

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03C 1/035

G03C 1/34

G03C 7/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02829910.8

[43] 公开日 2005 年 11 月 9 日

[11] 公开号 CN 1695085A

[22] 申请日 2002.11.20 [21] 申请号 02829910.8

[86] 国际申请 PCT/JP2002/012111 2002.11.20

[87] 国际公布 WO2004/046814 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 2 页 说明书 52 页

[54] 发明名称 卤化银彩色照相感光材料

[57] 摘要

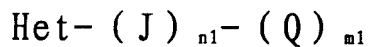
本发明提供一种高感度，且保存稳定性、潜像稳定性和处理稳定性良好的卤化银彩色照相感光材料。该卤化银彩色照相感光材料的特征在于：其在支持体上至少具有 1 层的感红层、感绿层、感蓝层和非感光性层，这些感光性层中的至少 1 层含有平均碘化银含量为 2.0~4.0mol%、平均纵横比在 8.0 以上、且具有位错线的单分散的卤化银乳剂，包含该卤化银乳剂的至少 1 层的感光性层含有 0.60mg/m² 以上的抑制剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

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层含有平均碘化银含量为2.0~4.0mol%、平均纵横比在8.0以上、且具有位错线的单分散的卤化银乳剂,包含该卤化银乳剂的至少1层的感光性层含有0.60mg/m²以上的抑制剂。

2. 权利要求1记载的卤化银彩色照相感光材料,其特征在于:前述抑制剂中的至少1种为下述通式[I]所示的化合物:

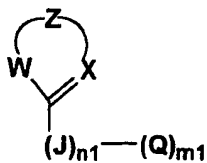
通式 [I]



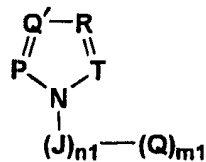
[式中, Het 为不含有作为取代基的巯基或保护的巯基的5~6元含氮杂环, J 表示(m1+1)价的连接基, Q 为水溶性基; n1 表示0~5的整数, m1 表示1以上的整数]。

3. 权利要求2记载的卤化银彩色照相感光材料,其特征在于:前述通式[I]所示的化合物为下述通式[II]或通式[III]所示的化合物:

通式 [II]



通式 [III]

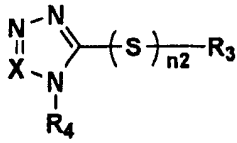


[通式[II]中, W 为氧原子、硫原子、氮原子或 C(R₄₁), X 为氮原子或 C(R₄₁); Z 为形成不含有作为取代基的巯基或保护的巯基的5~6元含氮杂环所必要的原子团; R₄₁ 为巯基或保护的巯基以外的取代基或氢原子 J、Q、n1、m1 和通式[I]的情况相同;

在通式[III]中, P、Q'、R、T 为氮原子或 C(R₄₁), R₄₁ 与通式[II]的 R₄₁ 含义相同; J、Q、n1、m1 和通式[I]的情况相同]。

4. 权利要求 1 记载的卤化银银彩色照相感光材料, 其特征在于: 前述抑制剂的至少 1 种为下述通式 (1) 所示的化合物。

通式 (1)



[式中, X 为 N 或 CR', R' 为氢原子、取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基; R₃ 和 R₄ 分别为氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂环基; n₂ 为 0 或 1; R₃ 和 R₄ 为直接或间接具有至少 1 个选自 -SO₃H、-COOH 和 -OH 及其盐的基团]。

5. 权利要求 1~4 中任一项记载的卤化银银彩色照相感光材料, 其特征在于: 以每 1 摩尔银计的前述卤化银乳剂被 1.7×10^{-4} 摩尔以上的增感色素进行光谱增感。

6. 权利要求 1~5 中任一项记载的卤化银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

本发明涉及卤化银彩色照相感光材料,详细地说是涉及高感度的、且保存稳定性、潜像稳定性以及处理稳定性良好的卤化银彩色照相感光材料。

背景技术

卤化银彩色照相感光材料一方面可以说是技术高度成熟的产品,但是另一方面,人们所期望的性能涉及高感度、高画质、随保存条件变化而引起的性能变化小等多个方面,进而在今后还必须追加缩短显影处理时间的迅速处理适应性,这些要求的水平近年来正不断地提高。

特别是在高感度这方面,随着最近数码相机的技术进步,为了保持卤化银彩色照相感光材料的优越性,必须把灰雾抑制在较低水平,同时还要兼顾保存性,并进一步高感度化。

卤化银乳剂的高感度化技术、即增感技术涉及到:卤化银乳剂的制造方法、卤化银乳剂的化学增感、卤化银乳剂的光谱增感、卤化银彩色照相感光材料的设计方法、卤化银彩色照相感光材料的显影过程等等各种已知的方法,其中最优选且根本的方法是减少在卤化银结晶的感光过程中的无效率部分,提高量子效率。

作为实现高感度化、高画质化的方法之一,研发出了一种提高卤化银乳剂(以下有时简称为乳剂)中的每1个卤化银颗粒的感度/颗粒尺寸之比的技术。

已知一般在卤化银乳剂中所含的卤化银颗粒具有各种形状。例如立方体、八面体、十四面体状的正常晶体卤化银颗粒、或具有1个双晶面或多个平行的双晶面的平板状卤化银颗粒、具有非平行的双晶面的四脚体状或棒状的卤化银颗粒等。其中平板状卤化银颗粒(以下有

时简称为平板颗粒)具有下述的各种优点:作为其照相特性,相对于固有感度,其增色感感度相对较高,可以通过颗粒形态实现卤化银照相感光材料的鲜明性(sharpness)的提升,由颗粒引起的光散射较少,可以得到分辨率高的图像。

作为涉及平板颗粒的现有技术,例如在美国专利第 4434226 号、4439520 号、4414310 号、4433048 号、4414306 号、4459353 号、特公平 4-36374 号、5-16015 号、6-44132 号、特开平 6-43605 号、6-43606 号、6-214331 号、6-222488 号、6-230493 号、6-258745 号等中公开了其的制造方法和使用技术。

为了更有效地引发平板颗粒的上述优点,采用高纵横比的平板颗粒是有效的方法。正如本领域中所公知的那样,由于碘化银的含量越高,高纵横比的平板颗粒的配制越困难,因此上述的现有技术中的平板颗粒大多是溴化银或碘化银含量低的碘溴化银。然而,碘化银含量低的卤化银颗粒具有显影活性,而且高纵横比的平板颗粒由于其形状的因素会进一步促进显影,因此在同样的银涂数量的情况下,容易引起粒状劣化或受到自然放射线的影响,对于纵横比越高的平板颗粒,引发前述平板颗粒的优点也越为困难。此外,纵横比越高的平板颗粒还存在着下述的问题,即由于粒径的偏差具有增大的倾向,化学增感或光谱增感难以充分进行,结果引起层次的弱化或发色浓度的降低。

在特开平 6-230491 号中,公开了一种相对于中心区域的碘化银含量,边缘区域的碘化银含量为其 1.5~50 倍的、纵横比 8~100 的平板颗粒。但是这种技术通过将碘化银含量高的相配置在边缘区域,化学增感适应性受到损失,导致感度降低和层次弱化的结果。另一方面,在特开平 6-235988 号中,公开了如下的一种平板颗粒,即一种至少由内部层、中间层和最外层形成的多层结构颗粒,该中间层上具有碘化银含量较高的区域,纵横比为 3~100。但是,这种技术由于配置在碘化银含量较高的区域外侧的碘化银含量较低的最外层的颗粒部分较多,因此由高纵横比平板颗粒的显影促进性引起的粒状性能劣化等问题没有得到解决。

另一方面，作为改善卤化银彩色照相感光材料的灰雾、保存性等的方法，已知的是采用抑制剂的方法。例如在特开平 5-53234 号、5-27360 号、5-19395 号、5-17540 号等中公开了各种抑制剂的组合，但是在改善灰雾和保存性的同时，降低了感度，因此不能解决全部的问题。作为具有巯基和水溶性基的抑制剂，在特开平 2-837 号中公开了平板颗粒的灰雾防止剂和低照度失效改善剂，在特开平 4-16838 号公开了一种对于硒增感的灰雾防止剂。此外，在特开平 6-19024 号、6-19026 号、6-19037 号中公开了反应惰性硫属化合物在灰雾防止方面有效的内容。

作为灰雾的问题，在于下述的两方面，即被引入至卤化银彩色照相感光材料中最终成为卤化银乳剂自身的灰雾（灰雾绝对值）和在化学熟化至最适当程度的过程中的灰雾发展。从制造稳定性方面出发，优选灰雾发展缓慢，且从照相性能的角度出发，认为灰雾绝对值较低的卤化银乳剂是理想的，但是达不到同时满足这两者的程度。

另一方面，在进行大规模显影的处理厂中所用的自动显影机和在店铺等中使用的小型显影机、即在所谓的 mini-lab 等中连续进行显影处理时，通常是对应于处理的胶卷面积，补充一定量的各显影补充液，以控制处理液总是处在一定的处理特性或组成的状态下。此外，也一直对处理液的显影活性进行监测，根据需要进行补正的方法。如果能像这样严密地进行显影处理液的品质管理的话，则不会有问题，但是例如当单位时间的胶卷处理量较少时，进行非恒定的显影处理时，在干燥地区等水分蒸发量特别多时，或者间隔节假日使显影时间长时间停止后，再次开始显影处理时等情况下，显影处理液的活性处于容易变化的状况。

在这种显影处理环境下，进行了使卤化银彩色照相感光材料赋予处理稳定性等各种的尝试，已知的有例如：对感光性卤化银颗粒的组成和结构进行改善的方法，通过卤化银彩色照相感光材料的构成，例如对层构成、膜厚、膜硬度等进行改善的方法，通过油溶性添加剂，例如通过偶合剂、DIR 偶合剂等进行改善的方法，或者采用显影稳定

剂、显影抑制剂的方法等。然而，在这些提高对显影处理的稳定性的方法中，多数的状况是伴随着其它照相特性的降低，难以对处理稳定性和照相特性两方面都有利。

鉴于上述的问题，提出了一种采用具有特定结构的抑制剂进行化学增感的、高感度且灰雾稳定性优良的卤化银感光材料（例如可以参照专利文献 1）。此外，还提出了一种采用颗粒间距离控制法，包含使颗粒在相对于基底乳剂颗粒的颗粒主平面垂直的方向上成长、具有特定的卤素组成分布的平板状卤化银颗粒的卤化银乳剂（例如专利文献 2）。

然而，上述任一种方法虽然能够实现某种程度的高感度化，但是在保存稳定性、潜像稳定性，特别是处理稳定性方面，在要求高品质化的现状下，是绝对不够充分的，需要进一步改善品质。

（专利文献 1）

特开 2000-235240 号公报（权利要求的范围）

（专利文献 2）

特开 2001-142169 号公报（权利要求的范围）

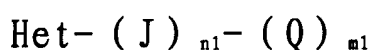
发明内容

本发明的上述目的通过以下各个构成实现。

（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 层含有平均碘化银含量为 2.0~4.0mol%、平均纵横比在 8.0 以上、且具有位错线的单分散的卤化银乳剂，包含该卤化银乳剂的至少 1 层的感光性层含有 0.60mg/m²以上的抑制剂。

（2）（1）中记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：前述抑制剂中的至少 1 种为下述通式 [I] 所示的化合物。

通式 [I]

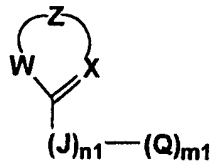


【式中，Het 为不含有作为取代基的巯基或保护的巯基的 5~6 元

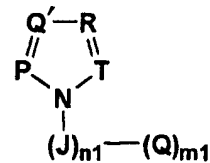
含氮杂环，J表示 (m_1+1) 价的连接基，Q为水溶性基。n₁表示0~5的整数，m₁表示1以上的整数]。

(3) (2) 中记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：前述通式[I]所示的化合物为下述通式[II]或通式[III]所示的化合物。

通式[II]



通式[III]

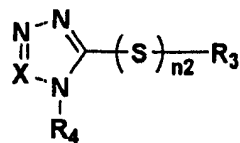


[通式[II]中，W为氧原子、硫原子、氮原子或 $C(R_{41})$ ，X为氮原子或 $C(R_{41})$ 。Z为形成不含有作为取代基的巯基或保护的巯基的5~6元含氮杂环所必要的原子团。 R_{41} 为巯基或保护的巯基以外的取代基或氢原子。J、Q、n₁、m₁和通式[I]的情况相同。

在通式[III]中，P、Q'、R、T为氮原子或 $C(R_{41})$ ， R_{41} 与通式[II]的 R_{41} 含义相同。J、Q、n₁、m₁和通式[I]的情况相同]。

(4) (1) 中记载的卤化银彩色照相感光材料，其特征在于：前述抑制剂的至少1种为下述通式(1)所示的化合物。

通式(1)



[式中，X为N或 CR' ， R' 为氢原子、取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基。 R_3 和 R_4 分别为氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂环基。n₂为0或1。 R_3 和 R_4 为直接或间接具有至少1个选自 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 和 $-OH$ 及其盐的基团]。

(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：以每1摩尔银计的前述卤化银乳剂被 1.7×10^{-4} 摩尔以上的增感色素进行光谱增感。

(6) (1) ~ (5) 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 层含有平均碘化银含量为 2.0~4.0mol%、平均纵横比在 8.0 以上、且具有位错线的单分散的卤化银乳剂, 包含该卤化银乳剂的至少 1 层的感光性层含有 0.60mg/m² 以上的抑制剂。

首先对本发明中的平均碘化银含量为 2.0~4.0mol%、平均纵横比在 8.0 以上、且具有位错线的单分散的卤化银乳剂进行说明。

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。在本发明中, 具有平行于主平面的 2 个双晶面的卤化银颗粒个数优选在 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 $1 \sim 7$ 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。拍摄该样本的电子显微镜照片，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。

本发明的平板状卤化银颗粒的特征在于单分散性，通过下式定义粒径分布（粒径的变动系数）时，粒径分布优选不足 30%，更优选不足 15%。

$$\text{粒径分布 (\%)} = (\text{粒径的标准偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

平均粒径和标准偏差由上述定义的粒径 r_i 求出。

在本发明的卤化银乳剂中，其特征之一为，卤化银颗粒的平均碘化银含量为 $2.0 \sim 4.0$ 摩尔%。

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°C 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个数比例优选为 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)

R-I

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 80~30℃,更优选 70~40℃。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 1~5mol%。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 80~30℃,更优选 70~40℃。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 1~5mol%。

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， $InCl_3$ 、 $K_4Fe(CN)_6$ 、 $K_3Fe(CN)_6$ 、 $K_4Ru(CN)_6$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 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 $pAg 7.0$ 以下的低 pAg 条件下，或者在 $pH 7.0$ 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，也可以组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。

本发明的由上述特定要素构成的卤化银乳剂可以通过公知的方法进行化学增感。

作为可以用于本发明中的化学增感剂，没有特别的限制，可以使用公知的硫属增感剂、金增感剂。

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）、硒羧酸类和硒酯类（例如 2-硒丙酸、3-硒丁酸甲酯等）、硒磷酸酯类（例如硒代磷酸三对甲苯酯等）、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。

在本发明中优选使用硫增感剂。优选的具体示例有，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、钯、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。

本发明的由上述特定构成的卤化银乳剂可以通过公知的方法进行光谱增感。

作为可以用于本发明中的光谱增感色素，可以使用公知的化合物，包括花青色素、份菁色素、复合花青色素、复合份菁色素、ホロボラ-花青色素、半菁色素、苯乙烯色素和半氧杂菁 (hemi oxonol) 色素。特别有用的色素是属于花青色素、份菁色素和复合份菁色素的色素。这些色素类可以适用于通常使用的任何一种核。即可以用吡咯啉核、噁唑啉核、噻唑啉核、吡咯核、噁唑核、噻唑核、硒唑核、咪唑核、四唑核、吡啶核，这些核与脂肪烃环融合的核，即假吲哚核、苯并假吲哚核、吲哚核、苯并噁唑核、萘并噁唑核、苯并噻唑核、萘并噻唑核、苯并硒唑核、苯并咪唑核、喹啉核等。这些核的碳原子可以被取代。

作为份菁色素和复合份菁色素中具有酮次甲基结构的核，可以用吡唑啉-5-酮核、硫代乙内酰脲核、2-硫代噁唑烷-2, 4-二酮核、噻唑啉-2, 4-二酮核、绕丹宁核、硫代巴比土酸等 5~6 元杂环核。

记载这些内容的专利有，例如德国专利第 929080 号、美国专利第 2231658 号、第 2493748 号、第 2503776 号、第 2519001 号、第 2912329 号、第 3655394 号、第 3656959 号、第 3672897 号、第 3649217 号、英国专利第 1242558 号、特公昭 44-14030 号。

在本发明中，以每 1 摩尔银计算的由本发明的特定构成的卤化银乳剂被 1.7×10^{-4} 摩尔以上的增感色素进行光谱增感，更优选 $1.7 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 摩尔，进一步优选 $1.7 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ 摩尔。

下面对本发明的抑制剂进行说明。

本发明的卤化银彩色照相感光材料的特征之一在于，含有由上述

说明的特定构成的本发明的平板状卤化银乳剂的至少 1 层的感光性层含有 $0.60\text{mg}/\text{m}^2$ 以上的抑制剂, 优选 $0.60 \sim 3.00\text{mg}/\text{m}^2$, 更优选 $0.60 \sim 2.00 \text{mg}/\text{m}^2$ 。

本发明中所谓的抑制剂是指灰雾抑制剂、灰雾防止剂或稳定剂等, 作为可以使用的抑制剂, 没有特别的限制, 可以列举例如四氮杂茛类、唑类、例如苯并噻唑鎓盐、硝基吡唑类、硝基苯并咪唑类、氯代苯并咪唑类、溴代苯并咪唑类、巯基噻唑类、巯基苯并咪唑类、氨基三唑类、苯并三唑类、硝基苯并三唑类、巯基四唑类(特别是 1-苯基-5-巯基四唑)等, 还有巯基嘧啶类、巯基三嗪类、例如噁唑烷酮之类的硫酮化合物, 还有苯硫代亚磺酸、苯硫代磺酰胺、氢醌衍生物、氨基酚衍生物、没食子酸衍生物、抗坏血酸衍生物。

本发明的卤化银彩色照相感光材料在上述抑制剂中, 优选至少 1 种抑制剂为前述通式 [I] 所示的化合物, 更优选为前述通式 [I] 或通式 [III] 所示的化合物。

前述通式 [I]、[II] 或 [III] 中所示的化合物中, 所述保护的巯基是指, 能够在显影处理时保护基裂解而成为巯基的基, 作为该保护基的具体示例, 可以列举酰基、磺酰基、氰乙基等。作为通式 [I] 中 Het 表示的含氮杂环的具体示例, 可以列举吡咯烷、哌啶、吗啉、硫代吗啉、吡咯、吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、咪唑、吡唑、噁唑、噻唑、异噁唑、异噻唑、三唑、四唑、噻二唑、噁二唑等杂环及其与苯环的缩合环类。

通式 [I]、[II] 或 [III] 中的 J 表示的连接基具体可以列举的有, 由亚烷基、亚芳基、杂亚芳基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{23})-$ 单独或组合构成的 1 价的基。其中 R_{23} 表示烷基、芳基、氢原子。J 优选为亚芳基, 最优选亚苯基。 n_1 优选为 0 或 1。

通式 [I]、[II] 或 [III] 中的 Q 表示的水溶性基是指, 可以在显影液中阴离子化的基, 具体可以列举磺酰胺基、氨磺酰基、酚性羟基、羧基、磺基及其盐。优选羧基、磺基。 m_1 优选为 1 或 2。

在通式 [III] 中, 作为由 Z 构成的 5~6 元含氮芳香族杂环, 可以列

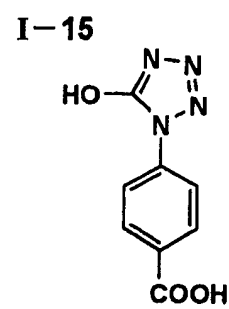
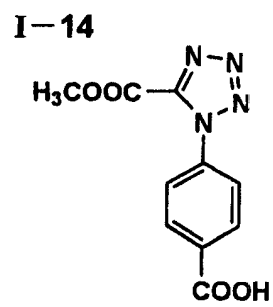
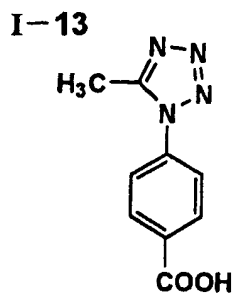
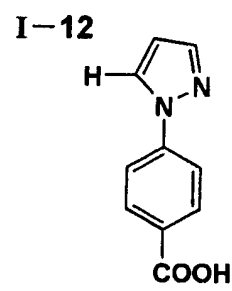
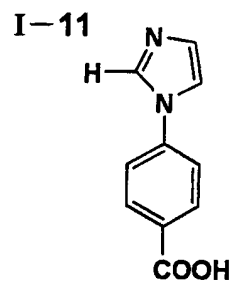
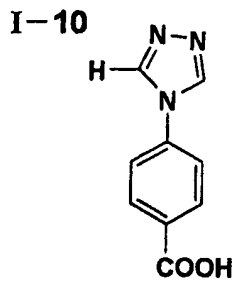
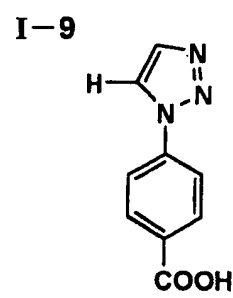
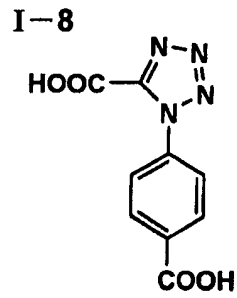
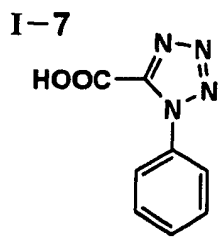
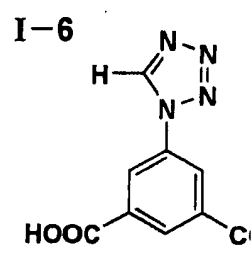
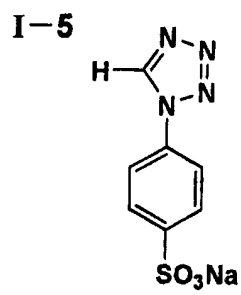
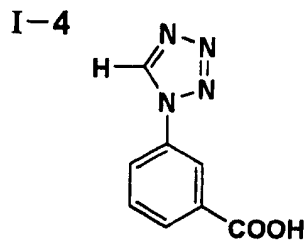
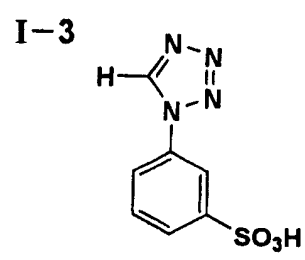
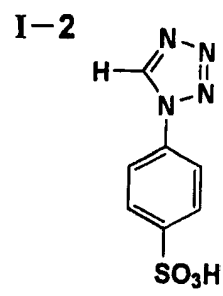
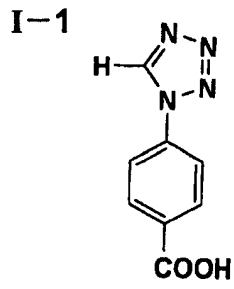
举吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、咪唑、吡唑、噁唑、噻唑、异噁唑、异噻唑、三唑、四唑、噻二唑、噁二唑的各环及其与苯环的缩合环类。优选三唑、四唑。

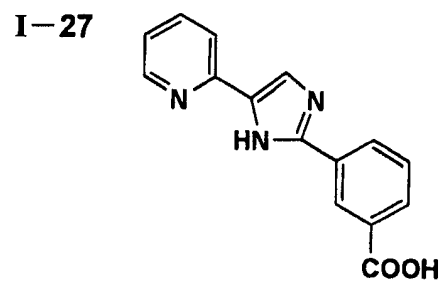
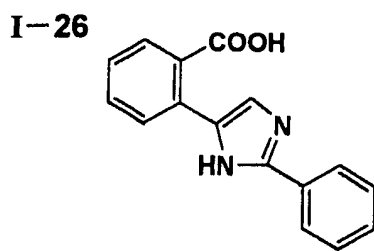
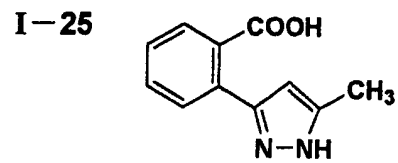
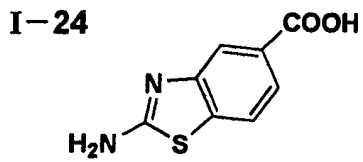
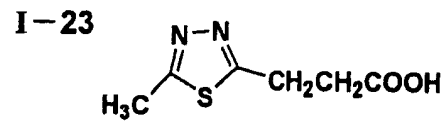
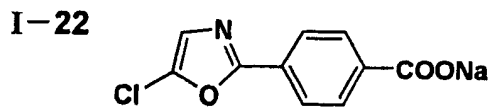
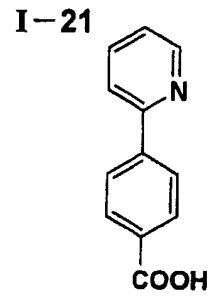
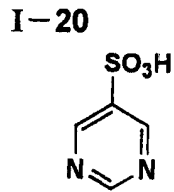
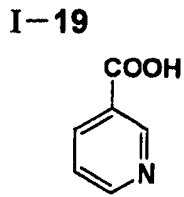
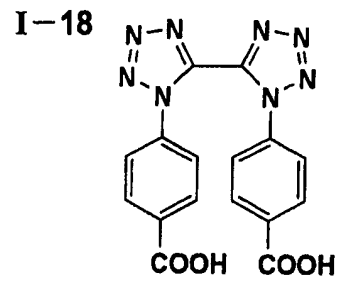
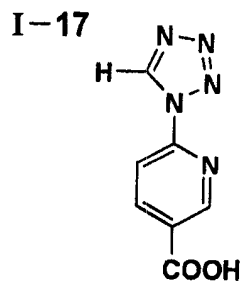
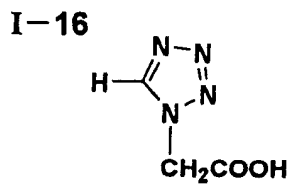
作为通式[II]中的 R_{41} 表示的取代基，具体可以列举卤原子（例如氯原子、溴原子等）、烷基（例如甲基、乙基、异丙基、羟乙基、甲氧基甲基、三氟甲基、叔丁基等）、环烷基（例如环戊基、环己基等）、芳烷基（例如苄基、2-苄乙基等）、芳基（例如苯基、萘基、对甲苯基、对氯苯基等）、芳氧基（例如苯氧基、萘氧基等）、烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基等）、芳氧基（例如苯氧基等）、氰基、酰基氨基（例如乙酰基氨基、丙酰基氨基等）、烷硫基（例如甲硫基、乙硫基、正丁硫基等）、芳硫基（例如苯硫基等）、磺酰基氨基（例如甲磺酰基氨基、苯磺酰基氨基等）、酰脲基（例如3-甲基酰脲、3,3-二甲基酰脲、1,3-二甲基酰脲等）、氮磺酰胺基（例如二甲基氮磺酰胺基等）、氨基甲酰基（例如甲基氮磺酰、乙基氮磺酰、二甲基氮磺酰等）、氮磺酰基（例如乙基氮磺酰基、二甲基氮磺酰基等）、烷氧基羰基（例如甲氧基羰基、乙氧基羰基等）、芳氧基羰基（例如苯氧基羰基等）、磺酰基（例如甲磺酰基、丁磺酰基、苯磺酰基等）、酰基（例如乙酰基、丙酰基、丁酰基等）、羟基、硝基、亚硝基、氧化胺基（例如氧吡啶基）、亚氨基（例如邻苯二甲酰亚胺基等）、二硫基（例如二硫化苯基、二硫化-2-苯并噻唑基等）、羧基、磺基、杂环基（例如吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基等）。

在通式[III]中优选 P、Q'、R、T 中的 3 个为氮原子，特别优选 P、Q'、R 为氮原子的情况。

在通式[I]、[II]或[III]中所示的化合物的 $-(J)_{n1}-(Q)_{m1}$ 以外的杂环的取代位置上也可以具有取代基，作为其具体的示例，可以列举上述的取代基。

以下列举本发明中通式[I]、[II]或[III]所示的化合物的具体例子，但其不是对本发明的限制。





本发明的通式[I]、[II]或[III]中所示的化合物可以通过例如，在ジヤナル・ファ・プラステイッシェ・ケミ[2]，124，286等公知的文献中记载的方法容易地合成。

以下是示例化合物 I-1 的合成。

<合成例>

示例化合物 I-1 的合成法

在 20ml 甲醇中加入 4.5g 的 1-(4-羧基苯基)-四唑，加入 5ml 浓氨水使其完全溶解。然后加入 2ml 35%过氧化氢，在室温下搅拌 12 小时。加入 1 摩尔/L 的盐酸，成为酸性后过滤析出的结晶，通过甲醇重结晶，得到 3.7g 示例化合物 I-1 (收率 96%)。

此外，在本发明的卤化银彩色照相感光材料中，优选上述抑制剂中至少 1 种的抑制剂为前述通式 (1) 所示的化合物。

在前述通式 (1) 中，X 为 N 或 CR'，R' 为氢原子、取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基。R₃ 和 R₄ 分别为氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂环基。n₂ 为 0 或 1。R₃ 和 R₄ 为直接或间接具有至少 1 个选自-SO₃H、-COOH 和-OH 及其盐的基团。

在通式 (1) 中，作为 R₃ 和 R₄ 表示的烷基，可以列举例如，甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、环戊基、己基、环己基、辛基、十二烷基各基。这些烷基可以进一步被卤原子 (例如氟、溴、碘等)、烷氧基 (例如甲氧基、乙氧基、1,1-二甲基乙氧基、己氧基、环己基氧基、辛氧基、十二烷氧基等各基)、芳氧基 (例如苯氧基、萘氧基等各基)、烷氧基羰基 (例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丁氧基羰基、2-乙基己基羰基等各基)、芳氧基羰基 (例如苯氧基羰基、萘氧基羰基等各基)、烯基 (例如乙烯基、烯丙基等各基)、杂环基 (例如 2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、吗啉基、哌啶基、哌嗪基、哌唑基、环丁砜基、ピペリジニル、四唑基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、噻吩基、吡咯基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、嘍啶基、吡唑基、咪唑基、呋喃基等)、炔基 (例如丙炔基等)、氨基 (例如氨基、N,N-二甲基氨基、苯胺基等)、羟基、氰基、磺基、羧基、磺酰胺基 (例如甲基

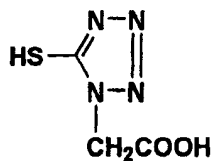
磺酰氨基、乙基磺酰氨基、丁基磺酰氨基、辛基磺酰氨基、苯基磺酰氨基等)等取代。

作为 R_3 和 R_4 表示的表示的烯基,可以列举例如乙烯基、烯丙基等,作为炔基,可以列举例如丙炔基,此外,作为芳基,可以列举例如苯基、萘基等,进而作为杂环基,可以列举例如吡啶基(例如 2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基等各基)、噻唑基、噁唑基、咪唑基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、硒唑基、环丁砜基、哌啶基、吡唑基、四唑基等。

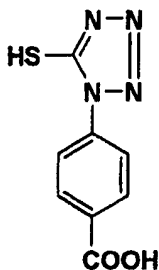
上述烯基、炔基、芳基和杂环基的任何一个都可以被与 R_3 和 R_4 所示的烷基以及作为烷基的取代基所示的基相同的基团所取代。

以下示出了通式(1)所示化合物的具体实例,但是本发明不限于这些实例。

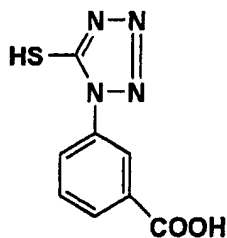
1-1



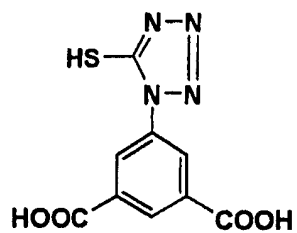
1-2



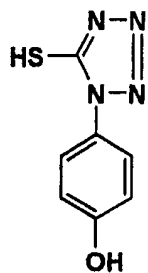
1-3



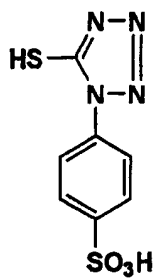
1-4



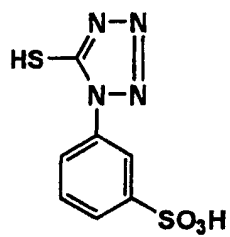
1-5



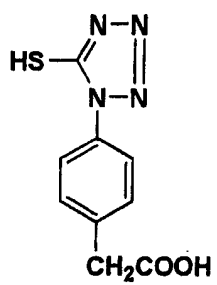
1-6



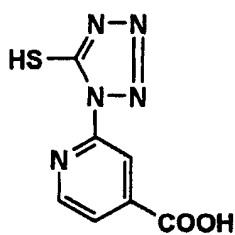
1-7



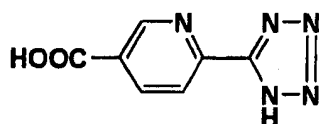
1-8



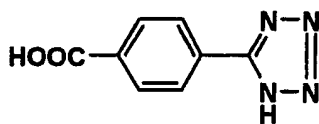
1-9



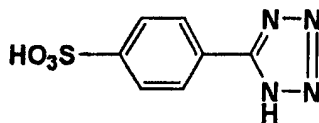
1-10



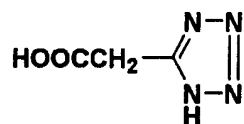
1-11



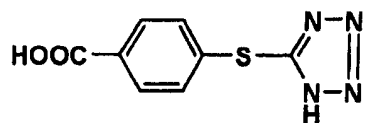
1-12



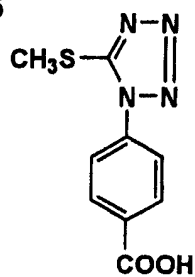
1-13



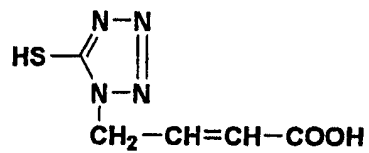
1-14



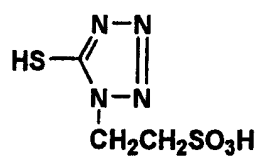
1-15



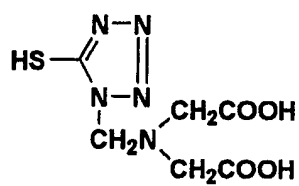
1-16



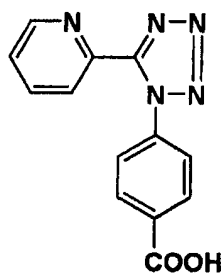
1-17



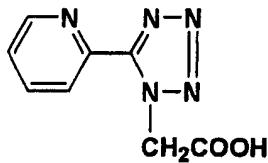
1-18



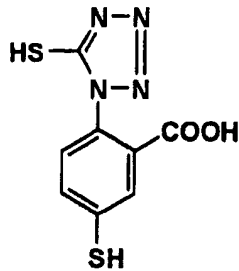
1-19



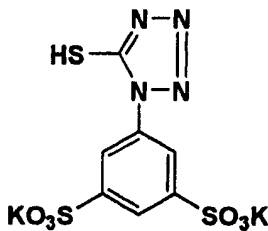
1-20



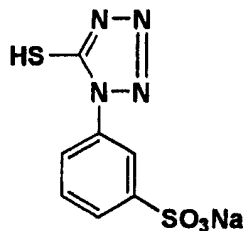
1-21



1-22



1-23



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 200~3200,进一步优选为 200~1600,特别优选为 200~800。

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分光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。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 ± 5 °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 记载的イ-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 为被测定部分的透过光束。浓度测定的几何条件是，照明光束为法线方向的平行光束，使用作为透过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 Status M 浓度，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、HO、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，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。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 H、I、J 项	23-24	648-649
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	
偶合剂		
碱可溶偶合剂	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. ジエムズ著的 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]

(平板状种乳剂 1 的配制)

通过以下的步骤,配制平板状的种乳剂 1。

[核生成工序]

在反应容器中,28.3L 含有 162.8g 低分子量明胶(平均分子量 1.5 万)和 23.6g 溴化钾的水溶液保持在 15℃,一边采用特开昭 62-160128 号公报中记载的混合搅拌装置高速搅拌,一边用 0.5 摩尔/L 的硫酸,调整 pH 至 1.90。然后,用双喷口法以一定的流量在 1 分钟内添加下述 S-01 液和下述 X-01 液,进行核形成之时,加入下述 G-01 液。

S-01 液: 205.7ml 的 1.25 摩尔/L 的硝酸银水溶液

X-01 液: 205.7ml 的 1.25 摩尔/L 的溴化钾水溶液

G-01 液: 2921ml 含有 120.5g 碱处理惰性明胶(平均分子量 10 万)和 8.8ml 下述表面活性剂 A 的 10 质量%的甲醇溶液的水溶液

表面活性剂 A: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{20}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($m+n=10$)

[熟化工序]

在核生成工序结束后,用 45 分钟升温到 60℃,调整 pAg 至 9.2。接着加入含有 0.136 摩尔的氨的水溶液和氢氧化钾水溶液,调整 pH 至 9.3,保持 6 分钟以后,用 1 摩尔/L 的硝酸调整 pH 至 6.1。

[成长工序]

熟化工序结束后,pAg 保持在 9.2,用双喷口法,在一边加速流量

的同时（开始时和结束时的添加流量比为约 5 倍），一边在 20 分钟内添加下述 S-02 液和下述 X-02 液。

S-02 液：2620ml 的 1.25 摩尔/L 的硝酸银水溶液

X-02 液：2620ml 的 1.25 摩尔/L 的溴化钾水溶液

添加完上述各溶液后，根据通常方法进行脱盐、水洗处理，加入追加的明胶充分分散。如上得到的乳剂为立方体换算平均粒径 0.27 μ m、平均纵横比 12.0、粒径的变动系数 14.2% 的平板状乳剂。将其作为平板状种乳剂 1。

（Em-1 的配制）

通过以下的步骤进行平板状种乳剂 1 的后续成长，配制出作为平板状卤化银乳剂的 Em-1。

[A 相的形成]

15L 含有相当于 0.21 摩尔的平板状种乳剂 1 和 1.0ml 前述表面活性剂 A 的 10 质量%甲醇溶液的 1%明胶水溶液保持温度在 60 $^{\circ}$ C，pAg 为 8.9，用双喷口法，在一边加速流量的同时（开始时和结束时的添加流量比为约 10 倍），一边添加下述 S-11 液和下述 X-11 液形成 A 相。A 相形成后的平均纵横比为 18.4。

S-11 液：2059ml 的 3.5 摩尔/L 的硝酸银水溶液

X-11 液：2059ml 的含有 3.45 摩尔/L 的溴化钾和 0.05 摩尔/L 的碘化钾的水溶液

[B 相的形成]

A 相形成后，添加下述 I-11 液和下述 Z-11 液，用氢氧化钾水溶液调整 pH 至 9.7 并保持 6 分钟后，用乙酸水溶液调整 pH 至 5.0，用溴化钾水溶液调整 pAg 至 9.8。接着，在一边加速添加流量的同时（开始时和结束时的添加流量比为约 2.2 倍），一边添加下述 S-12 液和下述 X-12 液形成 B 相。

I-11 液：含有 57.7g 对碘化乙酰胺苯磺酸钠的水溶液

Z-11 液：含有 20.0g 亚硫酸钠的水溶液

S-12 液：726ml 的 3.5 摩尔/L 的硝酸银水溶液

X-12液: 726ml 的含有 3.36 摩尔/L 的溴化钾和 0.14 摩尔/L 的碘化钾的水溶液

[最外相的形成]

B相形成后, 在一边加速流量的同时(开始时和结束时的添加流量比为约 1.4 倍), 一边添加下述 S-13 液和下述 X-13 液形成最外相。

S-13 液: 509ml 的 1.25 摩尔/L 的硝酸银水溶液

X-13 液: 509ml 的 1.25 摩尔/L 的溴化钾水溶液

最外相形成结束后, 根据通特开平 5-72658 号中记载的方法, 进行脱盐和水洗处理, 加入明胶充分分散。在 40℃调整 pH 至 5.8, 调整 pAg 至 8.1, 得到平板状卤化银乳剂 Em-1。

对作为平板状卤化银乳剂的 Em-1 进行分析, 结果显示其为: 立方体换算的平均粒径 1.0 μm、平均纵横比为 13.3、粒径的变动系数 14%、颗粒的平均碘化银含量为 3.4 摩尔%的平板状颗粒。此外, 在作为平板状卤化银乳剂的 Em-1 中, 确认在各边上分别存在 5 条以上错位线的平板状颗粒存在于整个投影面积的 82%中。

[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, 除了用下述 X-12' 液代替在 B 相形成中使用的 X-12 液以外, 其余按照同样的方法配制平板状卤化银乳剂 Em-2。

X-12' 液: 726ml 的含有 3.25 摩尔/L 的溴化钾和 0.25 摩尔/L 的碘化钾的水溶液

对作为平板状卤化银乳剂的 Em-2 进行分析, 结果显示其为: 立方体换算的平均粒径 1.0 μm、平均纵横比为 12.9、粒径的变动系数 15%、颗粒的平均碘化银含量为 4.2 摩尔%的平板状颗粒。此外, 在作为平板状卤化银乳剂的 Em-2 中, 确认在各边上分别存在 5 条以上错位线的平板状颗粒存在于整个投影面积的 77%中。

[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, 除去用于 B 相形成的 I-11 液和 Z-11 液, 其余按照同样的方法配制平板状卤化银乳剂 Em-3。

对作为平板状卤化银乳剂的 Em-3 进行分析, 结果显示其为: 立方体换算的平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 、平均纵横比为 12.3、粒径的变动系数 15%、颗粒的平均碘化银含量为 3.4 摩尔%的平板状颗粒。此外, 在作为平板状卤化银乳剂的 Em-3 中, 不存在具有错位线的平板状颗粒。

[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, 除了适当地调整在 A 相、B 相和最表层形成时的 $p\text{Ag}$, 以使平均纵横比达到 6.8 以外, 其余按照同样的方法配制平板状卤化银乳剂 Em-4。

对作为平板状卤化银乳剂的 Em-4 进行分析, 结果显示其为: 立方体换算的平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 、平均纵横比为 6.8、粒径的变动系数 18%、颗粒的平均碘化银含量为 3.4 摩尔%的平板状颗粒。此外, 在作为平板状卤化银乳剂的 Em-4 中, 确认在各边上分别存在 5 条以上错位线的平板状颗粒存在于整个投影面积的 76% 中。

<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 的配制)

将一部分的平板状卤化银乳剂加热至 55°C 加热溶解, 每 1 摩尔卤化银添加 1.0×10^{-4} 摩尔增感色素 SD-4、 4.6×10^{-5} 摩尔 SD-5、 7.8×10^{-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, 按照后述表中记载的添加量添加抑制剂, 降温, 使其冷却固化得到感绿乳剂 G-1。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。

(感绿乳剂 G-2 ~ G-13 的配制)

在上述感绿乳剂 G-1 的配制中, 除了按照后述表中记载的内容改变卤化银乳剂的种类、抑制剂的种类和添加量和增感色素的总添加量以外, 其余按照同样的方法得到感绿乳剂 G-2 ~ G-13。

如上配制的各卤化银乳剂的特征如下所示。

卤化银 乳剂的编号	平均碘化银 含量 (mol%)	[卤化银乳剂]		备注
		纵横比	位错线 有无	
Em-1	3.4	13.3	有	本发明
Em-2	4.2	12.9	有	比较例
Em-3	3.4	12.3	无	比较例
Em-4	3.4	6.8	有	比较例

然后，如上配制的各感绿乳剂的特征如下所示。

感绿 乳剂编号	乳剂编号	[卤化银乳剂]		总增感色素量 摩尔/银摩尔)	备注
		抑制剂添加量 (mg/m ²)			
		抑制剂 I-6	抑制剂 I-4		
G-1	Em-1	-	0.45	1.84×10^{-4}	比较例
G-2	Em-1	0.80	-	1.84×10^{-4}	本发明
G-3	Em-1	-	0.80	1.84×10^{-4}	本发明
G-4	Em-1	0.40	0.40	1.84×10^{-4}	本发明
G-5	Em-1	0.40	0.40	1.50×10^{-4}	本发明
G-6	Em-1	0.60	0.60	1.84×10^{-4}	本发明
G-7	Em-1	1.00	1.00	1.84×10^{-4}	本发明
G-8	Em-2	-	0.45	1.84×10^{-4}	比较例
G-9	Em-3	-	0.45	1.84×10^{-4}	比较例
G-10	Em-4	-	0.45	1.84×10^{-4}	比较例
G-11	Em-2	0.40	0.40	1.84×10^{-4}	比较例
G-12	Em-3	0.40	0.40	1.84×10^{-4}	比较例
G-13	Em-4	0.40	0.40	1.84×10^{-4}	比较例

另外，各抑制剂的添加量是以将含该抑制剂的感绿乳剂用于后述的高感度感绿层（第9层）中时每 1m^2 的的量表示的。

<卤化银彩色照相感光材料的制作>

[样本 101 的制备]

在设有打底层的厚 $125\mu\text{m}$ 的三乙酰基纤维素膜支持体上，依次从支持体侧开始形成下述所示组成的各层，制成作为卤化银彩色感光材料的样本 101。

下述各原料的添加量以每 1m^2 的克数表示。另外，卤化银与胶体银换算为银的量表示，增感色素（以SD表示）用相对于每1摩尔银的摩尔数来表示。

(第1层：防晕层)	(g/m^2)
黑色胶体银	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 g	0.48
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	0.004
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)	
感绿乳剂 G-1	0.50
SD-4	1.00×10^{-4}
SD-5	3.50×10^{-5}
SD-6	6.00×10^{-6}
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)	
黄色胶体银	0.06
AS-1	0.07
OIL-1	0.009
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
AF-6	0.003
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, 在上述组合物以外, 可以适当添加涂敷助剂 SU-2、SU-3、分散助剂 SU-4、粘度调节剂 V-1、稳定剂 ST-1、重均分子量: 10000 和重均分子量: 100000 的 2 种聚乙烯基吡咯烷酮 (AF-1、AF-2)、氯化钙、抑制剂 AF-3、AF-4、AF-5、AF-6、AF-7、坚膜剂 H-1、H-2 和

防腐剂 Ase-1。

在上述样本 101 的制作中使用感绿乳剂 G-1 以外的各碘溴化银乳剂的特征如下表所示。另外，碘溴化银乳剂 c、d、e、g、h 的平均粒径用相当于和投影面积相等的圆的直径（平均值）表示，对于碘溴化银乳剂 a、b、i，以立方体的一边长度（平均值）表示。

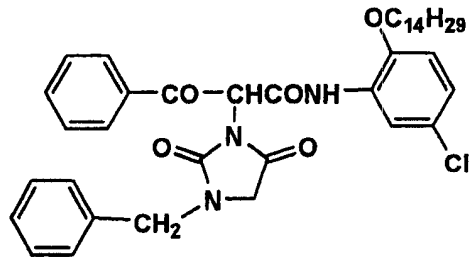
碘溴化银乳剂	平均粒径 (μm)	平均碘含量 (摩尔%)	平均纵横比 (平均粒径/厚度)
碘溴化银乳剂 a	0.27	2.0	-
碘溴化银乳剂 b	0.28	2.0	-
碘溴化银乳剂 c	0.61	3.1	5.43
碘溴化银乳剂 d	0.89	3.7	6.10
碘溴化银乳剂 e	0.95	8.0	3.07
碘溴化银乳剂 g	1.50	3.1	6.60
碘溴化银乳剂 h	1.23	7.9	2.85
碘溴化银乳剂 i	0.043	1.9	-

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。

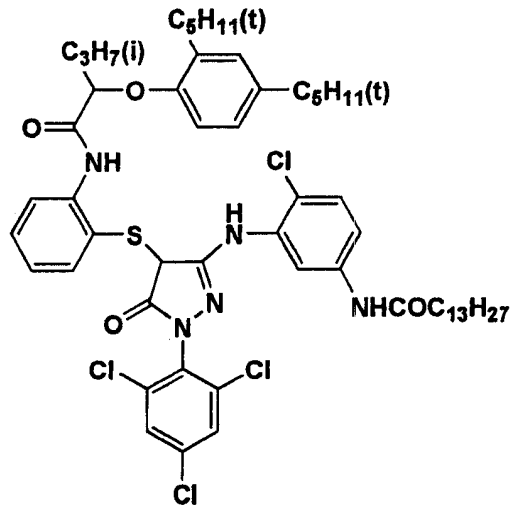
另外，通过根据前述的国际标准 ISO 感度而制定的日本工业规格 JIS K 7614-1981 中规定的方法测定特定照相感度得到的结果为 200。

以下详细地列出了上述样本 101 的制造中所用的化合物。

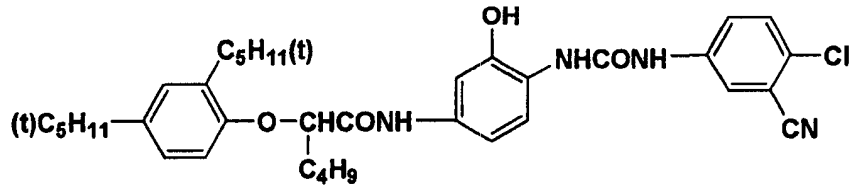
Y-1



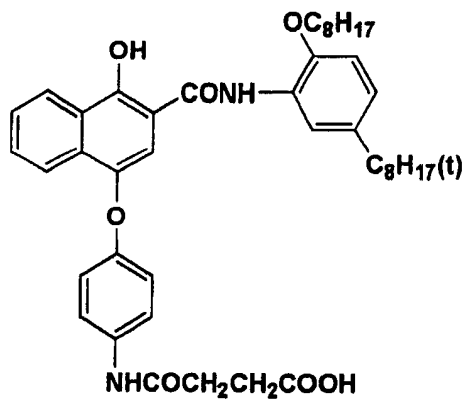
M-1



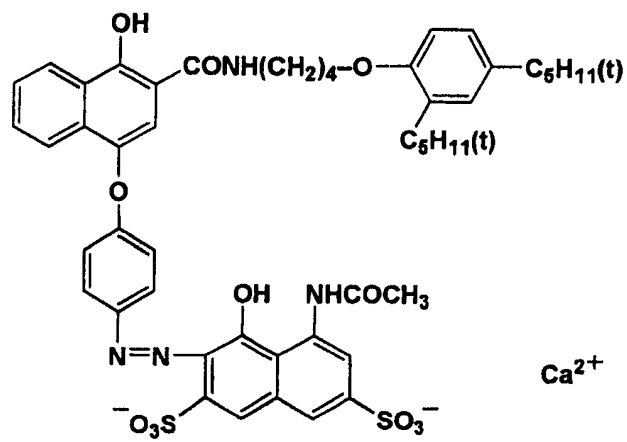
C-1



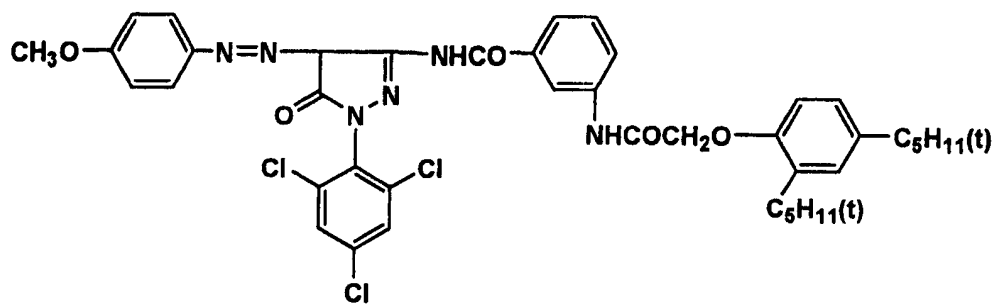
C-2



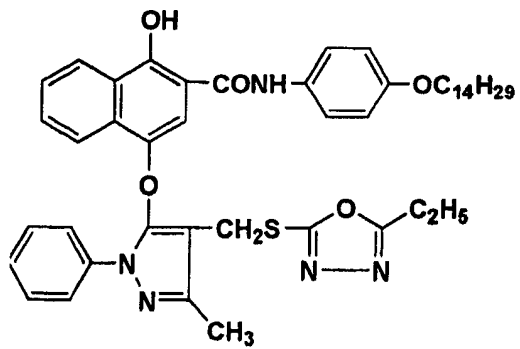
CC-1



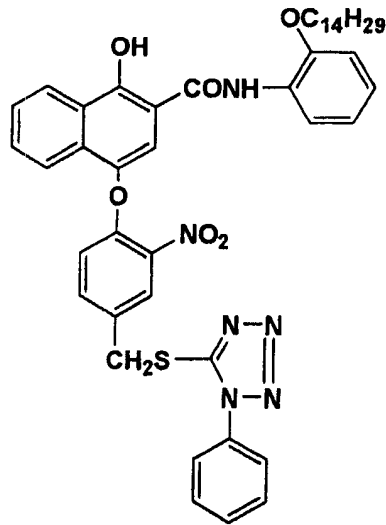
CM-1



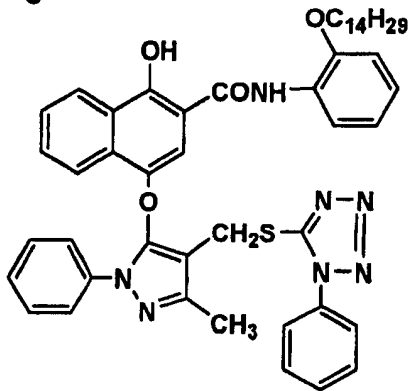
D-1



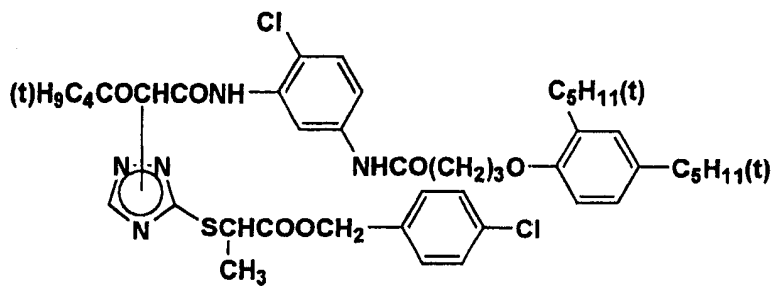
D-2



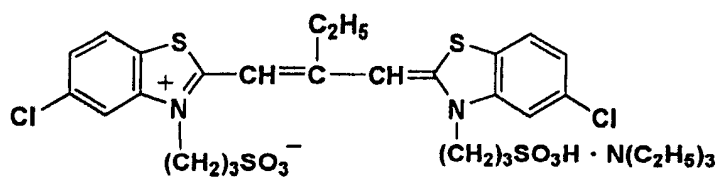
J-3



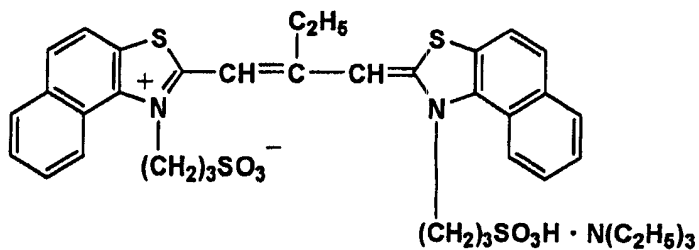
J-4



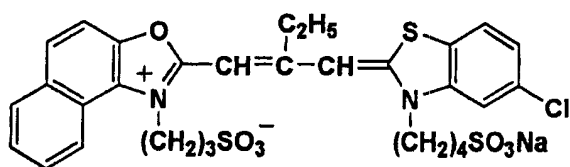
SD-1



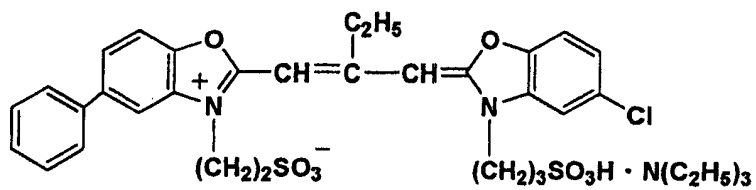
SD-2



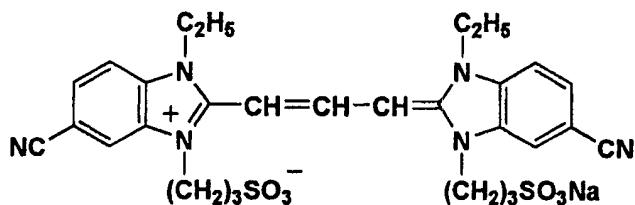
SD-3



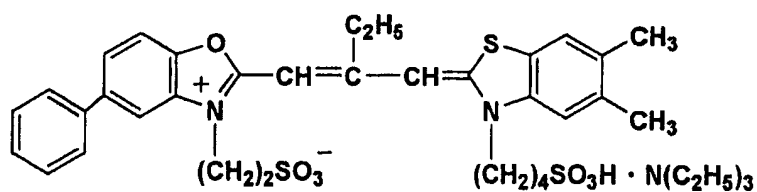
SD-4



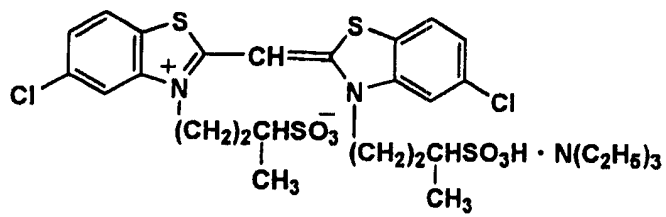
SD-5



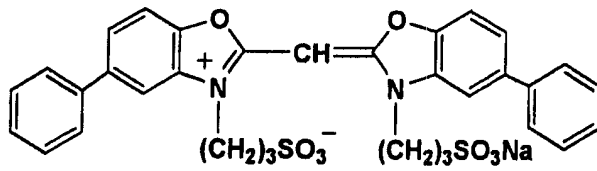
SD-6



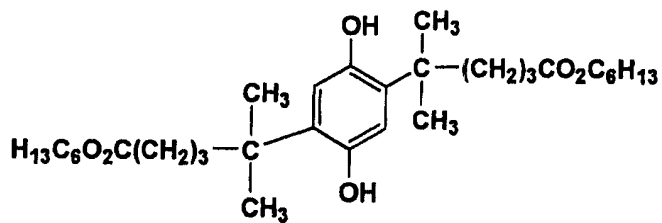
SD-7



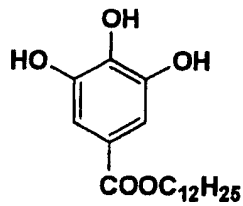
SD-8



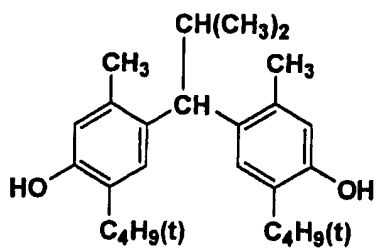
AS-1



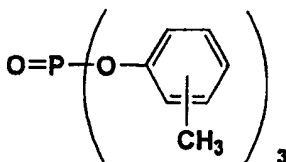
AS-2



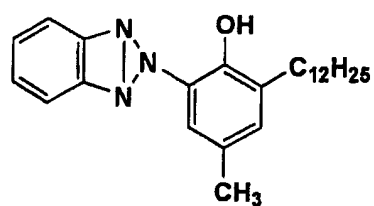
AS-3



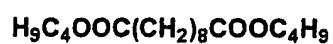
OIL-1



UV-1



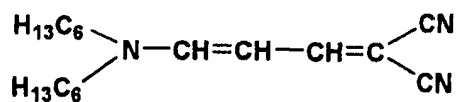
OIL-2



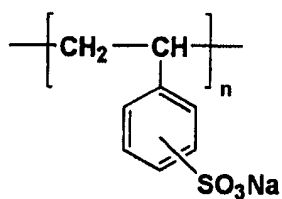
OIL-3

液体石蜡

UV-2

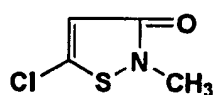


V-1

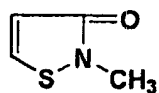


n: 聚合度

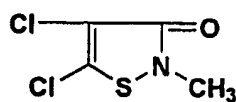
Ase-1 (以下3成分的混合物)



(成分A)



(成分B)



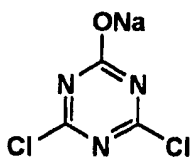
(成分C)

成分A:成分B:成分C=50:46:4 (摩尔比)

H-1



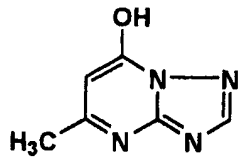
H-2



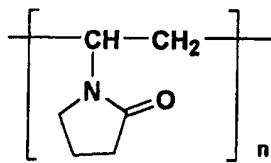
X-2



ST-1

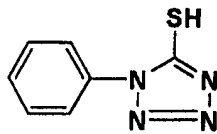


AF-1,2

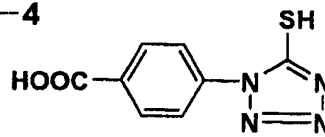
AF-1 $M_w \approx 10,000$ AF-2 $M_w \approx 100,000$

n: 聚合度

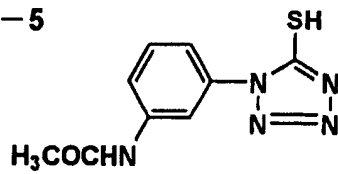
AF-3



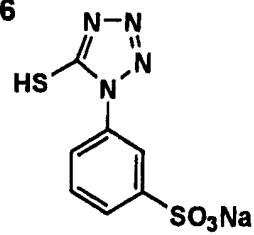
AF-4



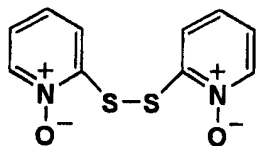
AF-5



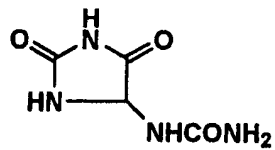
AF-6



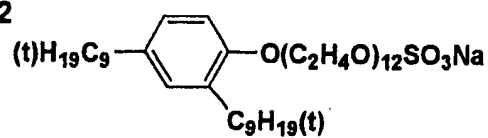
AF-7

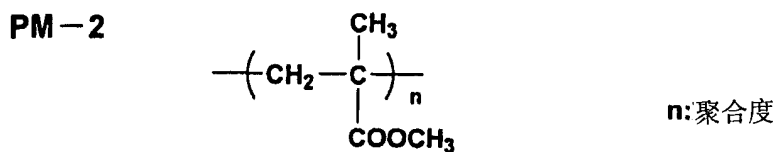
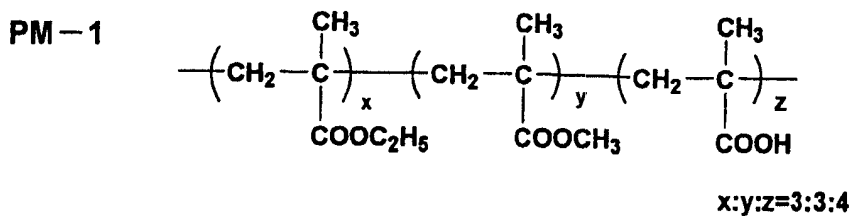
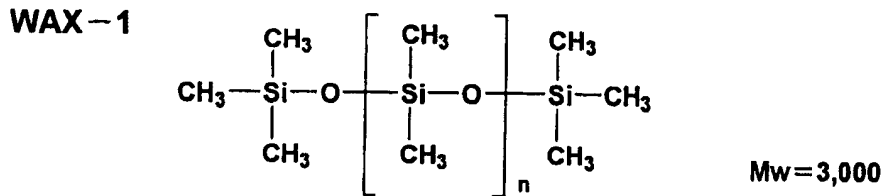
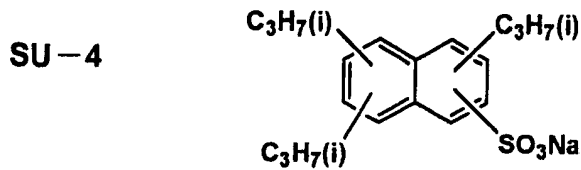
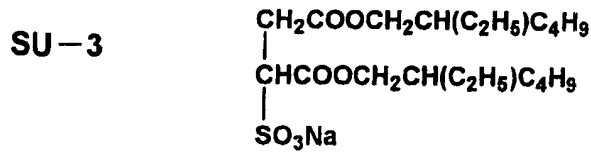
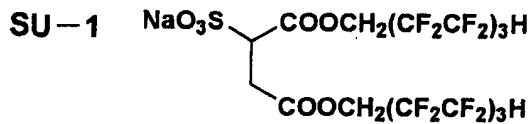


X-1



SU-2





[样本 102 ~ 113 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-13 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 ~ 113。

[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。

<保存性的评价>

准备 2 份上述制作的各样品, 1 份在 23℃、50%RH 的环境下保存 7 天, 作为基准样本 1, 另外的 1 份在 40℃、80%RH 的环境下同样地进行 1 周的强制劣化处理, 将其作为强制劣化样本 1。

进行上述各处理的样本采用与前述同样的方法进行曝光和显影处理, 求出各自最小品红浓度 (Dmin) 的差 Δd_{\min} (强制劣化样本 1 的 Dmin-基准样本 1 的 Dmin), 将其作为保存性的尺度。

<潜像稳定性的评价>

准备 2 份上述制作的各样品, 1 份进行上述曝光后, 直接进行显影处理并将其作为基准样本 2。另外的 1 份在进行上述曝光以后, 在 40℃、50%RH 的环境下进行 1 周强制劣化后进行显影处理, 将其作为强制劣化样本 2。

对各经过显影的样本, 通过上述方法测定各感度, 将各个样本的基准样本 2 的感度作为 100, 求出与之相对的强制劣化样本 2 的感度的差 ΔS {基准样本 2 的感度 (100) - 强制劣化样本 2 的感度}。 ΔS 值越小, 表示潜像稳定性越好。

<显影处理稳定性 1 的评价>

对各样本进行光楔曝光后, 以基准显影时间、相对于基准显影时

间 ± 30 秒变化后的时间作为前述的基准显影处理中发色显影工序的处理时间, 进行各显影处理, 在对应于基准显影时间下的品红浓度 1.0 的浓度点的曝光点处, 测定显影时间为 +30 秒处理的样本的该浓度 D_G (+30 秒) 和显影时间为 -30 秒处理的样本的该浓度 D_G (-30 秒), 求出该浓度差 (ΔD_G)。 ΔD_G 越小表明对于显影时间变化的显影处理稳定性越好。

<显影稳定性 2 的评价>

对各样本进行光楔曝光后, 用自动显影处理机, 根据处理面积补充规定量的补充液, 进行连续处理 (流水线处理), 进行显影处理稳定性的评价。

在所述的基准显影处理中, 测定使用处理开始时的显影液处理各样本得到的感绿感度 S_{G0} 和对进行 1/2 循环的流水线处理后的各样本进行处理得到的感绿感度 $S_{G1/2}$, 根据下式求出感度变动率 S_0 。 S_0 的值越接近 1.0, 表示越优秀。

$$S_0 = S_{G1/2} / S_{G0}$$

另外, 上述连续处理是采用柯尼卡公司制造的作为彩色负片的センチュリア 100 和センチュリア 400 随机地拍摄风景照片而进行的。另外, 本发明中所谓的 1/2 循环是指发色显影液补充量的累积量到达该发色显影液的处理槽容积的 1/2 的时刻。此外, 感绿感度以达到最小浓度 + 0.3 的浓度所需的曝光量的倒数表示。

以上得到的结果如下表中所示。

样本 编号	相对感度	[评价结果]		显影处理稳定性		备注
		保存性	潜像稳定性	1: ΔD_0	2: S_0	
101	100	+0.13	-28	0.08	0.94	比较例
102	112	+0.07	-14	0.04	0.98	本发明
103	118	+0.06	-13	0.04	1.01	本发明
104	126	+0.03	-09	0.02	1.00	本发明
105	116	+0.05	-13	0.03	0.99	本发明
106	128	+0.03	-09	0.02	1.00	本发明
107	129	+0.02	-10	0.02	1.01	本发明
108	84	+0.16	-35	0.10	0.93	比较例
109	84	+0.15	-35	0.11	0.94	比较例
110	82	+0.18	-38	0.12	0.91	比较例
111	87	+0.13	-31	0.08	0.95	比较例
112	86	+0.13	-30	0.09	0.94	比较例
113	84	+0.14	-32	0.10	0.93	比较例

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，且保存稳定性、潜像稳定性和处理稳定性良好的卤化银彩色照相感光材料。