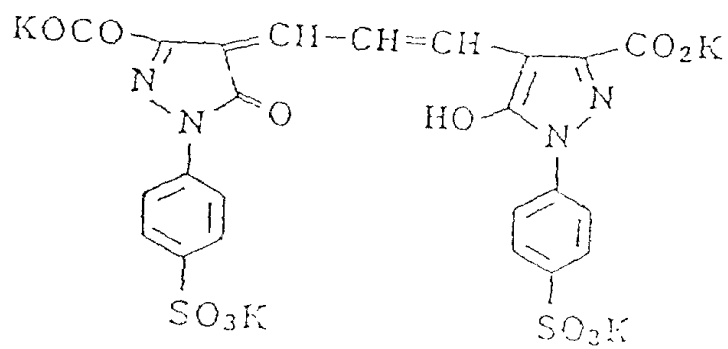
Cpd-16



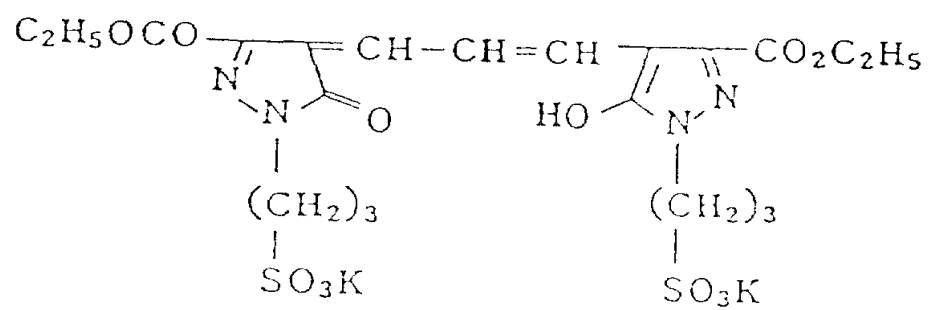
Cpd-17



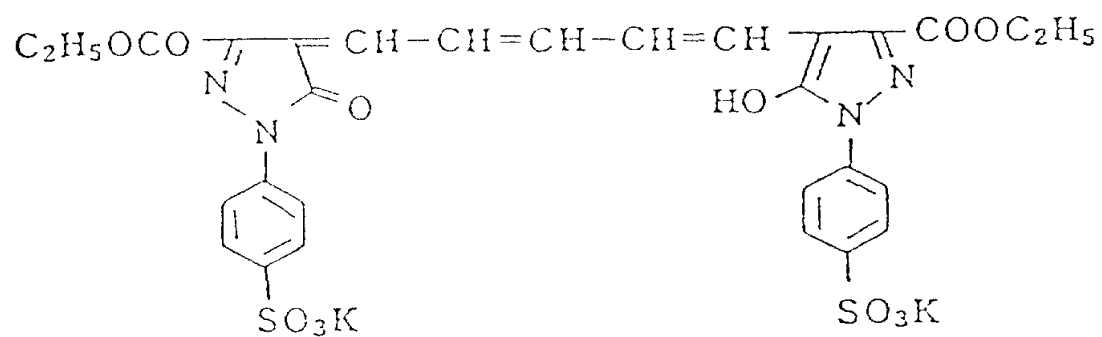
Cpd-18



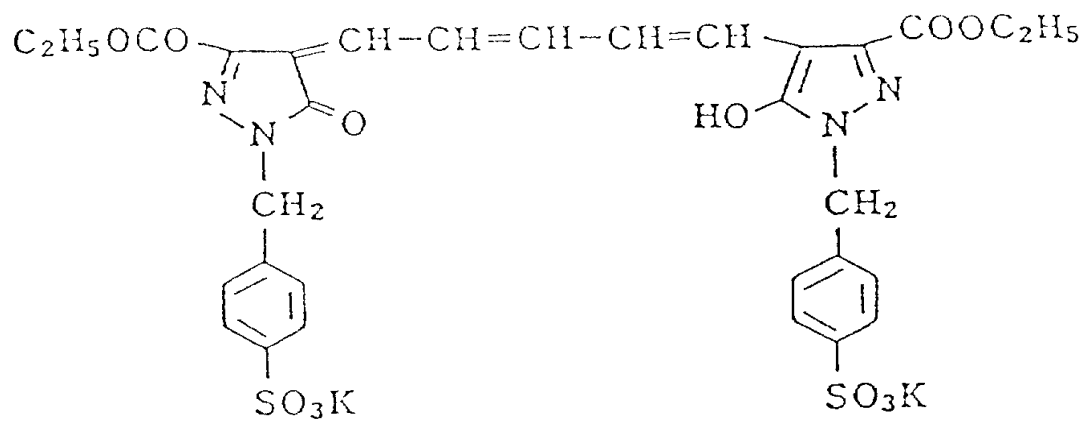
Cpd-19



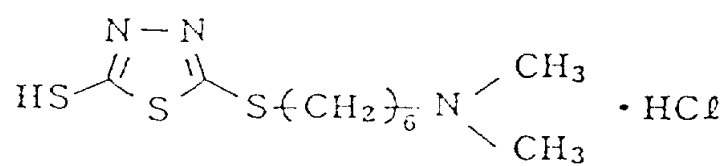
Cpd-20



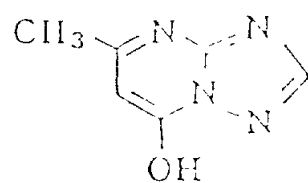
Cpd-21



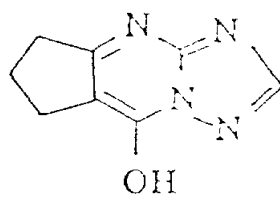
Cpd-22



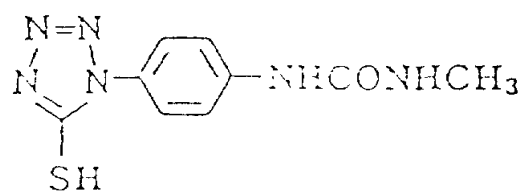
Cpd-23



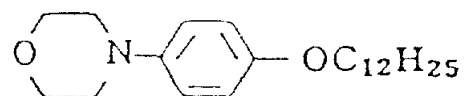
Cpd-24



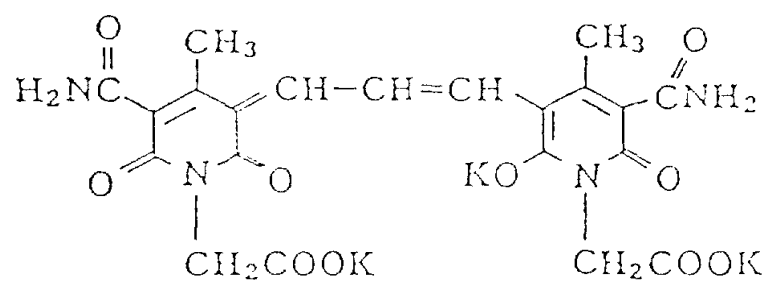
Cpd-25



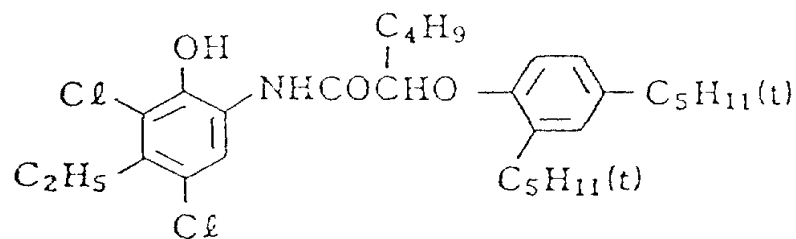
Cpd-26



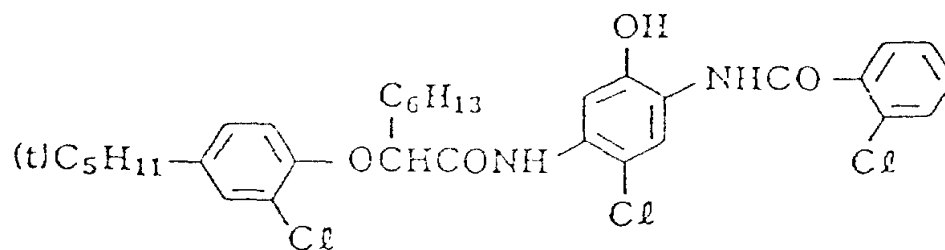
Cpd-27



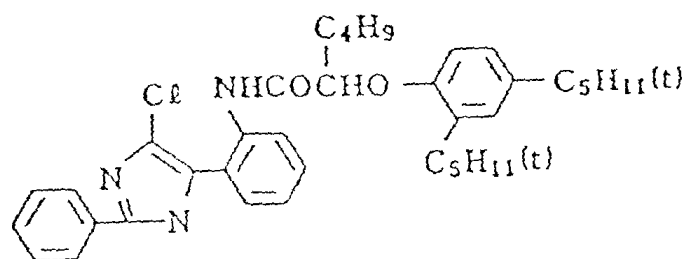
EXC-1



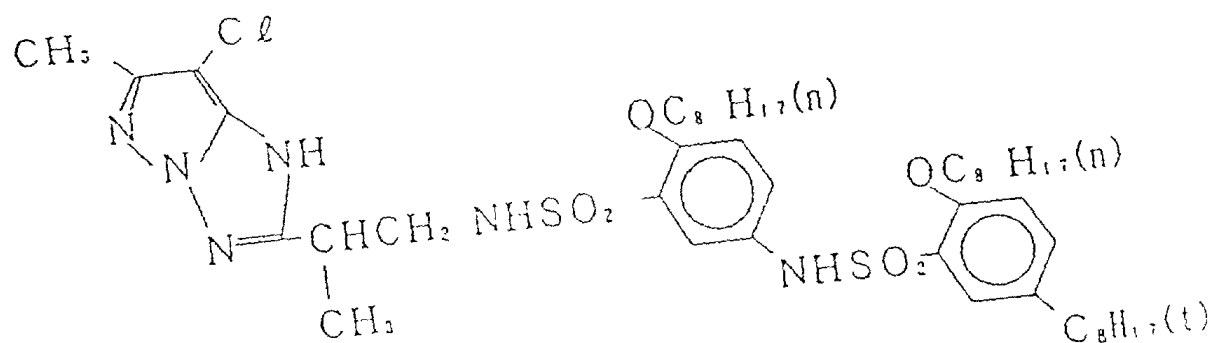
EXC-2



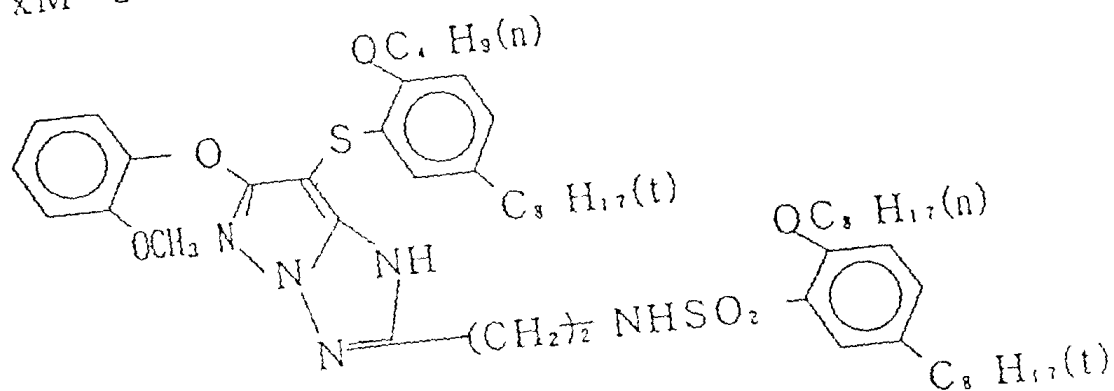
EXC-3



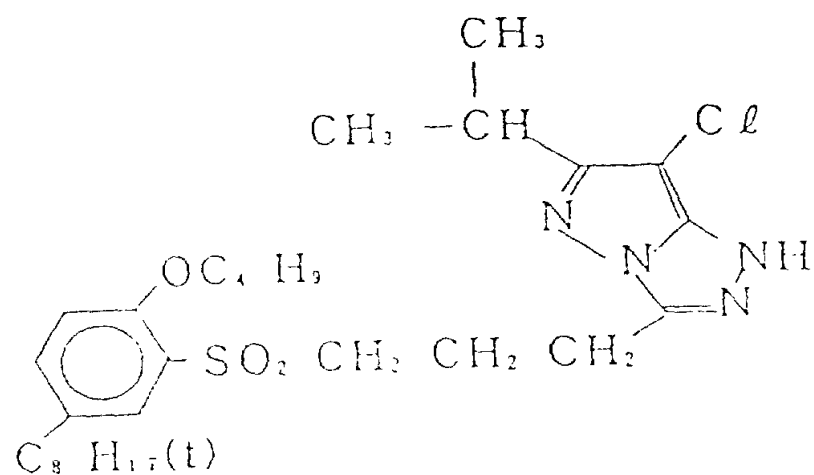
ExM-1



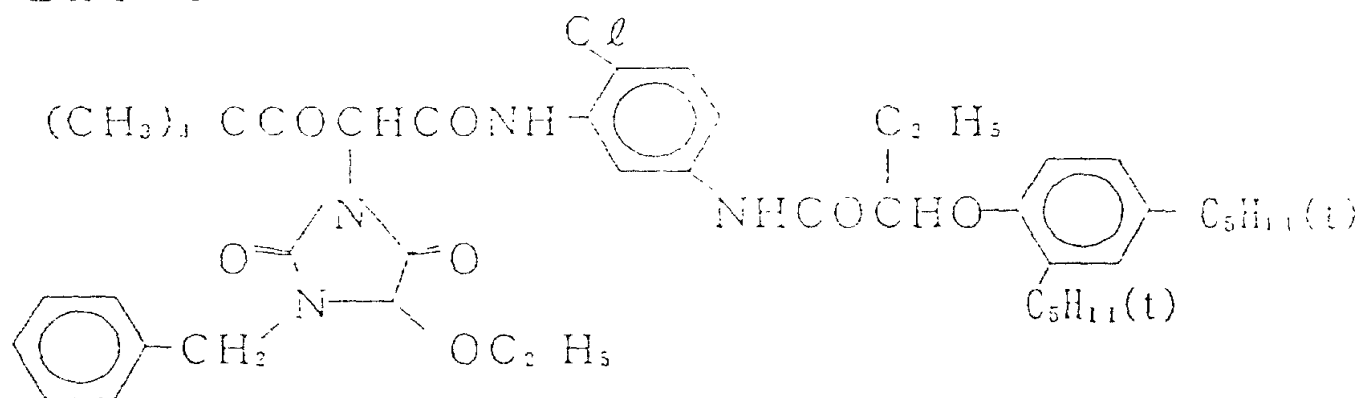
ExM-2



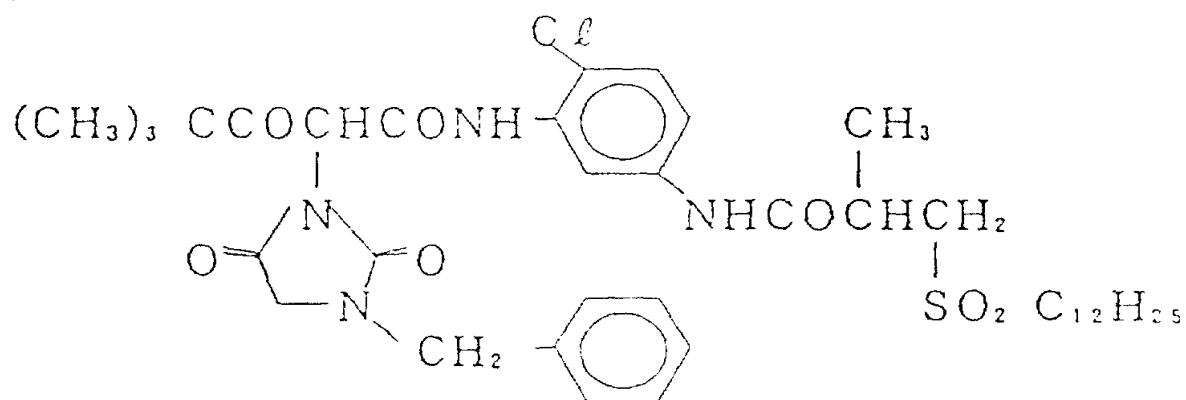
ExM-3



ExY-1



ExY-2



Solv-1: 二 (2-乙基己基) 癸二酸酯

Solv-2: 磷酸三壬酯

Solv-3: 二 (三-甲基乙基) 邻苯二甲酸酯

Solv-4: 磷酸三 (对甲苯基) 酯

Solv-5: 邻苯二甲酸二丁酯

Solv-6: 磷酸三辛酯

Solv-7 二 (2-乙基己基) 邻苯二甲酸酯

H-1: 1, 2-双 (乙烯基磺酰基乙酰氨基) 乙烷

H-2: 4, 6-二氯-2-羟基-1, 3, 5-三嗪钠盐

ExZK-1: 7- (3-乙氧基磺酰氨基苯甲酰氨基) -9-甲基-10-炔丙基-1, 2, 3, 4-四氢丙烯酰精~~碱~~三氟甲磺酸酯

ExZK-2: 2-〔4-〔3-〔3-〔5〔3-〔2-氯-5 (1-十二烷氧基-羰基乙氧基羰基) 苯基氨基甲酰基〕 4-羟基-1-萘基硫〕四唑-1-基〕苯基〕脲基〕苯磺酰氨基〕苯基〕-1-甲酰肼。

在低感度感蓝乳剂层和高感度感蓝乳剂层中通过替代黄色偶合剂 ExY-1 和 Exy-2 来制备比较偶合剂和本发明的偶合剂, 它们一定是等摩尔的。

按照下述程序和过程来处理 and 评价这些样品。

将这样制备的卤化银彩色照相材料曝光以光成影象并按照以下方法利用一台自动冲洗机连续冲洗, 直到该溶液的累积补充量达到缸体积的三倍时为止。

冲洗步骤	时间	温度	缸体积	补充剂量
彩色显影	135 秒	38℃	151	300ml / m ²
漂白一定影	40 秒	33℃	31	300ml / m ²
水洗(1)	40 秒	33℃	31	—
水洗(2)	40 秒	33℃	31	320ml / m ²
干燥	30 秒	80℃		

水洗按所谓的逆流方式进行, 在该过程中漂洗 (2) 的缸的溢流

溶液被导入漂洗 (1) 的缸中。由照相材料由漂白一定影缸带到漂洗 (1) 缸的漂白一定影溶液的量 $35\text{ml}/\text{m}^2$ ，而补充量相对于漂白一定影携带量的倍数为 9.1。

每一种冲洗溶液的配方如下：

彩色显影剂	母溶液	补充液
D-Sorbit	0.15g	0.20g
萘磺酸钠福尔马林加合物	0.15g	0.20g
乙二醇四亚甲基磷酸	1.5g	1.5g
二甘醇	12.0ml	16.0ml
苯甲醇	13.5ml	18.0ml
溴化钾	0.80g	
苯并三唑	0.003g	0.004g
亚硫酸钠	2.4g	3.2g
N,N-双(羧甲基)胍	6.0g	8.0g
D-葡萄糖	2.0g	2.4g
三乙醇胺	6.0g	8.0g

N-乙基-N-(β -甲磺酰 氨基乙基)-3-甲基-4- 氨基苯胺硫酸盐	6.4g	8.5g
碳酸钾	30.0g	25.0g
荧光增白剂 (diaminostyrbeneSeries)	1.0g	1.2g
加水至	1000ml	1000ml
pH(25℃)	10.25	10.75

漂白一定影溶液

(母溶液和补充剂是相同的)

乙二胺四乙酸二钠	4.0g
乙二胺四乙酸铁(Ⅲ)铵	70.0g
硫代硫酸铵(700g / 1)	180ml
对-甲苯磺酸钠	20.0g
亚硫酸氢钠	20.0g
5-巯基-1,3,4-三唑	0.5g
硝酸铵	10.g
加水至	1000ml
(pH(25℃))	6.20

水洗溶液

(母溶液与补充剂是相同的)

使自来水通过一个用 H-型强酸阳离子交换树脂 (Ambelite LR-120B, 商业名称, 由 Rohm & Hass 制造) 和 OH-型强碱阳离子交换树脂 (Ambelite LR-400, 商业名称, 由 Rohm & Hass 制造) 填充的混合柱进行处理, 以便使钙离子和镁离子的浓度为 3mg / l 或更少。加入二氯异氰尿酸钠 (20mg / l) 和硫酸钠

(1.5g/l)。溶液的 pH 范围为 6.5 至 7.5。

在这种情况下得到与例 1 相同的结果。

尽管联系这些实施例对我们的发明作了说明，我们的用意是本发明不受说明书内容的任何限制，除非另有所指，宁可认为本发明大致在所附权利要求书中所提出的精神和范围之内。

图 1

