



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 04127 A

[43]公开日 1986年11月26日

[21]申请号 85 1 04127

[22]申请日 85.5.30

[71]申请人 富士写真菲林株式会社

地址 日本神奈川县

[72]发明人 池田秀夫 大野茂 中村刚希

宫坂信章

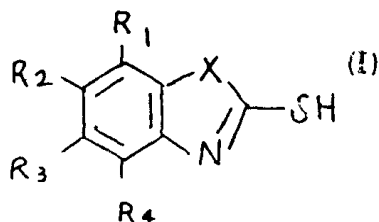
[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 巫肖南 李维英

[54]发明名称 卤化银摄影感光材料

[57]摘要

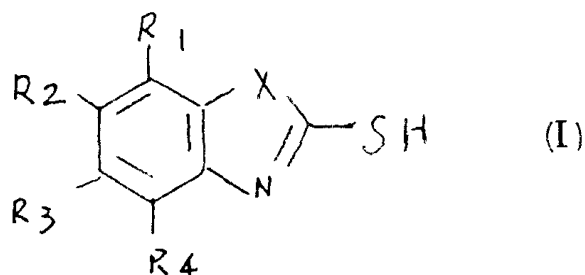
一种卤化银摄影感光材料,包括一个在上面涂有至少一层卤化银乳剂层以及一层表面保护层的片基。所述的卤化银摄影感光材料包含易感光的卤化银颗粒和在内部灰化的卤化银颗粒。所述的在内部灰化的卤化银颗粒上至少吸附有一种化合物,该化合物用结构式(I)表示:



其中X代表—O—、—NH—或—S—, R₁、R₂、R₃和R₄分别代表氢原子或一个取代基,并且R₁、R₂、R₃和R₄中至少有一个是被取代的或未被取代的烷基或芳基,这种烷基或芳基至多有13个碳原子,并直接地或通过一个二价键基因与芳族核连接。

北京市期刊登记证第1405号

一种卤化银摄影感光材料，包含涂有至少一层卤化银乳剂层及一层表面保护层的片基，所述的卤化银摄影感光材料含有卤化银感光颗粒和内部雾化的卤化银颗粒，所述的内部雾化卤化银颗粒吸附了至少一种由结构式(I)所代表的化合物：



其中X代表—O—、—NH—或—S—， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 代表氢原子或一个取代基，而 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 中至少有一个是被取代了的或者未取的烷基或芳基，其最多有13个碳原子，该烷基或芳基直接与芳香核相连或通过二价键基团与芳香核相连。

卤化银摄影感光材料

本发明涉及新颖的卤化银摄影感光材料，而更具体地说，是关于快速卤化银摄影感光材料，它能产生反差大和最大厚度大的影象。

(2) 现有技术的叙述

关于银的摄影影象，影象的光学厚度与每单位面积上构成影象的银量的比例，通常叫做遮盖力。该遮盖力被用作成象银的光学效率的一种度量。一般说来，卤化银颗粒尺寸变小，则含有卤化银颗粒的摄影感光乳剂层的遮盖力就变大，反之，由于卤化银颗粒越大，卤化银乳剂的感光度或感光速度就越高，含有大尺寸卤化银颗粒的乳剂是用于制造高速摄影感光材料的。因而，为了获得一种能产生一定影象厚度的高速摄影感光材料，就必须在单位面积上使用大量的银。

换句话说，为了既获得高的感光度，又获得最大影象厚度，摄影感光材料就必须在单位面积上含有大量的银盐。这在高速摄影感光材料的制造中，已经是一个问题。

作为在保持高感光度的同时改进遮盖力的一种尝试，有人建议把各种聚合物添加到含有粗卤化银颗粒的高速乳剂中，如英国专利 Nos. 1,048,057 和 1,039,471 以及美国专利 Nos. 3,043,697 和 3,446,618 当中所述。但这些专利所提出的每一种方法仅仅使遮盖力有稍微的和数量不足的增长，甚而还有一个缺点，即降低了涂层的强度。当具有如此不牢固涂层的摄影感光材料在成象曝光之后，通过现今通用型的自动显影处理装置被冲洗时，涂层中所含的明胶部份地溶解到显影液或定影液之中。它粘附在自动显影处理装置的传送

辊上，并转移到摄影材料上，结果在摄影影象上产生污斑。

美国专利Nos. 2,996,382和3,178,282公开了一些高速卤化银摄影感光材料，它们包含表面潜影型的卤化银粗颗粒和在内部灰化的卤化银细颗粒，这些颗粒掺在同一层或相邻层的乳剂中，它们产出的摄影影象对比度或遮盖力有了提高。然而，这些摄影感光材料在显影过程中有使影象灰化的趋向。此外，在使用自动显影处理装置时，它们有一个缺点，即如果它们在显影液和其后的定影液中处理而中间不经过停显液处理，则会在摄影材料上产生不规则的污斑。不规则污斑的问题看来是部份起源于灰雾的形成，而灰雾则部份是由于不小心把定影液混入显影液引起的。

关于在显影过程中易发生灰雾的问题，美国专利3,397,987公开了一种在感光材料中，特别是在那些用巯盐或聚环氧乙烷增感过的感光材料中减少灰雾形成的方法，该方法是在内部灰化的卤化银颗粒上吸附那些显影防灰雾剂杂环氮化合物，这些化合物含有一个巯基，该巯基以美国专利Nos. 2,996,382和3,178,282中所述的方法，在相对于杂环氮原子的 α 位置上与碳原子连接。

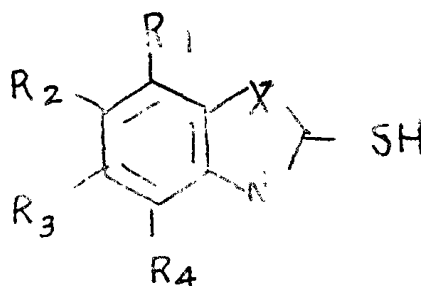
然而，在美国专利3,397,987中所公开的化合物当中，几乎没有一种对于在用自动显影处理装置冲洗时产生的不规则污斑问题有好的影响。在这些化合物当中，仅仅1-(3-癸酰胺基)-苯巯基-5-巯基四唑(1-(3-Capramido)-phenyl-5-mercaptotetrazole)和1-(3-壬酰胺基)-苯基-5-巯基四唑(1-(3-Pelargonamido)-phenyl-5-mercaptotetrazole)对不规则斑点的问题有好的影响，但它们有一个缺点，即在高温和高湿度条件下，摄影材料的感光度随时间而降低。

本发明的简要说明

因此，本发明的一个目的就是提供能产生具有高反差和高的最大厚度影象的高速卤化银摄影感光材料。本发明的另外一个目的是，提供在成相曝光之后的显影过程中，能抵抗灰雾的卤化银摄影感光材料，当它们在使用自动显影处理装置，于显影液和以后的定影液处理中间不经停显液处理的时候，不会在影象上产生不规则的污斑。而且在高温和高湿度的条件下贮存之后，它们良好的摄影特性只受到很少的损失。

本发明的目的可以通过一种卤化银摄影感光材料而达到。它包括一个在上面涂有至少一层卤化银乳剂层以及一层表面保护层的片基。所述的卤化银摄影感光材料包含易感光的卤化银颗粒和在内部灰化的卤化银颗粒，所述的在内部灰化的卤化银颗粒上至少吸附有一种化合物，该化合物由结构式(I)表示：

(I)

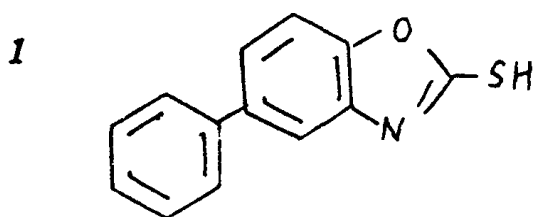


在结构式(I)中，X代表—O—、—NH—或—S—。X最好是—NH—。R₁、R₂、R₃和R₄代表氢原子和一个取代基。R₁、R₂、R₃和R₄最好代表氢、卤素原子（例如F，Cl，Br等）、取代的或未被取代的烷基（例如甲基、三氟甲基、乙基、正辛基、苄基等）、取代的或未被取代的芳基（例如苯基、p-氯苯基等）、取代的或未被取代的烷氧基、芳氧基（例如甲氧基、正己氧基、苯

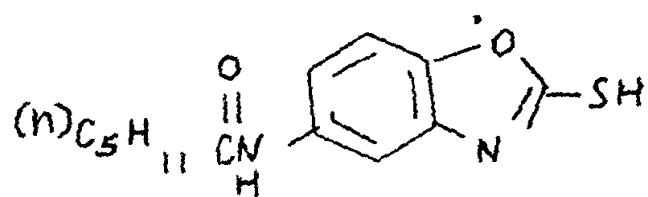
氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基等)，磺酰基（例如甲基磺酰基、p-甲苯磺酰基等）、亚磺酰氨基（例如n-辛亚磺酰氨基，p-甲苯亚磺酰氨基等），氨基磺酰基（例如二乙基氨基磺酰基、4-氯苯氨基磺酰基等）、氨基甲酰基（例如n-丁基氨基甲酰基、4-氰基苯基氨基甲酰基、2-乙基己基氨基甲酰基等）、酰氨基（例如正己酰氨基、正癸酰氨基、苯甲酰氨基、2-乙基乙醇酰氨基等）、脲基（例如3-丁脲基、吗啉代碳酰基酰氨基等）、芳基或烷氧基碳酰基酰氨基（例如乙氧基碳酰基酰氨基、异丁基碳酰基酰氨基、苯氧基羰基酰氨基等）芳基或环氧基羰基（例如乙氧基羰基、苯氧基羰基等）、芳基或烷基酰氨基羰氧基（例如苯基酰氨基羰氧基、异丁基酰氨基羰氧基等）、氰基，以及烷基或芳硫基（例如正辛硫基、2-甲氧基羰基苯硫基等）。这些取代基最好是那些最多达13个，特别是最多达11个碳原子的取代基。R₁、R₂、R₃和R₄中至少有一个是具有最多达13个碳原子的被取代或未被取代的烷基或芳基，而最好是被取代或未被取代的具有5-10个碳原子的烷基，它直接地或通过一个二价键基因和芳族核相连。适用的二价键基因的例子包括酰氨基、碳酰氨基、脲基、醚、硫醚、磺酰基、羰基、氨基甲酸乙酯、氨基甲酰基和氨基磺酰键。

本发明的详细说明

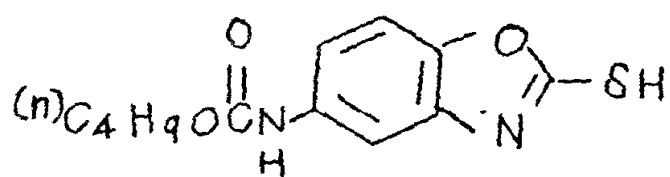
能够用于本发明的化合物的典型例子包括下列化合物，但本发明并不限于此。



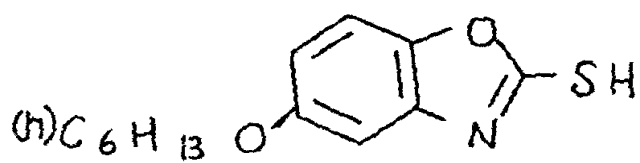
2



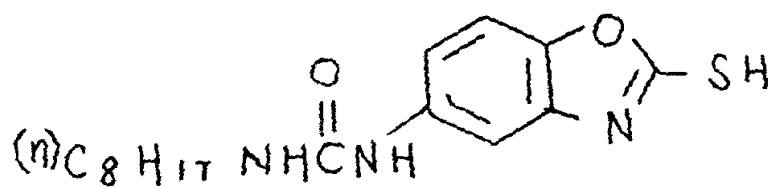
3



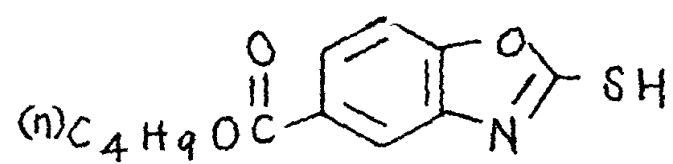
4



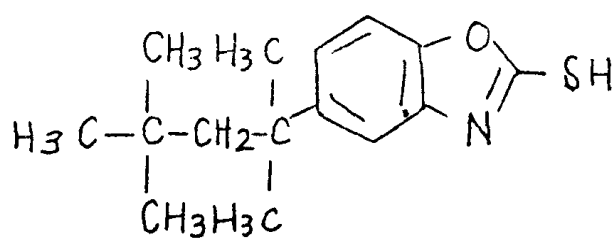
5



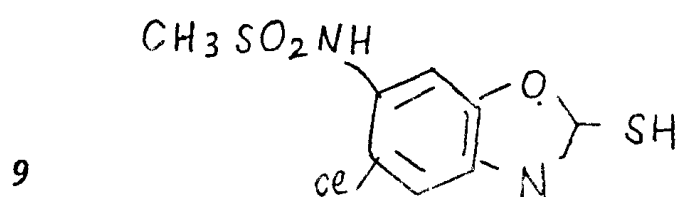
6



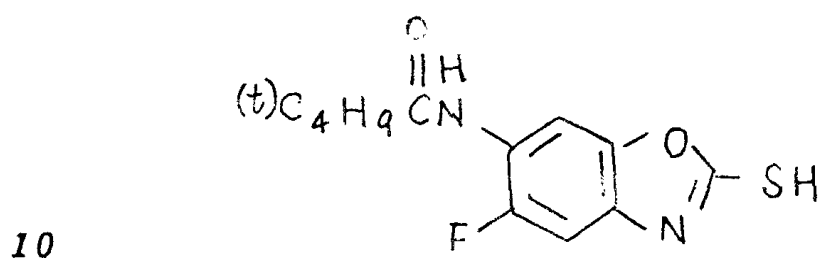
7



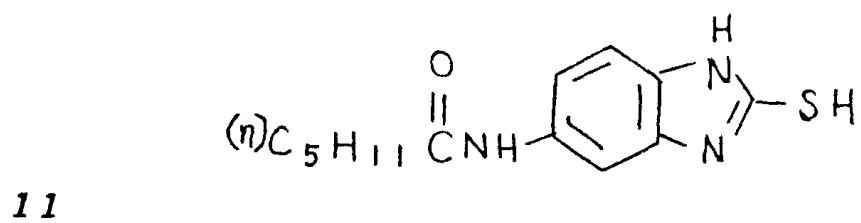
8



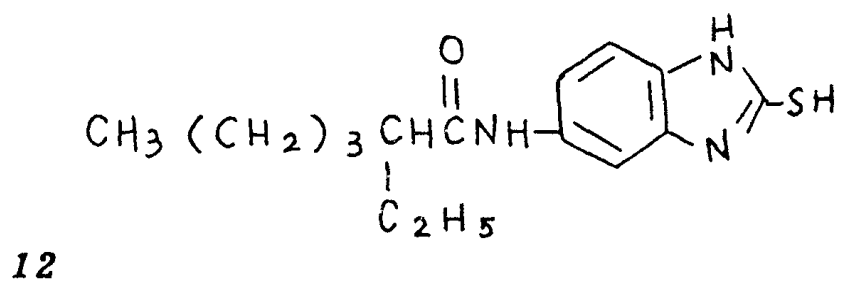
9



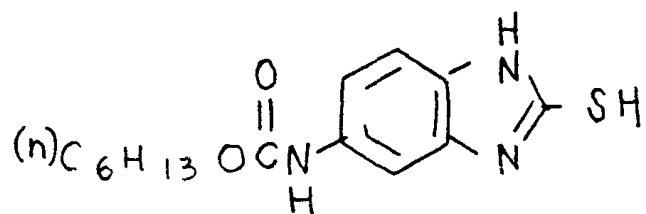
10



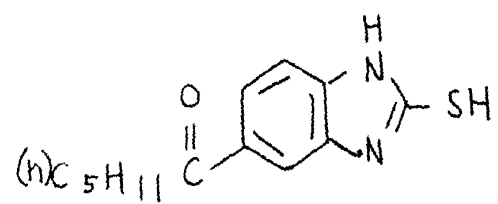
11



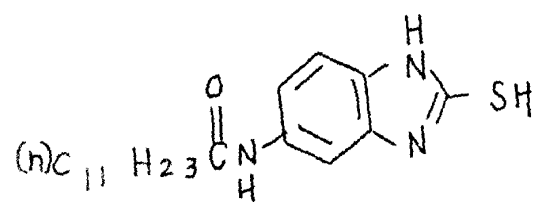
12



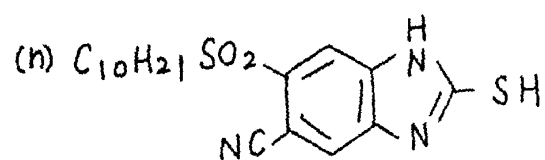
13



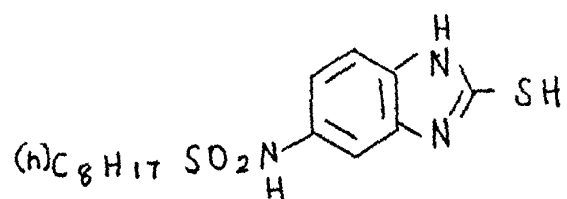
14



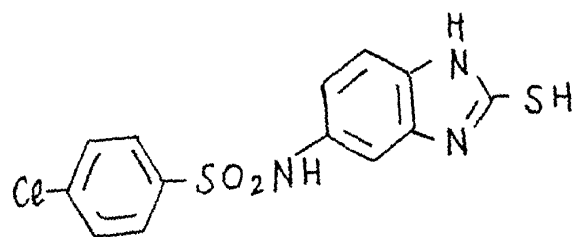
15



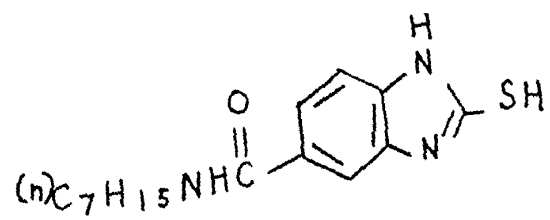
16



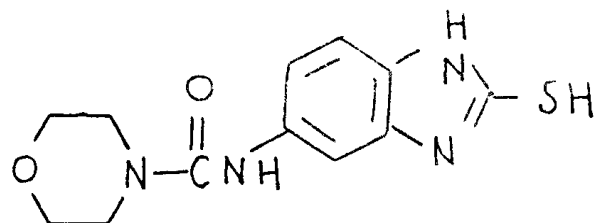
17



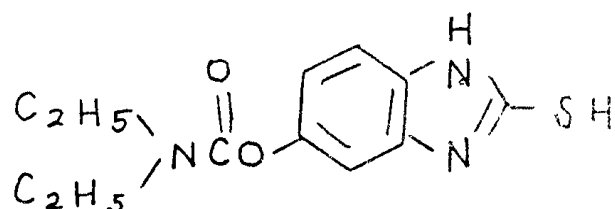
18



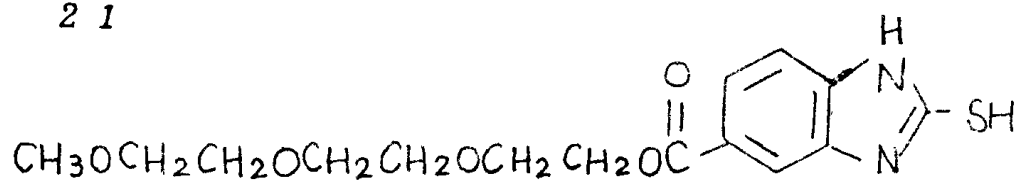
19



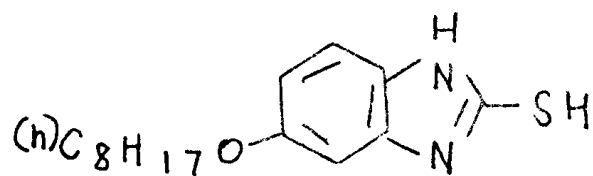
20



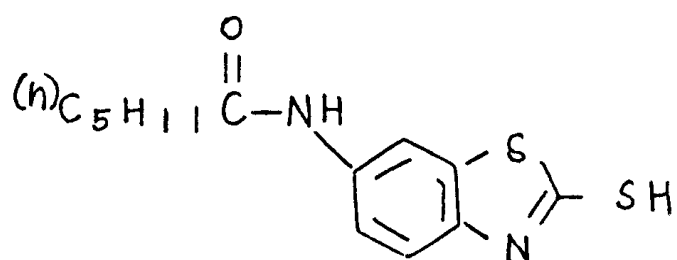
21



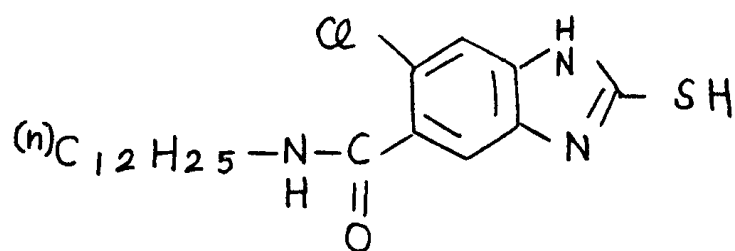
22



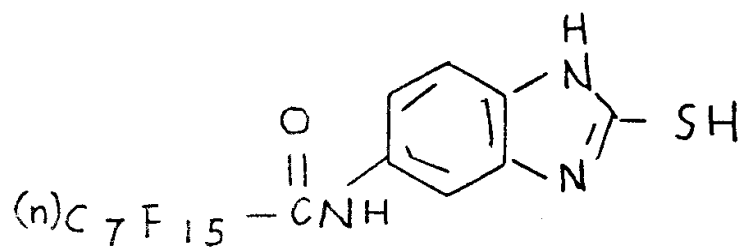
23



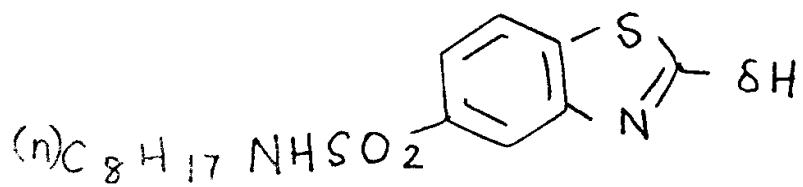
24



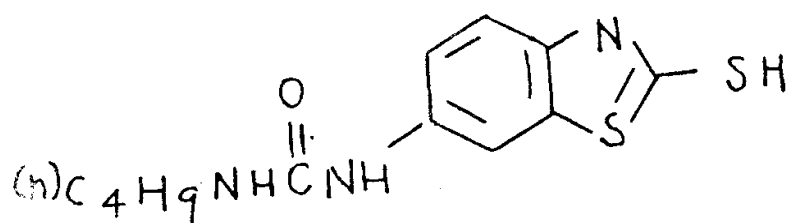
2 5



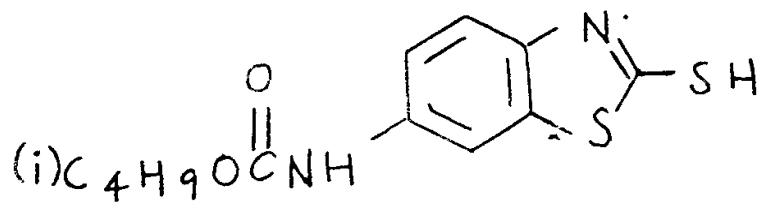
2 6



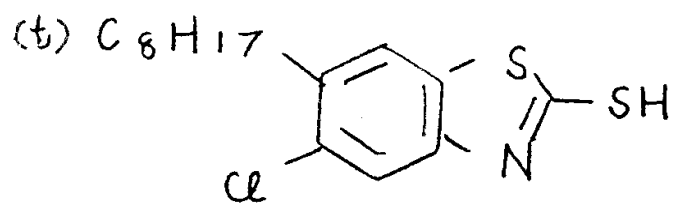
2 7



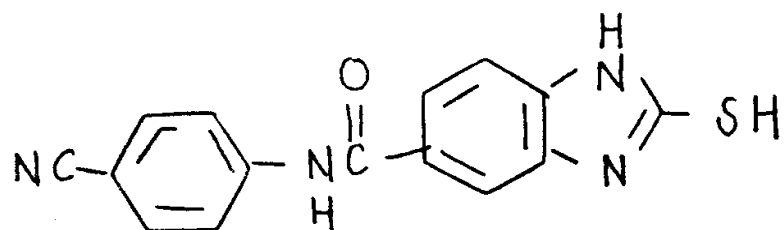
2 8



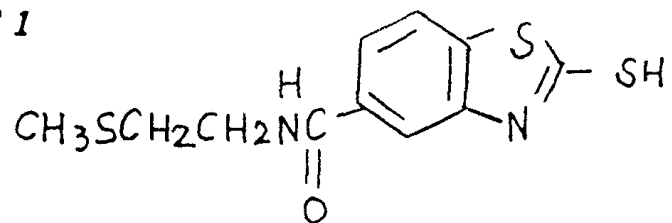
2 9



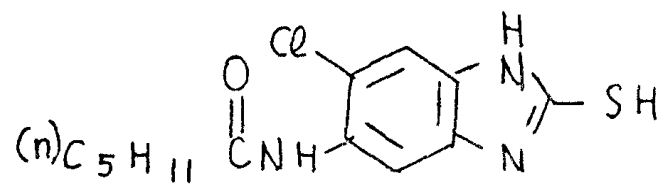
3 0



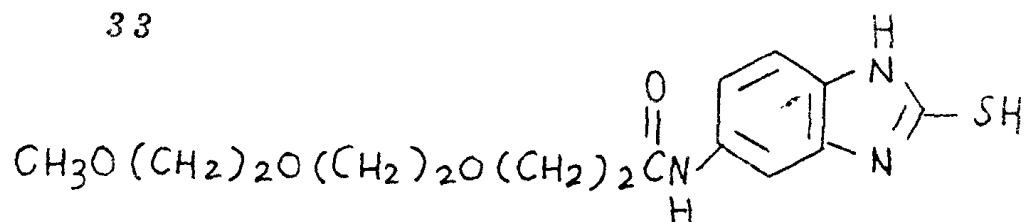
31



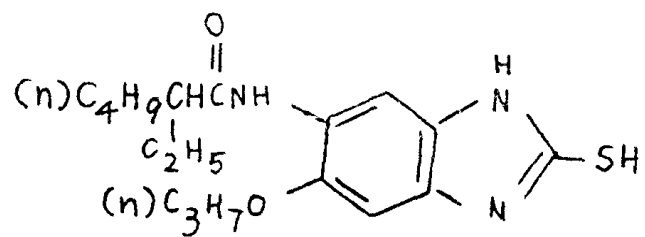
32



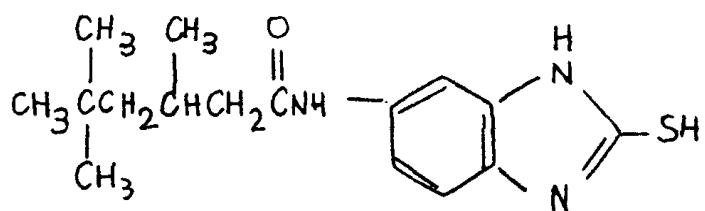
33



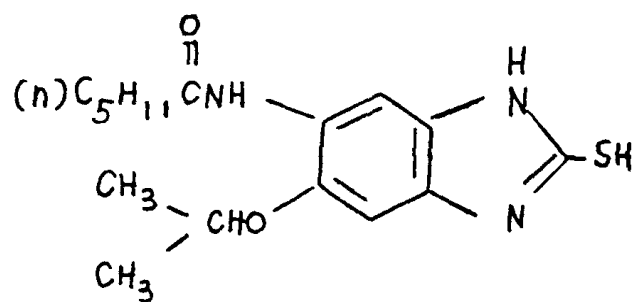
34



35



36



由结构式(I)表示、可以在本发明中应用的化合物，可以按照下述文献中叙述的方法制备：J. Van Allan . B. D. Deacon, Org Synth, N. 569(1963), J. Bunner Ber., 2 465(1876), L. B. Sebrell, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc., 45 2390(1923) 或者使用下述的典型合成例。

合成例 1

化合物 10 的合成

把 5-氨基-2-巯基苯并咪唑(8.3 g)溶于吡啶(120 ml), 在用冰冷却的条件下向其滴加已酰氯(6.7 g), 在室温下搅拌该混合物两小时, 并注入冰水(800 ml)。过滤出沉淀的结晶, 并且由乙醇和水的混合溶剂中再结晶, 结果获得结晶状的化合物 10。产量 7.8 g, 熔点 262—264℃(分解)。

合成例 2

化合物 14 的合成

把 5-氨基-2-巯基苯并咪唑(8.3 g)溶于吡啶(120 ml), 在用冰冷却的条件下向其滴加月桂酰氯(12 g), 在室温下搅拌该混合物 3 小时, 并注入冰水(800 ml), 过滤出沉淀的结晶, 并且由甲醇和水的混合溶剂中再结晶。产量 1.2 g, 熔点 266—267℃(分解)。

合成例 3

化合物 18 的合成

把 5-羧基-2-巯基苯并咪唑(5.8 g)添加到二甲基甲酰胺(60 ml)中。在用冰冷却的条件下, 先把三乙胺(6.3 ml)然

后把氯甲酸乙酯(4.3 ml)向其滴入。把混合物在用冰冷却的条件下搅拌30分钟,然后滴加庚胺(5.2 g)并搅拌4小时。把反应的混合物注入到碳酸氢钠(3 g)的水(50 ml)溶液中,沉淀出化合物18,继而由乙酸乙酯中再结晶。产量3.8 g,熔点230—232℃。

合成例 4

化合物 22 的合成

把P—辛氧基—O—苯二胺(4.7 g)添加到氢氧化钾(1.2g)的乙醇(60 ml)溶液中。向其滴加二硫化碳(6ml)直至50℃。混合物被回流4小时并注入冰水(150 ml),向其加入浓盐酸(3ml)。过滤出沉淀,继而由乙腈中再结晶,结果获得化合物22。产量3.7 g,熔点230—232℃。

合成例 5

化合物 23 的合成

把6—氨基—2—巯基苯并咪唑添加到吡啶(70 ml)中,在用冰冷却的条件下,向其滴加乙酰氯(6.7 g)。混合物在室温下被搅拌3小时并注入冰水(800 ml),过滤出沉淀结晶,继而由乙醇和水的混合溶剂中再结晶。产量6.9 g,熔点179—180℃。

由结构(I)表示的化合物可以以下述数量用于本发明,即每摩尔内部灰化的卤化银颗粒使用 1×10^{-5} 至 1×10^{-1} 摩尔,较好的是 1×10^{-4} 至 1×10^{-2} 摩尔。最好是这些化合物被接近饱和地吸附在内部灰化的卤化银颗粒表面上。这些化合物可以直接添加到亲水胶体中并分散在里面,或者可以在溶于象甲醇,1,2—亚乙基二醇那样的有机溶剂之后,再添加进去。

在内部灰化的卤化银乳剂和易感光的卤化银乳剂被同时包含在同一乳剂层的场合下，则最好在和易感光的卤化银乳剂混合之前，预先将结构式(I)所示的化合物添加到在内部灰化的卤化银乳剂中，以便被吸附在表面上。

在本说明书中使用的术语“易感光的”所表示的意思是：易感光的卤化银乳剂的感光度比内部灰化的卤化银乳剂的感光度高，更具体地说，超过10倍，最好比后者高100倍。在这里使用的术语“感光度”，将在下文中被定义。

能够用于本发明的易感光的卤化银乳剂可以是任何通常用的卤化银乳剂，例如表面潜影型乳剂。

在本说明书中使用的表面潜影型乳剂是指那样的一些乳剂，即在曝光1至1/100秒之后，由下文所述的表面显影(A)所达到的感光度较高，最好比由下文所述的内部显影(B)所达到的感光度高2倍以上。

感光度由下式定义：

$$S = \frac{100}{E h}$$

其中S是感光度，Eh是为得到最大厚度(D_{max})和最小厚度(D_{min})的平均值，即 $\frac{1}{2}(D_{max} + D_{min})$ 所需要的曝光值。

表面显影(A)

在20°的情况下，在下述组成的显影液中显影10分钟：

N-甲基对氨基苯酚(半硫酸盐)	2.5 g
抗坏血酸	10 g
四水偏硼酸钠	3.5 g
溴化钾	1 g
加水至	1 l

内部显影(B)

在大约 20 °C 的情况下, 在含氰铁酸盐 (3g/l) 和酚藏花红 (0.0126 g/l) 的漂白液中处理 10 分钟后, 在 20 ° 的情况下于下述组成的显影液中显影 10 分钟:

N - 甲基对氨基苯酚 (半硫酸盐)	2.5 g
抗坏血酸	10 g
四水偏硼酸钠	35 g
溴化钾	1 g
硫化硫酸钠	3 g
加水至	1 l

能够在本发明中应用的表面潜影型卤化银的具体例子包括氯碘化银、溴碘化银、氯化银、溴氯化银、溴化银和溴氯碘化银。其中以用溴化银或溴碘化银为佳。碘化银的用量最好是在 0 - 30 % (摩尔比) 的范围内, 特别是在 0.5 - 10 % (摩尔比) 的范围内。表面潜影型卤化银颗粒的平均尺寸最好大于内部灰化的卤化银颗粒, 具体数量不少于 0.6 微米。

卤化银颗粒的尺寸分布可以是窄的或宽的。在乳剂中的卤化银颗粒可以是规则结晶形状的, 例如六面体或八面体, 或者是不规则结晶形状的, 例如球形或片状, 或者是复杂结晶形状的。卤化银的颗粒可以是不同晶形颗粒的一种混合物。直径与厚度的比例为 4 或大于 4 的片状卤化银颗粒可以适用于本发明。这类片状卤化银颗粒在以下文献中有详细叙述: 美国专利 Nos. 4,434,226 和 4,434,227 , 以及日本专利公报 No. 127921/1983 。

可以用于本发明的感光乳剂可用以下文献中所述的方法制备: 例如 P. Glafkides, *Chimie et Physique photographique* (Paul Montel 1967); G. F. Duffin, *Photographic*

Emulsion Chemistry(The Focal Press,1966); 以及 V.L.Zelikman et al,Making and coating Photographic Emulsion(The Focal Press,1964), 也就是说,用任何一种酸法、中性法、氨法等。可溶性银盐和可溶性卤化物盐之间的反应可以用单喷射方法,双喷射方法及二者相结合的方法中的任何一种方法来进行。

也可以使用有过量银离子存在下的颗粒形成过程(所谓反向混合过程)。可以使用这样的过程,在该过程中,PAG 在形成卤化银的液相中被保持恒定,这是同时混合过程中的一种,而且是所谓的受控双喷射过程。按照这一过程,可以获得具有规则结晶形状和接近相同颗粒尺寸的卤化银颗粒(单分散乳剂)。两种或两种以上分别或用不同方法制备的卤化银颗粒的混合物也可以被使用。

在卤化银颗粒形成或物理熟化期间,可以允许同时存在镉盐,锌盐、铅盐、铊盐、铟盐。或其配盐,汞盐或其配盐、铁盐或其配盐,等等。

在卤化银颗粒形成或物理熟化之后,通常要从用于本发明的卤化银乳剂中除去可溶性盐。为此目的,可以使用传统的 Noodle 洗净过程。在这种过程中,可溶性盐的去除是以明胶胶凝法或者以使用下列化合物的絮凝法来进行的,所用的化合物为,用多阳离子的无机盐(例如硫化钠、阴离子型表面活性剂、阴离子聚合物(例如聚苯乙烯磺酸)、或者明胶衍生物(例如脂肪族酰化明胶、芳香族酰化明胶、芳香族甲氨酰化明胶等)。可溶盐的去除步骤也可以省略。

虽然被称为原始乳剂、未经增感的感光乳剂也可以用于本发明,但是,易感光卤化银乳剂通常是用化学方法增感过的。化学增感可以使用 Glafkides 或 Zelikman 等人在前述书中所述的方法,或者参照 H.Frieser 在 Die Grundlagen der

Photographischen Prozesse mit Silverhalogeniden
(Akademische Verlagsgesellschaft . 1968) 中所述的方法, 即: 使用能和银离子或活明胶反应的含硫化合物进行的硫增感、使用还原化合物进行的还原增感、使用象金等贵金属进行的贵金属增感, 等等。都可以单独地或者结合起来使用。作为硫增感剂, 可以使用硫代硫酸盐、硫脲、噻唑、绕丹宁等。其具体例子在以下美国专利中已有叙述: U. S. P. Nos. 1,574,994 ; 2,410,689 ; 2,278,947 ; 2,728,668 ; 3,656,955 ; 4,032,928 以及 4,067,740 。

作为还原增感剂, 可以使用亚锡盐、胺、胂的衍生物, 甲脒化亚磺酸、硅烷化合物等, 其具体例子在以下美国专利中已有叙述: U. S. P. Nos. 2,487,850 ; 2,419,974 ; 2,518,698 ; 2,983,609 ; 2,983,610 ; 2,694,637 ; 3,930,867 ; 以及 4,054,458。

对用贵金属增感来说, 除了金的配盐外, 还可以使用周期表第八族金属例如铂、铱、钯等的其它配盐, 其具体的例子在以下专利中已有叙述: 美国专利 U. S. P. Nos. 2,399,083 和 2,448,060 ; 英国专利 618,061 等。

各种亲水的胶体可以作为粘合剂在本发明的摄影感光材料中应用。这种胶体的例子包括通常用于摄影领域的亲水胶体, 例如明胶、胶体清蛋白、多糖、纤维素衍生物、合成树脂、例如包括聚乙烯醇衍生物的聚乙烯化合物, 聚丙烯酰胺等。与亲水胶体相结合, 在本发明的感光材料中可以含有疏水胶体, 特别是那些能提高材料尺寸稳定性的疏水胶体。这些疏水胶体的例子包括用诸如烷基丙烯酸盐、烷基异丁烯酸盐、丙烯酸、磺烷基丙烯酸盐、磺烷基异丁烯酸盐等乙烯基单体聚合而制备的不溶于水的聚合物。

为了在制造、贮存或冲洗感光材料期间防止降低感光度或形成灰

雾，可以在用于本发明的摄影乳剂中添加各种化合物。在该技术领域
中众所周知的这些化合物的例子包括 4-羟基-6-甲基-1,3,3a,
7-四吡啶，3-甲基-苯并噻唑，1-苯基-5-巯基四唑，其它
的杂环化合物，含汞的化合物，其它的巯基化合物，金属盐等。这些
化合物的具体例子在以下这本书中叙述：K.Mees, "The Theory
of the photographic processes" 3rd, ed, (1966),
该书参考了许多早期的著作。而进一步的叙述包括在以下专利中：美国专利 U. S. P. Nos. 1,758,576; 2,110,178; 2,131,038;
2,173,628 2,697,040; 2,304,962; 2,324,123;
2,394,198; 2,444,605 2,444,606; 2,444,607;
2,444,608; 2,566,245; 2,694,716 2,697,099;
2,708,162; 2,728,663; 2,728,664; 2,728,665
2,476,536; 2,824,001; 2,843,491; 2,886,437;
3,052,544; 3,137,577; 3,220,839; 3,226,231;
3,236,652; 3,251,691; 3,252,779; 3,287,135;
3,326,681; 3,420,668 和 3,622,339 以及英国专利 Nos.
893,428; 403,789; 1,173,609 和 1200188。

用于本发明摄影材料、其中掺入了含有内部灰雾中心之卤化银颗粒的乳剂是这样的乳剂，以致当把用该乳剂以 2 克/平方米的量（以银的量计）涂在透明片基上所制得的试样未经曝光于 35℃ 下在 D-19 显影液（EASTMAN KODAK 公司的牌号）中显影 2 分钟的时候，得到的透射灰雾密度（不计片基本身的密度）为 0.5 或小于 0.5，而当它未经曝光于 35℃ 下在加有 0.5 克/升碘化钾的 D-19 显影液中显影时，所得到的透射灰雾密度为 1.0 或大于 1.0（不计片基本身的密度）。

掺有含内部灰雾中心的卤化银颗粒的乳剂可用各种已知的方法来制备。这些方法的例子包括美国专利 2,996,382 中所述的工艺，其中具有高度内部感光度的乳剂如美国专利 2,592,250 所述那样是用光辐照方法来雾化的；日本专利公开说明书 No 215647/1983 中所述的一种工艺，其中卤化银颗粒是在低 pH 和高 PH 的条件下雾化的，或者是还原原则、金化合物、含硫化合物等以化学方法来雾化的，从而制备含有灰雾中心的芯粒，随后将卤化银沉积在芯粒表面上来制备包围芯粒的外壳（见美国专利 3,206,313 中所述芯-壳型颗粒乳剂制备技术）；或者一种工艺，其中卤化银颗粒在内部和表面同时雾化，随后用一种亚铁氰化物溶液来漂白颗粒表面上的灰雾中心，等等。

会有内部灰雾中心的卤化银颗粒，其平均尺寸小于表面潜影型卤化银颗粒的平均尺寸，并以 1.0 至 0.05 微米为佳，以 0.6—0.1 微米为更佳，而以小于 0.5 微米为最佳，具有这样平均尺寸的颗粒可以得到良好的结果。

本说明书中所用的“卤化银颗粒尺寸”这个术语是指颗粒为球形或几近球形时的颗粒直径，或者指颗粒为其它形状（例如立方形、管形等）时，体积等于颗粒体积之球直径。

内部雾化的卤化银颗粒可为溴化银、溴氯化银、溴氯碘化银、溴氯化银、氯化银等中的任何一种颗粒。

易感光的卤化银颗粒与掺入本发明卤化银感光材料中的内部雾化卤化银颗粒之重量比取决于所用乳剂的类型(例如卤素组合物),所用感光材料的种类及用途、所用乳剂的反差等,并以 $100:1$ 至 $1:100$ 为佳, $10:1$ 至 $1:10$ 更佳。所涂覆的总银量以 $0.5-10$ 克/平方米为佳。

本发明的感光材料可以有几种层次结构,例如:

(1) 一种结构是,在片基上依次涂有一层含有易感光的卤化银颗粒及内部雾化的卤化银的乳剂层和一层保护层,

(2) 上述(1)的结构,其中在乳剂层和保护层之间再涂上一层含有易感光卤化银颗粒的乳剂层,以及

(3) 一种在片基上依次涂有一层含有内部雾化的卤化银颗粒的乳剂层,一层会有易感光卤化银颗粒的乳剂层和一层保护层的结构。

这些层次结构可以在片基的单面上或者双面上形成。

本发明卤化银摄影感光材料之保护层是一种含有某种亲水性胶体的保护层。这种亲水性胶体的例子就是前面已提到过的那些胶体。保护层可为单层或多层。

可以将消光剂及/或光滑剂加到乳剂层中或者加到保护层中,而以加到本发明卤化银摄影感光材料的保护层中为佳。消光剂的例子包括诸如可被水分散的乙烯基聚合物之类的有机化合物,例如聚甲基丙烯酸甲酯,或者卤化银,硫酸镉、硫酸钡之类的无机化合物等,它们是具有适当直径的颗粒(具有 $0.3-5$ 微米直径的颗粒,或者直径为保护层厚度 2 倍以上的颗粒,特别是 4 倍以上的颗粒)。同消光剂一样,光滑剂不仅仅是有利于防止由于附着力而产生的麻烦,而且还改善摩擦性能,该摩擦性能影响其在拍摄电影时对摄影机的适应能力或

者在放映时对放映机的适应能力。光滑剂的具体例子包括液体石蜡，高级脂肪酸酯之类的蜡、多氟化烃类及其衍生物，硅酮（如多烷基聚硅氧烷，多芳基聚硅氧烷，多烷芳基聚硅氧烷或其烯化氧加成衍生物）。

本发明的卤化银摄影材料可以选择地包含一层抗晕影层，一层间隔层，一层滤光层。

本发明摄影材料的卤化银乳剂层以及其它的亲水胶体层可以用适当的坚膜剂来坚膜。这样坚膜剂的例子包括如日本专利公开说明书 No 76025/1978、No 76026/1978 以及 No 77619/1978 中所述的乙烯基磺酰化合物；具有一个活性卤原子的乙烯基磺酰化合物；二氧烷衍生物；及氧化多糖，例如氧化淀粉。

卤化银乳剂层可以含有添加物，例如润滑剂、增感剂、吸光染料、增塑剂等。

本发明中所用的亲水性胶体层可以含有各种水溶性染料作为滤光染料或者用来防止辐射，晕影等。这类染料的例子包括氧醇染料、半氧醇染料、苯乙烯基染料、部花青染料、花青染料及偶氮染料。在这些染料中，特别可以采用氧醇染料、半氧醇染料及部花青染料。

如果本发明感光材料的亲水性胶体层中含有染料或紫外线吸收剂，则可以使用阳离子型聚合物作为媒染剂。

本发明感光材料可以含有表面活性剂来达到各种目的。根据这些特定的目的，任何非离子型、离子型或两性的表面活性剂均可使用。这些表面活性剂的例子包括聚乙二醇衍生物、两性氨基酸（包括磺基甜菜碱）等。这些表面活性剂在美国专利 No 2,600,831

No 2,271,622、No 2,271,623、No 2,275,727、No 2,787,604、No 2,814,920 及 No 2,739,891 以及比利时专利 No 652,862 中均有说明。

用于本发明感光材料的感光卤化银乳剂可用增感剂来使之光谱增

感到具有相当长的波长之蓝光、绿光、红光或红外光。这些增感染料的例子包括花青染料、部花青染料、复合花青染料、复合部花青染料、多极性花青染料等。本发明中所使用的增感剂染料的浓度与常规负性卤化银乳剂中所使用的浓度相似。特别是，使用基本上不降低卤化银乳剂固有感光度的增感染料浓度是有好处的。例如，增感染料可在约 1.0×10^{-5} 至约 5×10^{-4} 摩尔的范围内使用，以每摩尔卤化银使用约 4×10^{-5} 至约 2×10^{-4} 摩尔的增感染料为佳。

本发明摄影感光材料的感光乳剂层和其它层是涂在柔性片基的一个面或二个面上的。适用的片基例子包括合成聚合物的薄膜，例如乙酸纤维素、丁酸乙酸纤维素、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙酯等，或者其上覆有或层压有氧化钡层、 α -链烯烃聚合物（例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯丁烯共聚物）等的纸。

亲水性胶体层，包括本发明的感光乳剂层，可以用各种常规的涂覆方法，例如浸渍、辊涂、幕涂、挤压贴胶等涂布于片基上或者其它层上。

本发明可应用于任何需要高感光度或高反差的摄影感光材料，例如X射线摄影感光材料、高反差型摄影感光材料、黑白负性摄影材料、彩色负性感光材料、彩色纸质感光材料等。本发明也可应用于扩散转印感光材料，使用时将未经显影的卤化银溶解下来而银离子沉积在邻接卤化银乳剂层的影象接受层上，形成正象，或者应用于彩色扩散转印感光材料。

对于本发明摄影感光材料的摄影处理，可以使用如Research Disclosure No 176(1978) 第28—30页(RD-17643)所述的任何一种常规方法和加工药液。这些处理可为一种形成银影象的黑白照相冲洗加工或为一种形成彩色影色的彩色照相冲洗加工。

冲洗加工的温度一般在 18°C 至 50°C 的范围之内，尽管也可以

选用低于 18 °C 的温度或者高于 50 °C 的温度。

举例来说，在黑白冲洗加工过程中所用的显影液可以含有通常已知的显影剂。这些显影剂的例子包括二羟基苯类（例如氢醌）、3-吡唑烷酮类（例如，1-苯基-3-吡唑烷酮）、氨基酚类（例如，N-甲基-P-氨基酚）及其混合物。本发明的摄影感光材料可在如日本专利公开说明书No 78 535/1982所述的显影液中进行冲洗加工，该溶液含有咪唑作为卤化银的溶剂。也可以使用日本专利公开说明书No 37 643/1983中所述的显影液，该显影液含有卤化银溶剂和添加物，例如咪唑或三唑。通常，能够用来冲洗加工本发明摄影材料的显影液还含有保护剂、碱性剂、PH缓冲剂、防灰雾剂而且在必要时还可以含有助溶剂、调色剂、显影促进剂、表面活性剂、消沫剂、软水剂、坚膜剂、粘性传递剂等。

所谓的“高反差型”显影加工可以用于本发明的感光乳剂。“高反差型”显影加工是一种显影加工，其中通常使用二羟基苯类作为显影剂，并以感染的方式在低亚硫酸根离子浓度时进行显影步骤，以得到线条影象或照相铜版网点影象（详细说明见Mason所著的Photographic Processing Chemistry, (1966)，第163—165页）。

对于本发明的摄影材料也可以使用一种特殊类型的显影加工，其中显影剂会于摄影材料之中，例如在乳剂层中，而摄影材料在一种碱性水溶液中进行冲洗加工。在各种显影剂中，可以使用Research Disclosure No 169 (RD-16928)、美国专利2,739,890、英国专利813,253或西德专利No 1,547,763中所述的方法使乳剂层中含有亲水的显影剂。这种显影加工可与一种用硫氰酸盐来稳定银盐的冲洗加工结合起来。

作为定影剂，可以使用那些构成常用配方的定影剂。这类可以采

用的定影剂例子除了硫代硫酸盐和硫氰酸盐之外还包括可以用作定影剂的含硫有机化合物。本发明中所用的定影剂可以含有作为坚膜剂的水溶性铝盐。

现以下列实施例详细说明本发明。

实施例 1

(1) 卤化银感光乳剂的制备

按常规的氨法，使硝酸银与溴化钾和碘化钾作用，制备一种含有溴碘化银颗粒的乳剂（AGI：6%摩尔比），颗粒的平均直径为1.0微米。以使用氯金酸及硫代硫酸钠的金—硫增感法将颗粒以化学方法增感，然后以常规的絮凝法洗涤之。将4-羟基-6-甲基-1,3,3a,7-四吡啶作为稳定剂加入颗粒之中，制得溴碘化银感光乳剂A-1。

(2) 内部雾化的卤化银乳剂之制备

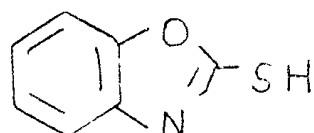
将一种卤化银水溶液和一种溴化钾与氯化钠的水溶液同时加到2%（重量比）明胶水溶液中，在55℃时搅拌，制得芯粒。将该混合物的温度提高75℃并加入适量的氢氧化钠和硝酸银，之后将混合物保持15分钟进行熟化，以在芯粒上制备灰雾中心。将温降到55℃并加醋酸和溴化钾将PH值和PAG值调节到开始时的数值。进而，将硝酸银溶液和一种含有溴化钾与氯化钠的水溶液同时加入其中，用常规的絮凝法脱盐，而后再分散在一种明胶溶液中，制得内部雾化的氯溴化银乳剂B-1（AGCl：10%摩尔比，平均颗粒直径：0.37微米）。

(3) 涂层样品的制备

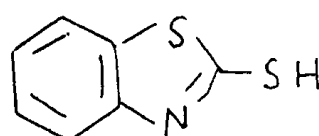
将内部雾化的卤化银乳剂B-1分成5份。分别向第一、第二、第三和第四份中以每摩尔卤化银 2.2×10^{-3} 摩尔的量加入本发

明的化合物 4 和化合物 2 3 以及下述对比化合物(a)和化合物(b), 而剩下的那份则不加任何化合物。

(a)



(b)



化合物(a)和化合物(b)都在美国专利 No 3,397,987 中有所说明。

将氧杂单次甲基花青染料、聚环氧乙烷及一种乙烯砜坚膜剂加入每一份卤化银感光乳剂 A-1、一种由卤化银感光乳剂 A-1 和内部雾化的卤化银乳剂 B-1 以 A-1 与 B-1 的卤化银摩尔比为 5 : 1 所组成的混合乳剂以及一种由卤化银感光乳剂 A-1 和每一份预先业已加过各种化合物的内部雾化卤化银乳剂 B-1 以 A-1 与 B-1 的卤化银摩尔比为 5 : 1 所组成的混合乳剂中, 制得各种涂布液。将这些涂布液中的每一种均匀地涂布在一种预先涂有底层的聚酯片基的二个面上。将一种主要由明胶水溶液组成的表面保护层涂布到每一种涂层上, 制得表 1 所示的涂层样品 1 至 6。在所有的样品中, 所涂的银量为 5.2 克/平方米。乳层中所涂的明胶量为 2.1 克/平方米而保护层中所涂的明胶量为 1.2 克/平方米。

(4) 涂层样品的评定

将涂层样品 1 至 6 通过光楔从两侧同时曝光、在显影液 A 中于 35℃ 下显影 25 秒、定影、水洗、干燥, 然后进行感光测定。

显影液 A 的配方

氢氧化钾	29.14 克
冰醋酸	10.96 克
亚硫酸钾	44.20 克
碳酸氢钠	7.50 克
硼酸	1.00 克
二甘醇	28.96 克
乙二胺四乙酸	1.67 克
5-甲基苯并三唑	0.06 克
5-硝基吡唑	0.25 克
氢醌	30.00 克
1-苯基-3-吡唑烷酮	1.50 克
戊二醛	4.93 克
偏亚硫酸氢钠	12.60 克
溴化钾	7.00 克
加水至	1 升

PH 10.25

分别将涂层样品 1 至 6 在 50℃ 及相对湿度 80% 的条件下放置 1.5 日, 然后曝光、以相同的方式在显影液中冲洗加工并测量相对感光度。

进而将涂层样品 1 至 6 通过自动显影洗片装置 (富士胶卷有限公司制造的 RG 自动显影洗片装置, 使用显影液 A) 进行冲洗加工, 事先已有感光材料通过该洗片装置进行冲洗加工, 以使该洗片装置处于稳定状态。待冲洗加工的样品上所形成的不规则污斑程度按下列标准进行评定: 1...明显形成, 2...难以实际使用, 3...实际使用有问题, 4...形成污斑, 但实际使用无问题, 5...不形成污斑。结果总结于表 1。

表 1

	样品 编号	乳 剂	乳剂 B-1 中所加的化 合物	照 相 性 能				** 在高温高湿条件 下放置后的相对 感光度	不规则 污 斑
				*相对感 光度	灰雾 密度	反差 系数	最大 密度		
对比样品	1	仅 (A-1)	—	100	0.05	1.7	2.7	100	5
"	2	(A-1)+(B-1)	—	115	0.08	3.3	3.2	115	1
"	3	"	对比化合物(a)	100	0.04	2.8	3.2	55	1
"	4	"	对比化合物(b)	95	0.03	2.6	3.1	50	1
本 发 明	5	"	化合物 4	120	0.04	3.4	3.2	115	4
"	6	"	化合物 23	120	0.03	3.4	3.1	120	4

* 以 № 1 样品的感光度值为 100 计算。

** 以 № 1 样品放置于高温高湿条件之前的感光度值为 100 计算。

表 1 表明:

对比样品 2 的感光度、反差系数、最大密度要比对比样品 1 的好,但是灰雾密度高,而且在用自动显影洗片装置进行冲洗加工时所形成的不规则污斑差得很多。对比样品 3 和 4 分别含有美国专利

3,397,987 中所述的对比化合物(a)和(b),它们的灰雾密度较好(这正是对比样品 2 的问题之一),但是样品 3 和 4 的感光度和反差系数较低,特别是在高温高湿条件下放置后的感光度,而且自动显影冲洗机所引起的不规则污斑也无任何改进。相比之下,本发明的样品 5 和 8 分别含有化合物 4 和 23,在照相性能(即感光度、灰雾密度、反差系数和最大密度)及高温高湿条件下放置后的感光度方面要比所有的对比样品都优越,而且自动显影洗片装置所引起的不规则污斑从实际使用的角度来看也并不严重,这正表明了本发明的突出效果。

实 施 例 2

(1) 卤化银感光乳剂的制备

重复相似于实施例 1 的步骤,制得含有溴碘化银颗粒的卤化银感光乳剂 A-2 (AGI: 4%摩尔比;平均颗粒直径: 1.0 微米)

(2) 内部雾化卤化银乳剂的制备

以相似于实施例 1、美国专利 2,592,250 所述的方式制备含有溴氯化银颗粒的卤化银乳剂 (AGCl: 20%摩尔比,平均颗粒直径: 0.3 微米),该乳剂具有高的内感光度,然后将它曝光,制取溴氯化银内部雾化乳剂 B-2。

(3) 涂层样品的制备

将内部雾化的卤化银乳剂 B-2 分成 8 份。将化合物 23-10、16、18、22、14 及 31 分别以每摩尔含于乳剂的卤化银添加 2.2×10^{-3} 摩尔的量加到 7 份 B-2 乳剂中,剩下的一份中不加

任何化合物。

将水杨酸(4,5-二氢-2,4-二苯基-5-苯亚氨基-1H-三唑鎓内盐)盐及一种三嗪坚膜剂加到每一份卤化银感光乳剂A-2、一种由卤化银感光乳剂A-2和内部雾化卤化银乳剂B-2以A-2与B-2的卤化银摩尔比为5:1所组成的混合乳剂以及一种由卤化银感光乳剂A-2和每一份预先加有各种化合物的内部雾化卤化银乳剂B-2以A-2与B-2的卤化银摩尔比为5:1所组成的混合乳剂中,制得涂布液。

将这些涂布液中的每一种均匀地涂在预先涂有底层的聚酯片基的两侧面上。将一种主要由明胶水溶液组成的表面保护层涂布到每一种涂层上,制取表2所示的样品7-15。在所有的样品中,所涂的银量为5.2克/平方米,乳剂层中所涂的明胶量为2.1克/平方米而保护层中所涂的明胶量为1.2克/平方米。

(4) 涂层样品的评定

重复与实施例相同的步骤。结果总结于表2中。

表 2

	样品 编号	乳 剂	乳剂 B— 2 中所加 的化合物	照 相 性 能				* 在高温高湿条件下 放置后的相对感光 度	不规则 污 斑
				* 相对感 光 度	灰 密 度	反 差 系 数	最 大 密 度		
对比样品	7	仅 (A—2)	—	100	0.04	1.9	2.8	105	5
"	8	(A—2) + (B—2)	—	110	0.08	3.4	3.5	115	2
本发明	9	"	化合物 23	115	0.04	3.5	3.4	120	4—5
"	10	"	化合物 10	118	0.03	3.6	3.5	118	5
"	11	"	化合物 16	115	0.04	3.5	3.4	115	4—5
"	12	"	化合物 18	118	0.03	3.5	3.5	120	4—5
"	13	"	化合物 22	115	0.04	3.6	3.5	115	5
"	14	"	化合物 14	112	0.05	3.5	3.4	115	5
"	15	"	化合物 31	118	0.03	3.6	3.5	118	5

* 以样品 № 7 的感光度值为 100 计算。

** 以样品 № 7 放置于高温高湿条件之前的感光度值为 100 计算。

表 2 表明, 本发明的样品 9-15 也可以获得本发明的突出效果。

实施例 3

(1) 卤化银感光乳剂的制备

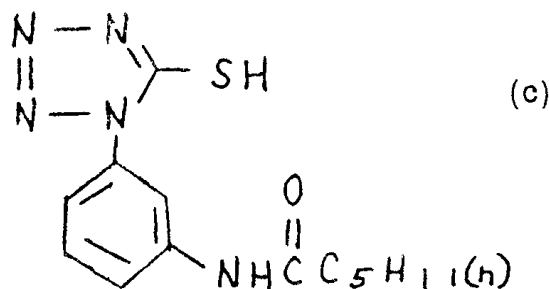
重复相似于实施例 1 的步骤, 制取含有溴碘化银颗粒的卤化银感光乳剂 A-3 (AGI: 4% 摩尔比, 颗粒平均直径: 1.0 微米)

(2) 内部雾化的卤化银乳剂的制备

以相似于实施例 1、如美国专利 2,592,250 所述的方式, 制取一种含有溴化银颗粒、具有高的内部感光度的卤化银乳剂 (AGCl: 10% 摩尔比; 颗粒平均直径: 0.3 微米)。将水杨酸 (4,5-二氢-2,4-二苯基-5-苯基亚氨基-1H-三唑并内盐) 盐加到该乳剂中, 然后使乳剂曝光, 制取一种溴氯化银内部雾化的乳剂 B-3。

(3) 涂层样品的制备

将内部雾化的卤化银乳剂 B-3 分成 5 份。按每摩尔含于乳剂中的卤化银用 2.2×10^{-3} 摩尔的量分别将本发明的化合物 10、11 和 23 以及具有下列结构式的对比化合物(c)加到四份乳剂 B-3 中, 而剩下的那一份则不加任何化合物。



将氧杂单次甲基染料、聚环氧乙烷及一种乙烯砜坚膜剂加到每一份卤化银感光材料 A-3、一种由卤化银感光乳剂 A-3 与内部雾化的卤化银乳剂 B-3 以 A-3 与 B-3 的卤化银摩尔比为 5 : 1 所组成的混合乳剂以及一种由卤化银感光乳剂 A-2 与每一种预先已加有各种化合物的内部雾化卤化银乳剂 B-2 以 A-3 与 B-3 的卤化银摩尔比为 5 : 1 所组成的混合乳剂，制取涂布液。

将这些涂布液中的每一种均匀地涂在预先涂有底层的聚酯片基的两侧面上，制取表 3 所示的涂层样品 16-21。在所有的样品中，所涂的银量为 5.2 克/平方米，乳剂层中所涂明胶量为 2.1 克/平方米，而保护层中所涂明胶量为 1.2 克/平方米。

(4) 涂层样品的评定

重复实施例 1 中的相同步骤。结果总结于表 3。

表 3

	样品 编号	乳 剂	乳剂 B—3 中 所加的化合物	照 相 性 能			*置于高温高湿条件 下之后的相对感光 度	不规则污斑
				相 对 感光度	对 灰 雾 密度	反 差 系数	最 大 密度	
对比试样	16	仅 (A—3)	—	100	0.03	2.0	28	5
"	17	(A—3) + (B—3)	—	110	0.06	3.5	35	2
"	18	"	对比化合物(c)	105	0.03	3.5	36	4
本 发 明	19	"	化合物 10	115	0.02	3.6	35	5
"	20	"	" 11	115	0.02	3.6	35	5
"	21	"	" 12	115	0.02	3.5	35	5

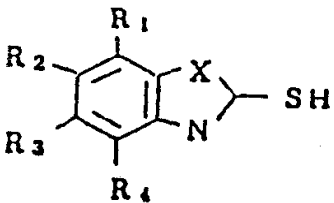
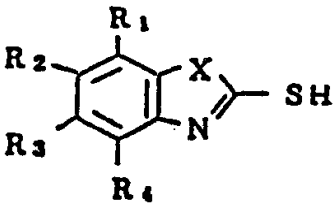
* 以样品№ 16 的感光度为计算。

* * 以样品№ 16 置于高温高湿条件之前的感光度为 100 计算。

表 3 表明在实施例 3 中也可以获得与实施例 1 和实施例 2 所获得的相同效果。

本发明的样品 19、20 及 21 在由自动显影洗片装置冲洗时所形成的污斑比含有美国专利 3,397,987 中所述最佳化合物的对比化合物(c)之样品大有改善,而且本发明的各样品在感光度,特别是放置于高温高湿条件之后的感光度具有优越性。

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	1	2	厚度大	密度高
	2	1 2	聚环氧乙烷	聚环氧烷
		1 9	癸酰胺基—苯巯基	癸酰氨基—苯基
		20,22	Phenyl—5—硫	Phenyl—5—
	3	结构 式(I)		
	4	6	乙醇酰氨基	己酰氨基
		7	碳酰酰氨基	碳酰氨基
			碳酰基酰氨基	碳酰基氨基
		8,10	酰氧基	氨基
		9	环氧基	烷氧基
		1 6	碳酰氨基	亚磺酰氨基
	1 2	1 8	1.2g	10.2g
	1 3	3	碳酸氢锅	碳酸氢铵
			50ml	500ml
		8	苯二胺	亚苯二胺
		1 5	苯并咪唑	苯并噻唑 (9.1克)
	1 5	9	硫化硫酸钠	硫代硫酸钠
	1 9	1 4	回还原则	用还原剂
		1 8	亚铁	铁

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	1 6	1 9	阳离子	阴离子
	2 1	9	卤原子的乙烯基磺 酰化合物	卤原子的化合物
		9—10	二氧烷	二氧杂环已烷
		例 3	2, 814, 920	2, 816, 920
	22	3	花青染料等。	花青染料、苯乙烯基染料、半花青染料、oxonal染料、hemioxonal染料
	2 3	9	咪唑	吡 唑
		例 3	亲水	疏水
	2 8	1 9	2 0 %	2 %
	3 1	1	效果。	效果。表 2 也表明，由结构式 (I) 所代表的各化合物可有利于本发明的应用。
		8	溴化银	溴氯化银
	3 2	8	侧面上，	侧面上，将主要由明胶水溶液组成的表面保护层涂布到每一种涂层上，
	33	*	为计算	为 100 计算
	3 4	5	之样品	之样品 1 8