

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02829320.7

G03C 7/38

G03C 1/79

G03C 1/047

G03C 1/74

G03C 7/36

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1639637A

[22] 申请日 2002.7.18 [21] 申请号 02829320.7

[86] 国际申请 PCT/JP2002/007313 2002.7.18

[87] 国际公布 WO2004/010219 日 2004.1.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.14

[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 西岛丰喜 西村基

[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 22 页

[54] 发明名称 卤化银照相感光材料以及图像形成方法

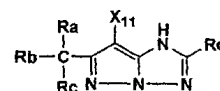
[57] 摘要

本发明提供耐光性和颜色再现性优异，并且表面缺陷较少的卤化银照相感光材料。本发明的卤化银照相感光材料，其在纸基体两面上具有耐水性树脂被覆层的照相印像纸用支持体上具有至少 1 层的含卤化银乳剂层，其特征为在具有含卤化银乳剂层面侧的该耐水性树脂的被覆量在 54 g/m<sup>2</sup> 以上，并且该含卤化银乳剂层含有通式 (M-I) 或通式 (M-II) 所示的化合物。

通式 (M-I)



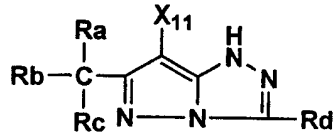
通式 (M-II)



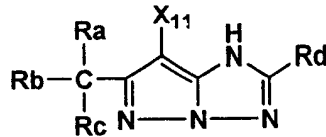
ISSN 1008-4274

1. 卤化银照相感光材料，其在纸基体两面上具有耐水性树脂被覆层的照相印像纸用支持体上具有至少 1 层的含卤化银乳剂层，其特征为在具有含卤化银乳剂层面侧的该耐水性树脂的被覆量在  $54\text{g}/\text{m}^2$  以上，并且该含卤化银乳剂层含有以下通式 (M-I) 或通式 (M-II) 所示的化合物：

通式 (M-I)



通式 (M-II)



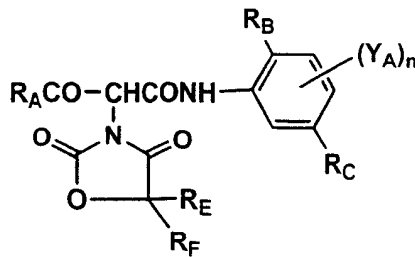
(式中，Ra、Rb、Rc 和 Rd 分别表示氢原子或取代基，但 Ra、Rb、Rc 中的两个也可互相结合形成环；X<sub>11</sub> 表示在与显影主剂的氧化体反应中脱掉离去的基团或原子)。

2. 如权利要求 1 所述的卤化银照相感光材料，其特征为明胶的总含量在  $6.2\text{g}/\text{m}^2$  以下。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的卤化银照相感光材料，其特征为卤化银的总含量以银换算计为  $0.60\text{g}/\text{m}^2$  以下。

4. 如权利要求 1 到 3 任一项所述的卤化银照相感光材料，其特征为含有以下通式 (1) 所示的化合物：

通式 (1)



(式中,  $R_A$ 表示烷基,  $R_B$ 表示卤素原子或烷氧基,  $R_C$ 表示  $-COOR_{D1}$ 、 $-COOR_{D2}COOR_{D1}$ 、 $-NHCOR_{D2}SO_2R_{D1}$ 、 $-N(R_{D3})SO_2R_{D1}$  或  $-SO_2N(R_{D3})R_{D1}$ ;  $R_{D1}$ 表示1价的有机基团,  $R_{D2}$ 表示亚烷基,  $R_{D3}$ 表示烷基、芳烷基或氢原子;  $Y_A$ 表示1价的有机基团,  $n$ 表示0或1,  $R_E$ 和  $R_F$ 分别表示氢原子或烷基)。

5. 图像形成方法, 其特征为在对权利要求1到4任一项所述的卤化银照相感光材料进行光束扫描曝光后形成图像。

## 卤化银照相感光材料以及图像形成方法

### 技术领域

本发明涉及耐光性、颜色再现性优异、并且表面缺陷降低的卤化银照相感光材料以及图像形成方法。

### 背景技术

由于卤化银照相感光材料阶调性优异并且具有高感度，因此被广泛利用。在通过对卤化银照相感光材料曝光、显影处理形成图像时，作为曝光方法，大多通过底片图像进行模拟曝光，但是在近年来，如采用激光扫描曝光等的数字扫描曝光的情形在不断增加。

作为卤化银照相感光材料所期待的一种主要性能，可举出颜色再现性。在图像再现所使用的三原色中，特别是视感度高的品红色图像的特性对颜色再现性的影响较大。为改进品红色图像的颜色再现性，使用吡唑三唑类品红色偶合剂等。但是包括上述品红色偶合剂在内的颜色再现性较好的色素大多数，由于耐光性多变劣，因此希望改进品红色图像的耐光性。通过研究品红色偶合剂的结构，仅在某种程度上改进了耐光性，但仍需要进一步改进。通过添加苯酚类防褪色剂等也可进行改进，但是存在限度，此外在添加较大量时，还容易发生表面缺陷的问题。

因此，本发明的第1目的在于提供品红色图像的耐光性优异的卤化银照相感光材料以及图像形成方法。

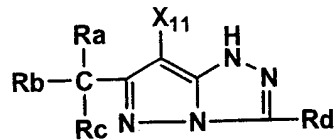
本发明的第二目的在于提供品红色图像的耐光性良好，并且表面缺陷少的卤化银照相感光材料以及图像形成方法。

### 发明内容

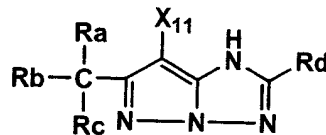
本发明的上述目的通过以下各种构成实现。

(1) 卤化银照相感光材料, 其在纸基体两面上具有耐水性树脂被覆层的照相印像纸用支持体上具有至少 1 层含卤化银乳剂层, 其特征为在具有含卤化银乳剂层面侧的该耐水性树脂的被覆量在  $54\text{g}/\text{m}^2$  以上, 并且该含卤化银乳剂层含有以下通式 (M-I) 或通式 (M-II) 所示的化合物:

通式 (M-I)



通式 (M-II)



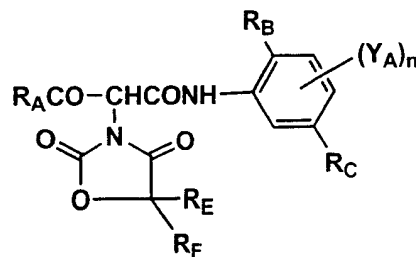
(式中,  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$  和  $R_d$  分别表示氢原子或取代基, 但  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$  中的两个也可互相结合形成环;  $X_{11}$  表示在与显影主剂的氧化体反应中可脱掉离去的基团或原子)。

(2) 如 (1) 所述的卤化银照相感光材料, 其特征为明胶的总含量在  $6.2\text{g}/\text{m}^2$  以下。

(3) 如 (1) 或 (2) 所述的卤化银照相感光材料, 其特征为卤化银的总含量以银换算计为  $0.60\text{g}/\text{m}^2$  以下。

(4) 如 (1) 到 (3) 任一项所述的卤化银照相感光材料, 其特征为含有以下通式 (1) 所示的化合物。

通式 (1)



(式中,  $R_A$  表示烷基,  $R_B$  表示卤素原子或烷氧基,  $R_C$  表示  $-\text{COOR}_{D1}$ 、

$-\text{COOR}_{D2}\text{COOR}_{D1}$ 、 $-\text{NHCOR}_{D2}\text{SO}_2\text{R}_{D1}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{D3})\text{SO}_2\text{R}_{D1}$  或  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_{D3})\text{R}_{D1}$ ;  $\text{R}_{D1}$  表示 1 价有机基团,  $\text{R}_{D2}$  表示亚烷基、 $\text{R}_{D3}$  表示烷基、芳烷基或氢原子;  $\text{Y}_A$  表示 1 价有机基团,  $n$  表示 0 或 1,  $\text{R}_B$  和  $\text{R}_F$  分别表示氢原子或烷基)。

(5) 图像形成方法, 其特征为在对 (1) 到 (4) 任一项所述的卤化银照相感光材料进行光束扫描曝光后形成图像。

### 具体实施方式

以下对本发明进行详细说明。

本发明人等针对上述课题专门进行了研究, 结果发现作为在纸基体两面上具有耐水性树脂被覆层的照相印像纸用支持体之中, 通过使图像形成面侧的耐水性树脂的被覆量在  $54\text{g}/\text{m}^2$  以上, 并且通过使用特定的品红色偶合剂, 可获得耐光性改进的, 并且表面缺陷少的卤化银照相感光材料, 由此实现本发明。

以下对本发明进行详细说明。

作为打印机用卤化银照相感光材料的彩色印像纸中使用的支持体, 在纸基体的两面上设置耐水性树脂被覆层, 在原纸表面上被覆的耐水性树脂从可在  $240-340^\circ\text{C}$  熔融挤出的树脂中适当地选择使用。作为这样的树脂, 可单独或混合使用例如聚丙烯 (PP)、低密度聚乙烯树脂 (LDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、线状低密度聚乙烯 (LLDPE) 等的聚烯烃类树脂, 或层叠使用。

在本发明中, 其特征之一为相对于支持体的纸基体涂覆卤化银乳剂层的面侧上被覆的耐水性树脂的被覆量在  $54\text{g}/\text{m}^2$  以上, 优选在  $60\text{g}/\text{m}^2$  以上。耐水性树脂层中优选使用油溶性的荧光增白剂。

以下对本发明涉及的上述通式 (M-I) 和通式 (M-II) 所示的化合物进行说明。

在上述通式 (M-I) 和通式 (M-II) 中,  $\text{R}_a$ 、 $\text{R}_b$ 、 $\text{R}_c$  和  $\text{R}_d$  分别表示氢原子或取代基, 在  $\text{R}_a$ 、 $\text{R}_b$ 、 $\text{R}_c$  中的两个也可互相结合形成环。

作为  $\text{R}_a$ 、 $\text{R}_b$ 、 $\text{R}_c$  表示的取代基没有特别限制, 可举出代表性的烷基、芳基、环烷基、杂环、卤素、羟基、烷氧基、苯胺基、酰胺基、

磺酰胺基等的各种基团。优选为烷基。

在上述通式 (M-I) 和通式 (M-II) 中, 优选 Ra、Rb、Rc 中的两个以上不为氢原子, 更优选 Ra、Rb、Rc 均不为氢原子。

作为 Rd 表示的取代基没有特别限制, 可举出代表性的烷基、芳基、环烷基、杂环基、卤素、苯胺基、酰胺基、磺酰胺基、烷氧基、芳基氧基、杂环氧基、烷基硫基、芳基硫基、磺酰基、酰脲基、氨基甲酰基、氨基甲酸酯基等的各种基团。

其中优选 Ra、Rb、Rc 均为非氢原子的取代基, 该情况下, 更优选通式 [M-1] 表示的化合物。

X<sub>11</sub> 表示在与显影主剂的氧化体反应中可脱掉离去的基团或原子, 可举出氢原子、卤素原子、烷氧基、芳基氧基、酰氧基、磺酰氧基、烷基硫基、芳基硫基等的各种基团, 优选为卤原子, 更优选为氯原子。

作为本发明上述通式 (M-I) 和通式 (M-II) 所示化合物的具体实例, 可举出特开平 11-72864 号公报说明书第 0148 段到 0154 段记载的示例性化合物 MCP-1 到 MCP-32。

在本发明的卤化银照相感光材料中所含的明胶总量优选在 6.2 g/m<sup>2</sup> 以下, 更优选在 5.7 g/m<sup>2</sup> 以下。

此外, 在本发明的卤化银照相感光材料中, 所含的卤化银总量以银量换算优选在 0.60 g/m<sup>2</sup> 以下, 更优选在 0.48g/m<sup>2</sup> 以下。

以下对作为本发明通式 (1) 所示的黄色偶合剂进行说明。

在上述通式 (1) 中, 作为 R<sub>A</sub> 表示的烷基, 可举出直链、支链或环状的烷基, 例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、十二烷基、1-己基壬基、环丙基、环己基、金刚烷基等。

这些烷基可进一步被取代, 作为其取代基, 可举出例如卤素原子 (氯原子、溴原子等)、芳基 (例如苯基、对叔辛基苯基等)、烷氧基 (例如甲氧基等)、芳基氧基 (例如 2, 4-二叔戊基苯氧基等)、磺酰基 (例如甲烷磺酰基等)、酰基 (例如乙酰基、苯甲酰基等)、磺酰胺基 (例如十二烷基磺酰胺基等)、羟基等。

R<sub>A</sub> 优选为支链烷基, 特别优选为叔丁基。

作为  $R_B$  表示的烷氧基, 可举出直链、支链的烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、1-甲基乙基氧基、叔丁氧基、十二烷基氧基、1-己基壬氧基等, 其中优选甲氧基。

作为  $R_B$  表示的卤素原子, 可例举出氯原子、溴原子、氟原子, 优选为氯原子。

在  $R_C$  表示的  $-COOR_{D1}$ 、 $-COOR_{D2}COOR_{D1}$ 、 $-NHCOR_{D2}SO_2R_{D1}$ 、 $-N(R_{D3})SO_2R_{D1}$  或  $-SO_2N(R_{D3})R_{D1}$  中, 作为  $R_{D1}$  表示 1 价有机基团, 优选为具有作为耐扩散基的功能, 例如优选为碳原子数在 10 以上的直链或支链的烷基 (例如为十二烷基、十八烷基等) 或芳基 (2, 4-二戊基苯基等), 更优选为碳原子数在 14 以上的直链或支链的烷基。作为  $R_{D2}$  表示亚烷基, 优选例如为亚丙基、三亚甲基等。作为  $R_{D3}$  表示烷基, 优选为直链、支链的烷基, 例如为甲基、乙基、异丙基等, 作为芳烷基, 可举出苄基等。作为  $R_C$  优选为  $-COOR_{D1}$  基团。

作为  $R_E$  和  $R_F$  表示的烷基, 可举出碳原子数为 1-10 的直链、支链的烷基, 例如为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基等, 特别优选为甲基。

作为  $Y_A$  表示的 1 价有机基团, 可例举出烷基 (例如为乙基、异丙基、叔丁基等)、烷氧基 (例如甲氧基等)、芳氧基 (例如为苯氧基等)、酰基氧基 (例如为甲基羰基氧基、苯甲酰氧基等)、酰胺基 (例如乙酰胺基、苯基羰基胺基等)、氨基甲酰基 (例如为 N-甲基氨基甲酰基、N-苯基氨基甲酰基等)、烷基磺酰胺基 (例如为乙基磺酰胺基等)、芳基磺酰胺基 (例如为苯基磺酰胺基等)、氨磺酰 (例如为 N-丙基氨磺酰基、N-苯基氨磺酰基等)、酰亚胺基 (例如为琥珀酸酰亚胺基、戊二酸酰亚胺基等)。

通式 (1) 所示的黄色发色偶合剂可通过现有的公知方法合成。此外, 可使用 2 种以上的通式 (1) 所示的化合物, 或者在不损坏本发明效果的范围中, 组合使用通式 (1) 所示的偶合剂和其他偶合剂。

在本发明中, 卤化银照相感光材料中黄色发色偶合剂的涂布量优选为  $0.50 \times 10^{-3}$  到  $1.10 \times 10^{-3}$  摩尔/ $m^2$ , 特别优选为  $0.60 \times 10^{-3}$  到  $1.00$

$\times 10^{-3}$  摩尔/ $m^2$ 。在此所谓偶合剂的涂布量表示任何黄色发色偶合剂的总量，而不仅仅是通式(1)所示化合物的含量。

在上述通式(1)所示的化合物中，优选的化合物为  $R_c$  具有酯连接基的化合物。

作为通式(1)所示的化合物的具体实例，可举出特开平 10-142756 号公报的 0047-0048 段记载的化合物 I-1 到 I-23 所示的化合物。

以下对本发明涉及的由光束的扫描曝光进行说明。

本发明涉及的由光束的扫描曝光一般是将由光束进行线状曝光(光栅曝光:主扫描)和向相对于该线状曝光方向的垂直方向相对移动感光材料(副扫描)组合实施。例如,较多采用的是在圆筒状鼓的外周或内周上固定感光材料,通过一边照射光束一边使鼓旋转进行主扫描的同时,使光源相对于鼓的旋转方向垂直移动以实施副扫描的方式(鼓方式),或者通过对旋转的多面棱镜照射光束,在与多面棱镜的旋转方向水平扫描(主扫描)反射光束,同时将感光材料相对于多面棱镜的旋转方向垂直输送以实施副扫描的方式(多面棱镜方式)等。此外,在采用曝光装置,且其中以阵列状并列被曝光的感光材料宽度以上的光源的情况下,在以阵列状光源代用与主扫描相当的部分时可进行捕获,可考虑包含在本发明的扫描曝光中。

作为可用于本发明的光源的种类,可使用发光二极管(LED)、气体激光、半导体激光(LD)、LD 或者将 LD 作为激发光源使用的固体激光器和第 2 高调波变化元件(即所谓的 SHG 元件)的组合等,也可使用任何公知的光源。

可在本发明卤化银照相感光材料中使用的材料,除了上述构成要素以外,还可以使用例如卤化银照相乳剂、乳剂添加剂、增感方法、雾翳防止剂、稳定剂、光渗防止染料、荧光增白剂、黄色偶合剂、品红色偶合剂、青色偶合剂、分光增感色素、乳化分散法、表面活性剂、防止色浊试剂、粘合剂、坚膜剂、润滑剂或毛面剂、支持体、上蓝剂或上红剂、涂布方法、曝光方法、发色显影主剂、处理方法、显影处

理装置、处理剂等特开平 11-347615 号公报说明书第 9 页左第 22 行第 0044 段到第 14 页左第 17 行第 0106 段记载的各种化合物和方法。

以下采用实施例对本发明作具体说明，但本发明的实施方式不受此限定。

### 实施例 1

#### (试样 101 的制作)

在基重为  $180\text{g}/\text{m}^2$  的纸浆的两面上层压高密度聚乙烯，制作出纸支持体。但在涂布有含卤化银乳剂层的侧上，通过层压熔融聚乙烯且其中以 15 质量%的含量分散含有实施了表面处理的锐钛矿型氧化钛，制作出反射支持体。对该反射支持体进行电晕放电处理后，设置明胶底涂层，进一步涂覆以下所示构成的各种层，制作出作为卤化银照相感光材料的试样 101。作为坚膜剂，使用 H-1、H-2，作为防腐剂，使用 F-1。

#### [试样 101 的构成]

第 7 层 (保护层)	[g/m <sup>2</sup> ]
明胶	1.00
DBP	0.002
DIDP	0.002
二氧化硅	0.003
第 6 层 (紫外线吸收层)	
明胶	0.40
AI-1	0.01
紫外线吸收剂 (UV-1)	0.084
紫外线吸收剂 (UV-2)	0.027
紫外线吸收剂 (UV-3)	0.114
防污染试剂 (HQ-5)	0.04
PVP	0.03
第 5 层 (感红层)	
明胶	1.30

感红性氯溴化银乳剂 (Em-R)	0.21
青色偶合剂 (C-1)	0.25
青色偶合剂 (C-2)	0.08
色素图像稳定化剂 (ST-1)	0.10
防污染试剂 (HQ-1)	0.004
DBP	0.10
DOP	0.20
第4层 (紫外线吸收层)	
明胶	0.94
紫外线吸收剂 (UV-1)	0.196
紫外线吸收剂 (UV-2)	0.063
紫外线吸收剂 (UV-3)	0.266
AI-1	0.02
防污染试剂 (HQ-5)	0.10
第3层 (感绿层)	
明胶	1.30
AI-2	0.01
感绿性氯溴化银乳剂 (Em-G)	0.14
品红色偶合剂 (M-1)	0.20
色素图像稳定化剂 (ST-3)	0.20
色素图像稳定化剂 (ST-4)	0.17
DIDP	0.13
DBP	0.13
第2层 (中间层)	
明胶	1.20
AI-3	0.01
防污染试剂 (HQ-2)	0.03
防污染试剂 (HQ-3)	0.03
防污染试剂 (HQ-4)	0.05

防污染试剂 (HQ-5)	0.23
DIDP	0.04
DBP	0.02
荧光增白剂 (W-1)	0.10
第1层 (感青层)	
明胶	1.20
感青性氯溴化银乳剂 (Em-B)	0.26
黄色偶合剂 (Y-1)	0.70
色素图像稳定化剂 (ST-1)	0.10
色素图像稳定化剂 (ST-2)	0.10
防污染试剂 (HQ-1)	0.01
色素图像稳定化剂 (ST-5)	0.10
图像稳定剂 A	0.15
DNP	0.05
DBP	0.15

支持体: 聚乙烯层压纸 (含微量着色剂)

其中, 上述各卤化银乳剂的添加量是通过银换算表示的。

以下详细示出了上述试样 101 制作中采用的各种添加剂。

DBP: 邻苯二甲酸二丁酯

DNP: 邻苯二甲酸二壬基酯

DOP: 邻苯二甲酸二辛基酯

DIDP: 邻苯二甲酸二异十二烷基酯

PVP: 聚乙烯吡咯烷酮

H-1: 四(乙烯磺酰甲基)甲烷

H-2: 2, 4-二氯代-6-羟基-s-三嗪化钠

HQ-1: 2, 5-二叔辛基氢醌

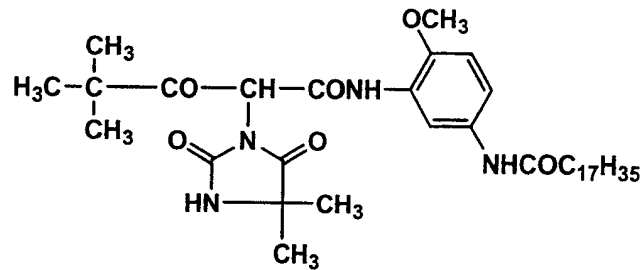
HQ-2: 2, 5-二-仲十二烷基氢醌

HQ-3: 2, 5-二-仲十四烷基氢醌

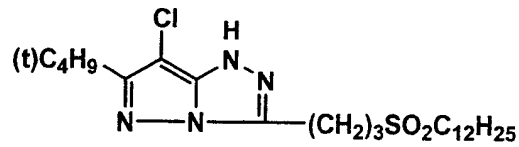
HQ-4: 2-仲-十二烷基-5-仲-十四烷基氢醌

HQ-5: 2, 5 - 二[(1, 1-二甲基 - 4 - 己氧基羰基)丁基]氢醌  
 图像稳定剂 A: 对叔辛基苯酚

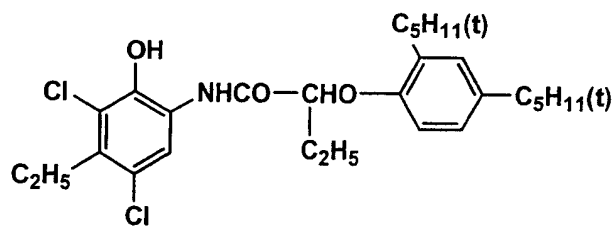
Y-1



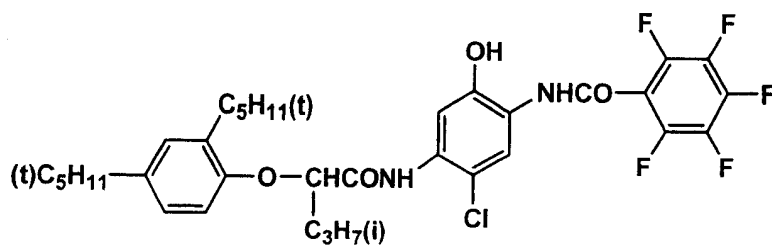
M-1



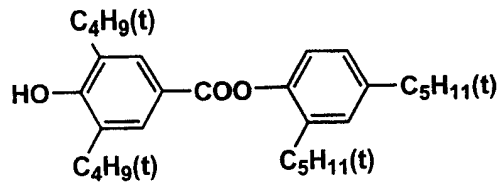
C-1



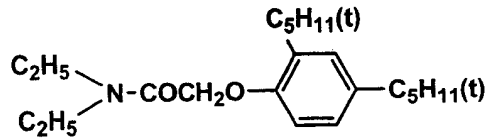
C-2



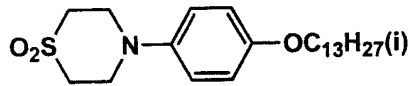
## ST-1



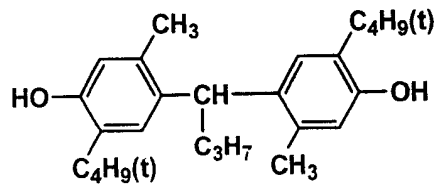
## ST-2



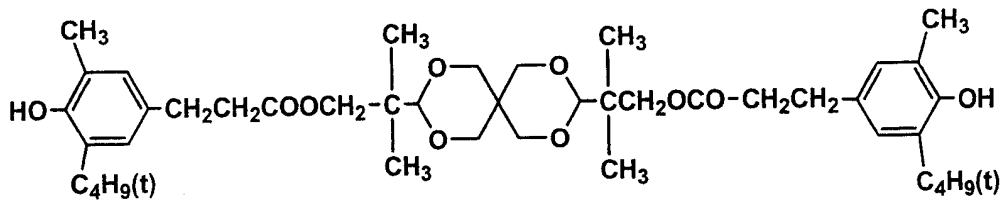
## ST-3



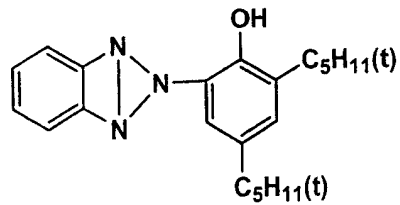
## ST-4



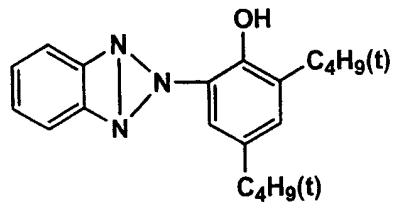
## ST-5



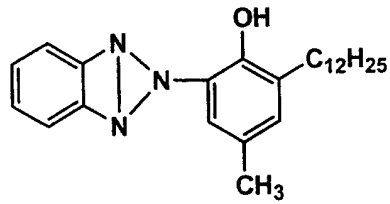
## UV-1



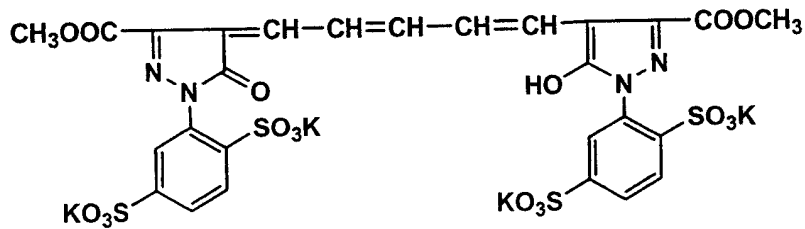
## UV-2



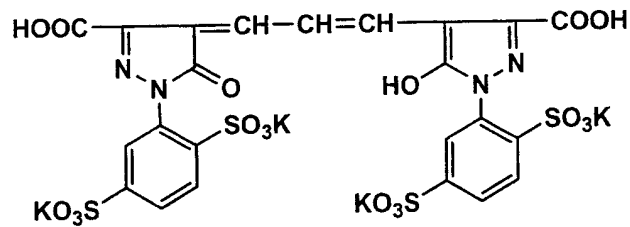
## UV-3



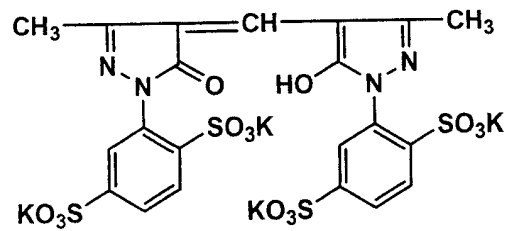
## AI-1

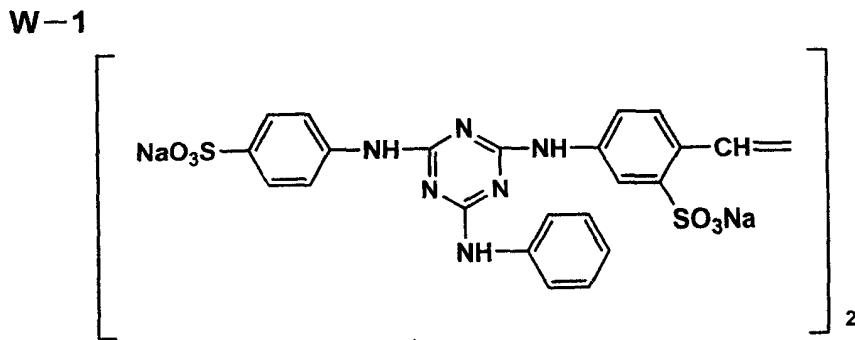


## AI-2

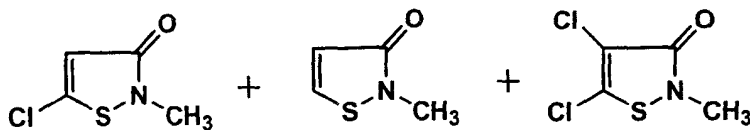


## AI-3





F-1



(50%)

(46%)

(4%)

摩尔比

[感青性卤化银乳剂的配制]

花费 30 分钟向保温于 40℃ 的 1 升的 2% 的明胶水溶液中同时添加以下 (A 液) 和 (B 液), 同时控制  $pAg=7.3$ 、 $pH=3.0$ , 进一步花费 180 分钟同时添加以下 (C 液) 和 (D 液), 同时控制  $pAg=8.0$ 、 $pH=5.5$ 。此时, 对  $pAg$  的控制根据特开昭 59-45437 号记载的方法实施, 对  $pH$  的控制采用氢氧化钠水溶液实施。

(A 液)

氯化钠	3.42g
溴化钠	0.03g
加水	200ml

(B 液)

硝酸银	10g
加水	200ml

(C 液)

氯化钠	102.7g
$K_4IrCl_6$	$4 \times 10^{-8} \text{ mol/molAg}$
$K_4Fe(CN)_6$	$2 \times 10^{-5} \text{ mol/molAg}$
溴化钾	1.0g
加水	600ml

(D 液)

硝酸银	300g
加水	600ml

添加完成后，采用花王アトラス公司制造的 5% 的デモ-ル N 水溶液和 20% 的硫酸镁水溶液进行脱盐后，与明胶水溶液混和，获得平均粒径为 0.71 微米、粒径分布变动系数为 0.07、氯化银含有率为 99.5 摩尔%的单分散立方体乳剂 EMP-1。此后，除了变更(A液)和(B液)的添加时间以及(C液)和(D液)的添加时间以外，采用与 EMP-1 一样的方式，获得平均粒径为 0.64 微米、粒径分布变动系数为 0.07、氯化银含有率为 99.5 摩尔%的单分散立方体乳剂 EMP-1B。

对于上述 EMP-1，采用以下化合物在 60℃ 下进行最佳化学增感，此外，相对于 EMP-1B 同样也进行最佳化学增感后，按照以银量为 1:1 的比例混和增感了的 EMP-1 和 EMP-1B，获得感青性卤化银乳剂 (Em-B)。

硫代硫酸钠	0.8 摩尔/摩尔 AgX
氯化金酸	0.5 摩尔/摩尔 AgX
稳定剂: STAB-1	$3 \times 10^{-4}$ 摩尔/摩尔 AgX
稳定剂: STAB-2	$3 \times 10^{-4}$ 摩尔/摩尔 AgX
稳定剂: STAB-3	$3 \times 10^{-4}$ 摩尔/摩尔 AgX
增感色素: BS-1	$4 \times 10^{-4}$ 摩尔/摩尔 AgX
增感色素: BS-2	$1 \times 10^{-4}$ mg/摩尔 AgX

#### [感绿性卤化银乳剂的配制]

除了变更(A液)和(B液)的添加时间以及(C液)和(D液)的添加时间以外，采用与 EMP-1 一样的方式，获得平均粒径为 0.40 微米、粒径分布变动系数为 0.08、氯化银含有率为 99.5 摩尔%的单分散立方体乳剂 EMP-2。除了变更(A液)和(B液)的添加时间以及(C液)和(D液)的添加时间以外，采用与 EMP-1 一样的方式，获得平均粒径为 0.50 微米、粒径分布变动系数为 0.08、氯化银含有率为 99.5 摩尔%的单分散立方体乳剂 EMP-2B。

对于上述 EMP-2，采用以下化合物在 55℃ 下进行最佳化学增感，此外，相对于 EMP-2B 同样也进行最佳化学增感后，按照以银量为 1:

1 的比例混和增感了的 EMP-2 和 EMP-2B, 获得感绿性卤化银乳剂 (Em-G)。

硫代硫酸钠 1.5 摩尔/摩尔 AgX  
 氯化金酸 1.0 摩尔/摩尔 AgX  
 稳定剂: STAB-1  $3 \times 10^{-4}$  摩尔/摩尔 AgX  
 稳定剂: STAB-2  $3 \times 10^{-4}$  摩尔/摩尔 AgX  
 稳定剂: STAB-3  $3 \times 10^{-4}$  摩尔/摩尔 AgX  
 增感色素: GS-1  $4 \times 10^{-4}$  摩尔/摩尔 AgX

#### [感红性卤化银乳剂的配制]

除了变更 (A 液) 和 (B 液) 的添加时间以及 (C 液) 和 (D 液) 的添加时间以外, 采用与 EMP-1 一样的方式, 获得平均粒径为 0.40 微米、粒径分布变动系数为 0.08、氯化银含有率为 99.5 摩尔% 的单分散立方体乳剂 EMP-3。此外, 获得平均粒径为 0.38 微米、变动系数为 0.08、氯化银含有率为 99.5 摩尔% 的单分散立方体乳剂 EMP-3B。

对于上述 EMP-3, 采用以下化合物在 60℃ 下进行最佳化学增感, 此外, 对于 EMP-3B 同样也进行最佳化学增感后, 按照以银量为 1:1 的比例混和增感了的 EMP-3 和 EMP-3B, 获得感红性卤化银乳剂 (Em-R)。

硫代硫酸钠 1.8 摩尔/摩尔 AgX  
 氯化金酸 2.0 摩尔/摩尔 AgX  
 稳定剂: STAB-1  $3 \times 10^{-4}$  摩尔/摩尔 AgX  
 稳定剂: STAB-2  $3 \times 10^{-4}$  摩尔/摩尔 AgX  
 稳定剂: STAB-3  $3 \times 10^{-4}$  摩尔/摩尔 AgX  
 增感色素: RS-1  $1 \times 10^{-4}$  摩尔/摩尔 AgX  
 增感色素: RS-2  $1 \times 10^{-4}$  摩尔/摩尔 AgX

STAB-1: 1-(3-乙酰氨基苯基)-5-巯基四唑

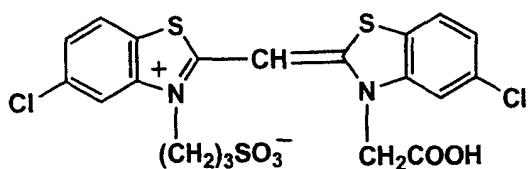
STAB-2: 1-苯基-5-巯基四唑

STAB-3: 1-(4-乙氧基苯基)-5-巯基四唑

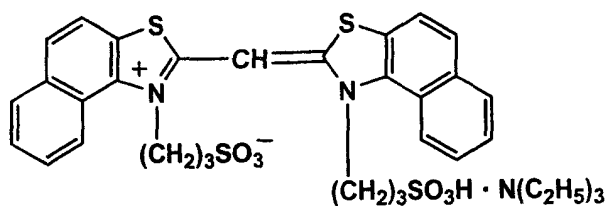
此外, 在感红性乳剂中向每 1mol 卤化银中添加  $2.0 \times 10^{-3}$  摩尔的 SS-1。

以下详细示出了上述各种感色性乳剂配制中所用的各种添加剂。

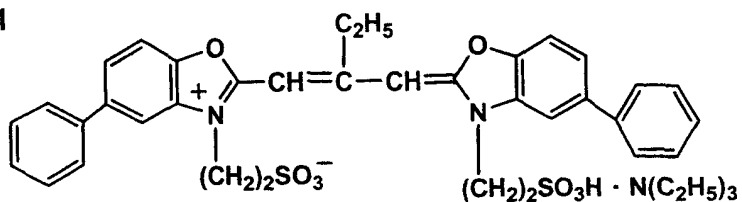
BS-1



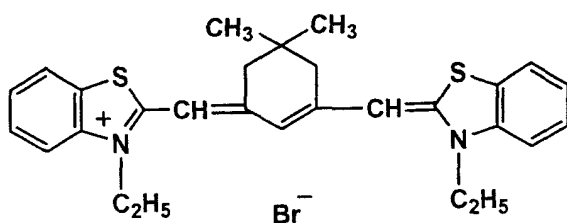
BS-2



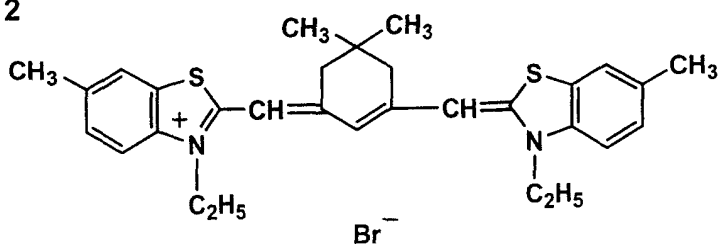
GS-1



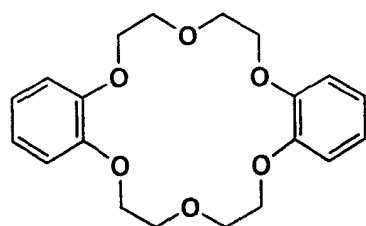
RS-1



RS-2



SS-1



由此，将制成的试样作为试样 101。

(试样 102 - 107 的制作)

除了在上述试样 101 的制作过程中，将第 3 层所用品红色偶合剂的种类和支持体的图像形成面侧的聚乙烯树脂被覆率按照以下表中所示的组合方式进行变更以外，按照与上述试样 101 一样的制作过程制作试样 102 - 107。

(试样 108 的制作)

除了在上述试样 104 的制作过程中，将整个层中所使用的明胶量以同样比例降低，使得总明胶量为  $5.50\text{g/m}^2$  以外，按照与上述试样 104 一样的制作过程制作试样 108。

(试样 109 的制作)

除了在上述试样 104 的制作过程中，降低第 3 层的银量，使得总银量为  $0.57\text{g/m}^2$  以外，按照与上述试样 104 一样的制作过程制作试样 109。

(试样 110 的制作)

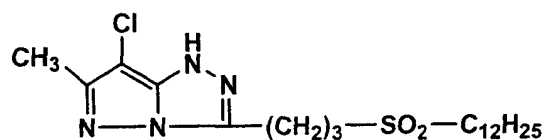
除了在上述试样 104 的制作过程中，使得第 1 层的黄色偶合剂为以下 Y-2 以外，按照与上述试样 104 一样的制作过程制作试样 110。

以下表中详细示出了按照以上方式制作出的各种试样。表中记载的 \*1 表示支持体图像形成面侧的聚乙烯树脂被覆量 ( $\text{g/m}^2$ )、\*2 表示总明胶量 ( $\text{g/m}^2$ )、\*3 表示总银量 ( $\text{g/m}^2$ )。

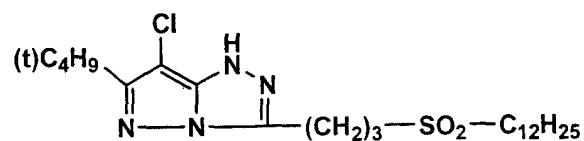
试样编号	第3层	第1层	*1	*2	*3	备注
	品红色偶合剂	黄色偶合剂				
101	M-1	Y-1	45	7.34	0.61	比较例
102	M-1	Y-1	55	7.34	0.61	比较例
103	M-2	Y-1	45	7.34	0.61	比较例
104	M-2	Y-1	55	7.34	0.61	本发明
105	M-2	Y-1	60	7.34	0.61	本发明
106	M-3	Y-1	60	7.34	0.61	本发明
107	M-4	Y-1	60	7.34	0.61	本发明
108	M-2	Y-1	55	5.50	0.61	本发明
109	M-2	Y-1	55	7.34	0.57	本发明
110	M-2	Y-2	55	7.34	0.61	本发明

以下详细示出了在上述试样制作中使用的黄色偶合剂 M-2 到 M-4 以及黄色偶合剂 Y-2。

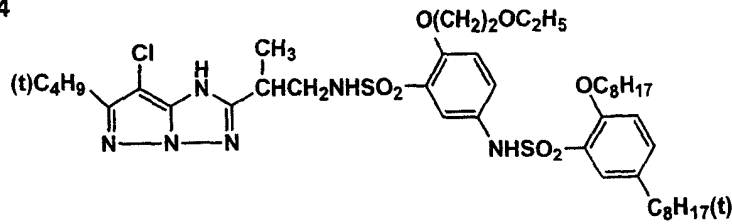
M-2



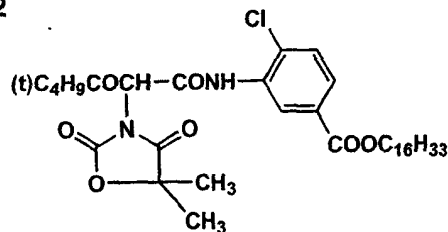
M-3



M-4



Y-2



(各种试样的评价)

相对按照上述方式制作出的各种试样，实施如下的扫描曝光和显影处理。扫描曝光采用半导体激光器（激发波长为 650nm）、He-Ne 气体激光器（激发波长为 544nm）、氩气气体激光器（激发波长为 458nm）作为光源，基于图像数据对各种激光光束由 AOM 对光量进行变调，同时使其被多面棱镜反射，在各试样上实施主扫描的同时，在与主扫描方向相对的垂直方向上输送感光材料，进行副扫描曝光，输出肖像图像。此时，光束直径采用光束控制器进行确定，使得 BGR 均为 100 微米。

此后，由以下的显影处理工序对按照上述方法曝光了的各种试样进行显影处理，制作出含品红色标准色的彩色印品。

处理工序	处理温度	时间	补充量
发色显影	38.0 ± 0.3℃	45 秒	80ml/m <sup>2</sup>
漂白定影	35.0 ± 0.5℃	45 秒	120ml/m <sup>2</sup>
稳定化	30 - 34℃	60 秒	150ml/m <sup>2</sup>
干燥	60 - 80℃	30 秒	

以下示出了显影处理液的组成。

[发色显影液罐液和补充液]	罐液	补充液
纯水	800ml	800ml
三乙二胺	2g	3g
二乙二醇	10g	10g
溴化钾	0.01g	-
氯化钾	3.5g	-
亚硫酸钾	0.25g	0.5g
N-乙基-N-(β-甲烷磺酰胺乙基)-3-甲基-4-氨基苯胺硫酸盐	6.0g	10.0g
N,N-二乙基羟基胺	6.8g	6.0g
三乙醇胺	10.0g	10.0g
二亚乙基三胺五醋酸五钠盐	2.0g	2.0g
荧光增白剂(4,4'-二氨基苯乙烯苄基磺酸衍生物)	2.0g	2.5g
碳酸钾	30g	30g

通过加水,使得总量为1升,将罐液调整为pH=10.10,将补充液调整为pH=10.60。

[漂白定影液罐液和补充液]

二亚乙基三胺五醋酸亚铁铵的2水盐	65g
二亚乙基三胺五醋酸	3g
硫代硫酸铵(70%的水溶液)	100ml
2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻唑	2.0g
亚硫酸铵(40%的水溶液)	27.5ml

通过加水,使得总量为1升,采用碳酸钾或冰醋酸调整为pH=5.0。

## [稳定化液罐液和补充液]

邻苯基苯酚	1.0g
5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	0.02g
2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	0.02g
二乙二醇	1.0g
荧光增白剂(チノパール SFP)	2.0g
1-羟基亚乙基-1,1-二磺酸	1.8g
氯化铈(45%的水溶液)	0.65g
硫酸镁的7水盐	0.2g
PVP	1.0g
氨水(氢氧化铵的25%的水溶液)	2.5g
脲三醋酸三钠盐	1.5g

通过加水,使得总量为1升,采用硫酸或氨水调整为pH=7.5。

对按照以上方式制作出的各试样的图像进行以下的评价。

## (耐光性评价)

将形成图像的各试样放置在アンダーガラス屋外露台上,在太阳光下曝晒30天,在曝光前后采用柯尼卡公司制造的PDA-65密度计测定绿色光反射密度(品红色图像密度 曝晒前密度=1.0),按照以下公式求出褪色程度(褪色率)。

$$\text{褪色率}(\%) = 100 \times (D - D_0 / D_0)$$

D<sub>0</sub>为光曝晒前的密度(1.0)、D为光曝晒后的密度。

## (表面缺陷的评价)

采用放大镜观察各试样图像形成面侧,测定每10m<sup>2</sup>的表面缺陷(表面故障)的数目。

## (颜色再现性的评价)

对于已形成的品红色单色图像,对基准的品红色标准色和色相、彩色度进行目视观察,可忠实地再现标准色的评价为○,色相或彩色度存在偏差的评价为×。

下表中示出了由以上获得的结果。

试样编号	耐光性 品红色褪色率 (%)	表面缺陷 (个/10 m <sup>2</sup> )	颜色再现性	备注
101	34	13	×	比较例
102	34	14	×	比较例
103	31	5	×	比较例
104	29	4	○	本发明
105	27	4	○	本发明
106	18	1	○	本发明
107	17	0	○	本发明
108	29	3	○	本发明
109	29	3	○	本发明
110	29	3	○	本发明

### 实施例 2

在实施例 1 中,使用柯尼卡株式会社制作的 NPS-868J 作为自动显影机、使用 ECOJET-P 作为处理化学试剂,根据处理名称 CPK-2-J1 进行运转处理后,按照与实施例 1 一样的方法对各特性进行评价,结果可以确认,本发明的试样相对于比较例试样具有更优异的耐光性和颜色再现性,并且表面缺陷较少。

### 产业上的可利用性

如以上所述,由本发明的卤化银照相感光材料以及采用该材料的图像形成方法,可提供耐光性和颜色再现性优异,并且表面缺陷较少的卤化银照相感光材料。