

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03C 7/407

G03C 1/005



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01141109.0

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1227567C

[22] 申请日 2001.8.22 [21] 申请号 01141109.0

[30] 优先权

[32] 2000.8.22 [33] JP [31] 2000-251175

[71] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 中井泰史 木村桂三 荻山胜志

审查员 国 红

[74] 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司

代理人 鲁 兵

权利要求书 2 页 说明书 109 页

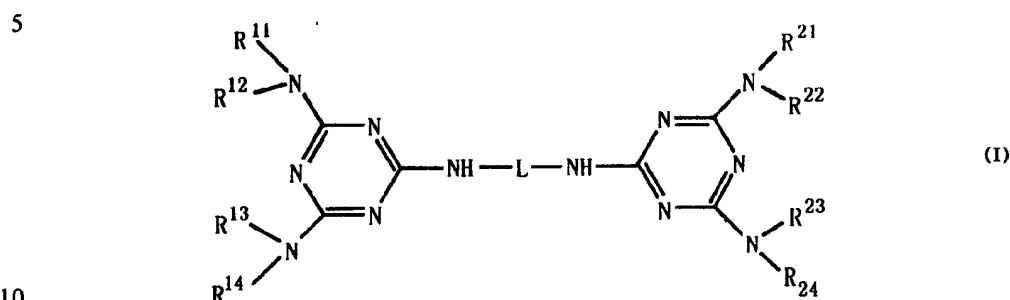
[54] 发明名称 含有双三嗪基亚芳基二胺衍生物的
照相组合物

[57] 摘要

一种卤化银照相感光材料的处理组合物，其包含在分子中具有至少一个磺酸基、羧酸基和羟基的双[2,6-二氨基三嗪-4-基]亚芳基二胺衍生物。该处理组合物可施用到显色剂、漂白剂、定影剂、漂白-定影剂和稳定剂中，还可施用到为使用时浓度的处理剂、浓缩处理剂和固体处理剂中。

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

1、一种卤化银照相材料的处理组合物，其包含由下式(I)表示的化合物；



其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 各表示氢原子、烷基、芳基或杂环基，L 表示亚苯基或亚萘基，各成对的 R^{11} 和 R^{12} ， R^{13} 和 R^{14} ， R^{21} 和 R^{22} ， R^{23} 和 R^{24} 可彼此结合形成五或六元环，该化合物含有在分子中由 $-SO_3M$ 、 $-CO_2M$ 或 $-OH$ 表示的至少一个基团，其中 M 表示氢原子、碱金属、碱土金属、铵或吡啶； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的三个或三个以上是芳基的情况除外； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中至少一个和 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的至少一个彼此结合形成环的情况除外；并且该化合物不含有在分子中由 $-N=N-$ 表示的基团。

15

2. 根据权利要求 1 的处理组合物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 各独立地表示氢原子、烷基或芳基。

20

3. 根据权利要求 1 的处理组合物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 各独立地表示氢原子、甲基、乙基、正丙基、磺甲基、2-羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基、2-磺基乙基、2-甲氧基乙基、2-(2-羟乙氧基)乙基、2-[2(2-羟乙氧基)乙氧基]乙基、2, 3-二羟基丙基、3, 4 二羟基丁基、苯基、3-羧基苯基、4-羧基苯基、3, 5-二羧基苯基、4-甲氧基苯基、2-磺基苯基或 4-磺基苯基。

25

4. 根据权利要求 1 的处理组合物，其中 L 为具有 6~20 个碳原子的由羧基、磺基、甲氧基或氯原子取代的苯撑或萘撑。

5. 根据权利要求 1 的处理组合物，其中 L 表示 1, 4-亚苯基、1, 3-亚苯基、1, 2-亚苯基、1, 5-亚萘基、1, 8-亚萘基、4-羧基-1, 2-亚苯基、5-羧基-1, 3-亚苯基、3-磺基-1, 4-亚苯基、5-磺基-1, 3-亚苯基、2, 5-二甲氧基 1, 4-亚苯基和 2, 6-二氯-1, 4 亚苯基。

30

6. 根据权利要求 1 的处理组合物，其中由每对 R^{11} 和 R^{12} ， R^{13} 和 R^{14} ， R^{21}

和 R^{22} , R^{23} 和 R^{24} 形成的环是五元环或六元环。

7. 根据权利要求 1 的处理组合物, 其中由各对 R^{11} 和 R^{12} , R^{13} 和 R^{14} , R^{21} 和 R^{22} , 或 R^{23} 和 R^{24} 彼此结合形成是吡咯烷环、哌啶环、哌嗪环或吗啉环。

8. 根据权利要求 1 的处理组合物, 其还包含双(三嗪基氨基) 芪二磺酸化合物。

9. 根据权利要求 1 的处理组合物, 其中式(I)化合物在操作溶液中的浓度为 0.05-20mmol / L。

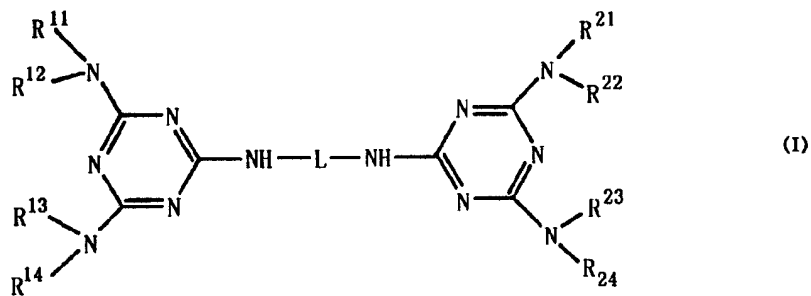
10. 根据权利要求 1 的处理组合物, 其是显色组合物、漂白组合物、漂白-定影组合物、定影组合物、水洗涤组合物、稳定组合物或添加剂组合物。

11. 一种成像方法, 包括用根据权利要求 1 的卤化银照相材料处理组合物处理卤化银照相材料。

12. 根据权利要求 11 的成像方法, 其中的卤化银照相材料是彩色相纸, 该彩色相纸是通过在支持体上涂布一层至少含 90% 摩尔或以上氯化银的高氯化银乳剂得到。

13. 根据权利要求 11 的成像方法, 其中的卤化银照相材料是彩色负片或彩色反转片, 该彩色负片或彩色反转片是通过在支持体上涂布一层至少含 50% 摩尔或以上溴化银的高溴化银乳剂得到。

14. 一种由下式(I)表示的化合物:



其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 各表示氢原子、烷基、芳基或杂环基, L 表示亚苯基或亚萘基, 各成对的 R^{11} 和 R^{12} , R^{13} 和 R^{14} , R^{21} 和 R^{22} , R^{23} 和 R^{24} 可彼此结合形成五或六元环, 该化合物含有在分子中由 $-SO_3M$, $-CO_2M$ 或 $-OH$ 表示的至少一个基团, 其中 M 表示氢原子、碱金属、碱土金属、铵或吡啶; R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的三个或三个以上是芳基的情况除外; R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中至少一个和 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的至少一个彼此结合形成环的情况除外; 并且该化合物不含有在分子中由 $-N=N-$ 表示的基团。

含有双三嗪基亚芳基二
胺衍生物的照相组合物

5

本发明涉及卤化银彩色照相感光材料的处理组合物，更具体地，本发明涉及具有减少因在加工的感光材料中残留的感光染料引起的污斑的优异作用的组合物。

10 随着数字照相机和彩色印刷机的显著进步，要求卤化银彩色照相感光材料的处理要快速，以给用户 提供高质量像。然而，由于在常规方法中，仅仅缩短了处理时间，导致在感光材料中的感光染料被彻底洗掉之前处理就完成了，在彩色照片的白色部分中的高亮度部分或背景部分被大量残留的感光染料着色，并且该产品不能持久显像。对于彩色底片的情况，在最小密度部分中的密度增加，由此彩色平衡丧失，不能提供适合的照片。

15 最近几年，使用卤化银片状颗粒是制备用于照相的高敏化感光材料的重要基本技术。该技术具有优点，这在于每单位体积使用的感光染料量被增加，感光性和感光-粒度的比例被提高，但其也具有问题，即在被处理的感光材料中保留的感光染料的量增加。根据处理条件，残留的感光染料量的增加不能被忽略，这引起了一种诸如彩色平衡丧失的现象，这是由于在彩色底片的最小密度部分
20 的密度增加或彩色可逆胶片的高亮度部分的着色。

号 20733 公开了一种使用双三嗪基氨基芪二磺酸化合物的方法，其作为除去因感光染料引起的残留颜色的一个方法实例。该方法广泛地用于处理彩色照相感光材料。JP-A-6-329936（这里使用的术语“JP-A”意思是“未审查的公开专利申请”）也公开了一种双三嗪基氨基芪二磺酸化合物，其具有优异的溶解
25 性和甚至在缩短处理时间的处理过程中，能够减少残留彩色。

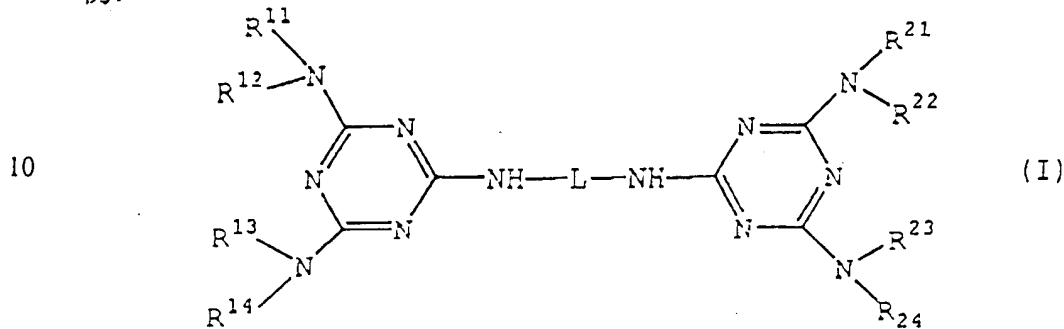
随着照相感光材料的快速处理，还要求减少或最大可能地循环使用处理试剂的废弃容器或更浓缩该处理组合物，以便减少处理试剂或处理化学品的运输或储存费用。因此，用于减少残留彩色使用的添加剂必须适合于这种浓缩。然而，至今没有发现具有减少残留彩色作用的化合物，并且甚至在浓缩状态下，
30 这种化合物能够稳定地溶解成高盐浓度并且能满意地提供效果，甚至在处理时

间减少的处理情况下。

本发明目的是解决在相关技术领域中的上述问题并提供一种卤化银彩色照相感光材料的处理组合物，其可减少因在加工的感光材料中残留的感光染料引起的污斑并在处理组合物的低温储存过程中无沉淀物沉积。

5 本发明的目的可由以下的发明实现：

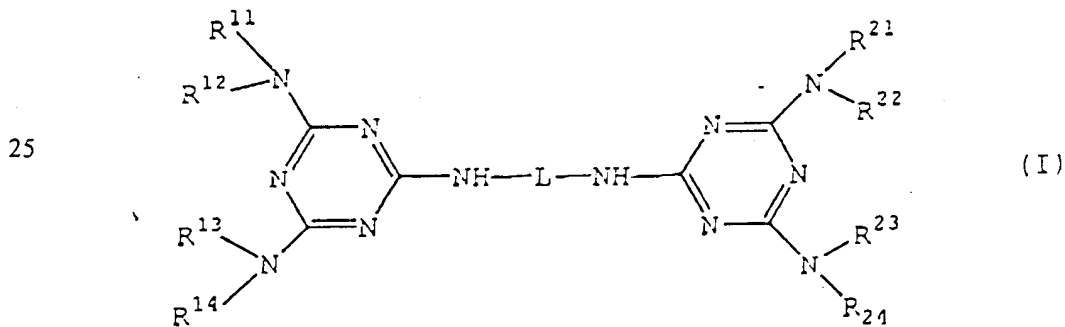
(1) 一种卤化银照相感光材料的处理组合物，其包含由下式(I)表示的化合物：



其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 各表示氢原子、烷基、芳基或杂
15 环基，L 表示亚苯基或亚萘基，成对的 R^{11} 和 R^{12} ， R^{13} 和 R^{14} ， R^{21} 和 R^{22} ， R^{23} 和
 R^{24} 各可彼此结合形成环，条件是由 $-SO_3M$ ， $-CO_2M$ 或 $-OH$ (其中 M 表示氢
原子、碱金属、碱土金属、铵或吡啶) 表示的至少一个基团含在该分子中，排除
这样的情况，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的三个或多个是
20 芳基，和 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的至少一个和 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的至少一
个彼此结合形成环，和由 $-N=N-$ 表示的基团不含在该分子中。

(2) 包含使用(1)中描述的卤化银照相感光材料的处理组合物的成像方法。

(3) 由下式(I)表示的化合物：



其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 各表示氢原子、烷基、芳基或杂
30 环基，L 表示亚苯基或亚萘基，成对的 R^{11} 和 R^{12} ， R^{13} 和 R^{14} ， R^{21} 和 R^{22} ， R^{23} 和

R^{24} 各可彼此结合形成环, 条件是由 $-SO_3M$, $-CO_2M$ 或 $-OH$ (其中 M 表示氢原子、碱金属、碱土金属、铵或吡啶) 表示的至少一个基团含在该分子中, 排除这样的情况, 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的三个或多个是芳基, 和 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的至少一个和 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的至少一个彼此结合形成环, 和由 $-N=N-$ 表示的基团不含在该分子中。

本发明的上述化合物不仅提供了实现本发明目的的方法, 而且还具有以下优异性质。本发明化合物不发射荧光, 因此在处理彩色照片材料中, 当与双(三嗪基氨基) 芪二磺酸化合物结合使用时, 由感光染料引起的荧光亮度和污斑的减少可独立地被控制。因此, 本发明化合物可优选用于处理彩色底片或彩色可逆胶片, 其中不要求被处理的感光材料具有荧光亮度。另外, 由于本发明化合物与双(三嗪基氨基) 芪二磺酸化合物相比, 在漂白定影组合物或定影组合物中是高稳定的, 并且无任何老化变质, 所以可保持稳定的处理性能, 与每天的处理量或处理操作条件的变化无关。

以下详细描述式(I)的化合物。由 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 表示的烷基是具有 1—20 个碳原子, 优选 1—8, 更优选 1—4 个碳原子的取代或未取代的烷基, 其实例包括甲基、乙基、*i*-丙基、正丙基、正辛基、磺甲基、2-羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基、2-磺乙基、2-甲氧基乙基、2-(2-羟乙氧基)乙基、2-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]乙基、2-[2-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙基、2,3-二羟基丙基、3,4-二羟基丁基和 2,3,4,5,6-五羟基己基。

由 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 表示的芳基是具有 6—20 个碳原子, 优选 6—10, 更优选 6—8 个碳原子的取代或未取代的芳基, 其实例包括苯基、萘基、3-羧基苯基、4-羧基苯基、3,5-二羧基苯基、4-甲氧基苯基、2-磺基苯基和 4-磺基苯基。由 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 表示的杂环基团是不包括氢原子的一价基团, 其由具有 2—20, 优选 2—10, 更优选 3—8 个碳原子的取代或未取代 5-或 6-元芳族或非芳族杂环化合物得到的, 其实例包括 2-呋喃基、2-噻吩基、2-咪啶基和 2-苯并噻唑基。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 各优选是氢原子、烷基或芳基, 更优选氢原子、甲基、乙基、正丙基、磺甲基、2-羟乙基、3-羟丙基、2-羟丙基、2-磺基乙基、2-甲氧基乙基、2-(2-羟乙氧基)乙基、2-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]乙基、2,3-二羟基丙基、3,4-二羟基丁基、苯基、3-羧基苯基、4-羧基苯基、3,5-二

羧基苯基、4-甲氧基苯基、2-磺基苯基或 4-磺基苯基，更优选氢原子、甲基、乙基、磺甲基、2-羟乙基、2-磺基乙基、2-(2-羟乙氧基)乙基、2,3-二羟基丙基、苯基、3-羧基苯基、4-羧基苯基、2-磺基苯基或 4-磺基苯基，特别优选氢原子，甲基，磺甲基，2-羟乙基，2-磺乙基，2-(2-羟乙氧基)乙基，2,3-二羟基丙基，

5 苯基或 4-磺基苯基。

由 L 表示的亚苯基或亚萘基是具有 6—20，优选 6—15，更优选 6—11 个碳原子的取代或未取代亚苯基或亚萘基，其实例包括 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基、1,5-亚萘基、1,8-亚萘基、4-羧基-1,2-亚苯基、5-羧基-1,3-亚苯基、3-磺基-1,4-亚苯基、5-磺基-1,3-亚苯基、2,5-二甲氧基-1,4-亚苯基和 2,6-二氯-1,4-亚

10 苯基。

L 优选 1,4-亚苯基，1,3-亚苯基，1,2-亚苯基，1,5-亚萘基，5-羧基-1,3-亚苯基或 5-磺基-1,3-亚苯基，更优选 1,4-亚苯基或 1,3-亚苯基。

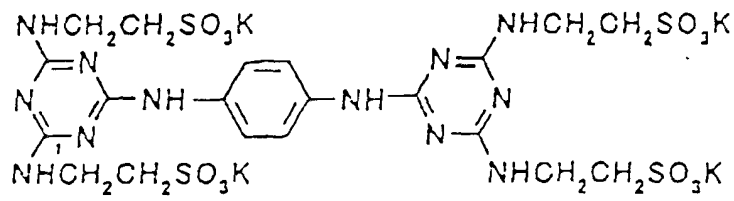
各对 R^{11} 和 R^{12} ， R^{13} 和 R^{14} ， R^{21} 和 R^{22} ， R^{23} 和 R^{24} 彼此结合形成的环优选是 5-或 6-元环。该环的实例包括吡咯烷环、哌啶环、哌嗪环和吗啉环。

15 在由 M 表示的碱金属和碱土金属中，优选的是 Na 和 K。铵基团的实例包括铵基团、三乙基铵基团和四丁基铵基团。M 最优选 Na 或 K。

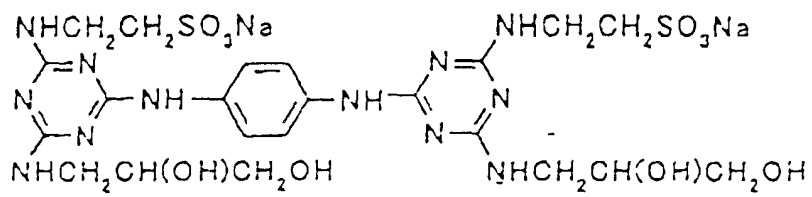
本发明化合物可含有由分子中的 $-SO_3M$ 、 $-CO_2M$ 或 $-OH$ 表示的至少一个基团，其在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 的端部或在 L 的亚苯基或亚萘基上。

20 本发明化合物的具体实例被列在下文，然而本发明不限于这些：

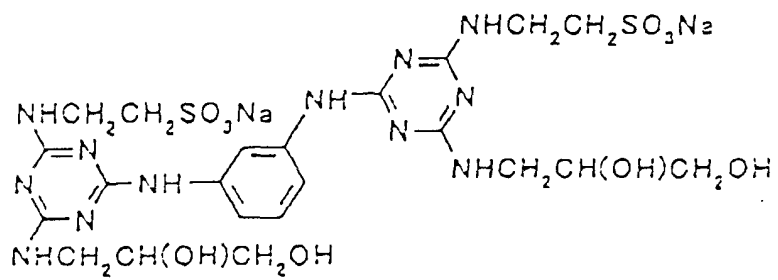
A-1)



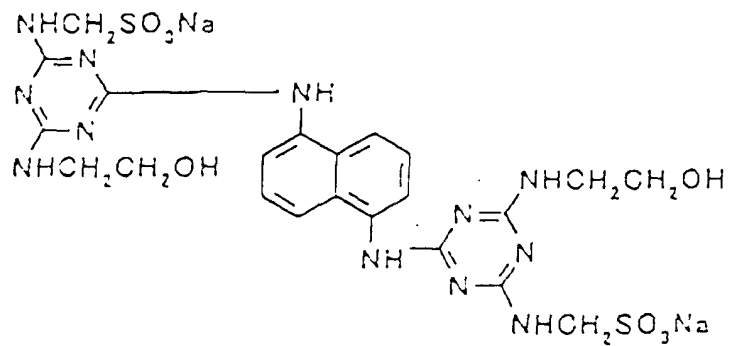
A-2)



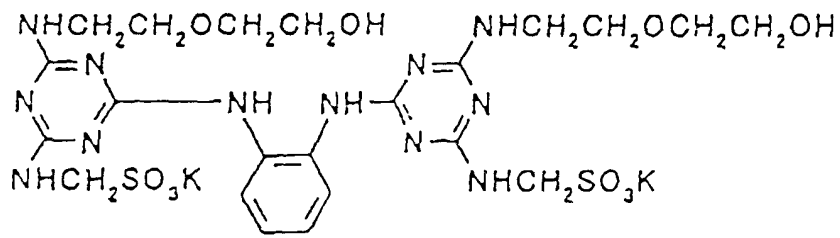
A-3)



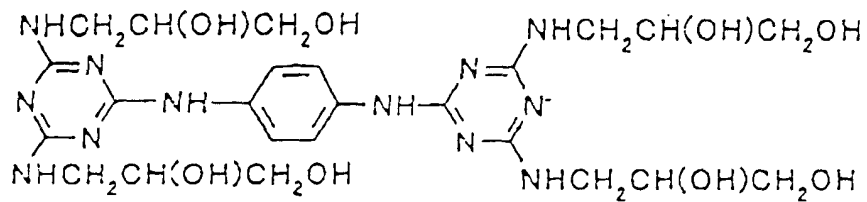
A-4)



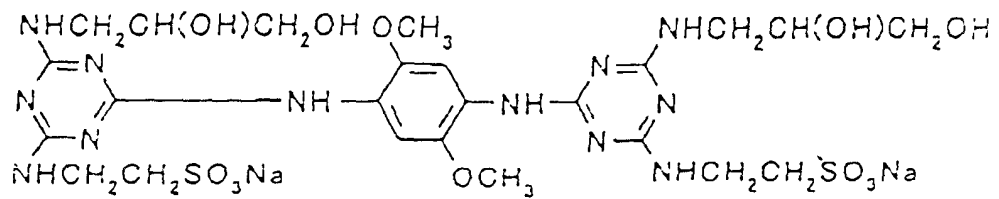
A-5)



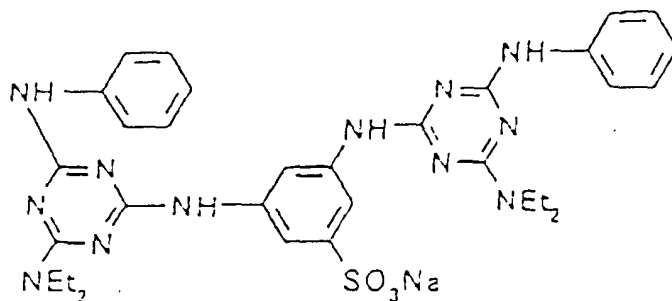
A-6)



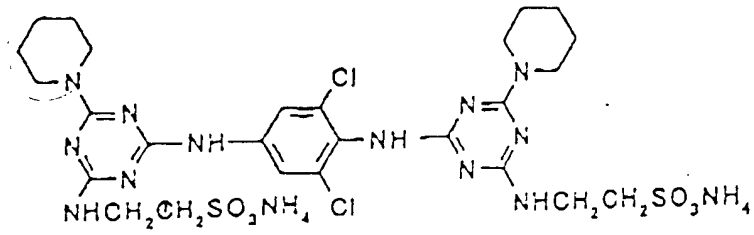
A-7)



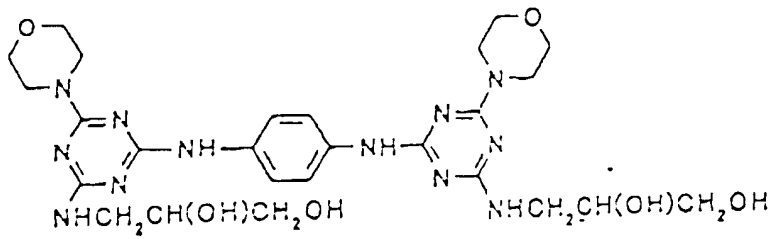
A-8)



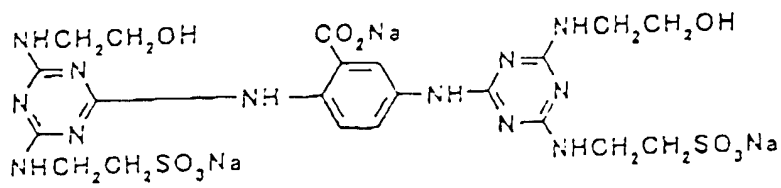
A-9)



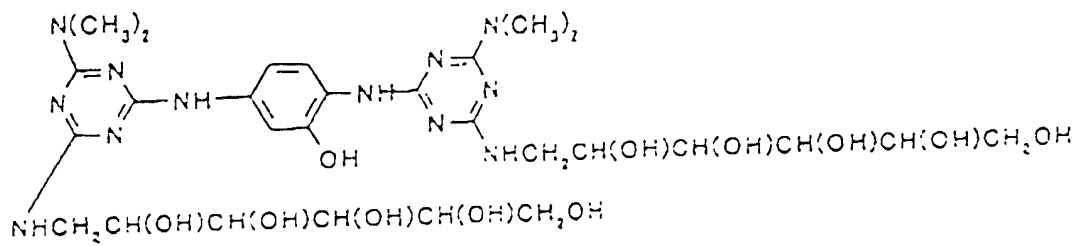
A-10)



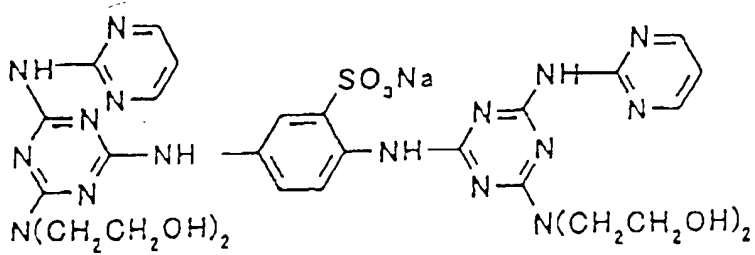
A-11)



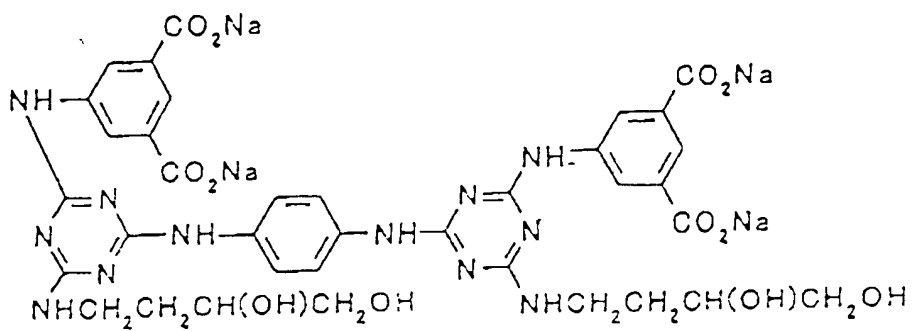
A-12)



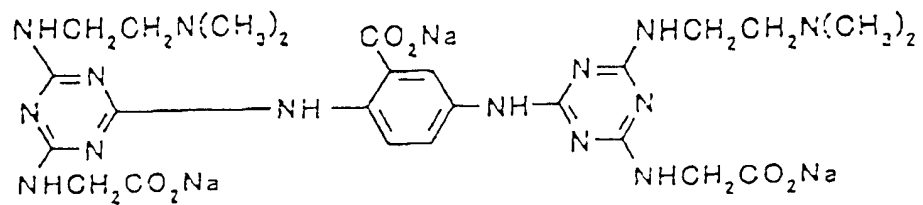
A-13)



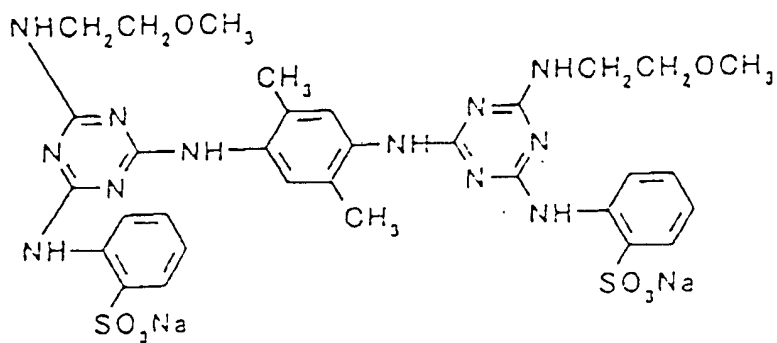
A-14)



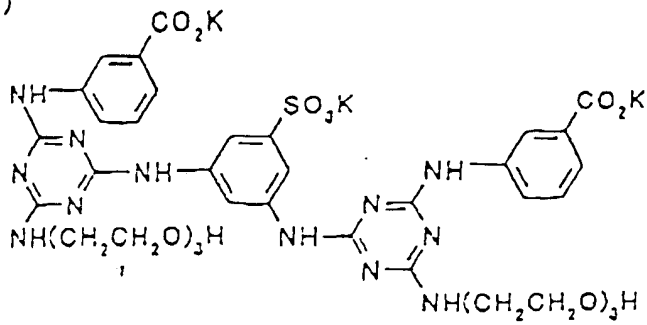
A-15)



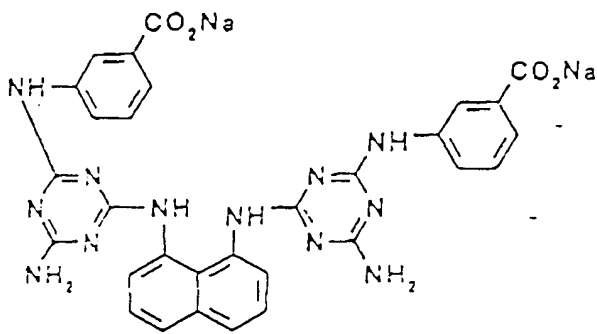
A-16)



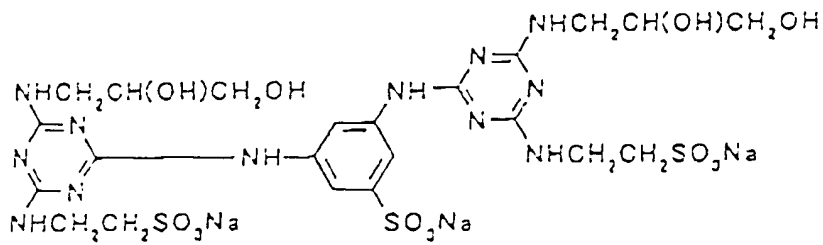
A-17)



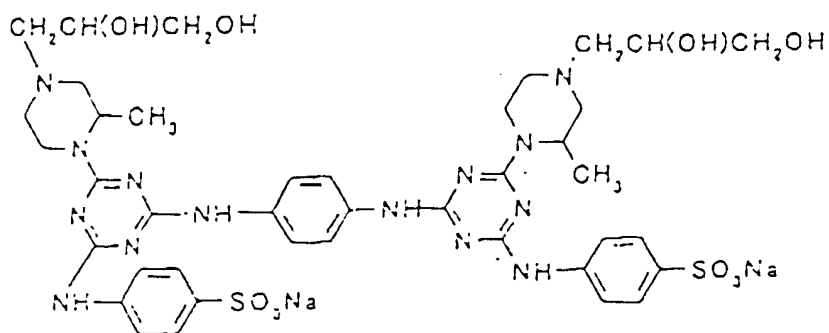
A-18)

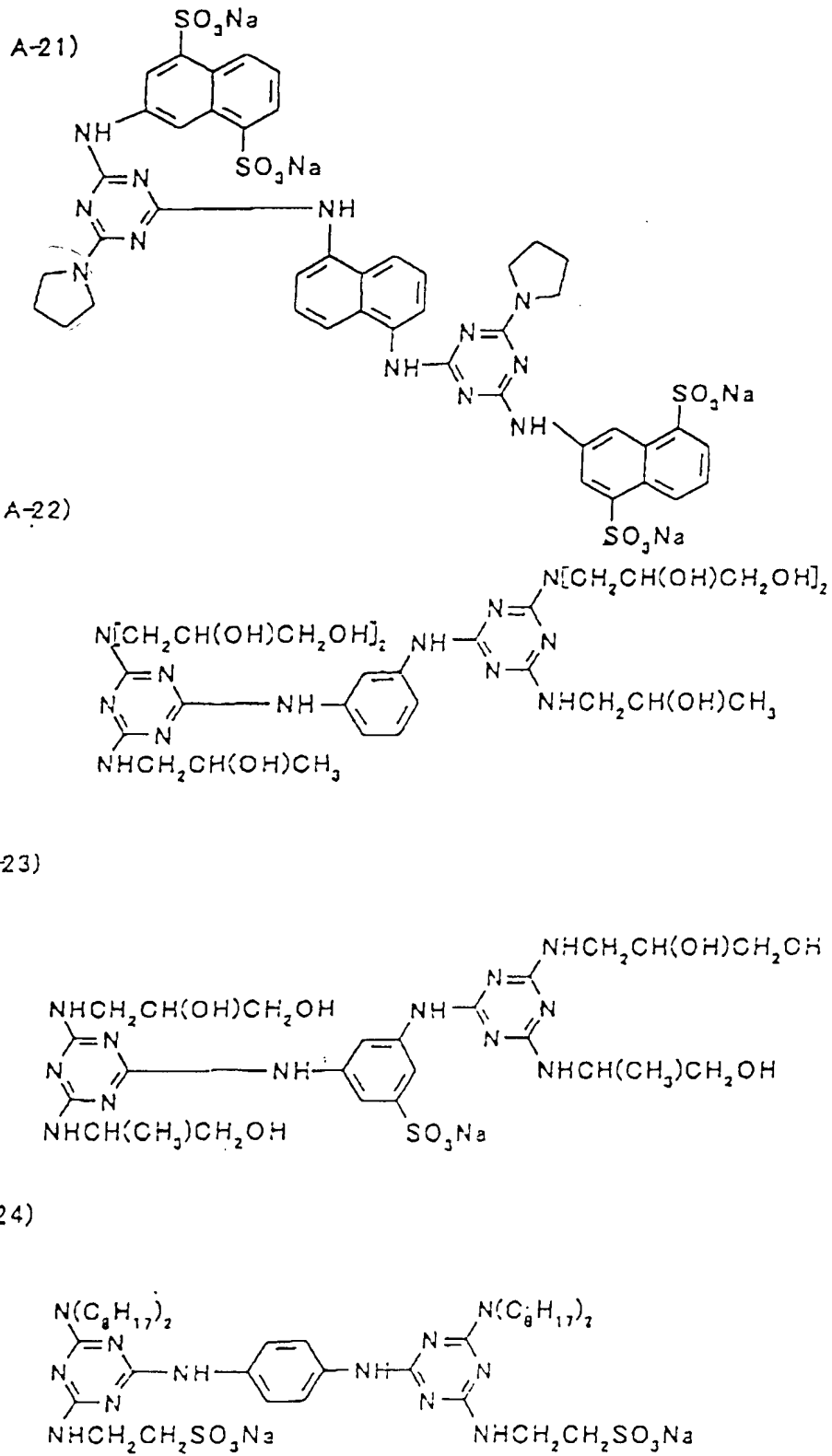


A-19)

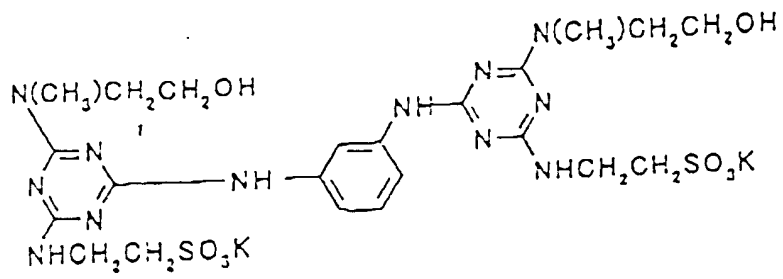


A-20)

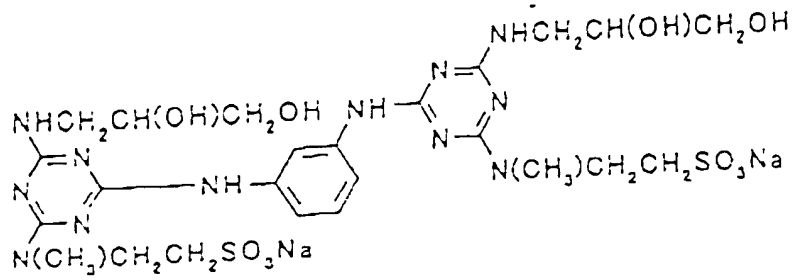




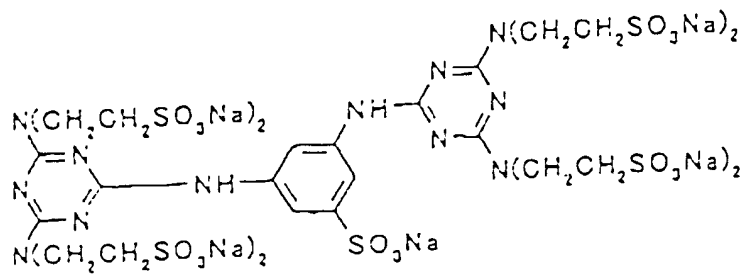
A-25)



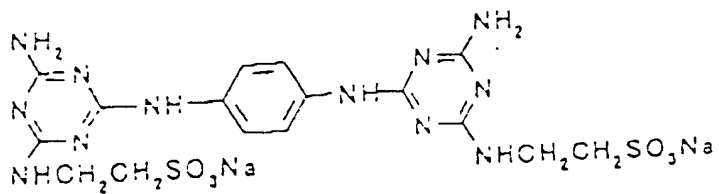
A-26)



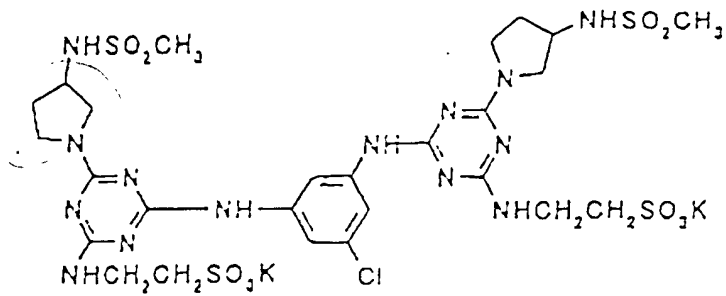
A-27)



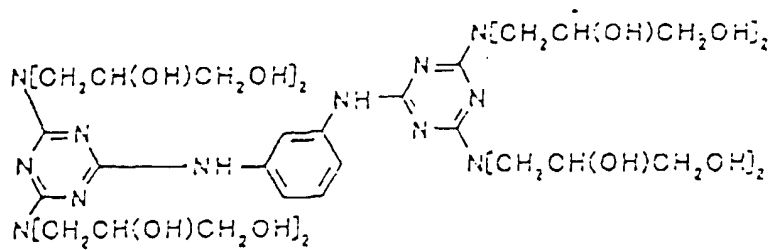
A-28)



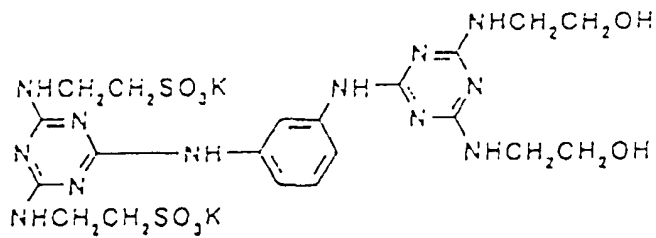
A-29)



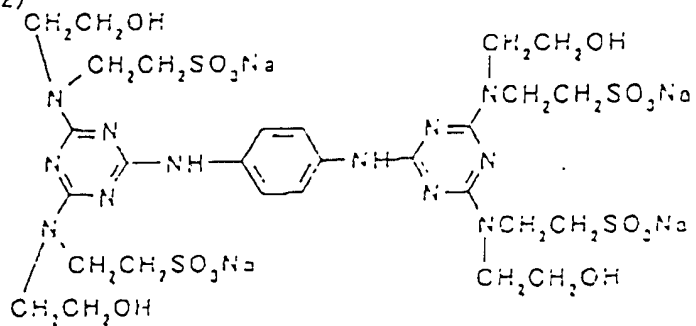
A-30)



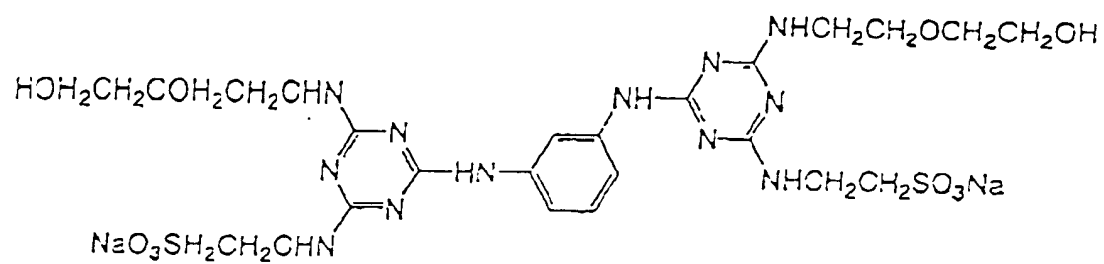
A-31)



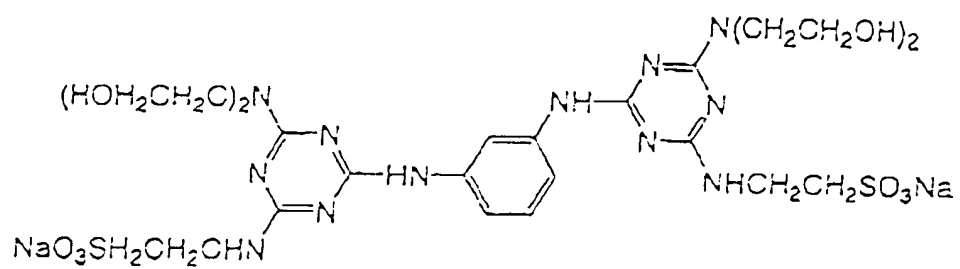
A-32)



A-33)



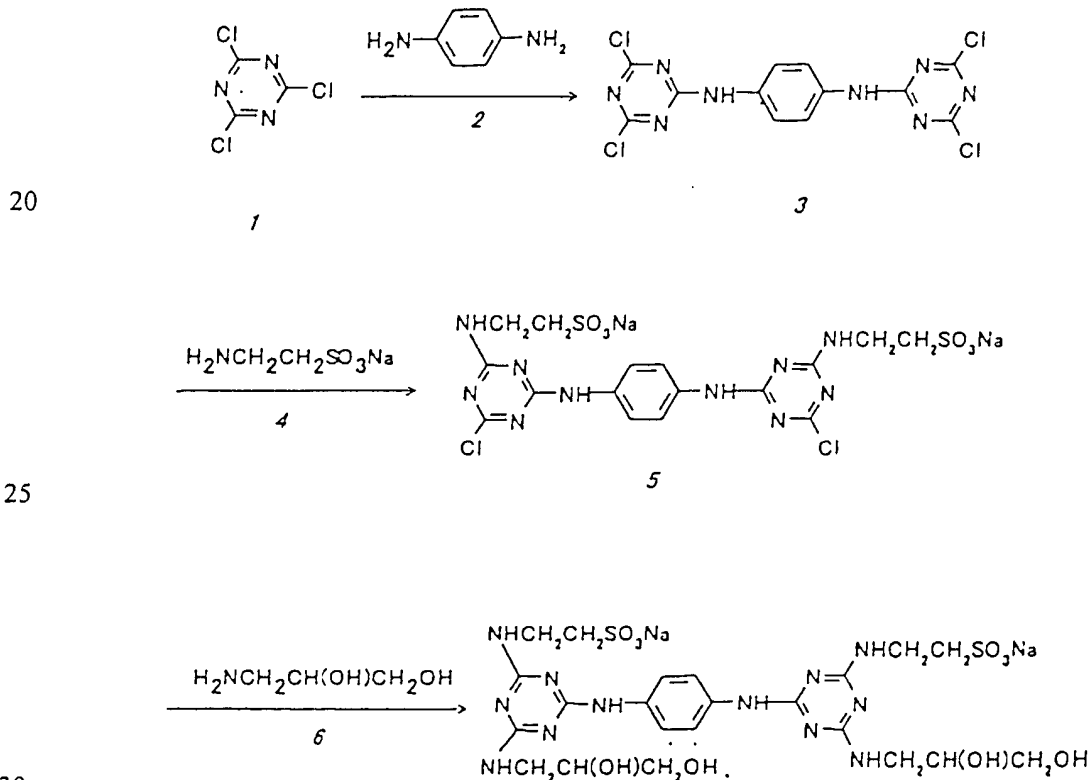
A-34)



- 式(I)表示的化合物可参照例如 Hirotsugu Matsui 的 Yuki Gosei Kagakai Shi(有机合成化学协会杂志)第 17 卷, 第 528 页(1959)和日本专利 2618748 来合成。更具体地, 将氰尿酸氯与亚苯基二胺衍生物或亚萘基二胺衍生物反应, 然后与胺反应的方法是优选的。将亚苯基二胺衍生物或亚萘基二胺衍生物通过两步或在最后阶段反应的方法也是优选的。该反应中使用的溶剂的实例包括水和有机溶剂诸如醇、酮、醚和酰胺。在这些中, 水和水溶性有机溶剂是优选的。也可使用其混合溶剂, 在混合溶剂中, 水和丙酮的混合溶剂是最优选的。所使用的碱的实例包括有机碱, 诸如三乙胺、吡啶和 1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯, 和无机碱诸如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾。
- 10 在这些中, 无机碱是优选的, 特别是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸钾是更优选的。反应温度是-20-150°C, 优选-10-100°C。更具体地说, 在第一阶段的反应温度优选是-10-10°C, 在第二阶段的反应温度是 0-40°C, 在第三阶段的反应温度是 40-100°C。

合成实施例 1

- 15 本发明化合物(A-2)是通过以下所示的合成反应路线合成:



(化合物 3 的合成)

向三颈烧瓶中, 加入 37.6g 化合物(1)和 280ml 丙酮, 同时在冰-丙酮浴中搅拌, 将含有 10.8g 化合物(2)和 10ml 丙酮的溶液经 10 分钟滴加入, 同时保持内部温度在-7—2℃。滴加完成之后, 将含有 10.6g 碳酸钠和 100ml 水的溶液经 10 5 分钟滴加入。此时, 内部温度为 2—7℃。在滴加完成后, 除去冰-丙酮浴, 并继续搅拌 30 分钟。空吸-过滤沉淀的晶体, 得到目标化合物(3), 为粗产品。该产品原封不动用于下一步骤。

(化合物 5 的合成)

向三颈烧瓶中加入 25.0g 化合物(4)和 250ml 水, 同时搅拌, 加入 21.2g 碳酸 10 钠并溶解。然后, 加入以上得到的化合物(3), 该混合物在内部温度为 85℃下被搅拌 5 小时。搅拌完成后, 反应溶液被冷却至室温, 空吸-过滤沉淀的晶体, 得到目标化合物(5), 为粗产品。该产品原封不动地被用于下一步骤。

(化合物 A-2 的合成)

向三颈烧瓶中加入 45.6g 化合物(5)和 200ml 水, 该混合物在内部温度 85℃ 15 下被搅拌 10 小时。反应混合物通过旋转蒸发器被浓缩, 向其中加入 500ml 乙醇。得到的晶体被空吸-过滤, 得到 111.2g 目标化合物 A-2。通过液相色谱测定该化合物的纯度, 发现是 64.5%(收率: 98%)。该液相色谱的条件如下:

柱: TSK-凝胶 ODS-80TM(由 Tosoh 公司生产的)

洗脱液:

20 溶液 A: 向 1 升水中加入 20mlPIC A 试剂溶液(由 Waters 生产)得到的

溶液 B: 向含有 800ml 甲醇和 200 水的混合溶液中加入 20mlPIC 试剂溶液(由 Waters 生产)得到的。

溶液 A/溶液 B:

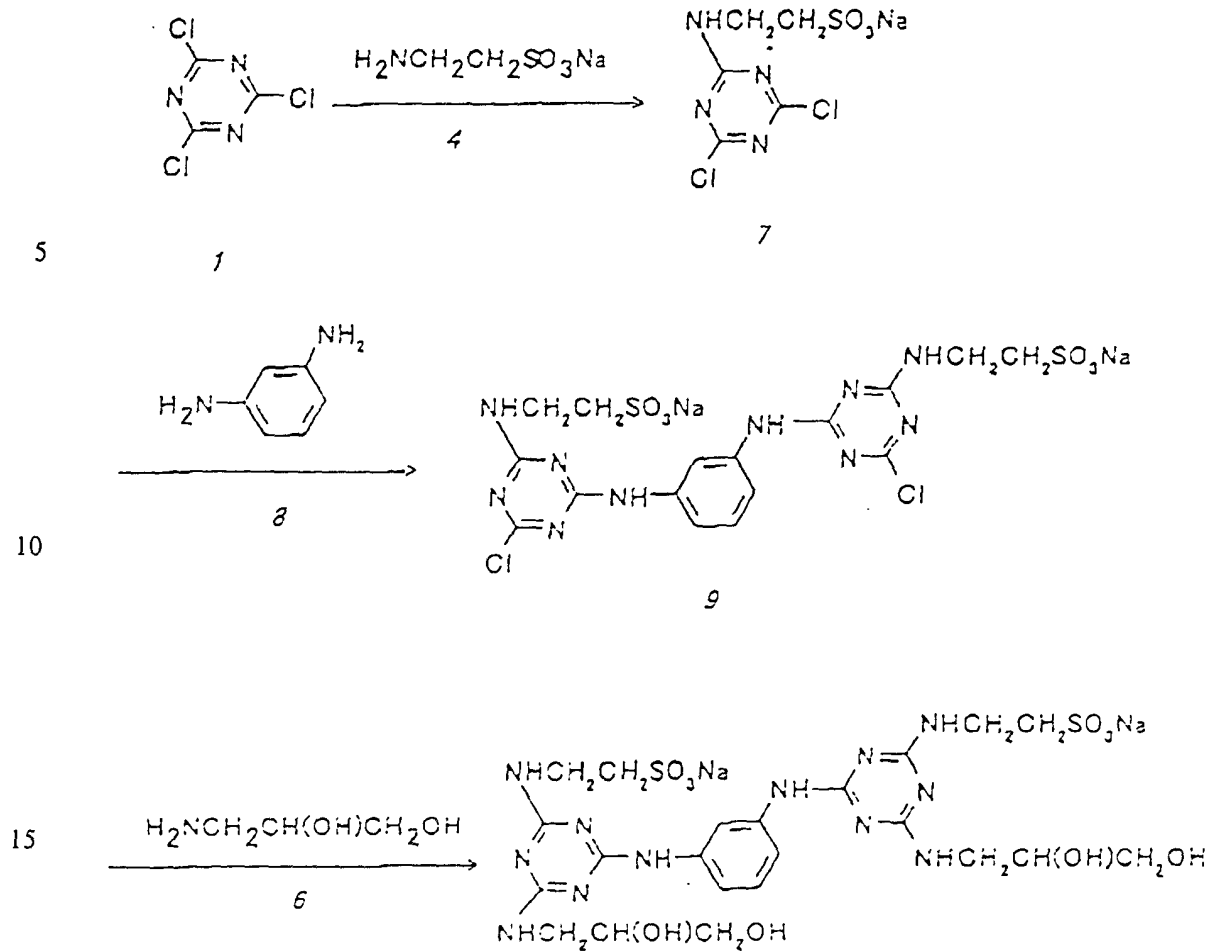
根据梯度 50/50(0 分钟)—0/100(35 分钟)变化

25 检测波长: 254nm

在上述条件下, 由记录纸上记录的峰面积确定纯度。

合成实施例 2

通过以下所述的合成反应路线合成本发明化合物(A-3):



(化合物9的合成)

向三颈烧瓶中，加入 37.6g 化合物(1)和 280ml 丙酮，在冰-丙酮浴中搅拌该
 20 混合物。向内部温度为-7 至-2℃的含有 25.0g 化合物(4) 的溶液中，经 15 分钟
 滴加 21.2g 碳酸钠和 250ml 水。滴加完成后，移去冰-丙酮浴，在冰-冷却浴中
 继续搅拌 30 分钟。向其中经 10 分钟滴加由 10.8g 化合物(8)溶解在 100ml 丙酮
 中得到的溶液，然后，经 5 分钟滴加由 10.6g 碳酸钠溶解在 30ml 水中得到的溶
 25 液。之后，移去冰浴，继续搅拌 3 小时。空吸-过滤沉淀的晶体，得到目标化合
 物(9)，为粗产品。该产品原封不动地被用于下一步骤。

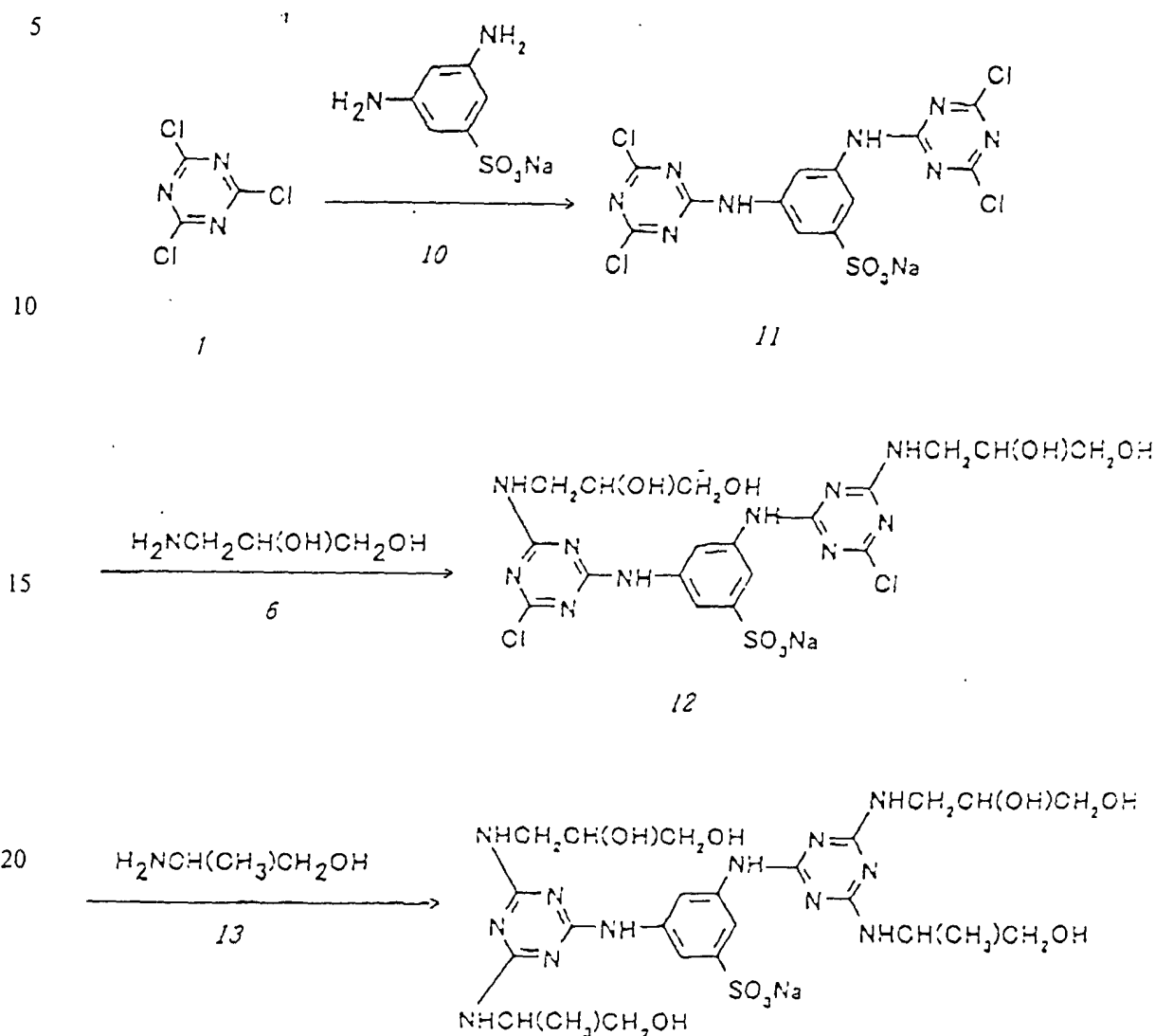
(化合物 A-3 的合成)

向三颈烧瓶中加入以上得到的化合物(9)，45.6g 化合物(6)和 200ml 水，在
 内部温度 85℃下搅拌 5 小时后，通过旋转蒸发器蒸馏掉 150ml 水。向其中加
 入 600ml 甲醇，空吸-过滤沉淀的晶体。在加入 50ml 水后，在加热下溶解该晶
 30 体，向其中加入 600ml 甲醇。空吸-过滤沉淀的晶体，得到 89.0g 目标化合物 A-3。

通过液相色谱测定该化合物的纯度，发现为 58.0%(收率: 71%)。该液相色谱的条件同合成实施例 1。

合成实施例 3

通过以下所示的合成路线合成本发明化合物(A-23):



(化合物 12 的合成)

- 25 向三颈烧瓶中，加入 37.6g 化合物(1)和 280ml 丙酮，在冰-丙酮浴中搅拌该混合物。向含有 21.0g 化合物(10)的溶液中，经 15 分钟滴加 10.6g 碳酸钠和 250ml 水，同时保持内部温度在-7 至 0°C。在滴加完成后，移去冰-丙酮浴，在冰浴中继续搅拌 30 分钟。向其中经 10 分钟滴加在 100ml 丙酮中溶解 18.2g 化合物(6)得到的溶液，然而经 5 分钟滴加将 10.6g 碳酸钠溶解在 30ml 水中得到的溶液。
- 30 之后，移去冰浴，继续搅拌 3 小时。空吸-过滤沉淀的晶体，得到目标化合物(12)，

为粗产品。该产品原封不动被用于下一步骤。

(化合物 A-23 的合成)

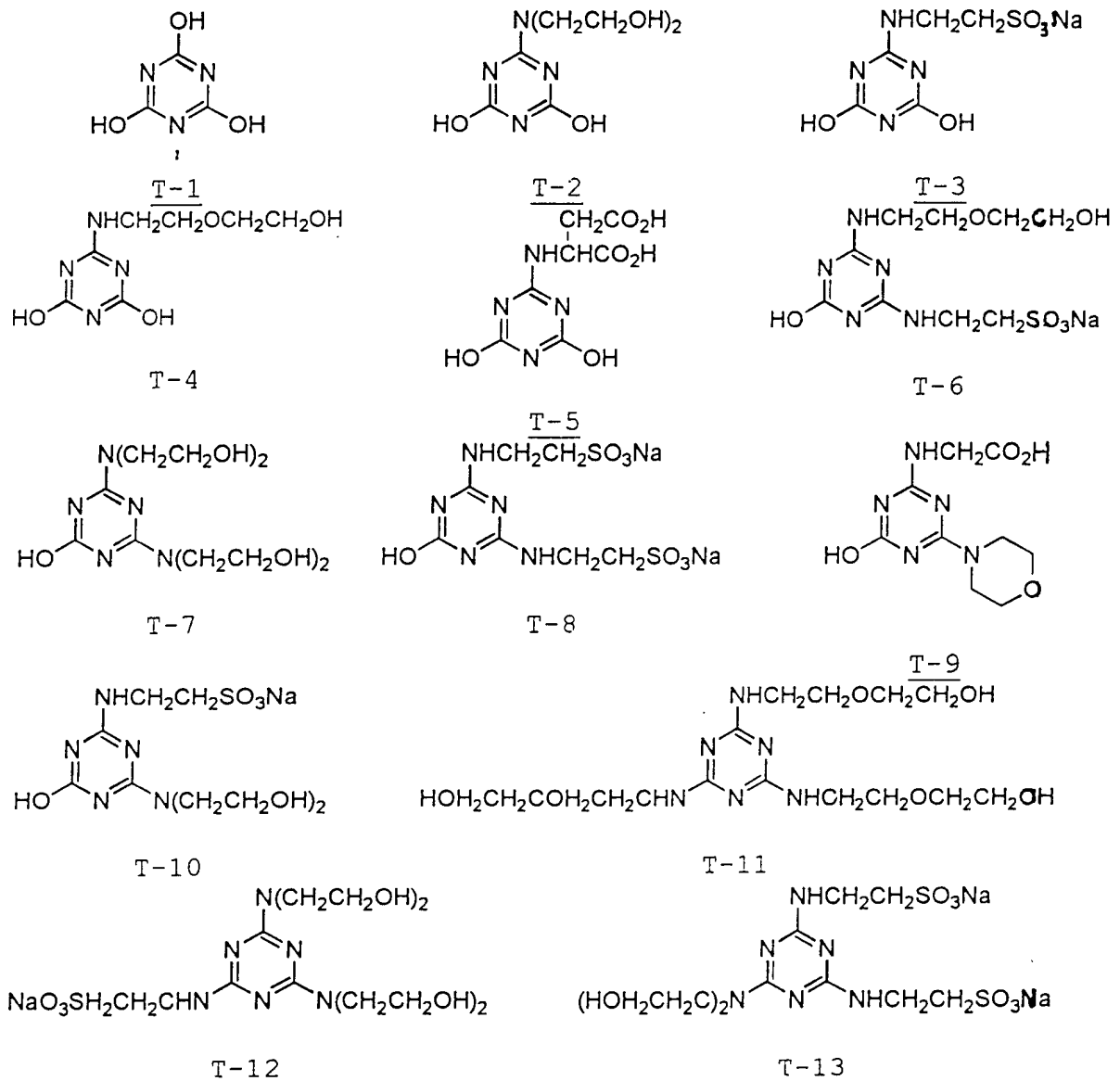
向三颈烧瓶中，加入以上得到的化合物(12)、37.6g 化合物(13)和 300ml 水，在内部温度 85°C 下搅拌 5 小时后，通过旋转蒸发蒸馏出 150ml 水。向其中加入 600ml 甲醇，空吸-过滤沉淀的晶体。在加入 60ml 水之后，在加热下溶解该晶体，向其中加入 600ml 甲醇。空吸-过滤该沉淀的晶体，得到 58.7g 目标化合物 A-23。通过液相色谱测定该化合物的纯度，发现为 72.0%(收率：61%)。该液相色谱的条件同合成实施例 1。

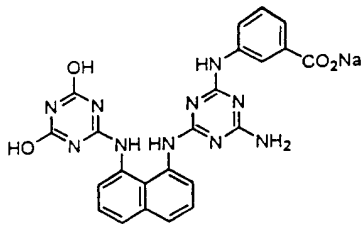
在本发明化合物具有多种不对称碳的情况下，对于同一结构，存在多个立体异构体，本发明包括所有可能的立体异构体。可使用不包括在多种立体异构体内的仅一个立体异构体或几个立体异构体的混合物。

在本发明的处理组合物中，可使用式(I)表示的一种化合物或可结合使用多个化合物。可自由选择向处理组合物中加入的化合物的数目和种类。本发明化合物还可结合一个或多个双(三嗪基氨基) 芪二磺酸化合物使用。在此时，还可自由选择所使用的化合物的数目和向处理溶液中加入的化合物的种类。

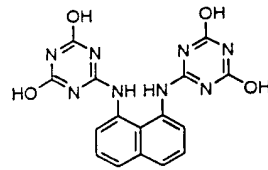
与本发明化合物结合使用的双(三嗪基氨基) 芪二磺酸化合物是公知或可商购的基于二氨基芪的荧光增白剂。公知的双(三嗪基氨基) 芪二磺酸化合物的优选实例包括在 JP-A-6-329936, JP-A-7-140625 和 JP-A-10-104809 中描述的化合物。可商购的化合物描述在例如 Senshoku Note (染料注解)，第 19 版，第 165—168 页，Sensyoku Sha。在这里描述的产品中，Blankophor BSUliq. REU 和 Hakkol BRK 是优选的。

为了进一步改进溶解性或残留彩色还原影响，本发明的化合物除了双(三嗪基氨基) 芪二磺酸化合物外，可以与含有三嗪环的化合物一起使用。一起使用的含有三嗪环的化合物可以单独使用，也可以组合使用。含有三嗪环的化合物的例子列于下面，但本发明不限于此。

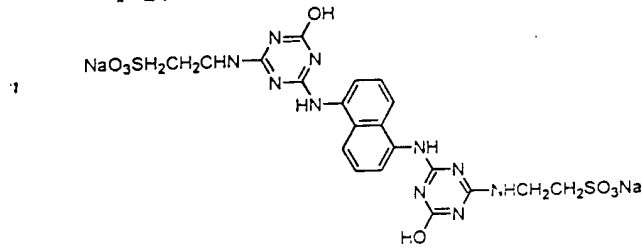




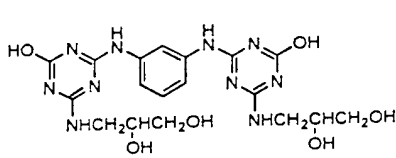
T-20



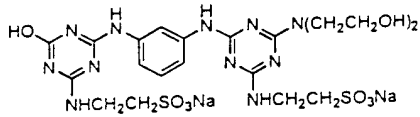
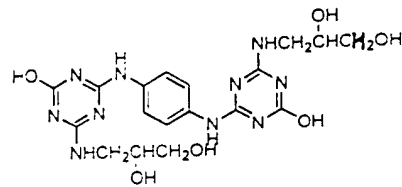
T-21



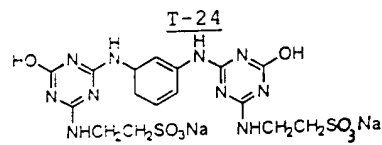
T-22



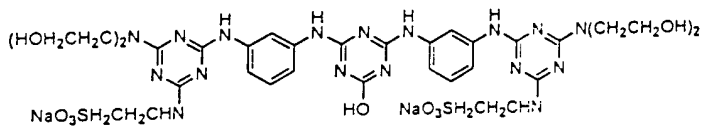
T-23



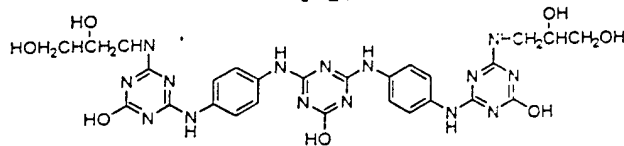
T-25



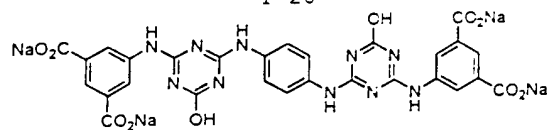
T-26



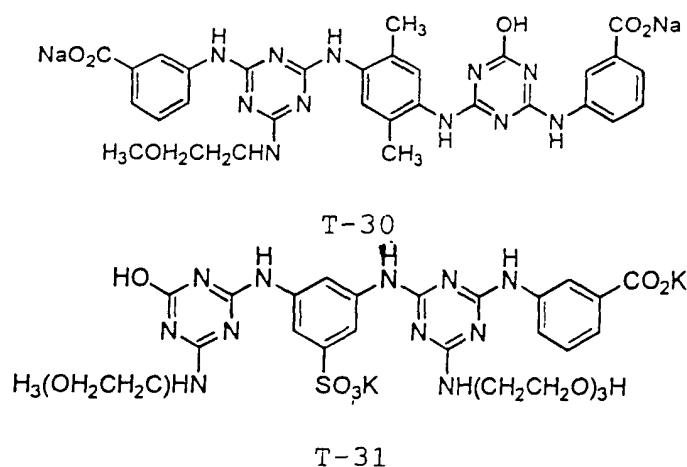
T-27



T-28



T-29



以下详细描述用于本发明的处理组合物。用于本发明的处理组合物意思是在进行卤化银彩色照相感光材料的成像中，处理所需的处理组合物。其具体的实例包括显色组合物、漂白组合物、漂白一定影组合物、定影组合物、水洗组合物和稳定组合物。该处理溶液还可是黑-和-白显影组合物、可逆组合物或预漂白组合物。这些处理组合物可制备作为槽液或补充液，和可制备成具有使用时的浓度或制备成浓缩溶液。在浓缩溶液的情况下，本发明处理组合物在使用时，按预定的比例与水混合并作为补充液或槽液使用。本发明化合物特征在于制备的为溶液状态的组合物具有优异的沉淀稳定性，然而，本发明化合物还可用于粒状、片、粉末或悬浮液形式的处理溶液中。

本发明组合物还可以是添加剂组合物。本文使用的术语“添加剂组合物”意思是添加到槽溶液中的组合物或在进行卤化银彩色照相感光材料的成像中，在处理之前或处理过程中所需的补充液，其发挥了控制照相性能的作用。

在本发明处理组合物中，式(T)化合物的浓度，在操作液的情况下，为 0.05-20mmol/L，优选 0.15-15mmol/L，更优选 0.2-10mmol/L。在本发明处理组合物用水或另一种处理组合物稀释并然后使用的情况下，该处理组合物的浓度是浓度放大倍数乘以使用时溶液的浓度得到的数值。这里使用的“浓度放大倍数”意思是，如本领域通常使用的，处理组合物中的组份浓度和使用时处理溶液中的组份浓度之比。

双(三嗪基氨基)芪二磺酸化合物在加工溶液中的浓度可以从 0.05 到 20 毫摩尔/升, 优选从 0.1 到 10 毫摩尔/升, 更优选从 0.2 到 10 毫摩尔/升。当本发明的处理组合物用水或其它处理组合物稀释然后使用时, 加工溶液的浓度值为使用中的溶液浓度乘以浓度放大倍率。

除了双(三嗪基氨基)芪二磺酸化合物以外的含有三嗪环的化合物在加工溶液中的浓度可以从 0.01 到 10 毫摩尔/升, 优选从 0.05 到 5 毫摩尔/升, 更优选从 0.1 到 5 毫摩尔/升。当本发明的处理组合物用水或其它处理组合物稀释然后使用时, 加工溶液的浓度值为使用中的溶液浓度乘以浓度放大倍率。

在本发明成像方法中, 至少一种处理步骤使用本发明的处理组合物。本发明可用于多个步骤或所有步骤。

制备本发明处理组合物的方法包括几种方法, 但通过以下三种方法可得到良好的结果。然而, 在本发明实施中, 生产方法不限于这三种方法。

[方法 A]

预先向混合槽中加入少量水, 然后向其中加入化学组份, 同时进行搅拌的方法。

[方法 B]

预先在混合槽中混合化学组份并加入少量水的方法。

[方法 C]

预先将化学组份分成适当的组, 将每组溶解在水和亲水有机溶剂中, 形成浓缩溶液并混合各浓缩溶液的方法。

也可使用部分使用这些方法的生产方法。

本发明处理组合物可以是显影组合物、漂白-定影组合物、定影组合物、水洗或稳定组合物或添加剂组合物, 这些处理组合物在下文被一个个描述。

本发明显色组合物含有显色剂, 该显色剂优选是已知的芳族伯胺显色剂, 更优选对亚苯基二胺衍生物。其典型实例列在下文, 然而, 本发明不限于这些。最近, 在一些黑-和-白感光材料中, 加入成色剂形成黑色, 并使用通常用途的显色溶液形成黑-和-白像。本发明处理组合物也可施用到这种感光材料中。

- 1) N,N-二乙基-对-亚苯基二胺
- 2) 4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺

- 3) 4-氨基-N-(β -羟乙基)-N-甲基苯胺
- 4) 4-氨基-N-乙基-N-(β -羟乙基)苯胺
- 5) 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β -羟乙基)苯胺
- 6) 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(3-羟丙基)苯胺
- 5 7) 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(4-羟丁基)苯胺
- 8) 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β -甲磺酰乙基)苯胺
- 9) 4-氨基-N,N-二乙基-3-(β -羟乙基)苯胺
- 10) 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β -甲氧基乙基)苯胺
- 11) 4-氨基-3-甲基-N-(β -乙氧基乙基)-N-乙基苯胺
- 10 12) 4-氨基-3-甲基-N-(3-氨基甲酰基丙基)-N-正丙基苯胺
- 13) 4-氨基-3-甲基-N-(4-氨基甲酰基丁基)-N-正丙基苯胺
- 14) N-(4-氨基-3-甲基苯基)-3-羟基吡咯烷
- 15) N-(4-氨基-3-甲基苯基)-3-羟甲基吡咯烷
- 16) N-(4-氨基-3-甲基苯基)-3-吡咯烷羧酰胺

15 在这些对亚苯基二胺衍生物中，化合物 5)–8)和 12)是优选的，化合物 5)和 8)是最优选的。这些固态的对亚苯基二胺衍生物通常是硫酸盐、盐酸盐、对甲苯磺酸盐、萘二磺酸盐或 N,N-双(磺基乙基)羟基胺。这些衍生物还可作为无平衡盐的游离形式加入。芳族伯胺显影剂在使用溶液中的浓度是 4–100mmol/L，优选 6–50mmol/L，更优选 8–25mmol/L。

20 本发明显色剂可含有能够抑制显色剂沉淀的化合物，其实例包括在 JP-A-11-174643 中描述的聚乙二醇、芳基磺酸、烷基磺酸和尿素化合物。这些中，二乙二醇、聚乙二醇 300、对甲苯磺酸和其盐、具有 5–9 个碳原子的直链烷基磺酸和其盐，和亚乙基脲是优选的，因为这些化合物几何没有影响照相性质并表现良好的效果。

25 本发明显色组合物优选含有能够抑制显色剂因空气氧化变质的化合物，即防腐剂。亚硫酸盐和羟基胺优选被用作无机防腐剂。这种无机防腐剂表现出非常高的防腐活性，并优选与有机防腐剂结合使用。根据被加工的感光材料，亚硫酸盐和羟基胺在颜色显影过程中有时相反地影响照相性质，因此，在一些情况下，仅使用一种或基本上不含这些化合物，但仅使用有机防腐剂。

30 有效的有机防腐剂的实例包括羟基胺衍生物、异羟肟酸、酰肼、苯酚、 α -

羟基酮、 α -氨基酮、糖化物、单胺、二胺、聚胺、季铵盐、硝酰基化合物、醇、脞、二酰胺、缩合的环状胺、环酰胺、水杨酸、聚乙烯亚胺、烷醇胺和芳族多羟基化合物。在这些有机防腐剂中，在 JP-A-3-56456 和 JP-A-3-33845 中描述的羟基胺衍生物和在 JP-A-3-33846 和 JP-A-6-148841 中描述的化合物是优选的。

出于在连续处理中改善显色剂的稳定性，羟基胺衍生物优选与烷醇胺结合使用。优选与羟基胺结合使用的化合物的实例包括三异丙醇胺和三乙醇胺。与环酰胺化合物结合使用也是优选的，在环酰胺化合物中， ϵ -己内酰胺是特别优选的。

本发明显色组合物的 pH 优选是 9.5—13.5，由此制备的显色剂是 9.0—12.2，优选 9.9—11.2。为了保持 pH，优选加入缓冲剂，缓冲剂优选是钾或钠无机盐，诸如碳酸盐、碳酸氢钠、磷酸盐、硼酸盐和四硼酸盐。另外，优选使用有机化合物诸如 5-磺基水杨酸、 β -丙氨酸、脯氨酸和三羟基氨基甲烷，然而，本发明不限于这些化合物。根据显色补充液浓度，缓冲剂被掺至浓度 0.1mol/L 或更大，优选 0.1—0.4mol/L。

本发明显色组合物可含有各种螯合剂作为诸如钙和镁的沉淀抑制剂。该螯合剂可单独使用或与两种或多种组合使用。因此，优选的化合物包括次氨基三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺四乙酸、N,N,N'-三亚甲基磷酸、乙二胺-N,N,N',N'-四亚甲基磺酸、乙二胺琥珀酸(s,s 形式)、2-膦基丁烷-1,2,4-三羧酸、1-羟基-亚乙基-1,1-二磷酸和 1,2-二羟基苯-4,6-二磺酸。该螯合剂若以掩盖显色剂中的金属离子的足够大的量加入，则是绰绰有余的。螯合剂通常被加至浓度大约 0.1—10g/L。

若需要，任意的显影促进剂可加入到本发明显色组合物中。显影促进剂的实例包括聚氧化烯、1-苯基-3-吡唑烷酮、醇和羧酸。

此外，任意的防模糊剂可加入本发明显色组合物中。防模糊剂的实例包括金属卤化物诸如溴化钾和碘化钾，由含氮的杂环化合物表示的有机防模糊剂。有机防模糊剂的实例包括苯并三唑、6-硝基苯并咪唑、5-硝基异吲唑、5-甲基苯并三唑、5-硝基苯并三唑、5-氯苯并三唑、2-噻唑基苯并咪唑、2-噻唑基甲基苯并咪唑、吲唑、羟基氮杂二氢吲哚和腺嘌呤。除了这些之外，若需要的化，也可加入烷基羧酸、芳基羧酸或糖化物。

在本发明实施的显色中，在彩色照片感光材料的情况下，处理温度为 30—55°C，优选 35—50°C，更优选 38—45°C。显影时间为 5—90 秒，优选 8—60 秒，更优选 10—45 秒。补充液的量，优选是较少量，适当的量为每 1m² 感光材料 15—200ml，优选 20—120ml，更优选 30—60ml 补充液。

- 5 在彩色底片的情况下，处理温度为 30—55°C，优选 35—50°C，更优选 38—45°C。显影时间为 45 秒至 5 分钟，优选 60 秒—4 分钟，更优选 90 秒—3 分钟，至 15 秒。补充液的量优选是较少量，适当的量为每 1 卷 24 张 10—200ml，优选 12—60ml，更优选 15—30ml 补充液。

- 10 在彩色可逆胶片的情况下，处理温度为 32—45°C，优选 35—40°C，更优选 36.5—39.5°C。显影时间为 4—8 分钟，优选 5—7 分钟，更优选 5 分钟 30 秒至 6 分 30 秒。补充液的量，优选是较少量，适当的量为每 1m² 感光材料，1000—3000ml，优选 1500—2800ml，更优选 2000—2400ml 补充液。

由浓缩 JP-A-11-174643、JP-A-11-194461 和 JP-A-11-194462 中描述的补充液得到的彩色显影组合物是优选的实例。

- 15 用于本发明漂白组合物和漂白-定影组合物中的漂白剂可以是公知的漂白剂，但特别地，优选有机配合盐(例如氨基多羧酸或有机酸诸如柠檬酸、酒石酸和苹果酸的配合盐)，铁(III)过硫酸盐和过氧化氢。也可组合使用两种或多种漂白剂。

- 20 在这些漂白剂中，铁(III)的有机配合盐是优选的，这是鉴于其快速的处理能力和环境抗污染性。用于形成铁(III)的有机配合盐的氨基多羧酸或其盐的实例包括化合物诸如生物可降解的乙二胺琥珀酸(SS-形式)，可生物降解的 N-2-羧乙基-L-天冬氨酸、可生物降解的 β -丙氨酸二乙酸、可生物降解的甲基亚氨基二乙酸、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、1,3-丙二胺四乙酸、次氨基三乙酸、环己烷二胺四乙酸、亚氨基二乙酸和乙二醇醚二胺四乙酸。这些化合物可以
- 25 是钠盐、钾盐、锂盐或铵盐形式。在这些化合物中，乙二胺琥珀酸(s,s-形式)，N-(2-羧乙基)-L-天冬氨酸， β -丙氨酸二乙酸、甲基亚氨基二乙酸、乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸和 1,3-丙二胺四乙酸是优选的，因为它们的铁(III)配合盐提供了良好的照相性质。该铁配合盐可以配合盐形式使用或使用螯合剂诸如氨基多羧酸，由铁盐诸如硫酸铁、氯化铁、硝酸铁、硝酸铁铵和磷酸铁形成
- 30 铁离子配合物盐。也可使用形成铁离子配合物盐所需的过量螯合剂。在漂白或

漂白-定影溶液中的漂白剂的浓度，就溶液在使用时的浓度而论，为 0.01—1.0mol/L，优选 0.05—0.50mol/L，更优选 0.1—0.5mol/L。

还优选将缓冲剂加入漂白或漂白-定影溶液中。所选择的缓冲剂的变化取决于预期的 pH，然而，该种化合物的优选实例包括有机酸诸如琥珀酸、马来酸、乙醇酸、丙二酸、富马酸、磺基琥珀酸和乙酸，有机碱诸如咪唑和二甲基咪唑和由 JP-A-9-211819 的式(A-a)和(B-b)表示的化合物。在使用时的溶液中，所添加的该化合物的量优选为 0.005—3.0mol/L，更优选 0.05—1.5mol/L。该漂白溶液的 pH 范围优选为 2—7，更优选 3—6。在漂白-定影溶液的情况下，pH 优选为 3—8，更优选 4—7。

10 在本发明的彩色照片感光材料的漂白-定影中，处理温度为 30—55℃，优选 35—50℃，更优选 38—45℃。漂白-定影的时间为 5—90 秒，优选 8—60 秒，更优选 10—45 秒。显影剂的量，优选是较少量，适当的量为每 1m² 的感光材料，20—200ml，优选 25—120ml，更优选 30—50ml。

在彩色底片的漂白中，处理温度为 30—55℃，优选 35—50℃，更优选 38—45℃。漂白时间为 12 秒—2 分钟，优选 15 秒—1 分钟 15 秒，更优选 18—60 秒。补充液的量，优选是较少量，适当的量为每 1 卷 24 张，2.5-50ml，优选 3—25ml，更优选 4—12ml。

在彩色可逆胶片的漂白中，处理温度为 30—45℃，优选 33—40℃，更优选 37—39℃。漂白时间为 4—8 分钟，优选 5—7 分钟，更优选 5 分钟 30 秒—6 分钟 30 秒。补充的量，优选是较少量，适当的量为每 1m² 感光材料 160—400ml，优选 180—300ml，更优选 200—250ml。

用于漂白-定影组合物和本发明定影组合物中的定影剂是已知的定影剂。其具体的实例包括硫代硫酸盐诸如硫代硫酸钠和硫代硫酸铵；硫代氰酸盐诸如硫代氰酸钠和硫代氰酸铵；乙烯二乙醇酸，3,6-二噻-1,8-辛二醇和描述在 JP-A-4-317055 中的硫代醚化合物；和描述在 JP-A-4-143757 和 JP-A-4-230749 中的水溶性卤化银溶解剂，诸如介离子化合物。这些可单独使用或两种或多种组合使用。定影剂优选是硫代硫酸盐，更优选硫代硫酸铵。在定影溶液或漂白-定影溶液中的定影剂的浓度优选为 0.3—2mol/L，更优选 0.5—1.5mol/L。

漂白-定影组合物或定影组合物优选含缓冲剂。缓冲剂的优选实例包括杂环有机碱诸如咪唑和二甲基咪唑、氨基亚烷基磺酸诸如牛磺酸，和二元酸诸如琥

珀酸、马来酸和丙二酸。pH 优选为 3—8，更优选为 4—7。

本发明漂白-定影组合物和定影组合物优选含有能够释放亚硫酸盐离子的化合物作为防腐剂，即亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或偏亚硫酸氢盐。该化合物优选以钾盐、钠盐或铵盐形式加入。另外，优选含有芳基亚磺酸诸如对甲苯亚磺酸、间羧基苯亚磺酸和对氨基苯亚磺酸。这种化合物在使用溶液中优选含有的浓度为 0.02—1.0mol/L。除了以上描述的，抗坏血酸、羰基亚硫酸加成物或羰基化合物可作为防腐剂加入。

本发明漂白-定影组合物和定影组合物还可含有能够形成稳定银离子的含巯基氮的杂环化合物，以便改善像保存性，诸如巯基三唑、氨基巯基三唑和 N-甲基巯基咪唑，或描述在 JP-A-5-303185 中的双脒、双胍或单脒，其加速了显影剂的清除。除了这些，若需要的话，可向本发明漂白组合物和定影组合物中加入聚合物诸如聚乙二醇或聚乙烯基吡咯烷酮、螯合剂、消泡剂、防模糊剂等。

在本发明的彩色照片感光材料的漂白-定影中，处理温度、漂白-定影时间和补充量同上述。在彩色底片定影中，处理温度为 30—55℃，优选 35—50℃，更优选 38—45℃。漂白时间是 20 秒至 2 分钟，优选 30 秒—1 分钟 40 秒，更优选 35 秒至 1 分钟 20 秒。显像量，优选是较少量，适当的量为每 1 卷 24 张，4—60ml，优选 5—40ml，更优选 6—30ml。

在彩色可逆胶片的定影中，处理温度为 30—45℃，优选 33—40℃，更优选 37—39℃。定影时间为 2—6 分钟，优选 3—5 分钟，更优选 3 分钟 30 秒至 4 分钟 30 秒。显像量，优选是较少量，适当的量为 800—2000ml，优选 900—1500ml，更优选 1000—1250ml。

本发明洗涤组合物和稳定组合物可含有甲醛水、甲醛、丙酮醛、描述在 US4921779 中的甲醛亚硫酸氢盐加成物，或描述在 JP-A-5-34889 中的 N-甲醇化合物，以便抑制染料的褪色和污斑的产生，这些是因残留的品红成色剂引起的。另外，本发明洗涤组合物和稳定组合物优选含有芳基亚磺酸诸如对甲苯亚磺酸、间羧基苯亚磺酸和对氨基苯亚磺酸。另外，若需要的话，可加入作为水切削剂的表面活性剂、作为硬水柔软剂的螯合剂、调节 pH 的缓冲剂、消泡剂、防模糊剂、防腐剂等。

PH 优选为 4—10，更优选为 5—8。处理温度可不同，根据使用的感光材料和性质进行选择，然而，处理温度一般为 20—50℃，优选 25—45℃。

本发明添加剂组合物优选包含本发明的化合物和水, 然而, 若需要的话, 可加入水溶性脂族化合物、双(三嗪基氨基) 芪二磺酸化合物、螯合剂、无机盐等。水溶性脂族化合物优选是二醇诸如二乙二醇和聚乙二醇300(平均分子量300)或烷醇胺诸如三乙醇胺和三异丙醇胺。特别优选二乙二醇。本发明添加剂组合物可加入被认为在进行卤化银彩色照相感光材料的成像处理中所需的任何处理浴或补充液中。在添加剂组合物中, 本发明化合物优选是浓缩的, 与操作溶液的浓度比例为 50—4000 倍, 优选 100—2000 倍, 更优选 200—1000 倍。一个优选的实例是将本发明添加剂组合物加入彩色可逆处理中的定影浴和/或定影补充液中, 然而, 本发明不限于这些。

除了使用本发明处理的照相组件外, 感光材料可含有任何通常的卤化银诸如氯化银、溴化银、溴碘银、氯溴银、氯碘银和其混合物。在一种实例中, 照相组件的感光材料是高氯化银的感光材料, 其含有至少 50mol%或更多的氯化银, 优选至少 90mol%或更多氯化银, 在许多情况下, 其被用作彩色照片的感光材料。

在另一个实例中, 在感光材料中的至少一种乳剂主要包含溴化银(至少 50mol%溴化银)。该照相组件大多数优选具有一个或多个彩色记录层, 并且每个彩色记录层包含一种或多种卤化银乳液, 主要是溴化银乳液, 如在彩色底片或彩色可逆胶片中使用的。含有本发明处理的感光材料的照相组件可以是单色组件或多色组件。该照相组件还可具有本技术领域中的已知磁性记录层。

各照相组件详细地描述在例如 Research Disclosure(下文简称“RD”), 具体描述在 RD17643 第 23—27 页, RD18716 第 647—650 页, RD307105 第 866—868 页和 873—879 页, 和 RD36544 第 501—541 页。它们涉及有用的(底片或正片)卤化银乳液和其制备方法、各种感光剂、形成染料成色剂、像染料稳定剂、染料、紫外光吸收剂、过滤剂、粘合剂、硬化剂、增塑剂、润滑剂、涂料助剂、表面活性剂、抗静电剂、无光泽剂、纸或胶片载体和底片或正片成像彩色组件的各种像形成方法。

优选以这种形式构造本发明的处理组合物, 使用溶液的所有组份被含在一种组合物中, 即一部分结构。然而, 若不优选使构成组份在显色组合物、漂白-定影组合物等中接触长时间, 该构成组份可被分成两种或多种液体试剂或固体混合物, 和该处理组合物可被构造成具有两部分或三部分结构。根据国际标准

ISO5989, 这些处理试剂结构通常称为一、二或三部分结构(称为混合的处理试剂)。本发明的效果和特征甚至当本发明的处理组合物被分成几部分时也不丧失。在这些结构中, 一部分结构对于显色组合物是特别优选的。

对于本发明处理组合物的容器, 可使用已知材料。该容器可由单一材料构成或由复合材料构成, 例如包含具有高气体渗透性材料和具有抗碱高稳定性材料的复合材料。从再使用或再循环的角度来说, 该容器优选由单一的结构材料组成。用于容器的材料的实例包括聚酯树脂、聚烯烃树脂、丙烯酸树脂、ABS树脂、环氧树脂、聚酰胺树脂诸如尼龙、聚尿烷树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、PVA、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯和聚乙烯树脂。在这些中, 使用聚酯树脂诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘酸乙二醇酯, 或聚烯烃树脂诸如聚乙烯和聚丙烯单一材料构成的容器是优选的。特别地, 该容器的材料更优选是聚乙烯树脂, 还更优选高密度聚乙烯树脂(HDPE)。

在处理组合物不受影响的情况下, 本发明使用的容器材料可含有碳黑、钛白、颜料、碳酸钙、与材料相容性的增塑剂等。该容器材料优选是这样的, 在该材料中, 聚乙烯占 85%或更多并且不含增塑剂, 更优选聚乙烯占 95%或更多并且不含增塑剂。

装入本发明处理组合物的容器的形状和结构可根据目的随意设计。除了固定的瓶状外, 还可使用 JP-A-1-235950 中描述的自由收缩形式、JP-A-62-134626 中描述的具有柔韧部分的容器等。在 JP-A-11-282148 中描述的容器特别优选用作本发明处理组合物的容器, 这是考虑到其容量、空间有效性、自持状态、形状保持性和再使用/再循环形状。优选的实例是一套容器, 其中本发明多个组合物被装在具有相同形状和相同体积并由单一组成材料构成的容器中, 这些容器合为单一的盒。其实例包括在 JP-A-2000-3014 中描述的盒。可随意选择在该盒中处理组合物的组合。在 JP-A-11-295858 和 JP-A-11-288068 中描述的盒是优选的, 其中显影组合物、漂白组合物和定影组合物被合为一体。

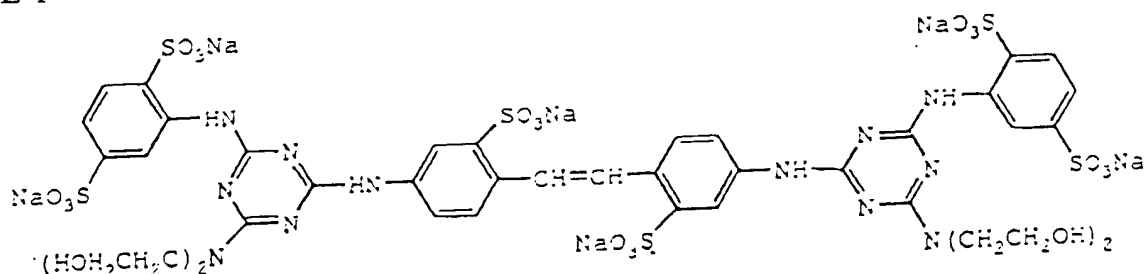
参照实施例, 以下更详细地描述本发明, 包括本发明处理组合物抗沉淀物沉积的稳定性和照相性质。然而, 本发明不应当被限于这些。

实施例 1

(1) 显色组合物的制备

根据以下配方制备浓缩的液体试剂型显色组合物。

本发明化合物或对比化合物	参见表 1
荧光增白剂(以下所示 FL-1)	1.75g
三异丙醇胺	34.0g
乙二醇四乙酸	15.0g
亚硫酸钠	0.80g
聚乙二醇(平均分子量: 300)	40.0g
4,5-二羟基苯-1,3-二磺酸钠	2.0g
N,N-双(磺基乙基)羟基胺二钠	55.0g
4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β-甲烷磺酰基乙基)苯胺3/2 硫酸盐一水合物	55.0g
氢氧化钾	19.0g
氢氧化钠	24.0g
碳酸钾	100.0g
水, 使总量达到	1000ml
pH	13.2
FL-1	



(2) 感光材料样品的制备

将纸的两面用聚乙烯树脂覆盖得到的载体表面进行电晕放电处理, 将含有十二烷基苯磺酸钠的明胶下涂层覆盖在其上。然后, 从第一层至第七层按顺序提供, 制备具有以下所示的层结构的卤化银彩色照相感光材料 P-1。用于各照相结构层的涂覆溶液被制备如下:

(第五层涂覆溶液的制备)

在 230g 溶剂(Solv-6)和 350ml 乙酸乙酯中, 溶解 300g 靛显像剂(ExC)、250g 彩色像稳定剂(Cpd-1)、10g 彩色像稳定剂(Cpd-9)、10g 像稳定剂(Cpd-10)、彩色像稳定剂(Cpd-12)、14g 紫外光吸收剂(UV-1)、50g 紫外光吸收剂(UV-2)、40g

紫外光吸收剂(UV-3)和 60g 紫外光吸收剂(UV-4)。将得到的溶液乳化在含有 25g 十二烷基苯磺酸钠的 6500g10%含水明胶溶液中制备乳化分散液 C。

单独地, 氯溴化银乳液 C(体积: 5:5(银的摩尔数), 具有平均粒度 $0.40\ \mu\text{m}$ 的大粒度乳液 C 和具有平均粒度 $0.30\ \mu\text{m}$ 的小粒度乳液 C 的混合物, 其中粒度分布变化系数分别为 0.09 和 0.11; 含有 0.5mol% 溴化银的各粒度乳液部分分布于基本上由氯化银乳液构成的颗粒表面上。

在该乳液中, 将以下所示的对红色敏感的感光染料 G 和 H 按 $9.0 \times 10^{-5}\text{mol/mol-Ag}$ 加入大粒度乳液 C 中, 按 $12.0 \times 10^{-5}\text{mol-Ag}$ 量加入小粒度乳液 C 中。另外, 该乳液的化学熟化最好是通过加入硫敏化剂和金敏化剂来完成。

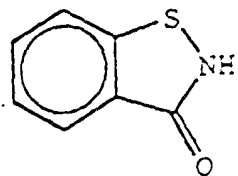
混合以上制备的乳化分散液 C 和氯溴化银乳液 C 并溶解制备用于具有在以下每层结构配方中所示组合物的第五层的涂覆溶液。

(各层涂覆溶液的制备)

按照与第五层涂覆溶液相同的方式制备第一层至第四层和第六、第七层的涂覆溶液。在每层中, 使用 1-氧基-3,5-二氯-s-三嗪钠盐作为明胶硬化剂。另外, 向每层中加入防腐剂 Ab-1, Ab-2, Ab-3 和 Ab-4, 使得总量分别为 15.0mg/m^2 , 60.0mg/m^2 , 5.0mg/m^2 和 10.0mg/m^2 。

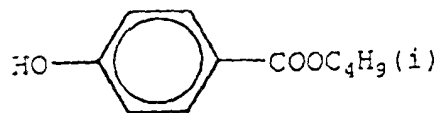
防腐剂 Ab-1

20



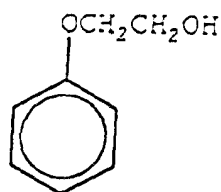
防腐剂 Ab-2

25



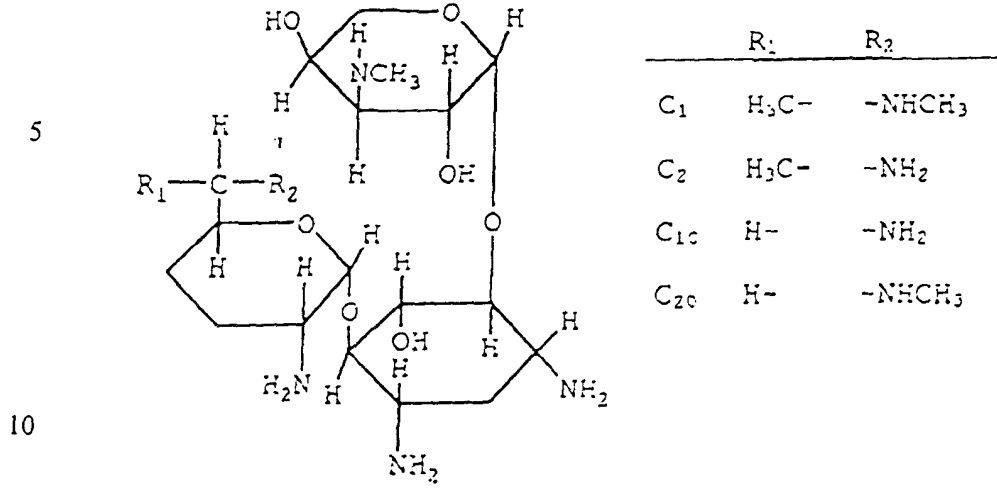
防腐剂 Ab-3

30



防腐剂 Ab-4

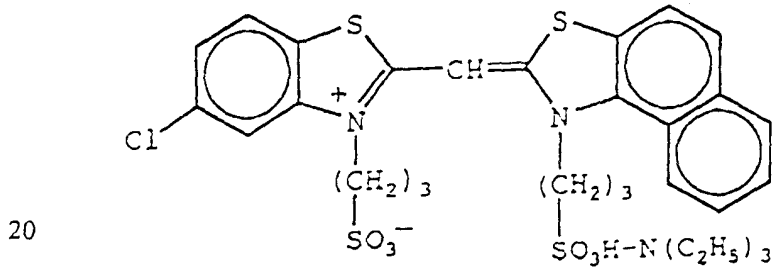
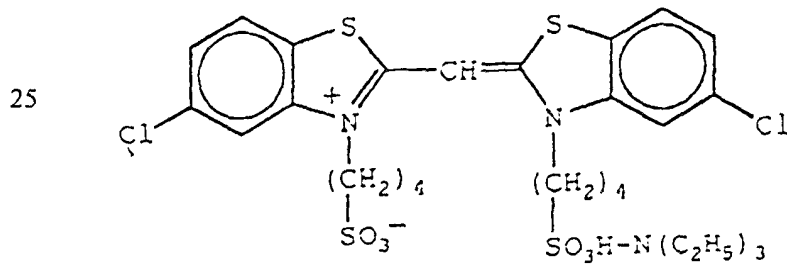
a,b,c 和 d 的 1:1:1:1 混合物



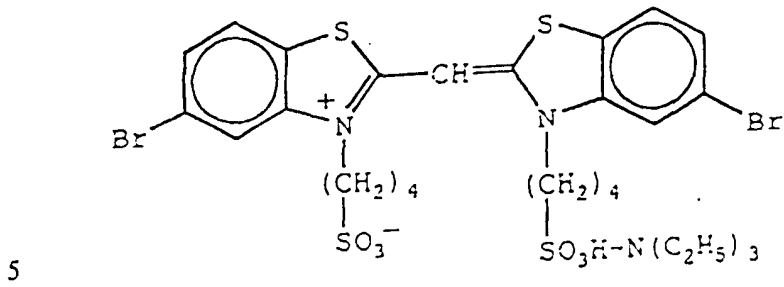
(光谱灵敏度)

将以下所示的光谱感光染料用于每层感光乳液的氯溴化银乳液。

兰感光乳液层

15 感光染料 A感光染料 B感光染料 C

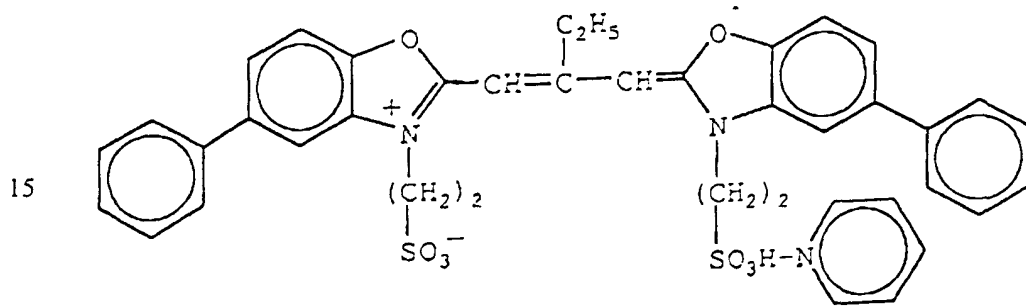
30



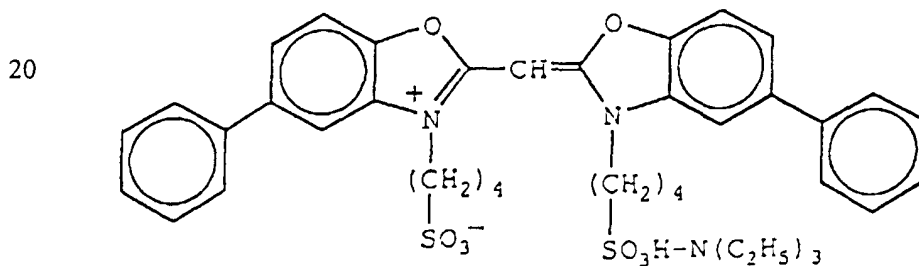
(向大粒度乳液中按每摩尔卤化银 $0.42 \times 10^{-4} \text{mol}$ 量加入感光染料 A 和 C, 向小粒度乳液中按每摩尔卤化银 $0.50 \times 10^{-4} \text{mol}$ 量加入感光染料 A 和 C, 向大粒度乳液中按每摩尔卤化银 $3.4 \times 10^{-4} \text{mol}$ 量加入感光染料 B 和向小粒度乳液中按每摩尔卤化银 $4.1 \times 10^{-4} \text{mol}$ 量加入感光染料 B)。

10 绿色感光乳液层

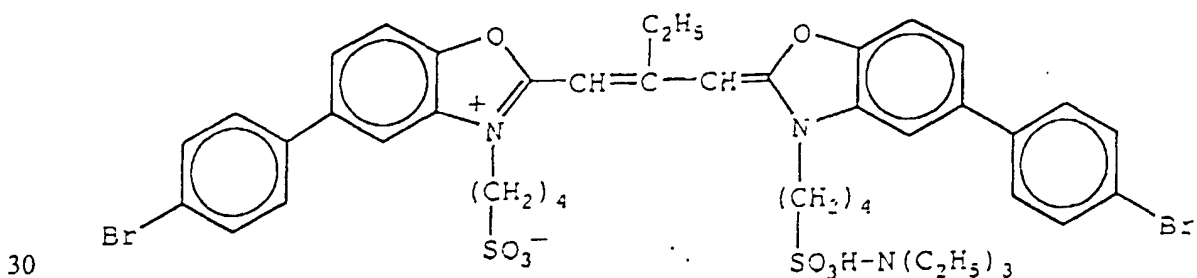
感光染料 D



感光染料 E



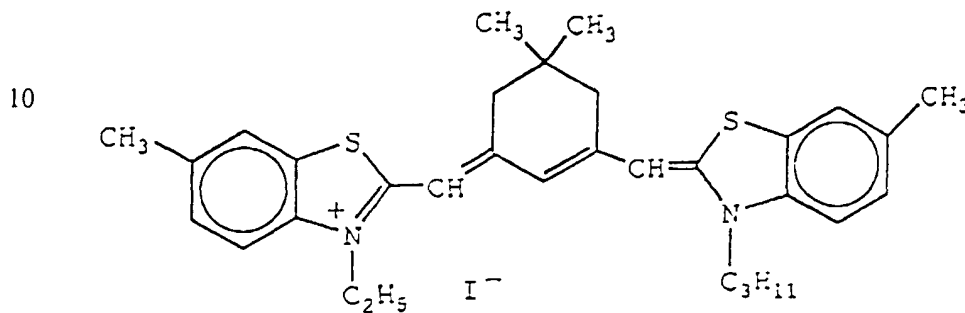
25 感光染料 F



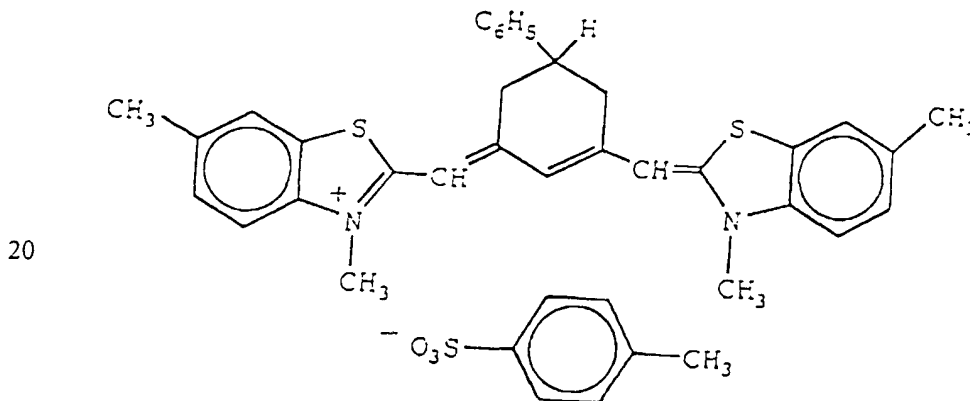
(向大粒度乳液中按每摩尔卤化银 $3.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ 量加入感光染料 D, 向小粒度乳液中按每摩尔卤化银 $3.6 \times 10^{-4} \text{mol}$ 量加入感光染料 D, 向大粒度乳液中按每摩尔卤化银 $4.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ 量加入感光染料 E 和向小粒度乳液中按每摩尔卤化银 $7.0 \times 10^{-5} \text{mol}$ 量加入感光染料 E, 和向大粒度乳液中按每摩尔卤化银 $2.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ 量加入感光染料 F 和向小粒度乳液中按每摩尔卤化银 $2.8 \times 10^{-4} \text{mol}$ 量加入感光染料 F)。

红色感光乳液层

感光染料 G



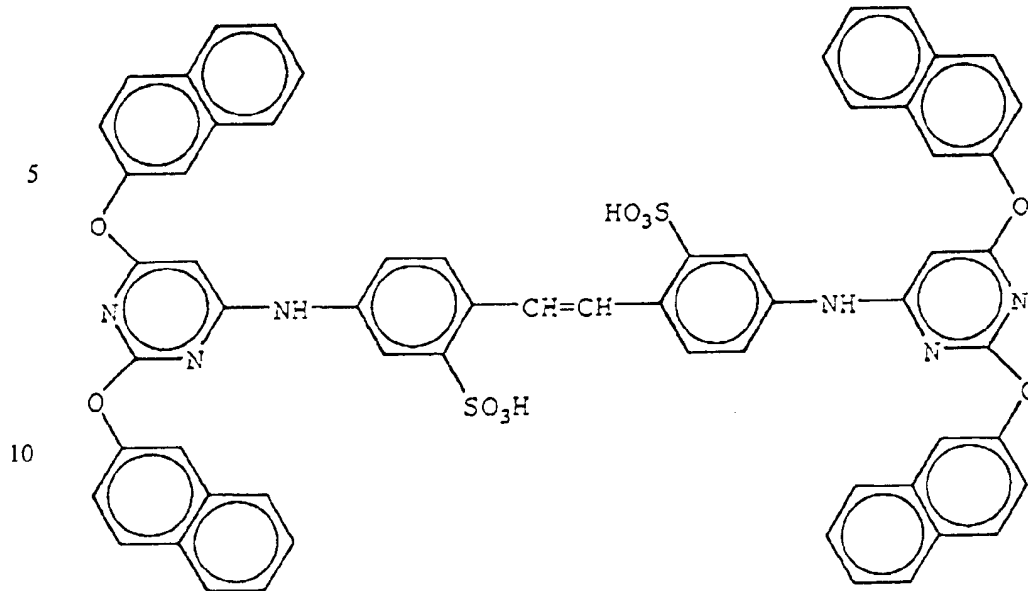
感光染料 H



(向大粒度乳液中按每摩尔卤化银 $8.0 \times 10^{-5} \text{mol}$ 量加入感光染料 G 和 H, 向小粒度乳液中按每摩尔卤化银 $10.7 \times 10^{-5} \text{mol}$ 量加入感光染料 G 和 H)。另外, 将以下所示的化合物 I 按每摩尔卤化银 $3.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ 量加入红色感光乳液层中。

30

化合物 I



向兰色感光乳液层、绿色感光乳液层和红色感光乳液层中分别按每摩尔卤
15 化银 3.3×10^{-4} mol、 1.0×10^{-3} mol 和 5.9×10^{-4} mol 量加入 1-(3-甲基脲基苯基)-
5-巯基四唑。

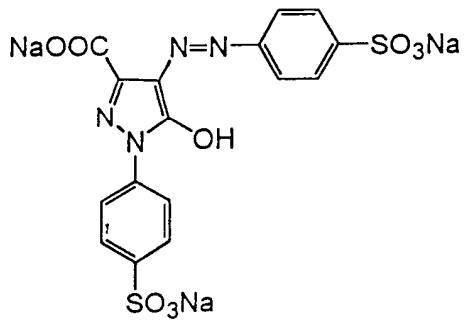
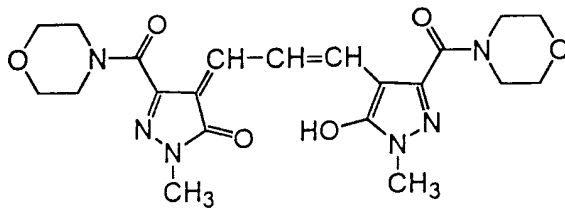
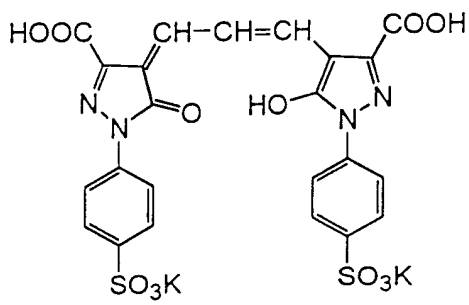
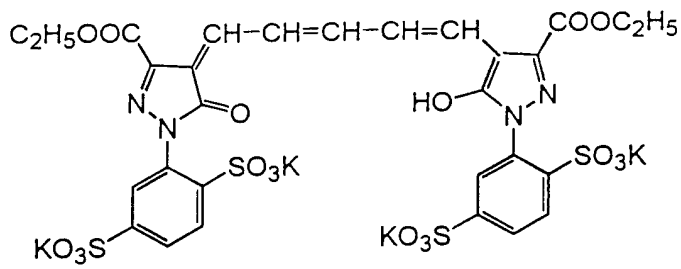
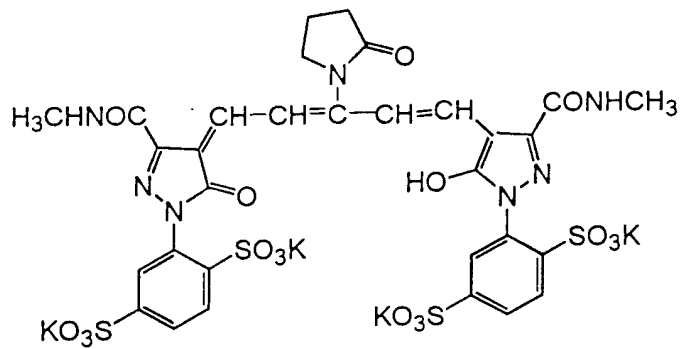
其也被加入第二层、第四层、第六层和第七层中，分别达到 0.2 mg/m^2 、
 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 和 0.1 mg/m^2 。

向兰色感光乳液层和绿色感光乳液层中，分别按每摩尔卤化银 1×10^{-4} 摩
20 尔和 2×10^{-4} 摩尔量加入 4-羟基-6-甲基-1,3,3a,7-tetrazaindene。

向红色感光乳液层中，按 0.05 g/m^2 量加入异丁烯酸和丙烯酸丁酯(重量比
1:1，平均分子量 200000—400000)的共聚物胶乳。

向第二、第四和第六层中，加入儿茶酚-3,5-二磺酸二钠，分别达到 6 mg/m^2 、
 6 mg/m^2 和 18 mg/m^2 。

25 对于防辐射目的，加入以下所示的染料(涂覆量在括弧中所示)。

(10 mg/m²)(20 mg/m²)(5 mg/m²)(20 mg/m²)(20 mg/m²)

层结构

以下说明每层的结构。数值表示涂覆的量(g/m^2)。在卤化银乳液的情况下，涂覆量是按银计算的涂覆量。

载体

5 聚乙烯树脂层压的纸

[在第一层侧面中的聚乙烯树脂含有白色颜料(TiO_2 ，含量：16%重量； ZnO ，含量：4%)，荧光增白剂(4,4'-双(5-甲基苯并噁唑芪，含量：0.03%重量)和蓝染料(群青)。)。

第一层(兰色感光乳液层)

- 10 氯溴化银乳液 A(体积：5:5 0.24 (按银摩尔计)，具有平均粒度 $0.74 \mu\text{m}$ 的大粒度乳液 A 和具有平均粒度 $0.65 \mu\text{m}$ 的小粒度乳液 A 的混合物，其中粒度分布变化系数分别为 0.08 和 0.10；含有 0.3 摩尔%溴化银的各种粒度乳液部分分布在作为底物的使用氯化银颗粒的表面上)。

明胶	1.25
黄色成色剂(ExY)	0.57
染料像稳定剂(Cpd-1)	0.07
染料像稳定剂(Cpd-2)	0.04
染料像稳定剂(Cpd-3)	0.07
溶剂(Solv-1)	0.21

第二层(彩色混合抑制层)

明胶	0.99
彩色混合抑制剂(Cpd-4)	0.09
彩色混合抑制剂助剂(Cpd-5)	0.018
稳定剂(Cpd-6)	0.13
彩色混合抑制剂 (Cpd-7)	0.01
溶剂(Solv-1)	0.06
溶剂(Solv-2)	0.22

第三层(绿色感光乳液层)

氯溴化银乳液 B(体积：1:3 0.14 (按银摩尔计)，具有平均粒度 $0.45 \mu\text{m}$ 的大粒度乳液 B 和具有平均粒度 $0.35 \mu\text{m}$ 的小粒度乳液 B 的混合物，其中粒度

分布变化系数分别为 0.10 和 0.08；含有 0.4 摩尔%溴化银的各种粒度乳液部分分布在作为底物的使用氯化银颗粒的表面上)。

明胶	1.36
洋红成色剂(ExM)	0.15
紫外光吸收剂(UV-1)	0.05
紫外光吸收剂(UV-2)	0.03
紫外光吸收剂(UV-3)	0.02
紫外光吸收剂(UV-4)	0.04
染料像稳定剂(Cpd-2)	0.02
彩色混合抑制剂(Cpd-4)	0.002
稳定剂(Cpd-6)	0.09
染料像稳定剂(Cpd-8)	0.02
染料像稳定剂(Cpd-9)	0.03
染料像稳定剂(Cpd-10)	0.01
染料像稳定剂(Cpd-11)	0.0001
溶剂(Solv-3)	0.11
溶剂(Solv-4)	0.22
溶剂(Solv-5)	0.20

第四层(彩色混合抑制层):

明胶	0.71
彩色混合抑制剂(Cpd-4)	0.06
彩色混合抑制剂助剂(Cpd-5)	0.013
稳定剂(Cpd-6)	0.10
彩色混合抑制剂(Cpd-7)	0.007
溶剂(Solv-1)	0.04
溶剂(Solv-2)	0.16

第五层(红色感光乳液层):

氯溴化银乳液 C(体积: 5:5 0.20 (按银摩尔计), 具有平均粒度 $0.40\ \mu\text{m}$ 的大粒度乳液 A 和具有平均粒度 $0.30\ \mu\text{m}$ 的小粒度乳液 A 的混合物, 其中粒度分布变化系数分别为 0.09 和 0.11; 含有 0.5 摩尔%溴化银的各种粒度乳液部分

分布在作为底物的使用氯化银颗粒的表面上)。

明胶	1.11
氰成色液(ExC)	0.25
染料像稳定剂(Cpd-1)	0.25
染料像稳定剂(Cpd-14)	0.03
染料像稳定剂(Cpd-15)	0.10
染料像稳定剂(Cpd-16)	0.08
染料像稳定剂(Cpd-17)	0.05
染料像稳定剂(Cpd-18)	0.01
溶剂(Solv-5)	0.23

第六层(紫外光吸收层):

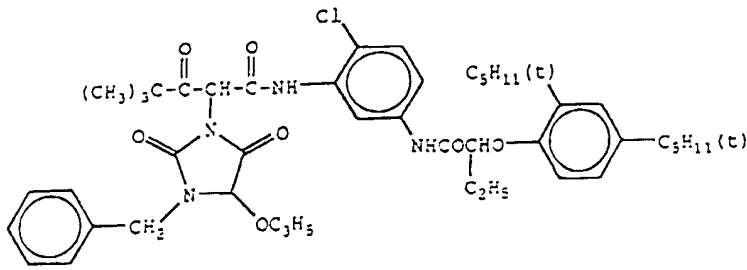
明胶	0.46
紫外光吸收剂(UV-1)	0.14
紫外光吸收剂(UV-2)	0.05
紫外光吸收剂(UV-3)	0.04
紫外光吸收剂(UV-4)	0.06
溶剂(Solv-7)	0.25

第七层(保护层)

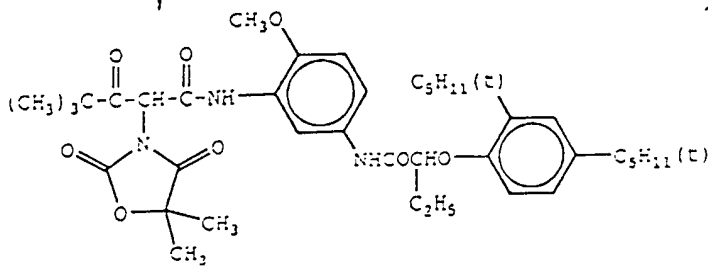
明胶	1.00
聚乙烯醇丙烯基修饰的共聚物(修饰 度: 17%)	0.04
液体石蜡	0.02
表面活性剂(Cpd-13)	0.01

黄色成色剂(ExY):

60: 40(按摩尔计)的混合物:

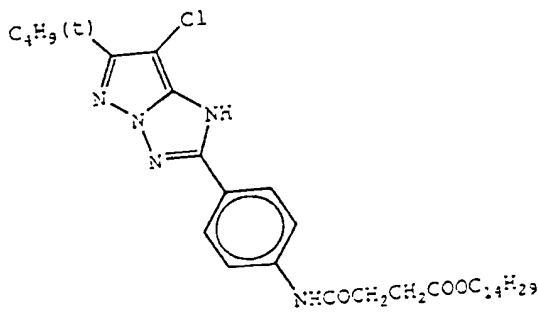


和

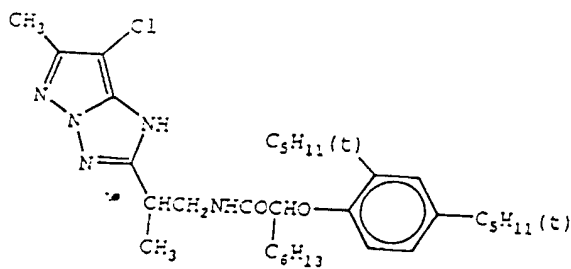


洋红成色剂(ExM):

60:40(按摩尔计)的混合物:

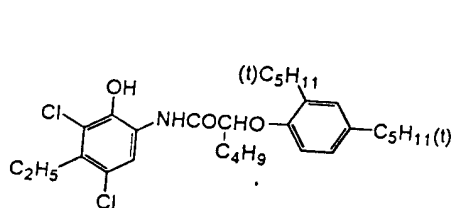


和

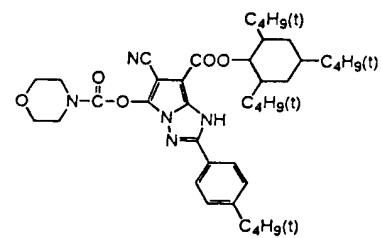


靛成色剂 (ExC):

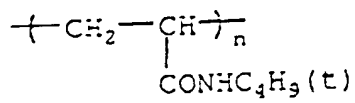
C1 和 C2 的混合比为 60: 40 (摩尔比)



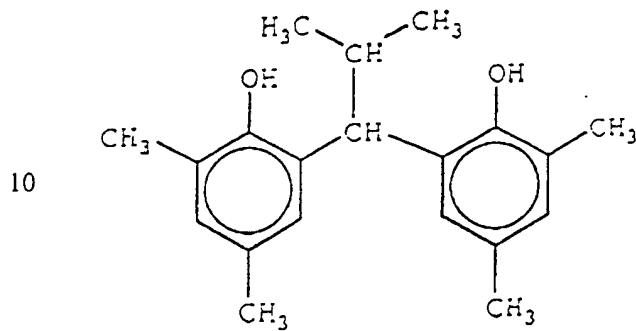
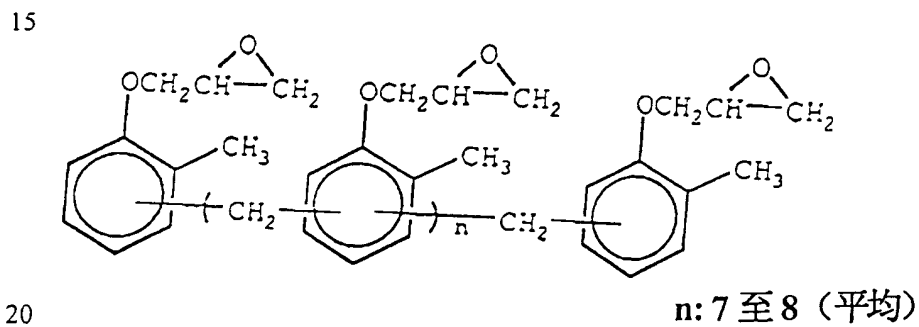
C 1



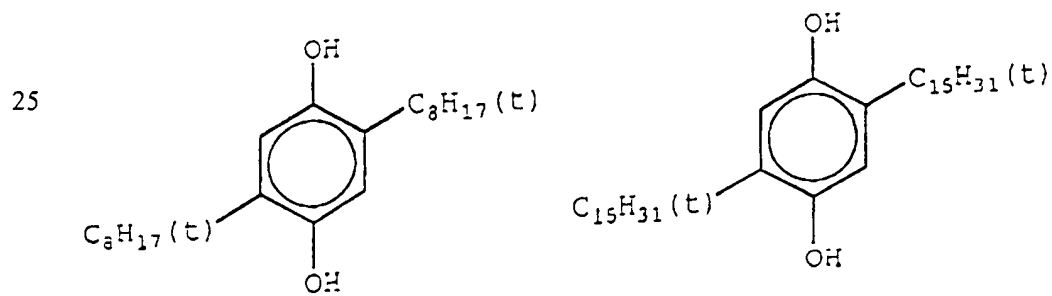
C 2

染料显像稳定剂(Cpd-1):

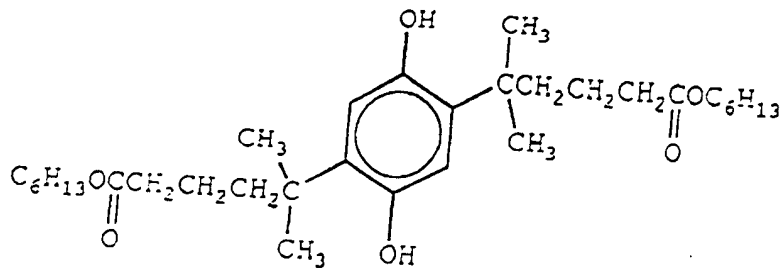
5 数均分子量: 60000

染料显像稳定剂(Cpd-2):染料显像稳定剂(Cpd-3):色彩混合抑制剂(Cpd-4):

1:1:1(按摩尔计)的混合物:

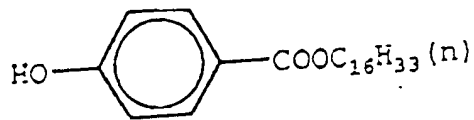


30

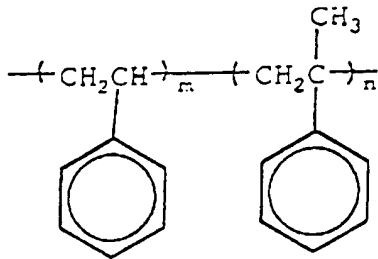


5

色彩混合抑制助剂(Cpd-5):



10 稳定剂(Cpd-6):

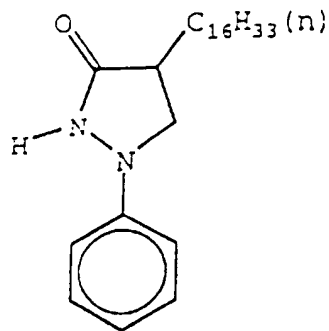


15

数均分子量: 600

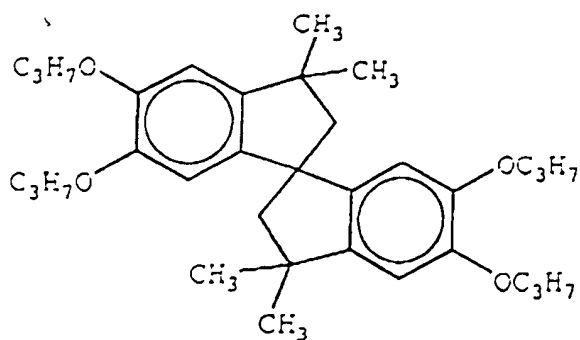
m/n=10/90

色彩混合抑制剂(Cpd-7):



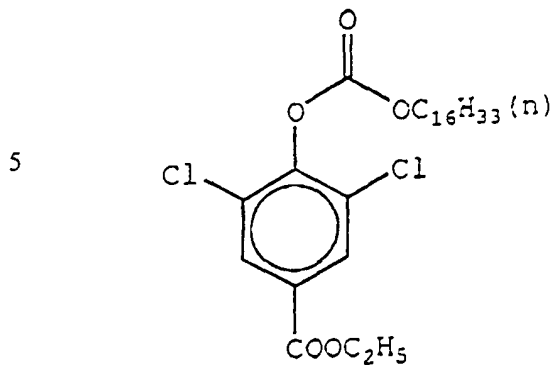
20

25 色彩像稳定剂(Cpd-8):

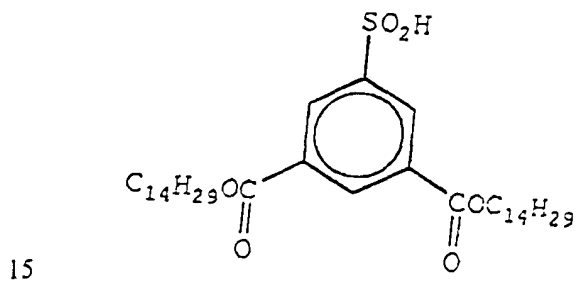


30

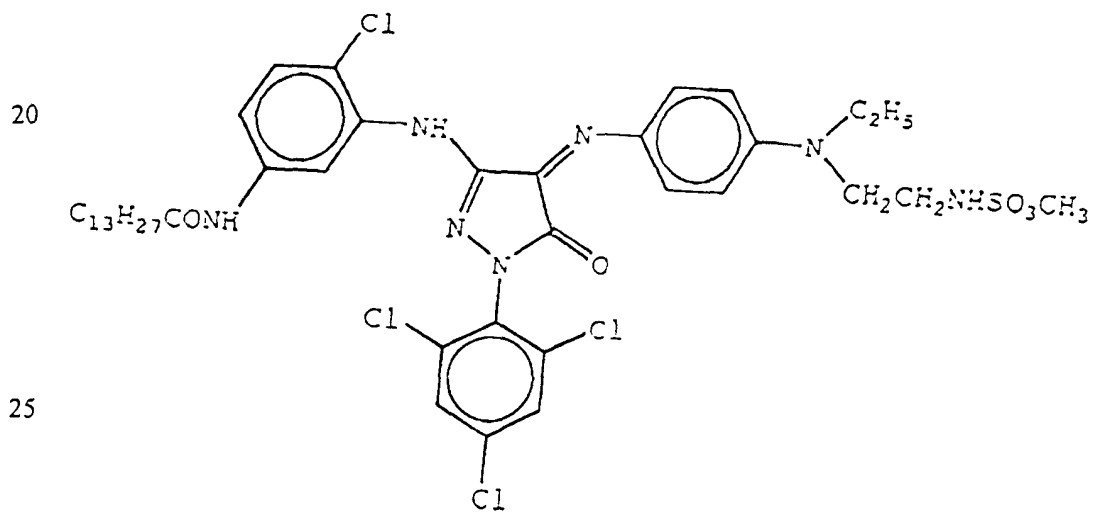
色彩像稳定剂(cpd-9):



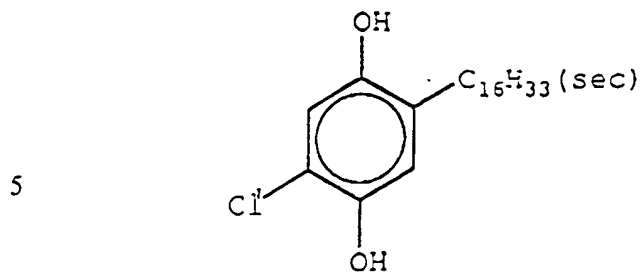
10 色彩像稳定剂(cpd-10):



(cpd-11):

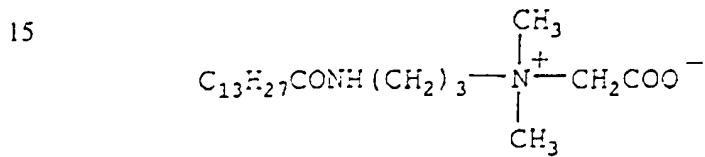
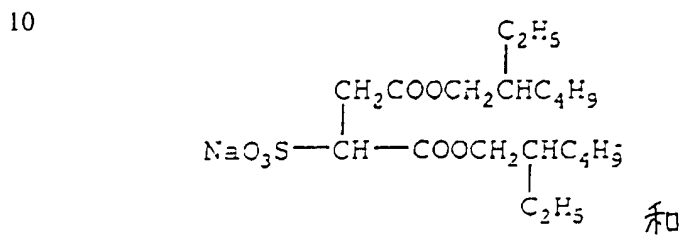


色彩像稳定剂(cpd-12):

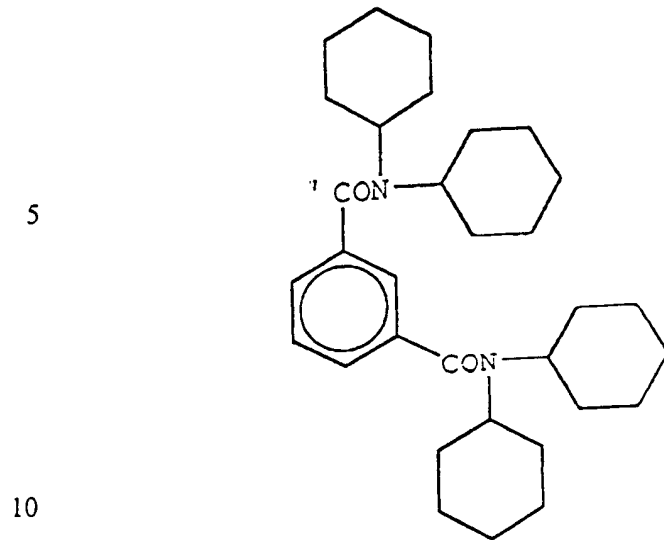


表面活性剂 (cpd-13):

A 7: 3 (按摩尔计) 以下的混合物

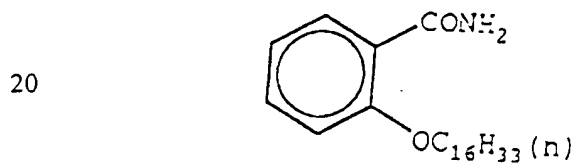
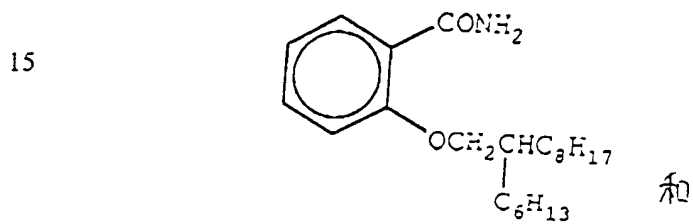


(cpd-14):

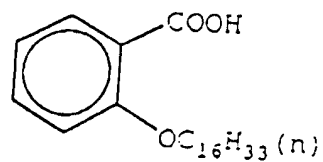


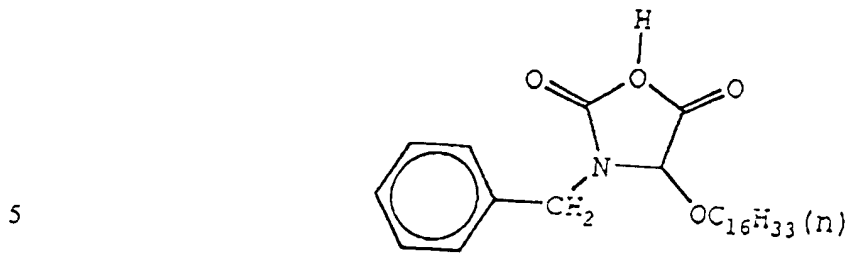
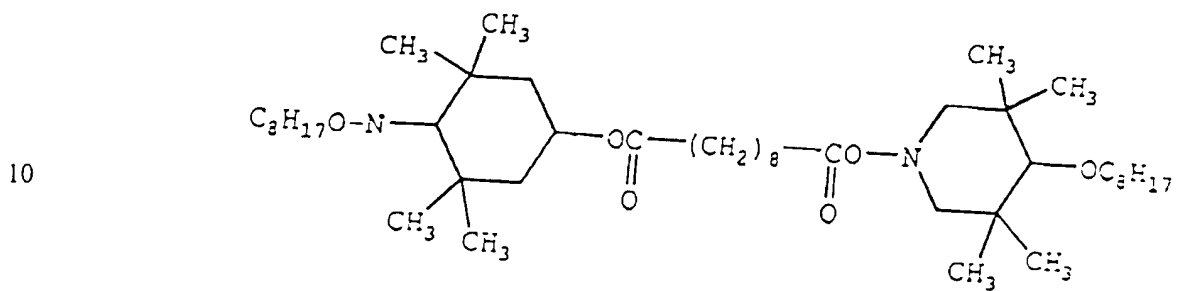
(cpd-15):

A 1: 1 (按摩尔计) 的混合物

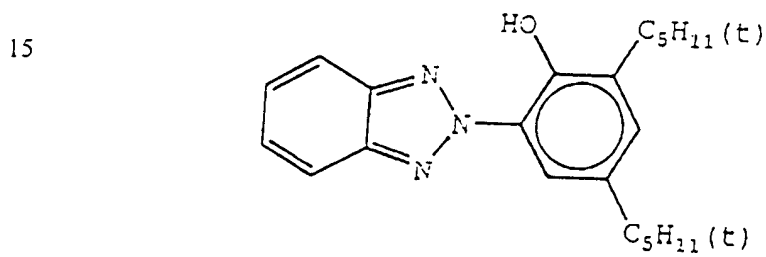


(cpd-16):

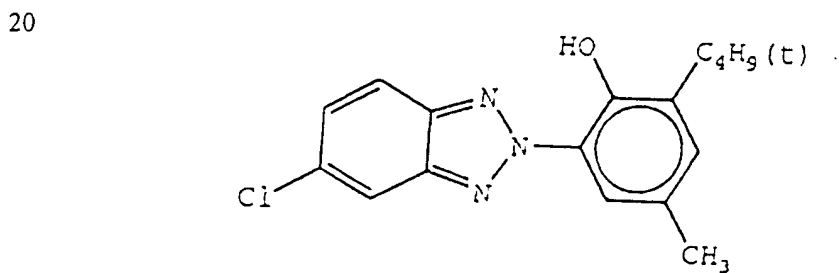


(Cpd-17):(Cpd-18):

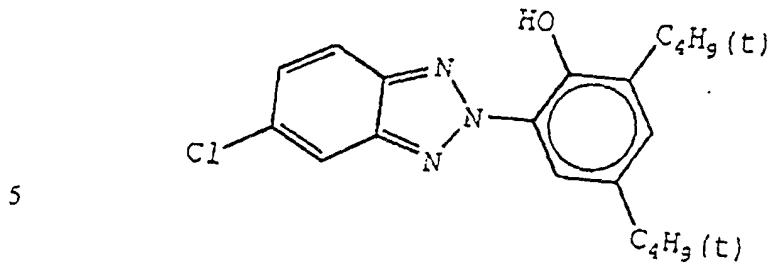
紫外线吸收剂 (UV-1):



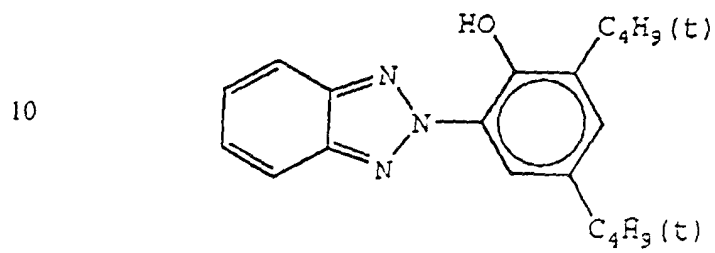
紫外线吸收剂 (UV-2):



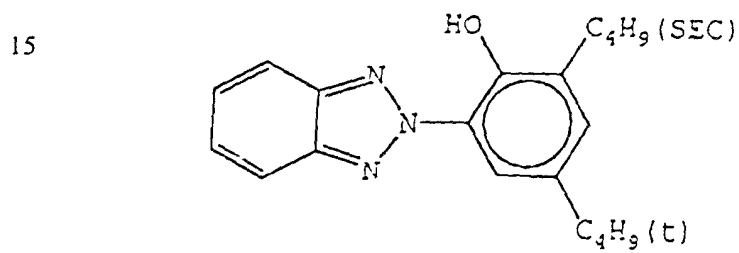
紫外线吸收剂 (UV-3):



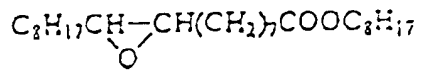
紫外线吸收剂 (UV-4):



紫外线吸收剂 (UV-5):

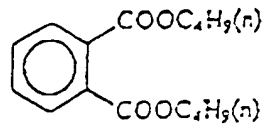


(S o l v - 1)

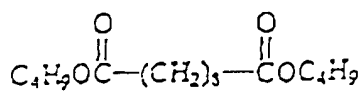


1

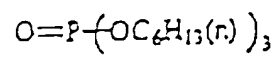
(S o l v - 2)



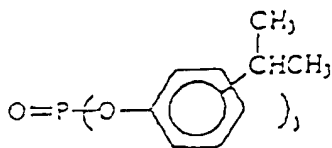
(S o l v - 3)



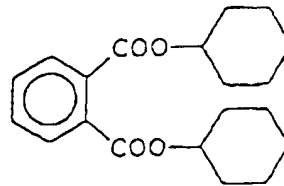
(S o l v - 4)



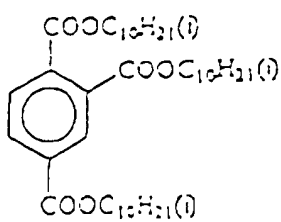
(S o l v - 5)



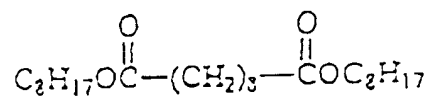
(S o l v - 6)



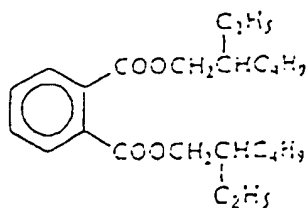
(S o l v - 7)



(S o l v - 8)



(S o l v - 9)



(3) 显影处理

将由此制备的感光样品 P-1 插入 127mm—宽辊中并使用 Fuji Photo Film 有限公司生产的小型实验室印刷处理机 PP350, 感光样品 P-1 暴露于用平均密度 0.7 的标准平衡彩色完成显影的底片图像位置, 然后继续处理, 直至在以下处理步骤中使用的彩色显影补充液的体积是彩色显影槽体积(运行的实验)的 0.5 倍。

处理步骤	温度	时间	显像量
彩色显影	38.5°C	45 秒	45ml
漂白定影	38.0°C	45 秒	35ml
漂清 1	38.0°C	20 秒	—
漂清 2	38.0°C	20 秒	—
漂清 3	38.0°C	20 秒	—
漂清 4	38.0°C	20 秒	121ml
干燥	80°C		

(注)

*补充量是按每 1m² 的感光材料计。

**在漂清(3)上安装由 Fuji Photo Film Co.,Ltd 生产的 Rinse Screening System RC50D, 和从漂清(3)取出漂清溶液并通过泵送至反渗透模(RC50D)中。来自槽中的可渗透水被送至漂清(4), 浓缩溶液被返回至漂清(3)。调节泵压, 使得反渗透模的可渗透水量达到 50—300ml/分钟。每天在温度控制下, 继续循环 10 小时。该漂清使用由(1)—(4)的四个槽逆流体系。

每种处理溶液具有以下组成:

[彩色显影剂]	[槽溶液]
水	800ml
本发明的化合物或对比化合物	2 摩尔
荧光增白剂(FL-1)	0.35g
三异丙醇胺	8.8g
聚乙二醇(平均分子量: 300)	10.0g
乙二胺四乙酸	4.0g

亚硫酸钠	0.10g
氯化钾	10.0g
4,5-二羟基苯-1,3-二磺酸钠	0.50g
N,N-双(磺基乙基)羟基胺二钠	8.5g
4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β-甲磺酰 胺乙基)苯胺 3/2 磺酸盐一水合物	4.8g
碳酸钾	26.3g
水, 使得总量为	1000ml
PH(在 25°C, 用硫酸和 KOH 调节)	10.15

通过用水将在(1)中制备的彩色显影组合物稀释 3.8 倍得到使用的彩色显影补充液。

[漂白-定影溶液]	[槽溶液]	[补充液]
水	800ml	800ml
硫代硫酸铵(750g/ml)	107ml	214ml
间羧基苯亚磺酸	8.3g	16.5g
乙二胺四乙酸铁(III)铵	47.0g	94.0g
乙二胺四乙酸	1.4g	2.8g
硝酸(67%)	16.5g	33.0g
咪唑	14.6g	29.2g
亚硫酸铵	16.0g	32.0g
偏亚硫酸氢钾	23.1g	46.2g
水, 使得总量为	1000ml	1000ml
PH(在 25°C, 由硝酸和 氨水调节)	6.5	6.5

[漂清溶液]	[槽溶液]	[补充液]
氯化异氰尿酸钠	0.02g	0.02g
去离子水(电导率: 5 μ s/cm 或更低)	1000ml	1000ml
PH(在 25°C)	6.5	6.5

(4)评价

1) 对沉淀物沉积的稳定性

将制备的彩色显影组合物倒入玻璃瓶中，并在-5℃或室温下存放4周。老化之后，根据5种程度评价，目测判断液体状态来评价实验结果，显著沉淀的量程度是XX，明显沉淀的程度是X，略微沉淀的程度是△，没有沉淀但混浊的程度是O，完全透明，不混浊也不沉淀的程度是OO。

2)在彩色纸处理中的照相性质

将未暴露的感光材料样品经过显影处理，使用分光光度剂(型号U-3500，由Hitachi Ltd.生产)测定其反射光谱，在分光光度剂上固定150-mm积分范围。在450nm处的吸收被指定为 D_B 。然后将该样品用40℃的蒸馏水洗涤并干燥。之后，进行同样的测定，在450nm处的吸收被指定为 D_{BW} 。

根据下式和由得到的数值确定 ΔD_B ，评价由残留的感光染料引起的污斑程度。

$$\Delta D_B = D_B - D_{BW}$$

3)结果

表 1

样品	添加的化合物	添加的量(mmol)	沉积评价(-5℃)	沉积评价(室温)	照像性质评价(ΔD_B)	说明
1-1	无	-	OO	OO	0.020	对比
1-2	FL-2	15	XX	X	0.005	对比
1-3	FL-3	15	OO	OO	0.038	对比
1-4	A-2	15	OO	OO	0.004	本发明
1-5	A-3	15	OO	OO	0.003	本发明
1-6	A-23	15	OO	OO	0.006	本发明
1-7	A-33	15	OO	OO	0.003	本发明
1-8	A-34	15	OO	OO	0.003	本发明

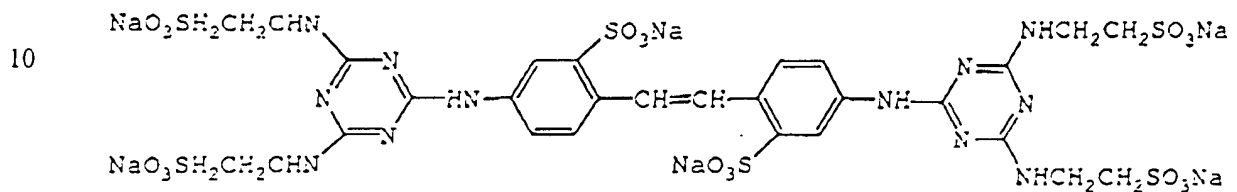
在使用对比化合物FL-2的样品1-2(对比)的情况下，因残留的感光染料引起的污斑在程度上等于或接近使用本发明化合物的样品产生的污斑，然而，在该处理组合物的老化中产生污斑。这种沉淀是因添加的化合物引起，因为在样品1-1(对比)中，不发生沉淀。

在使用对比化合物FL-3的样品1-3(对比)情况下，抗沉淀物沉积的稳定性

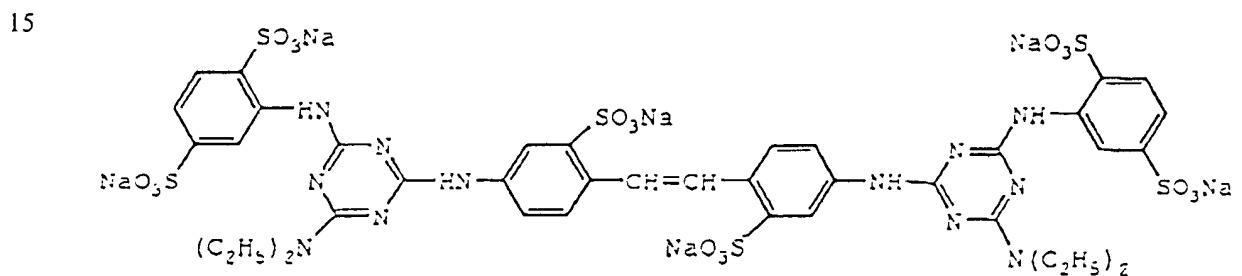
极类似于使用本发明化合物样品的情况，然而，污斑有所增加。

在使用本发明处理组合物进行显影处理的感光材料中，因残留的感光染料引起的污斑 D_B 是少量的，即白色背景的着色减少。同时，处理组合物在经过4周后，在室温下完全是透明的。甚至在低温(-5°C)下，该处理组合物完全是透明的或略微混浊和不产生沉淀。由这些结果，证实本发明处理组合物具有降低因感光材料中残留的的感光染料引起的污斑的优异效果并在低温下，组合物的储存过程中，可不发生沉淀物的沉积。

FL-2



FL-3



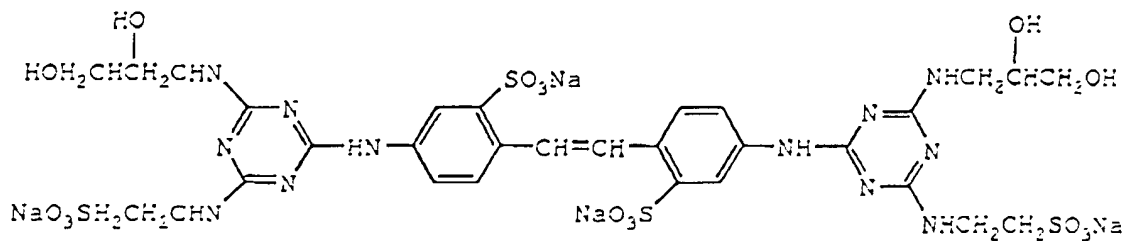
20 实施例 2

(1) 彩色显影组合物的制备

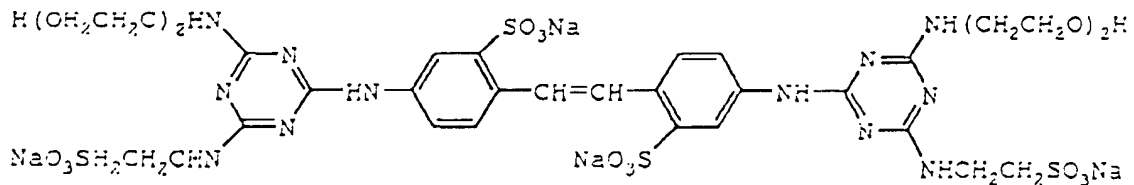
本发明化合物	参见表 2
荧光增白剂(FL-4)	3.5g
荧光增白剂(FL-5)	3.5g
三异丙醇胺	40.0g
乙二胺四乙酸	15.0g
亚硫酸钠	0.80g
对甲苯磺酸钠	75.0g
4,5-二羟基苯-1,3-二磺酸钠	2.0g
N,N-双(磺基乙基)羟基胺二钠	55.0g

4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β-甲磺酰 胺乙基)苯胺.3/2 硫酸盐一水合物	85.0g
氢氧化钾	34.5g
氢氧化钠	25.0g
碳酸钾	100.0g
水, 使得总量为	1000ml
pH	13.2

FL-4



FL-5



(2) 感光材料样品的制备

使用同实施例 1 的感光材料, 即使用样品 P-1。

(3) 显影处理

将感光样品 P-1 插入 127mm 一宽辊中并使用通过变化由 Fuji Photo Film 有限公司生产的小型实验室印刷处理机 PP350 得到的实验处理设备, 以至处理时间和处理温度可变化, 感光样品在具有平均密度 0.7 的标准彩色平衡的整个显影底片图像位置接触, 然后继续处理, 直至在以下处理步骤中使用的彩色显影补充液的体积是彩色显影槽体积(运行的实验)的 0.5 倍。

处理步骤	温度	时间	补充液量
彩色显影	45.0°C	15 秒	45ml
漂白定影	40.0°C	15 秒	35ml
漂清 1	40.0°C	8 秒	—

漂清 2	40.0°C	8 秒	—
漂清 3	40.0°C	8 秒	—
漂清 4	38.0°C	8 秒	121ml
干燥	80°C	15 秒	

(注)

*补充量是按每 1m² 的感光材料计。

**在漂清(3)上安装由 Fuji Photo Film Co.,Ltd 生产的 Rinse Screening System RC50D, 和从漂清(3)取出漂清溶液并通过泵送至反渗透模(RC50D)中。来自槽中的可渗透水被送至漂清(4), 浓缩溶液被返回至漂清(3)。调节泵压, 使得反渗透模的可渗透水量保持在 50—300ml/分钟。每天在温度控制下, 继续循环 10 小时。该漂清使用由(1)–(4)的四个槽逆流体系。

每种处理溶液具有以下组成:

[彩色显影剂]	[槽溶液]
水	800ml
本发明的化合物	4 摩尔
荧光增白剂(FL-4)	0.50g
荧光增白剂(FL-5)	0.50g
三异丙醇胺	8.8g
对甲苯磺酸钠	20.0g
乙二醇四乙酸	4.0g
亚硫酸钠	0.10g
氯化钾	10.0g
4,5-二羟基苯-1,3-二磺酸钠	0.50g
N,N-双(磺基乙基)羟基胺二钠	8.5g
4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β-甲磺酰 胺乙基)苯胺 3/2 硫酸盐一水合物	10.0g
碳酸钾	26.3g
水, 使得总量为	1000ml
PH(在 25°C, 用硫酸和 KOH 调节)	10.35

通过用水将在(1)中制备的彩色显影组合物稀释 3.8 倍得到使用的彩色显影

补充液。

[漂白-定影溶液]	[槽溶液]	[补充液]
水	800ml	800ml
硫代硫酸铵(750g/ml)	107ml	214ml
琥珀酸	29.5g	59.0g
乙二胺四乙酸铁(III)铵	47.0g	94.0g
乙二胺四乙酸	1.4g	2.8g
硝酸(67%)	17.5g	35.0g
咪唑	14.6g	29.2g
亚硫酸铵	16.0g	32.0g
偏亚硫酸氢钾	23.1g	46.2g
水, 使得总量为	1000ml	1000ml
PH(在 25°C, 由硝酸和 氨水调节)	6.00	6.00

[漂清溶液]	[槽溶液]	[补充液]
氯化的异氰尿酸钠	0.02g	0.02g
去离子水(电导率: 5 μ s/cm 或更低)	1000ml	1000ml
PH(在 25°C)	6.5	6.5

(4) 评价

按如实施例 1 相同的方式评价该处理感光材料。

表 2

样品	添加的化合物	添加的量(mmol)	沉积评价(-5°C)	沉积评价(室温)	照像性质评价(ΔD_b)	说明
2-1	无	—	OO	OO	0.012	对比
2-2	FL-2	25	XX	XX	0.004	对比
2-3	FL-3	25	O	OO	0.045	对比
2-4	A-2	25	OO	OO	0.003	本发明
2-5	A-3	25	OO	OO	0.003	本发明
2-6	A-23	25	O	OO	0.006	本发明
2-7	A-33	25	OO	OO	0.002	本发明
2-8	A-34	25	OO	OO	0.002	本发明

甚至当制备显影剂浓度增加的显色组合物和在规定时间内进行处理时，

本发明处理组合物可降低因残留的感光染料引起的污斑 ΔD_B 。另外，甚至在经过 4 周后，在室温和甚至在低温(-5°C)下，该处理化合物是完全透明的，一点不产生沉淀。由这些结果，本发明处理组合物被证实具有快速加工彩色纸的适合性。

实施例 3，

(1)定影组合物的制备

本发明化合物	参见表 6
亚硫酸氢铵(65%)	65.0g
硫代硫酸铵水溶液(750g/l)	840ml
咪唑	40.0g
水，使得总量为	1000ml
pH	7.00

(4) 感光材料

1) 乳液的制备

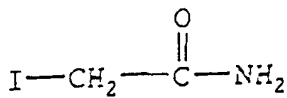
按以下生产方法制备卤化银乳液 Em-A 至 Em-O。

[Em-A 的制备]

将含有 1.0g 具有分子量 15000 的低分子量明胶的 1200ml 水溶液和 1.0gKBr 剧烈搅拌，同时保持在 35°C。向其中通过双喷射法经 30 秒钟加入含有 1.9g 硝酸银的 30ml 水溶液和含有 1.5gKBr 的 30ml 水溶液和 0.7g 具有分子量 15000 的低分子量明胶，完成晶核形成。此时，保持恒定的过量 KBr 浓度。然后，加入 6gKBr 并升温至 75°C 成熟得到的水溶液。成熟完成之后，加入 35g 琥珀酸化的明胶并调节 pH 至 5.5。通过双喷射法经 16 分钟向其中加入含有 30g 硝酸银的 150ml 水溶液和 KBr 水溶液。此时，相对饱和的甘汞电极，银电势保持在-25mV。另外，通过双喷射法经 15 分钟加入含有 110g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液，同时加速流速，使得最终流速是初始流速的 1.2 倍。此时，同时加入具有粒度 0.03 μm 的 AgI 细颗粒乳液，使碘化银含量为 3.8%，同时加速流速并保持银电势为-25mV。通过双喷射法经 7 分钟向其中加入 132ml 含有 35g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液。控制 KBr 水溶液的添加，使得在添加完成时，电势为-20mV。在升温至 40°C 后，加入 5.6g (按 KI 计) 化合物 1，然后加入 64ml 的 0.8M 亚硫酸钠水溶液。另外，通过加入 NaOH 水溶液提高 pH 至 9.0，并保持

- 4 分钟至突然产生碘离子。之后，使 pH 回落至 5.5，温度回落至 55℃，然后加入 1mg 苯硫代磺酸钠。另外，加入具有 1ppm 钙浓度的 13g 石灰处理过的明胶。添加完成后，经 20 分钟加入 250ml 含有 70g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液，同时保持电势在 60mV。此时，按每摩尔银 1.0×10^{-5} mol 量加入黄色氰化钾。
- 5 得到的乳液用水洗涤，之后加入 80g 石灰处理过的明胶，其具有 1ppm 钙浓度，在 40℃ 下调节 pH 和 pAg 分别至 5.8 和 8.7。

化合物 1



10

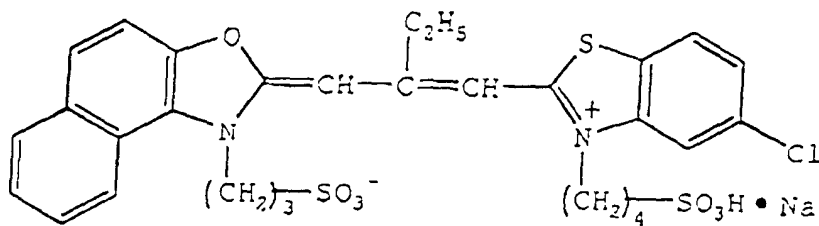
通过 ICP 发射光谱测定法测定由此得到的乳液中的钙、镁和锶，发现分别为 15ppm、2ppm 和 1ppm。

- 以上得到的乳液的温度被升高至 56℃。向其中加入 1g(按 Ag 计)具有粒度 0.05 μm 的纯 AgBr 细颗粒乳液，形成一层。然后，按每摩尔银 5.85×10^{-4} 摩尔、
- 15 3.06×10^{-4} 摩尔和 9.00×10^{-6} 摩尔量加入固体细分散形式的各感光染料 1、2 和 3。感光染料 1、2 和 3 的固体细分散体制备如下。如表 3 制备条件中所示，将无机盐溶解在离子交换水中，并向其中加入感光染料和在 60℃ 下使用叶片设置在 2000rpm 的溶解器分散 20 分钟，得到感光染料 1、2 或 3 的固体细分散体。
- 当加入感光染料并且感光染料的吸附达到平衡状态吸附量的 90% 时，加入硝酸
- 20 钙，使得钙浓度为 250ppm。通过离心沉淀分离固体层和液体层，得到吸附量，确定初始添加的感光染料量和在上清液中感光染料量之间的差，并确定吸附的感光染料量。在添加完硝酸钙后，加入硫代氰酸钾、氯代金酸、硫代硫酸钠、N,N-二甲基硒脲和化合物 4，最恰当地完成化学敏化作用。按每摩尔银 3.40×10^{-6} 摩尔量加入 N,N-二甲基硒脲。在完成化学敏化作用后，加入化合物 2 和 3，
- 25 由此制备 Em-A。

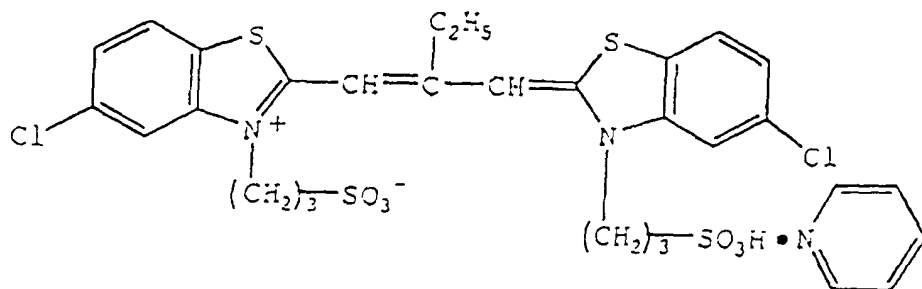
表3

感光染料	感光染料量	NaNO ₃ /Na ₂ SO ₄	水	分散时间	分散温度
1	3 重量份	0.8 重量份/3.2 重量份	43 重量份	20 分钟	60℃
2	4 重量份	0.6 重量份/2.4 重量份	42.8 重量份	20 分钟	60℃
3	0.12 重量份	0.6 重量份/2.4 重量份	42.8 重量份	20 分钟	60℃

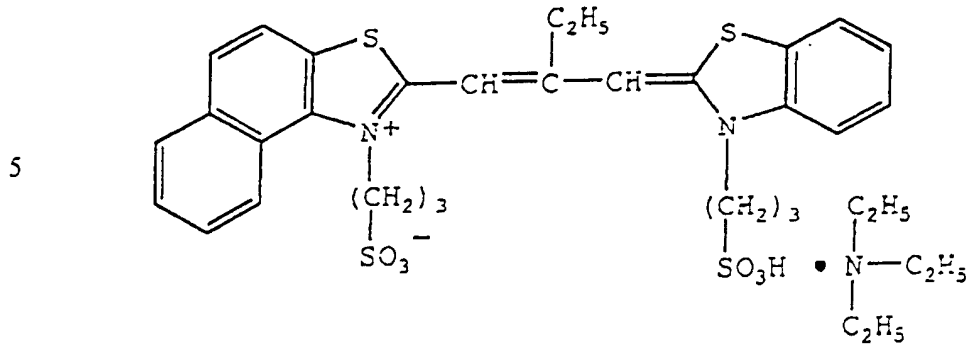
感光染料1:



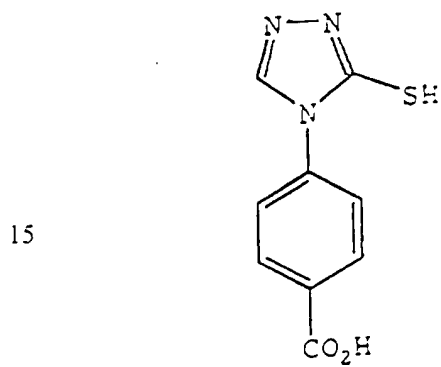
感光染料2:



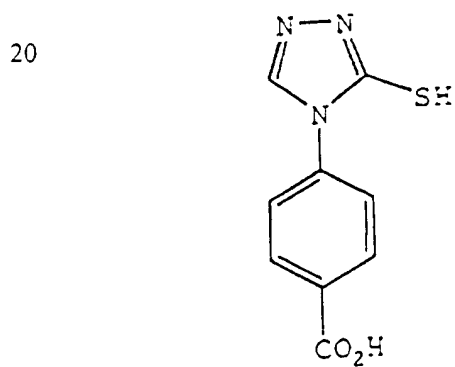
感光染料 3:



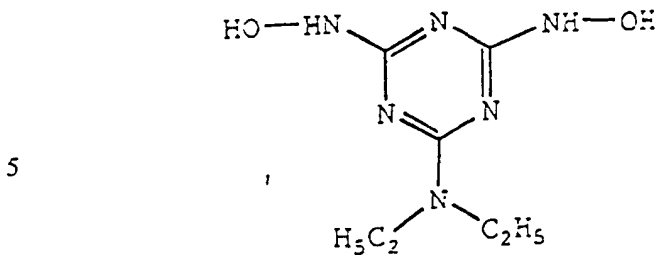
10 化合物 2:



化合的 3:



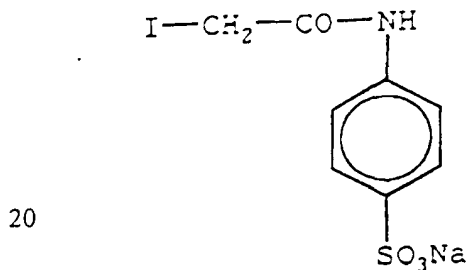
化合物 4:



[Em-B 的制备]

按与 Em-A 相同的方式制备 Em-B, 只是在制备 Em-A 中, 在晶核形成后,
 10 添加的 KBr 的量变为 5g, 用含有 $35 \mu\text{mol/g}$ 甲硫氨酸和 1,2,4-苯三酸作用百分
 数为 98% 的具有分子量 100000 的 1,2,4-苯三酸化明胶代替琥珀酸化的明胶, 在
 化学敏化作用之前, 所添加的感光染料的量对于感光染料 1,2 和 3, 分别变为 6.50
 $\times 10^{-4}$ 摩尔、 3.40×10^{-4} 摩尔和 1.00×10^{-5} 摩尔, 在化学敏化作用时, 所添加
 的 N,N-二甲基硒脲的量变为 4.00×10^{-6} 摩尔。

15 化合物 5

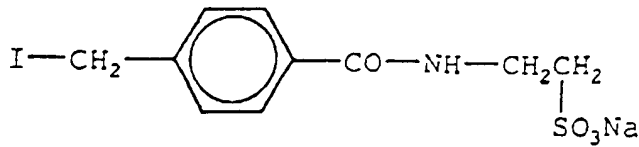


[Em-C 的制备]

按与 Em-A 相同的方式制备 Em-C, 只是在制备 Em-A 中, 在晶核形成后,
 添加的 KBr 的量变为 1.5g, 用含有 $35 \mu\text{mol/g}$ 甲硫氨酸和邻苯二甲酰化作用百
 25 分率为 97% 的具有分子量 100000 的邻苯二甲酰化明胶代替琥珀酸化的明胶,
 用 7.1g(按 KI 计)化合物 7 代替化合物 1, 在化学敏化作用之前, 所添加的感光
 染料的量对于感光染料 1,2 和 3, 分别变为 7.80×10^{-4} 摩尔、 4.08×10^{-4} 摩尔和
 1.20×10^{-5} 摩尔, 在化学敏化作用时, 所添加的 N,N-二甲基硒脲的量变为 5.00
 $\times 10^{-6}$ 摩尔。

30

化合物 6:



5

[Em-E 的制备]

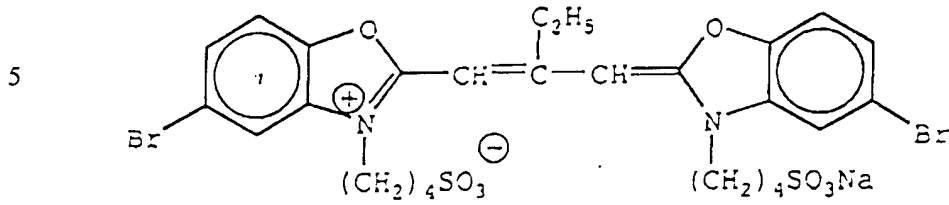
将含有 1.0g 具有分子量 15000 的低分子量明胶的 1200ml 水溶液和 1.0gKBr 剧烈搅拌, 同时保持在 35°C。向其中通过双喷射法经 30 秒钟加入含有 1.9g 硝酸银的 30ml 水溶液和含有 1.5gKBr 的 30ml 水溶液和 0.7g 具有分子量 15000 的低分子量明胶, 完成晶核形成。此时, 保持恒定过量的 KBr 浓度。然后, 加入 6gKBr 并升温至 75°C 成熟得到的水溶液。成熟完成之后, 加入 15g 琥珀酸化的明胶和 20g 上述 1,2,4-苯三酸化的明胶, 并调节 pH 至 5.5。通过双喷射法经 16 分钟向其中加入含有 30g 硝酸银的 150ml 水溶液和 KBr 水溶液。此时, 相对饱和的甘汞电极, 银电势保持在 -25mV。另外, 通过双喷射法经 15 分钟加入含有 110g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液, 同时加速流速, 使得最终流速是初始流速的 1.2 倍。此时, 同时加入具有粒度 0.03 μm 的 AgI 细颗粒乳液, 使碘化银含量为 3.8%, 同时加速流速并保持银电势为 -25mV。通过双喷射法经 7 分钟向其中加入 132ml 含有 35g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液。控制 KBr 水溶液的添加, 使得在添加完成时, 电势为 -20mV。添加 KBr, 调节电势至 -60mV 后, 加入 1mg 苯硫代磺酸钠, 然后加入具有 1ppm 钙浓度的 13g 石灰处理过的明胶。添加完成后, 经 20 分钟加入 250ml 含有 70g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液, 电势被保持在 -60mV, 同时继续加入具有等效球体直径 0.008 μm 的 8.0g(按 KI 计)的 AgI 细颗粒乳液, 其是立即制备的, 之后在具有 JP-A-10-43570 中描述磁性偶合诱导型搅拌器的单独槽中混合添加具有分子量 15000 的低分子量明胶水溶液、硝酸银水溶液和 KI 水溶液。此时, 按每摩尔银 1.0×10^{-5} mol 量加入黄色氰化钾。得到的乳液用水洗涤, 之后加入 80g 石灰处理过的明胶, 其具有 1ppm 钙浓度, 在 40°C 下调节 pH 和 pAg 分别至 5.8 和 8.7。

通过 ICP 发射光谱测定法测定由此得到的乳液中的钙、镁和镉含量, 发现分别为 15ppm、2ppm 和 1ppm。

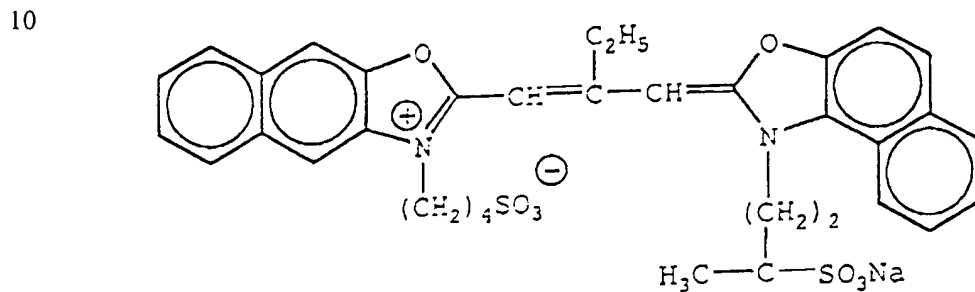
按与 Em-A 中相同的方式进行化学敏化作用, 只是用感光染料 4、5 和 6 代

替感光染料 1、2 和 3，所添加的量变为 7.73×10^{-4} 摩尔、 1.65×10^{-4} 摩尔和 6.20×10^{-5} 摩尔，由此制备 Em-E。

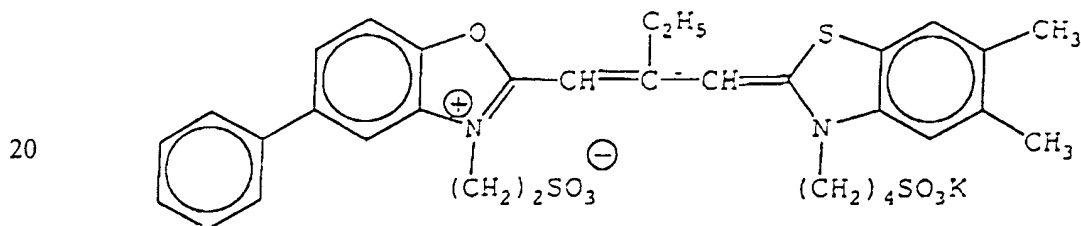
感光染料 4:



感光染料 5:



感光染料 6:



[Em-F 的制备]

25 将含有 1.0g 具有分子量 15000 的低分子量明胶的 1200ml 水溶液和 1.0gKBr 剧烈搅拌，同时保持在 35°C 。向其中通过双喷射法经 30 秒钟加入含有 1.9g 硝酸银的 30ml 水溶液和含有 1.5gKBr 的 30ml 水溶液和 0.7g 具有分子量 15000 的低分子量明胶，完成晶核形成。此时，保持恒定过量的 KBr 浓度。然后，加入 5gKBr 并升温至 75°C 成熟得到的溶液。成熟完成之后，加入 20g 琥珀酸化的明胶和 15g 邻苯二甲酸化的明胶，并调节 pH 至 5.5。通过双喷射法经 16 分钟向

30 其中加入含有 30g 硝酸银的 150ml 水溶液和 KBr 水溶液。此时，相对饱和的甘

汞电极，银电势保持在-25mV。另外，通过双喷射法经 15 分钟加入含有 110g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液，同时加速流速，使得最终流速是初始流速的 1.2 倍。此时，同时加入具有粒度 $0.03\ \mu\text{m}$ 的 AgI 细颗粒乳液，使碘化银含量为 3.8 %，同时加速流速并保持银电势为-25mV。通过双喷射法经 7 分钟向其中加入
5 132ml 含有 35g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液。添加 KBr 水溶液，调节电势至 -60mV 后，加入具有粒度 $0.03\ \mu\text{m}$ 的 9.2g(按 KI 计)的 AgI 细颗粒乳液。另外，加入 1mg 苯硫代磺酸钠，然后加入具有 1ppm 钙浓度的 13g 石灰处理过的明胶。添加完成后，经 20 分钟加入 250ml 含有 70g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液，同时保持电势在 60mV。此时，按每摩尔银 $1.0\times 10^{-5}\text{mol}$ 量加入黄色氰化钾。
10 得到的乳液用水洗涤，之后加入 80g 石灰处理过的明胶，其具有 1ppm 钙浓度，在 40°C 下调节 pH 和 pAg 分别至 5.8 和 8.7。

通过 ICP 发射光谱测定法测定由此得到的乳液中的钙、镁和镉含量，发现分别为 15ppm、2ppm 和 1ppm。

按与 Em-B 中相同的方式进行化学敏化作用，只是用感光染料 4、5 和 6 代
15 替感光染料 1、2 和 3，所添加的量分别变为 8.50×10^{-4} 摩尔、 1.82×10^{-4} 摩尔和 6.82×10^{-5} 摩尔，由此制备 Em-F。

[Em-G 的制备]

将含有 1.0g 具有分子量 15000 的低分子量明胶的 1200ml 水溶液和 1.0gKBr 剧烈搅拌，同时保持在 35°C 。向其中通过双喷射法经 30 秒钟加入含有 1.9g 硝
20 酸银的 30ml 水溶液和含有 1.5gKBr 的 30ml 水溶液和 0.7g 具有分子量 15000 的低分子量明胶，完成晶核形成。此时，保持恒定过量的 KBr 浓度。然后，加入 1.5gKBr 并升温至 75°C 成熟得到的溶液。成熟完成之后，加入 15g 上述 1,2,4-苯三酸化的明胶和 20g 上述邻苯二甲酸化的明胶，并调节 pH 至 5.5。通过双喷射法经 16 分钟向其中加入含有 30g 硝酸银的 150ml 水溶液和 KBr 水溶液。此
25 时，相对饱和的甘汞电极，银电势保持在-25mV。另外，通过双喷射法经 15 分钟加入含有 110g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液，同时加速流速，使得最终流速是初始流速的 1.2 倍。此时，同时加入具有粒度 $0.03\ \mu\text{m}$ 的 AgI 细颗粒乳液，使碘化银含量为 3.8%，同时加速流速并保持银电势为-25mV。通过双喷射法经 7 分钟向其中加入 132ml 含有 35g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液。控制
30 添加 KBr 水溶液，调节电势至-60mV。之后，加入具有粒度 $0.03\ \mu\text{m}$ 的 7.1g(按

KI 计)的 AgI 细颗粒乳液。另外, 加入 1mg 苯硫代磺酸钠, 然后加入具有 1ppm 钙浓度的 13g 石灰处理过的明胶。添加完成后, 经 20 分钟加入 250ml 含有 70g 硝酸银的水溶液和 KBr 水溶液, 同时保持电势在 60mV。此时, 按每摩尔银 1.0×10^{-5} mol 量加入黄色氰化钾。得到的乳液用水洗涤, 之后加入 80g 石灰处理过的明胶, 其具有 1ppm 钙浓度, 在 40°C 下调节 pH 和 pAg 分别至 5.8 和 8.7。

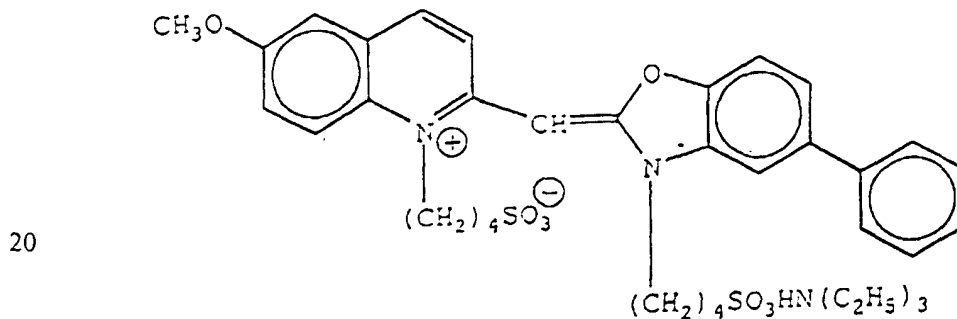
通过 ICP 发射光谱测定法测定由此得到的乳液中的钙、镁和锶含量, 发现分别为 15ppm、2ppm 和 1ppm。

按与 Em-C 中相同的方式进行化学敏化作用, 只是用感光染料 4、5 和 6 代替感光染料 1、2 和 3, 所添加的量分别变为 1.00×10^{-3} 摩尔、 2.15×10^{-4} 摩尔和 8.06×10^{-5} 摩尔, 由此制备 Em-G。

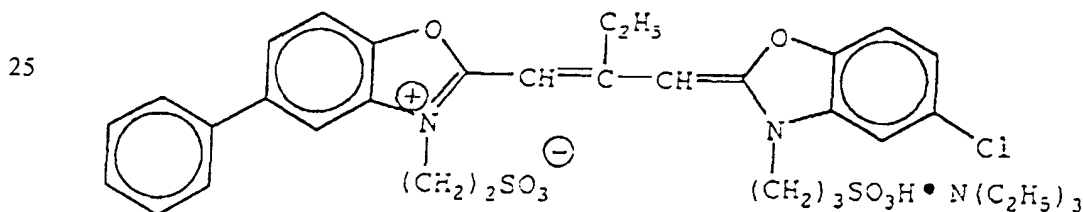
[Em-J 的制备]

按与 Em-B 相同方式制备 Em-J, 只是在 Em-B 的制备中, 在化学敏化作用之前添加的感光染料被变成感光染料 7 和 8, 所添加的量分别是 7.65×10^{-4} 摩尔和 2.74×10^{-4} 摩尔。

15 感光染料 7:



感光染料 8:



[Em-L 的制备]

30 [溴化银接种的晶体乳液的制备]

制备具有平均等效球体直径 $0.6\ \mu\text{m}$ 和长宽比为 9.0 的溴化银片状乳液，其每 1kg 乳液含有 1.16 摩尔银和 66g 明胶。

[生长方法 1]

向含有 1.2g 溴化钾和具有琥珀酸化百分数为 98% 的琥珀酸化明胶的 1250g 水溶液中加入 0.3g 改性的硅油。向得到的溶液中，加入以上制备的溴化银片状乳液，其量相当于 0.086 摩尔银，搅拌混合物，同时保持在 78°C 。向其中加入含有 18.1g 硝酸银水溶液，和加入具有等效球体直径为 $0.037\ \mu\text{m}$ 的碘化银细颗粒，按被加入的颗粒中的银计，达到 5.4 摩尔。此时，通过双喷射法加入溴化钾水溶液，同时控制添加，调节 pAg 至 8.1。

10 [生长方法 2]

在加入 2mg 苯硫代磺酸钠后，加入 0.45g 3,5-二磺基儿茶酚二钠和 2.5mg 硫代二氧化脲。

另外，通过双喷射法加入含有 95.7g 硝酸银的水溶液和溴化钾水溶液，同时加速流速。此时，加入具有等效球体直径 $0.037\ \mu\text{m}$ 的碘化银细颗粒，按加入的颗粒中的银计，达到 7.0 摩尔。另外，控制由双喷射法加入的溴化钾的量，调节 pAg 至 8.1。完成添加后，加入 2mg 苯硫代磺酸钠。

(生长方法 3)

通过双喷射法经 16 分钟加入含有 19.5g 硝酸银的水溶液和溴化钾水溶液。此时，控制溴化钾水溶液的量，调节 pAg 至 7.9。

20 (少量可溶性卤化银乳液的添加 4)

用溴化钾水溶液调节基质颗粒至 9.3 后，在 20 秒钟内，快速添加 25g 上述具有等效球体直径 $0.037\ \mu\text{m}$ 的碘化银细颗粒乳液。

(最外壳层的形成 5)

经 22 分钟加入含有 34.9g 硝酸银的水溶液。

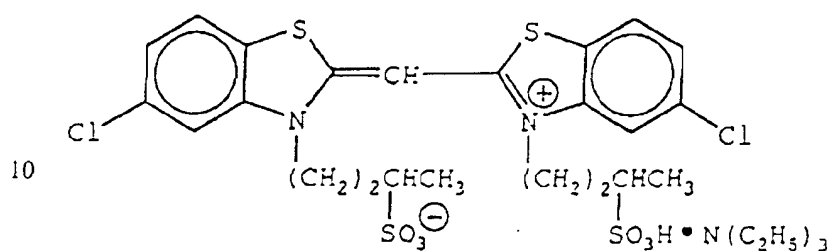
25 该乳液是具有平均长宽比为 9.8、平均等效球体直径为 $1.4\ \mu\text{m}$ 和平均碘化银含量为 5.5 摩尔% 的片状颗粒。

(化学敏化作用)

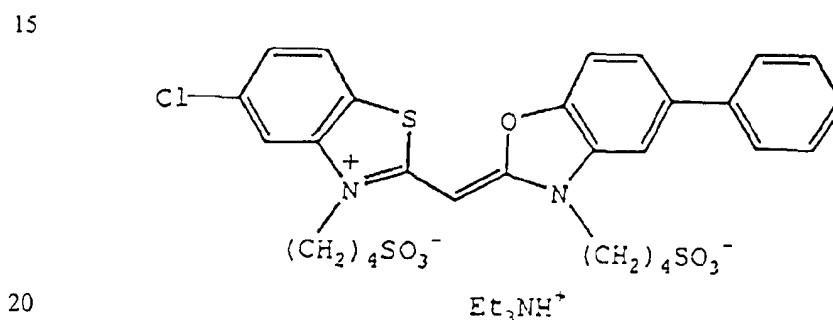
在水洗涤后，加入具有琥珀酸化百分数为 98% 的琥珀酸化明胶和硝酸钙，在 40°C 下调节 pH 和 pAg 分别至 5.8 和 8.7。升温至 60°C ，加入 5×10^{-3} 摩尔量的 $0.07\ \mu\text{m}$ 溴化银细颗粒乳液，20 分钟后，加入感光染料 9、10 和 11。之

后, 加入硫代氰酸钾、氯代金酸、硫代硫酸钠、N,N-二甲基硒脲和化合物 4, 最恰当地完成化学敏化作用。在化学敏化作用完成之前的 20 分钟, 加入化合物 3, 在化学敏化作用完成时加入化合物 5。本文使用的术语“最恰当地完成化学敏化作用”意思是所添加的感光染料和各化合物的量选自每摩尔卤化银 $10^{-1} - 10^{-8}$ 摩尔范围, 以至在暴露 1/100 秒时, 达到最高感光性。

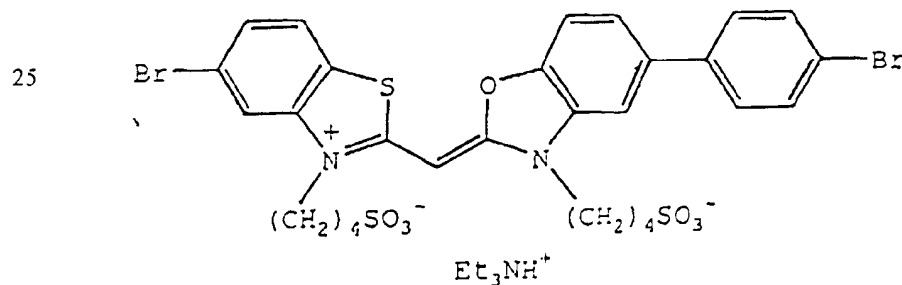
感光染料 9:



感光染料 10:



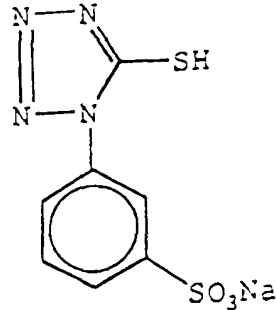
感光染料 11:



30

化合物7:

5



(Em-O 的制备)

10 在装有搅拌器的反应器中, 加入明胶水溶液(蒸馏水: 1250ml, 去离子明胶: 48g, KBr: 0.75g), 溶液温度被保持在 70°C。向该溶液中, 通过双喷射法经 7 分钟加入 276ml 硝酸银水溶液(含有 12.0g 硝酸银)和等摩尔浓度的 KBr 水溶液, 同时保持 pAg 为 7.26。然后, 降低温度至 68°C 和加入 7.6ml 的 0.05% 重量氯代二氧化脲。

15 然后, 通过控制的双喷射法, 经 18 分钟 30 秒加入 592.9ml 硝酸银水溶液(其含有 108.0g 硝酸银)和等摩尔浓度的 KBr 和 KI 混合水溶液(KI: 2.0 摩尔), 同时保持 pAg 为 7.30。在完成添加前的 5 分钟, 加入 18.0ml 的 0.1% 重量硫代磺酸。

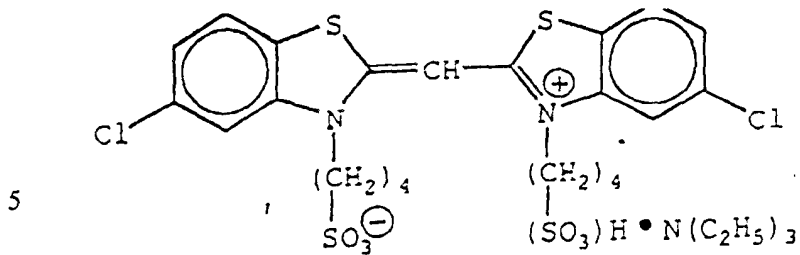
20 得到的颗粒是具有等效球体直径 0.19 μm 和平均碘化银含量为 1.8 摩尔% 的立方颗粒。

通过常规絮凝法脱盐和水洗涤再分散 Em-O, 然后调节至在 40°C 下 pH 为 6.2, pAg 为 7.6。

25 之后, 使 Em-O 进行如下的光谱敏化和化学敏化。首先, 加入感光染料 10、11 和 12, 各含量为 3.37×10^{-4} 摩尔/摩尔-Ag, 8.82×10^{-4} 摩尔/摩尔-Ag 量的 KBr, 8.83×10^{-5} 摩尔/摩尔-Ag 量的硫代硫酸钠, 5.95×10^{-4} 摩尔/摩尔-Ag 量的硫代氰酸钾和 3.07×10^{-5} 摩尔/摩尔-Ag 量的氯代金酸钾, 在 68°C 下进行成熟。调节成熟的时间, 在暴露 1/100 秒时, 达到最高敏化度。

30

感光染料 12:



(Em-D, H, I, K, M 和 N)

对于制备片状颗粒，根据 JP-A-1-158426 的实施例，使用低分子量明胶。另外，根据 JP-A-3-237450 的实施例，在表 2 中所示的光谱敏化染料和硫代氰酸
10 钠存在下，使该乳液进行金敏化、硫敏化和硒敏化。乳液 D, H, I 和 K 含有 Ir 和 Fe, 各为最佳量。在根据 JP-A-2-191938 的实施例制备颗粒时，乳液 M 和 N 使用硫代二氧化脲和硫代磺酸进行还原敏化。

表4

乳液	感光染料	添加的量 (mol/mol-Ag)
	感光染料 1	5.44×10^{-4}
	感光染料 2	2.35×10^{-4}
	感光染料 3	7.26×10^{-8}
	感光染料 8	6.52×10^{-4}
	感光染料 13	1.35×10^{-4}
	感光染料 6	2.48×10^{-5}
	感光染料 8	6.09×10^{-4}
	感光染料 13	1.26×10^{-4}
	感光染料 6	2.32×10^{-5}
	感光染料 7	6.27×10^{-4}
	感光染料 8	2.24×10^{-4}
	感光染料 9	2.43×10^{-4}
	感光染料 10	2.43×10^{-4}
	感光染料 11	2.43×10^{-4}
	感光染料 9	3.28×10^{-4}
	感光染料 10	3.28×10^{-4}
	感光染料 11	3.28×10^{-4}

感光染料 13:

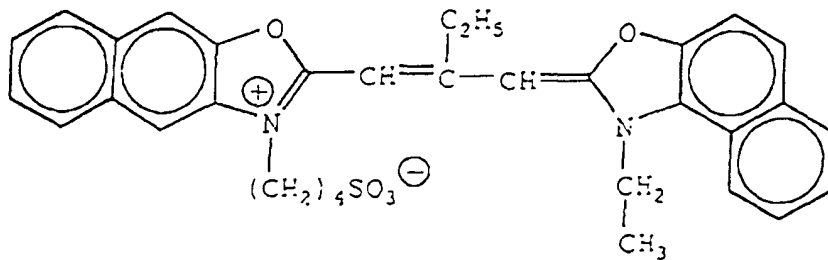


表5

乳液的名称	平均碘化物 (mol%)	等效球体直径(μm)	长宽比	等效圆直径 (μm)	颗粒厚度 (μm)	形状
Em-A	4	0.92	14	2	0.14	片状
Em-B	5	0.8	12	1.6	0.13	片状
Em-C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	片状
EM-D	3.9	0.37	2.7	0.4	0.15	片状
Em-E	5	0.92	14	2	0.14	片状
Em-F	5.5	0.8	12	1.6	0.13	片状
Em-G	4.7	0.51	7	0.85	0.12	片状
Em-H	3.7	0.49	3.2	0.58	0.18	片状
Em-I	2.8	0.29	1.2	0.27	0.23	片状
Em-J	5	0.8	12	1.6	0.13	片状
Em-K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	片状
Em-L	5.5	1.4	9.8	2.6	0.27	片状
Em-M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	片状
Em-N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	片状
Em-O	1.8	0.19	-	-	-	站

在表5中,当片状颗粒通过高压电子显微镜观察时,观察到在JP-A-3-237450中描述的位移线。

2) 载体

在该实施例中使用的载体用以下方法制备。

2-1) 第一层和下涂层

在处理大气压 $2.66 \times 10\text{Pa}$ 、在大气压中水蒸气分压为 75%、放电频率为 30kHz、输出为 2500W 和处理强度为 0.5kV.A.分钟/ m^2 下,使 $90\mu\text{m}$ -厚度的聚萘二酸乙二醇酯载体的两个表面进行辉光放电处理。在该载体中,用于第一层的涂覆溶液具有以下组成,使用 JP-B-584589(这里使用的术语“JP-B”意思是“未审查的日本专利公开”)中描述的条涂覆法,涂至涂覆量 $5\text{mL}/\text{m}^2$ 。

导电细颗粒分散溶液(具有浓度为 10% $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, 50 重量份颗粒的水分散体;具有粒径 $0.005\mu\text{m}$ 的初级颗

粒的次级聚集体；平均粒径：0.05 μ m)

明胶	0.5 重量份
水	49 重量份
聚甘油聚缩水甘油醚	0.16 重量份
聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯(聚合度：20)	0.1 重量份

在提供第一层后，在 20cm-直径不锈钢芯周围包上该载体，并在 110°C 下进行热处理(PEN 载体的 T_g : 119°C)48 小时，累积热。之后，涂覆涂覆量 10mL/m² 的具有以下组成的涂覆溶液，形成在具有载体介入的相对第一层侧面的乳液下层。

明胶	1.01 重量份
水杨酸	0.30 重量份
间苯二酚	0.40 重量份
聚氧乙烯壬基苯基醚(聚合度：10)	0.11 重量份
水	3.53 重量份
甲醇	84.57 重量份
正丙醇	10.08 重量份

另外，下文描述的第二层和第三层，按此顺序提供在第一层上，最后涂覆上具有以下所示组成的彩色底片感光材料，构成多层，由此制备了具有卤化银乳液层的透明磁性记录介质。

2-2)第二层(透明磁性记录层)

(i) 磁性物质的分散

加入 1100 重量份掺杂 Co 的 γ -Fe₂O₃ 磁性物质(平均长轴长度：0.25 μ m, S_{BET} :39m²/g, H_c : 6.56×10^4 A/m, σ_s : 77.1Am²/kg, σ_r : 37.4Am²/kg)、220 重量份水和 165 重量份硅烷偶合剂[3-(聚(聚合度：10)氧乙炔基)氧丙基三甲氧基硅烷，并在敞口捏合器中充分捏合 3 小时。得到的粗分散粘稠溶液在 70°C 下过夜干燥，除去水，然后在 110°C 下加热处理 1 小时，制备表面处理的磁性颗粒。

将这样得到的磁性颗粒再于敞口捏合器中捏合 4 小时，其具有以下配方：

以上制备的表面处理的磁性颗粒	855g
二乙酰基纤维素	25.3g
甲基乙基酮	136.3g

环己酮 136.3g

通过混砂机(1/4G 混砂机), 在 2000rpm 下细分散该捏合产品 4 小时, 其具有以下配方。所使用的分散介质是 1mm(1 mm 直径)玻璃珠。

以上制备的捏合溶液 45g
 二乙酰基纤维素 23.7g
 甲基乙基酮 127.7g
 环己酮 127.7g

另外, 根据以下配方制备含有磁性物质的中间溶液。

(ii) 含有磁性物质的中间溶液的制备

以上制备的磁性物质细分散的溶液 674g
 二乙酰基纤维素溶液(固体含量: 4.34 24.280g
 %, 溶剂: 甲基乙基酮/环己酮(1/1))
 环己酮 46g

它们被混合, 然后用 Disper 搅拌, 制备“含磁性物质的中间溶液”。

(iii) Sumicolandum AA-1.5 分散溶液的制备(平均初级粒径: $1.5 \mu\text{m}$, 比表面积: $1.3\text{m}^2/\text{g}$).

根据以下配方制备本发明 α -氧化铝磨料分散溶液。

Sumicolandum AA-1.5 152g
 硅烷偶合剂 KBM903(由 Shin-Etsu 聚 0.48g
 硅氧烷制备)
 二乙酰基纤维素溶液(固体含量: 4.5 227.52g
 %, 溶剂: 甲基酮/环己酮(1/1))

使用瓷涂层的混砂机(1/4G 混砂机), 在 800rpm 下细分散这些成份 4 小时。所使用的分散介质是 1 mm 氧化锆珠。

(iv) 胶体二氧化硅颗粒(细颗粒)分散溶液的制备
 使用由 Nissan Chemical 生产的“MEK-ST”。

其是具有平均初级粒径 $0.015 \mu\text{m}$ 的胶体二氧化硅的分散溶液, 使用甲基乙基酮作为分散介质, 其固体含量为 30%。

(v) 第二层涂覆溶液的制备

以上制备的含有磁性物质的中间溶 19.053g

液

二乙酰基纤维素溶液(固体含量: 4.5 264g

%, 溶剂: 甲基乙基酮/环己酮(1/1))

胶体二氧化硅分散溶液“MEK— 128g

ST” [分散溶液 b](固体含量: 30%)

AA-1.5 分散溶液[分散溶液 a] 12g

Millionate MR-400(由 Nippon 聚尿 203g

烷制备)稀释溶液(固体含量: 20%,

稀释溶剂: 甲基乙基酮/环己酮(1/1))

甲基乙基酮 170g

环己酮 170g

将它们混合并搅拌, 得到的涂覆溶液用金属丝棒涂覆至涂覆量为 29.3ml/m²。在 110°C 下进行干燥。干燥后形成的磁性层的厚度为 1.0 μ m。

2-3)第三层(含有高级脂肪酸酯润滑剂的层)

(i)润滑剂分散原料溶液的制备

在 100°C 下加热溶解以下溶液(a), 向其中加入溶液(b)后, 在高压均化器中分散制备润滑剂的分散原料溶液。

以下所示的化合物 399 重量份

$C_6H_{13}CH(OH)(CH_2)_{10}COOC_{50}H_{101}$

以下所示的化合物 171 重量份

正- $C_{50}H_{101}O(CH_2CH_2O)_{16}H$

溶液(b) 8600 重量份

环己酮

(ii)球形无机颗粒分散溶液的制备

根据以下配方制备球形无机颗粒的分散溶液[c1]:

异丙醇 93.54 重量份

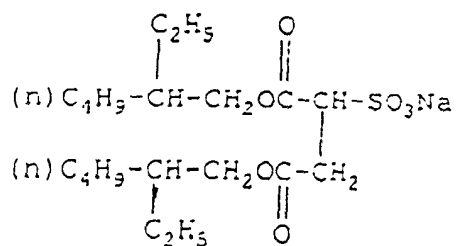
硅氧烷偶合剂 KBM903(由 Shin-Etsu
Silicone 生产)

化合物 1-1: 5.53 重量份

$(CH_3O)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$

化合物 8

2.93 重量份



SEAHOSTA KEP50(无定形球形二氧化硅, 平均粒径: $0.5 \mu\text{m}$, 由 Nippon Shokubai K.K 生产)

将它们搅拌 10 分钟, 同时用冰冷却并搅拌, 向其中加入以下物质:

二丙酮醇 252.93 重量份

使用由 BRANSON 生产的超声均化器“SONIFIER 450”, 将得到的溶液分散 3 小时, 制成球形无机颗粒的分散溶液 c1。

(iii)球形有机聚合物颗粒分散溶液的制备

根据以下配方制备球形有机聚合物颗粒分散溶液[c2]:

XC99-A8808(由 Toshiba Silicone 生产, 球形交联的聚硅氧烷颗粒, 平均粒度: $0.9 \mu\text{m}$)

甲基乙基酮 120 重量份

环己酮(固体含量: 20%, 溶剂: 甲基乙基酮/环己酮(1/1)) 120 重量份

使用由 BRANSON 生产的超声均化器“SONIFIER 450”, 将它们分散 2 小时, 同时用冰冷却并搅拌, 制成球形有机聚合物颗粒分散溶液 c2。

(iv)第三层涂覆溶液的制备

向 542g 以上制备的润滑剂原料分散溶液中, 加入以下试剂, 制备第三层涂覆溶液。

二丙酮醇 5950g

环己酮 176g

乙酸乙酯 1700g

以上制备的 SEAHOSTA KEP50 分 53.1g

散溶液[c1]

以上制备的球形有机聚合物颗粒分 300g

散溶液[c2]

FC431(由 3M 生产, 固体含量: 50 2.65g
%, 溶剂: 乙酸乙酯)

BYK310(由 BYK Chemi-Japan 生 5.3g
产, 固体含量: 25%)

将得到的涂覆溶液涂覆在第二层上, 涂覆量为 10.35ml/m², 在 110°C 下干燥, 另外在 97°C 下干燥 3 分钟。

3) 感光层的涂覆

在相对以上提供的背面层的表面, 一层接一层涂覆具有以下组成的各层, 制备彩色底片。

(感光材料的组成)

每层所使用的主材料被分类如下:

Exc:	青色成色剂
ExM:	洋红成色剂
ExY:	黄色成色剂
UV:	紫外线吸收剂
HBS:	高沸点有机溶剂
H:	明胶硬化剂

(在以下中, 用符号表示特定化合物, 其数字和化学配方列在下文)

对应于各组份的数值是用 g/m² 单位表示的涂覆量。关于卤化银, 涂覆量按银计算。

第一层 (第一抗卤化层)

黑化胶体银	按银计 0.122
碘溴化银乳液	按银计 0.01
0.07 μ m	
明胶	0.919
ExM-1	0.066
ExC-1	0.002

	ExC-3	0.002
	Cpd-2	0.001
	F-8	0.010
	HBS-1	0.005
5	HBS-2	0.002
	<u>第二层（第二抗卤化层）</u>	
	黑胶体银	按银计 0.055
	明胶	0.425
	ExF-1	0.002
10	F-8	0.012
	固体分散染料 ExF-7	0.120
	HBS-1	0.074
	<u>第三层（内层）</u>	
	ExC-2	0.050
15	Cpd-1	0.090
	聚丙烯酸乙酯乳胶	0.200
	HBS-1	0.100
	明胶	0.700
	<u>第四层（低感光性红感光乳液层）</u>	
20	Em-D	按银计 0.577
	Em-C	按银计 0.347
	ExC-1	0.188
	ExC-2	0.011
	ExC-3	0.075
25	ExC-4	0.121
	ExC-5	0.010
	ExC-6	0.007
	ExC-8	0.050
	ExC-9	0.020
30	Cpd-2	0.025

	Cpd-4	0.025
	HBS-1	0.114
	HBS-5	0.038
	明胶	1.474
5	<u>第五层（中等感光性红感光乳液层）</u>	
	Em-B	按银针 0.431
	Em-C	按银针 0.432
	ExC-1	0.154
	ExC-2	0.068
10	ExC-3	0.018
	ExC-4	0.103
	ExC-5	0.023
	ExC-6	0.010
	ExC-8	0.016
15	ExC-9	0.005
	Cpd-2	0.036
	Cpd-4	0.028
	HBS-1	0.129
	明胶	1.086
20	<u>第六层（高等感光性红感光乳液层）</u>	
	Em-A	按银针 1.108
	ExC-1	0.180
	ExC-3	0.035
	ExC-6	0.029
25	ExC-8	0.110
	ExC-9	0.020
	Cpd-2	0.064
	Cpd-4	0.077
	HBS-1	0.329
30	HBS-2	0.120

	明胶	1.245
	<u>第七层（内层）</u>	
	Cpd-1	0.089
	Cpd-6	0.369
5	固体分散染料 ExF-4	0.030
	HBS-1	0.049
	聚丙烯酸乙酯乳胶	0.088
	明胶	0.886
	<u>第八层（对红感光层产生内成像作用的层）</u>	
10	Em-J	按银计 0.293
	Em-K	按银计 0.293
	Cpd-4	0.030
	ExM-2	0.120
	ExM-3	0.016
15	ExM-4	0.026
	Exy-1	0.016
	ExY-4	0.036
	ExC-7	0.026
	HBS-1	0.090
20	HBS-3	0.003
	HBS-5	0.030
	明胶	0.610
	<u>第九层（低感光性绿感光乳液层）</u>	
	Em-H	按银计 0.329
25	Em-G	按银计 0.333
	Em-I	按银计 0.088
	ExM-2	0.378
	ExM-3	0.047
	ExY-1	0.017
30	ExC-7	0.007

	HBS-1	0.098
	HBS-3	0.010
	HBS-4	0.077
	HBS-5	0.548
5	Cpd-5	0.010
	明胶	1.470
	<u>第十层（中等感光绿感光乳液层）</u>	
	Em-F	按银计 0.457
	ExM-2	0.032
10	ExM-3	0.029
	ExM-4	0.029
	ExY-3	0.007
	ExC-6	0.010
	ExC-7	0.012
15	ExC-8	0.010
	HBS-1	0.065
	HBS-3	0.002
	HBS-5	0.020
	Cpd-5	0.004
20	明胶	0.446
	<u>第十一层（高感光性绿感光乳液层）</u>	
	Em-E	按银计 0.794
	ExC-6	0.002
	ExC-8	0.010
25	ExM-1	0.013
	ExM-2	0.011
	ExM-3	0.030
	ExM-4	0.017
	ExY-3	0.003
30	Cpd-3	0.004

	Cpd-4	0.007
	Cpd-5	0.010
	HBS-1	0.148
	HBS-5	0.037
5	聚丙烯酸乙酯乳胶	0.099
	明胶	0.939
	<u>第十二层（黄色填料层）</u>	
	Cpd-1	0.094
	固体分散染料 ExF-2	0.150
10	固体分散染料 ExF-5	0.010
	油溶性染料 ExF-6	0.010
	HBS-1	0.049
	明胶	0.630
	<u>第十三层（低感光性的兰感光乳液层）</u>	
15	Em-O	按银计 0.112
	Em-M	按银计 0.320
	Em-N	按银计 0.240
	ExC-1	0.027
	ExC-7	0.013
20	ExY-1	0.002
	ExY-2	0.890
	ExY-4	0.058
	Cpd-2	0.100
	Cpd-3	0.004
25	HBS-1	0.222
	HBS-5	0.074
	明胶	2.058
	<u>第十四层（高感光性的兰感光乳液层）</u>	
	Em-L	按银计 0.714
30	ExY-2	0.211

	ExY-4	0.068
	Cpd-2	0.075
	Cpd-3	0.001
	HBS-1	0.71
5	明胶	0.678
	<u>第十五层 (第一保护层)</u>	
	碘溴化银乳液	按银计 0.301
	0.07 μ m	
	UV-1	0.211
10	UV-2	0.132
	UV-3	0.198
	UV-4	0.026
	F-18	0.009
	S-1	0.086
15	HBS-1	0.175
	HBS-4	0.050
	明胶	1.984
	<u>第十七层 (第二保护层)</u>	
	H-1	0.400
20	B-1 (直径: 1.7 μ m)	0.050
	B-2 (直径: 1.7 μ m)	0.150
	B-3	0.050
	S-1	0.200
	明胶	0.750
25	另外, 为了改善稳定性、处理性、耐压性、防模糊/抗菌性质、抗静电性质和涂覆性, 向每层中加入适当量的 W-1 至 W-6, B-4 至 B-6, F-1 至 F-17、铅盐、铂盐、铈和铈盐。	
	<u>有机固体分散染料分散液的制备:</u>	
	用以下方法分散第十二层的 ExF-2。	
	ExF-2 的湿饼(含有 2.800kg 的 17.6% 2.800kg	

重量水)

辛基苯基二乙氧基甲磺酸钠(31%重 0.376kg

量水溶液)

F-15(5%水溶液) 0.011kg

水 4.020kg

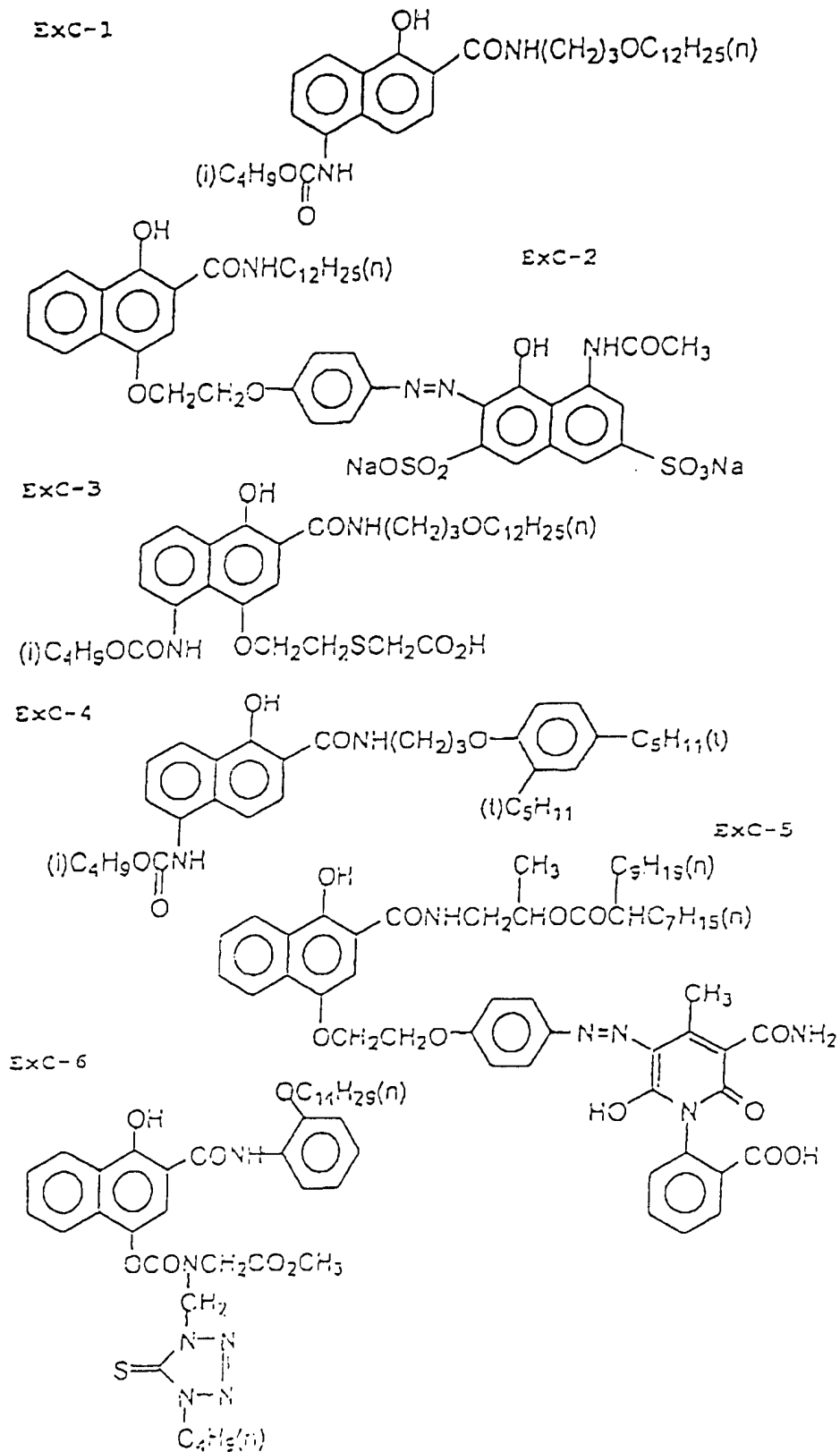
总计 7.210kg

(用 NaOH 调节 pH 至 7.2)

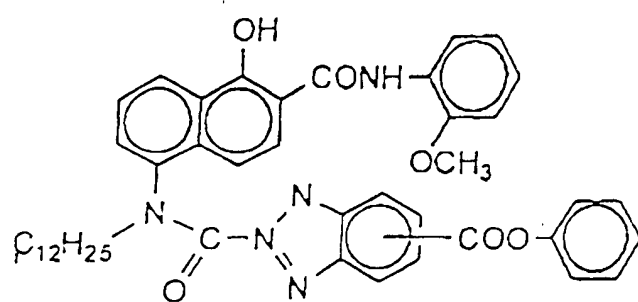
用溶解器，通过搅拌粗分散具有上述组合物的悬浮液，然后使用搅拌粉碎机 LMK-4，在周边速度 10m/s 下粉碎，排出物量为 0.6kg/分钟，0.3-mm Φ 氧化锆珠添加百分数为 80%，直至吸收比为 0.29，由此得到固体细颗粒分散体。得到的染料细颗粒具有 0.29 μm 平均粒径。

按同样方式得到 ExF-4 和 ExF-7 固体分散体。该染料细颗粒分别具有平均粒径 0.28 μm 和 0.49 μm 。通过 EP-A-549489 的实施例 1 中描述的微沉淀分散法分散 ExF-5。平均粒径为 0.06 μm 。

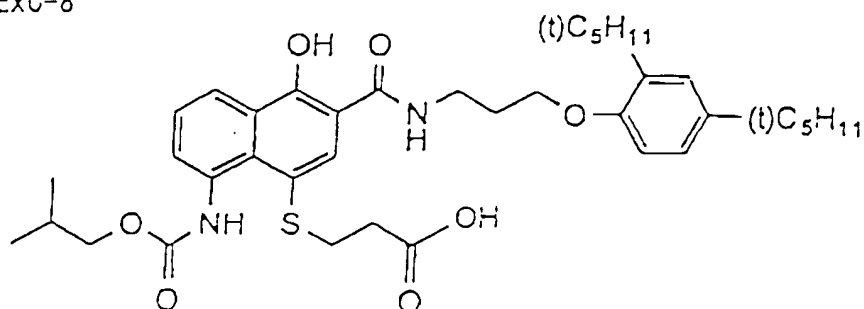
以下列出了每层中使用的化合物。



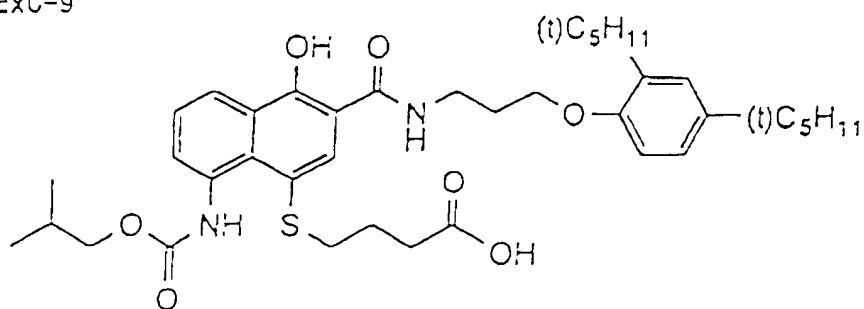
ExC-7



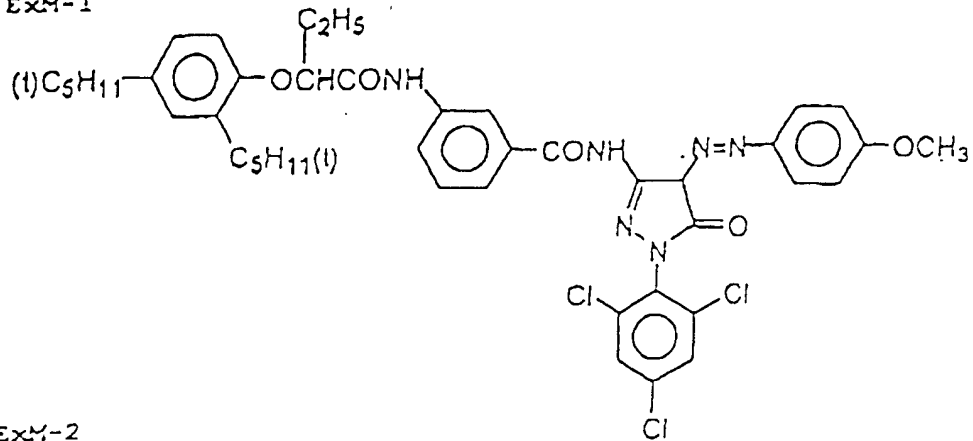
ExC-8



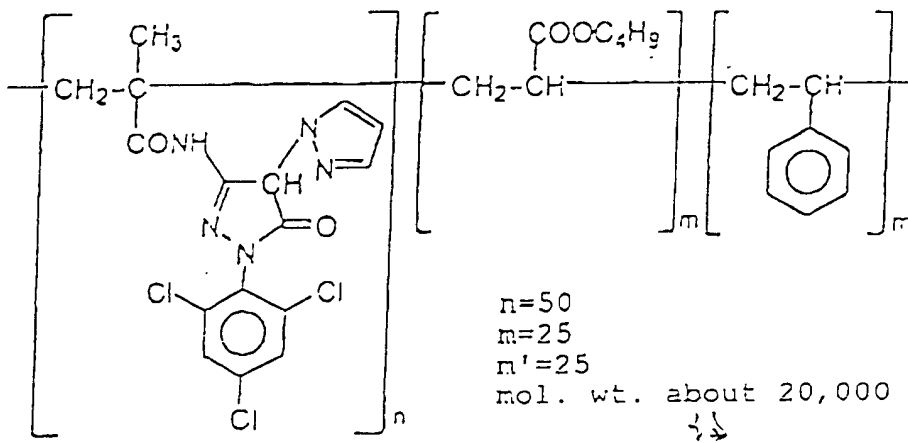
ExC-9



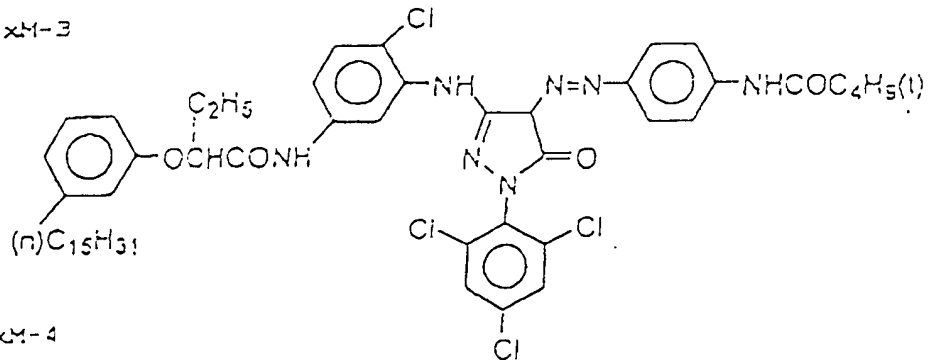
ExM-1



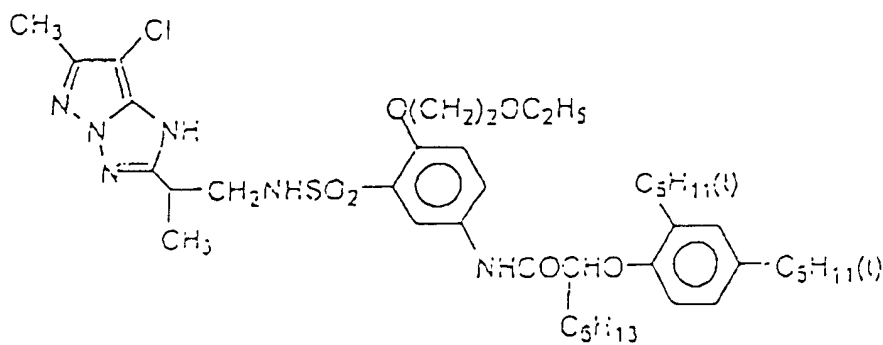
ExM-2



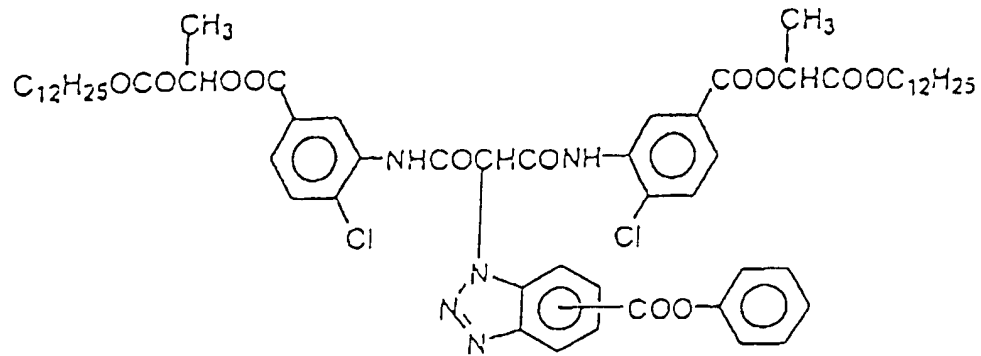
ExM-3



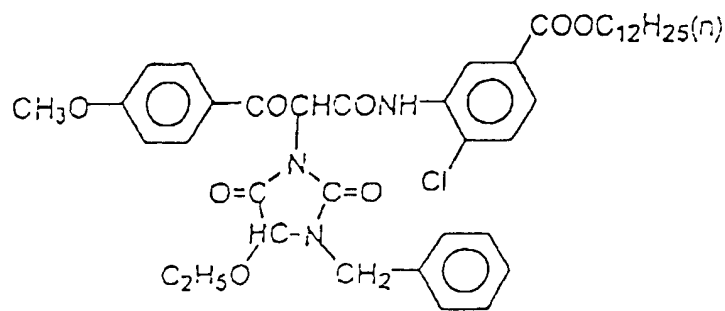
ExM-4



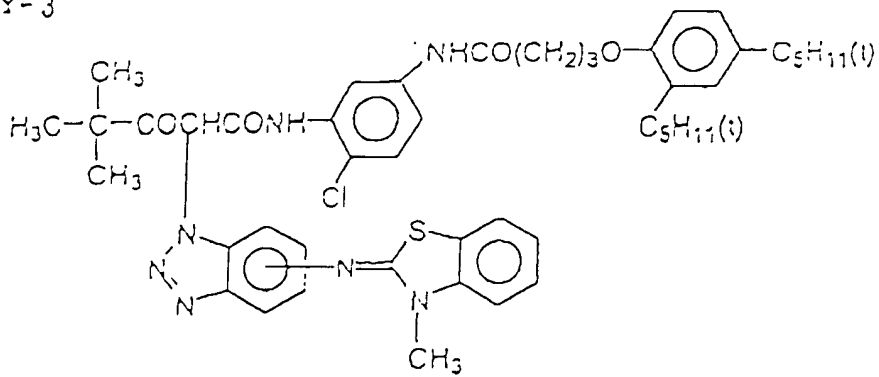
ExY-1



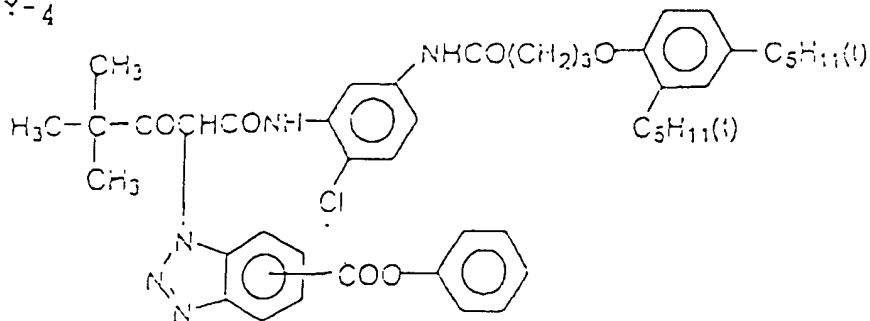
ExY-2.

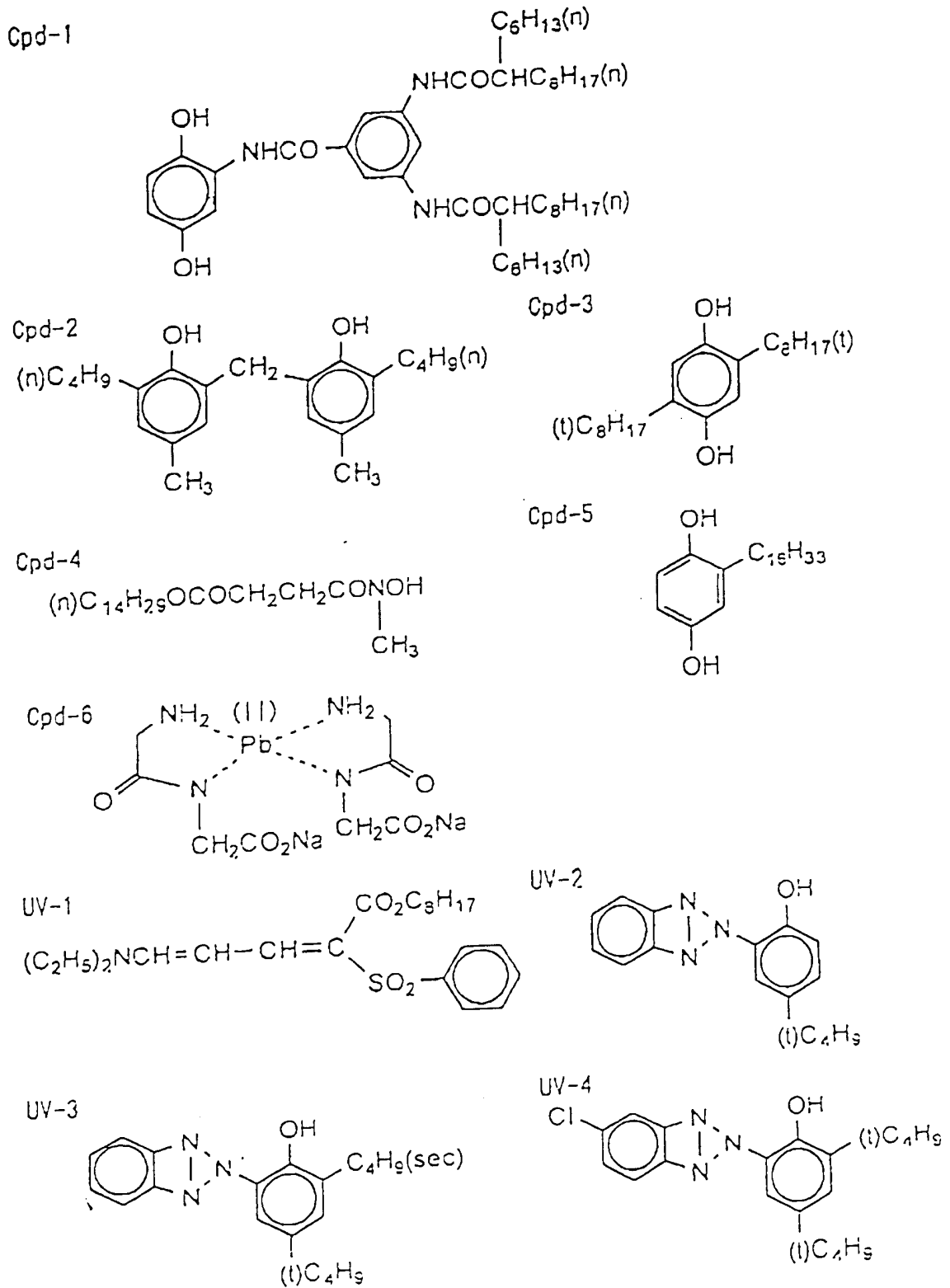


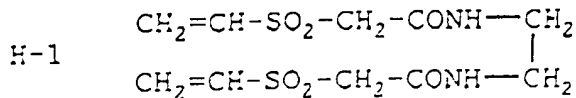
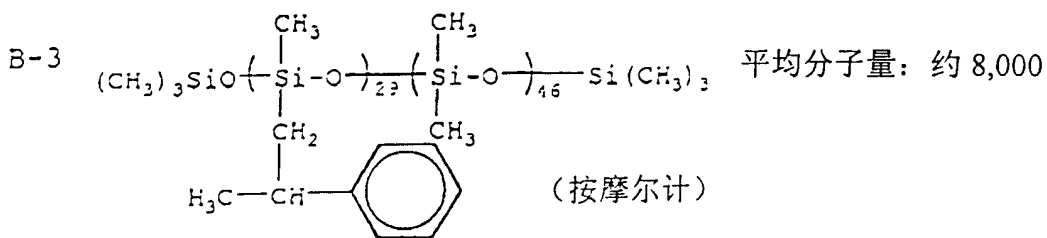
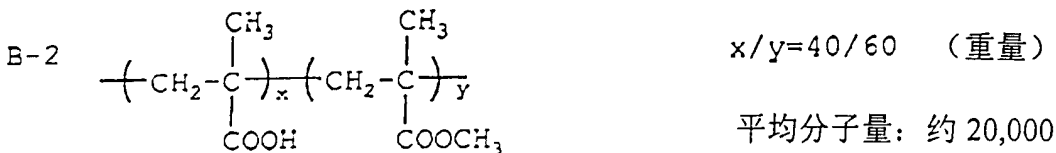
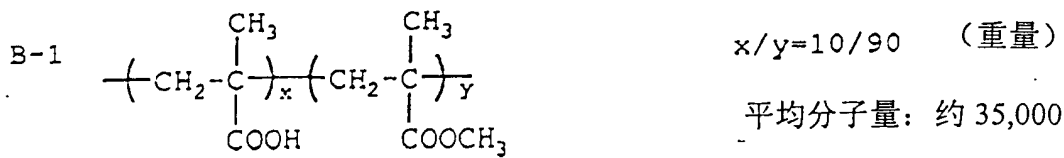
ExY-3



ExY-4

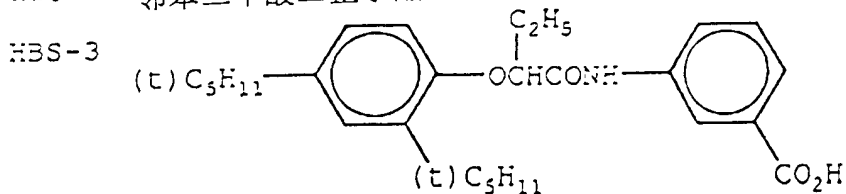




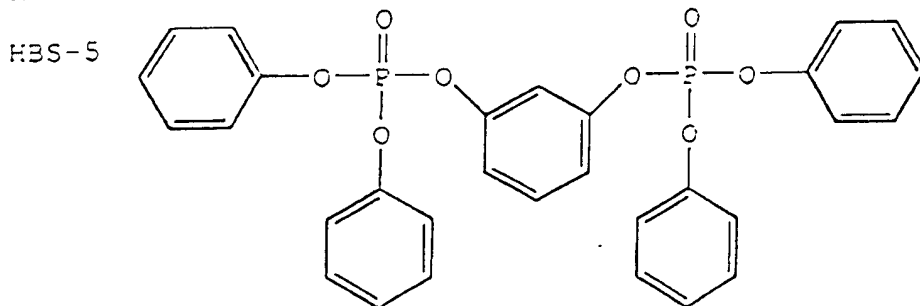


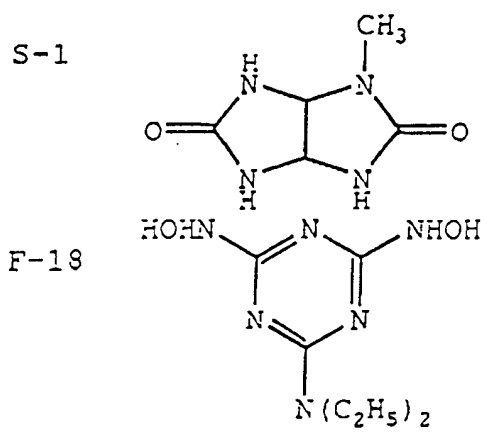
HBS-1 磷酸三甲苯酯

HBS-2 邻苯二甲酸二正丁酯

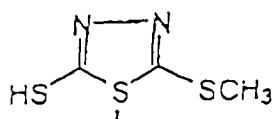


HBS-4 磷酸三(二-乙基己酯)

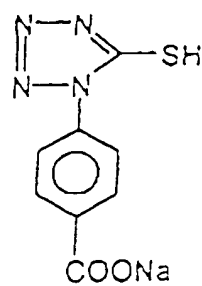




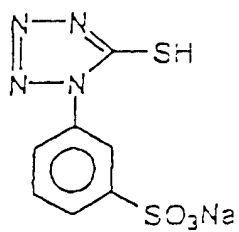
F-1



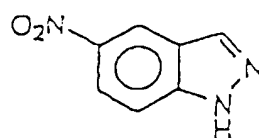
F-2



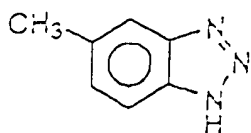
F-3



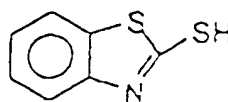
F-4



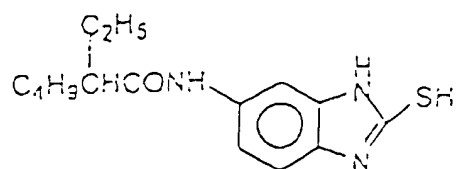
F-5



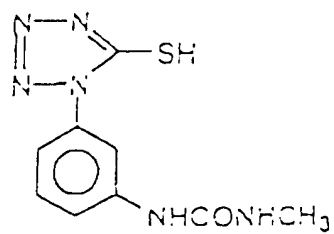
F-6



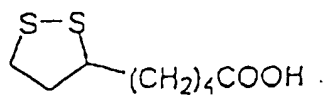
F-7



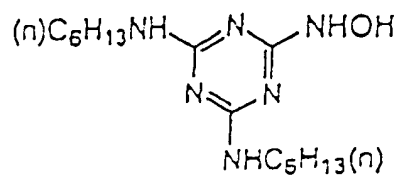
F-8



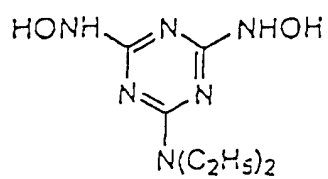
F-9



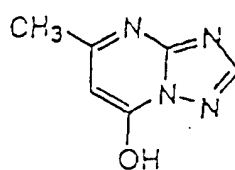
F-10



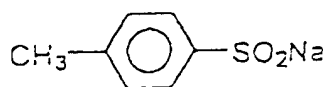
F-11



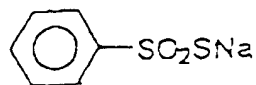
F-12



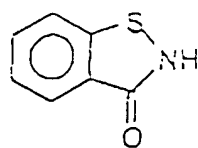
F-13



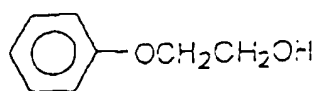
F-14



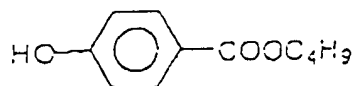
F-15



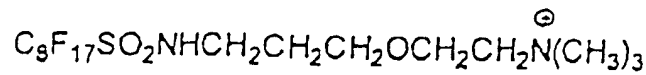
F-15



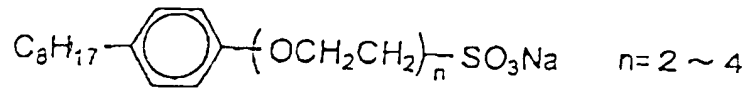
F-17



W-1

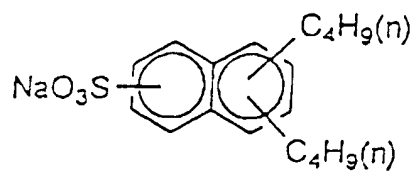


Yi-2

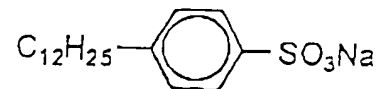


5

Yi-3

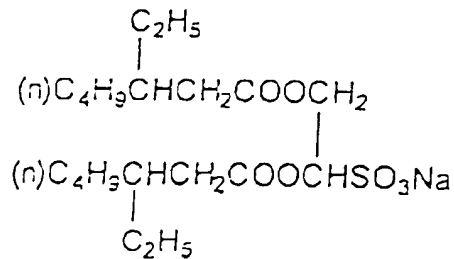


Yi-4

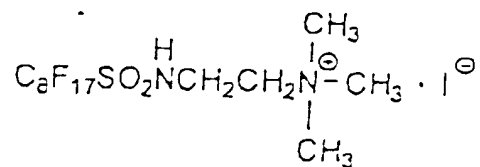


Yi-5

10

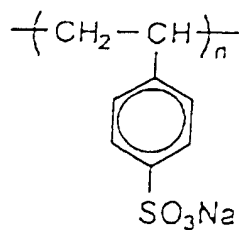


Yi-6



B-4

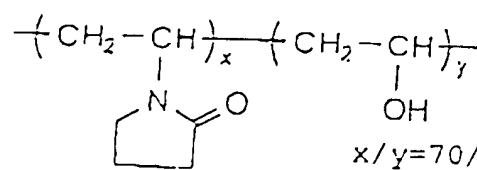
15



平均分子量: 约 750,000

B-5

20

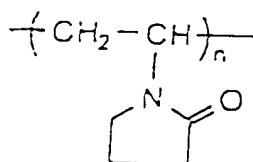


x/y=70/30 (重量)

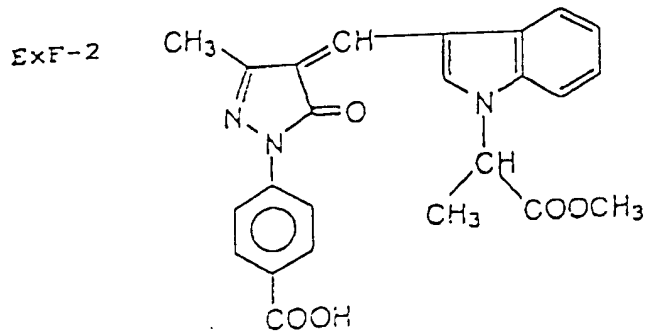
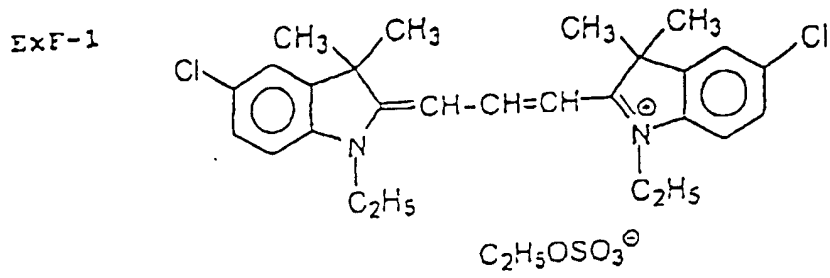
平均分子量: 约 17,000

B-6

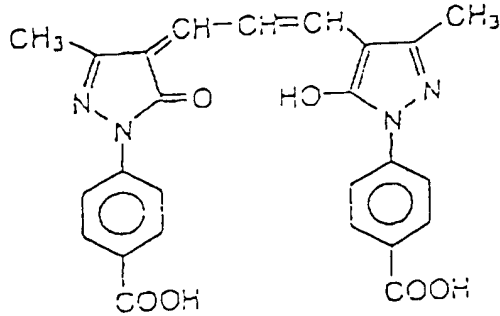
25



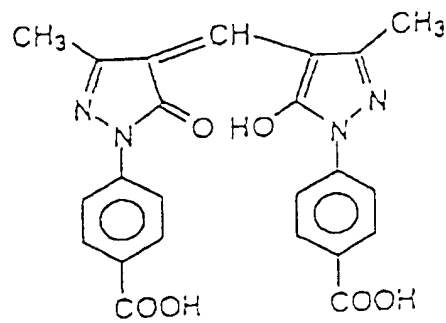
平均分子量: 约 10,000



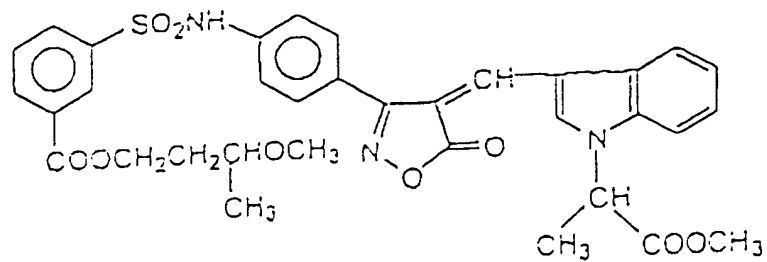
ExF-4



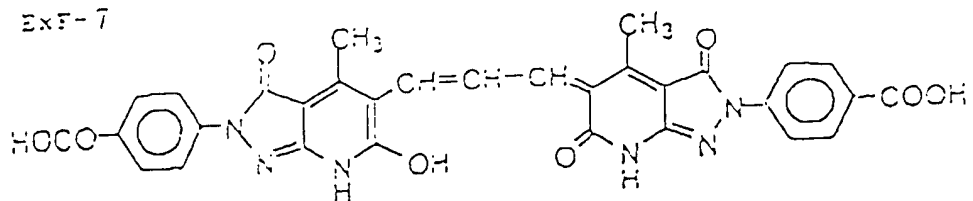
ExF-5



ExF-6



ExF-7



由此得到的卤化银彩色照相感光材料被认定为样品 N-1。

通过由 Fuji Photo Film 有限公司生产的明胶过滤器 SC-39 和连续的楔子，将样品 N-1 暴露 1/100 秒。

(3)显影处理

使用由 Fuji Photo Film 有限公司生产的小型-实验室胶片处理机 FP363SC，进行连续处理(运行实验)，直至在以下处理步骤中使用的彩色显影补充液的数量是彩色显影槽体积的 0.5 倍。

处理步骤	温度	时间	补充量	槽体积
彩色显影	38.0℃	3 分 5 秒	15mL	10.3L
漂白	38.0℃	50 秒	15mL	3.6mL
定影 (1)	38.0℃	50 秒	-	3.6mL
定影 (2)	38.0℃	50 秒	7.5mL	3.6mL
稳定 (1)	38.0℃	20 秒	-	1.9mL
稳定 (2)	38.0℃	20 秒	-	1.9mL
稳定 (3)	38.0℃	20 秒	30mL	1.9mL
干燥	60℃	1 分 30 秒		

*补充量是指每 1.1m 的 35mm-宽度感光材料(相当于 1 卷 24 张)的补充量。

在逆流体系(3)→(2)→(1)中流动的稳定溶液，和定影溶液也由从(2)至(1)的逆流管路连接。稳定溶液(2)的槽溶液以 15ml 量流向定影液 (2)，其相当于补充量。另外，对于显色剂，根据以下所示配方的显色剂(A)的补充液和显色剂(B)的补充液分别以 12ml 和 3ml 量补充，总计至 15ml，其相当于补充量。带入漂白步骤中的显影剂的量、带入定影步骤中的漂白溶液的和带入水洗步骤中的定影溶液的量总共是按每 1.1m 的 35mm 宽度感光材料计，2.0ml。每种经过的时间是 6 秒，该时间包括在前步骤的处理时间中。

[显色剂 A]	[槽溶液]	[显影剂]
水	800ml	800ml
二亚乙基三胺五乙酸	2.0g	4.0g
4,5-二羟基苯-1,3-二磺酸钠	0.4g	0.5g
N,N-二(磺基乙基)羟基胺二钠	10.0g	15.0g
亚硫酸钠	4.0g	9.0g

溴化钾	1.4g	-
乙二醇	10.0g	17.0g
亚乙基脲	3.0g	5.5g
2-甲基-4-[N-乙基-N-(β-羟乙基)苯胺硫酸盐	4.7g	11.0g
碳酸钾	39.0g	59.0g
水, 至总计	1000ml	1000ml
PH(在 25°C 下, 用硫酸和 KOH 调节)	10.05	10.05

以上槽溶液说明了当与以下(显色剂 B)混合时的(显色剂 A)的组成。

[显色剂 B]	[槽溶液]	[补充液]
羟基胺硫酸盐	2.0g	4.0g
水, 至总量	1000ml	1000ml
PH(在 25°C 下, 由硫酸和 KOH 调节)	10.05	4.0

以上槽溶液说明了当与(显色剂 A)混合时的(显色剂 B)的组成:

[漂白溶液]	[槽溶液]	[补充液]
水	800ml	800ml
1,3-二氨基丙烷四乙酸 Fe(III)铵一水合物	120g	180ml
溴化铵	50.0g	70.0g
琥珀酸	30.0g	50.0g
马来酸	40.0g	60.0g
咪唑	20.0g	30.0g
水, 至总量	1000ml	1000ml
PH(在 25°C 下, 由氨水和硝酸调节)	4.60	4.00

[定影溶液]	[槽溶液]
本发明化合物	2mmol
硫代硫酸铵(750g/l)	280ml
亚硫酸氢铵水溶液(72%)	20.0g

咪唑	35.0g
乙二胺四乙酸	8.0g
水, 至总量	1000ml
pH(在 25°C 时, 由氨水和硝酸调节)	7.00

对于定影补充液, 使用用水稀释 1.2 倍(1)中制备的定影组合物得到的溶液。

[稳定溶液]	[槽溶液和补充液是普通的]
水	800ml
对甲苯亚磺酸钠	0.03g
对壬基苯基聚缩水甘油(缩水甘油的 平均聚合度: 10)	0.40g
乙二胺四乙酸二钠	0.05g
1,2,4-三唑	1.3g
1,4-双(1,2,4-三唑-1-基甲基)哌嗪	0.75g
1,2-苯并异噻唑啉-3-酮	0.10g
水, 至总量	1000ml
pH (在 25°C 下, 由氨水和硝酸调节)	7.00

(4)评价

1) 抗沉淀沉积的稳定性

按与实施例 1 相同方式进行评价。

2) 在处理彩色底片中的照相性质

使未曝光的感光材料样品 N-1 进行显影处理, 使用分光光度剂(型号 U-3500, 由 Hitachi Ltd.生产)测定其透射吸收光谱。在 540nm 处的吸收被指定为 D_G 。没有添加化合物的样品 29 用蒸馏水在 30°C 下洗涤 3 分钟并干燥。之后, 进行同样的测定, 在 540nm 处的吸收被指定为 D_{G0} 。

根据下式和由得到的数值确定 ΔD_G , 评价由残留的感光染料引起的污斑程度。

$$\Delta D_G = D_G - D_{G0}$$

3)结果

表 6

样品	添加的化合物	添加的量 (mmol)	沉积评价 (-5°C)	沉积评价 (室温)	照像性质评价 (ΔD_G)	说明
3-1	无	-	○○	○○	0.027	对比
3-2	FL-2	5	××	×	0.005	对比
3-3	FL-3	5	×	-△	-0.004	对比
3-4	A-2	5	○○	○○	0.003	本发明
3-5	A-3	5	○○	○○	0.004	本发明
3-6	A-7	5	○	○○	-0.002	本发明
3-6	A-23	5	○○	○○	0.004	本发明

使用化合物 FL-2 和 FL-3 的样品 3-2 和 3-3(对比)在减少因残留的感光染料引起的污斑方面是有效的,但在任何一种情况下,沉淀是在处理组合物的老化中产生的。这种沉淀是因添加的化合物引起,因为在样品 3-1(对比)中,不发生沉淀。

在使用本发明处理组合物进行显影处理的感光材料中,因残留的感光染料引起的污斑被有效减少。同时,处理组合物在经过 4 周后,在室温下完全是透明的,并且甚至在低温(-5°C)下,该处理组合物完全是透明的或略微混浊和不产生沉淀。由这些结果,证实当本发明处理组合物被用作定影组合物时,该组合物提供了降低因感光材料中残留的感光染料引起的污斑的优异效果并在低温下,该处理组合物的储存过程中,可不发生沉淀物的沉积。

实施例 4

(1) 显色组合物的制备

水	800ml
本发明化合物	参见表 4
二亚乙基三胺五乙酸	9.0g
4,5-二羟基苯-1,3-二磺酸钠	8.0g
N,N-双(磺基乙基)羟基胺二钠	12.0g
亚硫酸钠	14.0g
二乙二醇	22.5g
亚乙基脲	7.5g

4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β -羟乙基) 15.0g
 苯胺硫酸盐
 碳酸钾 100g
 水, 至总量 1000ml
 pH(在 25°C 下, 由硫酸和 KOH 调节) 12.25

(2) 感光材料

使用如实施例 3 中的相同样品。

(3) 显影处理

使用由改变 Fuji Photo Film 有限公司生产的小型-实验室印刷处理机 FP363SC 得到的实验处理设备, 以至处理时间和处理温度可变化, 进行连续处理(运行实验), 直至在以下处理步骤中使用的显色剂补充液量是彩色显影槽体积的 0.5 倍。

处理步骤	温度	时间	补充量	槽体积
彩色显影	41.0°C	2 分 00 秒	125mL	10.3L
漂白	41.0°C	20 秒	5mL	3.6mL
定影 (1)	41.0°C	20 秒	-	3.6mL
定影 (2)	41.0°C	20 秒	7.5mL	3.6mL
稳定 (1)	41.0°C	130 秒	-	1.9mL
稳定 (2)	41.0°C	13 秒	-	1.9mL
稳定 (3)	41.0°C	14 秒	25mL	1.9mL
干燥	60°C	30 秒		

*补充量是指每 1.1m 的 35mm-宽度感光材料(相当于 1 卷 24 张)的补充量。

在逆流体系(3)→(2)→(1)中流动的稳定溶液, 和定影溶液也由从(2)至(1)的逆流管路连接。稳定溶液(2)的槽溶液以 15ml 量流向定影液 (2), 其相当于补充量。另外, 对于显色剂, 根据以下所示配方的显色剂(A)补充液和显色剂(B)补充液分别被补充 12ml 和 3ml, 总计至 15ml, 其相当于补充量。带入漂白步骤中的显影剂的量、带入定影步骤中的漂白溶液的量 and 带入水洗步骤中的定影溶液的量总共是按每 1.1m 的 35mm 宽度感光材料计, 2.0ml。每种经过的时间是 6 秒, 该时间包括在前步骤的处理时间中。

[显色剂 A]

[槽溶液]

水	800ml
本发明化合物	4mmol
二亚乙基三胺五乙酸	2.0g
4,5-二羟基苯-1,3-二磺酸钠	0.4g
N,N-二(磺基乙基)羟基胺二钠	10.0g
亚硫酸钠	4.0g
溴化钾	1.4g
二乙二醇	10.0g
亚乙基脲	3.0g
4-氨基-3-甲基-[N-乙基-N-(β-羟乙基)苯胺硫酸盐	5.7g
碳酸钾	39.0g
水, 至总计	1000ml
pH(在 25°C 下, 用硫酸和 KOH 调节)	10.05

以上槽溶液说明了当与以下(显色剂 B)混合时的(显色剂 A)的组成。

对于显色剂 A 补充液, 使用用水稀释 2.1 倍(1)中制备的显色组合物得到的溶液。

[显色剂 B]	[槽溶液]	[补充液]
羟基胺硫酸盐	2.0g	4.0g
水, 至总量	1000ml	1000ml
pH(在 25°C 下, 由硫酸和 KOH 调节)	10.10	4.0

[漂白溶液]	[槽溶液]	[补充液]
水	800ml	800ml
1,3-二氨基丙烷四乙酸 Fe(III)铵一水合物	150g	200g
溴化铵	50.0g	70.0g
琥珀酸	50.0g	80.0g
咪唑	50.0g	80.0g

水, 至总量	1000ml	1000ml
pH(在 25°C 下, 由氨水和硝酸调节)	4.20	3.80

[定影溶液]	[槽溶液]	[补充液]
硫代硫酸铵(750g/l)	280ml	745ml
亚硫酸氢铵水溶液(72%)	20.0g	80.0g
咪唑	12.0g	35.0g
1-巯基-2-(N,N-二甲基氨基乙 基)四唑	0.6g	1.8g
乙二胺四乙酸	3.0g	9.0g
水, 至总量	1000ml	1000ml
pH(在 25°C 时, 由氨水和硝酸 调节)	7.00	7.00

[稳定溶液]	[槽溶液和补充液是普通的]
水	800ml
对甲苯亚磺酸钠	0.03g
对壬基苯基聚缩水甘油(缩水甘油的 平均聚合度: 10)	0.40g
乙二胺四乙酸二钠	0.05g
1,2,4-三唑	1.3g
1,4-双(1,2,4-三唑-1-基甲基)哌嗪	0.75g
1,2-苯并异噻唑啉-3-酮	0.10g
水, 至总量	1000ml
pH(在 25°C 下, 由氨水和硝酸调节)	7.00

(4)评价

1)抗沉淀沉积的稳定性

按与实施例 1 相同方式进行评价。

2)在处理彩色底片中的照相性质

使未曝光的样品(感光材料样品 N-1)进行显影处理, 使用分光光度剂(型号

U-3500, 由 Hitachi Ltd.生产)测定其透射吸收光谱。在 540nm 处的吸收被指定为 D_G 。没有添加化合物的样品 37 用蒸馏水在 30°C 下洗涤 3 分钟并干燥。之后, 进行同样的测定, 在 540nm 处的吸收被指定为 D_{G0} 。根据下式和由得到的数值确定 ΔD_G , 评价由残留的感光染料引起的污斑。

$$\Delta D_G = D_G - D_{G0}$$

3)结果

表 7

样品	添加的化合物	添加的量 (mmol)	沉积评价 (-5°C)	沉积评价 (室温)	照像性质评价 (ΔD_G)	说明
4-1	无	-	○○	○○	0.045	对比
4-2	FL-2	15	××	×	0.003	对比
4-3	FL-3	15	×	-△	-0.006	对比
4-4	A-2	15	○○	○○	0.000	本发明
4-5	A-3	15	○○	○○	0.003	本发明
4-6	A-7	15	○	○○	-0.004	本发明
4-6	A-23	15	○○	○○	-0.002	本发明

使用化合物 FL-2 和 FL-3 的样品 4-2 和 4-3(对比)在减少因残留的感光染料引起的污斑方面是有效的, 但在任何一种情况下, 沉淀是在处理组合物的老化中产生的。这种沉淀是因添加的化合物引起, 因为在样品 4-1(对比)中, 不发生沉淀。

在使用本发明处理组合物进行显影处理的感光材料中, 因残留的感光染料引起的污斑被有效减少。同时, 处理组合物在经过 4 周后, 在室温下完全是透明的, 并且甚至在低温(-5°C)下, 该处理组合物完全是透明的或略微混浊和不产生沉淀。由这些结果, 证实当使用本发明显色组合物, 彩色底片在缩短的处理时间内被处理时, 该组合物提供了降低因感光材料中残留的感光染料引起的污斑的优异效果并在低温下, 该处理组合物的储存过程中, 可不发生沉淀物的沉积。

实施例 5

添加剂组合物的制备

按表 8 中所示制备添加到定影溶液中的添加剂组合物。

表 8

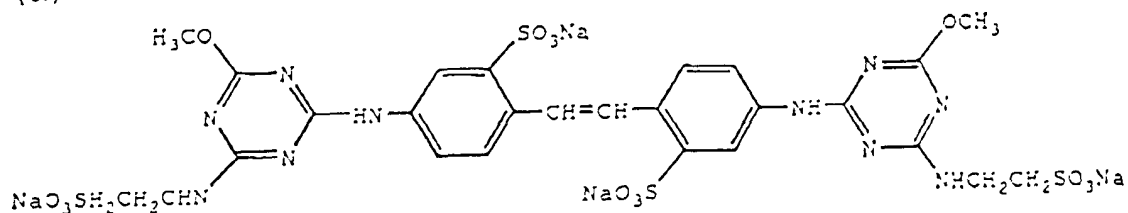
样品	添加的化合物和添加的量(mmol)		溶解助剂和添加的量(mol)		在溶液制备时的溶解性	沉积评价(-5°C)	说明
	FL-6	70	无	—			
5-1	FL-6	70	无	—	悬浮	未评价	对比
5-2	FL-6	70	DEG	3	悬浮	未评价	对比
5-3	FL-6	70	DEG	8	完全溶解	○○	对比
5-4	A-2	70	无	—	完全溶解	○○	本发明
5-5	A-3	70	无	—	完全溶解	○○	本发明
5-6	A-3	140	无	—	完全溶解	○○	本发明
5-7	A-34	70	无	—	完全溶解	○○	本发明

在表 8 中, DEG 表示二乙二醇

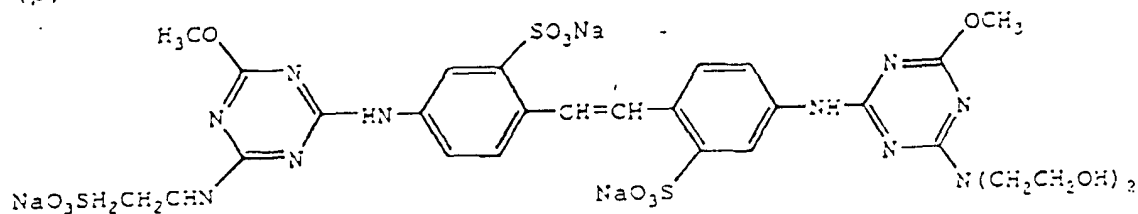
FL-6

以下化合物 α , β 和 γ 的约 1:2:1(按摩尔计)的混合物。

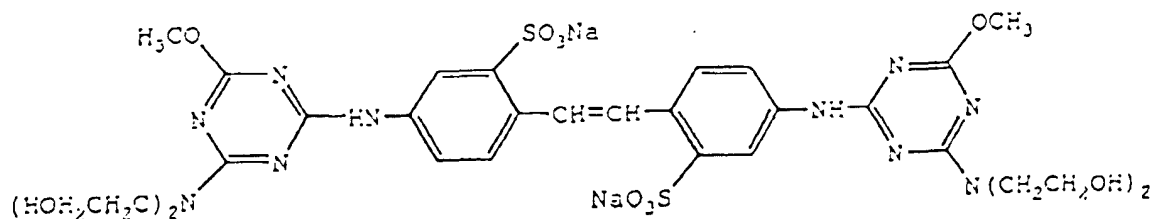
(α)



(β)



(γ)



(2)感光材料样品

使用以下可商购的彩色可逆胶片。

样品 A: Fujichrome Provia, 由 Fuji Photo Film 有限公司生产(序号 156004)

样品 B: Ectachrome E-100S, 由 Eastman Kodak 生产(序号 1411)

(1) 显影处理

上述的感光样品是经平均密度曝光的灰色, 将其进行连续处理(运行实验), 直至以下处理步骤中的第一种黑-和白显影剂变为约 0.5。使用的样品 A 和样品 B 的比例为 4:1。使用运输样品体系进行显影处理, 同时在支架上钩住它。

处理步骤	温度	时间	槽体积	补充量*
第一次黑 和白显影	38.0°C	6 分钟	12L	2200mL
第一次水 洗涤	38.0°C	2 分钟	4L	7500mL
可逆彩色 显影	38.0°C	2 分钟	4L	1100mL
预漂白	38.0°C	6 分钟	12L	2200mL
漂白	38.0°C	2 分钟	4L	1100mL
定影	38.0°C	6 分钟	2L	220mL
第二次水洗涤	38.0°C	4 分钟	8L	1100mL
最终漂清	38.0°C	6 分钟	8L	7500mL
	25.0°C	1 分钟	2L	1100mL

*补充量是每 1m² 感光材料的量。

每种处理溶液具有以下组成:

[第一种黑-和白显影剂]	[槽溶液]	[补充液]
次氨基-N,N,N-三亚甲基磷酸五 钾	1.5g	1.5g
二亚乙基三胺五乙酸五钠盐	2.0g	2.0g
亚硫酸钠	30g	30g
氢醌一磺酸钾盐	15g	20g
碳酸氢钠	12g	15g
1-苯基-4-甲基-4-羟甲基-3-吡唑	1.5g	2.0g

烷酮		
溴化钾	2.5g	1.4g
硫代氰酸钾	1.2g	1.2g
碘化钾	2.0mg	—
乙二醇	13g	15g
水, 至总量为	1000ml	1000ml
pH(在 25°C 下, 用硫酸和 KOH 调节)	9.60	9.60
[可逆溶液]	[槽溶液]	[补充液]
次氨基-N,N,N-三亚甲基磷酸五钾	3.0g	与槽溶液相同
氯化亚锡二水合物	1.0g	
对-氨基苯酚	0.1g	
氢氧化钠	8g	
丙酸	15ml	
水, 使得总量为	1000ml	
pH(在 25°C 下, 用乙酸和 KOH 调节)	6.00	
[显色剂]	[槽溶液]	[补充液]
次氨基-N,N,N-三亚甲基磷酸五钾	2.0g	2.0g
亚硫酸钠	7.0g	7.0g
磷酸三钠十二水合物	36g	36g
溴化钠	0.7g	—
碘化钾	40mg	—
氢氧化钠	3.0g	3.0g
柠檬酸	0.5g	0.5g
N-乙基-N-β-甲磺酰胺乙基)-3-	11g	11g

甲基-4-氨基苯胺 3/2 硫酸一水
合物

3,6-二硫代辛烷-1,8-二醇	1.0g	1.0g
水, 使得总量为	1000ml	1000ml
pH(在 25°C 下, 用硫酸和 KOH 调节)	11.80	12.00

[预漂白]	[槽溶液]	[补充液]
乙二醇四乙酸二钠二水合物	8.0g	8.0g
亚硫酸钠	6.0g	8.0g
1-硫代甘油	0.4g	0.4g
甲醛/亚硫酸氢钠加成物	20g	25g
甲醇	2g	2g
水, 使得总量为	1000ml	1000ml
PH(在 25°C 下, 用乙酸和 NaOH 调节)	6.30	6.10

[漂白溶液]	[槽溶液]	[补充液]
乙二醇四乙酸二钠二水合物	2.0g	4.0g
乙二醇四乙酸 Fe(III)铵二水合物	120g	240g
溴化钾	100g	200g
硝酸铵	10g	20g
水, 使得总量为	1000ml	1000ml
PH(在 25°C 下, 用硝酸和 NaOH 调节)	5.70	5.50

[定影溶液]	[槽溶液]	[补充液]
在表 8 中所示的添加剂组合物 或没有添加剂	1ml	与槽溶液相同

硫代硫酸铵	80g
亚硫酸钠	5.0g
亚硫酸氢钠	5.0g
水, 使得总量为	1000ml
PH(在 25℃下, 用乙酸和氨水调节)	6.60

[稳定溶液]	[槽溶液]	[补充液]
2-苯并异噻唑-3-酮	0.02g	与槽溶液相同
二丙二醇	0.3g	
有机聚硅氧烷表面活性剂	0.2g	
水, 使得总量为	1000ml	
PH(在 25℃下)	7.0	

(4) 评价

1) 抗沉淀物沉积的稳定性

仅在-5℃下进行如实施例 1 的相同评价。

在制备组合物时, 样品 5-1 和 5-2 成为悬浮液, 之后, 不进行评价。

2) 在彩色可逆胶片处理中的照相性质

每 1L 槽溶液和每 1L 补充液加入 1ml 添加剂组合物, 制备在定影步骤中使用的槽溶液和补充液, 使用这些, 进行连续处理。之后, 将未曝光的感光材料样品进行显影处理, 使用分光光度剂(型号 U-3500, 由 Hitachi Ltd.生产)测定其透射吸收光谱。该样品在 570nm 处的吸收被指定为 D_G 。单独地, 使用没有添加的定影溶液进行连续处理并进行相同的显影处理和吸收光谱测定。该感光材料样品在 570nm 处的吸收被指定为 D_{G0} 。根据下式和由得到的数值确定 ΔD_G , 评价由定影溶液的添加剂组合物提供的减少因残留的感光染料引起的污斑效果。

$$\Delta D_G = D_G - D_{G0}$$

在完成连续处理后, 终止处理步骤 60 小时, 再进行显影处理。使用得到的感光材料, 按相同方式测定其吸收光谱, 然后评价减少污斑的效果。

表 9

感光材料样品	样品	在连续处理时的照像性质 (ΔD_G)	在处理重新开始时的照像性质 (ΔD_G)	说明
Fujichrome Provia	5-3	-0.007	-0.001	对比
	5-4	-0.005	-0.004	本发明
	5-5	-0.004	-0.003	本发明
	5-6	-0.007	-0.006	本发明
	5-7	-0.007	-0.006	本发明
Ectachrome E-100s	5-3	-0.015	-0.004	对比
	5-4	-0.009	-0.008	本发明
	5-5	-0.007	-0.007	本发明
	5-6	-0.014	-0.013	本发明
	5-7	-0.008	-0.007	本发明

在表 8 中, 当使用化合物 FL-6 时, 化合物的溶解性低并且, 为了得到均匀的组合物, 必须使用 100 当量或更多二乙二醇作为溶解助剂, 如样品 5-3(对比)。本发明化合物可提供均匀的添加剂组合物, 不需要使用溶解助剂, 同时, 该组合物在低温储存中是稳定的, 不产生沉积或沉淀物。

由表 9 可知, 在使用样品 5-3(对比)情况下, 当终止预定时间的连续处理, 然后处理再开始时, 减少污斑的效果降低。另一方面, 当使用本发明添加剂组合物时, 减少污斑的效果没有降低, 甚至在终止和然后再起连续处理时, 可得到无最小密度变化的稳定的照相性能。

通过使用含有双三嗪基亚芳基二胺衍生物的本发明处理剂组合物进行显影处理, 不仅在正常处理中, 而且在快速处理中, 也不发生因残留的感光染料引起的着色, 在高亮度中的污斑可被抑制到低量。同时, 该化合物在组合物中具有高溶解性, 因此, 该处理组合物可稳定地储存, 在储存过程中, 不会引起沉淀物的沉积。

另外, 当结合荧光增白剂使用该化合物时, 可独立地控制荧光增白剂的效果和抑制着色污斑的效果。

不仅当化合物被加入显色溶液中, 而且当用于其他处理组合物诸如定影组

合物和漂白组合物中时，可得到上述效果。

在本申请中被要求外国优先权的每件外国申请的全部内容在本文引用作参考，就好象其全部列在本文中。