



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96122437.1

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1119699C

[22] 申请日 1996.9.14 [21] 申请号 96122437.1

[30] 优先权

[32] 1995. 9. 15 [33] US [31] 003822

[32] 1995. 12. 28 [33] US [31] 580266

[71] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 S · A · 普希 T · J · 丹豪泽

A · T · 包尼 S · H · 金

审查员 候海慧

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 对比度提高了的彩色照相元件

[57] 摘要

本发明提供彩色卤化银照相元件，包括上面有含感光卤化银乳剂层和图象成色剂的感红青成色单元的载体；含感光卤化银乳剂层和图象成色剂的感绿品红成色单元；和含感光卤化银乳剂层和图象成色剂的感兰黄成色单元，还包括第一和二层，第二层是为溶解物理显影提供场所的层；其中至少成色单元之一包括两个或多个对可见光谱的同区域光谱敏感但显出不同照相感光度的乳剂层，第一层靠近含所述成色单元的最低感乳剂之层且在该层和第二层之间。

1. 一种彩色卤化银照相元件，包括支持体和位于其上的包括感光卤化银乳剂层和一种图象成色剂的感红光青成色单元；一种包括
5 一感光卤化银乳剂层和图像成色剂的感绿光品红成色单元；和一种
包括感光卤化银乳剂层和图象成色剂的感兰光黄成色单元；该照相
元件还包括第一层和第二层，第二层是为溶解物理显影提供场所的
层；其中少成色单元之一包括两个或多个对可见光谱相同区域光谱
10 敏感但表现出不同照相感光度的乳剂层，其中第一层位于靠近含所
述成色单元中最低感乳剂的层，且位于含最低感乳剂层和第二层之
间；其中在含所述成色单元中的最低感乳剂的层中，最低感乳剂包
括平均等效圆周直径大于 $0.45\ \mu\text{m}$ 的片状卤化银颗粒，且其中这种
颗粒当层中只有一种乳剂时占乳剂层中颗粒投影面积的至少 50%，
当层中含混合乳剂时，占乳剂层中颗粒投影面积的至少 25%，并且
15 所述第一层是亲水胶体层以及所述第二层是胶体银层或含雾化颗粒
的层。

2. 根据权利要求 1 所述的照相元件，其中所述的照相元件是反转元件。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的照相元件，其中成色单元在支持
20 体上的顺序如下：感红光青成色单元，感绿光品红成色单元；和感
兰光黄成色单元，其中包括两个或多个乳剂层的成色单元是感兰光
黄成色单元，而第一层和第二层位于感兰光黄成色单元和感绿光品
红成色单元之间。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的照相元件，其中片状卤化银颗粒
25 的平均片状度大于约 10。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的照相元件，其中片状颗粒的卤化
物的含量为至少 90 摩尔百分比的溴碘化物。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的照相元件，其中第一层不含胶体

银。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的照相元件，其中第一层中包括氧化了的显影剂清除剂。

5 8. 根据权利要求 1 或 2 所述的照相元件，其中第一层含明胶 260 到 2200mg/m²。

对比度提高了的彩色照相元件

本发明涉及一种具有特定的多层结构和包括提高多层版对比度的卤化银乳剂的一种彩色照相元件。更具体地说涉及一种反转彩色照相元件。

在《照相工艺理论》(The Theory of the Photographic Process, fourth edition, edited by T.H. James, Macmillan Publishing Co., New York.)的色调和颜色再现中(Tone and Color Reproduction)进一步指出好的色域是成像系统能得到令人满意地图象的重要因素。对比度是标志色域的一个尺度。它通常是通过在曝光度曲线上取两点,一个在较低数值区域一个在较高数值区域,用曝光量的对数差除以密度差来计算的。在胶片设计中尤其引人注意的是将曝光度曲线趾部的感光速率和曲线中点感光速率相比的对比度的测量。此时优选的对比度的测量方法是通过确定在曲线上 $D = 1.6$ 处和 $D = 0.3$ 处的曝光量之差来计算的。然后用曝光量的差(以曝光量的对数为单位)除以将上述点间的密度差,即 1.3 来计算得到对比度。照相元件所需的对比度取决于成像材料的类型和予计的用途。

彩色卤化银成像系统设计为将快性乳剂和低感乳剂混合以得到令人愉快的色域。乳剂常常用光谱增感染料处理,使得一些乳剂对兰光敏感,一些对绿光敏感,一些对红光敏感。乳剂可涂在分开的各层中或混合涂在同一层中,或这两种方式的任意组合。这些乳剂通常用在彩色记录中,以使在彩色胶片中可以有感兰光的彩色记录,感绿光的彩色记录和感红光的彩色记录。各记录可以包括一个或更多乳剂层。

在各种含不同感光速率的乳胶组合的系统中,只有通过仔细和精确地控制乳剂的感光速率才能得到令人愉快的色阶。比如,若用一种快性和低感乳剂的组合,则其中低感乳剂必须比快性乳剂慢一特定的量。若比所需的量更慢,得到的色阶对比度太低,若比所需的量快,得到的色阶对比度太高。这种色阶的缺陷都是不期望的。

所以,快性乳剂和低感乳剂的相对感光度对得到令人满意的色阶和高质量图象来说是关键性的。由于乳剂尺寸和胶片生产的变动和胶片处理中的变化,

上述相对感光速率的一定变动就是不可避免的了。这种感光速率上的变动导致了对比度的变动。这种对比度变动的容差决定于成象材料的用途，但它在各个生产过程期间大约为正或负5%。

对生产令用户满意的照相胶片来说，控制乳剂尺寸（和导致的感光速率）的这种不可避免的变动是关键。用户喜爱的是与生产变动无关，性能稳定的胶片。为得到这种一贯性，需要照相胶片成分坚固。坚固意味着胶片性能的变动远低于制胶片的成分（如乳剂）性能的变动。这里所描述的发明尤其令人惊奇地好在胶片成分非常坚固。

对上述这种卤化银成像系统来说，胶片的感光速率为快性乳剂的感光速率所限定。此时，胶片最终图象结构的质量（粒度和鲜锐度）通常为快性乳剂的编号所限定。即，较快性的乳剂常常比较低感的乳剂大，而较大的乳剂得到的图象结构比较低感的乳剂差。

在设计胶片时，通常人们努力满足一个特定的实用感光速率，在此感光速度下能尽可能得到令人满意的图象结构。结果，人们将快性乳剂的感光速率按所需控制以得到所述的特定的实用感光速率，而不是更快。然后设定较低感乳剂的胶料（和由此的感光速率）以便其在和上述快性乳剂混合时能得到令人满意的色阶。因此，对于生产一种具有良好色阶及最优图象结构的所要求的感光速率的胶片来说，关键在于在最终的多层胶片中使较低感乳剂有特定的感光速率，这一点通常意味着较低感乳剂具有特定的胶料。但是，需要具有这种特定颗粒尺寸的胶片成分不是非常坚固。

解决对比度控制的问题在于用某些胶片体系用显影剂，特别是彩色反转片用 "Process E-6"，用一种称为 "溶解物理显影" (Solution Physical development) 的方法 (见 *The mechanism of Development in The Theory of the Photographic Process, fourth edition, edited by T. H. James, Macmillan Publishing Co., New York*) 来将所涂的乳剂的若干部分显影。溶解物理显影对乳剂感光速率，如胶体银（也称为 Carey Lea Silver）有很大影响，尤其在存在显影促进剂时。因此，完成提供具有良好色调的照相元件的任务对进行这种显影的乳剂来说是非常复杂的。溶解物理显影的影响对较低感乳剂来说尤其明显。

因此，需要一种能在保持照相胶片优选的对比度的同时，相对于低感乳剂

的颗粒尺寸的变动能更稳定地形成照相底片的方法。

本发明提供一种彩色卤化银照相元件，它包括一载体，其上有对红光敏感的，包括感光卤化银乳剂层和图像成色剂的青成色单元；对绿光敏感的，包括感光卤化银乳剂层和图像成色剂的品红成色单元；和对兰光敏感的包括感光卤化银乳剂层和图像成色剂的黄成色单元；所述的照相元件还包括第一层和第二层，第二层为溶解物理显影提供了场所；其中至少成色单元中的一个包括两个或多个对可见光谱的相同区域光谱敏感，但表现出不同的照相感光度的乳剂层，和其中所述的第一层靠近所述的成色单元的最低感乳剂层，且位于最低感乳剂层和所述第二层之间；其中在包含所述成色单元最低感乳剂的层中，最低感乳剂包括平均等效圆周直径大于0.45微米的偏平卤化银颗粒，其中当层中含单一种乳剂时，这种颗粒占乳剂层中颗粒投影面积的至少50%，当层中含混合乳剂时，占乳剂层中颗粒投影面积的至少25%。

意外的是，我们发现含上述第一层的照相元件能够与非常宽的颗粒尺寸范围内的低感乳剂一起使用，并仍能保持所要求的对比度。没有这个中间层时，只有和小颗粒尺寸范围（平均ECD少于 $0.35\mu\text{m}$ ）的一起使用才能得到所要求的对比度。所以，增加这层增加了感光元件成分的坚固性，结果使用户手中产品的性能更加稳定。

在低感乳剂中能够使用更大的颗粒还有其他的优点。这些优点随各种用途而不同，但可以概括为提高了鲜锐度，提高了彩色再现性，提高了紧急处理性能。这种附加的中间层提供了可以使用各种颗粒尺寸满足照相元件专门要求的灵活性。

许多照相元件含有作为溶解物理显影场所的层（这显称为第二层）。这些层有意或无意地促进了附近卤化银图像成色层的显影。这会影影响这种附近层所要求的对比度。本发明人发现某些中间层（这显称为第一层）能够改进这种显影促进作用。使用这种中间层意外地使得为溶解物理显影所影响的层中可以有更大卤化银颗粒尺寸范围。这种层和颗粒尺寸的组合使得成份更坚固。

本发明的彩色卤化银照相元件可以带有已有技术中公知的任何一种成像层或非成像层。该照相元件是多层多色元件。最优选地是反转照相元件。该多色元件含有对可见光谱的三个原色区的每一个都敏感的染料成像单元。各单元可以包括一个或多个对光谱中相同或基本相同的区域敏感的乳剂层。元件的层可

以按已有技术中公知的各种次序排列。

本发明的多色感光元件包括，优选地从载体开始顺序排列，包括至少一种感红光的卤化银乳剂层，且至少有一种青染料成色剂的青成像单元；包括至少一种感绿光的卤化银乳剂层且至少有一种品红成色剂的品红成像单元；包括至少一种感兰光的卤化银乳剂层且有至少一种黄成色剂的黄成像单元。在本发明中所关心的成色单元（即想改进由第二层造成的对溶解物理显影影响的成色单元），包括两个或多个对可见光谱相同区域敏感，但表现出不同照相感光度的乳剂层。照相感光度(Photographic sensitivity)即在已有技术中所说的照相感光速率(Photographic speed)。

在本发明中，第一层靠近含所关心的成色单元的最低感乳剂的层，并位于所述的最低感乳剂层和作为溶解物理显影场所的第二层之间。在照相元件（第二层）中促进溶解物理显影的层可能不只一层，因而本发明的中间层（第一层）用于每一成色单元，该成色单元受这种第二层的影响。

如上所述，所关心的成色单元包括不只一个卤化银乳剂层。本发明后文所述的扁平乳剂置于带所述成色单元的最低感乳剂的层中。多层成色单元常含有至少三种具有不同照相感光度的卤化银乳剂。它们常被描述为快性乳剂，中性乳剂和低感乳剂。这些乳剂可以分别涂在不同的层中，或混合涂在同一层中，或上述方式的任意组合。一个双层成色单元可以含有，例如，只含快性乳剂的层和含中性乳剂和低感乳剂的另一层。其他的乳剂组合方式也包括在本发明的范围之内。成色单元也可含不止三种卤化银乳剂。不考虑层的详细组分，带最低感乳剂的层靠近第一层。

在本发明的一个实施例中，所关心的成色单元包括感兰，感黄成色单元的两个或多个的乳剂层；第一和第二层位于感兰、感黄成色单元和感绿、品红成色单元之间。在另一实施例中，后文所述扁平的乳剂包含在感兰光层的最低感乳剂层中。

第一层可以是公知的任意亲水胶体层。因此它可以是明胶（即，骨胶原）或明胶衍生物。其他特别合适的亲水胶体材料可以是单独或组合使用的胶体材料包括纤维素衍生物，多糖如葡聚糖，金合欢胶等；合成聚合物如水溶聚乙烯化合物象聚乙烯吡咯烷酮，丙烯酰胺聚合物等。在美国专利5,298,369和"Research Disclosure" 1989年12月 Item 308119, Par. IXA中公布其他材

料, 这里一并作为参考。

第一层必须改进由溶解物理显影造成的所关心的成色单元的显影促进效应。第一层通常涂2 6 0 到2 2 0 0 mg /m² 的明胶, 优选地从5 0 0 到1000mg 明胶/m²。第一层可以含有附加添加剂如增厚剂, 表面活性剂, 硬化剂, 偶联剂, 氧化了的显影剂的清除剂, 显影抑制剂, 显影促进剂, 吸收染料等。这些化合物可以用公知方法一定量地加入。第一层中通常不含胶体银。

第一层中优选地包括一种氧化了的显影剂的清除剂。典型的清除剂包括二硫酰胺苯酚和稳定了或未扩散的抗氧化剂, 见这里提出作为参考的美国专利2, 336, 327, 2728, 659 和2, 403, 721。其他见供参考的"Research Disclosure"1989年12月Item. 308119, par. VII. I, 和"Research Disclosure"1994年9月Item 36544, par X.D所公开的。优选地清除剂加入层中的量为10-1000mg/m², 更优选地从50到200mg/cm², 最佳的量从75到125mg/m²。

第二层是作为溶解物理显影场所的任意层(见The Mechanism of Development in The Theory of the Photographic Process, fourth edition, edited by T.H.James, Macmillan Publishing Co., New York)。第二层也可从公知的层中选择。这种层的例子包括但并不限于这些例子, 包括雾化卤化银层或胶体银层。在胶体银层中胶体银可以是照相技术中常用的任何一种胶体银单质。例如, 它可以是黄胶体银, 即卡瑞-里银, 或黑或灰/黑胶体银。一般说来, 这种银胶体含粒径在从5 0 至约1 0 0 Å范围的银颗粒。银胶体常形成于明胶或上述的各种亲水胶体中。例如, 卡瑞里银通常是用一种包括用糊精和硝酸银反应得到的在底液中银还原的方法来制备的。在许多情况中加入邻苯二甲酰化的明胶以帮助洗涤银产品。

胶体银的量依层的作用而不同。通常胶体银在5 到5 0 0 mg/m²的范围内; 更典型地是在于25到250mg/m²的范围内, 通常位于从50到150mg/m²的范围内。

胶体银层常用作黄滤光层, 而银的合适量也是为了该目的。另一方面, 也可用含黄滤光染料的层。合适的染料包括美国专利2,538, 008; 2538, 009; 4, 420, 555; 4, 950, 586; 4, 948, 718; 4, 948, 717; 4, 940, 654; 4, 923, 788; 4, 900, 653; 4, 861, 700; 4, 857, 446; 4, 855, 221; 5, 213, 956; 5, 213, 957和5, 298, 377; 和英国专利695, 873和760, 739; 和欧洲专利申请430, 186公开的染料。在

这种情况下，第二层可以含雾化颗粒而不是胶体银。黄滤光染料可以在第二层中，也可以是独立的一层。黄光滤光染料也可包括在胶体银层中。

也可在第二层中加入其他添加剂。它们可以是上述加于第一层中的添加剂中的任何一种。这些化合物可由公知方法按一定量加入。

除上述层外，该元件还可含其他层。这些层包括滤光层、中间层、保护层、底层等等。照相元件也可含一透明的磁记录层，如位于透明载体下侧上含磁性颗粒的层，见 "Research Disclosure" 1992年11月，Item 34390 Published by Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire Po10 7DQ, England. 通常，该元件总厚度(包括载体)从5到约30 μm 。而且，该照相元件可有一退火的聚萘二甲酸乙二醇酯片基如 Hatsumei Kyokai Koukai Gihou No.94-6023, 1994年3月15日出版(日本专利局和日本国会图书馆)所公开的，和可用于小画面系统，如 "Research Disclosure" 1994年6月 Item 36230 Published by Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a, North Street, Emsworth, Hampshire Po10 7DQ, ENGLAND, 所公开的和如 Advanced photo System, 尤其是柯达 ADVANTIX 胶片或照相机。

在本发明的照相元件中，含所关心的成色单元的最低感乳剂的层包括满足特定参数的扁平卤化银颗粒。所述层中的最低感乳剂包括平均等效圆周直径大于0.45微米的卤化银颗粒。尽管没有特定的上限，本领域的普通技术人员会知道颗粒的粒径应限制到能在乳剂中使用且给出所要求的感光速率特性。一般来说，卤化银的颗粒的平均等效圆周直径不大于1.5微米。若层中只有一种乳剂，该乳剂为上述最低感乳剂。优选地，这种扁平颗粒的扁平度(扁平度是用微米级的颗粒等效圆周直径被厚度的平方除而得到的)大于10，更优选地大于约25。

当卤化银乳层中只存在一种乳剂类型的卤化银时，预计本发明的扁平颗粒具有特定的平均等效圆周直径，构成特定乳剂层颗粒投影面积的至少约50%。更优选地，构成投影面积的至少75%；和最优选地，构成投影面积至少90%。若扁平乳剂和另一种感光速率的乳剂混合或组合，以形成例如，低感-中性层，优选的最低感乳剂的扁平颗粒构成特定乳剂层颗粒投影面积约25%到75%，更优选地接近50%。当层中含混合的乳剂时，优选的最低感乳剂的

扁平颗粒应占特定乳剂层颗粒投影面积的至少25%，优选地至少40%。

各层中所用的乳剂在沉积时可以是单分散的或多分散的。乳剂颗粒的粒径分布可以由卤化银颗粒分散技术或由不同颗粒粒径的卤化银的混合来控制。

卤化银照相元件中所用的颗粒可包括氯化银、溴化银、溴氯化银，氯溴化银，碘氯化银，碘溴化银，溴碘氯化银，氯碘溴化银，碘溴氯化银，和碘氯溴化银乳剂。根据本发明，优选地各成色单元中的颗粒含至少75%，优选地含至少90%的溴碘化银。最佳地全部是溴碘化银。这种乳剂中碘化物量优选地从1到15摩尔百分比，更优选地从2到6摩尔百分比，最优地2到4摩尔百分比。

本发明的其他成色层和/或单元中所用的卤化银乳剂含任意粒径和形态的颗粒。颗粒可以是正六面体，正八面体，六-八面体，或其他自然形成的立方点阵型卤化银颗粒。而且，颗粒可以是不均匀的如球形颗粒或扁平颗粒。尤其优选的是扁平形的颗粒，更优选的是平均扁平度大于1.0的颗粒，进一步优选的是平均扁平度大于约2.5的颗粒。

这种卤化银颗粒可以包括在能用作照相乳剂的任何常规分散介质中。尤其是，水溶液明胶-胶溶剂(gelatino-peptizer)分散介质，其中明胶-如，碱处理的明胶(兽骨和皮明胶)-或酸处理过的明胶(猪皮明胶)和明胶衍生物-如乙酸化了的明胶，邻苯二甲酸化了的明胶尤其是所希望的。使用时，明胶优选的量为0.01到100g每银总摩尔数。由合成胶体组成的分散介质也可以使用。

卤化银彩色反转片常常配有彩色反转法的冲洗指示。参见带有彩色反转法的冲洗指示的胶片，通常意味着胶片，其贮片盒或包装(包括胶片上的印刷衬垫)其上有一指示，即该胶片应当用彩色反转法冲洗。该指示可能，例如，简化为印刷上的说明标明胶片是“反转法”或说明应用彩色反转法冲洗胶片，或简化为一种公知的彩色反转法如“Process E-6”的标记。这里所说的“彩色反转”法是一种使用非彩色显影剂(即一种和胶片上其他化合物反应不生成彩色图象的显影剂，有时称为“黑白显影剂”)处理的方法。之后用化学的或通过曝光将未曝光卤化银雾化。然后用彩色显影剂(即和胶片上的其他化合物反应成像时生成色彩的显影剂)处理。

在典型的结构中，反转片不带任何蒙罩成色剂。而且，反转片的反差系数通常在1.5和2.0之间，比典型的负性材料的反差系数高许多。

下表的参数是根据下列文献得来的(1)Research Disclosure, 1978年12月 Item 17643, (2)Research Disclosure 1989年12月, Item 308119, (3)Research Disclosure, 1994年9月, Item 36544, 均由Kenneth Mason Publications, Ltd. 出版, Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire P010 7DQ, ENGLAND, 其公布的内容并入本文作为参考。表和表中参数可以视为适于用于本发明照相元件的独特成分的说明。表和表中引用参数也说明了合适的曝光, 冲洗和操纵所述元件的方式, 和由此得到的图象。在 Research Disclosure, 1995年2月, Item 37038, 由Kennerh Mason Publications, Ltd, Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire po10 7DQ ENGLAND出版; 中说明了尤其适用于本发明照相元件的成分, 其内容并入本文为参考。

表

参数	章节	通用系统元件
1	I, II	颗粒组合物
2	I, II, IX, X, XI, XII, XIV, XV	形态和制备 乳剂制备 包括硬化剂, 和涂布
3	I, II, III, IX A & B	助剂, 附加物等
1	III, IV	化学敏化和
2	III, IV	光谱敏化
3	IV, V	减感
1	V	UV 染料, 光发亮剂
2	V	发光染料
3	VI	
1	VI	防雾化剂和稳定剂
2	VI	
3	VII	
1	VIII	吸收和散射
2	VIII, X III, X VI	材料, 抗静电层 褪光剂
3	VIII, IX C & D	

参数	字节	通用系统元件
1 2 3	VII VII X	影象成色剂和影像 抑制成色剂;染料 稳定剂和染料抑制剂
1 2 3	X VII X VII X V	载体
3	XI	专门层布局
3	X II, X III	负性乳剂 直接正像乳剂
2 3	X VII X VI	曝光
1 2 3	X IX, X X X IX, X X, X XII X VIII, X IX, X X	化学冲洗 显影剂
3	X IV	扫描和数字处理步骤

本发明的照相元件的载体包括聚合物膜如纤维素酯(例如, 三乙酸纤维素酯, 二乙酸纤维素酯)和二元芳香酸和两价醇的聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚萘二甲酸乙二醇酯), 纸和涂有聚合物的纸。这种载体在Research Drsclosures, Section XV中有详细说明。

照相元件中也可含附加材料, 以促进或限制漂白或定影冲洗步骤, 提高图象质量。漂白促进剂见欧洲专利申请193, 389和301, 477; 美国专利4, 163, 669; 4, 865, 956, 和4, 923, 784尤其适用。也可使用成核剂, 显影促进剂或它们的前身(英国专利2, 097, 140和2, 131, 188); 电子转移剂(美国专利4, 859, 578和4, 912, 025); 防雾和防彩色混合剂如氢醌, 氨基苯酚, 胺, 酸的衍生物, 邻苯二酚; 抗坏血酸; 酰肼; 亚磺酰氨基苯酚; 和非成色剂。

所述元件还含有包胶体银溶胶或黄和/或品红滤光染料作成水包油型分散、胶乳分散或固体颗粒分散的滤光染料层。另外, 还可用"抹污"成色剂(Smearing couple)(如美国专利4, 366, 237, 4, 420, 556, 4, 543, 323和欧洲专利申请96, 570所述)。成色剂可以如日本申请61/258, 249或美国专利5, 019, 492所述遮光或涂成保护形式。

照相元件还可包括其他图象改进化合物如抑制剂释放型显影剂化合物(DIR's)。DIR化合物公开于, 例如, "彩色照相的抑制剂释放型显影剂成色剂"C.R.Barr, J.R. Thirtle and P.W.Vittum 的感光科学技术(Photographic Science and Engineering), Vol.13, P.174(1969), 这是提出作为参考。专用于彩色反转元件的DIRS见美国专利5, 399, 465; 5, 380, 633; 5, 399, 466和5, 310, 642。

本发明的原理也可用于获得反射彩色照片。形成本发明的元件的乳剂和材料可和环氧溶剂(欧洲专利申请0 164 961); 和附加稳定剂(例如, 如美国专利4, 346, 165; 4, 540, 653和4, 906, 559所述); 和美国专利4, 994, 359中的镇流螯合剂以降低对多价阳离子如钙的感光度, 和如美国专利5, 068, 171和5, 096, 805所述的降低污斑的化合物一起涂在如美国专利4, 917, 994所述的PH值调整了的载体上。其他用于本发明元件中的化合物见日本公开申请83-09, 959;

83-62,586; 90-072,629; 90-072,630; 90-072,632;
90-072,633; 90-072,634; 90-077,822; 90-078,229;
90-078,230; 90-079,336; 90-079,338; 90-079,690;
90-079,691; 90-080,487; 90-080,489; 90-080,490;
90-080,491; 90-080,492; 90-080,494; 90-085,928;
90-086,669; 90-086,670; 90-087,361; 90-087,362;
90-087,363; 90-087,364; 90-088,096; 90-088,097;
90-093,662; 90-093,663; 90-093,664; 90-093,665;
90-093,666; 90-093,668; 90-094,055; 90-094,056;
90-101,937; 90-103,409; 90-151,577.

用于本发明的卤化银颗粒按公知的方法来制备,如Research Disclosure 3 and James, The Theory of the Photographic Process所描述的。其中包括如下方法如氨法乳剂制作,中性或酸性乳剂制作,和其他公知的内容。这些方法一般涉及将水溶性银盐和水溶性卤化盐在保护胶体存在下混合,控制温度, pAg, pH值等在沉淀形成卤化银时处于合适的值。

本发明所用的卤化银有利于用贵金属增感剂, (如金), 中硫族 (如硫) 增感剂, 还原增感剂和其他公知内容来化学增感。卤化银化学增感所用的化合物和技术是公知的, 并见Research Disclosure 3的说明和这里所引用的资料。

乳剂也包括可用于照相乳剂中的任何其他公知的内容。包括化学增感剂, 如活性胶、硫、硒、碲、金、铂、钯、铀、钼、磷、或其组合。化学增感通常如Research Disclosure, 1975年6月, Item 13452 和美国专利3772031所述在pAg从5到10, pH从5到8, 温度从30到80°C的条件下进行。

卤化银可用增感染料由任何公知方法, 如Research Disclosure 3 所述方法来增感。这种染料的实例包括各类染料, 包括聚甲炔染料类, 其中包括花青, 部花青, 复合花青和部花青 (即三-四-, 和多核花青和部花青), 氧醇, 半氧醇, 苯乙烯基化合物, 邻苯乙烯基化合物, 和链花青。在一种卤化银乳剂涂在照相元件上之前的任何时间 (如, 化学增感时或之后) 或同时将染料加入该

卤化银颗粒乳剂和一种亲水胶体中。在涂布前立即将染料/卤化银乳剂和彩色成像成色剂混合。

本发明的照相元件用任意的公知技术曝光，包括Research Disclosure 3所描述的那些方法。典型地包括对可见光曝光，典型的这种曝光经一透镜同时成像。但是，本发明的照相元件如上所述，可在记录胶片上曝光。记录胶片上曝光是一种由光发射装置（如由光阀，CRT和类似物）贮存图象（如计算机贮存图象）曝光。

本发明的照相元件非常适合用于部分依赖于溶解物理显影的冲洗系统，或不希望发生这种显影的冲洗系统。通常作为卤化银溶剂，高水平银离子螯合剂的Process E.6黑白显影剂在这方面很突出。包括本发明组合物的优选的照相元件为彩色反转元件。如上所述的冲洗方法首先用黑白显影剂处理元件，然后用化学灰化或光致灰化将未曝光颗粒雾化，然后用彩色显影剂处理。

优选的非彩色显影剂（即黑白显影剂）为氢醌（如磺化氢醌）。

优选的彩色显影剂为对苯二胺。尤其优选的是4-氨基-N,N-二乙基苯胺盐酸盐，4-氨基-3-甲基-N,N-二乙基胺盐酸盐，4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(b-(甲磺酰胺基)乙基)苯胺水合倍半硫酸盐，4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(b-羟乙基)苯胺硫酸盐，4-氨基-3-b-(甲磺酰胺基)乙基-N,N-二乙基胺盐酸盐和4-氨基-N-乙基-N-(2-甲氧基乙基)-m-甲苯胺-n-甲苯磺酸盐。

显影之后进行漂白定影以除去银或卤化银，水洗干燥。漂白和定影可以使用任何公知的漂白定影材料。漂液常包括一种氧化剂的水溶液如水溶性盐和Fe(III)的络合物（如，铁氰化钾，氯化铁，乙二胺四乙酸铁的铵盐或钾盐），水溶性过硫酸盐（如，过硫酸钾，钠或铵），水溶性重铬酸盐（如，重铬酸钾、钠、锂），和类似物。定影液通常包括能和银离子形成可溶性盐的化合物的水溶液，如，硫代硫酸钠，硫代硫酸铵，硫氰酸钾，硫氰酸钠，硫脲等。漂液和定影液更详细的说明见Research Disclosure 3。

所述的照相元件可并入予反复使用的曝光结构或有限使用的曝光结构，各种单次使用照相机，带胶片的镜头，或感光材料包装元件。本发明的彩色反转元件也可以用电胶片记录器（这种电胶片记录器通常用激光，激光二极管，或其他控制光源将胶片曝光）曝光。

本发明的实施例将参照下面特别说明的例子详细描述，但本发明不能理解为受其所限。

实施例

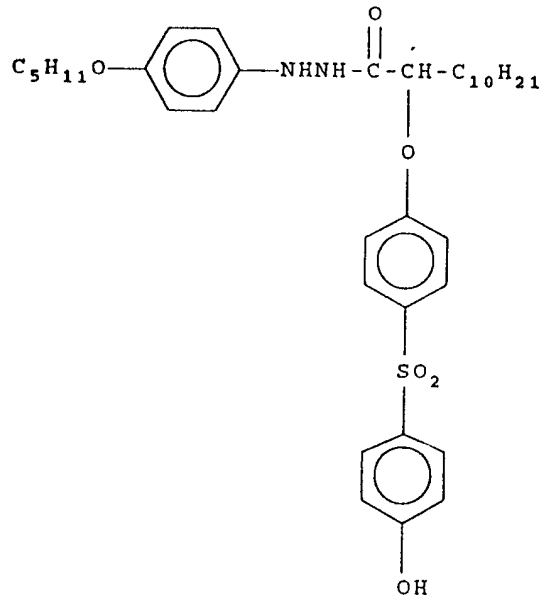
在本实施例中说明了照相元件的含胶体银层（本发明的第二层）和感兰，黄成色层之间没有本发明的第一层，低感感兰层中的最低感扁平乳剂平均等效圆周直径小于0.35微米，以得到所要求的对比度范围。进一步说明了带有位于含胶体银层和感兰黄成色层之间的第一层的照相元件有一感兰层，其中的最低感扁平颗粒的平均等效圆周直径大于0.45微米也能得到所要求的对比度范围。样品元件用传统方法制得。样品1到11是具有如下层结构的多层彩色反转照相元件：

载体

- 层1：防光晕层
- 层2：第一中间层
- 层3：第一感红层（低感）
- 层4：第二感红层（中感）
- 层5：第三感红层（快感）
- 层6：第二中间层
- 层7：第三中间层
- 层8：第一感绿层（低感）
- 层9：第二感绿层（中感）
- 层10：第三感绿层（快感）
- 层11：第四中间层
- 层12：第五中间层
- 层13：第六中间层
- 层14：第一感兰层（低感）
- 层15：第二感兰层（快感）
- 层16：第一保护层
- 层17：第二保护层

各层均由常规方法制得，并含常规的成色剂。第12层代表了本发明的第

二层。其中含胶体银，特别是含是为 7.5 mg/m^2 。也含有 680 mg/m^2 的明胶，一种表面活性剂，一种聚合增厚剂，和一种硬化剂。层13为本发明的第一层，其中含 650 mg/m^2 的明胶，一种增厚剂（丙烯酸胺（20%）和2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸（80%）的共聚物）和一种具有下面结构的氧化了的显影剂的清除剂：



层14，感兰，黄成色单元的低感感兰乳剂层含有一种邻苯二酚多价螯合剂，防灰雾剂，黄色成色偶联剂，能延迟释放显影抑制剂部分的释放化合物。该乳剂层中最低感乳剂的溴碘化银颗粒（含碘化物3到4摩尔百分比）是在有六氯化铯钾时沉积而形成的。该颗粒是具有如下表1中所示的平均等效圆周直径的扁平颗粒。低感感兰乳剂层中所有的最低感乳剂的平均扁平度大于3.0。该层中最低感乳剂占乳剂层中颗粒投影面积的4.6%。该颗粒是用公知方法化学或光谱敏化的。层14是也含3%碘化物的扁平溴碘银颗粒的中感黄乳剂的混合层。中感乳剂的颗粒为 $1.0 \text{ 微米} \times 0.13 \text{ 微米}$ 其平均扁平度为5.9。在本实施例中平均ECD大于 0.85 微米 和小于 1.5 微米 的中黄乳剂是合适的。在本实施例中碘化物的量从2到6%是合适的。

层15含2%碘化物的扁平溴碘银颗粒的快性黄乳剂。所述颗粒为平均扁

平度8.9的2.0微米 \times 0.15微米。在本实施例中快感黄乳剂的平均ECD大于1.5 μm ，小于2.5 μm 是合适的。本实施例中碘化物的量从2到6%是合适的。

样品1.6到2.6用样品1到1.1所述方法制得，除了在含胶体银层（本发明的第二层）和感兰，黄成色层之间无本发明的第一层，而是含胶体银层靠在感兰，黄成色单元上之外。

样品1.6到2.6具有下面的层结构：

载体

- 层1：防光晕层
- 层2：第一中间层
- 层3：第一感红层（低感）
- 层4：第二感红层（中感）
- 层5：第三感红层（快感）
- 层6：第二中间层
- 层7：第三中间层
- 层8：第一感绿层（低感）
- 层9：第二感绿层（中感）
- 层10：第三感绿层（快感）
- 层11：第四中间层
- 层12：第五中间层
- 层13：第一感兰层（低感）
- 层14：第二感兰层（快感）
- 层15：第一保护层
- 层16：第二保护层

第1.2层是胶体银层而层1.3是感兰，黄成色单元的低感感兰乳剂。在该乳剂层中的最低感卤化银乳剂包括具有如表1中所示的平均等效圆周直径的扁平颗粒。低感感兰乳剂层中的所有最低感乳剂的平均扁平度大于3.0。在这些样品中所用的中、快感乳剂和样品1到1.1中所用的相同而且层1.3也是一混合层。

样品在具有5500K色温的Type 1 - 感光仪上用雷登2B滤光法 (WrattenTM 2B) (依斯特曼柯达公司) 以1/50秒进行梯级曝光。曝光后的样品用公知的E-6冲洗系统进行冲洗。标准E-6冲洗系统的残余物在第一显影剂 (黑白显影剂) 中进行常规曝光六分钟之后测定平均对比度。把对比度作为对于密度为0.3和1.6之间曝光量对数, 密度的变化来测得。

表1所示为颗粒粒径和中间层的组合在曲线较低数值范围 ($D = 0.3$) 和曲线中点 ($D=1.6$) 间的平均对比度的结果。在下表中, ECD为低感感兰乳剂层中最低感乳剂中的颗粒的平均等效圆周直径。IL13 (本发明的第一层) 代表样品1到1.1中层1.3的明胶以 mg/m^2 为单位的量。如前所述, 样品1.6到2.6不含该层。CLS是胶体银层。%Dev是测得的对比度偏离目标对比度的百分比。

表1

样品	ECD	IL 13 gel mg/m2	CLS Ag mg/m2	对比度	目标对 比度	%偏差	在5%的容 差之内	
1	0.30	650	75	-1.40	-1.23	14%	不	对比
2	0.35	650	75	-1.36	-1.23	11%	不	对比
3	0.44	650	75	-1.30	-1.23	6%	不	对比
4	0.51	650	75	-1.22	-1.23	1%	是	发明
11	0.51	650	75	-1.22	-1.23	1%	是	发明
5	0.58	650	75	-1.24	-1.23	1%	是	发明
6	0.67	650	75	-1.23	-1.23	0%	是	发明
7	0.73	650	75	-1.22	-1.23	1%	是	发明
8	0.78	650	75	-1.25	-1.23	2%	是	发明
9	0.89	650	75	-1.24	-1.23	0%	是	发明
10	0.97	650	75	-1.21	-1.23	1%	是	发明
17	0.30	0	75	-1.23	-1.23	0%	是	对比
18	0.35	0	75	-1.21	-1.23	1%	是	对比
19	0.44	0	75	-1.15	-1.23	7%	不	对比
20	0.51	0	75	-1.04	-1.23	16%	不	对比
16	0.51	0	75	-1.04	-1.23	15%	不	对比
21	0.58	0	75	-1.04	-1.23	15%	不	对比
22	0.67	0	75	-1.07	-1.23	13%	不	对比
23	0.73	0	75	-1.03	-1.23	16%	不	对比
24	0.78	0	75	-1.06	-1.23	13%	不	对比
25	0.89	0	75	-1.03	-1.23	16%	不	对比
26	0.97	0	75	-1.03	-1.23	16%	不	对比

为在标准反转显影时间(即在第1显影剂中6分钟)得到最优色阶,需要感兰,黄成色单元的平均对比度在-1.17和-1.29之间,优选地平均对比度为-1.23。对比度从-1.11到-1.29的范围意味着从优选对比度-1.23加或减5%的偏差。从表1中可以看出,当较大颗粒粒径用作感兰层的最低感乳剂时,只有本发明的这种含本发明第一层的样品能提供所要求的对比度(在可接受的偏差之内)。没有位于感兰层和胶体银层之间的本发明的中间层的样品只有在感兰成色单元的最低感乳剂的扁平颗粒的平均等效圆周直径少于0.35微米时才能得到位于所要求范围内的对比度值。

尽管参照某些优选的实施例对本发明进行了详细的说明,但应注意各种变形或修改也在本发明的精神和范围之内。