



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88106980.9

[51]Int.Cl⁶

[45]授权公告日 1996 年 1 月 17 日

G03C 7/26

[24]颁证日 95.10.8

[21]申请号 88106980.9

[22]申请日 88.9.30

[30]优先权

[32]87.9.30 [33]CH[31]3799 / 87-0

[73]专利权人 希巴-盖吉股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 琼·罗迪 戴维·G·莱帕特

[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

G03C 7/32

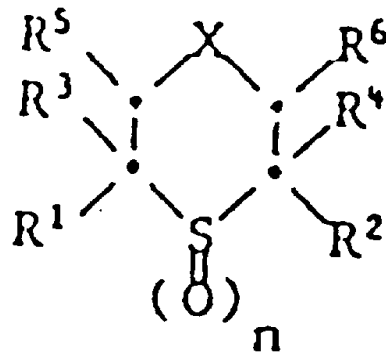
代理人 陈季壮

权利要求书 8 页 说明书 54 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 彩色照相记录材料

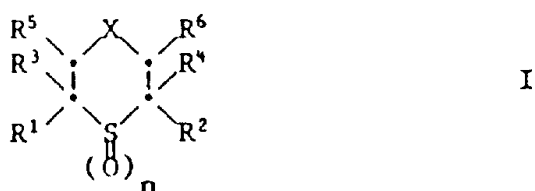
[57]摘要

公开了一种彩色照相记录材料，它含有作为稳定剂的至少一种式 I 的四氢噻喃化合物，其中各基团如说明书中定义。

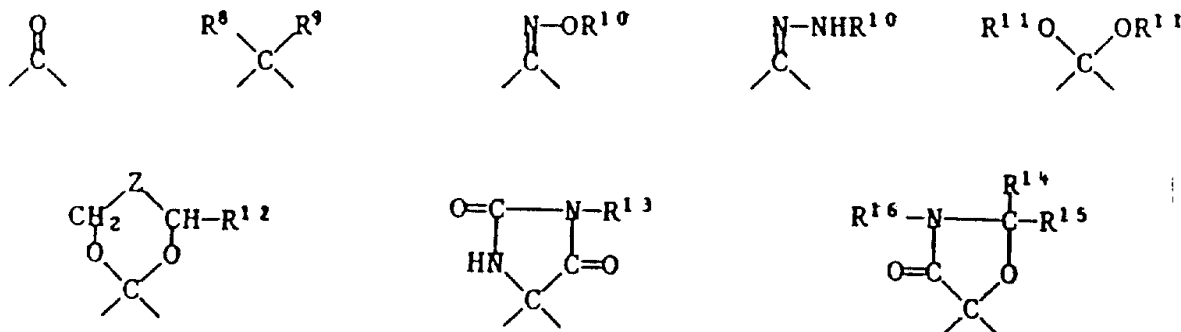


权 利 要 求 书

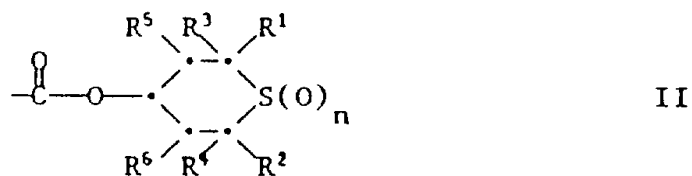
1. 一种彩色照相记录材料, 它至少有含三种不同类型的成色剂的三种感色层: (a) 含黄色成色剂的黄色层; (b) 含青色成色剂的青色层; (c) 含品红色成色剂的品红色层, 它还在至少一层中含有作为稳定剂的至少一种式 I 的四氢噻喃化合物;



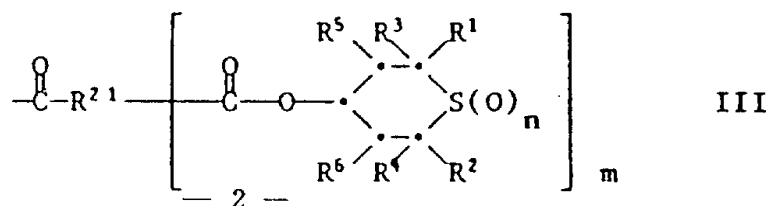
其中 n 是 0, 1 或 2, R^1 和 R^2 相互无关, 分别为氢或甲基, R^3 和 R^4 相互无关, 分别为氢, C_1-C_4 烷基, 苯基, 噻吩基或由 1 或 2 个 C_1-C_8 烷基, 环己基、苯基、 C_7-C_9 苯基烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或卤素取代了的苯基, R^5 和 R^6 相互无关, 分别为氢, C_1-C_4 烷基, 苯基, $-COO(C_1-C_{18}$ 烷基), $-CO-CH_3$, $-CO-$ 苯基, $-CH(OR)^7-CH_3$ 或 $-CH(OR^7)$ 苯基, R^7 为氢, C_1-C_{12} 烷基, C_2-C_{18} 烷酰基或苯甲酰基, X 为一种完成式 I 的环以形成四氢噻喃环且由下述基团之一构成的二价基团:



其中 R^8 为氢, 甲基, 苯基, $-CN$, $-CONH_2$, $-COO(C_1-C_4$ 烷基) 或 $-P(O)(OC_1-C_4$ 烷基) $_2$, R^9 为氢, OR^{17} 或 $-N(R^{18})(R^{19})$, R^{10} 为氢, C_1-C_{18} 烷基, C_2-C_{18} 烷酰基或苯甲酰基, R^{11} 为 C_1-C_{12} 烷基, 烯丙基或苄基, R^{12} 为氢, C_1-C_4 烷基或 $-CH_2OR^{20}$, R^{13} 为氢, C_1-C_{18} 烷基, C_7-C_9 芳烷基, 环己基或苯基, R^{14} 和 R^{15} 相互无关, 分别为氢, C_1-C_{12} 烷基或苯基或 R^{14} 和 R^{15} 一起为亚烷基, R^{16} 为氢, C_1-C_{12} 烷基, $-COO(C_1-C_4$ 烷基) 取代的 C_1-C_4 烷基, 烯丙基或苄基, R^{17} 为氢, C_1-C_{12} 烷基, 烯丙基, 苄基, C_2-C_{18} 烷酰基, 苯甲酰基, $-CO-O-R^{27}$ 或 $-CO-NH-R^{27}$ 基或式 II 或 III 的基团

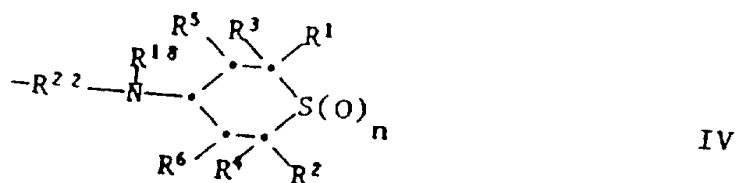


II

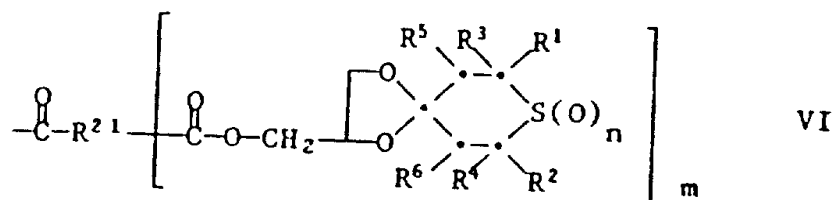
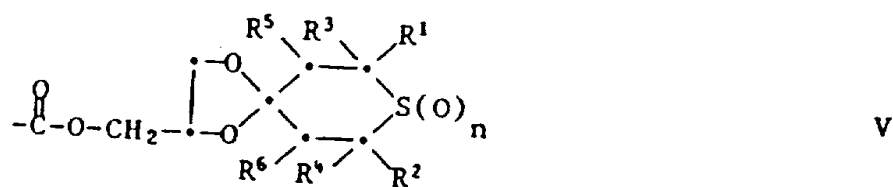


III

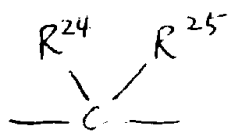
其中 m 是 1, 2 或 3, R^{18} 为氢, C_1-C_{12} 烷基, C_2-C_{18} 烷酰基, 苯甲酰基, C_1-C_{12} 烷氧羰基, 苯氧羰基或苯基氨基羰基, R^{19} 为氢, C_1-C_{12} 烷基, 环己基, 苄基、苯基或式 IV 的基团



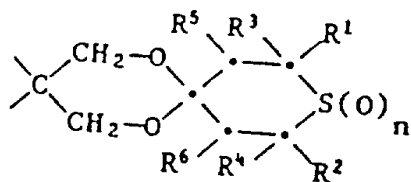
R^{20} 为氢, C_1-C_4 烷基, C_2-C_{18} 烷酰基, 苯甲酰基或式 V 或式 VI 的基团



其中 m 是 1, 2 或 3 若 m 为 1, 则 R^{21} 为一直接键, C_1-C_{12} 亚烷基, 由苯基或苄基取代的或由 $-O-$ 或 $-S-$ 、1,2-亚乙烯基、亚苯基或 $-NH-R^{28}-NH-$ 基断开的 C_2-C_6 亚烷基; 若 m 为 2, 则 R^{21} 为 C_3-C_{12} 烷三基或 C_6-C_{12} 芳三基; 若 m 为 3, 则 R^{21} 为 C_4-C_{12} 烷四基或 C_6-C_{16} 芳四基, R^{22} 为 C_2-C_{12} 亚烷基, C_4-C_6 亚烯基, 亚二甲苯基或 $-CO-R^{23}-CO$ 基, 其中 R^{23} 为由苯基或苄基取代的或由 $-O-$ 或 $-S-$ 、1,2-亚乙烯基或亚苯基断开的 C_1-C_{12} 亚烷基, Z 是一直接键,

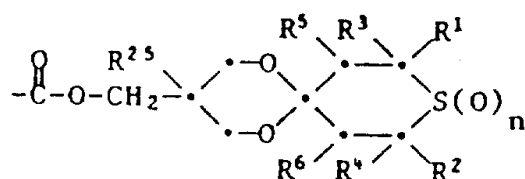


基或下式基团:

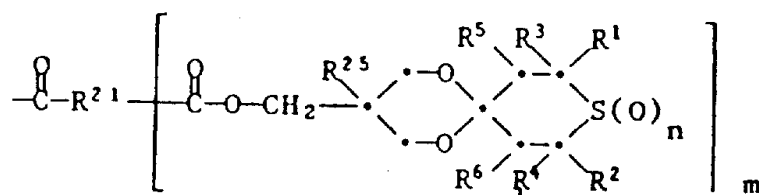


其中 R^{24} 为氢, C_1-C_4 烷基, $-OH$ 或 $-CH_2OR^{26}$, R^{25} 为氢或 C_1-C_4 烷基, R^{26} 为氢, C_1-C_4 烷基, C_2-C_{18} 烷酰基, 苯甲酰基或式 VII 或

VIII 基团



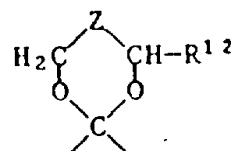
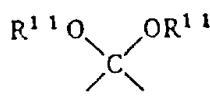
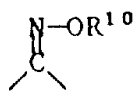
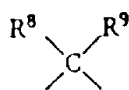
VII



VIII

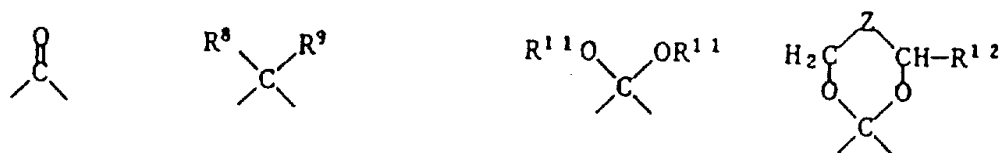
其中 m 是 1, 2 或 3, R^{27} 为 C_1-C_{12} 烷基或苯基, R^{28} 为 C_1-C_{12} 亚烷基, C_6-C_{12} 环亚烷基, 亚苯基, 亚萘基或由 C_1-C_4 烷基, C_1-C_4 烷氧基或卤素取代的苯基, 其中式 II—VIII 各式中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ 和 n 的定义如上所述。

2. 按照权利要求 1 的彩色照相记录材料, 含有至少一种式 I 的化合物, 其中 n 是 0 或 2, R^1 和 R^2 是氢或甲基, R^3 和 R^4 为甲基, 苯基, 噻吩基或由 1 或 2 个 C_1-C_4 烷基, 由环己基, C_1-C_4 烷氧基或氯取代的苯基, R^5 和 R^6 相互无关, 分别为氢、甲基、乙酰基或苯甲酰基、 X 为下述基团之一:



其中 R^8 为氢, 甲基, 苯基或 $-P(O)(OC_1-C_4 \text{ 烷基})_2$, R^9 为氢, OR^{17} 或 $-NHR^{18}$, R^{10} 为氢或 C_2-C_{18} 烷酰基, R^{11} 为 C_1-C_4 烷基, R^{12} 为氢, C_1-C_4 烷基或 $-CH_2OR^{20}$, Z 为一直接键或 $-C(R^{24})(R^{25})-$ 基, R^{17} 为氢, C_2-C_{18} 烷酰基, 苯甲酰基或式 III 基团, 其中 m 为 1, R_{21} 为 C_1-C_{12} 亚烷基, 1,2-亚乙烯基或亚苯基, 其它基团定义如上, R^{18} 为 C_2-C_{12} 烷酰基或苯甲酰基, R^{20} 为氢, C_2-C_{12} 烷酰基, 苯甲酰基或式 VI 的基团, 其中 m 为 1, 其它基团定义如上, R^{24} 为氢, C_1-C_4 烷基或 $-CH_2OR^{26}$, R^{25} 为氢或 C_1-C_4 烷基, R^{26} 为氢, C_2-C_{12} 烷酰基, 苯甲酰基或式 VIII 基团, 其中 m 为 1, 其它基团定义如上。

3. 按照权利要求 1 的彩色照相记录材料, 含有一种式 I 的化合物, 其中 n 是 0 或 2, R^2 为氢或甲基, R^3 和 R^4 为甲基、苯基、噻吩基或由甲基、甲氧基或氯取代的苯基, R^5 和 R^6 相互无关, 分别为氢或乙酰基, X 为下述基团之一:



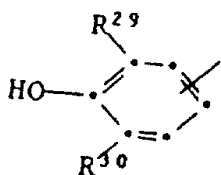
其中 R^8 为氢, 甲基或 $-P(O)(OC_1-C_4 \text{ 烷基})_2$, R^9 为 $-OR^{17}$, R^{11}

为 C_1-C_4 烷基, R^{12} 为氢, C_1-C_4 烷基或 $-CH_2OH$, Z 为一直接键或 $-C(R^{24})(R^{25})-$ 基, R^{17} 为氢, C_2-C_{12} 烷酰基, 苯甲酰基或式 III 基团, 其中 m 为 1, 其它基团定义如上, R^{21} 为 C_2-C_8 亚烷基, R^{24} 为 $-CH_2OH$ 基, R^{26} 为 C_1-C_4 烷基。

4. 根据权利要求 1 的彩色照相记录材料, 含有至多 $1g/m^2$ 的式 I 的稳定剂。

5. 按照权利要求 1 的彩色照相记录材料, 含有: a) 至少一种式 I 的四氢噻喃化合物和 b) 至少一种酚类防老剂。

6. 按照权利要求 5 的彩色照相记录材料, 其中组分 (b) 是一种防老剂, 该防老剂含有下式的至少一个基团,



其中 R^{29} 和 R^{30} 无关, 分别为 C_1-C_{12} 烷基, 环己基, 苯基或 C_7-C_9 苯基烷基, R^{30} 也可以是氢。

7. 按照权利要求 6 的彩色照相记录材料, 其中组分 (b) 是一种防老剂, 该防老剂至少含有一种下式基团:



8. 按照权利要求 5 的彩色照相记录材料,其中组分(b)是一种位阻酚的烷基醚。

9. 按照权利要求 5 的彩色照相记录材料,含有至多 $1\text{g}/\text{m}^2$ 的(a)和(b)的混合物,(a)和(b)的重量比为 $1:10-10:1$ 。

10. 按照权利要求 5 的彩色照相记录材料,含有 $10-300\text{mg}/\text{m}^2$ 的(a)和(b)的混合物,(a)和(b)的重量比为 $1:10-10:1$ 。

彩色照相记录材料

本发明涉及感光染料和染料成色剂的耐光性，其方法是向感光层中添加一种稳定剂。该稳定剂可添加到黄色层，品红色层或青色层中。通过添加酚类防老剂可进一步提高耐光效果。

当前大多数惯用的银法彩照工艺都是基于染料成色剂（一种具有活性亚甲基或假亚甲基基团的化合物）与氧化显影剂之间的反应。从而显影剂（通常为对苯二胺衍生物）被光敏^(a)化银氧化成金属银。氧化显影剂实际上是染料形成试剂。

彩色成色剂需要每摩尔成色剂2 摩尔银或4 摩尔银，这取决于成色剂的化学结构。这里所谈及的为二当量或四当量的成色剂。

基于这种工艺的彩照材料至少具有含三种不同类型的成色剂的三种感色层：

- (a) 含黄色成色剂的黄色层。通常它们是 β - 酮羧酰胺。
- (b) 含青色成色剂青色层。通常它们是酚或萘酚。
- (c) 含品红色成色剂的紫色或品红色层。通常这些是~~噻~~啉酮，吡唑并唑类、氰基乙酰苯并呋喃或开链酰基乙晴。

为避免成色剂扩散到邻层，这些化合物带有疏水压载基或粘压到聚合结构上。

显影后形成的黄色染料耐光性不够。在黄色层之上引入含紫外线吸收剂层，一定程度上可改善其耐光性，例如，在 U S- A-3,253,921 中就已提出。

另外，更好的途径就是向黄色层中加入特殊稳定剂。这些稳定剂绝对不能与成色剂或显影剂反应。已提出许多酚类化合物作为这种稳定剂，尤

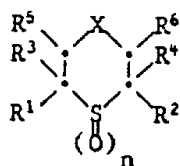
其是一些对羟基苯甲酸酯衍生物（例如，在 U S- A-4, 228,235 中已提出）以及空间位阻胺和酚的混合物（例如在 E P- A-144,029 中已提出）。还已提出了受阻胺和酚基团分子间的结合，例如 E P- A-82,817 和 E P- A-103,540 中已介绍。这些稳定剂已使耐光性大增，然而人们仍继续对改善黄色层耐光性感兴趣。

品红染料和成色剂也并不十分耐光，贮存在黑暗处时，许多品红成色剂还存在热不稳定性。如同黄色染料一样带有紫外线滤色层，也提出品红染料和品红成色剂滤色层带有紫外线吸收剂特别是羟基苯基苯并三唑，（例如，U S- A-3, 533,794 有描述），但这并未满足当前人们对耐光性的要求。

在品红色层添加稳定剂卓有成效。适宜的这种稳定剂（特别是氢醌衍生物）在如 U S- A-3,935,016 中稳定剂有描述。

青色染料也必须具有稳定性。同样地即可通过紫外线吸收剂滤色层解决，又可通过向青色层添加特殊稳定剂加以解决。这种稳定剂可以是如 E P- A-113,124 中所述的酚和受阻胺。

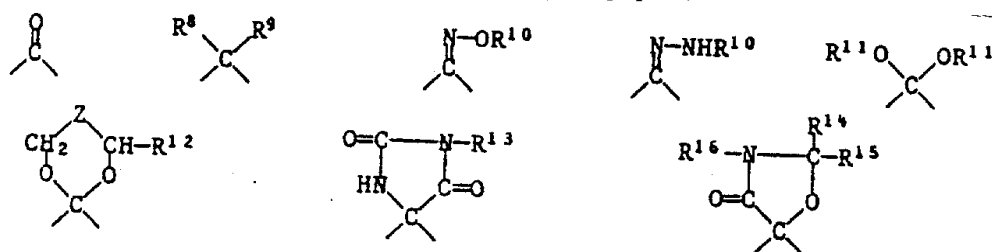
本发明涉及一种在至少一种色层中含有作为稳定剂的，至少一种式 I 的四氢噻喃化合物的彩色照相记录材料。



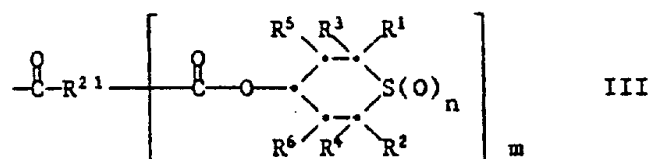
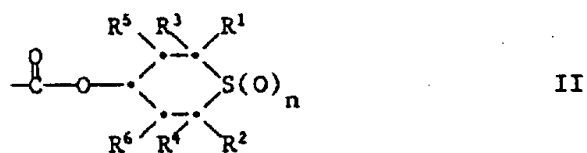
I

其中 n 是 0, 1 或 2, R^1 和 R^2 相互无关，分别为氢或甲基， R^3 或 R^4 相互无关，分别为氢或甲基， R^3 和 R^4 相互无关，分别为氢， $C_1 - C_4$ 烷基，苯基、噻吩基、由 1 或 2 个 $C_1 - C_8$ 烷基、环己烷、苯基、 $C_7 - C_9$ 苯基烷基、 $C_1 - C_8$ 烷氧或(囟)素取代了的苯基， R^5 和 R^6 相互无关，分

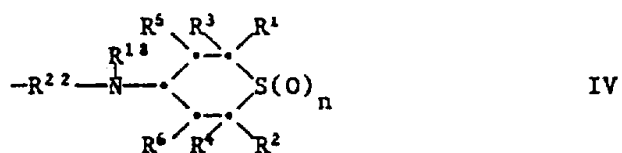
别为氢、 C_1-C_4 烷基，苯基、 $-COO(C_1-C_8 \text{ 烷基})$ 、 $-CO-CH_3$ 、 $-CO$ -苯基、 $-CH(OR^7)-CH_3$ 或 $CH(OR^7)$ -苯基， R^7 为氢， C_1-C_4 烷基， C_2-C_{18} 烷酰基或苯甲酰基，X为完成式 I 环以形成四氢噻喃且由下述基团之一构成的二价基团：



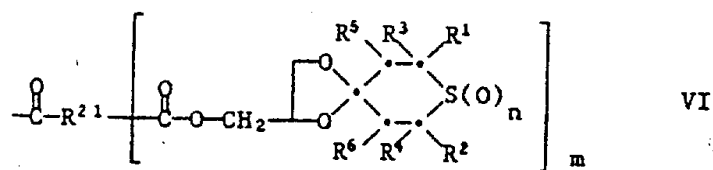
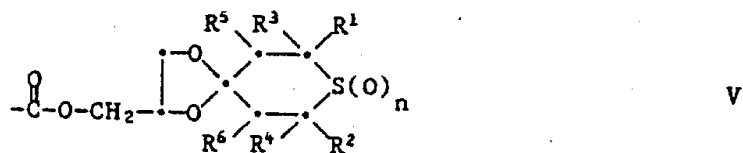
其中 R^8 为氢、甲基，苯基、 $-CN$ 、 $-CONH_2$ 、 $-COO(C_1-C_4 \text{ 烷基})$ 或 $-P(O)(OC_1-C_4 \text{ 烷基})_2$ ， R^9 是氢， OR^{17} 或 $-N(R^{18})(R^{19})$ ， R^{10} 为氢， C_1-C_{18} 烷基， C_2-C_{18} 烷酰基或苯甲酰基， R^{11} 为 C_1-C_{12} 烷基，烯丙基或苄基， R^{12} 为氢， C_1-C_4 烷基或 $-CH_2OR^{20}$ ， R^{13} 为氢， C_1-C_{18} 烷基， C_7-C_9 芳烷基，环己基或苯基， R^{14} 和 R^{15} 相互无关，分别为氢， C_1-C_{12} 烷基或苯基或 R^{14} 和 R^{15} 一起为 C_4-C_{11} 亚烷基， R^{16} 为氢， C_1-C_{12} 烷基、 $-COO(C_1-C_4 \text{ 烷基})$ 取代的 C_1-C_4 -烷基，烯丙基或苄基， R^{17} 为氢， C_1-C_{12} 烷基，烯丙基，苄基， C_2-C_{18} 烷酰基，苯甲酰基、 $-CO-O-R^{27}$ 基或 $-CO-NH-R^{27}$ 基或式 II 或 III 的基团：



其中 m 是 1, 2 或 3, R^{18} 为氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_2 - C_{18}$ 烷酰基, 苯甲酰基, $C_1 - C_{12}$ 烷氧羰基, 苯氧羰基或苯基氨基羰基, R^{17} 为氢, $C_1 - C_{12}$ 烷基, 环己基, 苄基, 苯基或式 IV 的基团

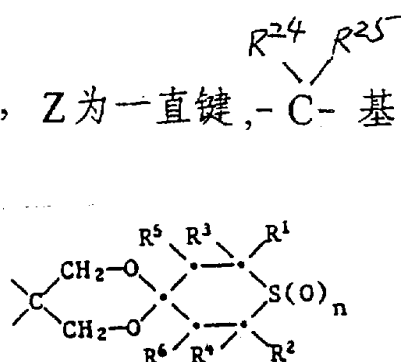


R^{20} 为氢, $C_1 - C_4$ 烷基, $C_2 - C_{18}$ 烷酰基, 苯甲酰基或式 V 或 VI 的基团

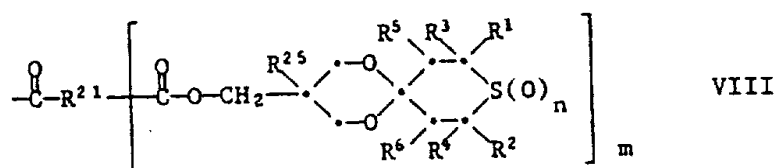
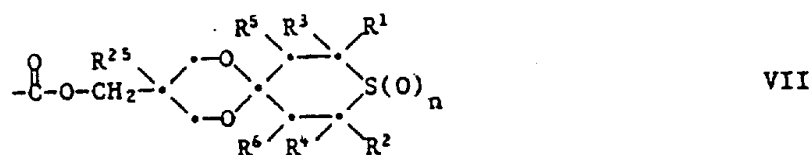


其中 m 是 1, 2 或 3, R^{21} (若 m 是 1) 为一直键, C_1-C_{12} 亚烷基, 由苯基或苯基取代的或由 $-O-$ 或 $-S-$ 、1,2-亚乙烯基、亚苯基或 $NH-R^{22}-NH$ 基断开的 C_2-C_6 亚烷基; R^{21} (若 m 是 2) 为 C_3-C_{12} 烷三基或 C_6-C_{12} 芳烃三基; R^{21} (若 m 是 3) 为 C_4-C_{12} 烷四基或 C_6-C_{12} 芳四基, R^{22} 为 C_2-C_{12} 亚烷基, C_4-C_8 亚链烯基, 亚二甲苯基或 $-CO-R^{23}-CO-$ 基, 其中 R^{23} 为由苯基或苯甲酰基取代的或由 $-O-$ 或 $-S-$ 、1,2-亚乙烯基或亚

烷基断开的 C_1-C_{12} 亚烷基, Z 为一直键, $-C-$ 基或下式的基团



其中 R^{24} 为氢, C_1-C_4 烷基, $-OH$ 或 $-CH_2OR^{26}$, R^{25} 为氢或 C_1-C_4 烷基, R^{26} 为氢, C_1-C_4 烷基, C_2-C_6 烷酰基, 苯甲酰基或式 VII 或 VIII 的基团:

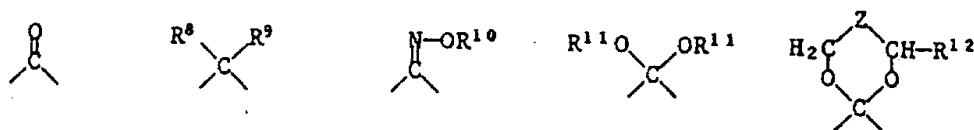


其中 n 是 1, 2 或 3, R^{27} 为 $C_1 - C_{12}$ 烷基或苯基, R^{28} 为 $C_1 - C_{12}$ 亚烷基, $C_6 - C_{12}$ 环亚烷基, 亚苯基, 亚萘基或由 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或卤素取代的亚苯基。

如果其中一个取代基是烷基, 亚烷基或烷酰基, 则该基团可以是无支链的或支链的。在某些情况下, 或 I 化合物是公知的化合物类, 特别是 4-

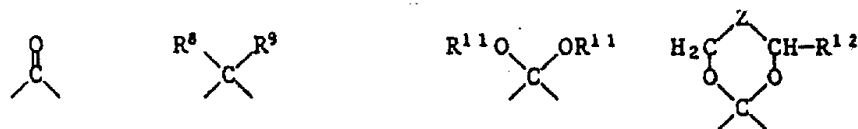
酮基化合物类 ($X - \overset{\text{O}}{\parallel} C -$) (例如在 J. Org. Chem. 44, 477 (1979) 中对它们进行了说明)。4-酮基化合物的还原 (例如用 $NaBH_4$) 得到了 4-羟基化合物类 ($X - CH(OH) -$), 它们可用常用的方法进行醚化、酯化或甲氨酰化。相应的 4-酮肟还原得到 4-氨基化合物类, 它们也可通过常用方法进行烷基化, 酰化或甲氨酰化。用式 $R'^1OH -$ 元醇还原 4-酮基化合物得到环缩酮 (螺旋-1, 3-二恶烷类和螺旋二氧戊环类)。通过 4-氰基-4-氨基化合物与异氰酸酯 R^3NCO 反应, 得到螺旋乙内酰脲。通过 4-羟基-4-甲氨酰化合物与醛 R^4CHO 或酮 $R^4 - CO - R^5$ 反应得到螺旋恶唑烷酮。式 I 的其它化合物也可通过直接或间接从 4-酮化合物制备。

彩色照相记录材料最好含有一种式 I 的化合物, 在该化合物中, n 是 0 或 2, R^1 和 R^2 为氢或甲基, R^3 和 R^4 为甲基, 苯基, 噻吩基或由 1 或 2 个 $C_1 - C_4$ 烷基、环己基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或氯取代了的苯基, R^5 和 R^6 相互无关, 分别为氢, 甲基, 乙酰基或苯甲酰基, X 是下述基团之一:



其中 R^8 为氢, 甲基, 苯基或 $-P(O)(OC_1-C_4\text{烷基})_2$, R^9 为氢, $-OR^{17}$ 或 $-NHR^{18}$, R^{10} 为氢或 C_2-C_{18} 烷酰基, R^{11} 为 C_1-C_4 烷基, R^{12} 为氢, C_1-C_4 烷基或 CH_2OR^{20} , Z 为一直链键或 $-C(R^{24})(R^{25})-$ 基, R^{17} 为氢, C_2-C_{18} 烷酰基, 苯甲酰基或式 III 基团 (m 为 1), R^{21} 为 C_1-C_{12} 亚烷基, 1,2-亚乙烯基或亚苯基, R^{18} 为 C_2-C_{12} 烷酰基或苯甲酰基, R^{20} 为氢, C_2-C_{12} 烷酰基, 苯甲酰基或式 VII 基团 (m 为 1), R^{24} 为氢, C_1-C_4 烷基或 $-CH_2OR^{26}$, R^{25} 为氢或 C_1-C_4 烷基, R^{26} 为氢, C_2-C_{12} 烷酰基, 苯甲酰基或式 VIII 基团 (m 为 1)。

最受推荐的是, 记录材料含有一种式 I 的化合物, 在该化合物中, n 是 0 或 2, R^1 和 R^2 为氢或甲基, R^3 和 R^4 为甲基、苯基, 噻吩基或由甲基、甲氧基或氯取代了的苯基, R^5 和 R^6 相互无关, 分别为氢或乙酰基, X 是下述基团之一:



其中 R^8 为氢, 甲基或 $-P(O)(OC_1-C_4\text{烷基})_2$, R^9 为 $-OR^{17}$, R^{11} 为 C_1-C_4 烷基, R^{12} 为氢, C_1-C_4 烷基或 $-CH_2OH$, Z 为一直链键或 $-C(R^{24})(R^{25})-$ 基, R^{17} 为氢, C_2-C_{12} 烷酰基, 苯甲酰基或式 III 基团 (m 为 1), R^{21} 为 C_2-C_8 亚烷基, R^{24} 为 $-CH_2OH$ 基, R^{25} 为 C_1-C_4 烷基。

式 I 的化合物的实例有:

1. 4-氧-2,2-二甲基硫杂烷

2. 4-氧-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷
3. 4-氧-2,6- 二苯基硫杂烷
4. 4-氧-2- 苯基-6,6- 二甲基硫杂烷
5. 4-氧-2,6- 双 (4-氯苯基) 硫杂烷
6. 4-氧-2,6- 双 (4-甲氧基苯基) 硫杂烷
7. 4-羟基-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷
8. 4-羟基-2,6- 二苯基硫杂烷
9. 4-羟基-2,6- 双 (4-氯苯基) 硫杂烷
10. 4-羟基-2,6- 双 (4-甲氧基苯基) 硫杂烷
11. 4-羟基-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷1-氧化物
12. 4-羟基-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷1-二氧化物
13. 4-羟基-2,6- 二苯基硫杂烷1-氧化物
14. 4-羟基-2,6- 二苯基硫杂烷1-二氧化物
15. 4-羟基-4- 甲基-2,6- 二苯基-5- 乙酰基硫杂烷
16. 4-羟基-2,4,6- 三苯基-5- 苯甲酰基硫杂烷
17. 4-羟基-2,6- 二噻吩基硫杂烷
18. 4-羟基-4- 二乙氧基膦酰基-2,6- 二苯基硫杂烷
19. 4-月桂酰基硫杂烷
20. 4-乙酰氧基-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷
21. 4-丁酰氧基-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷
22. 4-月桂酰氧基-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷
23. 4-苯甲酰氧基-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷
24. 4-苯甲酰氧基-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷1-氧化物
25. 4-苯甲酰氧基-2,2,6,6- 四甲基硫杂烷1-二氧化物
26. 双 (2,2,6,6- 四甲基-4- 硫杂烷基) 乙二酸酯。
27. 双 (2,2,6,6- 四甲基-4- 硫杂烷基) 己二酸酯

28. 4-乙酰氧基-2,6- 二苯基硫杂烷
29. 4-月桂酰氧基-2,6- 二苯基硫杂烷
30. 4-月桂酰氧基-2,6- 二苯基硫杂烷1-氧化物
31. 4-苯甲酰氧基-2,6- (双4-氯苯基) 硫杂烷
32. 4-月桂酰氧基-2,6- 双(4-甲氧基苯基) 硫杂烷
33. 双(2,6-二苯基-4- 硫杂烷基) 丙二酸酯
34. 双(2,6- 二苯基-4- 硫杂烷基) 丁二酸酯
35. 双(2,6- 二苯基-4- 硫杂烷基) 己二酸酯
36. 双(2,6- 二苯基-4- 硫杂烷基) 癸二酸酯
37. 4,4-二甲氧基-2,6- 二苯基- 硫杂烷
38. 7,7,9,9-四甲基-1,4- 二氧杂-8- 硫杂- 螺旋[4,5]-癸烷
39. 7,9-二苯基-1,4- 二氧杂-8- 硫杂- 螺旋[4,5]-癸烷
40. 7,9-二苯基-1,4- 二氧杂-8- 硫杂- 螺旋[4,5]-癸烷-8- 氧化物
41. 7,9-二苯基-1,4- 二氧杂-8- 硫杂- 螺旋[4,5]-癸烷-8- 氧化物
42. 2-羟甲基-7,9- 二苯基-1,4- 二氧杂-8- 硫杂- 螺旋[5,5]-癸烷
43. 3-乙基-3- 氢甲基-8,10-二苯基-1,5- 二氧杂-9- 硫杂- 螺旋[5, 5] 十一烷
44. 3-乙基-3- 羟甲基-8,10-二苯基-1,5- 二氧杂-9- 硫杂- 螺旋[5, 5] 十一烷-9- 氧化物
45. 3-乙基-3- 羟甲基-8,10-二苯基-1,5- 二氧杂-9- 硫杂- 螺旋[5, 5] 十一烷-9- 二氧化物
46. 3-乙基-3- 羟甲基-8,10- 双(4- 氯苯基-1,5- 二氧杂-9- 硫杂 - 螺旋[5,5] 十一烷
47. 2-乙酰氧基甲基-7,9- 二苯基-1,4- 二氧杂-8- 硫杂- 螺旋[4,5] 癸烷。
48. 2-丁酰氧基甲基-7,9- 二苯基-1,4- 二氧杂-8- 硫杂- 螺旋[4,5

-]癸烷

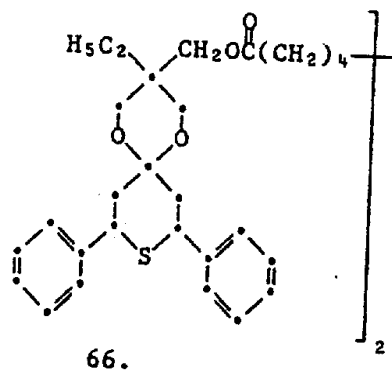
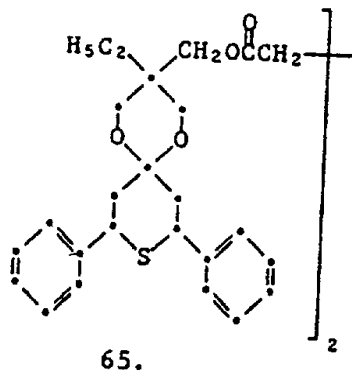
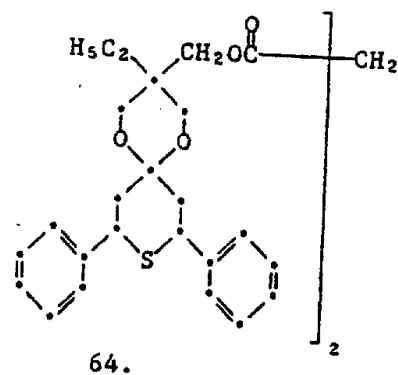
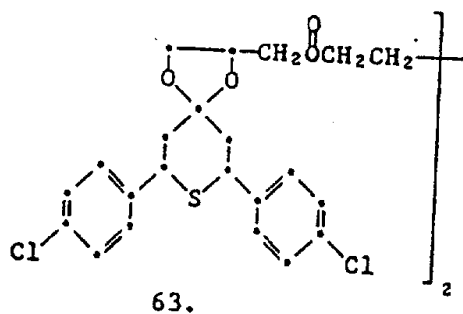
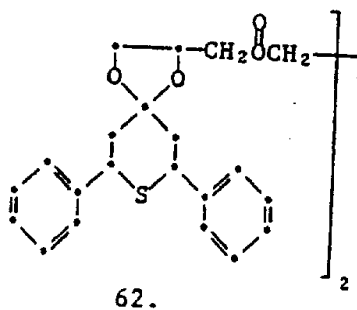
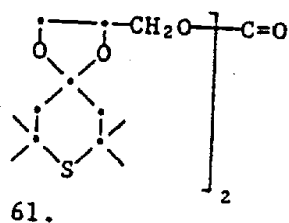
49. 2-苯甲酰氧基甲基-7,9-二苯基-1,4-二氧杂-8-硫杂-螺旋[4,5] 癸烷

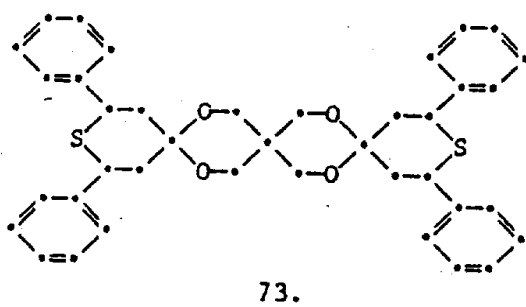
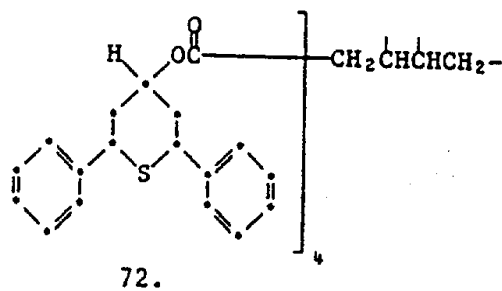
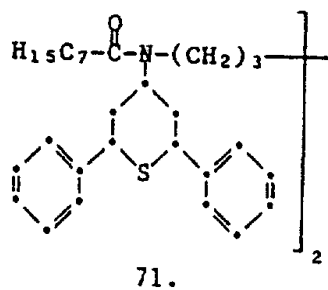
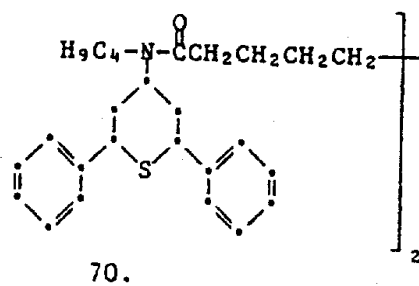
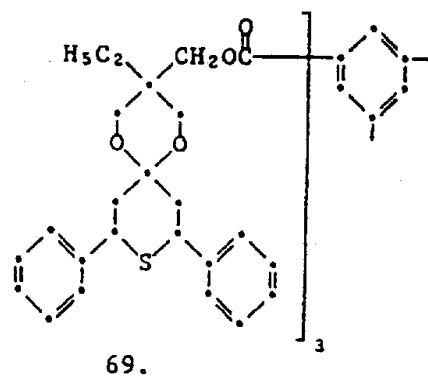
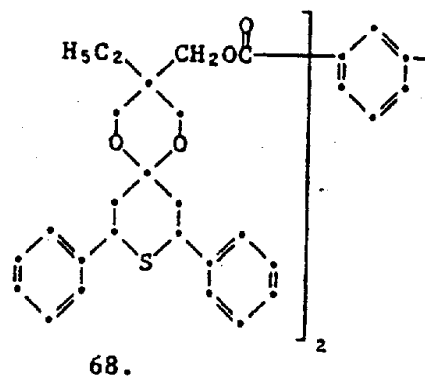
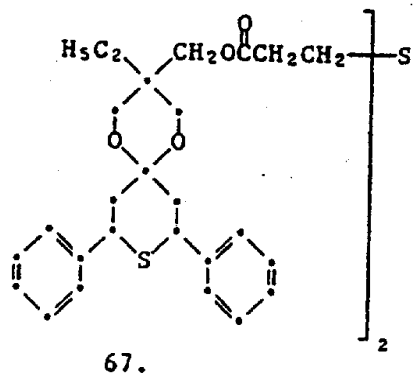
50. 3-乙基-3-乙酰氧基-8,10-二苯基-1,5-二氧杂-9-硫杂-螺旋[5,5] 十一烷

51. 3-乙基-3-月桂酰氧基甲基-8,10-二苯基-1,5-二氧杂-9-硫杂-螺旋[5,5] 十一烷

52. 3-乙基-3-苯甲酰氧基甲基-8,10-二苯基-1,5-二氧杂-9-硫杂-螺旋[5,5] 十一烷

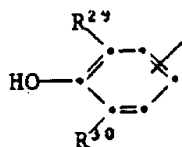
53. 3-乙基-3-己酰氧基甲基-8,10-二苯基-1,5-二氧杂-9-硫杂-螺旋[5,5]十一烷
54. 1,3-二氮-8-硫杂-7,7,9,9-四甲基-2,4-二氧杂-螺旋[4,5]癸烷
55. 3-辛基-1,3-二氮-8-硫杂-7,9-二苯基-2,4-二氧杂-螺旋[4,5]癸烷
56. 3-苄基-1,3-二氮-8-硫杂-7,9-二苯基-2,4-二氧杂-螺旋[4,5]癸烷
57. 2,2,7,7,9,9-六甲基-8-硫杂-1-氧杂-3-氮杂-4-氧-螺旋[4,5]癸烷
58. 2,2-二甲基-7,9-二苯基-8-硫杂-1-氧杂-3-氮杂-4-氧-螺旋[4,5]癸烷
59. 4-乙酰氨基-2,2,6,6-四甲基硫杂烷
60. 4-月桂酰基-2,6-二苯基-硫杂烷和下式化合物





式 I 的稳定剂最好与一种酚类防老剂一起使用。这样不仅起到抗氧化稳定作用，而且还出乎意料地提高了光稳定作用。剩余，本发明还涉及一种含有 a) 至少一种式 I 的四氢噻喃化合物，b) 至少一种酚类防老剂的彩色照相记录材料。

酚类防老剂是具有位阻酚基团的化合物。大多数这些化合物至少含有一种下式的基团：



其中 R^{29} 和 R^{30} 相互无关，分别为 $C_1 - C_{12}$ 烷基，环己基，苯基或 $C_7 - C_9$ 苯基烷基， R^{30} 也可以是氢。

优选的组分 (b)，是含有至少一个下式基团的防老剂



酚类防老剂也可以是位阻酚的烷基醚。

这类可用做组分 (b) 的防老剂的例子是下述化合物：

烷基化一无酚类，例如 2,6-二叔丁基-4-甲基酚，2-叔丁基-4,6-二甲基酚，2,6-二叔丁基-4-乙基酚，2,6-二叔丁基-4-正丁基酚，2,6-二叔丁基-4-异丁基酚，2,6-二环戊基-4-甲基酚，2-(α -甲基环己基)-4,6-二基酚，2,6-二-十八基-4-4-甲基酚，2,4,6-三环己基酚，2,6-

二叔丁基-4- 氧基甲基酚和2,6-二壬基-4- 甲基酚。

烷基化氢醌类，例如2,6-二叔丁基-4- 甲氧基酚，2,5-二叔丁基氢醌，2,5-二叔丁基戊基氢醌和2,6-二苯基-4- 十八氧基酚。

羟基化硫代二苯基醚类，例如2,2'- 硫代- 双(6-叔丁基-4- 甲基酚，2,2'- 硫代- 双(4-辛基酚)，4,4'- 硫代- 双(6-叔丁基-3- 甲基酚) 和4,4'- 硫代- 双(6-叔丁基-2- 甲基酚) 。

亚烷基双酚类，例如2,2'- 亚甲基- 双(6-叔丁基-4- 甲基酚)，2,2'- 亚甲基- 双(6-叔丁基-4- 乙基酚)，2,2'- 亚甲基- 双(4-甲基-6- (α - 甲基环己基) 酚)，2,2'- 亚甲基- 双(4-甲基- 6-环己基酚)，2,2'- 亚甲基- 双(6-壬基-4- 甲基酚)，2,2'- 亚甲基- 双(4,6-二叔丁基酚)，2,2'- 亚甲基- 双(4,6-二叔丁基酚)，2,2'- 亚乙基- 双(6-叔丁基-4- 异丁基酚)，2,2'- 亚甲基- 双(6-(α - 甲基苄基) -4- 壬基酚)，2,2'- 亚甲基- 双(6-(α , α - 二甲基苄基) -4- 壬基酚)，4,4'- 亚甲基- 双(2,6-二叔丁基酚)，4,4'- 亚甲基- 双(6-叔丁基-2- 甲基酚)，1,1-双(5-叔丁基-4- 羟基-2- 甲基苄基) 丁烷，2,6-双(叔丁基-5- 甲基-2- 羟基苄基)-4-甲基酚，1,1,3-三(5- 叔丁基-4- 羟基-2- 甲基苄基) 丁烷，1,1 - 双(5-叔丁基-4- 羟基-2- 甲基苄基) -3- 正十二基巯基丁烷，乙二醇双[3,3-双(3'- 叔丁基-4'-羟基苄基) 丁酸酯]，双(3-叔丁基-4- 羟基-5- 甲基苄基)-二环戊二烯和双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4- 甲基苄基] 对苯二酸酯。

苄基化合物类，例如1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4- 羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯，双(3,5- 二叔丁基-4- 羟基苄基) 硫醚，3,5-二叔丁基-4- 羟基苄基巯基乙酸异辛酯，双(4-叔丁基-3- 羟基-2,6- 二甲基苄基) 二硫羟对苯二酸酯，1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4- 羟基苄基) 异氰酸酯，1,3,5-三(4-叔丁基-3- 羟基-2,6- 二甲基苄基) 异氰酸酯，3,5-二叔丁基-4- 羟基苄基膦酸- 3,5-二叔丁基-4- 羟基- 二- 十八基酯，3,5-二叔丁基

-4- 羟基苄基膦酸- 乙酯的钙盐和1,3,5-三(3,5-二环己基-4- 羟基苄基) 异氰酸酯。

β -(3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基) 丙酸与一元或多元醇的酯类, 所述醇类如甲醇、十八醇、1,6-己二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基) 异氰酸酯和N, N'-双(羟基乙基) 草酸二酰胺。

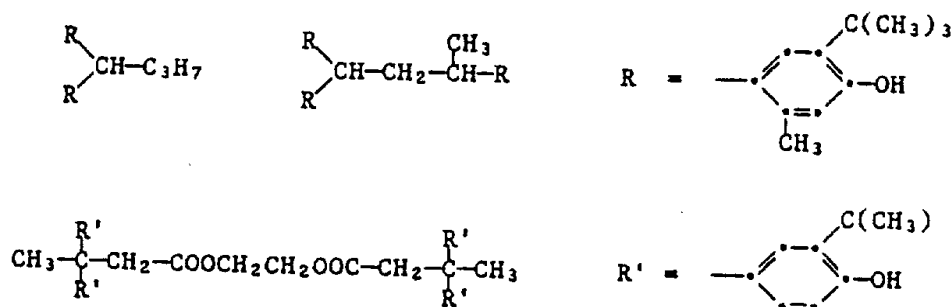
β -(5-叔丁基-4- 羟基-3- 甲基苯基) 丙酸与一元或多元醇的酯类, 所述的醇如甲醇、十八醇、1,6-己二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基) 乙基异氰酸酯和, N, N'-双(羟基乙基) 草酸二酰胺。

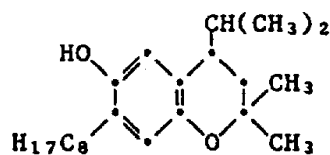
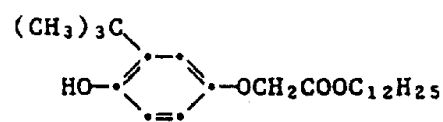
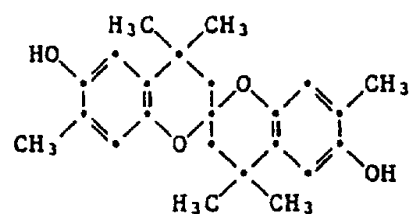
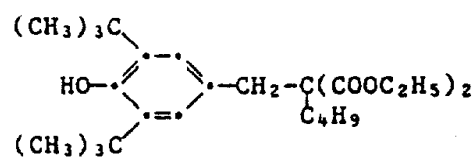
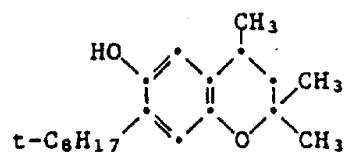
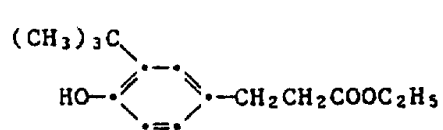
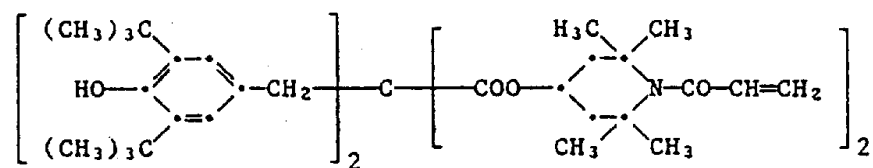
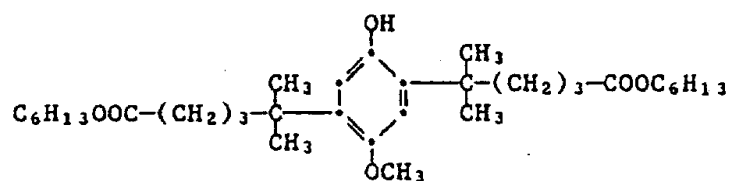
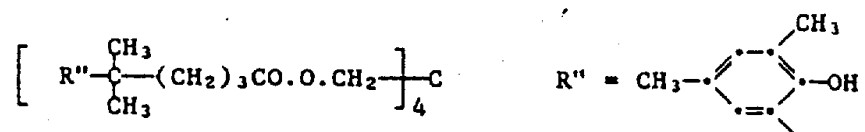
β -(3,5-二环乙基-4- 羟基苯基) 丙酸与一元或多元醇类, 所述醇如甲醇、十八醇、1,6-己二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基) 乙基异氰酸酯和N, N'-双(羟基乙基) 草酸二酰胺。

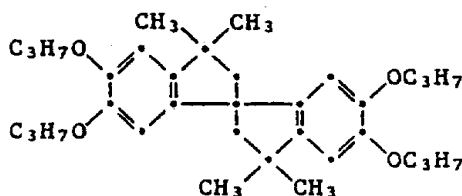
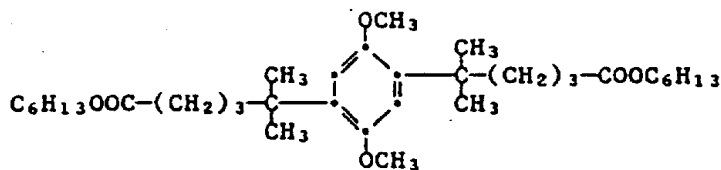
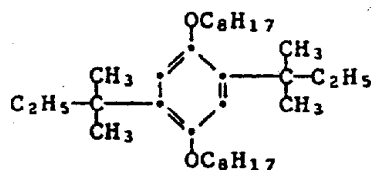
(3,5-二叔基-4- 羟基苯甲酸与一元或多元醇或酚(如2,4-二叔丁基酚或2,4-二叔丁基戊基酚) 的酯类。

β -(3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基) 丙酸的酰胺类, 例如N, N'-双(3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基丙酰) 亚己基二胺, N, N'-(3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基丙酰) 亚丙基二胺和N, N'-双(3,5-二叔丁基-4- 羟基苯基丙酰) 肼。

进一步的例子有下式化合物







代之游离酚，也可以使用掩蔽酚。这些酚的例子是酯化，磺化、甲氧酰化或甲硅烷基化酚。该游离酚是在显影过程中从这些掩蔽酚形成的。

组分(a)和(b)的重量百分比可在很宽的范围内变化。(a)与(b)之比最好是1 : 10 ~ 10 : 1，特别是1 : 5 ~ 3 : 1。

若组分(a)和(b)是水溶性的，则它们可在其制备过程中以水溶液的形式加入到感光明胶层中。但是，这些化合物许多在水中仅微溶，而溶于有机溶剂或溶剂混合物中，溶液在明胶液中被乳化，然后在其制备过程中加入到感光明胶层中。最好使用低沸点和高沸点溶剂混合物作为溶剂，并在乳化过程中除去低沸点溶剂。可使用的低沸点溶剂的例子有醋酸甲酯，醋酸乙酯，四氯化碳，二氯甲烷，氯仿，甲醇，乙醇，二(恶)烷，乙酮或苯。
高沸点溶剂的例子有二甲基甲酰胺，二甲基亚砷，邻苯二甲酸二烷基酯或磷酸三芳基酯。

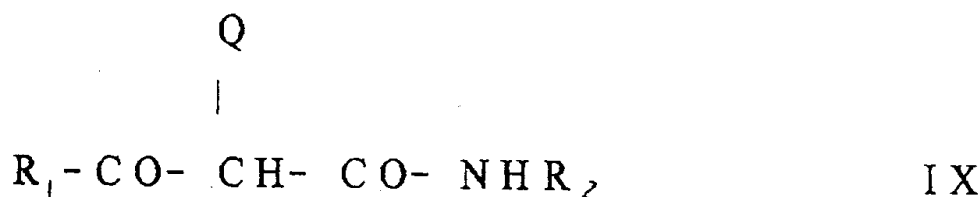
稳定剂溶液可分散在明胶液中，例如在胶体磨中或在均化器中或借助于超声波进行。这里，也可加入表面活性剂(乳化剂)。对于在感光层中乳化剂均匀分布来说，细分散是必要的。

每层中所加入的式 I 稳定剂的量一般在1 g/m²以下，最好是10 ~ 300

$\mu\text{g}/\text{m}^2$ 。如果(a)和(b)结合使用,则(a+b)的量类似地在 $1\text{ g}/\text{m}^2$ 以下比较有利,最好是 $10\sim 300\text{ mg}/\text{m}^2$ 。

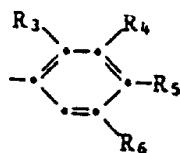
可加入到一层或两层或全部三层银色层中。加入到黄层中具有特别的重要性。这些层中含有感光卤化银和特定的成色剂。这些层中可另外含有进一步的稳定剂和/或其它添加剂。

黄成色剂最好是 IX 的化合物

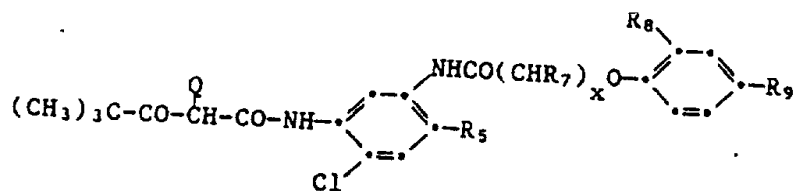


其中 R_1 是烷基或芳基, R_2 是芳基, Q 是氢或一种通过与氧化显影剂反应可分离出的基团。

一组黄成色剂是通过这样的式 IX 的化合物形成的,即其中的 R_1 是叔丁基且 R_2 是下式的基团:

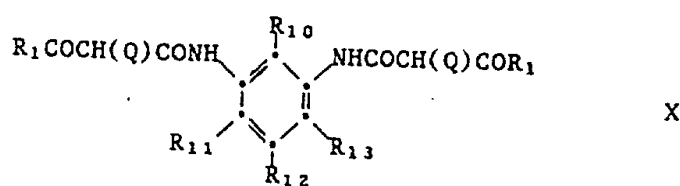


式中 R_3 是氢, 卤素, 烷基或烷氧基且 R_4 , R_5 和 R_6 是氢, 卤素, 烷基, 亚烷基, 烷氧基, 芳基, 羧基, 烷氧羰基, 甲氨酰基, 砒或氨磺酰基或烷基氨磺酰基, 酰氨基, 脲基或氨基。最好, R_3 是氯, R_4 和 R_5 是氢, R_6 是酰胺基。它们还包括下式的化合物



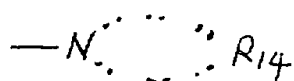
其中 X 是 0—4， R_7 为氢或烷基， R_8 和 R_9 为烷基。

另一组黄成色剂相当于式 X



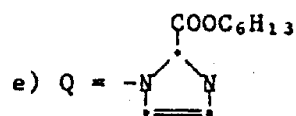
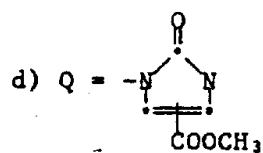
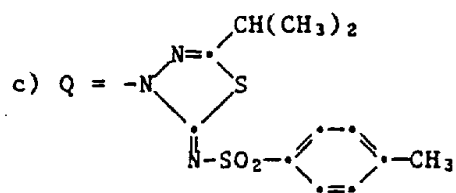
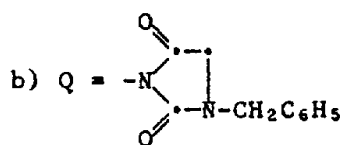
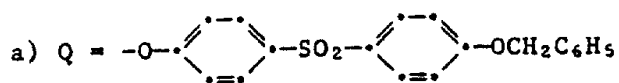
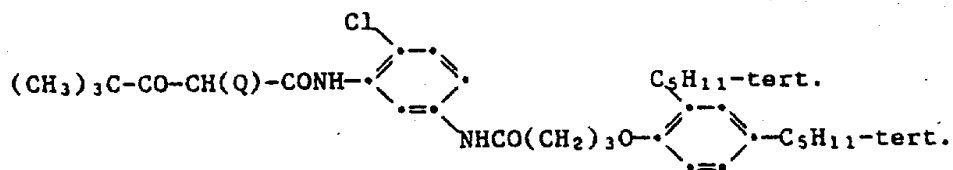
式中 R_{10} 为氢，卤素或烷氧基， R_{11} ， R_{12} 和 R_{13} 为氢，卤素，烷基，亚烷基，烷氧基，芳基，羧基，烷氧羰基，甲氨酰基，砜基，氮磺酰基，亚磺酰氨基，酰胺基，脲基或氨基， R_1 和 Q 的定义如上。这组成色剂包括式 X 的化合物，其中 R_1 是叔丁基， R_{10} 是氯， R_{11} 和 R_{12} 是氢， R_{13} 是烷氧羰基。

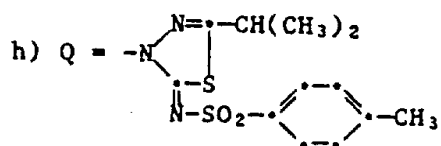
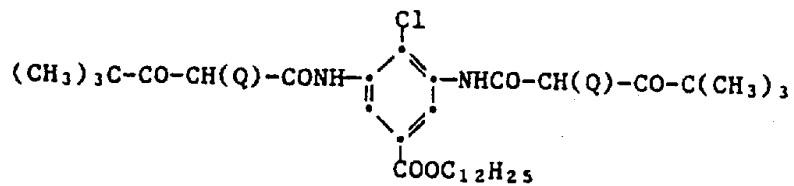
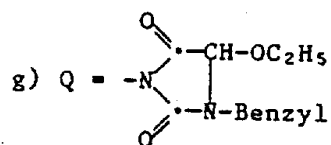
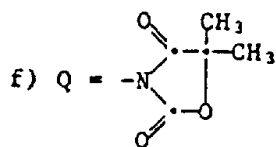
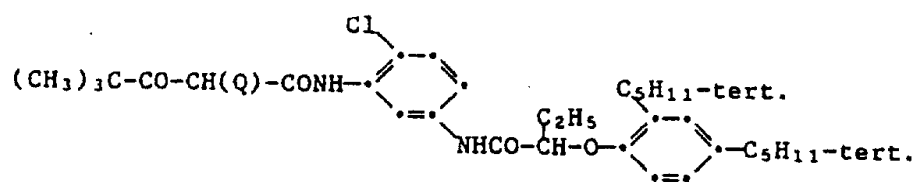
在式 IX 和 X 的化合物中，离去基团 Q 可以是氢或卤素或是杂环基：



其中 R_4 是一种成环为4—7元环的有机二价基团，或 Q 是 $-OR_{15}$ 基，其中 R_{15} 是烷基，芳基，酰基或杂环基。

常用的黄成色剂的典型例子有下式化合物：





黄成色剂的进一步的例子在 U S- A- 2,407,210 ,

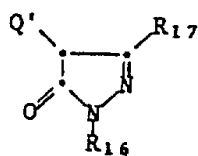
2,778,658, 2,875,057, 2,908,513, 2,908,573, 3,227,155, 3,227,550,
2,253,924, 3,265,506, 3,277,155, 3,408,194, 3,341,331, 3,369,895,
3,384,657, 3,415,652, 3,447,928, 3,551,155, 3,582,322, 3,725,072,
3,891,445, 3,933,501, 4,115,121, 4,401,752 and 4,022,620, in DE-A
1,547,868, 2,057,941, 2,162,899, 2,163,813, 2,213,461, 2,219,917,
2,261,361, 2,261,362, 2,263,875, 2,329,587, 2,414,006 and 2,422,812
and in GB-A 1,425,020 and 1,077,874.

和 G B- A- 1,425,020 和 1,077,874 中有描述。

黄成色剂的用量一般为每摩尔卤化银 0.05—2 mol , 最好为 0.1 —1 mol 。

举例来说, 品红成色剂可以是与 5 元杂环结合的单纯 1—芳基-5-吡唑啉酮或吡唑衍生物, 例如咪唑并吡唑, 吡唑并吡唑, 吡唑并三唑或吡唑并四唑。

一组品红成色剂是式 X I 的 5-吡唑啉酮



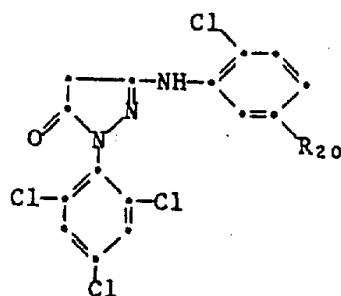
XI

例如它们在英国专利说明书 2,003,473 中有描述。在该式中, R₁₆ 为氢, 烷基, 芳基, 亚烷基或杂环基。R₁₇ 为氢, 烷基, 芳基, 杂环基或酯基, 烷氧基, 烷硫基, 羧基。芳氨基, 酰氨基, (硫)脲基, (硫)-甲氨酰基, 胍基或亚磺酰氨基。最好, R₁₇ 为

基，其中 R_{18} 是亚氨基，酰氨基或脲基， R_{19} 为氢，卤素，烷基或烷氧基， R_{20} 为氢，烷基，酰氨基，甲酰基，氨基磺基，亚磺酰氨基，烷氧羰基，酰氧基或尿烷基。

如果 Q' 为氢，则品红成色剂对卤化银来说是四当量的。

这类品红成色剂的典型例子是下式的化合物：



其中 R_{20} 定义如上。

这类四当量品红成色剂的进一步的例子在

US-A 2,983,608, 3,061,432, 3,062,653, 3,127,269, 3,152,896, 3,311,476, 3,419,391, 3,519,429, 3,558,319, 3,582,322, 3,615,506, 3,684,514, 3,834,908, 3,888,680, 3,891,445, 3,907,571, 3,928,044, 3,930,861, 3,930,866 and 3,933,500 中有描述。

如果式 X I 中的 Q' 不为氢，而是在与氧化显影剂反应过程中可去除的基团，则该化合物是一种二当量品红成色剂。在这种情况下， Q' 可以是例如卤素或借助于 O, S 或 N 键合到吡唑环上的基团。这种二当量成色剂使彩色密度更高，并且与相应的四当量品红成色剂相比，对氧化显影剂更具有反应性。 Q' 是好是 O- 烷氧基芳硫基基团。

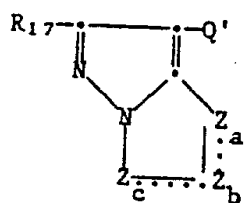
二当量品红色成色剂的实例在以下专利中有描述 US-A 3,006,579, 3,419,391, 3,311,476, 3,432,521, 3,214,437, 4,032,346, 3,701,783, 4,351,897 and 3,227,554, in EP-A-133,503, in DE-A-2,944,601 and in JP-A-78/34044, 74/53435, 74/53436, 75/53372 and 75/122935.

通过二价 Q' 可进行二个吡唑啉酮环连接，然后获得所谓的双成色剂。下列专利对这些化合物有描述：

US-A-2,632,702, US-A-2,618,864, GB-A-968,461, GB-A-786,859 and JP-A-76/37646, 59/4086, 69/16110, 69/26589, 74/37854 and 74/29638.

如上所述，也可使用与五元杂环结合的吡唑，即所谓的吡唑并唑 (pyrazolcazoles) 作为品红成色剂。优于简单吡唑的优点是有更大的抗福尔马林性的色泽和更纯的吸光性。

它们可由下面的通式 X II 表示：



XII

式中 Z_a 、 Z_b 和 Z_c 是构成完整的 5 元环的基团，可含 4 个以下的氮原子。因此，该化合物可以是吡唑并咪唑，吡唑并吡唑，吡唑并三唑或吡唑并四唑。 R^{17} 和 Q' 的定义如式 X I。

吡唑并四吡唑如 JP-A-85/33552 所述；吡唑并吡唑如 JP-A-

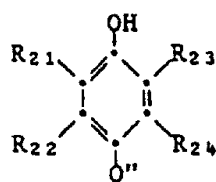
85/43,695 所述；吡唑并咪唑如 JP-A-85/35732、JP-A-86/18949 和 US-A-4,500,630 所述；吡唑并三唑如 JP-A-85/186,56, JP-A-86/47,957, JP-A-85/215,687, JP-A-85/197,688, JP-A-85/172,982, EP-A-119,860, EP-A-173,256, EP-A-178,789, EP-A-178,788 和检索报告 84/24,624 所述。

而且，吡唑并吡唑品红色成色剂如在下述专利文献中有描述

JP-A-86/28,947,

JP-A-85/140,241, JP-A-85/262/160, JP-A-85/213,937, EP-A-177,765, EP-A-176,804, EP-A-170,164, EP-A-164,130, EP-A-178,794, DE-A-3,516,996, DE-A-3,508,766 and Research Disclosure 81/20919, 84/24531 and 85/25758.

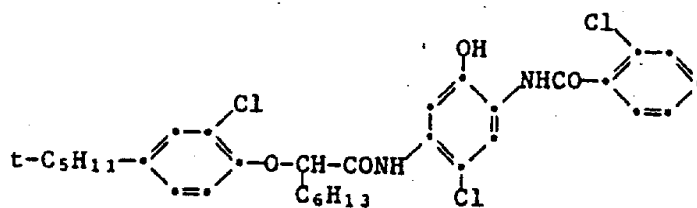
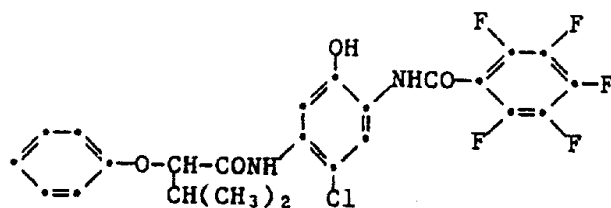
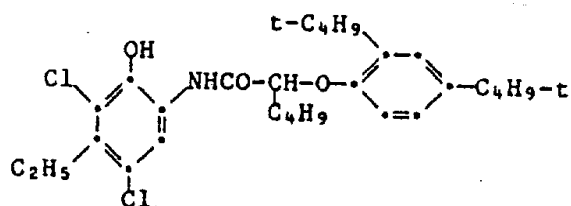
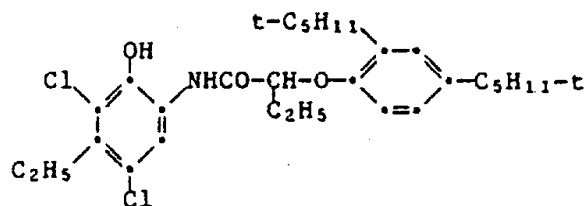
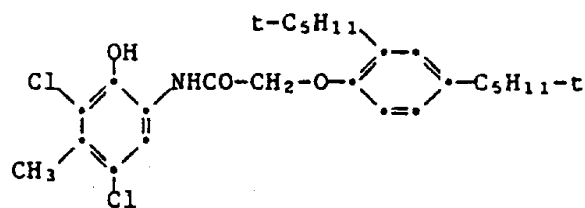
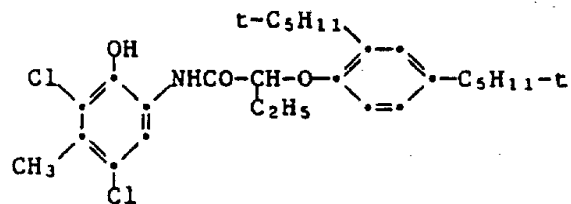
青色成色剂可以是，如苯酚、1-萘酚或吡唑啉酮的衍生物。最好是下式 X III 的结构



XIII

其中 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 和 R_{24} 是氢、卤素、烷基、氨基甲酰基、酰氨基、亚磺酰氨基、磷酰氨基或脒基。 R_{21} 最好是 H 或 Cl, R_{22} 最好是烷基、酰氨基。 R_{23} 最好是酰氨基, R_{24} 最好是氢。 Q'' 是氢或氧化显影剂反应期间分出的离去基团。在 US-A-4,456,681 中找到青色成色剂的详细表格。

常用青色成色剂实例如下：



而且在下列美国专利说明书中能找到青色成色剂的实例：

2,369,929, 2,423,730, 2,434,272, 2,474,293,
2,521,908, 2,698,794, 2,706,684, 2,772,162, 2,801,171, 2,895,826,
2,908,573, 3,034,892, 3,046,129, 3,227,550, 3,253,294, 3,311,476,
3,386,301, 3,419,390, 3,458,315, 3,476,560, 3,476,563, 3,516,831,
3,560,212, 3,582,322, 3,583,971, 3,591,383, 3,619,196, 3,632,347,
3,652,286, 3,737,326, 3,758,308, 3,839,044, 3,880,661, 4,004,929,
4,124,396, 4,333,999, 4,463,086 and 4,456,681.

用于彩色照相材料常使用的彩色显影剂是对二烷基氨基苯胺类。它们的实例是4-氨基- N, N- 二乙基- 苯胺, 3- 甲基-4- 氨基- N, N- 二乙基苯胺, 4- 氨基- N- 乙基- N- α - 羟基乙基苯胺, 3- 甲基-4- 氨基- N- 乙基- N- α - 羟基乙基苯胺, 3- 甲基- 4-氨基- N- 乙基- N- α - 甲基亚磺酰氨基苯胺, 3- 甲基-4- 氨基- N- 乙基- N- 甲氧基乙基苯胺, 3- α - 甲基亚磺酰氨基乙基-4- 氨基- N, N- 二乙基苯胺, 3- 甲氧基-4- 氨基- N- 乙基- N- α - 羟基乙基苯胺, 3- 甲氧基-4- 氨基- N- 乙基- N- α - 甲氧基乙基苯胺, 3- 乙酰氨基-4- 氨基- N, N- 二乙基苯胺, 4- 氨基- N, N- 二甲基苯胺; N- 乙基- N- α - [α - (α - 甲氧基乙氧基) 乙氧基] 乙基-3- 甲基-4- 氨基苯胺和 N- 乙基- N- α - (α - 甲氧基乙氧基) 乙基-3- 甲基-4- 氨基苯胺和这些化合物的盐类, 例如硫酸盐、氯化物或甲苯磷酸盐。

本发明的稳定剂可与彩色成色剂混合, 合适的话其它添加剂也可通过预先溶解在高沸点有机溶剂中的方法掺入彩色感光材料中, 最好使用沸点高于160 °C的溶剂。这些溶剂的典型例子是苯二甲酸、磷酸、柠檬酸、苯甲酸的酯类或脂肪酸的脂类, 以及烷基酰胺和苯酚。

为促进添加剂混合到彩色感光材料中, 通常还另外使用低沸点溶剂。这类溶剂的例子为脂类(如乙酸乙酯)、醇类(如丁醇)、酮类(如甲基

异丁基酮)、含氯烃类(如二氯甲烷)或酰胺类(如二甲基甲酰胺)。如果添加剂本身是液体,那么添加剂就不用借助溶剂直接混合到感光材料中。

在下列专利说明书中可查阅到能够使用的高沸点溶剂的进一步详细说明。

磷酸盐类: GB-A-791,219, BE-A-755,248 and JP-A-76/76739, 78/27449, 78/218,252, 78/97573, 79/148,113, 82/216,177, 82/93323 and 83/216,177.

邻苯二甲酸盐类: GB-A-791,219 and JP-A-77/98050, 82/93322, 82/216,176, 82/218,251, 83/24321, 83/45699 and 84/79888.

酰胺类: GB-A-791,219, JP-A-76/105,043, 77/13600, 77/61089 and 84/189,251 and US-A-928,741.

苯酚类: GB-A-820,329, FR-A-1,200,657 and JP-A-69/69946, 70/3818, 75/123,026, 75/82078, 78/17914, 78/21166, 82/212,114 and 83/45699.

其它含氧化合物: US-A-3,748,141 and 3,779,765, JP-A-73/5126, 74/101,114, 74/10115, 75/101,625, 76/76740 and 77/61089 and BE-A-826,039.

其它化合物: JP-A-72/115,369, 72/130,258, 73/127,521, 73/76592, 77/13193, 77/36294 and 79/95233 and Research Disclosure 82/21918.

高沸点溶剂用量优选范围从0.1 到300 %，最好为10到100 %（以彩色成色剂为基准）。

此外感光层可含有色雾抑制剂。这些抑制剂可阻止色调的形成，如由成色剂与氧化显影剂或与彩色形成工艺的副产品无意发生反应而形成的色调。这些色雾抑制剂通常是氢醌衍生物。在下列专利说明书中可找到这些抑制剂的典型例子：

US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,704,713, 2,728,659, 2,732 300 and 2,735,365; EP-A-124,877; and JP-A-75/92988, 75/92989, 75/93928, 75/110,337 and 77/146,235.

感光层还可含有所谓的显影抑制成色剂（DIR- COUPLERS），该成色剂提供了具有氧化显影剂的无色化合物。加入显影抑制成色剂以彩色照片的分辨和颗粒结构。

感光层还可包含紫外线吸收剂。紫外线吸收剂可滤掉紫外线，并且防止染料、成色剂和其它组分光降解。这些UV吸收剂的例子是2-(2-羟基苯基)-苯并三唑、2-羟基二苯酮、水杨酸酯、丙烯腈衍生物或噻唑啉。例如在下列专利说明书中，有这些UV吸收剂的更详细的描述：

US-A-3,314,794, 3,352,681, 3,705,805, 3,707,375, 4,045,229, 3,700,455, 3,533,794, 3,698,907, 3,705,805 and 3,738,837 and JP-A-71/2784.

较适宜的UV吸收剂为 α -(2-羟基苯酚)-苯并三唑。

感光层还可包含特定的酚的化合物，该化合物对彩色照片起到抗光剂的作用，并且作为抗灰雾剂。这些化合物单独或与其它添加剂一起包含在一感光层（彩色层）或一中间层中。在下列专利说明书中，这些化合物有

详细的描述:

US-A-3,700,455, 3,591,381, 3,573,052, 4,030,931, 4,174,220, 4,178,184, 4,228,235, 4,279,990, 4,346,165, 4,366,226, 4,447,523, 4,528,264, 4,581,326, 4,562,146 and 4,559,297; GB-A-1,309,277, 1,547,302, 2,023,862, 2,135,788, 2,139,370 and 2,156,091; DE-A-2,301,060, 2,347,708, 2,526,468, 2,621,203 and 3,323,448; DD-A-200,691 and 214,468; EP-A-106,799, 113,124, 125,522, 159,912, 161,577, 164,030, 167,762 and 176,845; and JP-A-74/134,326, 76/127,730, 76/30462, 77/3822, 77/154,632, 78/10842, 79/48535, 79/70830, 79/73032, 79/147,038, 79,154,325, 79/155,836, 82/142,638, 83/224,353, 84/5246, 84/72443, 84/87456, 84/192,246, 84/192,247, 84/204,039, 84/204,040, 84/212,837, 84/220,733, 84/222,836, 84/228,249, 86/2540, 86,8843, 86/18835, 86/18836, 87/11456, 87/42245, 87/62157 and 86/6652 and in Research Disclosure 79/17804.

感光层也可包含特定的磷(Ⅲ)化合物,尤其是亚磷酸盐和磷酸脂。这些化合物作为彩色照片的抗光剂和作为品红色成色剂的暗室存放稳定剂。这些化合物最好与成色剂一起加入到高沸点溶剂中。在下列专利说明书中,对磷(Ⅲ)化合物有更详细的描述:

US-A-

4,407,935, US-A-4,436,811, EP-A-73/32728, JP-A-181,289, 76/1420 and JP-A-55/67741.

感光层还可包含有机金属复合体作为彩色照片特别是品红染料的抗光剂。在下列专利说明书中对这些化合物和这些化合物与其它添加剂的混合物有更详细的描述:

US-A-4,050,938, 4,239,843, 4,241,154, 4,242,429, 4,241,155, 4,242,430, 4,273,854, 4,246,329, 4,271,253, 4,242,431, 4,248,949, 4,245,195, 4,268,605, 4,246,330, 4,269,926, 4,245,018, 4,301,223, 4,343,886, 4,346,165 and 4,590,153; JP-A-81/167,138, 81/168,652, 82/30834 and 82/161,744; EP-A-137,271, 161,577 and 185,506; and DE-A-2,853,865.

感光层还可包含氢醌化合物。这些化合物可作为成色剂和彩色照片的抗光剂，并且在中间层中作为氧化显影剂的捕集剂。这些化合物特别用在品红色层。在下面的专利说明书中对这些氢醌化合物和其它添加剂与这类化合物的混合物有更详细的描述：

US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,710,801, 2,732,300, 2,728,659, 2,735,765, 2,704,713, 2,937,086, 2,816,028, 2,582,333, 3,637,393, 3,700,453, 3,960,570, 3,935,016, 3,930,866, 4,065,435, 3,982,944, 4,232,114, 4,121,939, 4,175,968, 4,179,293, 3,591,381, 3,573,052, 4,279,990, 4,429,031, 4,343,165, 4,360,589, 4,346,167, 4,385,111, 4,416,978, 4,430,425, 4,277,558, 4,489,155, 4,504,572 and 4,559,297; FR-A-885,982; GB-A-891,158, 1,156,167, 1,363,921, 2,022,274, 2,066,975, 2,071,348, 2,081,463, 2,117,526 and 2,156,091; DE-A-2,408,168, 2,726,283, 2,639,930, 2,901,520, 3,308,766, 3,320,483 and 3,323,699; DD-A-216,476, 214,468 and 214,469; EP-A-84290, 110,214, 115,305, 124,915, 124,877, 144,288, 147,747, 178,165 and 161,577; JP-A-75/33733, 75/21249, 77/128,130, 77/146,234, 79/70036, 79/133,131, 81/83742, 81/87040, 81/109,345, 83/134,628, 82/22237, 82/112,749, 83/17431, 83/21249, 84/75249, 84/149,348, 84/182,785, 84/180,557, 84/189,342, 84/228,249, 84/101,650, 79/24019, 79/25823, 86/48856, 86/48857, 86/27539, 86/6652, 86/72040, 87/11455, 87/62157, and in Research Disclosure 79/17901, 79/17905, 79/18813, 83/22827 and 84/24014.

感光层还可包含氢醌的衍生物。这些化合物作为抗光剂，并且特别适合于稳定品红染料。在下列专利说明中对这些化合物和这些化合物与其它添加剂的混合物有更详细的描述：

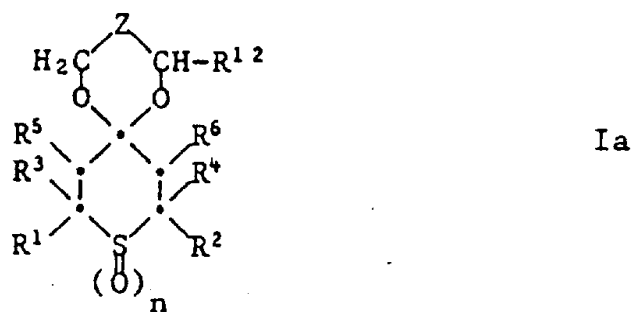
US-A-3,285,937, 3,432,300, 3,519,429,
3,476,772, 3,591,381, 3,573,052, 3,574,627, 3,573,050, 3,698,909,
3,764,337, 3,930,866, 4,113,488, 4,015,990, 4,113,495, 4,120,723,
4,155,765, 4,159,910, 4,178,184, 4,138,259, 4,174,220, 4,148,656,
4,207,111, 4,254,216, 4,314,011, 4,273,864, 4,264,720, 4,279,990,
4,332,886, 4,436,165, 4,360,589, 4,416,978, 4,385,111, 4,459,015 and
4,559,297; GB-A-1,347,556, 1,366,441, 1,547,392, 1,557,237 and
2,135,788; DE-A-3,214,567; DD-214,469, EP-A-161,577, 167,762, 164,130
and 176,845; and JP-76/123,642, 77/35633, 77/147,433, 78/126, 78/10430,
78/53321, 79/24019, 79/25823, 79/48537, 79/44521, 79/56833, 79/70036,
79/70830, 79/73032, 79/95233, 79/145,530, 80/21004, 80/50244, 80/52057,
80/70840, 80/139,383, 81/30125, 81/151,936, 82/34552, 82/68833,
82/204,036, 82/204,037, 83/134,634, 83/207,039, 84/60434, 84/101,650,
84/87450, 84/149,348, 84/182,785, 86/72040, 87/11455, 87/62157,
87/63149, 86/2151, 86/6652 and 86/48855 and in Research Disclosure
78/17051.

在短时间内使显影彩色照相材料显影，从而使所用化学物质易处理和减少环境污染的尝试，在系统组份的选择上有相当大的局限性。因此，使用的卤化银乳剂基本大部分或全部是氯化银，其意义在于显影时间被缩短。进而发现可以使用具有很少苣醇或没有苣醇的显影体系，而彩色密度不会就此而减小。这就使提供较少组份的显影浓缩物成为可能，较短的混合时间和较低的废显影剂毒性成为可能。为达到减短显影时间和降低苣醇含量的目的，可使用下列添加剂：

- a) N—取代羟胺作为抗氧化剂，代替常规的羟胺。
- b) 显影促进剂，如 1—芳基—3—吡唑啉酮、腈 衍生物、季铵和磷酸化合物或聚氧化烯化合物。
- c) 三乙醇胺作为抗焦油剂。
- d) 锂盐，如聚苯乙烯磺酸锂和
- e) 芳族多羟基化合物，如 5，6—二羟基—1，2，4—苯三磺酸钠。

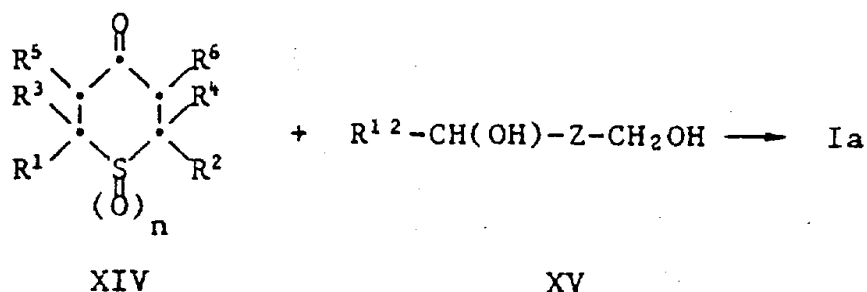
式 I 的化合物也可用于这种快速显影体系（如以氯化银乳剂为基础的感光层）和少量或没有苣醇显影体系。

某些式 I 的乳剂为基础的化合物为新型化合物。这些包括公式 I a 的化合物。



其中 n 、 Z 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^{12} 的定义

如上式 I。本发明还涉及这些化合物。这些化合物可通过式 XIV 的相应的 4-酮硫烷与式 XV 的二醇的酮缩醇反应而制备



用常规的使用酸催化剂的酮缩醇的方法实现反应。例如，硫酸，对甲苯磺酸或三氟乙酸可以作为该种催化剂。最好在惰性溶剂中进行反应，如在苯、甲苯、乙苯或萘烷中进行。通过蒸馏可以反应介质中连续地去除所生成的水。

下面的实例更详细地说明了本发明。在这些实例中，份数和百分比分别是重量份和重量百分比。温度指定为℃。

A) 四氢噻喃(硫杂烷)的制备实施例

实施例 1:

在 50 ml 无水甲苯中，将 2.7 克顺式—2, 6—二苯基—4—羟基硫杂烷（熔点 156℃）与 1.1 克三乙胺混合，混合物加热到 50℃。滴加 10 ml 无水，甲苯中含 2.2 克月桂酰氯溶液，滴加过程约 10 分钟，并且在 60℃ 下搅拌混合物 3 小时。使其冷却到室温，经沉积的三乙胺氢氯化物经过滤，有机溶液水洗三次，每次用水 50 ml，并经硫酸钠干燥。干甲苯溶液用 50 ml 己烷稀释，经 40 g 硅胶过滤，再蒸发。经 50℃，1.3 Pa 下干燥获得呈黄色

油状，顺式—2，6，二苯基—4—月桂酰氧基硫杂烷。

实施例 2：

使用 3.3 克的顺式—2，6—双（4—甲氧基苯基）—4—羟基硫杂烷，而不是用 2.7 克顺—2，6—二苯基—4—羟基硫杂烷，其它步骤同实施例 1。获得呈黄色油状顺—2，6—双—（4—甲氧基苯基）—4—月桂酰氧基硫杂烷，

实施例 3：

67.1 克 2，6—二苯基—4—氧硫杂烷在 350 ml 配有 K P G 搅拌器水分离器和温度计的长颈瓶内与 35.3 克三羟甲基丙烷和 2.0 克对甲苯磺酸—水合物煮沸 3 小时，直至没有水分离出。长颈瓶内的物质冷却到 35—40℃，用水洗两次，每次用水 50 ml。甲苯溶液真空蒸发至一半，过滤形成的晶状淤渣，并由甲苯再结晶。获得 3—乙基—3—羟基甲基—8，10—二苯基—1，5—二氧杂—9—硫杂螺旋[5，5]—十一烷，呈无色晶体，熔点 128℃。

实施例 4：

用 84.3 克 2，6—双—（4—氯苯）—4—氧代硫杂烷，代替 67.1 克 2，6—二苯基—4—氧代硫杂烷，其它步骤如实施例 3 所述。获得 3—乙基—3—羟基甲基—8，10—双—（4—氯苯）—1，5—二氧杂—9—硫杂螺旋[5，5]—十一烷，呈无色晶体，熔点 138℃。

实施例 5

用 25 克丙三醇代替 35.3 克三羟甲基丙烷，其它步骤实施例 3 所述。获得 2—羟基甲基—7，9—二苯基—1，4—二氧杂—8

—硫杂螺旋[4, 5]—癸烷，呈无色晶体，熔点116—118℃。

实施例6

将13.4克2, 6—二苯基—四氧噻喃—4—酮混入25 ml叔丁胺。室温下，滴加15.2克二乙基磷酸二乙酯，滴加过程约5分钟。可察觉到微弱的放热反应，溶液变成桔黄色，缓慢形成沉淀。在室温下使混合物完成反应2小时，滤掉沉淀，用10 ml叔丁胺清洗。无色的剩余物质从甲苯中再结晶。获得2, 6—二苯基—4—羟基—4—二乙氧基磷酰基硫杂烷，呈无色晶体，熔点191—192℃。

实施例7

类似于实施例3，通过使75克2, 6—二苯基—4—氧硫杂烷—1—二氧化物与35.3克三羟基甲基丙烷反应，获得3—乙基—3—羟基甲基—8, 10—二苯基—1, 5—二氧杂—9—硫杂螺旋[5, 5]—十一烷—9—二氧化物，为无色晶体，在257℃下分解。

实施例8

将19.2克3—乙基—3—羟基—8, 10—二苯基—1, 5—二氧杂—9—硫杂螺旋[5, 5]—十一烷与6.8克苯甲酸甲酯溶解在100 ml二甲苯中。在弱氮气流下，蒸发掉约20 ml二甲苯。冷却到110℃后，加入0.1克LiNH₂，然后混合物在135℃下搅拌加热8小时，连续蒸发掉形成的甲醇与少量的二甲苯。冷却到室温后，加入0.25 ml冰醋酸和3克漂白土。搅拌15分钟后，过滤混合物。滤液经100克硅胶过滤，并在真空下蒸发。在70℃真空干燥油质剩余物质。获得3—乙基—3—苯甲酰氧基甲基—8，

10—二苯基—1,5—二氧杂—9—硫杂螺旋[5,5]—十一烷呈粉白色树脂状。

实施例9：

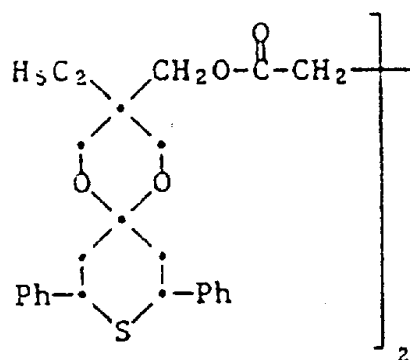
用己酸甲酯6.5克代替苯甲酸甲酯，其它步骤与实施例8所述相同。获得3—乙基—3—己酰氧基甲基—8,10—二苯基—1,5—二氧杂—9—硫杂—螺旋[5,5]十一烷，呈黄色树脂状。

实施例10：

用10.7克月桂酸甲酯代替苯甲酸甲酯，其它步骤如实施例8所述。获得3—乙基—3—月桂酰氧基甲基—8,10—二苯基—1,5—二氧杂—9—硫杂—螺旋[5,5]—十一烷，呈黄树脂状。

实施例11：

与实施例8类似，由23.3克3—乙基—3—羟甲基—8,10—二苯基—1,5—二氧杂—9—硫杂—螺旋[5,5]十一烷和2.2克琥珀酸二甲酯获得呈黄色树脂状的下式

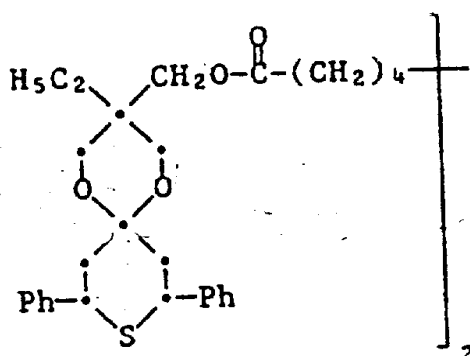


的化合物。

实施例12

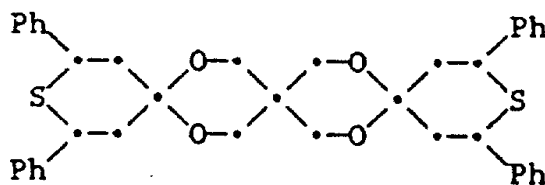
用3.5克癸二酸甲酯代替琥珀酸二甲酯，其它步骤如实施例

1.1. 获得呈黄色树脂状的下式化合物。



实施例 1 3

与实施例 3 类似，使 26.8 克 2,6-二苯基-4-氧硫杂烷与 6.8 克季戊四醇反应，获得无色的晶体，熔点为 254℃~256℃的下式化合物。



实施例 1 4

类似于实施例 3，使 53.7 克 2,6-二苯基-4-氧硫杂烷与 12.4 克乙二醇反应，获得 7,9-二苯基-1,4-二氧杂-8-硫杂-螺旋[4,5]-十一烷，呈无色晶体状，熔点 131℃。

实施例 1 5

23.4 克 7,9-二苯基-1,4-二氧杂-8-硫杂-螺旋[4,5]-十一烷溶解于 50 ml 二氯甲烷，溶液冷却到 -10°。滴入 2.00 ml 二氯甲烷含 1.6 克间氯过苯甲酸溶液，滴加过程约 7 小时，要保证温度不能超过 -5℃。反应混合物在 0℃ 下搅拌 16

小时，然后过滤，用 100 ml 二氯甲烷清洗剩余物质。经混合的二氯甲烷溶液用每次 150 ml 的水洗三遍，经硫酸钠干燥并蒸发。无色的剩余物质与 100 ml、2 N 氢氧化钠溶液搅拌一小时，过滤，洗成中性，干燥并由甲苯结晶，获得 7, 9—二苯基—1, 4—二氧杂—8—硫杂螺旋[4, 5]—十一烷—8—氧化物，呈无色晶体状，熔点 230℃~320℃。

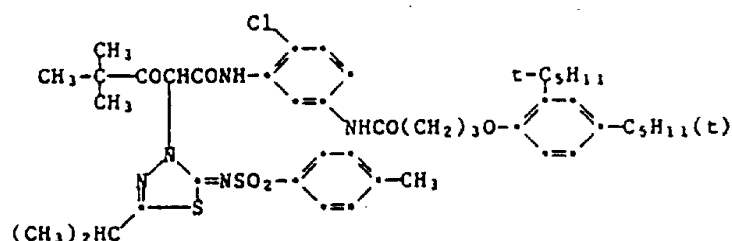
实施例 16:

在 50 ml 冰醋酸中溶解 6.6 克 7, 9—二苯基—1, 4—二氧杂—8—硫杂螺旋[4, 5]—十一烷—8—氧化物。室温下，向此溶液滴入 90 ml 30% 过氧化氢，滴加过程约十分钟，然后在 50℃ 下搅拌 2 小时。反应混合物用 100 ml 水缓慢稀释，用抽吸滤掉所形成的沉积物，用水清洗，然后干燥。由二甲苯结晶，得到 7, 9—二苯基—1, 4—二氧杂—8—硫杂—螺旋[4, 5]—十一烷—8—二氧化物，呈无色晶状体，熔点 264℃。

B) 使用实施例

实施例 I

在 2.0 ml 磷酸三甲苯酯/乙酸乙酯 (100 ml 含 1.5 克) 的混合物中溶解 0.087 克下式的黄色成色剂



和表中所示各量的抗光剂。向 1 ml 的这种溶液中加入 9 ml 2.3% 明胶溶液，该明胶溶液 pH 值 6.5，含每升 1.744 克的

NeKall Bx (二异丁基萘磺酸钠)。

然后用超声波在输出功率 1000 瓦下，该混合物乳化 3 分钟。

银含量为每升 6 克的 2 ml 溴化银乳剂和 1 ml 0.7% 氰尿酸二酰氯的水溶液作为明胶硬化剂加入到由此而得到的 5 ml 乳剂中，然后将该混合物浇注到装在玻璃板上一个 13×18 cm 有塑涂替代的白纸上。凝固后，在室温下，在循环空气的干燥箱内干燥。7 天后，切成 35×180 mm 的试样在一光栅后，曝光到 120 lux. S 然后在 Kodak Ektaprint 2[®] 工艺下显影。

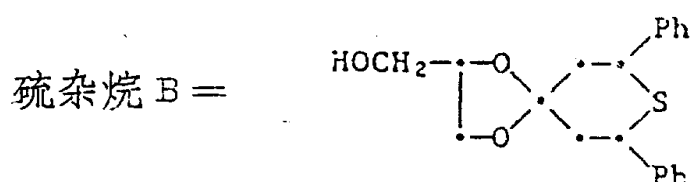
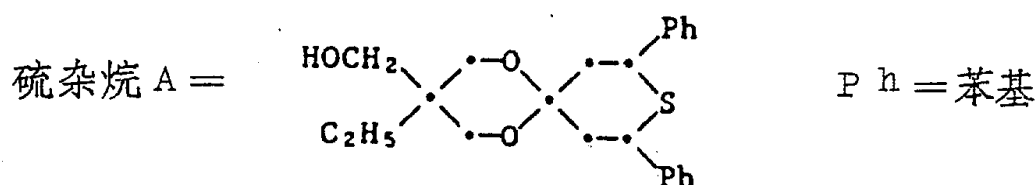
由此获得的黄色光栅是

a) 用 2500 W 氙灯 ($30 \text{ KJ} / \text{cm}^2$ 总强度) 在 Atlas Weather — Oureter 下照射，或

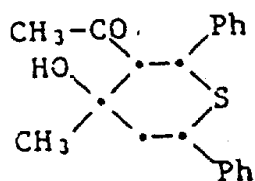
b) 用 2500 W 氙灯 ($60 \text{ KJ} / \text{cm}^2$ 总强度)，在 UV 过滤器后，Atlas Weather — Oureter 下照射。

初始密度为 1.0 的色密度损失百分率示于下表 1—4。

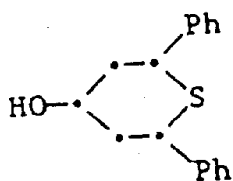
下列为这里所使用的稳定剂：



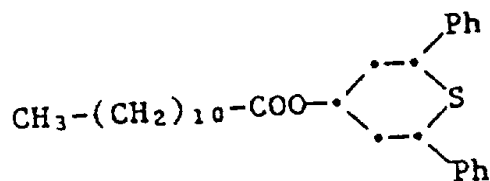
硫杂烷 C =



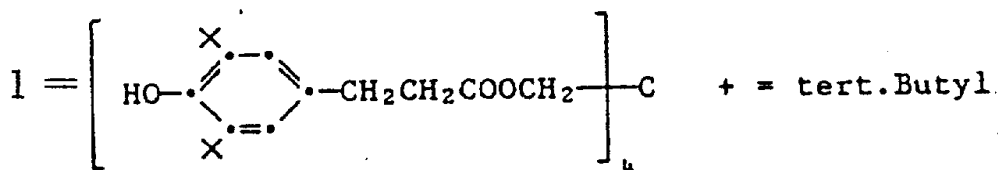
硫杂烷 D =



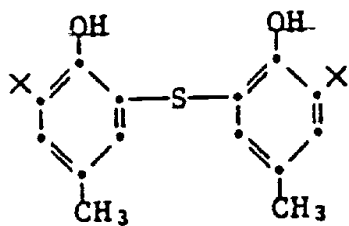
硫杂烷 E =



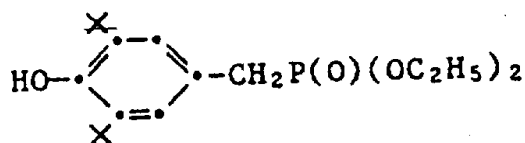
苯酚 1 =



苯酚 2 =



苯酚 3 =



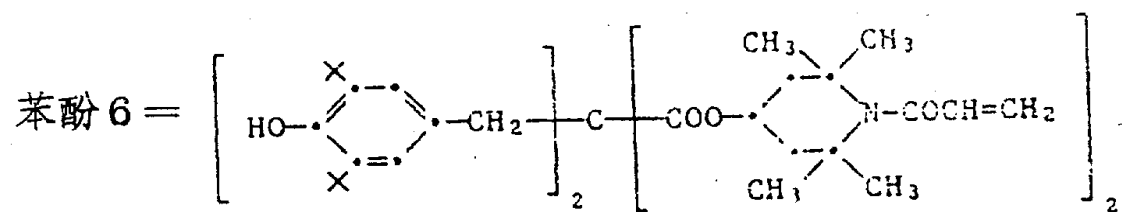
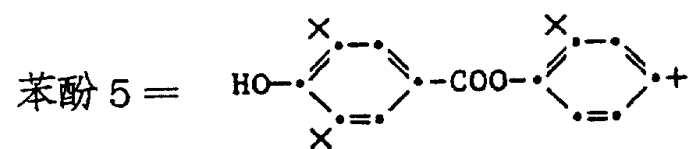
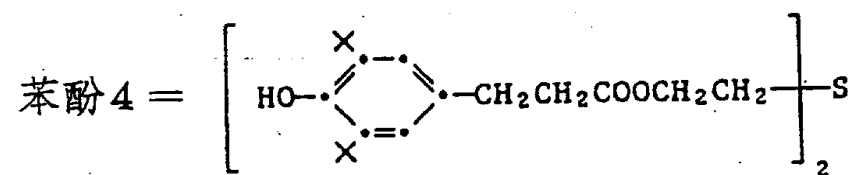


表 1

抗光剂	用量 (g)	密度损失 (%) (偏差)	
		30 KJ (cm ²)	60 KJ/cm ²
		(UV 过滤器)	
None (无)	—	6 1	2 2
硫杂烷 A	0.026		
硫杂烷 A	0.013	5 8	1 4
十苯酚 1	0.012	4 2	1 1
硫杂烷 A	0.026		
硫杂烷 A	0.013	5 8	1 4
十苯酚 2	0.013	5 0	1 4
硫杂烷 A	0.026		
硫杂烷 A	0.013	5 8	1 4
十苯酚 3	0.013	4 1	1 3
硫杂烷 A	0.026		
硫杂烷 A	0.013	5 8	1 4
十苯酚 4	0.013	3 2	1 0
硫杂烷 A	0.026		
硫杂烷 A	0.009	5 8	1 4
十苯酚 6	0.013	4 1	1 1

表 2

抗光剂	用量 (g)	密度损失 (%) (反射率) 60KJ/cm ² (UV 过滤器)
无	—	25
硫杂烷 B	0.026	19
硫杂烷 B	0.013	7
十苯酚 1	0.013	
硫杂烷 B	0.026	17
硫杂烷 B	0.013	11
十苯酚 5	0.013	
硫杂烷 A	0.026	11
硫杂烷 A	0.013	
十苯酚 5	0.013	8

表 3

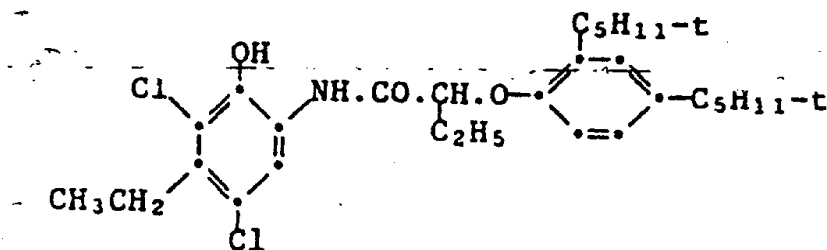
抗光剂	用量 (g)	密度损失 (%) (反射率) 60KJ/cm ² (UV 过滤器)
无	—	32
硫杂烷 C	0.026	25
硫杂烷 C	0.013	
十苯酚 1	0.013	11
硫杂烷 C	0.026	25
硫杂烷 C	0.013	
十苯酚 2	0.013	21

密度损失(%) (反射率)

抗光剂	用量 (g)	60KJ/cm ² (U V 过滤器)
无	—	2 5
硫杂烷 D	0 . 0 2 6	19
硫杂烷 D	0 . 0 1 3	
十苯酚 5	0 . 0 1 3	1 1
硫杂烷 D	0 . 0 2 6	19
硫杂烷 D	0 . 0 1 3	
十苯酚 1	0 . 0 1 3	9
硫杂烷 E	0 . 0 2 6	1 5
硫杂烷 E	0 . 0 1 3	
十苯酚 5	0 . 0 1 3	1 1
硫杂烷 E	0 . 0 2 6	15
硫杂烷 E	0 . 0 1 3	
十苯酚 1	0 . 0 1 3	9

实施例 II

0.025克下式的青色成色剂



和 0.025 克抗光剂 (示于表 5 中) 溶解于 2 ml 磷酸二丁酯/乙酸乙酯 (0.89/100 ml) 的混合物中。9 ml 2.3% 明胶水溶液 (PH 值 6.5, 含湿润剂 Nekal BX 0.872 g/l 即二异丁基萘磺酸钠) 加到 1 ml 的上述溶液中。用超声波乳化该混合物 3 分钟。

每升含银 3 克的 2 ml 溴化银乳剂和 1 ml 0.7% 氰尿酸二酰氯水溶液 (作为明胶硬化剂) 加到由此获得的 5 ml 成色剂乳剂中, 然后将该混合物浇注到有塑料涂层的 13×18 cm 的纸上。在七天硬化后, 通过银光栅试样以 125 lux. S 曝光, 然后用 Kodak EKtaprint 2 工艺处理。

由此获得彩色光栅以 75 °C、60% 相对湿度存放在一空调箱内, 放置 28 天。

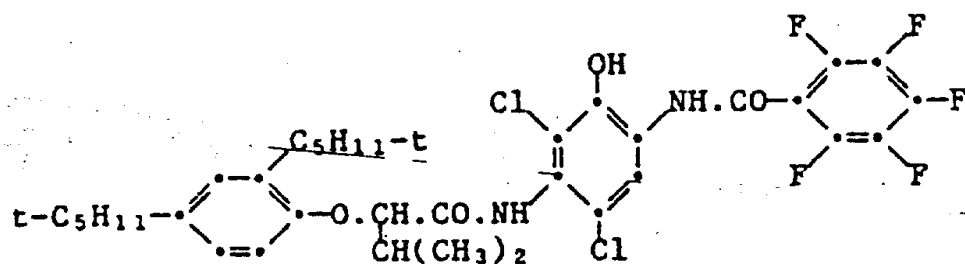
以原彩色密度为 1, 所得彩色密度降低的百分率列于下表。

表 5

稳定剂	于 75 °C、28 天后密度 损失百分率
无	12
硫杂烷 A	6
硫杂烷 B	6

实施例 III

0.025 克下式的青色成色剂



和一种用量示于表 6 和 7 中的抗光剂 (或抗光剂混合物) 溶解于 2 ml 磷酸二丁酯/乙酸乙酯 (0.8 g/100 ml 的混合物中。9 ml 2.3% 明胶水溶液 (PH 值为 6.5, 含 0.872 g/l 湿润剂 NeKal Bx) (二异丁基萘磺酸钠) 加入 1 ml 的该溶液中。用超声波乳化该混合物 3 分钟。

2 ml 含每升 3 克银的溴化银乳剂和 1 ml 0.7% 氰尿酸二酰氯水溶液 (作为明胶硬化剂) 加入到由此获得的 5 ml 成色剂乳剂中, 此混合物浇注到有塑料涂层、13×18 cm 的纸上。硬化七天后, 试样通过银光栅曝光 125 lux·s, 然后用 Kodak Ektaprint 2 工艺处理。

由此获得的彩色光栅用 2500 W 氙灯, (总强度 60 KJ/cm² 在 UV 过滤器 (Kodak 2C) 后) 在 Atlas Weather — Ometer 下曝光。

以原彩色密度为 1, 下表 6 和 7 列出彩色密度降低的百分比。

表 6

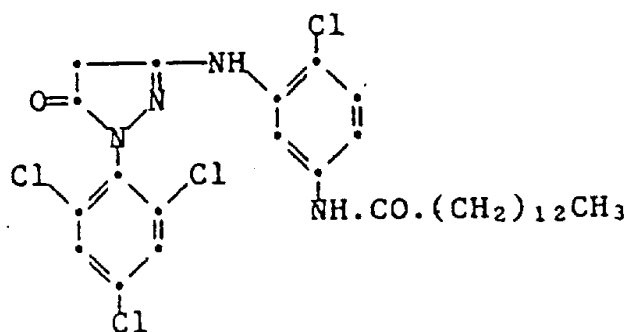
稳定剂	用量 (g)	密度损失 (%) (UV 过滤器后面) 60 KJ/cm ²
无	—	35
硫杂烷 A	0.026	24
硫杂烷 B	0.026	24

表 7

稳定剂	用量 (g)	密度损失 (%) (UV 过滤器后) 60 KJ / cm ²
无	—	3.5
硫杂烷 A	0.026	2.4
硫杂烷 B	0.013	
十苯酚 5	0.013	1.8
硫杂烷 A	0.026	2.4
硫杂烷 A	0.013	
十苯酚 6	0.013	1.2

实施例 IV

0.031 克下式的品红色成色剂



和下表 8 所示的一种稳定剂 (或稳定剂混合物) 溶解于 2 ml 磷酸三甲苯酯 / 乙酸乙酯混合物中, 9 ml 2.3% 明胶水溶液 (PH 值

6.5, 含 0.436 g/l 的湿润剂 Ne Kal Bx, 即二异丁基萘磺酸钠) 加到 1 ml 这种溶液中。用超声波乳化该混合物 3 分钟。

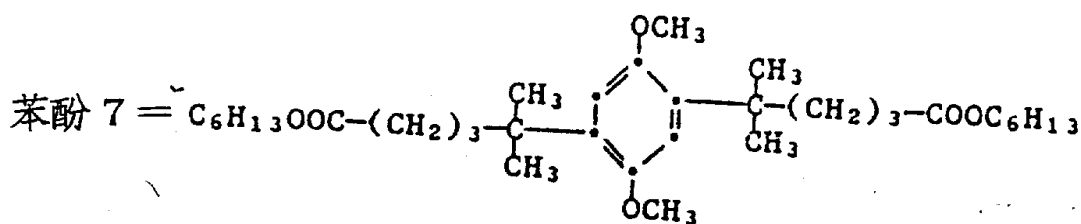
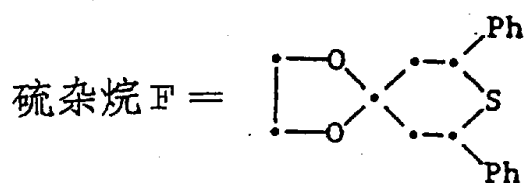
含银每升 6 克的 2 ml 溴化银乳剂和 1 ml 0.7% 氰尿酸二酰氯 (作为明胶硬化剂) 加到 5 ml 由此获得的成色剂乳剂中, 将混合物浇注到有塑料涂层的 13 × 18 cm 的纸上。硬化七天后, 试样通过银光栅曝光, 用 Kodak Ektaprint 2 工艺处理。

由此获得的彩色光栅在 UV 过滤器 (Kodak 2C) 后, 在 Atlas Weather—Ometer 下, 用 3500 W 氙灯 (总强度 30 KJ/cm²) 曝光。

下表 8 中示出了光栅 (ΔD_B) 未曝光部分黄色密度的增量。

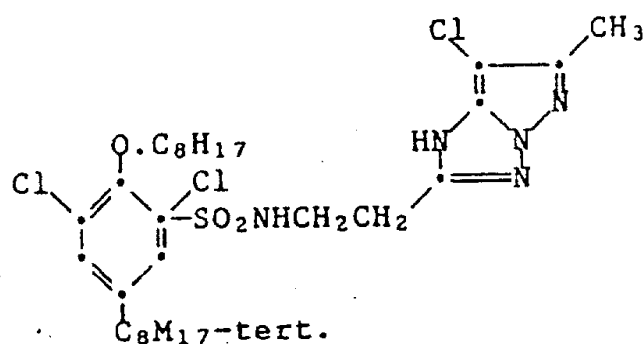
表 8

稳定剂	量 (g)	ΔD_B
无	—	16%
硫杂烷 A	0.011	6%
硫杂烷 A	0.0055	4%
十苯酚 7	0.0055	
硫杂烷 F	0.011	7%
硫杂烷 F	0.0055	5%
十苯酚 7	0.0055	



实施例 V

0.027 克下式的品红色成色剂



和表 9 列出的一种稳定剂混合物溶解于 2 ml 磷酸三甲苯/乙酸乙酯 (0.682 g / 100 ml) 的混合物中。9.0 ml 2.3% 明胶水溶液 (PH 值 6.5, 含 0.436 / l 湿润剂 NeKal Bx) (二异丁基萘磺酸钠) 加到 1.0 ml 的这一溶液中。用超声波乳化该混合物 3 分钟。

2 ml 含银每升 3 克的溴化银乳剂和 1.0 ml 0.7% 氰尿酸

二酰氰(作为明胶硬化剂)加到由此获得的5.0ml成色剂乳剂中,混合物浇到有塑料涂层的 13×18 cm纸上。硬化七天后,试样通过银光栅曝光($125 \text{ lux} \cdot \text{s}$),然后用Kodak, EKtaprint 2工艺处理。

用2500W氙灯(总强度 $30 \text{ KJ} / \text{cm}^2$)在Atlas Weather — Omet曝光所获得的彩色光栅。

下表9列出了彩色密度损失百分比。

表 9

稳定剂	量 (g)	密度损失率% (反射率)
无	—	8 7
硫杂烷 A 十苯酚 7	0, 0 0 8 0, 0 0 8	2 9
硫杂烷 A 十苯酚 8	0, 0 0 8 0, 0 0 8	1 4
硫杂烷 A 十苯酚 9	0, 0 0 8 0, 0 0 8	2 2
硫杂烷 A 十苯酚 1 0	0, 0 0 8 0, 0 0 8	1 6
硫杂烷 E 十苯酚 7	0, 0 0 8 0, 0 0 8	2 6
硫杂烷 E 十苯酚 8	0, 0 0 8 0, 0 0 8	1 4
硫杂烷 E 十苯酚 9	0, 0 0 8 0, 0 0 8	2 2
硫杂烷 E 十苯酚 1 0	0, 0 0 8 0, 0 0 8	1 6
硫杂烷 F 十苯酚 7	0, 0 0 8 0, 0 0 8	3 0
硫杂烷 F 十苯酚 8	0, 0 0 8 0, 0 0 8	1 6
硫杂烷 F 十苯酚 9	0, 0 0 8 0, 0 0 8	2 1
硫杂烷 F 十苯酚 1 0	0, 0 0 8 0, 0 0 8	1 4

