

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03C 1/37

G03C 1/00

G03C 1/015



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02829907.8

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1698012A

[22] 申请日 2002.11.20 [21] 申请号 02829907.8

[86] 国际申请 PCT/JP2002/012108 2002.11.20

[87] 国际公布 WO2004/046816 日 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.17

[71] 申请人 柯尼卡美能达影像株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 铃木博

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 陈 昕

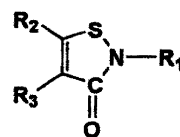
权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 卤化银照相感光材料的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种使用不损害照相性能、防腐性、清洗性、生产性和涂敷稳定性优良的水性涂敷液制造卤化银照相感光材料的制造方法。该卤化银照相感光材料的制造方法的特征在于：该卤化银照相感光材料在透明支持体上具有由各自至少 1 层的感红卤化银乳剂层、感绿卤化银乳剂层、感蓝卤化银乳剂层和非感光性层形成的结构层，用于形成该结构层的包含有效照相化合物的水性组合中亲水性粘合剂浓度在 5.0 重量%以上，且含有上述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物。

通式 (1)



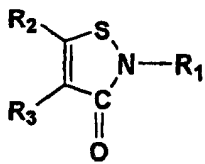
通式 (2)



ISSN 1008-4274

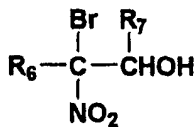
1. 一种卤化银照相感光材料的制造方法，其特征在于：该卤化银照相感光材料在透明支持体上具有由各自至少 1 层的感红卤化银乳剂层、感绿卤化银乳剂层、感蓝卤化银乳剂层和非感光性层形成的结构层，用于形成该结构层的包含有效照相化合物的水性组合物中亲水性粘合剂浓度在 5.0 重量%以上，且含有下述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物：

通式 (1)



[式中， R_1 为氢原子、烷基、烯基、芳烷基、芳基、杂环基、 $-\text{CONR}_4$ (R_5)、 $-\text{CSNR}_4$ (R_5)， R_2 、 R_3 分别为氢原子、烷基、芳基、氰基、杂环基、烷硫基、烷基次硫酸基、烷基磺酰基； R_4 、 R_5 分别为氢原子、烷基、芳基、芳烷基]；

通式 (2)



[式中， R_6 为氢原子、烷基或羟甲基， R_7 为氢原子或烷基]。

2. 权利要求 1 中记载的卤化银照相感光材料的制造方法，其特征在于：前述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物在水性组合物中的含量为 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1}$ 重量%。

3. 一种卤化银照相感光材料的制造方法，其特征在于：该卤化银照相感光材料在透明支持体上具有由各自至少 1 层的感红卤化银乳剂层、感绿卤化银乳剂层、感蓝卤化银乳剂层和非感光性层形成的结构层，包括含有用于形成该结构层的有效照相化合物的水性组合物的水性涂敷液中，亲水性粘合剂浓度为 5.0 重量%以上，含有前述通式 (1)

或(2)表示的化合物,且涂敷液粘度在 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。

4. 权利要求3中记载的卤化银照相感光材料的制造方法,其特征在于:前述结构层中,在构成最表层的包括含有有效照相化合物的水性组合物的水性涂敷液中,在通过涂敷起始点的该水性涂敷液的10分钟以内,以在线的方式添加固化亲水性粘合剂的坚膜剂,以使水性涂敷液粘度不足 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

5. 权利要求3或4中记载的卤化银照相感光材料的制造方法,其特征在于:前述包括含有有效照相化合物的水性组合物的水性涂敷液中含有增稠剂,该增稠剂和前述亲水性粘合剂的总浓度为7.0重量%以上。

6. 权利要求5中记载的卤化银照相感光材料的制造方法,其特征在于:前述增稠剂为葡聚糖硫酸盐。

7. 权利要求3~6中任一项记载的卤化银照相感光材料的制造方法,其特征在于:前述通式(1)或(2)表示的化合物在前述水性涂敷液中的含量为 $5\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-1}$ 重量%。

8. 一种卤化银照相感光材料的制造方法,其特征在于:该卤化银照相感光材料在透明支持体上具有由各自至少1层的感红卤化银乳剂层、感绿卤化银乳剂层、感蓝卤化银乳剂层和非感光性层形成的结构层,用含有前述通式(1)或(2)表示的化合物的清洗液清洗包含用于形成该结构层的有效照相化合物的水性组合物的保管容器、或用于对含有包含形成该结构层的有效照相化合物的水性组合物的水性涂敷液进行配制的配制釜、或从该配制釜输送至涂敷器的送液管线。

9. 权利要求8中记载的卤化银照相感光材料的制造方法,其特征在于:前述清洗液中的前述通式(1)或(2)表示的化合物的浓度为 $1\sim 1000\text{ppm}$ 。

卤化银照相感光材料的制造方法

技术领域

本发明涉及一种使用不损害照相性能、防腐性、清洗性、生产性和涂敷稳定性优良的水性涂敷液制造卤化银照相感光材料的制造方法。

背景技术

通常，卤化银照相感光材料是在支持体上涂敷1层以上的感光性乳剂层，根据需要涂敷打底层、中间层、滤光层、防晕层、保护层等的层而形成的。用作这些照相层的粘合剂的亲水性胶体已知的有：明胶、白蛋白、酪蛋白等蛋白质，羧甲基纤维素、羧乙基纤维素等纤维素衍生物，琼脂、藻酸钠、淀粉衍生物等糖衍生物，合成亲水性胶体、例如聚乙烯醇、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸共聚物、聚丙烯酰胺或其衍生物等。其中最普遍使用的是明胶。

另一方面，已知的是，用于卤化银照相材料的这些亲水性胶体受到细菌、霉菌、酵母等的作用会腐败或分解。例如，在制造照相材料时，若这些亲水性胶体腐败或分解，则涂敷液的粘度和涂敷的膜的物理强度降低，此外，局部的这些亲水性胶体分解的结果是，涂敷膜的均匀性不能保证，亲水性胶体的分解产物引起涂敷故障，或者有时会对照相产生不良影响。

为了防止用于卤化银照相感光材料中的亲水性胶体受到细菌、霉菌、酵母等的腐败、分解作用，在卤化银照相感光材料的制造工序的任一阶段中，在含有如前述的亲水性胶体的溶液中添加所谓的防腐剂和防霉剂。

通常，作为用于这种目的防菌剂或防霉剂，已知的有如苯酚的芳香族羟基化合物及其盐、或羧酸及其酯、胺类、含氮杂环化合物、有

机汞化合物或抗生素等，其中的几种已经用于卤化银照相感光材料的制造中。

在制造前述的卤化银照相感光材料时，添加剂溶液或涂敷组合物在贮藏或制造时暂时保存的情况下存在容易产生细菌和霉菌等微生物的环境，近年来，伴随着1批次涂敷的涂敷长度增加，涂敷组合物在制造装置内的保存时间也延长了。

对于上述的问题，提出了由特定的结构构成的亲水性胶体的防腐剂（例如可以参照专利文献1~4）。然而，这些防腐剂仅有在水性涂敷液的低粘合剂浓度条件或低粘度条件下的记载，对于和近年来所要求的高生产率、高速涂敷相应的高浓缩·高粘度的水性涂敷液，还没有任何技术上的启示。

（专利文献1）

特公平3-32769号公报

（专利文献2）

特公平4-80371号公报

（专利文献3）

特开平11-184039号公报

（专利文献4）

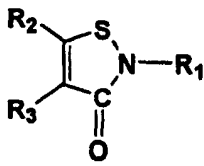
特开2002-49115号公报

发明内容

本发明的上述目的通过以下各构成实现。

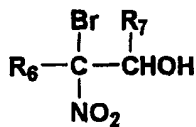
（1）一种卤化银照相感光材料的制造方法，其特征在于：该卤化银照相感光材料在透明支持体上具有由各自至少1层的感红卤化银乳剂层、感绿卤化银乳剂层、感蓝卤化银乳剂层和非感光性层形成的结构层，用于形成该结构层的包含有效照相化合物的水性组合物中亲水性粘合剂浓度在5.0重量%以上，且含有下述通式（1）或（2）表示的化合物。

通式（1）



[式中, R_1 为氢原子、烷基、烯基、芳烷基、芳基、杂环基、 $-\text{CONR}_4$ (R_5)、 $-\text{CSNR}_4$ (R_5), R_2 、 R_3 分别为氢原子、烷基、芳基、氰基、杂环基、烷硫基、烷基次硫酸基、烷基磺酰基。 R_4 、 R_5 分别为氢原子、烷基、芳基、芳烷基]。

通式 (2)



[式中, R_6 为氢原子、烷基或羟甲基, R_7 为氢原子或烷基]。

(2) (1) 中记载的卤化银照相感光材料的制造方法, 其特征在于: 前述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物在水性组合物中的含量为 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1}$ 重量%。

(3) 一种卤化银照相感光材料的制造方法, 其特征在于: 该卤化银照相感光材料在透明支持体上具有由各自至少 1 层的感红卤化银乳剂层、感绿卤化银乳剂层、感蓝卤化银乳剂层和非感光性层形成的结构层, 包括含有用于形成该结构层的有效照相化合物的水性组合物, 水性涂敷液中, 亲水性粘合剂浓度为 5.0 重量%以上, 含有前述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物, 且涂敷液粘度在 $30\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上。

(4) (3) 中记载的卤化银照相感光材料的制造方法, 其特征在于: 前述结构层中, 在构成最表层的包括含有有效照相化合物的水性组合物, 水性涂敷液中, 在通过涂敷起始点的该水性涂敷液的 10 分钟以内, 以在线的方式添加固化亲水性粘合剂的坚膜剂, 以使水性涂敷液粘度不足 $30\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

(5) (3) 或 (4) 中记载的卤化银照相感光材料的制造方法, 其特征在于: 前述包括含有有效照相化合物的水性组合物, 水性涂敷液中含有增稠剂, 该增稠剂和前述亲水性粘合剂的总浓度为 7.0 重量%以上。

(6) (5) 中记载的卤化银照相感光材料的制造方法, 其特征在于: 前述增稠剂为葡聚糖硫酸盐。

(7) (3) ~ (6) 中任一项记载的卤化银照相感光材料的制造方法, 其特征在于: 前述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物在前述水性涂敷液中的含量为 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1}$ 重量%。

(8) 一种卤化银照相感光材料的制造方法, 其特征在于: 该卤化银照相感光材料在透明支持体上具有由各自至少 1 层的感红卤化银乳剂层、感绿卤化银乳剂层、感蓝卤化银乳剂层和非感光性层形成的结构层, 用含有前述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物的清洗液清洗包含用于形成该结构层的有效照相化合物的水性组合物的保管容器、或用于对含有包含形成该结构层的有效照相化合物的水性组合物的水性涂敷液进行配制的配制釜、或从该配制釜输送至涂敷器的送液管线。

(9) (8) 中记载的卤化银照相感光材料的制造方法, 其特征在于: 前述清洗液中的前述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物的浓度为 1 ~ 1000ppm。

具体实施方式

本发明的卤化银照相感光材料的制造方法的特征在于: 用于形成该结构层的包含有效照相化合物的水性组合物中亲水性粘合剂浓度在 5.0 重量%以上, 且含有前述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物, 还有, 包括含有用于形成该结构层的有效照相化合物的水性组合物的水性涂敷液中, 亲水性粘合剂浓度为 5.0 重量%以上, 并含有前述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物, 且涂敷液粘度在 $30\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上。通过上述卤化银照相感光材料的制造方法, 可以使用不损害照相性能、防腐性、清洗性、生产性和涂敷稳定性优良的水性涂敷液制造卤化银照相感光材料。

首先, 对本发明中前述通式 (1) 或 (2) 表示的防腐剂进行说明。

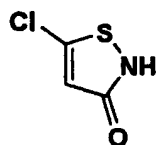
在前述通式 (1) 中, R_1 为氢原子、直链或支链的取代或未取代的烷基 (例如甲基、乙基、叔丁基、正十八烷基、2-羟基乙基、2-羧

基乙基、2-氟基乙基、磺基丁基、N,N-二甲胺基乙基等各基)、取代或未取代的环烷基(例如环己基、3-甲基环己基、2-氧代环戊基等各基)、取代或未取代的烯基(例如丙烯基、甲基丙烯基等各基)、取代或未取代的芳烷基(例如苄基、对甲氧基苄基、邻氯苄基、对异丙基苄基等各基)、取代或未取代的芳基(例如苯基、萘基、邻甲基苯基、间硝基苯基、3,4-二氯苯基等各基)、杂环基(例如2-咪唑基、2-呋喃基、2-噻唑基、2-吡啶基等各基)、 $-\text{CONR}_4(\text{R}_5)$ 、 $-\text{CSNR}_4(\text{R}_5)$, R_2 、 R_3 分别为氢原子、取代或未取代的烷基(例如甲基、乙基、氯甲基、叔丁基、正辛基等各基)、取代或未取代的环烷基(例如环己基、2-氧代环戊基等各基)、取代或未取代的芳基(例如苯基、2-甲基苯基、3,4-二氯苯基、萘基、4-硝基苯基、4-氨基苯基、3-乙酰胺苯基等各基)、氟基、杂环基(例如2-咪唑基、2-噻唑基、2-吡啶基等各基)、取代或未取代的烷硫基(例如甲硫基、2-氟基乙硫基、2-乙氧基羰基硫基等各基)、取代或未取代的芳硫基(例如苯硫基、2-羧基苯硫基、对甲氧基苯硫基等各基)、取代或未取代的烷基次硫酸基(甲基次硫酸基、2-羟基乙基次硫酸基等各基)、取代或未取代的烷基磺酰基(例如甲基磺酰基、2-溴乙基取代或未取代的等各基)。

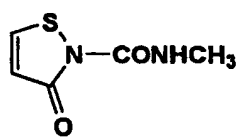
R_4 、 R_5 分别为氢原子、取代或未取代的烷基(例如甲基、乙基、异丙基、2-氟基乙基、2-正丁氧基羰基乙基、2-氟基乙基等各基)、取代或未取代的芳基(例如苯基、萘基、2-甲氧基苯基、间硝基苯基、3,5-二氯苯基、3-乙酰胺苯基等各基)、取代或未取代的芳烷基(例如苄基、苄乙基、对异丙基苄基、邻氯苄基、间甲氧基苄基等各基)。

以下是通式(1)所示的化合物的代表性的具体示例,但本发明不受其限定。

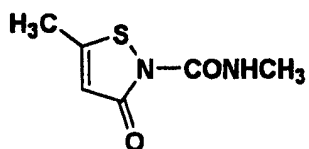
1-1



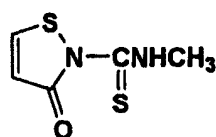
1-2



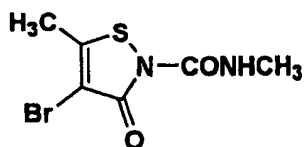
1-3



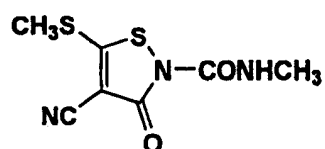
1-4



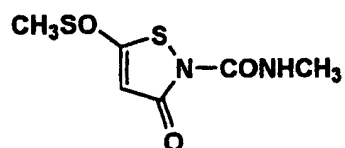
1-5



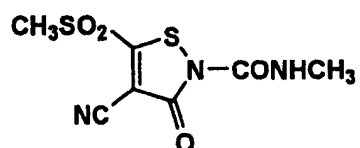
1-6



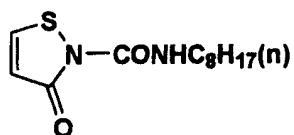
1-7



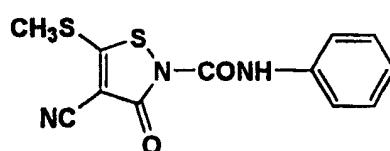
1-8



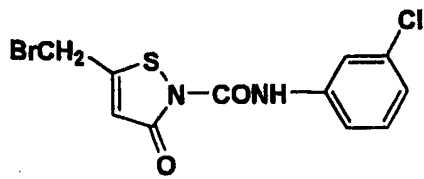
1-9



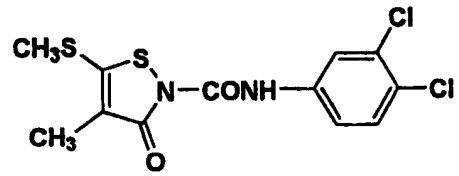
1-10



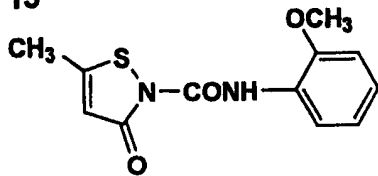
1-11



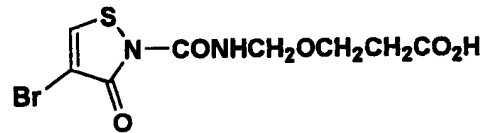
1-12



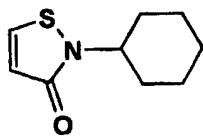
1-13



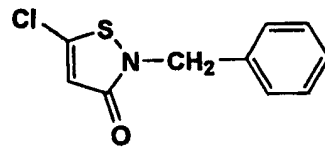
1-14



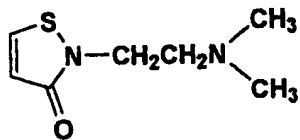
1-15



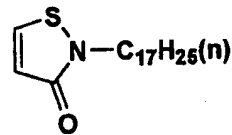
1-16



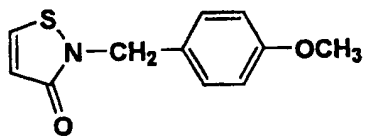
1-17



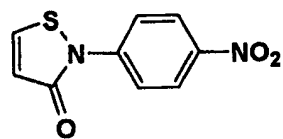
1-18



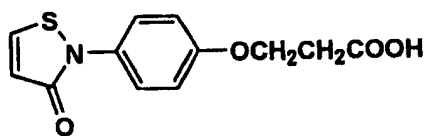
1-19



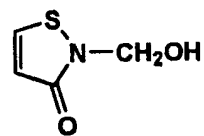
1-20



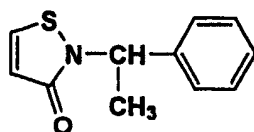
1-21



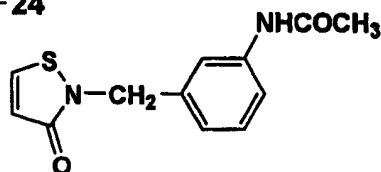
1-22



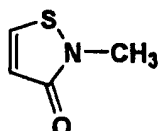
1-23



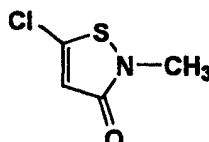
1-24



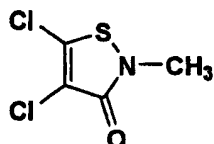
1-25



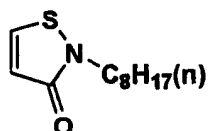
1-26



1-27



1-28



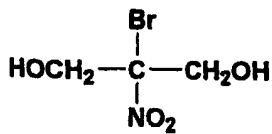
以上的化合物中的一部分有市售，可以容易地获得，此外，还可以根据法国专利第 1555416 号中记载的合成法进行合成。

下面对通式 (2) 表示的化合物进行详细的说明。

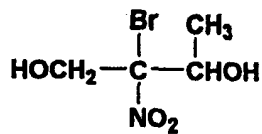
在通式 (2) 中， R_6 为氢原子、低级烷基（例如甲基、乙基、异丙基等各基）、羟甲基， R_7 为氢原子、低级烷基（例如甲基、正丁基、异戊基等各基）。优选碳原子数为 1~5 的低级烷基，特别优选甲基。

以下是通式 (2) 所示的化合物的代表性的具体示例，但本发明不受其限定。

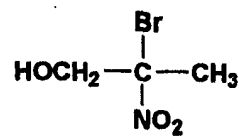
2-1



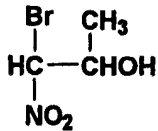
2-2



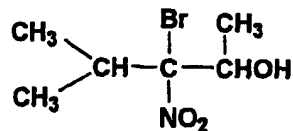
2-3



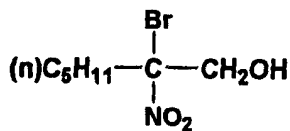
2-4



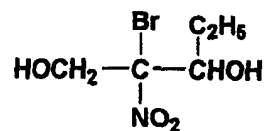
2-5



2-6



2-7



此外，这些化合物的一部分由三爱石油（株）市售。此外，也可以参考以下的文献进行各成。

1: Henry Recueil des travaux chimiques des Rays - Bas 16 251

2: Mass. chemisches Zentralblatt 1899 I 179

3 : E. Schmidt. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 52 397

4: E. Schmidt. ibid 55 317

5: Henry Chemisches Zentralblatt. 1897 II 338

这里所示的示例化合物 3-1 的合成可以根据文献 1、2 和 3 进行，示例化合物 2-2 的合成可以根据文献 2 进行，示例化合物 3-3 的合成可以根据文献 5 进行，示例化合物 3-4 的合成可以根据文献 2 进行。

在本发明中，优选向亲水性粘合剂浓度在 5.0 重量%以上的含有用于形成结构层的有效照相化合物的水性组合物中，添加上述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物。

本发明中所谓的含有效照相化合物的水性组合物是指，有效照相化合物以乳化状态或分散状态存在于亲水性粘合剂中而形成的，使用呈现溶胶凝胶变化的明胶作为亲水性粘合剂时，使其在明胶中分散，在凝胶状态下使其固化而保存，在制造卤化银照相感光材料的阶段中，通过例如加热溶解，添加到形成结构层的水性涂敷液中。

作为本发明中使用的代表性的水性组合物，可以列举分散着卤化银颗粒的卤化银乳剂，或者将油溶性添加剂，例如发色性偶合剂、油溶性抗氧化剂、油溶性紫外线吸收剂、抗氧化剂、防褪色剂等油溶性化合物溶解于适当的溶剂中，在由表面活性剂和明胶等组成的介质中乳化而形成的组合物。

在本发明中，为了有效地发挥上述通式(1)或(2)表示的化合物的防腐效果或防霉效果，上述水性组合物的保管温度优选 15°C 以下，更优选 $2\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 。

在本发明中，上述通式(1)或(2)表示的化合物的添加量没有特别的限制，优选相对于亲水性粘合剂浓度在5.0重量%以上的水性组合物，在 $5\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-1}$ 重量%的范围内进行添加。

通过在上述条件下在水性组合物中添加上述通式(1)或(2)表示的化合物，水性组合物即使进行长时间的保存，也可以防止亲水性粘合剂由于细菌、杆菌、霉菌、酵母等而发生的变质、腐败或分解，可以制造品质始终稳定的卤化银照相感光材料。

此外，在本发明的特征还在于：向亲水性粘合剂浓度在5.0重量%以上、且涂敷液粘度在 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上的含有用于形成结构层的有效照相化合物的水性组合物中，添加上述通式(1)或(2)表示的化合物。

本发明的卤化银照相感光材料是由各自至少为1层的感红卤化银乳剂层、感绿卤化银乳剂层、感蓝卤化银乳剂层和非感光性层而形成的，各感光性卤化银乳剂层可以根据需要由高感度层和低感度层形成2层单元，或者也可以由高感度层、中感度层和低感度层形成3层单元。此外，作为非感光性层，可以设置例如防晕层、黄色滤光层、中间层或保护层(最外层)等，本发明的特征是，在上述各结构层之中，包括含有有效照相化合物的水性组合物水性涂敷液的整体满足本发明规定的上述条件。

在本发明中，作为前述通式(1)或(2)表示的化合物在水性涂敷液中的含量，优选为 $5\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-1}$ 重量%。

通过在上述条件下在包括含有有效照相化合物的水性组合物的水

性涂敷液中添加上述通式(1)或(2)表示的化合物,配制水性涂敷液后,即使进行长时间的停滞保存,也可以防止亲水性粘合剂由于细菌、杆菌、霉菌、酵母等而发生的变质、腐败或分解,可以制造品质始终稳定的卤化银照相感光材料。

本发明的特征在于,水性组合物或水性涂敷液中的亲水性粘合剂浓度在5.0重量%以上,优选7.0~20.0重量%,更优选7~15重量%。

作为本发明的卤化银照相感光材料中使用的亲水性粘合剂,最优选使用明胶,也可以结合使用明胶以外的亲水性粘合剂。作为明胶,除了石灰处理明胶以外,也可以结合使用酸处理明胶、进而也可以使用明胶的水解物、明胶的酶分解物,优选使用钙含量低的明胶,更优选 Ca^{2+} 浓度1000ppm以下的明胶,特别优选1~500ppm的明胶。

在本发明的水性涂敷液中,上述亲水性粘合剂和增稠剂一起使用,增稠剂和亲水性粘合剂的总浓度优选在7.0重量%以上,更优选7.0~20重量%,进一步优选10~20重量%。

作为可以在本发明中使用的增稠剂,可以用淀粉、葡聚糖、葡聚糖硫酸盐、羧甲基纤维素、硫酸纤维素、聚丙烯酰胺、藻酸、聚丙烯酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯-马来酸共聚物等宽范围的增稠剂,优选葡聚糖硫酸盐。

通过将本发明中的前述通式(1)或(2)表示的化合物与作为增稠剂的葡聚糖硫酸盐同时使用,可以更好地发挥本发明的效果。

作为本发明中使用的包括含有有效照相化合物的水性组合物的水性涂敷液的粘度,其特征之一在于:在40℃下为30mPa·s以上,优选为30~200Pa·s,更优选为30~150Pa·s。

在本发明的卤化银照相感光材料的制造方法中,优选在构成结构层中最外层的包括含有有效照相化合物的水性组合物的水性涂敷液中,在通过涂敷起始点的该水性涂敷液的10分钟以内,以在线的方式添加固化亲水性粘合剂的坚膜剂,以使水性涂敷液粘度不足30mPa·s。

作为用于上述最外层的坚膜剂,没有特别的限制,可以列举例如,美国专利第4678739号第41栏、第4791042号;特开昭59-116655

号、62-245261号、61-18942号、61-249054号、61-245153号；特开平4-218044号等中记载的坚膜剂。更具体地可以列举醛系坚膜剂（甲醛等）、环乙亚胺系坚膜剂、环氧系坚膜剂、乙烯基砷系坚膜剂（N,N'-亚乙基-双（乙烯基磺酰基乙酰胺）乙烷等）、N-羟甲基系坚膜剂（二羟甲基脲等）、硼酸、甲基硼酸或高分子坚膜剂（特开昭62-234157号等中记载的化合物）。这些坚膜剂中，优选单独地或组合地使用乙烯基砷型坚膜剂和氯三嗪型坚膜剂。这些坚膜剂相对于每1g亲水性粘合剂使用0.001~1g，优选使用0.005~0.5g。

在本发明中，优选在形成最外层的水性涂敷液中，在通过涂敷起始点的该水性涂敷液的10分钟以内，以管线的方式添加上述坚膜剂。管线方式也称为管线添加，用于该用途的混合装置市售的有，液体连续搅拌机和静态混合器。例如可以使用Kenics公司（美国）制造的静态混合器、Sulger公司（瑞士）制造的静态混合装置SMV型、晃立工业公司制造的岛崎管线混合器、东丽公司制造的Hi-Mixer、ノリタケ公司制造的静态混合器N10等。

在本发明中，优选使管线添加坚膜剂后的最外层的水性涂敷液的粘度在30mPa·s以下，更优选为10~28mPa·s。通过将本发明中最外层的水性涂敷液的粘度规定在上述条件下，可以实现稳定的涂敷条件，其结果是可实现均匀性优良的涂敷品质，特别是对于包含前述通式（1）或（2）表示的化合物和含有有效照相化合物的水性组合物的最表层涂敷液，可以发挥显著的效果。

下面对本发明中使用前述通式（1）或（2）表示的化合物的清洗方法进行说明。

本发明的卤化银照相感光材料的制造方法的特征在于，用含有前述通式（1）或（2）表示的化合物的清洗液清洗包含用于形成各结构层的有效照相化合物的水性组合物的保管容器、或用于对含有包含形成该结构层的有效照相化合物的水性组合物的水性涂敷液进行配制的配制釜、或从该配制釜输送至涂敷器的送液管线。

如前所述，含有有效照相化合物的水性组合物在配制后，用保管

容器保存，在制造卤化银照相感光材料时溶解，添加至所期望的涂敷液中，当用于保存的保管容器被细菌、杆菌、霉菌、酵母等污染时，在长期保存水性组合物时，会引起变质，通过用含有前述通式(1)或(2)表示的化合物的清洗液预先清洗后使用，可以有效地防止细菌、杆菌、霉菌、酵母等的增殖。

此外，在卤化银照相感光材料的制造过程中，向配制釜中加入所期望的添加物制成的各水性涂敷液通过送液管道、过滤器、送液泵或涂敷流量计，被输送至涂敷器部分，然后涂敷在支持体上，当配制釜长时间停滞或通过间隔长时间使用的送液管道时，由于附着在其中的细菌、杆菌、霉菌、酵母等的作用，通过用含有前述通式(1)或(2)表示的化合物的清洗液预先清洗后使用，可以有效地防止细菌、杆菌、霉菌、酵母等的增殖。

作为本发明的清洗液中前述通式(1)或(2)表示的化合物的浓度，优选1~1000ppm，更优选1~500ppm，特别优选1~200ppm。

作为在本发明的卤化银照相感光材料的制造中使用的涂敷方式，没有特别的限制，可以使用公知的例如条涂法、帘幕式涂敷法、浸渍法、气刀法、滑动料斗(slide hopper)涂敷法、挤塑涂敷法等公知的方法。其中优选被称为滑动料斗涂敷法的前计量型的涂敷方式。

本发明的涂敷方式中，可以是至少能够1层1层地进行涂敷的方式，优选采用能够对构成卤化银照相感光材料的支持体上一侧的面的整个结构层同时进行多层涂敷的方式。通过采用上述同时多层涂敷的方式，可以充分地发挥本发明的效果，同时可以稳定地以高生产率生产涂膜品质优良的卤化银照相感光材料。

接着，关于本发明的卤化银照相感光材料的感光性层的其它构成要素，见以下的说明。

关于本发明中的卤化银乳剂的配制，可以采用在 Research Disclosure(以下简称RD)No. 308119 中记载的各项目中记载的方法。

以下示出了记载位置。

项目

RD308119 的页码

碘度组成	993 I-A 项
制造方法	993 I-A 项和 994 E 项
晶体瑕疵 正常晶体	993 I-A 项
晶体瑕疵 双晶	993 I-A 项
外延	993 I-A 项
卤素组成相同	993 I-B 项
卤素组成不同	993 I-B 项
卤素反转	994 I-C 项
卤素取代	994 I-C 项
含金属	994 I-D 项
单分散	995 I-F 项
添加溶剂	995 I-F 项
潜像形成位置 表面	995 I-G 项
潜像形成位置 内部	995 I-G 项
适用卤化银照相感光材料 底片	995 I-H 项
正性 (含内部灰雾颗粒)	995 I-H 项
混合有乳剂	995 I-J 项
脱盐	995 II-A 项

在本发明中,使用与卤化银乳剂相关的物理熟化、化学熟化和分光增感处理。在这些工序中使用的添加剂记载在 RD No. 17643、No. 18716 和 No. 308119 中。

以下示出了记载位置。

项目	RD308119 的页码	RD17643	RD18716
化学增感剂	996 III-A 项	23	648
分光增感剂	996 IV-A-A、 B、C、D H、I、J 项	23-24	648-649
强色增感剂	996 IV-A-E、J 项	23-24	648-649
灰雾抑制剂	998 VI	24-25	649

稳定剂 998 VI 24-25 649

在本发明卤化银彩色照相感光材料中可使用的公知照相用添加剂也记载在上述 RD 中。以下示出了有关联的记载位置。

项目	RD308119 的页码	RD17643	RD18716
色浑浊抑制剂	1002VII-I 项	25	650
色素图像稳定剂	1001VII-I 项	25	
增白剂	998V	24	
紫外线吸收剂	1003VIII-I 项、 XIII-C 项	25-26	
光吸收剂	1003VIII	25-26	
光散射剂	1003VIII		
滤色染料	1003VIII	25-26	
粘结剂	1003IX	26	651
防静电剂	1006XIII	27	650
坚膜剂	1004X	26	651
塑化剂	1006XII	27	650
润滑剂	1006XII	27	650
活性剂、涂布助剂	1005XI	26-27	650
毛面剂	1007XVI		
显影剂（在卤化银彩色照相感光材料中含有）	1001XXB 项		

在本发明的感光性层中可使用各种偶合剂，其具体实例记载在上述 RD 中。以下示出了有关联的记载位置。

项目	RD308119 的页码	RD17643
黄色偶合剂	1001VII-D 项	VIIC-G 项
品红色偶合剂	1001VII-D 项	VIIC-G 项
青色偶合剂	1001VII-D 项	VIIC-G 项
彩色偶合剂	1002VII-G 项	VIIG 项
DIR 偶合剂	1001VII-F 项	VIIF 项

BAR 偶合剂 1002VII-F 项

其他有用残基的释放 1001VII-F 项

偶合剂

碱可溶偶合剂 1001VII-E 项

上述各种添加剂可通过 RD 308119XIV 中记载的分散方法等进行添加。

在本发明的卤化银彩色照相感光材料中还可设置在上述 RD 308119VII-K 项中记载的滤色层或中间层等的辅助层。

本发明的卤化银彩色照相感光材料可具有上述 RD308119VII-K 项记载的顺层、逆层、单元结构等各种层结构。

对本发明卤化银彩色照相感光材料进行显影处理时，可使用例如 T. H. ジェムズ著的 The Theory of The Photographic Process 第 4 版第 291 - 334 页和 Journal of the American Chemical Society 第 73 卷、No. 3、第 100 页 (1951) 中记载的公知显影剂。另外，还可根据上述 RD17643 的第 28 - 29 页、RD18716 的 615 页和 RD308119XIX 中记载的通常方法进行显影处理。

以下通过实施例对本发明进行更具体的说明，但本发明不限于这些实施方式。

实施例 1

[水性组合物的配制]

根据特开 2001 - 242576 公报的段落编号 [0158] ~ [0163] 中记载的方法，配制碘溴化银乳剂。另外，该碘溴化银乳剂最终调整为明胶浓度为 9.0 重量%。

在该碘溴化银乳剂中，根据下表添加规定浓度的各防腐剂，形成各水性组合物 1 ~ 14，放入热水清洗的 5 升容器中后，在 5℃ 的冰箱中保管 1 个月、2 个月、3 个月制成各样本。

水性组合物		[防腐剂的条件]		
编号	种类	添加比例	总添加量 (重量%)	备注
1	-	-	-	比较例
2	苯酚	10	2×10^{-7}	比较例
3	苯酚	10	2×10^{-4}	比较例
4	苯酚	10	2×10^{-7}	比较例
5	苯酚	10	2×10^{-4}	比较例
6	苯甲酸	10	2×10^{-4}	比较例
7	化合物 1 (*1)	10	2×10^{-7}	本发明
8	化合物 1 (*1)	10	2×10^{-4}	本发明
9	2-1	10	2×10^{-7}	本发明
10	2-1	10	2×10^{-4}	本发明
11	化合物 1/2-1	5/5	2×10^{-7}	本发明
12	化合物 1/2-1	5/5	2×10^{-4}	本发明
13	化合物 1/2-1	2/8	2×10^{-4}	本发明
14	化合物 1/2-1	8/2	2×10^{-4}	本发明

(*1) 示例化合物 1-25:1-26:1-27 = 46:50:4 (摩尔比)

(水性组合物的评价)

根据下述的方法，对上述保存在冰箱中的各水性组合物进行抑菌效果的评价。

将培养基用肉提取物(ニュートリエントプロス pH=7.0)和琼脂溶解于水，然后进行加热处理后，流入经过杀菌的培养皿中，固化后作为评价用培养基。收集上述保存一定时期的水性组合物各 0.1ml，添加到上述制成的培养基中，用经过杀菌的コンシ-ラ-棒扩展至整个培养基。各培养皿在室温下保存 7 天后，计算在培养皿内产生的细

菌的菌落数，根据以下所示的基准进行抑菌效果的评价。

- ：菌落的产生数在 10 个以下，真正的抑菌状态
 - ：菌落的产生数在 100 个以下，普通的抑菌状态
 - △：菌落的产生数在 1000 个以下，受到少许污染
 - ×：菌落的产生数在 1000 个以上，污染非常严重
- 以上得到的结果如下表中所示。

水性组合物 编号	[抑菌效果]			备注
	保存 1 个月	保存 2 个月	保存 3 个月	
1	×	×	×	比较例
2	△	△	×	比较例
3	○	△	×	比较例
4	△	×	×	比较例
5	△	△	×	比较例
6	△	×	×	比较例
7	○	○	△	本发明
8	◎	◎	◎	本发明
9	○	○	△	本发明
10	◎	◎	○	本发明
11	○	○	○	本发明
12	◎	◎	◎	本发明
13	◎	◎	○	本发明
14	◎	◎	○	本发明

实施例 2

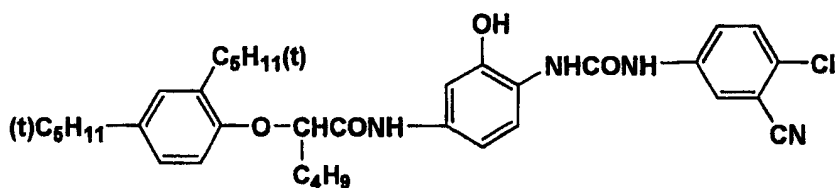
(水性涂敷液的配制)

通过下述的方法，配制明胶浓度 8.5%、40℃的粘度为 45mPa·s 的感红卤化银乳剂层涂敷液（以下有时也称为水性涂敷液）。

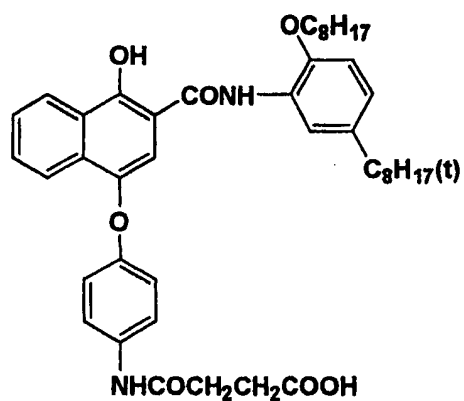
碘溴化银乳剂(平均粒径: $1.50 \mu\text{m}$, 平均碘化银含量: 3.1 摩尔%,
平均纵横比: 6.60) 0.48

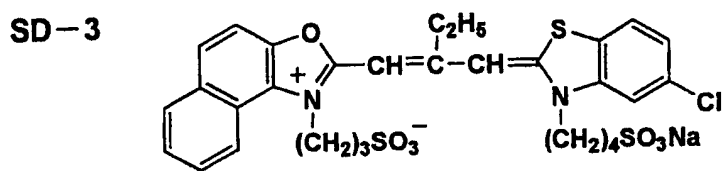
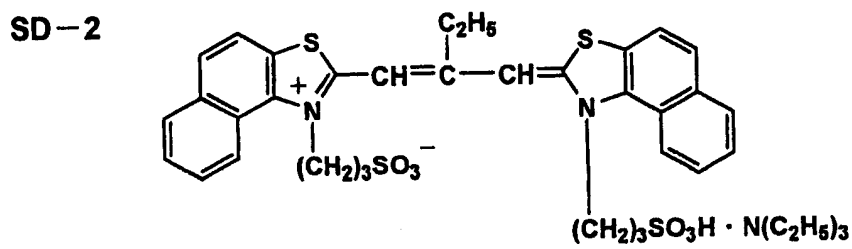
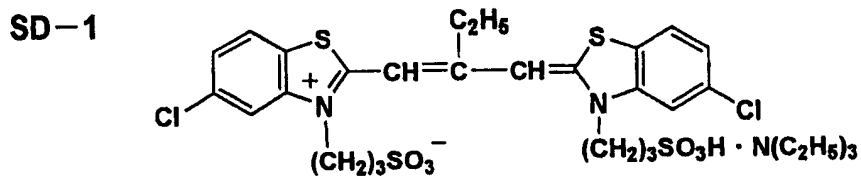
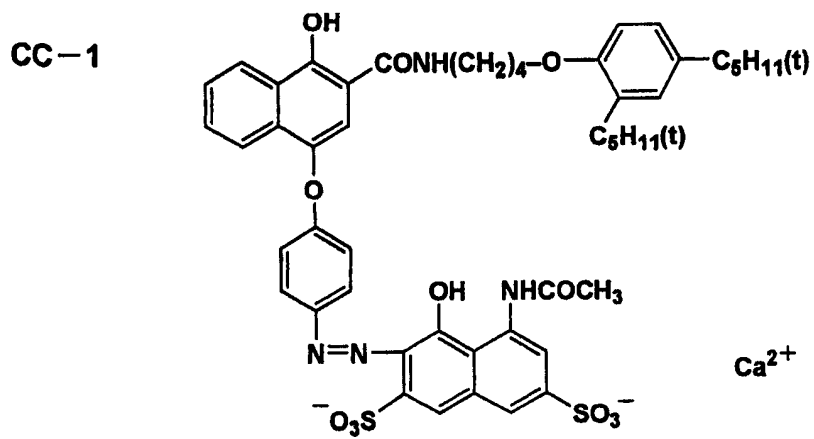
SD-1	7.11×10^{-5}
SD-2	9.78×10^{-6}
SD-3	4.72×10^{-5}
C-1	0.046
C-2	0.041
CC-1	0.019
AS-2	0.001
OIL-2	0.088
明胶	0.84

C-1

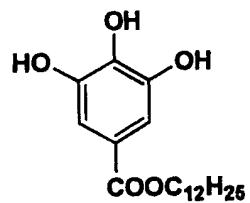


C-2

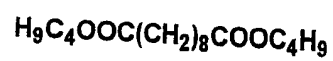




AS-2



OIL-2



在上述添加剂中，用 OIL-2 和适量的低沸点有机溶剂乙酸乙酯溶解油溶性添加剂的 C-1、C-2、CC-1 和 AS-2 后，添加到三异丙基萘磺酸钠和明胶的水溶液中，超声波分散除去乙酸乙酯后，作为乳化剂添加。

向该水性涂敷液中，根据下表添加规定浓度的各防腐剂，形成各水性涂敷液 1~14，将各水性涂敷液放入热水清洗的 5 升容器中后，缓慢搅拌的同时在 40℃ 下进行 6 小时、12 小时、24 小时的溶液停滞保存。

水性涂敷液		[防腐剂的条件]		
编号	种类	添加比例	总添加量 (重量%)	备注
1	-	-	-	比较例
2	苯酚	10	5×10^{-7}	比较例
3	苯酚	10	5×10^{-4}	比较例
4	苯酚	10	5×10^{-7}	比较例
5	苯酚	10	5×10^{-4}	比较例
6	苯甲酸	10	5×10^{-4}	比较例
7	化合物 1 (*1)	10	5×10^{-7}	本发明
8	化合物 1 (*1)	10	5×10^{-4}	本发明
9	2-1	10	5×10^{-7}	本发明
10	2-1	10	5×10^{-4}	本发明
11	化合物 1/2-1	5/5	5×10^{-7}	本发明
12	化合物 1/2-1	5/5	5×10^{-4}	本发明
13	化合物 1/2-1	2/8	5×10^{-4}	本发明
14	化合物 1/2-1	8/2	5×10^{-4}	本发明

(*1) 示例化合物 1-25:1-26:1-27 = 46:50:4 (摩尔比)

(水性涂敷液的停滞稳定性的评价)

根据下述的方法，对在上述规定时间内进行停滞的水性涂敷液进

行抑菌效果的评价。

将培养基用肉提取物(ニュートリエントブロス pH=7.0)和琼脂溶解于水, 然后进行加热处理后, 流入经过杀菌的培养皿中, 固化后作为评价用培养基。收集上述经过规定时间停滞处理的各水性涂敷液各 0.1ml, 添加到上述制成的培养基中, 用经过杀菌的コンシ-ラ-棒扩展至整个培养基。各培养皿在室温下保存 7 天后, 计算在培养皿内产生的细菌的菌落数, 根据以下所示的基准进行抑菌效果的评价。

- : 菌落的产生数在 10 个以下, 真正的抑菌状态
 - : 菌落的产生数在 100 个以下, 普通的抑菌状态
 - △: 菌落的产生数在 1000 个以下, 受到少许污染
 - ×: 菌落的产生数在 1000 个以上, 污染非常严重
- 以上得到的结果如下表中所示。

水性涂敷液 [抑菌效果: 40℃的停滞时间]

编号	6 小时	12 小时	24 小时	备注
1	×	×	×	比较例
2	△	×	×	比较例
3	○	△	×	比较例
4	×	×	×	比较例
5	△	△	×	比较例
6	△	×	×	比较例
7	○	△	△	本发明
8	◎	◎	◎	本发明
9	○	△	△	本发明
10	◎	◎	○	本发明
11	○	○	△	本发明
12	◎	◎	◎	本发明
13	◎	◎	○	本发明
14	◎	◎	○	本发明

实施例 3

(配制管线的清洗性评价)

将 SUS316 制的配制釜、SUS316 制的内径 30mm 的送液管线、滤箱、送液泵组装起来形成可以循环涂敷液的送液管线，在 40℃ 下使上述配制的感红乳剂层涂敷液在其中循环 12 小时，简单地通过热水干燥 12 小时，如此连续循环 30 天。

用 35℃ 的下表的各清洗液对该送液管线进行 15 分钟的循环清洗并干燥后，在 6 小时后、12 小时后、24 小时后再次进行水洗处理，收集各水洗水，进行下述评价。

(清洗性的评价)

将培养基用肉提取物 (ニュートリエントブロス pH = 7.0) 和琼脂溶解于水，然后进行加热处理后，流入经过杀菌的培养皿中，固化后作为评价用培养基。收集上述放置时间后的水洗液各 0.1ml，添加到上述制成的培养基中，用经过杀菌的コンシ-ラ-棒扩展至整个培养基。各培养皿在室温下保存 7 天后，计算在培养皿内产生的细菌的菌落数，根据以下所示的基准进行抑菌效果的评价。

- ：菌落的产生数在 10 个以下，真正的抑菌状态
 - ：菌落的产生数在 100 个以下，普通的抑菌状态
 - △：菌落的产生数在 1000 个以下，受到少许污染
 - ×：菌落的产生数在 1000 个以上，污染非常严重
- 以上得到的结果如下表中所示。

清洗液 编号	[清洗液条件]		[抑菌效果：清洗后停滞时间]				备注
	化合物	添加比例	总添加量 (ppm)	6 小时	12 小时	24 小时	
1	热水清洗	-	-	×	×	×	比较例
2	苯酚	10	100	△	△	△	比较例
3	甲酚	10	100	△	△	×	比较例
4	苯甲酸	10	100	△	×	×	本发明
5	化合物 1	10	100	○	○	○	本发明
6	2-1	10	100	○	○	○	本发明
7	*2	5/5	100	○	○	○	本发明
8	*2	2/8	100	○	○	○	本发明
9	*2	8/2	100	○	○	○	本发明

(*2) 化合物 1 + 示例化合物 2-1

实施例 4

《卤化银照相感光材料的制作》

在设有打底层的厚 $120\ \mu\text{m}$ 的三乙酰基纤维素膜支持体上,向特开 2000-89426 公报的实施例 1 中记载的各结构层中整层地添加下表的防腐剂后,用滑动料斗方式的涂敷器,进行整层同时涂敷,制成卤化银照相感光材料样本 101A~108A。另外,各防腐剂的添加量为每 1L 涂敷液 $5 \times 10^{-4}\text{g}$ 。

然后,卤化银照相感光材料样本 101A~108A 中的各结构层水性涂敷液在 40°C 下搅拌停滞 24 小时后,同样地进行涂敷制成经过停滞处理的卤化银照相感光材料样本 101B~108B。

《各样本的评价》

(曝光和显影处理)

根据 JIS K 7614-1981,通过光楔对各样本进行曝光后,通过特开平 10-123652 号公报的段落编号 [0220]~[0227]中记载的显影处理方法进行彩色发色显影处理。

(特性评价)

对通过上述方法进行彩色发色显影处理的各样品,用 X-rite 公司制的透过型浓度计,进行黄色、品红、青色的各透过 Status M 浓度的测定,制作各照相用 D-LogE 特性曲线。

<停滞稳定性的评价>

在上述制成的照相用 D-LogE 特性曲线上,将在品红浓度特性曲线上得到最小浓度 + 0.10 的浓度所必须的曝光量的倒数定义为感度,求出将样本 101A~108A 的感度作为 100 时的样本 101B~108B 的相对感度。此外,求出样本 101B~108B 的最小浓度相对于样本 101A~108A 的最小浓度之差,将其作为灰雾变化 (ΔD_{min})。

<保存稳定性的评价>

准备各 2 份上述制作的样本 101A~108A,1 份在 23°C 、50%RH 的环境下保存 7 天,作为基准样本 1,另外的 1 份在 40°C 、80%RH 的环境下同样地进行 1 周的强制劣化处理,将其作为强制劣化样本 1。

进行上述各处理的样本采用与前述同样的方法进行曝光和显影处理，求出将各基准样本的感度作为 100 时的各强制劣化样本的相对感度。此外，求出各基准样本的最小浓度相对于强制劣化样本的最小浓度之差，将其作为灰雾变化 ($\Delta D_{\min 2}$)。

以上得到的结果如下表中所示。

样本 编号	[防腐剂] 化合物	[停滞稳定性]		[保存稳定性]		备注
		相对感度	$\Delta D_{\min 1}$	相对感度	$\Delta D_{\min 1}$	
101	苯酚	93	0.06	84	0.09	比较例
102	甲酚	92	0.06	86	0.10	比较例
103	苯甲酸	94	0.07	81	0.09	比较例
104	化合物 1	100	0.01	98	0.03	本发明
104	2-1	101	0.03	95	0.04	本发明
104	*2 (5/5)	101	0.02	97	0.03	本发明
104	*2 (2/8)	102	0.02	95	0.04	本发明
104	*2 (8/2)	100	0.01	98	0.02	本发明

(*2) 化合物 1 + 示例化合物 2-1, 另外括号内的数值表示化合物 1 和示例化合物 2-1 的混合比例。

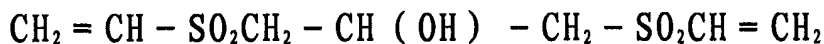
<涂敷故障的评价>

通过 100 倍放大镜对上述制成的样本 101B ~ 108B 的样本表面进行涂敷故障 (脱尾故障) 的观察, 结果在样本 101B ~ 103B 上发现零散地发生认为是由于细菌的增殖而引起的脱尾故障, 在本发明的样本 104B ~ 108B 则完全没有发生。

实施例 5

在经过实施例 4 中记载的涂敷液的停滞处理的样本 101B 和样本 108B 的制造中, 除了在涂敷开始 5 分钟前、15 分钟前、30 分钟前向第 14 层 (最外层) 中添加涂敷下述坚膜剂 H-1 以外, 其余按照同样的方法制作 101C ~ E、108C ~ E, 进行下述的评价。

坚膜剂 H-1



(涂敷故障的评价)

通过 100 倍放大镜计算各样本表面 1m^2 的涂敷故障 (脱尾故障) 的发生个数。

(膜强度的测定)

将各样本裁剪成宽 3.5cm、长 14cm 的大小, 在 38°C 的前述发色显影处理液中浸渍 3 分钟后, 直径 0.5mm 的蓝宝石针与膜面压接, 以 5mm/秒的速度移动的同时连续地改变针的负重, 求出划痕开始出现时的负重, 将其作为膜强度的尺度。

(耐粘接性的评价)

各准备 4 片各样本, 按同一方向重叠并用同一尺寸的厚纸夹住, 用橡皮筋固定后, 在温度 55°C 、相对湿度 88%RH 的氛围下放置 3 天。然后剥离 4 片样本, 对于互相重叠的 3 面测定在总面积中通过粘接而形成 Γ 工口状的面积所占的比例 (%)。数值越小, 说明耐粘接性得到改善。

以上得到的结果如下表中所示。

样本 编号	坚膜剂 添加时间	涂敷故障 (个/ m^2)	膜强度 (g)	耐接合性 (%)	备注
101C	5 分钟前	4	82	32	比较例
101D	15 分钟前	7	76	41	比较例
101E	30 分钟前	12	65	49	比较例
108C	5 分钟前	0	112	12	本发明
108D	15 分钟前	1	104	19	本发明
108E	30 分钟前	1	102	21	本发明

产业上的可利用性

如上所述, 通过以本发明的构成, 可以提供一种使用不损害照相性能、防腐性、清洗性、生产性和涂敷稳定性优良的水性涂敷液制造卤化银照相感光材料的制造方法。