

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03C 1/035

G03C 7/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02829909.4

[43] 公开日 2005 年 11 月 9 日

[11] 公开号 CN 1695084A

[22] 申请日 2002.11.20 [21] 申请号 02829909.4

[86] 国际申请 PCT/JP2002/012112 2002.11.20

[87] 国际公布 WO2004/046815 日 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.17

[71] 申请人 柯尼卡美能达影像株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 高田宏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书 1 页 说明书 43 页

[54] 发明名称 卤化银彩色照相感光材料

[57] 摘要

本发明提供一种高感度、粒状性能优良、且摄影时的湿度依赖性低、放射线灰雾耐性良好的卤化银彩色照相感光材料。该卤化银彩色照相感光材料的至少 1 层的感光层含有由卤化银颗粒组成的卤化银乳剂，该卤化银乳剂中所含的卤化银颗粒的全投影面积的至少 50% 以上为具有 2 片平行于主平面的双晶面、满足下式(1)的条件的纵横比 8 以上的平板状卤化银颗粒，且未增感的该卤化银乳剂中的灰雾颗粒的比例在 1/20 以下。式(1) $1.0 \leq b/a \leq 1.3$

[式中，当通过粒径的中心，在垂直于对向的主平面的方向上画线时，从一侧的主平面到最接近的双晶面的距离和从另一侧的主平面到最接近的双晶面的距离中较短的作为 a，较长的作为 b]。

ISSN 1008-4274

1. 一种卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：其在支持体上至少具有1层的感红层、感绿层、感蓝层和非感光性层，这些感光性层中的至少1层含有由卤化银颗粒组成的卤化银乳剂，该卤化银乳剂中所含的卤化银颗粒的全投影面积的至少50%以上为具有2片平行于主平面的双晶面、满足下式(1)的条件的纵横比8以上的平板状卤化银颗粒，且未增感的该卤化银乳剂中的灰雾颗粒的比例在1/20以下：

式(1)

$$1.0 \leq b/a \leq 1.3$$

[式中，当通过粒径的中心，在垂直于对向的主平面的方向上画线时，从一侧的主平面到最近的双晶面的距离和从另一侧的主平面到最近的双晶面的距离中较短的作为a，较长的作为b]。

2. 权利要求1中记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：前述卤化银乳剂的粒径的变动系数在25%以下。

3. 权利要求1或2中记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：前述平板状卤化银颗粒的平均碘化银含量为2.0~4.0摩尔%。

4. 权利要求1~3中任一项记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：前述平板状卤化银颗粒具有位错线。

5. 权利要求1~4中任一项记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：特定照相感度在200以上。

卤化银彩色照相感光材料

技术领域

本发明涉及一种卤化银彩色照相感光材料，更详细地讲，涉及一种高感度、粒状性能优良、且摄影时的湿度依赖性低、放射线灰雾耐性良好的卤化银彩色照相感光材料。

背景技术

近年来，随着小型照相机和自动对焦单反相机以及带镜头的胶卷等的普及，强烈希望能开发出高感度且画质优良的卤化银彩色照相感光材料。因此，对于照相用卤化银乳剂的性能改善的要求越来越严苛，对于高感度、粒状性能优良和鲜明性（sharpness）优良等照相性能的有了更高水准的要求。

关于上述的问题，在例如美国专利第 4434226 号、4439520 号、4414310 号、4433048 号、4414306 号以及 4459353 号等中，公开了使用平板状的卤化银颗粒（以下有时简称为平板状颗粒）的技术，其已知的优点是：包括通过增感色素提高彩色增感效率的感度的提高、感度/粒状性能的改良、通过平板状颗粒的特殊的光学性质提高鲜明性、提高覆盖能力等。然而，其还不足以对应近年来高水准的要求，期望能够进一步提高性能。

另一方面，为了提高卤化银乳剂中所含的各卤化银颗粒的均匀性，提高使用卤化银乳剂的卤化银照相感光材料的性能是重要的因素。作为着眼于各卤化银颗粒的均匀性的技术，已知的有例如以下的技术。

在特开平 1-213637 号、5-173268 号和 6-202258 号中，公开了涉及粒径大体一致的平板状卤化银颗粒的技术，在特愿平 9-218567 中公开了涉及厚度大体一致的平板状卤化银颗粒的技术，在特愿平 8-166040 号中公开了涉及粒径和厚度大体一致的平板状卤化银颗粒的技

术，在特愿平 8-149163 号中公开了涉及平板状卤化银颗粒上位错线的均匀性的技术。此外，特开平 2-256043 号中公开了涉及平均碘化银含量大体一致的卤化银颗粒的技术，在 W089/06830 号中公开了涉及在卤化银颗粒中微观的卤化银组成的均匀性的技术。

作为着眼于平板状卤化银颗粒的双晶面的技术，分别公开在特开昭 63-163451 号、W091/18320 号、特开平 5-249585 号、特开平 8-110605 号、特开平 9-203985 号中，其中宣称具有改善感度、粒状性能、压力耐性的效果。然而，这些已公开的任何一种方法都存在很大的卤化银颗粒间的不均匀性，在照相性能上还有很大的改善余地。

作为提高卤化银乳剂的感度的方法，在美国专利第 4956269 号中公开了一种向平板状卤化银颗粒引入位错线的技术。通常公知的是，若对卤化银颗粒外加压力，则会产生灰雾或降低感度，而引入位错线的颗粒具有当外加压力时显著降低感度的问题。

还有，作为伴随着高感度化而产生的问题之一在于，由环境中微量的放射线引起的在制造后灰雾的经时上升以及伴随其产生的感度降低和粒状性能的劣化。通常公知的是，由于具有相对于在卤化银照相感光材料的曝光中使用的可见区域的光更高能量的放射线引起与其它物质间的相互作用，产生大量的二次电子。放射线通过与卤化银颗粒的相互作用，在非常短的时间内在颗粒中产生大量的二次电子，即使在低浓度范围在 1 个颗粒中也形成多个显影起始点，因此，被自然放射线曝光的感光材料比由于其它的热或湿度的影响而灰雾增加，由此引起大规模的粒状性能的劣化。由于由放射线产生的灰雾上升与卤化银照相感光材料中的银涂敷量成比例，因此为了减少放射线灰雾，有效的方法是减少银涂敷量。然而，由于减少银涂敷量伴随着感度的降低，与低感度卤化银照相感光材料相比，相对银量较多的高感度卤化银照相感光材料在同时满足高感度和低放射线灰雾方面存在限度。作为不损失感度而减少银涂敷量的技术，是使用对相同体积来说表面积比较大的平板状颗粒。然而，仅使用平板状颗粒不能充分减少放射线灰雾。

另一方面，为了解决上述问题，还提出了各种涉及卤化银颗粒的配

制方法的提案。

例如，在特公昭 59-43727 号和特开平 3-140946 号公报等中，公开了涉及使用超滤法作为在乳剂配制工序中浓缩反应物（卤化银乳剂）容量的方法的技术。然而，这些方法没有提示由平板状颗粒进一步配制单分散平板状卤化银乳剂的配制方法。

此外，还公开了在平板状卤化银乳剂的配制的采用超滤使反应物容量浓缩化，在提高收率的同时得到具有中间的纵横比（2~8）的平板状颗粒的方法（例如可以参照专利文献 1）。在该公报中，利用卤化银颗粒的纵横比伴随浓缩化呈系统地减少，通过在纵横比高的平板状颗粒的形成中用超滤法浓缩该颗粒，得到中间的纵横比。然而，在该公报的实施例中记载的卤化银乳剂的对照乳剂和发明乳剂的体积换算粒径的变动系数都显示为 30% 以上的值，得不到作为本发明乳剂的特征的平板状卤化银颗粒的形状或结构的均匀性。此外，在该公报中也没有显示出具有通过提高颗粒的均匀性，以精密控制颗粒的平均厚度分布、从一侧的主平面到最接近的双晶面的长度和双晶面间距离的意图。

另一方面，虽然公开了对颗粒上双晶面的位置进行规定的卤化银颗粒（例如可以参照专利文献 2），但是没有关于纵横比 8 以上的颗粒的记载。而且也得不到作为本发明乳剂的特征的平板状卤化银颗粒的形状或结构的均匀性。

此外，还有关于在颗粒的核心部分包含 15 条以上位错线的平板状卤化银颗粒的提案（例如可以参照专利文献 3），但是其没有提示关于使占据主平面的位错线的面积的颗粒间变动系数位于一定值以下，使平板状卤化银颗粒具有结构的均匀性，得到改善高感度、放射线灰雾耐性或高湿度下的曝光稳定性等效果的内容。

还有，还提出了涉及在包含具有 2 片双晶面的平板状卤化银颗粒的卤化银乳剂中，纵横比在 6 以上且具有特定的颗粒结构特征的平板状卤化银颗粒的提案（例如可以参照专利文献 4）。然而，通过该方法配制的平板状卤化银颗粒虽然对粒状性能、放射线灰雾耐性等有效，但是在涉及保存时的灰雾稳定性和在高湿度下曝光时的感度稳定性方面仍不

充分，需要进一步的改善。

(专利文献 1)

特开平 6-67326 号公报(权利要求)

(专利文献 2)

特许第 20906161 号说明书(权利要求)

(专利文献 3)

特开平 8-220664 号公报(权利要求)

(专利文献 4)

特开 2001-201811 号公报(权利要求)

发明内容

本发明的上述目的通过以下各方面实现。

(1) 一种卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：其在支持体上至少具有 1 层的感红层、感绿层、感蓝层和非感光性层，这些感光性层中的至少 1 层含有由卤化银颗粒构成的卤化银乳剂，该卤化银乳剂中所含的卤化银颗粒的全投影面积的至少 50% 以上为具有 2 片平行于主平面的双晶面、满足下式(1)的条件的纵横比 8 以上的平板状卤化银颗粒，且未增感的该卤化银乳剂中的灰雾颗粒的比例在 1/20 以下。

式(1)

$$1.0 \leq b/a \leq 1.3$$

[式中，当通过粒径的中心，在垂直于对向的主平面的方向上画线时，从一侧的主平面到最近的双晶面的距离和从另一侧的主平面到最近的双晶面的距离中较短的作为 a，较长的作为 b]。

(2) (1) 中记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：前述卤化银乳剂的粒径的变动系数在 25% 以下。

(3) (1) 或 (2) 中记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：前述平板状卤化银颗粒的平均碘化银含量为 2.0~4.0 摩尔 %。

(4) (1) ~ (3) 中任一项记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：前述平板状卤化银颗粒具有位错线。

(5) (1) ~ (4) 中任一项记载的卤化银彩色照相感光材料, 其特征在于: 特定照相感度在 200 以上。

具体实施方式

本发明的卤化银彩色照相感光材料在支持体上至少具有 1 层的感红层、感绿层、感蓝层和非感光性层, 其特征在于: 这些感光性层中的至少 1 层含有由卤化银颗粒构成的卤化银乳剂, 该卤化银乳剂中所含的卤化银颗粒的全投影面积的至少 50% 以上为具有 2 片平行于主平面的双晶面、满足上式 (1) 的条件的纵横比 8 以上的平板状卤化银颗粒, 且未增感的该卤化银乳剂中的灰雾颗粒的比例在 1/20 以下。

本发明中的平板状卤化银颗粒为形状和/或结构条件为规定的均匀条件以上的卤化银颗粒, 由此, 可以显示出高感度、粒状性能优良、放射线灰雾和曝光时的湿度依赖性优良的性能。对于含有本发明的平板状卤化银颗粒的卤化银乳剂, 形状和/或结构越均匀, 该颗粒的比例越多, 本发明的效果越好。

本发明中的卤化银乳剂为平均纵横比在 8.0 以上的平板状卤化银颗粒 (以下有时简称为平板颗粒), 该平板颗粒在结晶学上归类为双晶。双晶是指, 在一个颗粒内具有一个以上双晶面的结晶, 关于卤化银颗粒中双晶的形态的分类在クライン和モイザ-的报告 “Photographische Korrespondenz” 的 99 卷 99 页、100 卷 57 页中有详细描述。本发明中的平板状卤化银颗粒优选在颗粒内具有互相平行的 2 个以上的双晶面。这些双晶面相对于在形成平板状颗粒表面的平面中具有最广面积的面 (称为主平面) 呈大致平行。本发明中特别优选的形态是具有平行于主平面的 2 个双晶面的情况。

本发明的特征之一在于, 卤化银乳剂中所含的卤化银颗粒的全投影面积的至少 50% 以上具有 2 片平行于主平面的双晶面, 优选在 70% 以上, 更优选在 80% 以上, 特别优选在 90% 以上。

本发明中的平板状卤化银颗粒是通过下述方法求出的纵横比在 8 以上的卤化银颗粒, 优选纵横比的平均值为 8 ~ 500, 更优选 10 ~ 500。

卤化银颗粒的纵横比是由下述的方法对各个卤化银颗粒求出其粒径和颗粒厚度，通过下式得到。

$$\text{纵横比} = \text{粒径} / \text{颗粒厚度}$$

本发明中的平板状卤化银颗粒优选是具有(111)主平面的平板状卤化银颗粒，该(111)主平面具有2片平行于主平面的双晶面。

在本发明的平板状卤化银颗粒中，平板状卤化银颗粒的平均粒径优选为 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ ，更优选为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ ，最优选为 $1.0 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

在本发明中，将粒径 r_i 的算术平均值作为平均粒径。其中有效数字取3位，最小位数字四舍五入，测定颗粒个数为无差别地选取1000个以上。这里所谓的粒径 r_i 是指，将从垂直于平板状卤化银颗粒的主平面的方向观察时的投影图像换算为等面积的圆形图像时的直径(投影面积圆换算粒径)。此外，粒径 r_i 可以通过用电子显微镜将卤化银颗粒扩大至1~7万倍进行摄像、打印，对打印件上的颗粒直径或者投影时的面积进行实测而得到。

在本发明的卤化银乳剂中，平板状卤化银颗粒的厚度的平均值优选在 $0.25 \mu\text{m}$ 以下，更优选为 $0.005 \sim 0.20 \mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.005 \sim 0.10 \mu\text{m}$ 。

上述说明的用于计算卤化银颗粒的粒径和纵横比的各个颗粒的投影面积和厚度可以由以下的方法求出。在支持体上涂敷作为内标的已知粒径的乳胶球和使主平面平行于基板定向的卤化银颗粒，制成样本，从某个角度通过碳粒投影对颗粒进行投影后，由通常的复制法制造复制样本。对该样本的电子显微镜照相进行摄影，用图像处理装置等求出各个颗粒的投影面积和厚度。这时，根据内标的投影面积计算出颗粒的投影面积，根据内标的颗粒的投影长度计算出颗粒的厚度。

本发明的特征在于：当通过粒径的中心，在垂直于对向的主平面的方向上画线时，从一侧的主平面到最接近的双晶面的距离和从另一侧的主平面到最接近的双晶面的距离中较短的作为 a ，较长的作为 b ，这时满足下式(1)的条件。

式(1)

$$1.0 \leq b/a \leq 1.3$$

作为求出式(1)中的短边距离 a 和长边距离 b 的方法, 可以用超薄切片法等将平板状卤化银颗粒制成切片, 用透射式电子显微镜对其进行观察, 在平板状卤化银颗粒结晶的剖面上, 当通过粒径的中心, 在垂直于对向的主平面的方向上画线时, 得到从一侧的主平面到最近的双晶面的距离和从另一侧的主平面到最近的双晶面的距离, 将较短的作为 a , 较长的作为 b 。

通过用具备上述条件的纵横比 8 以上的卤化银颗粒作为卤化银彩色照相感光材料, 可以实现高感度、优良的粒状性能、良好的摄影时的湿度依赖性和放射线灰雾耐性。

进而, 本发明的特征之一是, 未增感的本发明的卤化银乳剂中的灰雾颗粒的比例在 $1/20$ 以下。

本发明规定的“未增感卤化银乳剂中的灰雾颗粒的比例在 $1/20$ 以下”是指, 在不使卤化银颗粒在支持体上重叠的情况下, 将没有进行化学增感的卤化银乳剂与作为偶合剂的偶合剂一起薄层涂敷, 进行显影处理, 相对于所有卤化银颗粒数的灰雾颗粒的比例为 $1/20$, 优选 $1/50$, 更优选 $1/100$, 特别优选 $1/200$ 。

通过将卤化银乳剂中的灰雾颗粒的比例控制在本发明中规定的条件下, 对这些卤化银乳剂进行适当的化学增感处理, 可以在维持高感度的情况下, 改善粒状性能、摄影时的湿度依赖性、放射线灰雾耐性等。

作为灰雾颗粒数的具体测定方法, 可以通过对上述薄层样本进行图像形成的发色显影处理, 例如使用特开平 10-123652 号公报的段落编号 [0220] ~ [0227] 中记载的显影处理方法中的发色显影液进行发色显影后, 立刻用 3% 的醋酸溶液停止显影, 可以确认由该样本中的未曝光部的卤化银颗粒还原为银颗粒而形成的灰雾颗粒, 用光学显微镜测算这时形成的发色色素斑的点数, 或者直接用电子显微镜观察显影银本身, 以识别灰雾颗粒以外的颗粒。

此外, 在赋予上述薄层样本充分的光量后, 通过比规定的条件延长发色显影时间、或提高显影温度, 使存在的卤化银颗粒完全显影后, 用

上述的方法测算发色点数或显影银，可以求出卤化银的总颗粒数。

作为使本发明中规定的未增感卤化银乳剂中的灰雾颗粒的比例在1/20以下的方法，除了使用前述的卤化银乳剂中所含的卤化银颗粒的总投影面积的至少50%以上为具有2片平行于主平面的双晶面、满足前式(1)的条件的纵横比为8以上的平板状卤化银颗粒以外，结合使用公知的抑制剂等也是一种优选的方法。

在本发明的卤化银乳剂中，其所含的卤化银颗粒的粒径的变动系数优选在25%以下，更优选在20%以下。

本发明中所谓的粒径变动系数是指由下式定义的值。

$$\text{粒径的变动系数}(\%) = (\text{标准偏差}/\text{平均粒径}) \times 100$$

这里所谓的卤化银颗粒的粒径是指，在平板状卤化银颗粒的情况下，将从垂直于主平面的方向观察时的投影像换算为等面积的圆形图像时的直径，对于平板状卤化银颗粒以外的形状的卤化银颗粒，为将该卤化银颗粒的投影像换算为等面积的圆形图像时的直径。

卤化银颗粒的平均粒径可以由以下的方法求出。在支持体上以使主平面相对于该支持体呈平行取向地涂敷作为内标的已知粒径的乳胶球制成样本，从某个角度通过碳粒投影对颗粒进行投影后，由通常的复制法制造复制样本。拍摄该样本的电子显微镜照片，用图像处理装置等任意地测定500个以上各个卤化银颗粒的粒径，用这些测得的值算出。

在本发明中，卤化银颗粒的平均粒径优选为0.2~10 μm，更优选0.3~7.0 μm，最优选0.4~5.0 μm。

上述卤化银颗粒的碘化银含量可以通过EPMA (Electron Probe Micro Analyzer 法) 求出。具体的说，使卤化银粒子相互不接触地充分分散以制作样本，用液氮冷却到-100℃以下，同时照射电子束，通过求出从各个卤化银颗粒发射出的银和碘的特征X射线强度，可以确定各个卤化银颗粒的碘化银含量。另外，在本发明中，通过上述方法对100个以上的卤化银颗粒进行计算求出这些卤化银颗粒的碘化银含量，将其平均值作为平均碘化银含量。

本发明中的平板状卤化银粒子的特征之一在于具有位错线，位错线

的形式可以适当选择。可以选择例如，相对于颗粒结晶方位的特定方向呈直线存在的位错线，或弯曲的位错线。进一步也可以选择沿着整个颗粒存在的、或仅存在于颗粒的特定部位的形式、例如位错线仅存在于颗粒边缘部位（外周部）的形式、位错线仅存在于主平面的形式、或位错线集中存在于顶点附近的形式等。在本发明的平板状卤化银颗粒中，优选至少在颗粒的边缘部位存在位错线，优选在边缘部位具有 10 条以上的位错线，更优选 20 条以上。

卤化银颗粒具有的位错线可以通过例如在 J.F.Hamilton, Photo. Sci. Eng. 11(1967)57 和 T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci, Japan 35 (1972) 213 中记载的低温下使用透射式电子显微镜的直接方法进行观察。即，从卤化银乳剂中取出卤化银颗粒，但是要注意所加的压力不能使颗粒发生错位，将该取出的卤化银颗粒放在电子显微镜用的筛网上，在冷却样本的状态下用透射法进行观察，并注意防止由于电子射线产生损伤（printout 等）。这时，由于颗粒越厚，电子射线越难透过，采用高加速电压型的电子显微镜可以更明显地观察。根据通过这种方法得到的颗粒的照片，可以知晓各个颗粒上位错线的数目和位置。

本发明的平板状卤化银颗粒优选以颗粒个数比例计的 50% 具有 10 条以上位于边缘部的位错线，更优选 70% 以上。此外，具有边缘位错线的平板状卤化银颗粒的算术比例优选为 50~100 个数%，更优选为 60~100 个数%，进一步优选为 70~100 个数%。

本发明中所谓的平板状卤化银颗粒具有位于边缘部的错位线是指，每 1 个颗粒存在 10 条以上位于平板颗粒的外周部附近、棱线附近或顶点附近的位错线。具体地说，边缘部是指，当垂直于主平面观察平板颗粒，将连结平板颗粒主平面的中心（当把主平面作为 2 维图形时的重心）和顶点的线段的长度作为 L 时，将从各顶点到中心的距离为 $0.50L$ 的点连接起来后，位于该形成的图形外侧的区域。

在本发明中，作为向卤化银颗粒引入错位线的方法，可以使用例如，通过双喷口添加含有如碘化钾等碘离子的水溶液和水溶性银盐溶液的方法、或者添加碘化银颗粒的方法、只添加含有碘离子的溶液的方法、

如特开平 6-11781 号中记载的使用碘化物离子释放剂的方法等公知的方法，在期望的位置形成作为错位线起源的错位。在这些方法中，优选通过双喷口添加含有如碘化钾等碘离子的水溶液和水溶性银盐溶液的方法，添加碘化银颗粒的方法以及使用碘化物离子释放剂的方法。

本发明中所谓的碘化物离子释放剂是指，通过与下述通式(1)所示的碱或亲核试剂的反应，释放出碘离子的化合物。

通式(1)



在通式(1)中，R表示1价的有机基。R优选是例如，烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、杂环基、酰基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氨磺酰基。R优选碳原子数30以下的有机基，更优选20以下，进一步优选10以下。

此外，R优选具有取代基，取代基可以进一步被其它取代基所取代。作为优选的该取代基，可以列举卤素、烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、杂环基、酰基、酰氧基、氨基甲酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氨磺酰基、烷氧基、芳氧基、氨基、酰胺基、酰脲基、尿烷基、磺酰胺基、亚磺酰基、磷酸酰胺基、烷硫基、芳硫基、氰基、磺基、羧基、羟基、硝基等。

作为通式(1)所示的碘离子释放剂，优选碘化链烷类、碘化醇、碘化羧酸、碘化酰胺及其衍生物，更优选碘化酰胺、碘化醇及其衍生物，进一步优选杂环基取代的碘化酰胺类，最优选的例子是(碘化乙酰胺)苯磺酸盐。

在本发明中，当碘离子释放剂与亲核试剂反应，释放出碘离子时，作为亲核试剂，可以使用例如氢氧化物离子、亚硫酸离子、硫代硫酸离子、亚硫酸盐、羧酸盐、氨、胺类、醇类、脲类、硫脲类、酚类、胍类、硫醚类、异羟肟酸类等，优选氢氧化物离子、亚硫酸离子、硫代硫酸离子、亚硫酸盐、羧酸盐、氨、胺类，更优选氢氧化物离子、亚硫酸离子。

通过碘离子释放剂向本发明的卤化银乳剂中引入错位线的优选反应条件的一例如下所示。

反应温度优选 $80 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $70 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。错位线引入之前的 pAg 优选 7.0 以上 10.0 以下，更优选 7.5 以上 9.5 以下。相对于颗粒成长结束后的总卤化银量，添加的碘离子释放剂的量优选为 $1 \sim 5\text{mol}\%$ 。此外，碘离子释放反应时的 pH 优选为 7.0 以上 11.0 以下的条件，更优选 8.0 以上 11.0 以下。此外，当采用氢氧化物离子之外的物质作为亲核剂时，亲核剂的量优选是碘离子释放剂的量的 0.25 倍以上 2.0 倍以下，更优选 0.5 倍以上 1.5 倍以下，进一步优选 0.8 倍以上 1.2 倍以下。

通过含碘化银的微粒乳剂向本发明的卤化银乳剂中引入错位线的优选反应条件的一例如下所示。

添加含碘化银的微粒乳剂时的温度优选为 $80 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，更优选 $70 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。添加的含碘化银的微粒乳剂的量以碘化银量计，相对于颗粒成长结束后的总卤化银量，优选为 $1 \sim 5\text{mol}\%$ 。

本发明中的卤化银乳剂优选在卤化银颗粒的内部或表面上含有多价金属原子、多价金属原子离子、多价金属原子螯合物或多价金属原子螯合物离子中的至少 1 种。

作为前述多价金属原子、多价金属原子离子、多价金属原子螯合物或多价金属原子螯合物离子，可以使用 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Mo、Zr、Nb、Cd、In、Sn、Sb、Ba、La、W、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Ce 和 U 等来自于元素周期表的第 3~7 周期（最普通的是第 4~6 周期）的金属原子、离子、其螯合物以及含它们的盐（包括螯合物盐）、其它含它们的化合物中的至少 1 种，优选选择单盐或金属螯合物。

当选择金属螯合物时，优选 6 配位螯合物、5 配位螯合物、4 配位螯合物、2 配位螯合物，更优选八面体 6 配位螯合物、平面 4 配位螯合物。

作为构成螯合物的配体，可以使用 CN^- 、CO、 NO_2^- 、1,10-菲咯啉、2,2'-联二吡啶、 SO_3^- 、乙二胺、 NH_3 、吡啶、 H_2O 、 NCS^- 、 O_3 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 N^{3-} 、 S^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等。

使本发明所用的卤化银乳剂中含有多价金属可以采用以下的公知

技术。

例如可以应用在 B.H.Carroll, "Iridium Sensitization, A Literature Review", Photographic Science and Engineering, 第 24 卷, 第 6 号, 1980 年 11/12 月, 第 265~267 页; 美国专利第 1951933 号、第 2628167 号、第 3687676 号、第 3761267 号、第 3890154 号、第 3901711 号、第 3901713 号、第 4173483 号、第 4269927 号、第 4413055 号、第 4477561 号、第 4581327 号、第 4643965 号、第 4806462 号、第 4828962 号、第 4835093 号、第 4902611 号、第 4981780 号、第 4997751 号、第 5057402 号、第 5134060 号、第 5153110 号、第 5164292 号、第 5166044 号、第 5204234 号、第 5166045 号、第 5229263 号、第 5252451 号、第 5252530 号; EPO 第 0244184 号、第 0488737 号、第 0488601 号、第 0368304 号、第 0405938 号、第 0509674 号、第 0563946 号; 特愿平 2-249588 号; WO 第 93/02390 号等中记载的技术。进而, 还可以应用美国专利第 4847191 号、第 4933272 号、第 4981781 号、第 5037732 号、第 937180 号、第 4945035 号、第 5112732 号; EPO 第 0509674 号、第 0513738 号; WO 第 91/10166 号、第 92/16876 号; 德国专利第 298320 号; 美国专利第 5360712 号、第 5024931 号等中记载的技术。

此外, 在 Research Disclosure (以下简称 RD) 第 367 卷, 1994 年 11 月, item 36736 中, 对选择浅的电子陷阱掺杂剂的标准进行了深入浅出的说明。在本发明中, 优选在选自多价金属原子、其离子及其螯合物、其螯合物离子的至少 1 种中, 使用如下述所示的 6 配位螯合物离子。



式中, M 为充满前沿轨道的多价金属离子, 优选 Fe^{2+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{2+} 、 Co^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ir^{3+} 、 Pd^{4+} 或 Pt^{4+} ; L_6 表示可以独立选择的 6 配位螯合物配体, 其中配体中至少 4 个为阴离子配体, 配体中的至少 1 个 (优选至少 3 个和最优选至少 4 个) 比任何一种卤化物配体时负电性升高; 因此 n 表示 2-、3- 或 4-。

在本发明中, 使用 Ir 化合物时, 作为优选的化合物示例有, K_2IrCl_6 、

K_3IrCl_6 、 K_3IrBr_6 等。

在本发明中，作为优选使用的其它多价金属化合物的具体示例可以列举， InCl_3 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 及其水合物等。

在本发明中，使用选自多价金属原子、其离子及其螯合物中的至少1种，特别优选使用Ir、Ru、Os、Fe、Rh、Co、In、Ga、Ge、Pd或Pt等各原子、其离子及其螯合物。

作为本发明中使用的选自多价金属原子、其离子及其螯合物、其螯合物离子中至少1种的浓度，一般合适的是相对于每1摩尔卤化银为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔的范围，更优选 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ 摩尔的范围，特别优选 $2 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ 摩尔的范围。

本发明中的卤化银乳剂优选溴化银、碘溴化银、碘溴氯化银，特别优选碘溴化银、碘溴氯化银。氯化银含量优选为0~50摩尔%，更优选为0~30摩尔%，进一步优选0~10摩尔%。

作为可以用于本发明的卤化银乳剂中的优选的分散介质，可以列举明胶和亲水性胶体。作为明胶，优选可以使用通常分子量10万左右的碱处理明胶或酸处理明胶、或者氧化处理的明胶、以及Bull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P30 (1966)中记载的酶处理明胶。作为亲水性胶体，例如可以用明胶衍生物、明胶和其它高分子的接枝聚合物、白蛋白、酪蛋白之类的蛋白质；如羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、纤维素硫酸酯类的纤维素衍生物、如藻酸钠、淀粉衍生物的衍生物；如聚乙烯醇、聚乙烯醇部分缩醛、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基吡唑的单一或共聚物的多种合成亲水性高分子物质。

在制造本发明的卤化银乳剂时，优选在颗粒形成的途中设置1次以上的脱盐工序。这里所谓的脱盐工序是指，水洗卤化银乳剂，除去可溶性盐类。关于该脱盐工序，可以参考Research Disclosure (以下简称RD) 17643号II项，优选无机盐类、阴离子性表面活性剂或阴离子性聚合物（例如聚苯乙烯磺酸）通过絮状反应实施。脱盐工序优选在相对

于卤化银颗粒成长后的体积不足 10 体积 % 时进行, 更优选在不足 5 体积 % 时进行。

本发明中的卤化银乳剂可以被还原增感。还原增感可以在卤化银颗粒进行成长的保护胶体水溶液中添加还原剂, 或者使卤化银颗粒进行成长的保护胶体水溶液在 $pAg7.0$ 以下的低 pAg 条件下, 或者在 $pH7.0$ 以上的高 pH 条件下, 进行卤化银颗粒的熟化或颗粒的成长而实施。这些方法也可以适当地组合。

本发明的卤化银乳剂的制造中, 卤化银颗粒的形成可以采用本领域中熟知的各种方法。即可以任意组合地使用单喷口法、双喷口法、三喷口法或卤化银颗粒供应法等。此外, 也可以结合使用使生成卤化银的液相中的 pH 、 pAg 配合卤化银的成长速度的控制方法。卤化银颗粒的形成可以在接近临界成长速度的条件下进行。

在本发明的卤化银乳剂的制造中, 可以使用种乳剂。在使用种乳剂时, 该种乳剂中的卤化银颗粒可以具有如立方体、八面体、十四面体的规则的结晶结构, 也可以具有如球状和板状的不规则结晶形态。可以使用这里颗粒中 (100) 面和 (111) 面的比例为任意比的颗粒。此外, 虽然可以是这些结晶形态的复合, 也可以是各种结晶形态的颗粒的混合, 优选使用的种乳剂中的卤化银颗粒是具有双晶面的双晶卤化银颗粒, 特别优选具有两个对向平行的双晶面的双晶卤化银颗粒。

本发明的卤化银乳剂的制造中, 可以使用本领域中公知的卤化银溶剂, 可能的话, 在基底平板颗粒形成时, 最好在除了核形成后的熟化以外的工序中避免使用卤化银溶剂。

本发明的卤化银乳剂的制造中, 可以使用酸性法、中性法、氨法中的任意一种方法, 优选酸性法或中性法。

本发明的卤化银乳剂的制造中, 可以同时混合卤素离子和银离子, 也可以在任何一方存在的情况下混合另一方。此外, 考虑到卤化银结晶的临界成长速度, 可以对混合卤素离子和银子里的混合釜内的 pAg 、 pH 进行控制, 逐次或同时地添加。在卤化银形成的任意工序中也可以采用转化法, 改变卤化银颗粒的卤素组成。

在本发明中,在使用卤化银微粒时,该卤化银微粒可以在配制本发明的卤化银颗粒之前预先进行配制,也可以和该卤化银颗粒的配制同时进行配制。在后者的同时配制的情况下,可以如特开平 1-183417 号、2-44335 号等中所示,采用在本发明中进行卤化银颗粒形成的反应容器之外另设的混合器进行制造,该混合器优选设置其它的配制容器,在其中任意地对通过混合器一次配制的卤化银微粒进行配制,以使其适应进行卤化银颗粒配制的反应容器内的成长环境,再供应到该反应器中。

本发明的卤化银乳剂的制造中,优选在成长工序的至少一部分中,通过超滤法进行卤化银乳剂的浓缩操作。由于在制造如本发明的卤化银乳剂这种纵横比较高的平板乳剂时,优选稀释环境,为了提高生产性,优选采用超滤法。在采用超滤法进行卤化银乳剂的浓缩操作时,优选可以采用特开平 10-339923 公报中公开的卤化银乳剂的制造设备。

本发明的卤化银乳剂的制造中,关于上述以外的条件,可以参考特开昭 61-6643 号、61-14630 号、61-112142 号、62-157024 号、62-18556 号、63-92942 号、63-151618 号、63-163451 号、63-220238 号、63-311244 号、RD38957 的第 I 项和第 III 项、RD40145 的第 XV 项等,选择适当的条件。

在本发明中,在具有如上述本发明中规定的特性的卤化银乳剂的同时,还可以使用硒增感剂。

作为本发明中使用的硒增感剂,特别优选使用能够在水溶液中与硝酸银反应生成硒化银沉淀的不稳定硒化物。其记载在例如美国专利第 1574944 号、第 1602592 号、第 1623499 号;特开昭 60-150046 号;特开平 4-25832 号、4-109240 号、4-147250 号等中。

作为有用的硒增感剂,可以列举胶体硒金属、异硒氰酸酯类(例如异硒代氰酸烯丙酯)、硒脲类(例如 N, N-二甲基硒脲、N, N, N'-三乙基硒脲、N, N, N'-三甲基-N'-七氟硒脲、N, N, N'-三甲基-N'-七氟丙基羰基硒脲、N, N, N'-三甲基-N'-4-硝基苯基羰基硒脲等)、硒酮类(丙硒酮、苯乙硒酮等)、硒酰胺(例如硒乙酰胺、N, N-二甲基硒苯甲酰胺等)、硒羧酸类和硒代酯类(例如 2-硒

丙酸、3-硒丁酸甲酯等)、硒磷酸酯类(例如硒磷酸三对甲苯酯等)、硒化物类(例如二甲硒、硒化三苯膦、硒化五氟苯基-二苯基膦、硒化三咪唑基膦、硒化三吡啶基膦等)。特别优选的硒增感剂是硒脲、硒酰胺、硒化物类。

这些硒增感剂的使用技术的具体示例还公开在下述的专利中。美国专利第 1574944 号、第 1602592 号、第 1623499 号、第 3297466 号、第 3297477 号、第 3320069 号、第 3408196 号、第 3408197 号、第 3442653 号、第 3420670 号、第 3591385 号;法国专利第 2693038 号、第 2093209 号、特公昭 52-34491 号、52-34492 号、53-295 号、57-22090 号;特开昭 59-180536 号、59-185330 号、59-181337 号、59-187338 号、59-192241 号、60-150046 号、60-151637 号、61-246738 号;特开平 3-4221 号、3-24537 号、3-111838 号、3-116132 号、3-148648 号、3-237450 号、4-16838 号、4-25832 号、4-32831 号、4-96059 号、4-109240 号、4-140738 号、4-140739 号、4-147250 号、4-184331 号、4-190225 号、4-191729 号、4-195035 号;英国专利第 255846 号、第 861984 号;以及 H.E.Spencer 等所著的 *Journal of Photographic Science*, 31 卷, 158~169 (1983) 等研究论文中。

在本发明中,当对具有本发明规定特性的卤化银乳剂进行化学增感时,优选与上述硒增感剂同时使用至少 1 种的硫属增感剂。

本发明中所谓的硫属增感剂是指,除了上述硒增感剂以外,本领域中公知的硫增感剂、碲增感剂的总称,在本发明中,作为硫属增感剂,优选使用硫增感剂。

作为本发明中使用的硫增感剂,优选例如,1,3-二苯基硫脲、三乙基硫脲、1-乙基-3-(2-噻唑基)硫脲等硫脲衍生物、绕丹宁衍生物、二硫代氨基甲酸类、多硫化物有机化合物、硫代硫酸盐、硫单体等。另外,作为硫单体,优选属于斜方晶系的 α -硫。另外,也可以使用美国专利第 1574944 号、第 2410689 号、第 2278947 号、第 2728668 号、第 3501313 号、第 3656955 号等的各说明书;西德申请公开(OLS)第 1422869 号;特开昭 56-24937 号、55-45016 号等中记载的硫增感

剂。

在本发明中,优选与上述各增感剂一起使用 RD 第 307 卷 307105 号等中记载的金、铂、钨、铟等贵金属盐,其中特别优选一起使用金增感剂。作为有用的金增感剂,除氯化金酸、硫代硫酸金、硫代氰酸金等以外,可以列举例如,在美国专利第 2597856 号、5049485 号、特公昭 44-15748 号、特开平 1-147537 号、4-70650 号等中公开的有机金化合物。此外,在进行使用金螯合物的增感法时,作为辅助剂,优选结合使用硫代硫酸盐、硫代氰酸盐、硫醚等的金配体,特别优选使用硫氰酸盐。

与银增感剂一起使用的金增感剂的添加量根据卤化银乳剂的种类、所使用的化合物的种类、熟化条件等的不同而有所不同,通常相对于每 1 摩尔卤化银,优选为 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5}$ 摩尔。更优选为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ 摩尔。

前述各种增感剂的添加方法可以根据所使用的化合物的性质,采用溶解于水或甲醇等有机溶剂的单独或混合溶剂中而添加的方法,或者预先和明胶溶液混合而添加的方法,也可以是特开平 4-140739 号中公开的方法,即以和有机溶剂可溶性的聚合物的混合溶液的乳化分散物的形态而添加的方法。

在本发明中,还可以进一步组合使用还原增感剂,可以使用 RD 第 307 卷 307105 号和特开平 7-78685 号等中记载的还原性化合物。

本发明的卤化银彩色照相感光材料优选特定照相感度在 200 以上,更优选为 200~5000,特别优选为 200~3200。

本发明中所谓的卤化银彩色照相感光材料的特定照相感度是指,根据 ISO 感度测定方法所制定的在 JIS K 7614-1981 中规定的试验方法而确定的照相感度。

(1) 试验条件: 试验是在温度 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $60 \pm 10\%$ 的室内进行的,试验的感光材料在该状态下放置 1 小时以上后使用。

(2) 曝光: 曝光面上基准光的相对光谱能量分布如下述所示。

波长 nm	相对分光能量 (1*)	波长 nm	相对分光能量
360	2	370	8
380	14	390	23
400	45	410	57
420	63	430	62
440	81	450	93
460	97	470	98
480	101	490	97
500	100	540	102
550	103	560	100
570	97	580	98
590	90	600	93
610	94	620	92
630	88	640	89
650	86	660	86
670	89	680	85
690	75	700	77

注 (1*)：以 560nm 的值作为 100 基准化而确定的值。

曝光面上的照度变化采用光楔进行,所用的光楔采用在 360~700nm 的波长范围内,在任何部分上分光透过浓度的变化在不足 400nm 的区域为 10% 以内,在 400nm 以上的区域为 5% 以内的光楔。

曝光时间为 1/100 秒。

(3) 显影处理

从曝光开始到显影处理之间,试验的感光材料保持在温度 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $60 \pm 10\%$ 的状态下。

显影处理在曝光后 30 分钟以上 6 小时以内结束。

显影处理 进行 British Journal of Photography Annual 1988, P.196-198 记载のイーストマンコダック公司制的 C-41 处理。

(4) 浓度测定

浓度以 $\log_{10}(\phi_0/\phi)$ 表示。 ϕ_0 为用于浓度测定的照明光束， ϕ 为被测定部分的投射光束。浓度测定的几何条件是，照明光束为法线方向的平行光束，使用作为透射光束透射并在半空间中扩散的全光束为基准，当采用其以外的测定方法时，根据标准浓度片进行补正。此外，测定时，使乳剂膜面和受光装置侧对面。浓度测定取蓝、绿、红的 StatusM 浓度，其分光特性作为温度计中使用的光源、光学系统、光学滤光器、受光装置的综合特性，形成特开平 6-67350 公报段落编号[0036]中记载的值。

(5) 特定照相感度的确定

采用在(1)~(4)中所示的条件下进行处理和浓度测定的结果，按照以下的步骤确定特定照相感度。相对于蓝、绿、红的各个最小浓度，对应 0.15 的高浓度的曝光量用勒克斯·秒表示，分别记作 HB、H0、HR。HB、HR 中值较大的一方（感度低的一方）作为 HS。

特定照相感度 S 根据下述计算。

$$S = (2/HG \times HS)^{1/2}$$

接着，关于本发明的卤化银彩色照相感光材料的感光性层的其它构成要素，见以下的说明。

关于本发明中的卤化银乳剂的配制，可以采用在 Research Disclosure（以下简称 RD）No. 308119 中记载的各项目中记载的方法。

在(1)-(4)所示条件下进行处理，并使用浓度测定的结果，按照以下顺序确定特定照相感度。相对蓝、绿、红各自的最小浓度，与 0.15 的高浓度对应的曝光量用勒克斯·秒表示，分别作为 HB、H0、HR。HB、HR 中值较大的一方（感度低的一方）作为 HS。

特定照相感度 S 根据以下公式进行计算。

$$S = (2/HG \times HS)^{1/2}$$

以下对本发明卤化银彩色照相感光材料的感光性层的其他构成要素进行说明。

对于本发明卤化银乳剂的配制，可使用 Research Disclosure（以

下简称为 RD) No. 308119 中记载的各个项目中所述的物质。

以下示出了记载位置。

项目	RD308119 的页码
碘度组成	993 I-A 项
制造方法	993 I-A 项和 994 E 项
晶体瑕疵 正常晶体	993 I-A 项
晶体瑕疵 双晶	993 I-A 项
外延	993 I-A 项
卤素组成相同	993 I-B 项
卤素组成不同	993 I-B 项
卤素反转	994 I-C 项
卤素取代	994 I-C 项
含金属	994 I-D 项
单分散	995 I-F 项
添加溶剂	995 I-F 项
潜像形成位置 表面	995 I-G 项
潜像形成位置 内部	995 I-G 项
适用卤化银照相感光材料 底片	995 I-H 项
正性 (含内部灰雾颗粒)	995 I-H 项
混合有乳剂	995 I-J 项
脱盐	995 II-A 项

在本发明中, 使用与卤化银乳剂相关的物理熟化、化学熟化和分光增感处理。在这些工序中使用的添加剂记载在 RD No. 17643、No. 18716 和 No. 308119 中。

以下示出了记载位置。

项目	RD308119 的页码	RD17643	RD18716
化学增感剂	996 III-A 项	23	648
分光增感剂	996 IV-A-A、 B、C、D	23-24	648-649

H、I、J 项

强色增感剂	996 IV-A-E、J 项	23-24	648-649
灰雾抑制剂	998 VI	24-25	649
稳定剂	998 VI	24-25	649

在本发明卤化银彩色照相感光材料中可使用的公知照相用添加剂也记载在上述 RD 中。以下示出了有关联的记载位置。

项目	RD308119 的页码	RD17643	RD18716
色浑浊抑制剂	1002VII-I 项	25	650
色素图像稳定剂	1001VII-I 项	25	
增白剂	998V	24	
紫外线吸收剂	1003VIII-I 项、 XIII-C 项	25-26	
光吸收剂	1003VIII	25-26	
光散射剂	1003VIII		
滤色染料	1003VIII	25-26	
粘结剂	1003IX	26	651
防静电剂	1006XIII	27	650
坚膜剂	1004X	26	651
塑化剂	1006XII	27	650
润滑剂	1006XII	27	650
活性剂、涂布助剂	1005XI	26-27	650
毛面剂	1007XVI		
显影剂（在卤化银彩色照相感光材料中含有）	1001XXB 项		

在本发明的感光性层中可使用各种偶合剂，其具体实例记载在上述 RD 中。以下示出了有关联的记载位置。

项目	RD308119 的页码	RD17643
黄色成色剂	1001VII-D 项	VIIC-G 项
品红色成色剂	1001VII-D 项	VIIC-G 项

青色成色剂	1001VII-D 项	VIIC-G 项
彩色成色剂	1002VII-G 项	VIIG 项
DIR 成色剂	1001VII-F 项	VIIF 项
BAR 成色剂	1002VII-F 项	
其他有用残基的释放	1001VII-F 项	
耦合剂		
碱可溶耦合剂	1001VII-E 项	

上述各种添加剂可通过 RD 308119XIV 中记载的分散方法等进行添加。

在本发明的卤化银彩色照相感光材料中还可设置在上述 RD 308119VII-K 项中记载的滤色层或中间层等的辅助层。

本发明的卤化银彩色照相感光材料可具有上述 RD308119VII-K 项记载的顺层、逆层、单元结构等各种层结构。

在对本发明卤化银彩色照相感光材料进行显影处理时,可使用例如 T. H. ジュムズ著的 The Theory of The Photographic Process 第 4 版第 291-334 页和 Journal of the American Chemical Society 第 73 卷、No. 3、第 100 页(1951)中记载的公知显影剂。另外,还可根据上述 RD17643 的第 28-29 页、RD18716 的 615 页和 RD308119XIX 中记载的通常方法进行显影处理。

以下通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不限于这些实施方式。

实施例 1

<卤化银乳剂的配制>

[平板状卤化银乳剂 Em-1 的配制]

采用特开 2001-201811 号公报的说明书中记载的图 1 所示的卤化银乳剂制造设备,通过以下的步骤,配制平板状卤化银乳剂 Em-1。

[核生成工序]

在反应容器中,将下述反应母液(Gr-1)保持在 30℃,采用特开昭 62-160128 号公报中记载的混合搅拌装置,在搅拌转速 400 转/分钟

下搅拌,用 1 摩尔/L 的硫酸,调整 pH 至 1.96。然后,用可控双喷口法,以一定的流量在 1 分钟内添加下述 (S-1) 液和下述 (H-1) 液,进行核的生成。

(Gr-1)

氧化处理低分子量明胶 (平均分子量 2 万) 40.5g

溴化钾 12.4g

用蒸馏水加至 16.2L

(S-1)

硝酸银 862.5g

用蒸馏水加至 4.06L

(H-1)

溴化钾 604.5g

用蒸馏水加至 4.06L

[熟化工序]

在上述核生成工序结束后,加入下述 (G-1) 液,用 30 分钟升温到 60℃。其间,反应容器内的卤化银乳剂的银电位 (以饱和银-卤化银电极作为比较电极,用阴离子选择电极测定) 用 2 摩尔/L 的溴化钾溶液控制在 +6mV。此外,当升温到 60℃ 时使反应容器内的反应物溶液循环至超滤单元,从反应物溶液中除去水溶液,使反应容器内的反应物溶液量浓缩至核生成工序的反应物溶液量的 1/5。接着加入氨水溶液调整 pH 至 9.3,保持 7 分钟以后,用 1 摩尔/L 的醋酸水溶液调整 pH 至 6.1。另外,反应容器内的反应物溶液向超滤单元的循环持续至颗粒成长结束。

(G-1)

氧化处理低分子量明胶 (平均分子量 2 万) 173.9g

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($m+n=9.77$) 的
10% 甲醇溶液 5.80ml

用蒸馏水加至 4.22L

[成长工序]

熟化工序结束后,接着用可控双喷口法,在一边加速流量的同时(添加开始时和结束时的流量比为约12倍),一边在37分钟内添加前述(S-1)液和(H-1)液。添加结束后,下述(G-2)液和与熟化工序中排出的水溶液等量的热水,将搅拌转数调整至550rpm后,接着在加速流量的同时(添加开始时和结束时的流量比为约1.4倍),在40分钟内添加前述(S-2)液和(H-2)液。其间,卤化银乳剂的银电位用2摩尔/L的溴化钾溶液控制在+6mV。上述添加结束后,用30分钟使反应容器内的卤化银乳剂的温度降至40℃。然后添加下述(Z-1)液、下述(SS)液,用氢氧化钾水溶液调整pH至9.3,熟化4分钟的同时释放出碘离子。然后用醋酸水溶液调整pH至5.0,接着用3摩尔/L的溴化钾溶液将反应容器内的银电位调整至-39mV,然后在加速流量的同时(添加开始时和结束时的流量比为约1.5倍),在25分钟内添加前述(S-2)液和(H-3)液。(S-2)液和(H-3)液的添加以后进行超滤单位的排水,以使反应容器内的液体量保持一定。其间反应容器的银电位保持在-39mV。

(S-2)

硝酸银 2.10kg

用蒸馏水加至3.53L

(H-2)

溴化钾 859.5g

碘化钾 24.45g

用蒸馏水加至2.11L

(H-3)

溴化钾 587.0g

碘化钾 8.19g

用蒸馏水加至1.42L

(G-2)

骨胶原明胶 284.9g

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($m+n=9.77$) 的

10% 甲醇溶液	7.75ml
(Z-1)	
对碘化乙酰胺苯磺酸钠	83.4g
用蒸馏水加至 1.00L	
(SS)	
亚硫酸钠	29.0g
用蒸馏水加至 0.30L。	

上述卤化银颗粒成长结束后, 根据特开平 5-72658 号中记载的方法, 进行脱盐处理, 然后加入明胶溶液, 调整乳剂温度至 50℃使其熟化 20 分钟。然后降温至 40℃调整 pH 至 5.80, 调整 pAg 至 8.06。由此配制出平板状卤化银乳剂 Em-1。

按照前面详细描述的方法对该平板状卤化银乳剂的 Em-1 进行测定, 其为平均粒径 1.92 μm 、平均纵横比为 15.0、平均碘化银含量为 3.8 摩尔%、具有 2 片平行于主平面的双晶面的卤化银颗粒的比例为总投影面积的 82%, 粒径的变动系数为 15%、b/a 为 1.0、灰雾颗粒比例为 1/124。此外, 在颗粒的外周区域确认存在位错线。

[平板状卤化银乳剂 Em-2 的配制]

在上述平板状卤化银乳剂 Em-1 的配制中, 除了去掉熟化工序中用反应物溶液的超滤单元进行浓缩的工序, 同时适当地调整熟化工序和成长工序中的银电位以外, 其余按照同样的方法配制平板状卤化银乳剂 Em-2。

按照前面详细描述的方法对该平板状卤化银乳剂的 Em-2 进行测定, 其为平均粒径 1.61 μm 、平均纵横比为 6.8、平均碘化银含量为 3.8 摩尔%、具有 2 片平行于主平面的双晶面的卤化银颗粒的比例为总投影面积的 52%, 粒径的变动系数为 27%、b/a 为 1.28、灰雾颗粒比例为 1/18。此外, 在颗粒的外周区域确认存在位错线。

[平板状卤化银乳剂 Em-3 的配制]

在上述平板状卤化银乳剂 Em-1 的配制中, 除了去掉熟化工序中用反应物溶液的超滤单元进行浓缩的工序, 同时将核生成工序的 Gr-1 和

熟化工序的 G-1 中使用的氧化处理低分子量明胶分别变更为碱处理惰性明胶（平均分子量 10 万），且将核生成工序的 Gr-1 中蒸馏水的添加量变更为 3.24L 以外，其余按照同样的方法配制平板状卤化银乳剂 Em-3。

按照前面详细描述的方法对该平板状卤化银乳剂的 Em-3 进行测定，其为平均粒径 $1.81\mu\text{m}$ 、平均纵横比为 12.8、平均碘化银含量为 3.8 摩尔%、具有 2 片平行于主平面的双晶面的卤化银颗粒的比例为总投影面积的 71%，粒径的变动系数为 18%、 b/a 为 1.46、灰雾颗粒比例为 1/15。此外，在颗粒的外周区域确认存在位错线。

[平板状卤化银乳剂 Em-4 的配制]

在上述平板状卤化银乳剂 Em-1 的配制中，除了去掉熟化工序中用反应物溶液的超滤单元进行浓缩的工序，同时将核生成工序的 Gr-1 和熟化工序的 G-1 中使用的氧化处理低分子量明胶分别变更为碱处理惰性明胶（平均分子量 10 万）以外，其余按照同样的方法配制平板状卤化银乳剂 Em-4。

按照前面详细描述的方法对该平板状卤化银乳剂的 Em-4 进行测定，其为平均粒径 $1.82\mu\text{m}$ 、平均纵横比为 13.6、平均碘化银含量为 3.8 摩尔%、具有 2 片平行于主平面的双晶面的卤化银颗粒的比例为总投影面积的 61%，粒径的变动系数为 22%、 b/a 为 1.42、灰雾颗粒比例为 1/31。此外，在颗粒的外周区域确认存在位错线。

[平板状卤化银乳剂 Em-5 的配制]

在上述平板状卤化银乳剂 Em-1 的配制中，除了将核生成工序的 Gr-1 中蒸馏水的添加量变更为 3.24L 以外，其余按照同样的方法配制平板状卤化银乳剂 Em-5。

按照前面详细描述的方法对该平板状卤化银乳剂的 Em-5 进行测定，其为平均粒径 $1.86\mu\text{m}$ 、平均纵横比为 14.5、平均碘化银含量为 3.8 摩尔%、具有 2 片平行于主平面的双晶面的卤化银颗粒的比例为总投影面积的 54%，粒径的变动系数为 31%、 b/a 为 1.28、灰雾颗粒比例为 1/56。此外，在颗粒的外周区域确认存在位错线。

[平板状卤化银乳剂 Em-6 的配制]

在上述平板状卤化银乳剂 Em-1 的配制中,除了将成长工序的 H-2 和 H-3 中的溴化钾和碘化钾的添加比例适当地变更为使平均碘化银含量达到 4.5% 以外,其余按照同样的方法配制平板状卤化银乳剂 Em-6。

按照前面详细描述的方法对该平板状卤化银乳剂的 Em-6 进行测定,其为平均粒径 $1.87\ \mu\text{m}$ 、平均纵横比为 14.2、平均碘化银含量为 4.5 摩尔%、具有 2 片平行于主平面的双晶面的卤化银颗粒的比例为总投影面积的 68%,粒径的变动系数为 23%、 b/a 为 1.21、灰雾颗粒比例为 1/73。此外,在颗粒的外周区域确认存在位错线。

[平板状卤化银乳剂 Em-7 的配制]

在上述平板状卤化银乳剂 Em-1 的配制中,除了去掉成长工序中使用的 Z-1 液和 SS 液以外,其余按照同样的方法配制平板状卤化银乳剂 Em-7。

按照前面详细描述的方法对该平板状卤化银乳剂的 Em-7 进行测定,其为平均粒径 $1.89\ \mu\text{m}$ 、平均纵横比为 16.3、平均碘化银含量为 3.8 摩尔%、具有 2 片平行于主平面的双晶面的卤化银颗粒的比例为总投影面积的 65%,粒径的变动系数为 20%、 b/a 为 1.25、灰雾颗粒比例为 1/48。此外,在颗粒的外周区域没有确认存在位错线。

<卤化银乳剂的化学增感处理>

使用如上配制的各卤化银乳剂,通过下述的方法进行化学增感和光谱增感,配制经过增感处理的感绿乳剂。

(感绿乳剂 G-1~G-7 的配制)

将一部分平板状卤化银乳剂 Em-1~Em-7 加热至 55°C 溶解,每 1 摩尔卤化银添加 1.0×10^{-4} 摩尔增感色素 SD-4、 3.5×10^{-5} 摩尔 SD-5、 6.0×10^{-6} 摩尔 SD-6,在 55°C 保持 20 分钟后,间隔 2 分钟添加作为化学增感剂的 1.1×10^{-5} 摩尔硫代硫酸钠五水盐、 3.2×10^{-5} 摩尔氯金酸和 3.5×10^{-4} 摩尔硫氰酸钾的混合溶液,进行熟化以使其 1/100 秒感度达到最适合的程度。熟化结束时添加稳定剂 ST-1 降温,使其冷却固化得到感绿乳剂 G-1~G-7。另外,关于上述配制中使用的 SD-4、SD-5、

SD-6 和 ST-1, 详见后述。

<卤化银彩色照相感光材料的制作>

[试样 101 的制作]

在施加有底层的、厚度为 $125\mu\text{m}$ 的三乙酰纤维素膜支持体上依次从支持体侧形成具有以下所示组成的各层, 制作出作为卤化银彩色照相感光材料的试样 101。

以下各种材料的添加量以每 1m^2 的克数表示, 但是, 卤化银和胶体银通过换算为银的量, 增感色素 (用 SD 表示) 用相对于每 1 摩尔银的摩尔数表示。

(第 1 层: 防晕层)	(g/m^2)
黑色胶态银	0.13
UV-1	0.30
CM-1	0.11
OIL-1	0.23
明胶	1.20
(第 2 层: 中间层)	
OIL-3	0.267
明胶	0.89
(第 3 层: 低感度感红层)	
碘溴化银乳剂 a	0.31
碘溴化银乳剂 c	0.22
SD-1	1.28×10^{-4}
SD-2	1.78×10^{-5}
SD-3	8.40×10^{-5}
C-1	0.324
CC-1	0.056
D-1	0.014
AS-2	0.002

OIL-2	0.320
明胶	1.06
(第4层: 中感度感红层)	
碘溴化银乳剂 b	0.08
碘溴化银乳剂 d	0.40
SD-1	2.56×10^{-4}
SD-2	3.50×10^{-5}
SD-3	1.72×10^{-4}
C-1	0.219
CC-1	0.044
D-1	0.024
D-3	0.002
AS-2	0.002
OIL-2	0.001
明胶	0.84
(第5层: 高感度感红层)	
碘溴化银乳剂 d	0.10
碘溴化银乳剂 g	0.38
SD-1	7.11×10^{-5}
SD-2	9.78×10^{-6}
SD-3	4.72×10^{-5}
C-1	0.046
C-2	0.041
CC-1	0.019
D-3	0.003
AS-2	0.001
OIL-2	0.088
明胶	0.84
(第6层: 中间层)	

AS-1	0.20
OIL-1	0.25
明胶	0.91
(第7层: 低感度感绿层)	
碘溴化银乳剂 b	0.23
碘溴化银乳剂 c	0.10
SD-4	1.17×10^{-4}
SD-5	1.28×10^{-5}
SD-6	1.61×10^{-5}
M-1	0.275
CM-1	0.085
D-2	0.003
D-3	0.001
AS-2	0.001
X-2	0.069
AS-3	0.033
OIL-1	0.410
明胶	1.14
(第8层: 中感度感绿层)	
碘溴化银乳剂 c	0.09
碘溴化银乳剂 d	0.33
SD-4	3.83×10^{-4}
SD-5	4.00×10^{-5}
SD-6	5.00×10^{-5}
M-1	0.101
CM-1	0.039
D-2	0.001
D-3	0.012
AS-2	0.001

X-2	0.014
AS-3	0.007
OIL-1	0.280
明胶	1.06
(第9层: 高感度感绿层)	
碘溴化银乳剂 f	0.50
SD-4	1.01×10^{-4}
SD-5	3.78×10^{-5}
SD-6	6.33×10^{-6}
化合物 A (1-2)	0.0036
化合物 C (3-1)	0.0014
M-1	0.058
CM-1	0.029
AS-2	0.001
X-2	0.015
AS-3	0.007
OIL-1	0.141
明胶	1.11
(第10层: 黄色滤色层)	
黄色胶态银	0.06
AS-1	0.07
OIL-1	0.09
明胶	0.90
(第11层: 低感度感蓝层)	
碘溴化银乳剂 b	0.11
碘溴化银乳剂 d	0.17
碘溴化银乳剂 e	0.17
SD-7	2.78×10^{-4}
SD-8	7.17×10^{-5}

Y-1	0.925
AS-2	0.003
OIL-1	0.371
明胶	1.91
(第 12 层: 高感度感蓝层)	
碘溴化银乳剂 e	0.03
碘溴化银乳剂 h	0.25
SD-7	2.78×10^{-5}
SD-8	1.83×10^{-5}
Y-1	0.078
AS-2	0.001
D-4	0.038
OIL-1	0.047
明胶	0.61
(第 13 层: 第 1 保护层)	
碘溴化银乳剂 i	0.22
UV-1	0.10
UV-2	0.06
X-1	0.04
明胶	0.70
(第 14 层: 第 2 保护层)	
PM-1	0.10
PM-2	0.018
WAX-1	0.02
SU-1	0.003
明胶	0.55

另外,除了上述组合物以外,还可以适当地添加涂布助剂 SU-2、SU-3、分散助剂 SU-4、粘度调节剂 V-1、稳定剂 ST-1、氯化钙、坚膜剂 H-1、H-2 和防腐剂 Ase-1。

在上述试样101的制作中使用的各种碘溴化银乳剂的特征表示在下表中。其中对于碘溴化银乳剂 c、d、e、f、g、h，平均粒径用与投影面积相同的圆的相当直径（平均值）表示，对于碘溴化银乳剂 a、b、i 使用立方体的一个边长（平均值）表示。

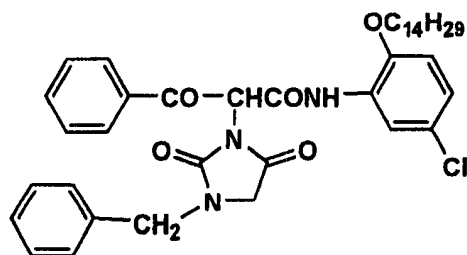
碘溴化银乳剂	平均粒径 (μm)	平均碘度含量 (摩尔%)	平均纵横比 (平均粒径/厚度)
碘溴化银乳剂 a	0.27	2.0	—
碘溴化银乳剂 b	0.28	2.0	—
碘溴化银乳剂 c	0.61	3.1	5.43
碘溴化银乳剂 d	0.89	3.7	6.10
碘溴化银乳剂 e	0.95	8.0	3.07
碘溴化银乳剂 f	1.43	5.0	6.76
碘溴化银乳剂 g	1.50	3.1	6.60
碘溴化银乳剂 h	1.23	7.9	2.85
碘溴化银乳剂 i	0.043	1.9	—

除了感绿乳剂 G-1、碘溴化银 i 以外的各乳剂在添加了上述记载的各增感色素后，添加硫代硫酸钠、氯金酸、硫氰酸钾等，进行化学增感，以使灰雾感度的关系达到最适合。

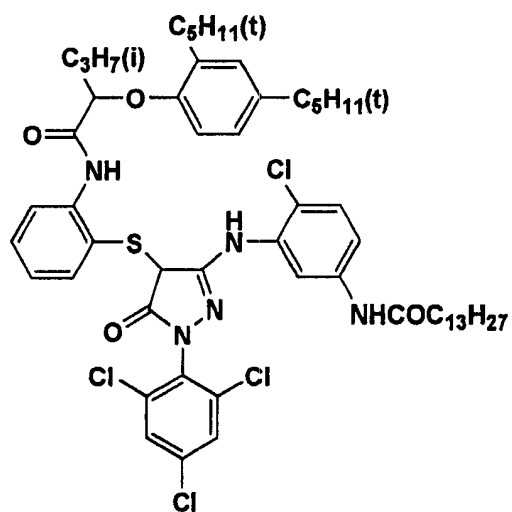
另外，通过根据前述的国际标准 ISO 感度而制定的日本工业规格 JIS K 7614-1981 中规定的方法测定特定照相感度得到的结果为 200。

以下详细地列出了上述样本 101 的制造中所用的化合物。

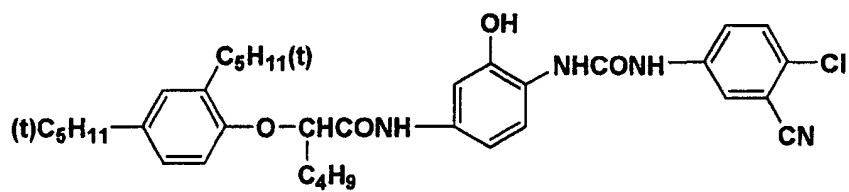
Y-1



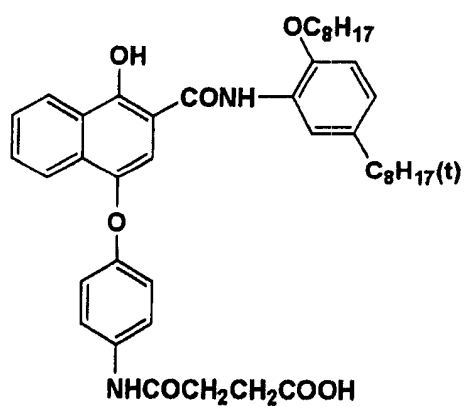
M-1



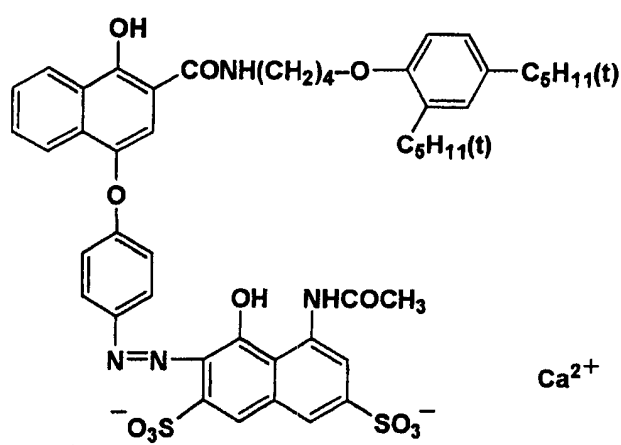
C-1



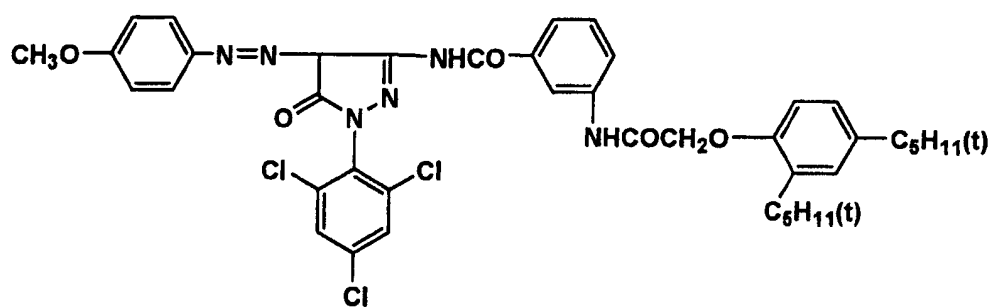
C-2



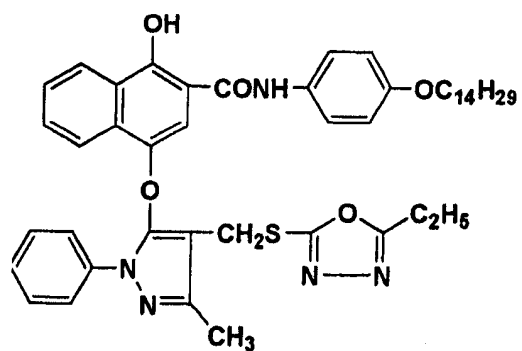
CC-1



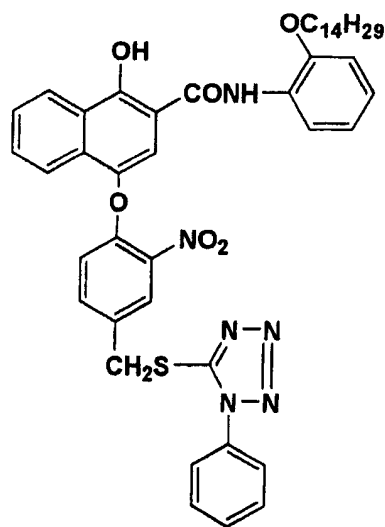
CM-1



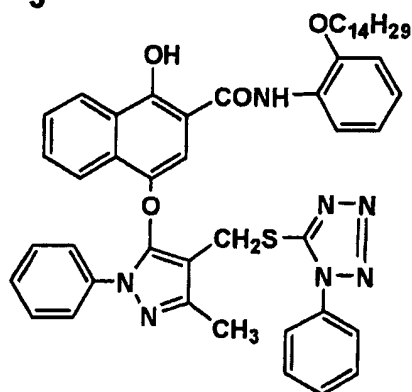
D-1



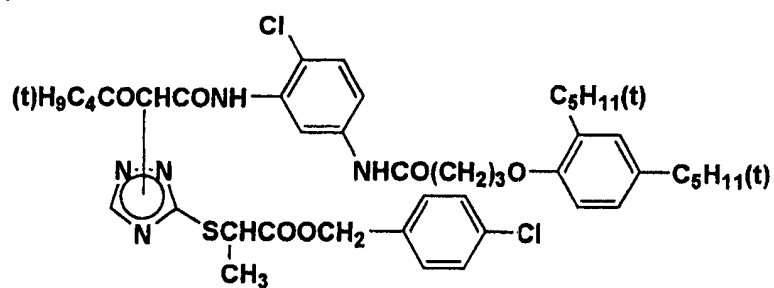
D-2



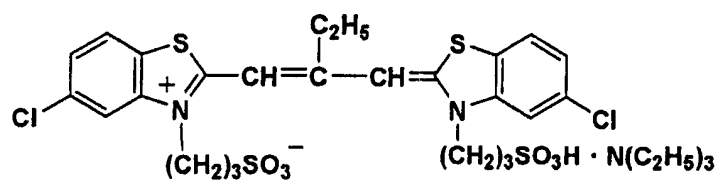
D-3



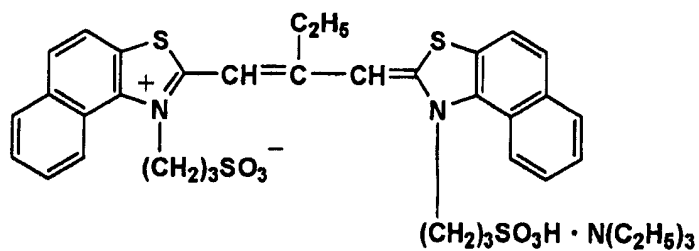
D-4



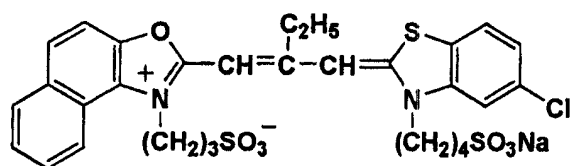
SD-1



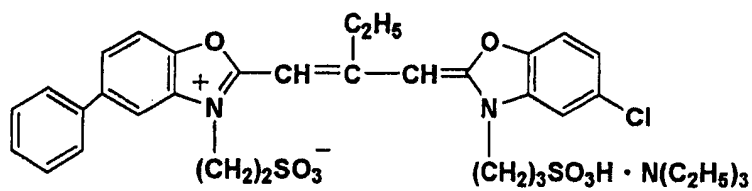
SD-2



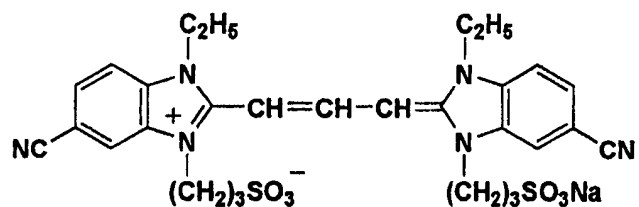
SD-3



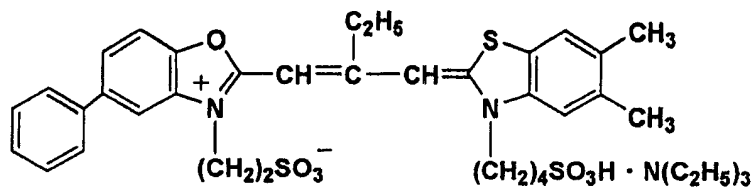
SD-4



SD-5

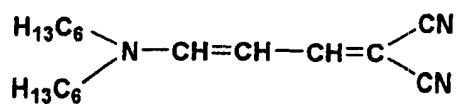
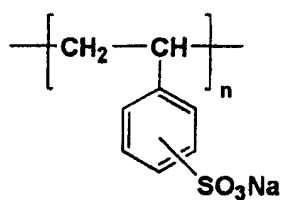


SD-6

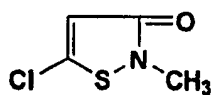


OIL-2**OIL-3**

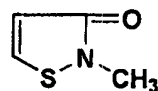
液体石蜡

UV-2**V-1**

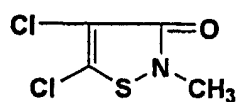
n: 聚合度

Ase-1 (以下3成分的混合物)

(成分A)

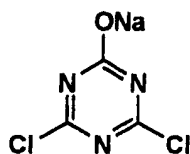


(成分B)

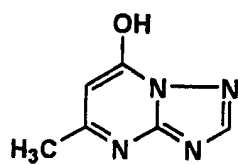


(成分C)

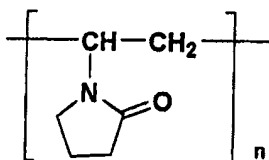
成分A:成分B:成分C = 50:46:4 (摩尔比)

H-1**H-2****X-2**

ST-1



AF-1,2

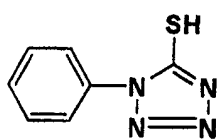


AF-1 Mw ≈ 10,000

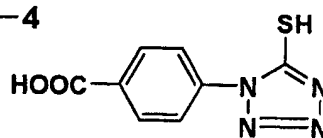
AF-2 Mw ≈ 100,000

n: 聚合度

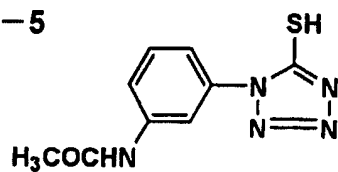
AF-3



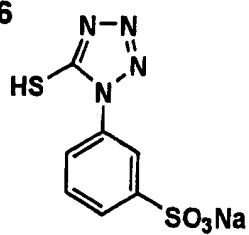
AF-4



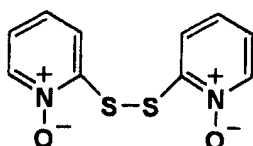
AF-5



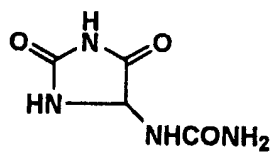
AF-6



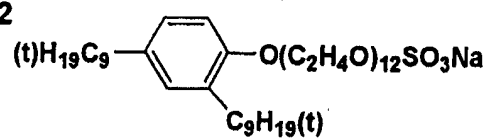
AF-7

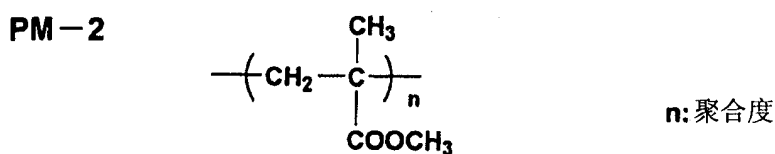
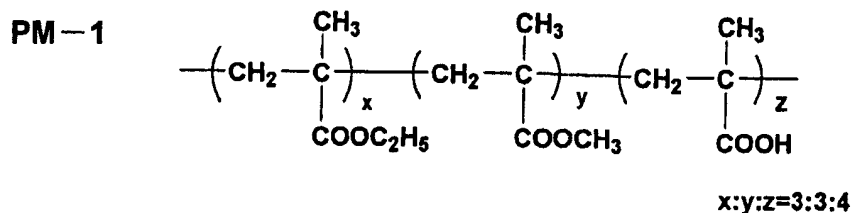
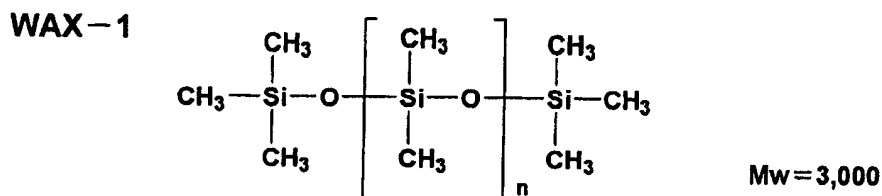
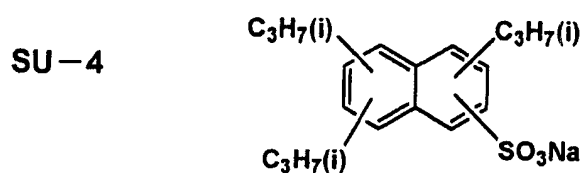
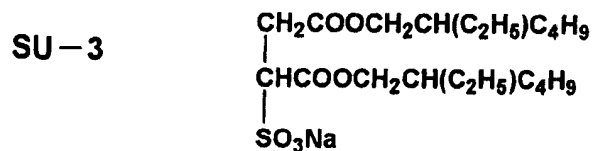
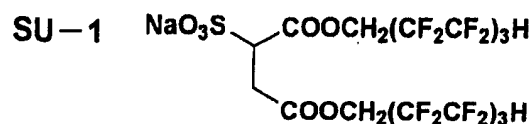


X-1



SU-2





[样本 102 ~ 107 的制造]

在上述样本 101 的制造中,除了用前述配制的感绿乳剂 G-2 ~ G-7 代替第 9 层的高感度感绿层中使用的感绿乳剂 G-1 以外,制造样本 102 ~ 107。

[各样本的曝光、显影和特性评价]

(曝光和显影)

根据 JIS K 7614 - 1981, 以上制造的各样本通过光楔进行曝光后, 通过特开平 10 - 123652 号公报的段落编号 [0220] ~ [0227] 中记载的显影方法进行彩色发色显影处理。

(特性评价)

对通过上述方法进行彩色发色显影处理的各样品, 用 X-rite 公司制的透过型浓度计, 进行黄色、品红、青色的各透过 Status M 浓度的测定, 制作各照相用 D - LogE 特性曲线。

<感绿层感度的测定>

在上述制成的照相用 D - LogE 特性曲线的品红浓度特性曲线上, 将实现从最小浓度 + 0.10 的浓度所需的曝光量的倒数定义为感度, 以样本 101 的感度作为 100 求出相对感度。

<粒状性能的评价>

对于在上述感度的测定中使用的显影完毕的各样本的品红图像的粒状性能, 测定其 RMS 值 (当用开口扫描面积 $250 \mu\text{m}^2$ 的测微密度计通过绿色滤光器对灰雾浓度 + 0.30 的品红浓度进行扫描时产生的浓度值的变化值的 1000 倍的值)。粒状性能以将样本 101 的 RMS 值作为 100 时的相对值表示。数值越小, 表示粒状性能越好。

<放射线灰雾耐性的测定>

用 ^{137}Cs 作为射线源, 在照射射线量为 200mR 的情况下, 对上述制成的各样本进行放射线照射, 与上述的方法同样地进行显影处理, 测定品红图像的灰雾浓度, 求出相对于在上述感绿层感度的测定中使用的样本的品红图像的灰雾浓度的增加浓度值 (ΔFog)。 ΔFog 值越小, 表示放射线灰雾耐性越好。

<曝光时的湿度依赖性的评价>

在上述感绿感度的测定中, 将各样本于控制在 23°C 、20% RH 和 23°C 、80% RH 的房间中放置 24 小时后, 在同样环境的房间中进行曝光, 通过与上述同样的方法求出感绿层的感度, $S_{20\% \text{ RH}}$ 、 $S_{80\% \text{ RH}}$, $\Delta S = |S_{20\% \text{ RH}} - S_{80\% \text{ RH}}|$ 。 ΔS 越小, 表示曝光时的湿度依赖性越好。

以上得到的结果如下表中所示。

样本编号	第9层乳剂	相对感度	粒状性能	放射线灰雾耐性 ΔFog	湿度依赖性 ΔS	备注
101	G-1	100	100	+0.03	12	本发明
102	G-2	68	127	+0.04	34	比较例
103	G-3	78	135	+0.12	29	比较例
104	G-4	72	131	+0.09	33	比较例
105	G-5	94	104	+0.04	16	本发明
106	G-6	96	103	+0.05	19	本发明
107	G-7	89	105	+0.04	19	本发明

实施例 2

按照实施例 1 中实施的方法,除了将平板状卤化银乳剂 Em-1~Em-7 用作第 5 层的高感度红感色性层用的卤化银乳剂以外,其余按照和实施例 1 相同的方法制备各卤化银彩色照相感光材料,对青色图像的相对感度、粒状性能、放射线灰雾耐性和曝光时的湿度依赖性进行评价,结果与实施例 1 的相同,相对于比较例,可以确认本发明的任何一个样本的特性都优良。

产业上的可利用性

如上所述,通过以本发明的构成,可以提供一种高感度、粒状性能优良、且摄影时的湿度依赖性低、放射线灰雾耐性良好的卤化银彩色照相感光材料。