申請日期	
案號	
類別	

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	
	英文	
二、發明 創作 人	姓名	7.出口泰章(Yasuaki DEGUCHI) 8.松田直人(Naoto MATSUDA) 9.池田顯(池田顕)(Akira IKEDA) 10.御子柴尚(Hisashi MIKOSHIBA) 11.菅井昌治(Masaharu SUGAI) 12.勝又泰司(Taiji KATSUMATA)
	國籍	7-12 皆屬日本
	住、居所	7.日本國神奈川縣南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内 O/C Fuj Photo Film CO.,Ltd. NO.210 Nakanuma, Minami-Ashigara-shi, Kanagawa, Janpe 8-12 同上所
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名	

承辦人代碼：	
大　　類：	
IPC 分類：	

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期：　　案號　　，☑有 ☐無主張優先權

1.2001.03.29 特願 2001-097656
2.2001.09.27 特願 2001-298521
3.2001.09.27 特願 2001-298660
4.2001.09.28 特願 2001-299685

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼:

五、發明說明（1）

發明領域

本發明係關於在與顯影劑之氧化產物之偶合反應時，形成偶氮甲鹼染料之染料形成偶合劑。本發明亦關於含此染料形成偶合劑之鹵化銀照相感光材料。此外，本發明關於藉上述偶合反應製造之偶氮甲鹼染料化合物。

發明背景

在用於減色照相之鹵化銀照相感光材料（以下有時僅稱爲"感光材料"），彩色影像藉黃、紅及青三主色之染料形成。在使用目前對-伸苯二胺顯色劑之彩色照相中，使用醯基乙苯胺化合物作爲黃色偶合劑。然而，由於在吸收曲線之感興趣峰之較長波長側根部之清晰度不良（即，在吸收曲線上，感興趣峰在其較長波長側根部具有次要吸收），由這些黃色偶合劑得到之黃色染料色調偏紅，如此使得難以得到高純度之黃色色調。此外，由於該黃色染料之低分子量消光係數，需要大量偶合劑與鹵化銀以得到所需之顏色密度。因此，其有時造成感光材料之膜厚增加，結果降低得到之彩色影像之清晰度。此外，上述黃色染料，其在高溫及高濕度條件或光照射條件下易分解，在顯影處理後具有不足之影像安定性。因此，需要改善這些問題。

爲了解決此問題，改良醯基及苯胺基。近來提議，例如，JP-A-4-218042 專利（"JP-A"表示未審查公告日本專利申請案）所述之 1-烷基環丙烷羰基乙苯胺系列化合物；JP-A-5-11416 專利所述之環丙二酸二醯胺型偶合劑；例如，歐洲專利 9538701A1、953871A1、953872A1、953873A1

五、發明說明（2）

、953874A1、與 953875A1 所述之吡咯-2-或 3-基-或吲哚-2-或 3-基-羰基乙苯胺系列偶合劑，作爲習知醯基乙苯胺系列之改良偶合劑。由這些偶合劑形成之染料關於色調及分子消光係數比較習知均改良。然而，其影像安定性仍不足。此外，由於其複雜之化學結構，合成途徑較長，結果偶合劑成本變高，造成實際上之問題。

此外，美國專利 3,841,880、JP-A-52-82423 及 JP-A-2-28645 提議鍵結 1,2,4-苯并噻二吡-1,1-二氧化物之乙酸酯系列及乙苯胺系列偶合劑。然而，這些偶合劑顏色形成性質低，其生成染料之分子消光係數不足，而且其在吸收曲線之感興趣峰之較長波長側根部之清晰度不良。因此，需要改善這些問題。

此外，JP-A-58-111943 專利揭示嵌段紅形成染料偶合劑。在 JP-A-58-11943 專利中敘述具有乙苯胺部份結構之紅色形成染料偶合劑，其中 1,2,4-苯并噻二吡-1,1-二氧化物鍵結偶合劑之嵌段基。然而，該部份結構僅爲嵌段基。由於嵌段基部份在顯影處理時脫離感光材料，具有此部份結構之偶合劑不作爲影像染料。

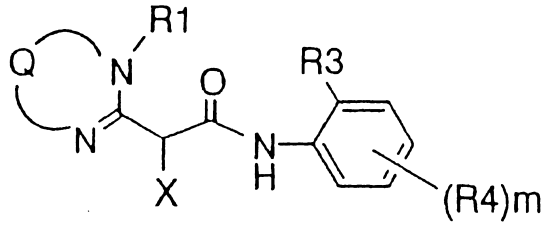
此外，JP-A-78582 專利揭示特定之乙苯胺系列偶氮甲鹼染料，其中鍵結 1,2,4-苯并噻二吡-1,1-二氧化物，而且使用此染料作爲用於熱轉印材料之染料。然而，此染料因由此染料得到之影像易於模糊及其清晰度低之問題而不令人滿意。此外，鑒於在吸收曲線之感興趣峰根部之較長波長側之清晰度，定色性或色調均不足。

五、發明說明（3）

發明概要

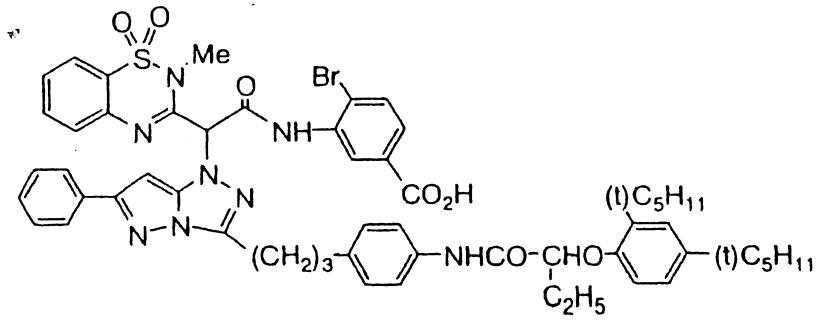
本發明爲式(I)表示之形成染料偶合劑：

式(I)



其中Q表示以-C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-表示之基；R_{11}與R_{12}彼此鍵結而與=C=C-部份一起形成5-至7-員環，或R_{11}與R_{12}各獨立地表示氫原子或取代基；R_1表示取代基；R_3表示取代基；R_4表示取代基；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同，或R_4可彼此鍵結而形成環；及X表示氫原子，或在與顯影劑之氧化產物偶合反應時分離之基；其條件爲，式(I)表示之形成染料偶合劑不爲以下之化合物(I-A)。

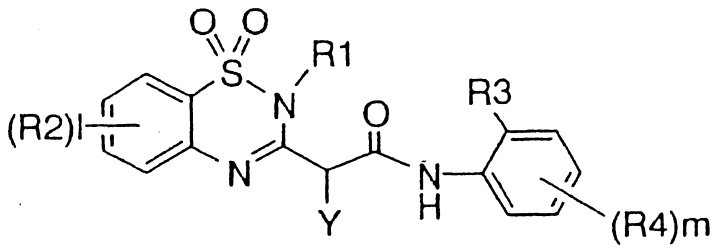
(I－A)



此外，本發明爲式(II)表示之形成染料偶合劑：

五、發明說明（4）

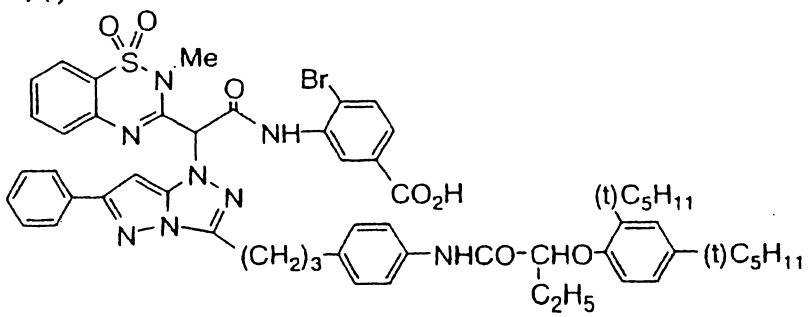
式(II)



其中 R_1 表示取代基；R_2 表示取代基；1 表示 0 至 4 之整數；在 1 爲 2 或更大時，R_2 可爲相同或不同，或 R_2 可彼此鍵結而形成環；R_3 表示取代基；R_4 表示取代基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m 爲 2 或更大時，R_4 可爲相同或不同，或 R_4 可彼此鍵結而形成環；及 Y 表示氫原子，或在與顯影劑之氧化產物偶合反應時分離之基；

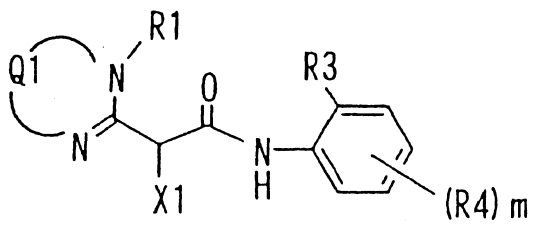
其條件爲，式(I)表示之形成染料偶合劑不爲以下之化合物(I-A)。

(I－A)



此外，本發明爲式(I-2)表示之形成染料偶合劑：

式(I-2)



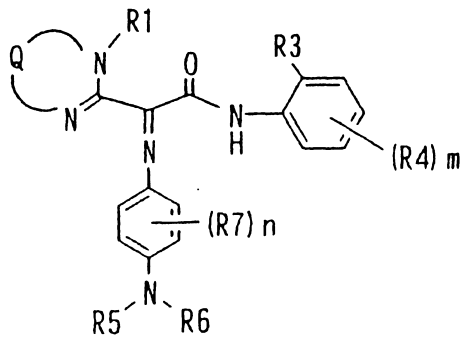
五、發明說明（5）

其中 Q_1 表示以 -C(-R_{11})=C(-R_{12})-Z- 表示之基；Z 表示 -SO_2- 或 -CO-；R_{11} 與 R_{12} 彼此鍵結而與 =C=C- 部份一起形成 5- 至 7- 員環，或 R_{11} 與 R_{12} 各獨立地表示氫原子或取代基；R_1 表示取代基；R_3 表示取代基；R_4 表示取代基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m 爲 2 或更大時，R_4 可爲相同或不同，或 R_4 可彼此鍵結而形成環；及 X_1 表示其上具有 pKa 爲 1 至 12 之解離基，而且在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之基。

此外，本發明爲一種鹵化銀照相感光材料，其包括至少一種以上式(I)、(II)或(I-2)表示之形成染料偶合劑。

此外，本發明式(D)表示之偶氮甲鹼染料化合物：

式(D)



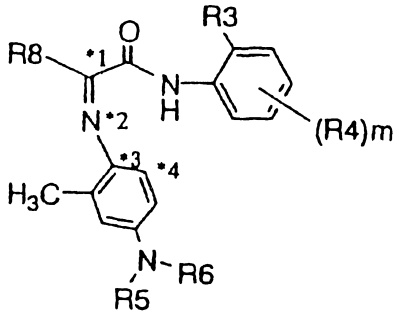
其中 Q 表示以 -C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2- 表示之基；R_{11} 與 R_{12} 彼此鍵結而與 =C=C- 部份一起形成 5- 至 7- 員環，或 R_{11} 與 R_{12} 各獨立地表示氫原子或取代基；R_1 表示取代基；R_3 表示取代基；R_4 表示取代基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m 爲 2 或更大時，R_4 可爲相同或不同，或 R_4 可彼此鍵結而形成環；R_5 與 R_6 各獨立地表示氫原子或取代基，或 R_5 與

五、發明說明（6）

R_6可彼此鍵結而形成環；R_7表示取代基；n表示0至4之整數；在n爲2或更大時，R_7可爲相同或不同，或R_7可彼此鍵結而形成熔融環；或在n爲1或更大時，R_7可與R_5鍵結而形成環；其條件爲，至少一個選自R_1、R_2、R_3、R_{11}表示之取代基、R_{12}表示之取代基、及至少一個R_{11}與R_{12}之組合形成之環上之取代基之基，爲具有總共10或更多個碳原子之基。

此外，本發明爲式(V)表示之偶氮甲鹼染料化合物，其中二面角C*1N*2C*3C*4所界定及就能量而言最安定（以量子化學計算測量）之立體化學結構之角度在-28°至28°之間：

式(IV)



其中，在式(IV)中，*1、*2、*3與*4各表示標示於原子上之號碼，而且界定二面角C*1N*2C*3C*4表示之角度；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同，或R_4可彼此鍵結而形成環；R_5與R_6各獨立地表示氫原子或取代基，或R_5與R_6可彼此鍵結而形成環；R_8表示芳基或雜環基，

五、發明說明（7）

其條件爲，至少一個選自 R_3、R_4、及至少一個 R_8 表示之芳基環或雜環基上之取代基之基，爲具有總共 10 或更多個碳原子之基；及用以測量二面角 C*1N*2C*3C*4 之基於量子化學之計算，依照廣泛使用之 B3LYP 法（密度函數法），使用 6-13G*或更高之基本函數進行。

此外，本發明爲一種鹵化銀照相感光材料，其包括在與芳族第一胺之氧化產物偶合反應時可形成染料之偶合劑，其中至少一種形成之染料爲選自上述偶氮甲鹼染料化合物之染料。

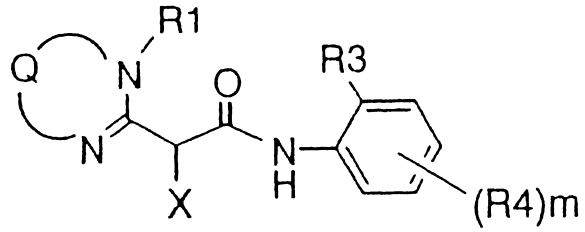
本發明之其他及進一步特點與優點由以下之說明而更完全地顯現。

發明詳細說明

依照本發明，提供以下：

(1)以下式(I)表示之形成染料偶合劑：

式(I)

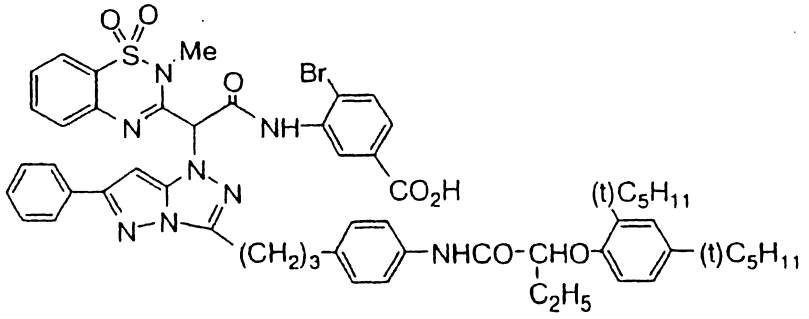


其中 Q 表示以 -C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2- 表示之基（在染料中，此種以上基之表示法不應視爲限制屬於此表示法表示之基之鍵之方向）；R_{11} 與 R_{12} 彼此鍵結而與 =C=C- 部份一起形成 5-至 7-員環，或 R_{11} 與 R_{12} 各獨立地表示氫原子或取代基；R_1 表示取代基；R_3 表示取代基；R_4 表示取代基；

五、發明說明（8）

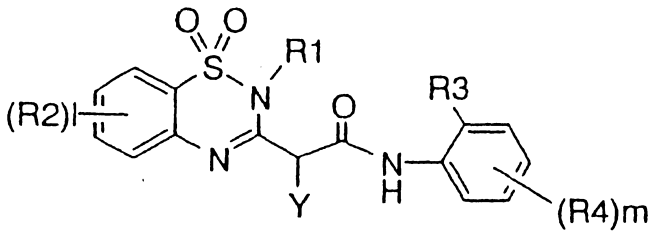
m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同，或R_4可彼此鍵結而形成環；及X表示氫原子，或在與顯影劑之氧化產物偶合反應時分離之基；

其條件爲，式(I)表示之形成染料偶合劑不爲以下之化合物(I-A)。



(2)以下式(II)表示之形成染料偶合劑：

式(II)

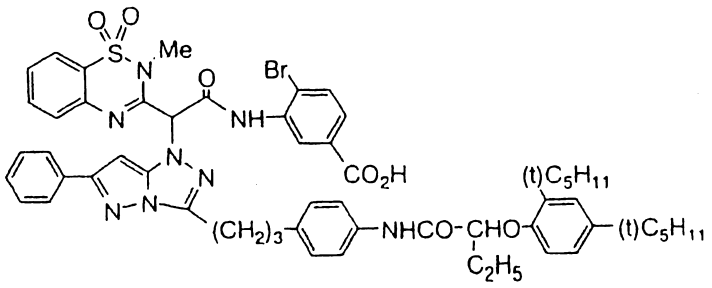


其中R_1表示取代基；R_2表示取代基；1表示0至4之整數；在1爲2或更大時，R_2可爲相同或不同，或R_2可彼此鍵結而形成環；R_3表示取代基；R_4表示取代基；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同，或R_4可彼此鍵結而形成環；及Y表示氫原子，或在與顯影劑之氧化產物偶合反應時分離之基；

其條件爲，式(II)表示之形成染料偶合劑不爲以下之化合

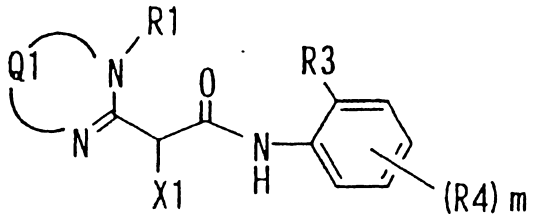
五、發明說明（9）

物(I-A)。



(3)以下式(I-2)表示之形成染料偶合劑：

式(I-2)

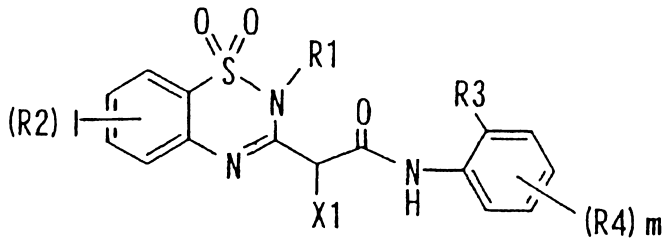


其中 Q_1 表示以-C(-R_{11})=C(-R_{12})-Z-表示之基（在本發明中，此種以上基之表示法不應視爲限制屬於此表示法表示之基之鍵之方向）；Z 表示-SO_2-或-CO-；R_{11} 與 R_{12} 彼此鍵結而與=C=C-部份一起形成 5-至 7-員環，或 R_{11} 與 R_{12} 各獨立地表示氫原子或取代基；R_1 表示取代基；R_3 表示取代基；R_4 表示取代基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m 爲 2 或更大時，R_4 可爲相同或不同，或 R_4 可彼此鍵結而形成環；及 X_1 表示其上具有 pKa 爲 1 至 12 之解離基，而且在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之基。

(4)以下式(II-2)表示之形成染料偶合劑：

五、發明說明（10）

式(II-2)



其中 R_1 表示取代基；R_2 表示取代基；l 表示 0 至 4 之整數；在 l 爲 2 或更大時，R_2 可爲相同或不同，或 R_2 可彼此鍵結而形成環；R_3 表示取代基；R_4 表示取代基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m 爲 2 或更大時，R_4 可爲相同或不同，或 R_4 可彼此鍵結而形成環；及 X_1 表示其上具有 pKa 爲 1 至 12 之解離基，而且在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之基。

(5)依照第(1)至(4)項任何一項之形成染料偶合劑，其中該式(i)、(ii)、(I-2)、或(II-2)中之 R_1 爲經取代或未取代烷基。

(6)依照第(1)至(5)項任何一項之形成染料偶合劑，其中該式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中之 R_3 爲鹵素原子、烷氧基、芳氧基、烷基、烷硫基、或芳硫基。

(7)依照第(1)至(6)項任何一項之形成染料偶合劑，其中該式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中之 R_1 表示之取代基具有總共 11 或更多個碳原子。

(8)依照第(1)至(4)、(6)、與(7)項任何一項之形成染料偶合劑，其中在上述式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中，R_1 表示不可擴散脂族基或芳族基，及 R_3 表示不可擴散脂族氧

五、發明說明（11）

基或芳族氧基。

(9)依照第(1)至(8)項任何一項之形成染料偶合劑，其中該式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中之 R_1 爲 3-(2,4-二第三戊基苯基氧基)丙基。

(10)依照第(1)至(8)項任何一項之形成染料偶合劑，其中該式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中之 R_1 爲 $-C_{16}H_{33}$ 基或 $-C_{18}H_{37}$ 基。

(11)依照第(1)至(10)項任何一項之形成染料偶合劑，其中該式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中之 X、X_1 或 Y 爲在此基脫離時實質上不提供顯影抑制劑或其先質之偶合脫離基。

(12)依照第(1)至(11)項任何一項之形成染料偶合劑，其中上述式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中之 X、X_1 及 Y 爲可具有取代基之咪唑-1-基、可具有取代基之哌唑-1-基、或可具有取代基之吡咯-1-基。

(13)依照第(1)至(12)項任何一項之形成染料偶合劑，其中上述式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中之 R_4 爲烷氧基或第三烷基。

(14)依照第(1)至(7)及(9)至(13)項任何一項之形成染料偶合劑，其中在上述式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中，R_3 表示烷氧基或烷硫基，其各具有在 β-位置分支之烷基部分。

(15)依照第(1)至(14)項任何一項之形成染料偶合劑，其中上述式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)中之 R_1、R_2、R_3、R_4、Q、Q_1、X、X_1、與 Y 至少之一爲其中含羥基之基。

(16)依照第(3)至(15)項任何一項之形成染料偶合劑，其

五、發明說明（12）

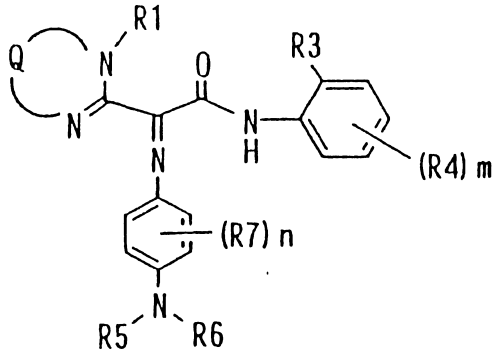
中上述式(I-2)或(II-2)之 X_1 具有之解離基爲選自-COOH基、$-NHSO_2-$基、酚系羥基、-CONHCO-基、$-CONHSO_2-$基、$-CONHSO_2NH_2-$基、與$-SO_2NHSO_2-$基之基，其各具有3至12之pKa。

(17)依照第(3)至(15)項任何一項之形成染料偶合劑，其中上述式(I-2)或(II-2)之 X_1 具有之解離基爲-COOH基。

(18)鹵化銀照相感光材料，其包括至少一種依照第(1)至(17)項任何一項之形成染料偶合劑。

(19)式(D)表示之偶氮甲鹼染料化合物：

式(D)



其中Q表示以$-C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-$表示之基（在本發明中，此種以上基之表示法不應視爲限制屬於此表示法表示之基之鍵之方向）；R_{11}與R_{12}彼此鍵結而與=C=C-部份一起形成5-至7-員環，或R_{11}與R_{12}各獨立地表示氫原子或取代基；R_1表示取代基；R_3表示取代基；R_4表示取代基；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同，或R_4可彼此鍵結而形成環；R_5與R_6各獨立地表示氫原子或取代基R_5與R_6可彼此鍵結而形成環；R_7表示取代基；n表示0至4之整數；在n

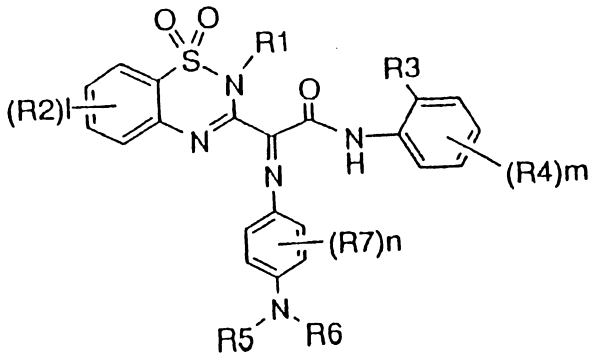
五、發明說明（13）

爲2或更大時，R_7可爲相同或不同，或R_7可彼此鍵結而形成環；或在n爲1或更大時，R_7可與R_5或R_6鍵結而形成熔融環；

其條件爲，至少一個選自R_1、R_3、R_4、R_{11}所表示之取代基、R_{12}表示之取代基、及至少一個R_{11}與R_{12}之組合形成之環上之取代基之基，爲具有總共10個或更多個碳原子之基。

(20)以下式(III)表示之偶氮甲鹼染料化合物：

式(III)



其中R_1表示取代基；R_2表示取代基；1表示0至4之整數；在1爲2或更大時，R_2可爲相同或不同，或R_2可彼此鍵結而形成環；R_3表示取代基；R_4表示取代基；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同，或R_4可彼此鍵結而形成環；R_5與R_6各獨立地表示氫原子或取代基，或R_5與R_6可彼此鍵結而形成環；R_7表示取代基；n表示0至4之整數；在n爲2或更大時，R_7可爲相同或不同，或R_7可彼此鍵結而形成環；或在n爲1

五、發明說明（14）

或更大時，R_7可與R_5或R_6鍵結而形成熔融環；

其條件爲，R_1、R_3、R_4或R_4至少之一爲具有總共10個或更多個碳原子之基。

(21)依照(19)或(20)之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式(D)或(III)中之R_1爲經取代或未取代烷基。

(22)依照第(19)至(21)項任何一項之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式(D)或(III)中之R_3爲鹵素原子、烷氧基、芳氧基、烷基、烷硫基、或芳硫基。

(23)依照第(19)至(22)項任何一項之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式(D)或(III)中之R_1表示之取代基具有總共11或更多個碳原子。

(24)依照第(19)、(20)、(22)或(23)項任何一項之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式(D)或(III)中，R_1爲不可擴散脂族基或芳族基，及R_3爲不可擴散脂族氧基或芳族氧基。

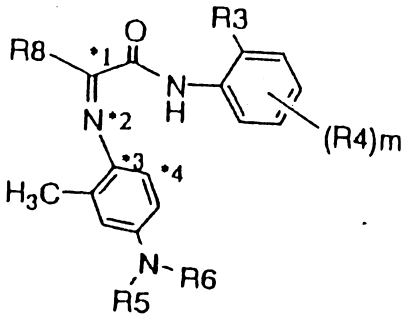
(25)依照第(19)至(24)項任何一項之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式(D)或(III)中之R_1爲3-(2,4-二第三戊基苯氧基)丙基。

(26)依照第(19)至(24)項任何一項之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式(D)或(III)中之R_1爲$-C_{16}H_{33}$基或$-C_{18}H_{37}$基。

(27)以下式(IV)表示之偶氮甲鹼染料化合物，其中二面角C*1N*2C*3C*4所界定及就能量而言最安定（以量子化學計算測量）之立體化學結構之角度在-28°至28°之間：

五、發明說明（15）

式(IV)



其中，在式(IV)中，*1、*2、*3與*4各表示標示於原子上之號碼，而且界定二面角C*1N*2C*3C*4表示之角度；R_3與R_4各獨立地表示取代基；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同，或R_4可彼此鍵結而形成環；R_5與R_6各獨立地表示氫原子或取代基，或R_6與R_6可彼此鍵結而形成環；R_8表示芳基或雜環基；其條件爲，至少一個選自R_3、R_4、及至一個R_8表示之芳基環或雜環基上之取代基之基，爲具有總共10或更多個碳原子之基；及用以測量二面角C*1N*2C*3C*4之基於量化學之計算，依照廣泛使用之B3LYP法（密度函數法），使用6-31G*或更高之基本函數進行。

(28)依照(27)之偶氮甲鹼染料化合物，其中二面角C*1N*2C*3C*4所界定及就能量而言最安定（以量子化學計算測量）之立體化學結構之角度在-24°至24°之間。

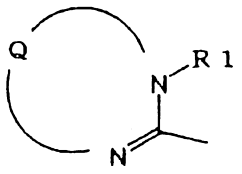
(29)依照(27)或(28)之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式(IV)中之R_8爲6-或7-員雜環基。

(30)依照(27)或(28)之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式

五、發明說明（16）

(IV)中之 R_8 爲以下式(V)表示之基：

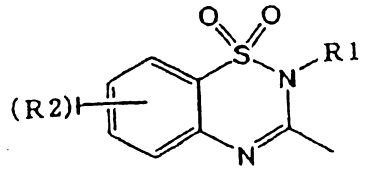
式(V)



其中，在式(V)中，Q 表示以 $-C(-R_{11})=C(R_{12})-SO_2-$ 表示之基（在本發明中，此種以上基之表示法不應視爲限制屬於此表示法表示之基之鍵之方向）；R_{11} 與 R_{12} 彼此鍵結而與 -C=C- 部份一起形成 5-至 7-員環，或 R_{11} 與 R_{12} 各獨立地表示氫原子或取代基；及 R_1 表示取代基。

(31)依照(27)或 928)之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式(IV)中之 R_8 爲以下式(VI)表示之基：

式(VI)



其中，在式(VI)中，R_1 表示取代基；R_2 表示取代基；及 l 表示 0 至 4 之整數；在 l 爲 2 或更大時，R_2 可爲相同或不同，或 R_2 可彼此鍵結而形成環。

(32)依照第(27)至(31)項任何一項之偶氮甲鹼染料化合物，其中該式(IV)中之 R_3 爲鹵素原子、烷氧基、芳氧基、烷基、烷硫基、或芳硫基。

(33)一種鹵化銀照射感光材料，其包括在與芳族第一胺之氧化產物偶合反應時可形成染料之偶合劑，其中至少一

五、發明說明（17）

種該染料爲依照第(19)至(32)項任何一項之偶氮甲鹼染料化合物。

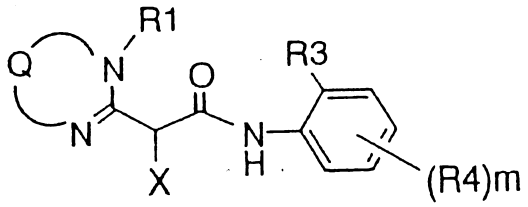
(34)一種鹵化銀照射感光材料，其包括在與芳族第一胺之氧化產物偶合反應時可形成染料之偶合劑，其中至少一種偶合劑可產生依照第(19)至(32)項任何一項之偶氮甲鹼染料化合物。

本發明詳細解釋於下。

（形成染料偶合劑）

現在詳細解釋以下本發明之式(I)表示之化合物（在此亦稱爲形成染料偶合劑）。

式(I)



在式(I)中，R_1表示氫原子以外之取代基。取代基之實例包括鹵素原子、烷基（包括還烷基與雙環烷基）、烯基（包括環烯基與雙環烯基）、炔基、芳基、雜環基、氰基、羥基、硝基、羧基、烷氧基、芳氧基、矽氧基、雜環氧基、醯氧基、胺甲醯氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基羰氧基、胺基（包括烷胺基與苯胺基）、醯基胺基、胺基羰基胺基、烷氧基羰基胺基、芳氧基羰基胺基、磺醯基胺基、烷基-或芳基-磺基胺基、氫硫基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、磺醯基、硫基、烷基-或芳基-亞磺基、烷基-或芳基-

五、發明說明（18）

磺基、醯基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、胺甲醯基、芳基偶氮基或雜環偶氮基、醯亞胺基、磷基、膦基、膦氧基、膦胺基、及矽烷基。

上述取代基更可經其他取代基取代。此其他取代基之實例與上述取代基之實例所述相同。

R_1表示之取代基之實例進一步解釋如下。

這些取代基之實例包括鹵素原子（例如，氯、溴、碘）；烷基（較佳爲具有1至30個碳原子之直鏈或支鏈經取代或未取代烷基，例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、正辛基、二十基、2-氯乙基、2-氰乙基、2-乙基己基、與3-(2,4-二第三戊基苯氧基)丙基）；環烷基（較佳爲具有3至30個碳原子之經取代或未取代環烷基，例如，環己基、環戊基、4-正十二基環己基）；及包括多環形結構組成之基之多環環烷基，如二環烷基（較佳爲具有5至30個碳原子之經取代或未取代雙環烷基，例如，雙環[1.2.2]庚烷-2-基與雙環[2.2.2]辛烷-3-基）、及三環烷基；更佳爲單環環烷基與雙環烷基，而且特佳爲單環環烷基）；烯基（較佳爲具有2至30個碳原子之直鏈或支鏈經取代或未取代烯基，例如，乙烯基、烯丙基、含異戊二烯基、香葉草基、油基）；環烯基（較佳爲具有3至30個碳原子之經取代或未取代單環烯基，例如，2-環戊烯-1-基、2-環己烯-1-基；及多環環烯基，如雙環烯基（較佳爲具有5至30個碳原子之經取代或未取代雙環烯基，例如，雙環[2.2.2]庚-2-烯-1-基與雙環[2.2.2]辛-2-烯-

五、發明說明（19）

4-基）及三環烯基，以單環環烯基特佳）；炔基（較佳爲具有2至30個碳原子之鏈經取代或未取代炔基，例如，乙炔基、丙炔基、三甲基矽烷基乙炔基）；芳基（較佳爲具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳基，例如，苯基、對甲苯基、萘基、間氯苯基、鄰十六醯基胺基苯基）；雜環基（較佳爲5-至7-員，經取代或未取代，飽和或不飽和，芳族或非芳族，單環或縮合雜環基，更佳爲具有選自碳、氮與硫原子之環組成原子且含有至少一個選自氮、氧與硫原子之雜原子之雜環基，更佳爲具有3至30個碳原子之5-或6-員芳族雜環基，例如，2-呋喃基、2-噻吩基、2-吡啶基、4-吡啶基、2-嘧啶基、2-苯并噻唑基）；氰基；羥基；硝基；羧基；烷氧基（較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷氧基，例如，甲氧基、乙氧基、異丙氧基、第三丁氧基、正辛氧基、2-甲氧基乙氧基）；芳氧基（較佳爲具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳氧基，例如，苯氧基、2-甲基苯氧基、2,4-二第三戊基苯氧基、4-第三丁基苯氧基、3-硝基苯氧基、2-十四醯基胺基苯氧基）；矽烷氧基（較佳爲具有1至30個碳原子之矽烷氧基，例如，三甲基矽烷氧基、第三丁基二甲基矽烷氧基）；雜環氧基（較佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代雜環氧基，更佳爲具有如雜環之相同雜環部份，例如，1-苯基四唑-5-氧基、2-四氫哌喃氧基）；醯氧基（較佳爲甲醯氧基、具有2至30個碳原子之經取代或未取代烷基羰氧基、具6至30個碳原子之經取代或未

五、發明說明（20）

取代芳基羰氧基，例如，甲醯氧基、乙醯氧基、三甲基乙醯氧基、硬脂醯氧基、苯甲醯氧基、對甲氧苯基羰氧基）；胺甲醯氧基（較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代胺甲醯氧基，例如，N,N-二甲基胺甲醯氧基、N,N-二乙基胺甲醯氧基、嗎福啉基羰氧基、N,N-二正辛胺基羰氧基、N-正辛基胺甲醯氧基）；烷氧基羰氧基（較佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代烷氧基羰氧基，例如，甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基、第三丁氧基羰氧基、正辛氧基羰氧基）；芳氧基羰氧基（較佳爲具有7至30個碳原子之經取代或未取代芳氧基羰氧基，例如，苯氧基羰氧基、對甲氧基苯氧基羰氧基、對正十六氧基苯氧基羰氧基）、胺基（較佳爲未取代胺基、具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷胺基、具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳胺基、及具有0至30個碳原子之雜環胺基，例如，胺基、甲胺基、二甲胺基、苯胺基、N-甲基苯胺基、二苯基胺基、N-1,3,5-三吩-2-基胺基）、醯基胺基（較佳爲甲醯基胺基、具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷基羰基胺基、具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳基羰基胺基，例如，甲醯基胺基、乙醯基胺基、三甲基乙醯基胺基、月桂醯基胺基、苯甲醯基胺基、與3,4,5-三止辛氧基苯基羰基胺基）；胺基羰基胺基（較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代胺基羰基胺基，例如，胺甲醯胺基、N,N-二甲胺基羰基胺基、N,N-二乙胺基羰基胺基、嗎福啉羰基胺基）、烷氧基羰基胺基（較

五、發明說明（21）

佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代烷氧基羰基胺基，例如，甲氧基羰基胺基、乙氧基羰基胺基、第三丁氧基羰基胺基、正十八氧基羰基胺基、N-甲基甲氧基羰基胺基）；芳氧基羰基胺基（較佳爲具有7至30個碳原子之經取代或未取代芳氧基羰基胺基，例如，苯氧基羰基胺基、對氯苯氧基羰基胺基、鄰正辛氧基苯氧基羰基胺基）；磺醯基胺基（較佳爲具有0至30個碳原子之經取代或未取代磺醯基胺基，例如，磺醯基胺基、N,N-二甲胺基磺基胺基、N-正辛胺基磺基胺基）；烷基-或芳基-磺基胺基（較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷基-磺基胺基、及具有6至30個碳原子之經取代或未經取代芳基-磺基胺基，例如，甲基磺基胺基、苯基磺基胺基、2,3,5-三氯苯基磺基胺基、對甲基苯基磺基胺基）；氫硫基；烷硫基（較佳爲具有1至30個碳原子之取代或未取代烷硫基，例如，甲硫基、乙硫基、正十六硫基）、芳硫基（較佳爲具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳硫基，例如，苯硫基、對氯苯硫基、間甲氧基苯硫基）；雜環硫基（較佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代雜環硫基，其中雜環部份較佳爲與上述雜環基相同，例如，2-苯并噻唑基硫基、1-苯基四唑-5-基硫基）；磺醯基（較佳爲具有0至30個碳原子之經取代或未取代磺醯基，例如，N-乙基磺醯基、N-(3-十二氧基丙基)磺醯基、N,N-二甲基磺醯基、N-乙醯基磺醯基、N-苯甲醯基磺醯基、N-(N'-苯基胺甲醯基)磺醯基）；硫基；烷基-或芳基-亞

五、發明說明（22）

磺基（較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷基亞磺基、及具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳基亞磺基，例如，甲基亞磺基、乙基亞磺基、苯基亞磺基、對甲基苯基亞磺基）；烷基-或芳基-磺基（較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷基磺基、及具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳基磺基，例如，甲基磺基、乙基磺基、苯基磺基、對甲基苯基磺基）；醯基（較佳爲甲醯基、具有2至30個碳原子之經取代或未取代烷基羰基、及具有7至30個碳原子之經取代或未取代芳基羰基，例如，乙醯基、三甲基乙醯基、2-氯乙醯基、硬脂醯基、苯甲醯基、對正辛氧基苯基羰基）；芳氧基羰基（較佳爲具有7至30個碳原子之經取代或未取代芳氧基羰基，例如，苯氧基羰基、鄰氯苯氧基羰基、間硝基苯氧基羰基、對第三丁基苯氧基羰基）；烷氧基羰基（較佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代烷氧基羰基，例如，甲氧基羰基、乙氧基羰基、第三丁氧基羰基、正十八氧基羰基）；胺甲醯基（較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代胺甲醯基，例如，胺甲醯基、N-甲基胺甲醯基、N,N-二甲基胺甲醯基、N,N-二正辛基胺甲醯基、N-(甲基磺基)胺甲醯基）；芳基偶氮基或雜環偶氮基（較佳爲具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳基偶氮基、及具有3至30個碳原子之經取代或未取代芳雜環偶氮基，其中雜環部份較佳爲與上述雜環基相同，例如，苯基偶氮基、對氯苯基偶氮基、5-乙基硫-1,3,4-噻二唑-2-基偶

五、發明說明（23）

氮基）；醯亞胺基（較佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代醯亞胺基，例如，N-琥珀醯亞胺基、N-酞醯亞胺基）；膦基（較佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代膦基，例如，二甲基膦基、二苯基膦基、甲基苯氧基膦基）；亞膦基（較佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代亞膦基，例如，亞膦基、二辛氧基亞膦基、二乙氧基亞膦基）；亞膦氧基（較佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代亞膦氧基，例如，二苯氧基亞膦氧基、二辛氧基亞膦氧基）；亞膦胺基（較佳爲具有2至30個碳原子之經取代或未取代亞膦胺基，例如，二甲氧基亞膦胺基、二甲胺基亞膦胺基）；及矽烷基（較佳爲具有3至30個碳原子之經取代或未取代矽烷基，例如，三甲基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、苯基二甲基矽烷基）。

上述官能基中，可去除官能基中出現之氫原子而以上述基任何之一取代。這些官能基之實例包括烷基羰基胺基磺基、芳基羰基胺基磺基、烷基磺基胺基羰基、與芳基磺基胺基羰基。至於指定實例，可提及甲基磺基胺基羰基、對甲基苯基磺基胺基羰基、乙醯基胺基磺基、與苯甲醯基胺基磺基。

R_1較佳爲經取代或未取代烷基，更佳爲經取代烷基。至於經取代烷基之取代基，例示爲提及作爲上述R_1之取代基者。R_1之總碳原子較佳爲1至60個，更佳爲6至50個，更佳爲11至45個，更佳爲12至40個，而且最佳爲16至30個。

五、發明說明（24）

R_1Z]在2-、3-或4-位置經烷氧基或芳氧基取代之烷基，更佳爲在3-位置經烷氧基或芳氧基取代之烷基，最佳爲3-(2,4-二第三戊基苯氧基)丙基。至於未取代烷基，$-C_{16}H_{33}$或$-C_{18}H_{37}$基較佳。在其中R_1爲$-C_{16}H_{33}$或$-C_{18}H_{37}$基之情形，有可經濟地製造偶合劑之益處，因爲各原料$C_{16}H_{33}NH_2$與$C_{18}H_{37}NH_2$不昂貴。

在式I中，Q表示以$-C(R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-$表示之基（在本發明中，此種以上基之表示法不應視爲限制屬於此表示法表示之基之鍵之方向）。R_{11}與R_{12}彼此鍵結時，R_{11}與R_{12}整體地表示與-C=C-部份一起形成5-至7-員環之基，或R_{11}與R_{12}各獨立地表示氫原子或取代基。如此形成之5-至7-員環可爲飽和或不飽和，而且不飽和環可爲脂環、芳族或雜環。這些環之實例包括苯、呋喃、噻吩、環戊烯、與環己烷環。此外。R_{11}與R_{12}表示之取代基之實例爲提及作爲上述R_1之取代基者。

各取代基或因二或更多種取代基彼此鍵結而形成之環更可經提及作爲上述R_1之取代基之取代基取代。

在式(I)中，R_3表示氫原子以外之取代基。取代基之實例包括提及作爲上述R_1之取代基者。R_3較佳爲鹵素原子（例如，氟、氯、溴）、烷基（例如，甲基、異丙基）、烷氧基（例如，甲氧基、異丙氧基）、芳氧基（例如，苯氧基、鄰-(2-乙基己氧基)苯氧基）、胺基（例如，二甲胺基、嗎福啉基）、醯基胺基（例如，乙醯胺基）、及磺醯胺基（例如，甲烷磺醯胺基、苯磺醯胺基）、烷硫基（例

五、發明說明（25）

如，甲硫基、異丙硫基、十二硫基）、芳硫基（例如，苯硫基、鄰十二氧基苯硫基），更佳爲鹵素原子、烷氧基、芳氧基、烷基、烷硫基、及芳硫基，而且最佳爲氟原子、氯原子、烷氧基、芳氧基、烷硫基、與芳硫基。

至於烷氧基與烷硫基，分支烷氧基與烷硫基均較佳。分支位置較佳爲 α-位置或 β-位置，更佳爲 β-位置。

至於芳氧基與芳硫基，較佳爲在鄰位置具有取代基者。取代基之實例爲提及作爲上述 R_1 之取代基者。

各在鄰位置具有烷基、烷氧基、或烷硫基之芳氧基與芳硫基更佳。

在式(I)中，較佳爲 R_1 爲不可擴散指族基或芳族基，及 R_3 爲不可擴散脂族氧基或芳族氧基。至於不可擴散脂族基，較佳爲具有 7 至 30 個碳原子之直鏈或分支烷基，如苄基、辛基、2-乙基己基、異十三基、十六基、十八基、十四基、十二基。至於不可擴散脂族氧基，較佳爲具有 7 至 30 個碳原子之直鏈或分支烷氧基，如苄氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、異十三氧基、十六氧基、十六氧基、十四氧基、與十二氧基。此外，R_1 表示之不可擴散烷基，及 R_3 表示之不可擴散烷氧基之烷基部份可具有其中含如以下式(A)表示之官能基之結構：

式(A)

$$-J_1-J_2-R_{10}$$

在式(A)中，J_1 表示具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支伸烷基，如亞甲基、1,2-伸乙基、1,1-二甲基亞甲基、與

五、發明說明（26）

1-癸基亞甲基。R_{10}表示具有至20個碳原子之直鏈或分支烷基，如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、2-乙基己基、與十二基。J_2表示二價鍵聯基，其較佳實例爲-O-、-OCO-、OSO_2-、-CO-、-COO-、-CON(R_{121})-、-CON(R_{121})SO_2-、-N(R_{121})-、-N(R_{121})CO-、-N(R_{121})SO_2、-N(R_{121})CON(R_{122})-、-N(R_{121})COO-、-S(O)$_n$-、與-S(O)nN(R_{121})-，其中R_{121}與R_{122}各表示氫原子，或具有如式(I)中R_1表示之烷基與芳基之相同意義，及n表示0至2之整數。R_{10}與J_1可彼此鍵結而形成環。

至於R_1表示之不可擴散芳族基，較佳爲具有7至30個碳原子之芳基。芳基可具有取代基，如提及作爲上述R_1之取代基者。

至於R_3表示之不可擴散芳族氧基，較佳爲具有7至30個碳原子之芳氧基。芳氧基可具有取代基，如提及作爲上述R_1之取代基者。

在式(I)中，R_4表示取代基。取代基之實例包括提及作爲上述R_1之取代基者。R_4較佳爲鹵素原子、烷基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、胺甲醯基、磺醯基、醯基胺基、烷基-或芳基-磺基胺基、烷硫基、與芳硫基。m表示0至4之整數。在m爲2或更大之整數時，R_4可爲相同或不同，或R_4可彼此鍵結而形成環。

更佳爲，R_4爲烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、或芳硫基。更佳爲，R_4爲烷基或烷氧基。最佳爲，R_4爲第三烷基。

五、發明說明（27）

R_4之取代位置較佳爲相對-CONH-基之順位置，或相對R_3之順位置，更佳爲，R_4相對R_3爲順位置。

在式(I)中，X表示氫原子，或在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之基。上述在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之基之實例包括可以氮、氧、或硫原子（分離原子）、與鹵素原子（例如，氟、溴）分離之基。

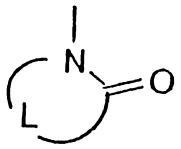
以氮原子分離之基之實例包括雜環基（較佳爲5-至7-員經取代或未取代飽和或不飽和芳族（在此使用之名詞"芳族"包括具有(4n+2)個環形共軛電子之物質）或非芳族、單環或縮合雜環基，更佳爲5-或6-員雜環，其中環形成原子選自碳、氮與硫原子，另外加入至少一個選自氮、氧與硫原子之雜原子，雜環之指定實例包括琥珀醯亞胺、順丁烯二醯亞胺、酞醯亞胺、乙交醯亞胺、吡咯、哌唑、咪唑、1,2,4-三唑、四唑、吲哚、苯并哌唑、苯并咪唑、苯并三唑、咪唑啉-2,4-二酮、噁唑啶-2,4-二酮、噻唑啶-2-酮、苯并咪唑啉-2-酮、苯并噁唑啉-2-酮、苯并噻唑啉-2-酮、2-吡咯啉-5-酮、2-咪唑啉-5-酮、吲哚啉-2,3-二酮、2,6-二氧基嘌呤、乙二醯脲、1,2,4-三唑-3,5-二酮、2-吡啶酮、4-吡啶酮、2-嘧啶酮、6-嗒酮、2-吡唑酮、2-胺基-1,3,4-噻唑啶-4-酮）、羰醯胺基（例如，乙醯胺基、三氟乙醯胺基）、磺醯胺基（例如，甲烷磺醯胺基、苯磺醯胺基）、芳基偶氮基（例如，苯基偶氮基、萘基偶氮基）、及胺甲醯基胺基（例如，N-甲基胺甲醯基胺基）。

以氮原子分離之較佳之基爲雜環基，更佳爲具有1、2

五、發明說明（28）

、3或4個環形成氮原子之芳族雜環基，或以下式(L)表示之雜環基。以下式(L)表示之雜環基更佳：

式(L)



其中L表示與-N(=O)-形成5-至6-員含氮雜環之部份。

此部份之實例在上述雜環基之解釋中提及，而且以上提及之部份更佳。特佳爲L爲形成5-員含氮雜環之部份。

以氧原子分離之基之實例包括芳氧基（例如，苯氧基、1-萘氧基）、雜環氧基（例如，吡啶氧基、吡唑氧基）、醯氧基（例如，乙醯氧基、苯甲醯氧基）、烷氧基（例如，甲氧基、十二氧基）、胺甲醯氧基（例如，N,N-二乙基胺甲醯氧基、嗎啉胺甲醯氧基）、芳氧基羰氧基（例如，苯氧基羰氧基）、烷氧基羰氧基（例如，甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基）、烷基磺基氧基（例如，甲烷磺基氧基）、及芳基磺基氧基（例如，苯磺基氧基、甲苯磺基氧基）。

可在氧原子部份分離之較佳之基爲芳氧基、醯氧基、與雜環氧基。

以硫原子分離之基之實例包括芳硫基（例如，苯硫基、萘硫基）、雜環硫基（例如，四唑基硫基、1,3,4-噻二唑基硫基、1,3,4-噁唑基硫基、苯并咪唑基硫基）、烷硫基（例如，甲硫基、辛硫基、十六硫基）、烷基亞磺基（例

五、發明說明（29）

如，甲烷亞磺基）、芳基亞磺基（例如，苯亞磺基）、芳基磺基（例如，苯磺基）、及烷基磺基（例如，甲烷磺基）。

以硫原子分離之較佳之基爲芳硫基與雜環硫基。雜環硫基更佳。

至於X，在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之基比氫原子佳。上述偶合分離基可經提及作爲上述R_1之取代基之取代基取代。

X較佳爲可以氮或氧原子分離之基（可脫離基），更佳爲可以氮原子分離之基。此外，敘述爲可以氮原子分離之基之較佳實例以上述相同順序而較佳。

X更佳爲吡唑-1-基、咪唑-1-基、吡咯-1-基，其各可具有取代基；或上述式(L)表示之雜環基。X更佳爲吡唑-1-基、咪唑-1-基、吡咯-1-基，其各可具有取代基，最佳爲咪唑-1-基、或吡咯-1-基，其各可具有取代基。

X較佳爲在X與顯影劑之氧化產物偶合反應時分離後，實質上不產生顯影抑制劑之基。釋放顯影抑制劑之X基具有未曝光感光材料由於釋放之顯影抑制劑而使原料安定性低之問題。釋放顯影劑之基之實例包括苯并三唑-1-基、或-2-基、芳硫基與雜環硫基。

此外，X較佳爲X與顯影劑之氧化產物偶合反應時分離後，不釋放紅色偶合劑之基。釋放紅色偶合劑之X基具有處理後混合物中存在紅色染料與黃色染料，造成低顏色純度之問題。分離後釋放紅色偶合劑之基之實例包括吡唑[5,1-b][1,2,4]三唑-1-基、吡唑[5,1-b][1,2,4]三

五、發明說明（30）

唑-1-基、吡唑[5,1-b][1,2,4]三唑-1-基、吡唑酮-1-基、吡唑[5,1-a]苯并咪唑-4-基，其各可具有取代基。

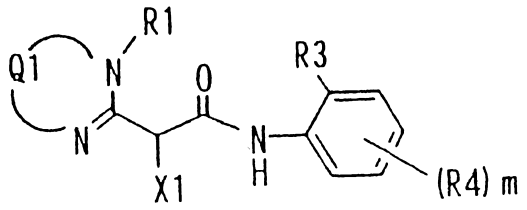
此外，在其中由Q形成1,2,4-苯并噻二吩-1,1-二氧化物環之情形，及/或在其中R_1爲甲基，R_3爲氯原子及m爲0之情形，由本發明得到之效果之觀點，在與顯影劑之氧化產物偶合反應時分離之基比氫原子更佳。

爲了使偶合劑固定於感光材料中，Q、R_1、X、R_3、與R_4至少之一較佳爲各具有總共7至50個碳原子，更佳爲10至50個碳原子，更佳爲10至40個碳原子，最佳爲12至35個碳原子，包括其上可具有之取代基之碳原子。

由顏色形成性質之觀點，Q、R_1、X、R_3、與R_4至少之一較佳爲其中含羥基之基，或pKa爲3至12之解離基（例如，-COOH基、-$NHSO_2$-基、酚系羥基、-CONHCO-基、-$CONHSO_2$-基、-$CONHSO_2NH_2$-基、與-SO_2NHSO_2-基）。更佳爲，X爲其中帶有上述基之基。

其次，詳細解釋依照本發明之式(I-2)表示之化合物（在此亦稱爲形成染料偶合劑）。

式(I-2)



在式(I-2)中，R_1、R_3、R_4、與m各具有如式(I)所述之相同意義。其較佳實例與其中所述相同。

五、發明說明（31）

在式(I-2)中，Q_1表示以-C(-R_{11})=C(-R_{12})-Z-表示之基（在本發明中，此種以上基之表示法不應視爲限制屬於此表示法表示之基之鍵之方向）。Z表示-SO_2-或-CO-。R_{11}與R_{12}彼此組合而整體地表示一個基，其與-C=C-部份一起形成5-至7-員環，或R_{11}與R_{12}各獨立地表示氫原子或取代基。R_{11}與R_{12}之組合形成之5-至7-員環可爲飽和或不飽和脂環、芳族或雜環，如苯、呋喃、噻吩、環戊烷、與環己烷環。在其中R_{11}與R_{12}表示取代基之情形，取代基之實例爲提及作爲上述R_1之取代基者。

在式(I-2)中，X_1爲其中具有1至12之pKa之解離基，及在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之基。在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之基之實例與式(I)中x之偶合分離基相同。此基之較佳實例亦與X相同。然而，在式(I-2)中，這些偶合可分離基中更帶有具有1至12之pKa之解離基爲必要的。該解離基解釋於下。

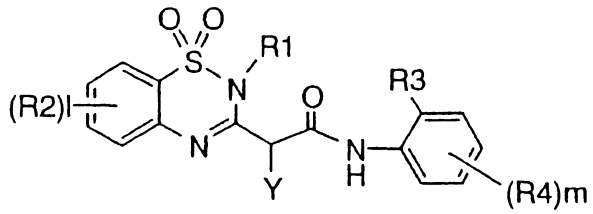
X_1帶有之解離基之pKa範圍爲1至12，更佳爲3至12。解離基之較佳實例包括-COOH基、-$NHSO_2$-基、酚系羥基、-CONHCO-基、-$CONHSO_2$-基、-$CONHSO_2NH_2$-基、與-SO_2NHSO_2-基。更佳爲-COOH基、-$NHSO_2$-基或-$CONHSO_2$-基，而且最佳爲-COOH基。

解離基之數量爲必須至少1個，較佳爲1至2個，更佳爲1個。

其次，詳細解釋依照本發明之式(II)表示之化合物（在此亦稱爲形成染料偶合劑）。

五、發明說明（32）

式(II)



在式(II)中，R_1、R_3、R_4、與 m 各具有如式(I)中所述之相同意義。其較佳實例與其中所述相同。

在式(II)中，R_2表示取代基。取代基之實例包括提及作爲上述 R_1之取代基者。l表示 0 至 4 之整數。在 l 爲 2 或更大時，R_2可爲相同或不同，或 R_2可彼此鍵結而形成環。

在式(II)中，Y 表示在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之基。Y 之實例包括提及作爲在與顯影劑之氧化產物偶合反應時可分離之 X 之實例者。Y 之較佳實例與 X 相同。

式(II)表示之偶合劑中，更佳之偶合劑包括：

1)其中 R_1表示烷基，Y 表示可具有取代基之咪唑-1-基或可具有取代基之吡唑-1-基（較佳爲可具有取代基之咪唑-1-基），R_3表示烷氧基，m 爲 1 至 2（較佳爲 1），及 R_4表示取代基之偶合劑，其中至少一個 R_4爲選自烷基、環烷基或烷氧基羰基且在相對 R_3之順位置經取代之基；或

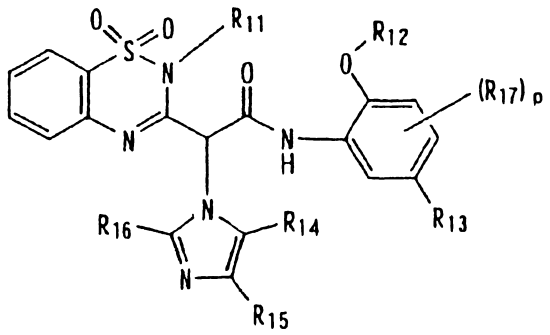
2)其中 R_1表示烷基，Y 表示式(L)表示之基，R_3表示烷氧基、芳氧基、烷硫基或芳硫基，m 爲 1 至 2（較佳爲 1），及 R_4表示取代基之偶合劑，其中至少一個 R_4在相對 R_3之順位置經取代。

五、發明說明（33）

1)與 2)均爲其中 R_2 與 1 如式(II)所定義，而且較佳爲 1)與 2)均爲其中 1 爲 0。此外，上述各基以提及之基說明順序而更佳。

以上 1)之偶合劑中，更佳偶合劑可由以下式(IIA)表示。式(IIA)表示之偶合劑因顏色形成性質及生成染料之色調而更佳。

式(IIA)

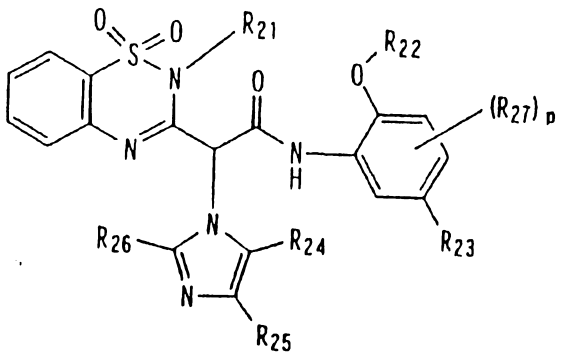


在式(IIA)中，R_{11} 與 R_{12} 各獨立地表示經取代或未取代烷基。R_{13} 表示經取代或未取代烷基、經取代或未取代環烷基、或經取代或未取代烷氧基羰基。R_{14}、R_{15} 與 R_{16} 各獨立地表示氫原子或取代基。R_{17} 表示取代基。p 表示 0 至 3 之整數。在 p 爲 2 至 3 時，多個 R_{17} 基可爲相同或不同。

式(IIA)表示之偶合劑中，以下式(IIB)表示之偶合劑因優良之顏色形成性質（即使是在相當高 pH 之條件下與顯影劑之氧化產物進行偶合反應時）而較佳。

五、發明說明（34）

式(IIB)



在式(IIB)中，R_{21}與R_{22}各獨立地表示經取代或未取代烷基。R_{23}表示經取代或未取代烷基或經取代或未取代環烷基。R_{24}、R_{25}與R_{26}各獨立地表示氫原子、氯原子、經取代或未取代烷基、或經取代或未取代烷氧基羰基。R_{27}表示經取代或未取代烷基、鹵素原子、經取代或未取代烷氧基、或經取代或未取代烷胺基羰基。p表示0至3之整數。在p爲2至3時，多個R_{27}基可爲相同或不同。

現在更詳細地敘述式(IIB)表示之偶合劑。

R_{21}較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、十八基）。R_{21}更佳爲具有1至30個碳原子之未取代烷基，更佳爲具有12至20個碳原子之未取代烷基。R_{21}最佳爲正十八基。

R_{22}較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷基（例如，甲基、乙基、正丙基）。R_{22}更佳爲具有1至6個碳原子之未取代烷基。R_{22}最佳爲甲基、乙基或正丙基。

R_{23}較佳爲具有1至20個碳原子之未取代烷基（例如，甲基、乙基、第三丁基、1,1,3,3-四甲基丁基）。R_{23}更佳

五、發明說明（35）

爲具有4至8個碳原子之烷基。R_{23}最佳爲第三丁基。

較佳爲，R_{24}與R_{25}各獨立地表示氫原子、具有1至3個碳原子之烷基、具有2至20個碳原子之烷氧基，其可具有取代基（較佳爲未取代烷氧基羰基）。更佳爲，R_{24}與R_{25}各獨立地表示氫原子、甲氧基羰基與乙氧基羰基。

R_{26}較佳爲氫原子或具有1至3個碳原子之烷基。R_{26}最佳爲氫原子。

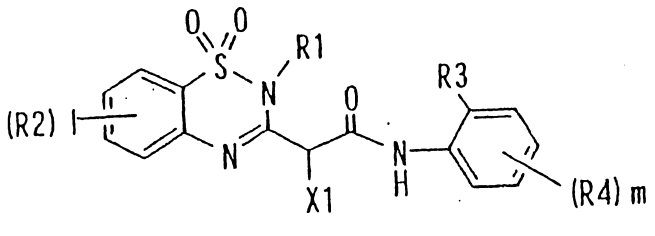
R_{27}較佳爲具有1至20個碳原子之未取代烷基、鹵素原子、具有1至20個碳原子之未取代烷氧基。

P較佳爲0或1。P較更爲0。

式(IIB)表示之偶合劑之最佳結構爲其中R_{21}爲具有12至20個碳原子之未取代烷基，R_{22}爲具有1至6個碳原子之未取代烷基，R_{23}爲具有4至8個碳原子之未取代烷基，R_{24}與R_{25}各獨立地表示氫原子、甲氧基或乙氧基，R_{26}爲氫原子，及p爲0之偶合劑。

其次，詳細解釋依照本發明之式(II-2)表示之化合物（在此亦稱爲形成染料偶合劑）。

式(II-2)



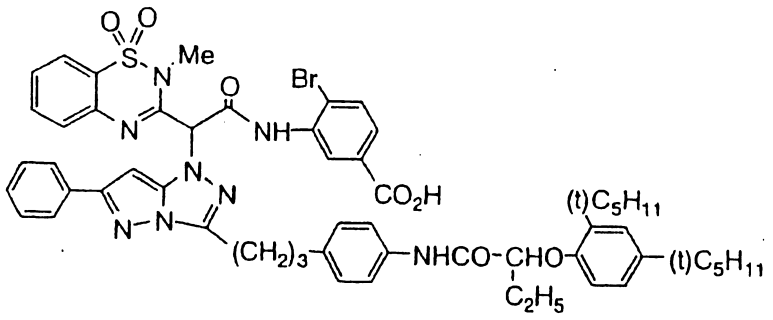
在式(II-2)中，R_1、R_2、R_3、R_4、l、m、與X_1各具有如式(I)、(II)或(I-2)所述之相同意義。其較佳實例與其中所述相同。

五、發明說明（36）

鍵結依照本發明之式(I)、(II)、(I-2)或(II-2)表示之偶合劑之基(取代基)之較佳組合解釋於下。即，R_1為3-(2,4-二第三戊基苯氧基)丙基、$-C_{16}H_{33}$基、或$-C_{18}H_{37}$基；R_3為鹵素原子、烷氧基、芳氧基、烷硫基、或芳硫基，及X、Y、與X_1各獨立地為上述式(L)表示之雜環基，或吡唑-1-基、咪唑-1-基、或吡唑-1-基，其各可具有取代基。

在本發明中，式(I)或(II)表示之偶合劑不為以下所述之化合物(I-A)。該化合物(I-1A)為嵌段紅色偶合劑。鍵結1,2,4-苯并噻二啡-1,1-二氧化物之乙苯胺部份恰為嵌段基，其在顯影處理後脫離感光材料，使得乙苯胺部份不作為影像染料。即使此乙苯胺部份之嵌段基不脫離感光材料，黃色染料與紅色染料仍以混合物存在，使得無法呈現本發明之意圖效果。

(I－A)



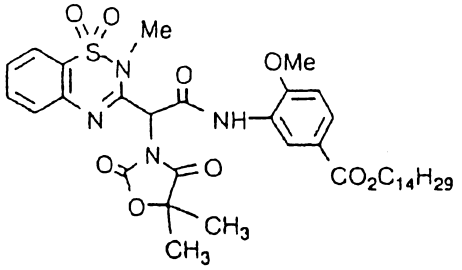
本發明之偶合劑較佳為可作為黃色染料形成偶合劑或紅色染料形成偶合劑，雖然依照用於偶合反應之顯影劑。特地，其可作為黃色染料形成偶合劑。此外，所得到染料之最大吸收波長通常為400至500奈米，較佳為410至480奈米，而且更佳為420至460奈米。

五、發明說明（37）

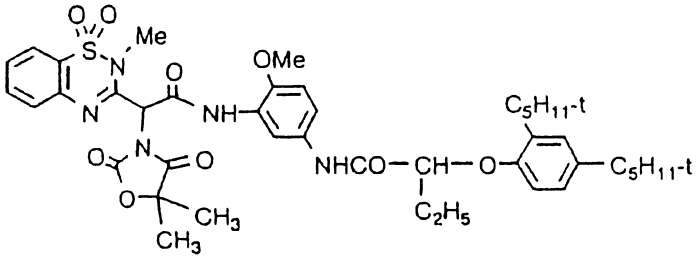
依照本發明之式(I)、(II)、(IIA)、(IIB)、(I-2)、或(II-2)表示之較佳指定實例顯示於下，但是本發明不應視爲受其限制。此外，氫原子移動至鍵結偶合位置之 C=N 部份之氮原子上之互變異構物（其中偶合位置之氫原子移動至鍵結偶合位置之 C=N 部份之氮上）亦包括於本發明中。

五、發明說明（38）

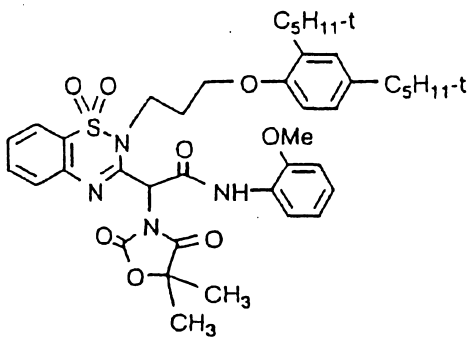
(1)



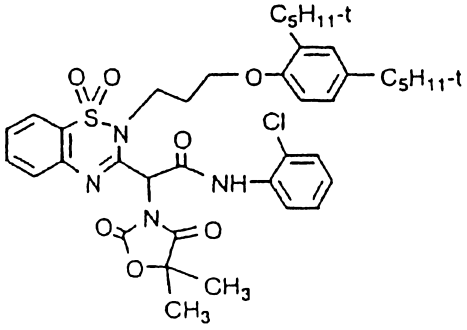
(2)



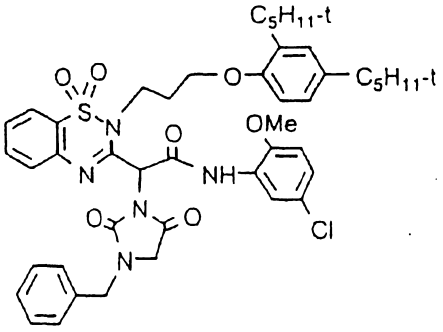
(3)



(4)

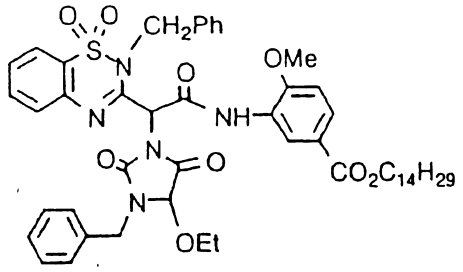


(5)

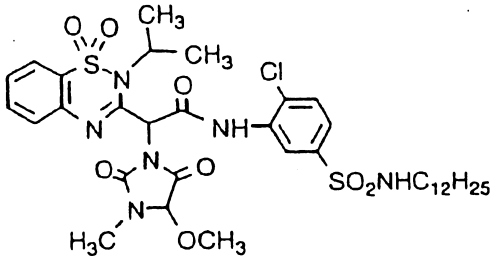


五、發明說明（39）

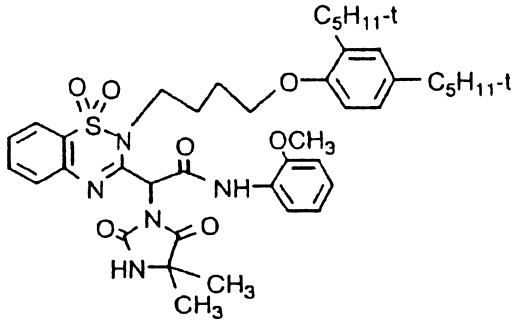
(6)



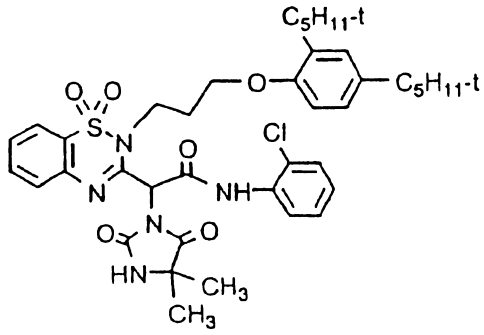
(7)



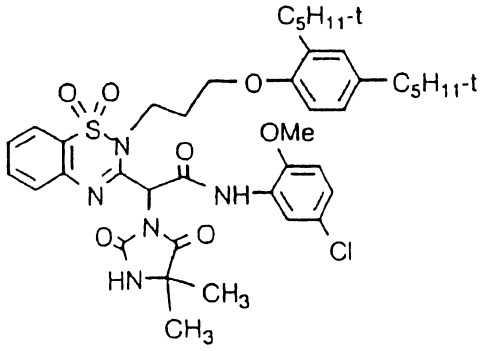
(8)



(9)

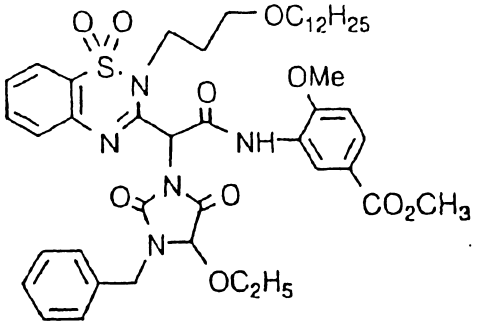


(10)

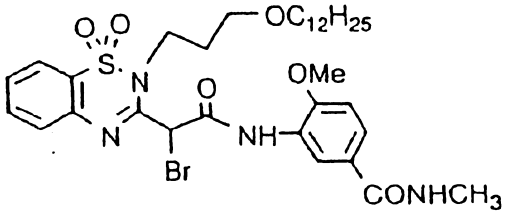


五、發明說明（40）

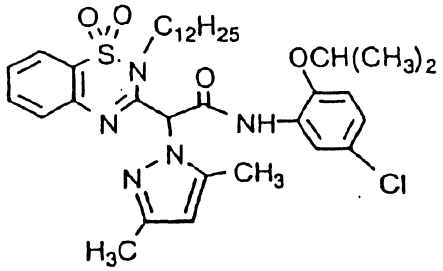
(11)



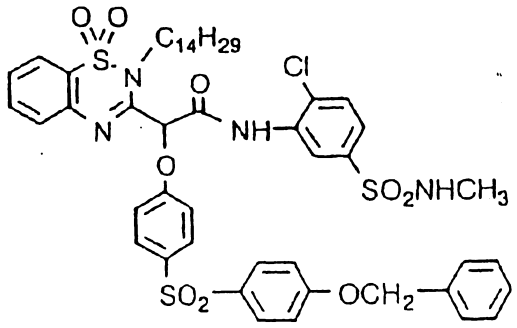
(12)



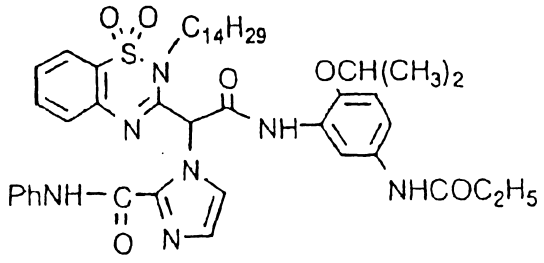
(13)



(14)

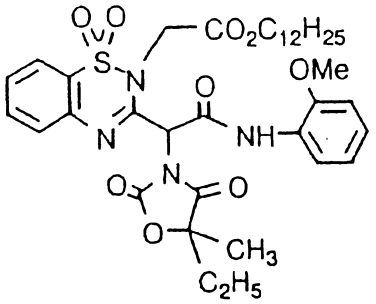


(15)

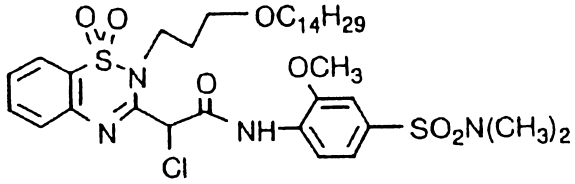


五、發明說明（41）

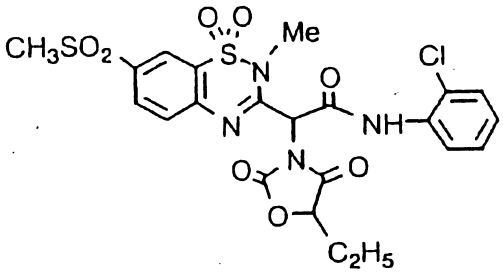
(16)



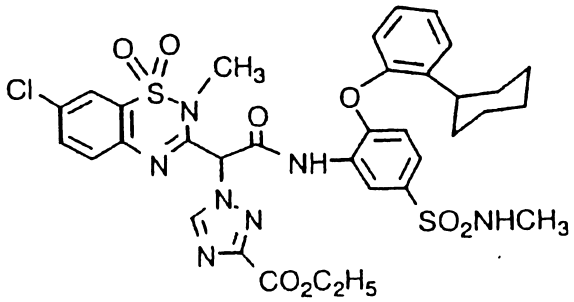
(17)



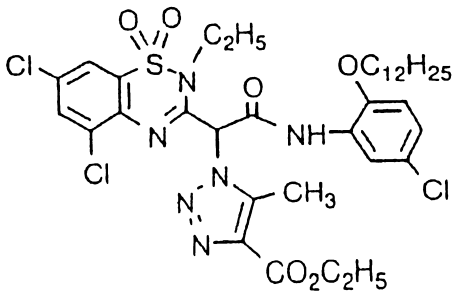
(18)



(19)

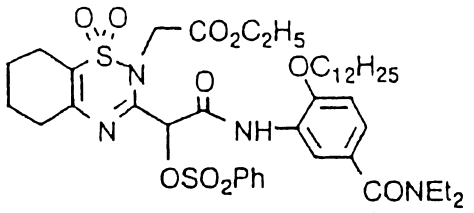


(20)

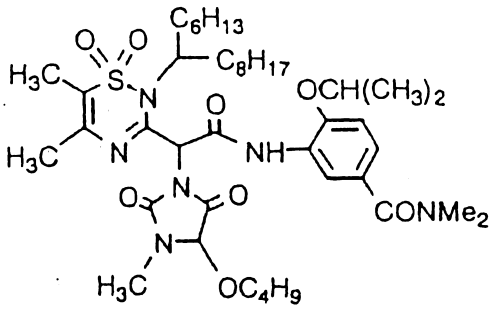


五、發明說明（42）

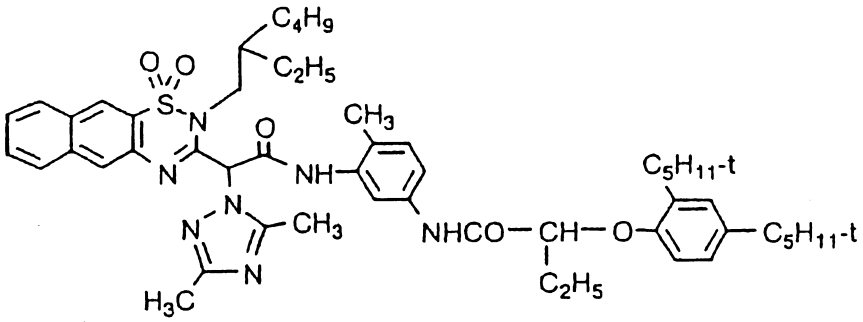
(21)



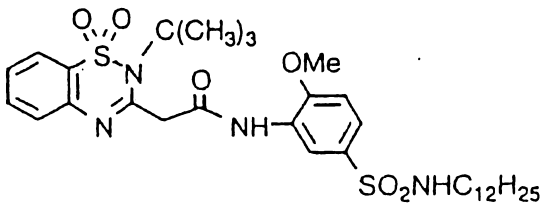
(22)



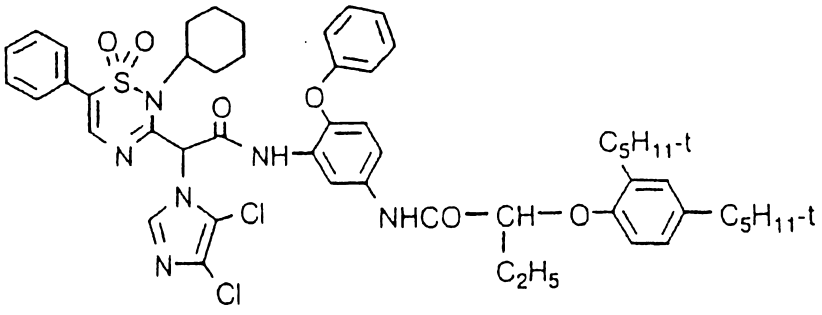
(23)



(24)

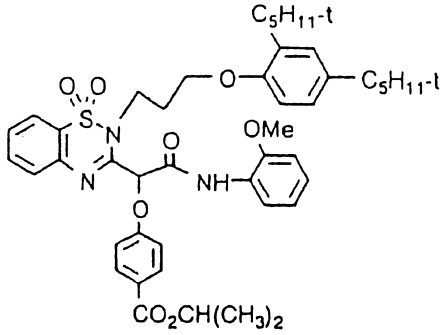


(25)

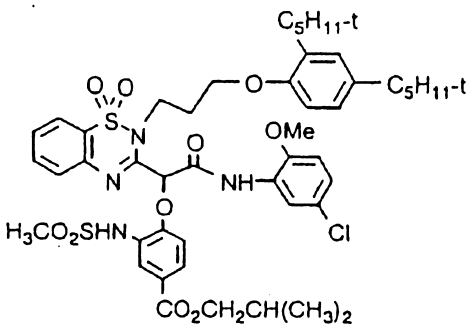


五、發明說明（43）

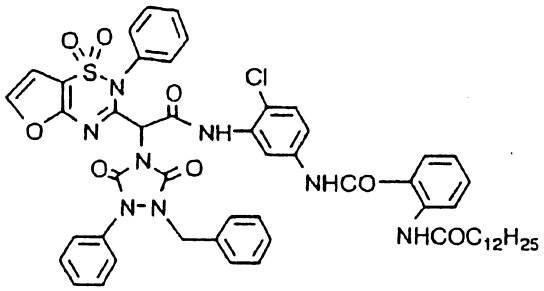
(26)



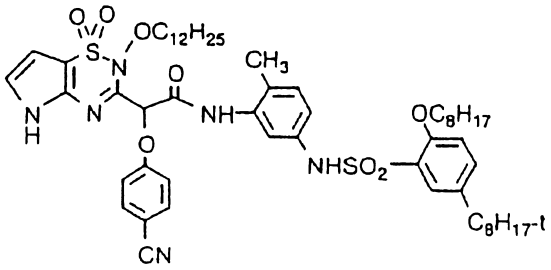
(27)



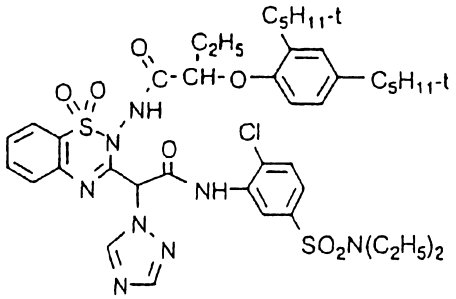
(28)



(29)

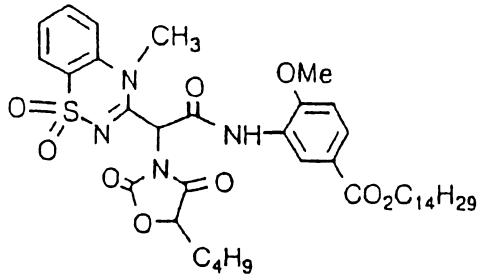


(30)

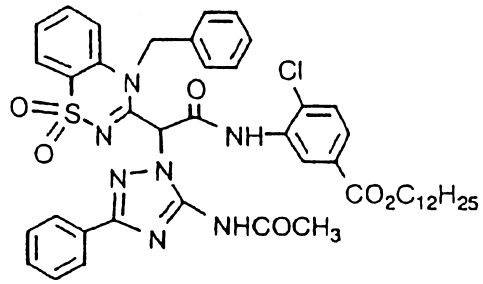


五、發明說明（44）

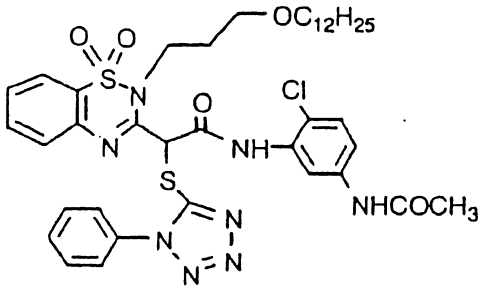
(31)



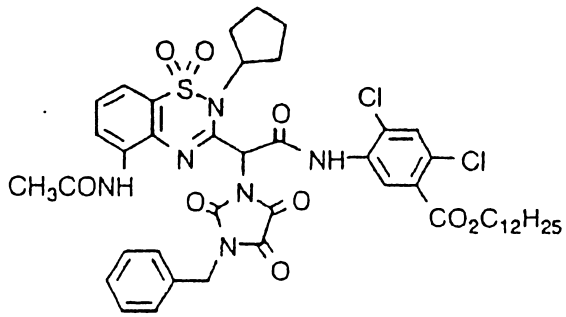
(32)



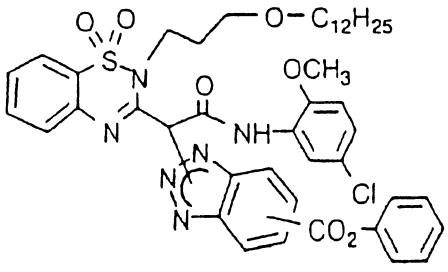
(33)



(34)

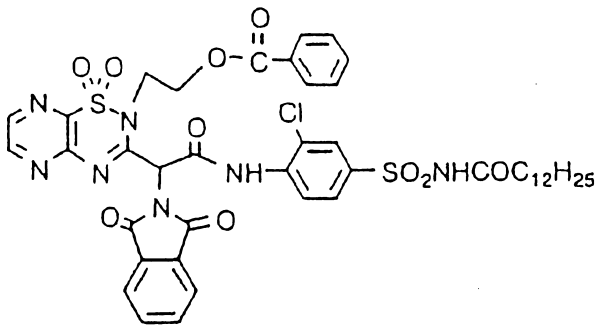


(35)

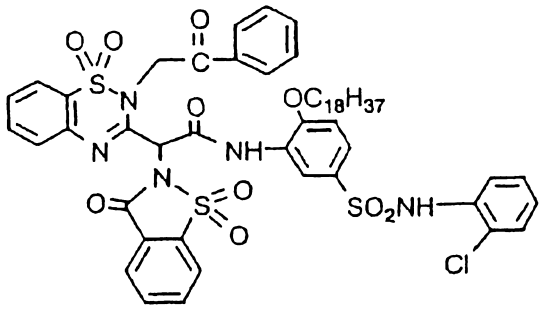


五、發明說明（45）

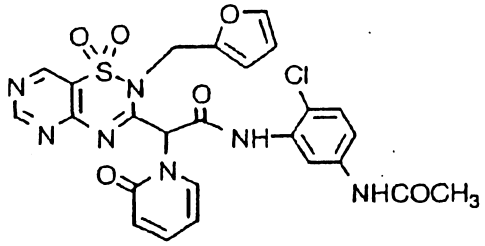
(36)



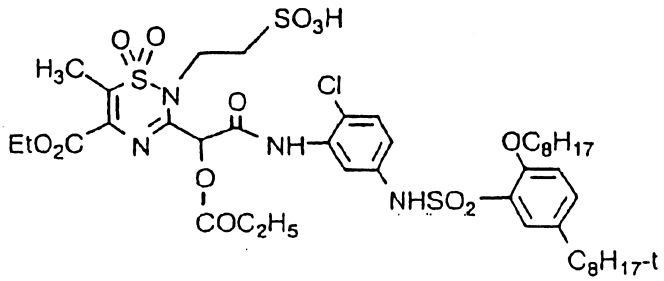
(37)



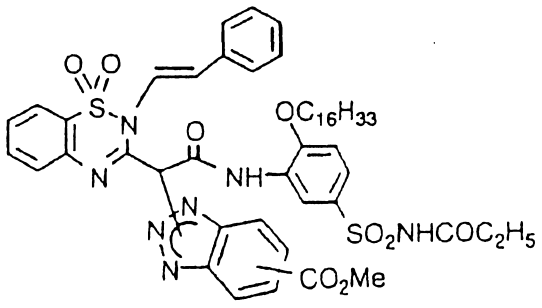
(38)



(39)

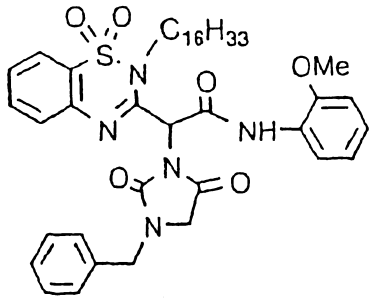


(40)

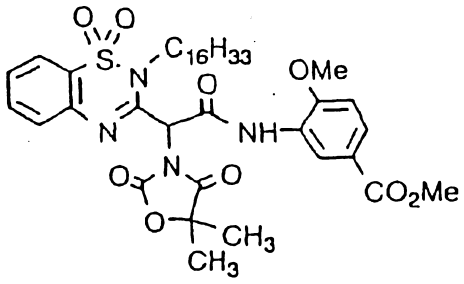


五、發明說明（46）

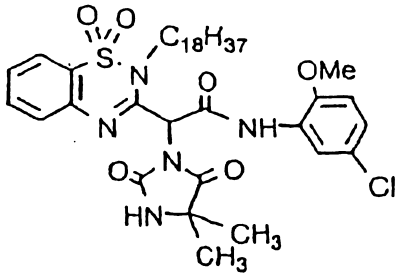
(41)



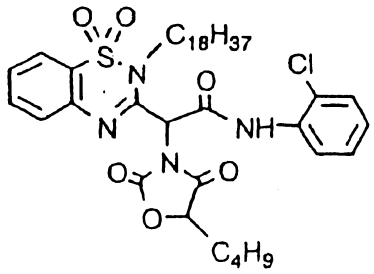
(42)



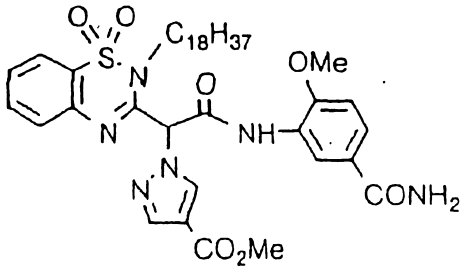
(43)



(44)

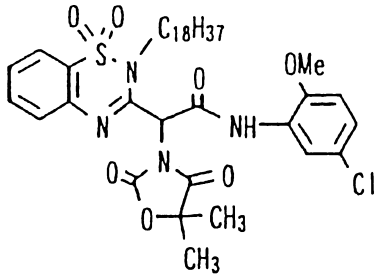


(45)

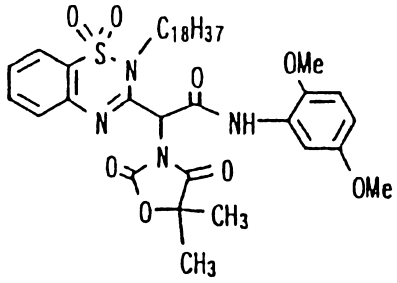


五、發明說明（47）

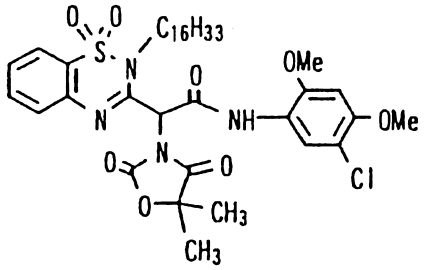
(46)



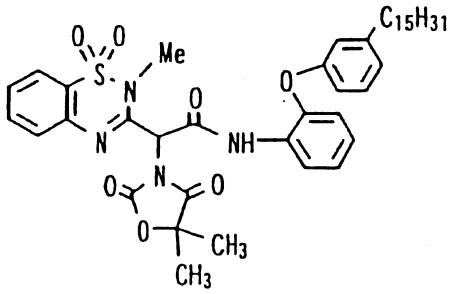
(47)



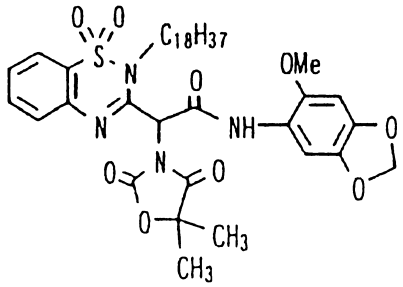
(48)



(49)

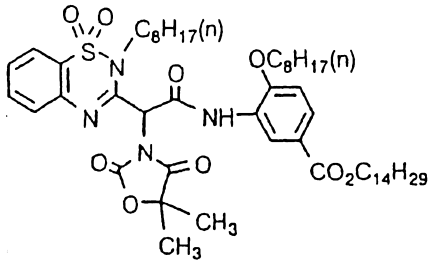


(50)

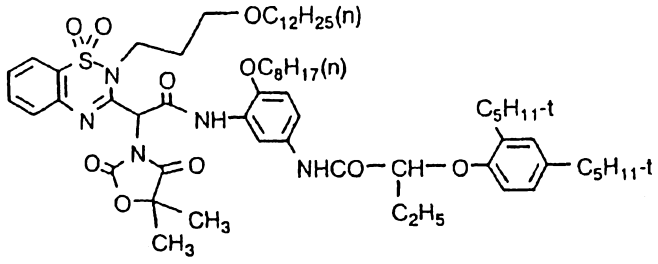


五、發明說明（48）

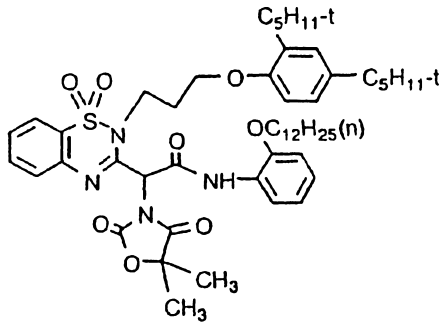
(51)



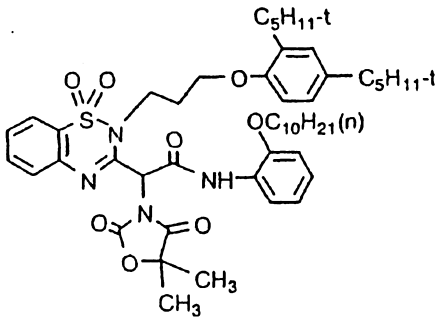
(52)



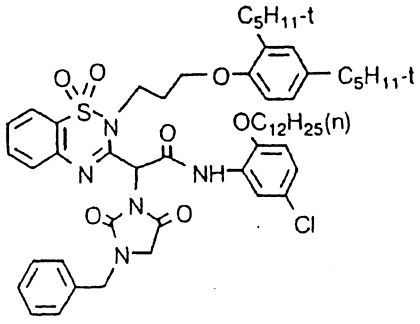
(53)



(54)

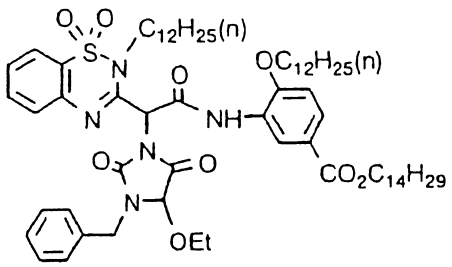


(55)

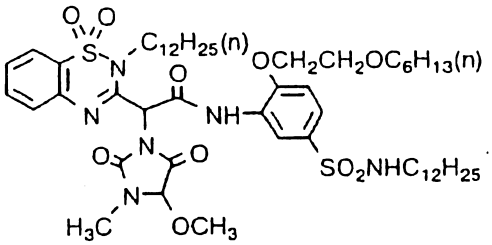


五、發明說明（49）

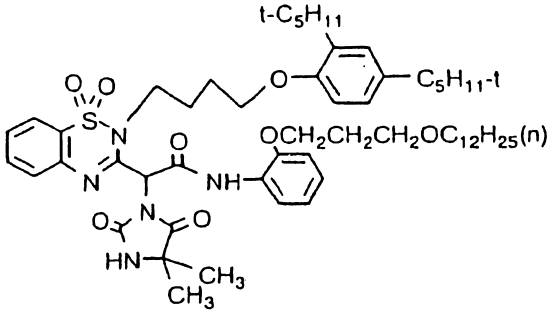
(56)



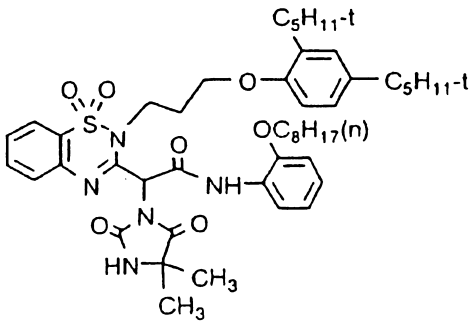
(57)



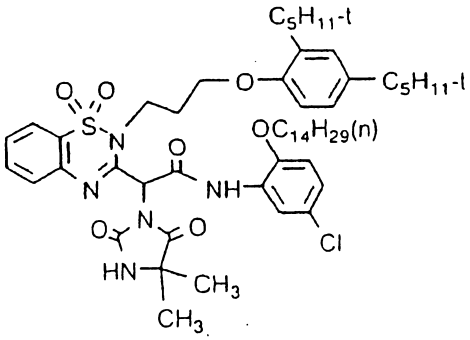
(58)



(59)

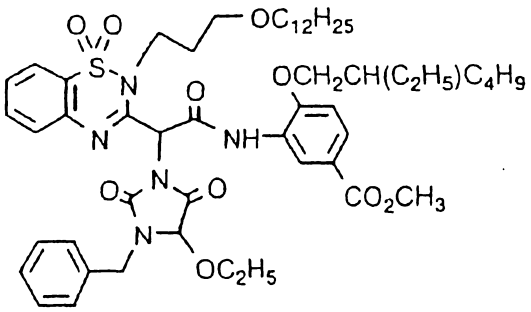


(60)

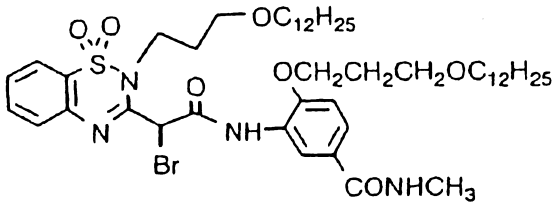


五、發明說明（50）

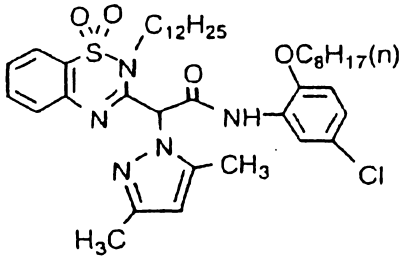
(61)



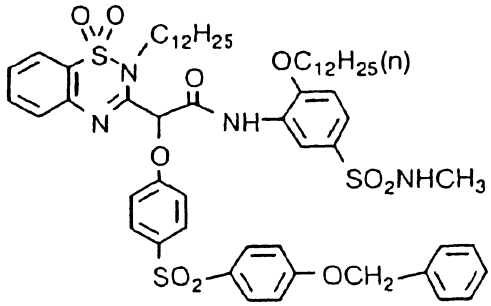
(62)



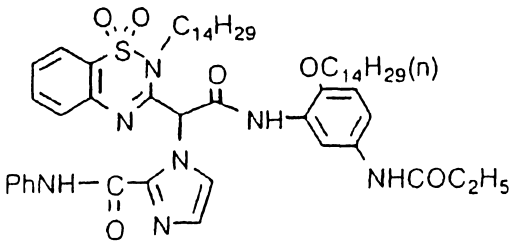
(63)



(64)

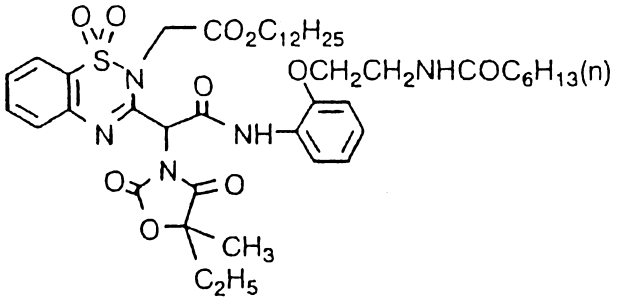


(65)

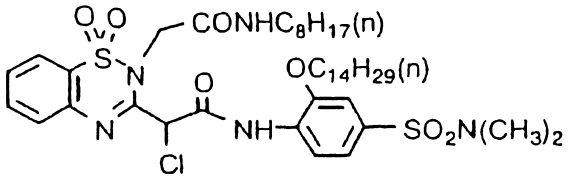


五、發明說明（51）

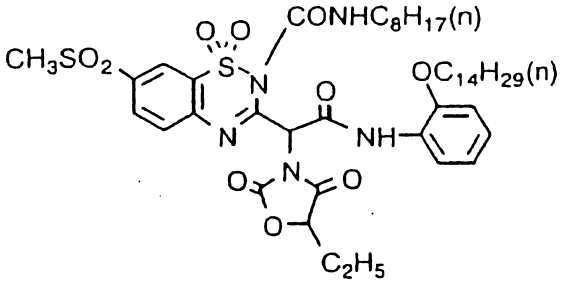
(66)



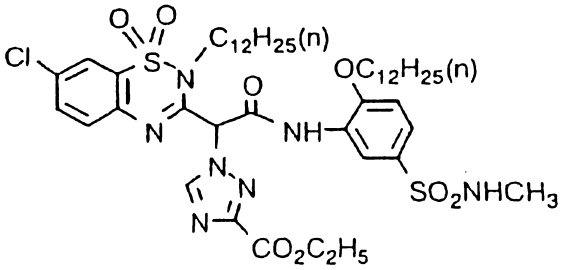
(67)



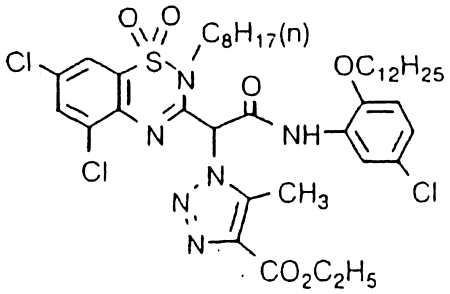
(68)



(69)

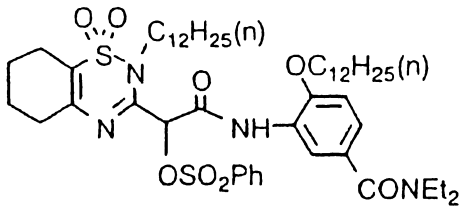


(70)

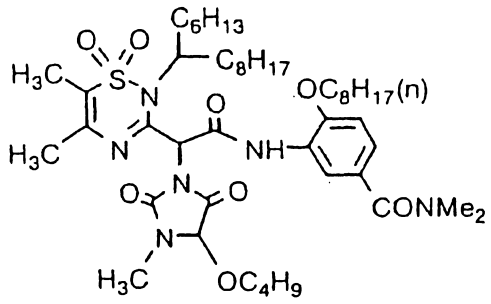


五、發明說明（52）

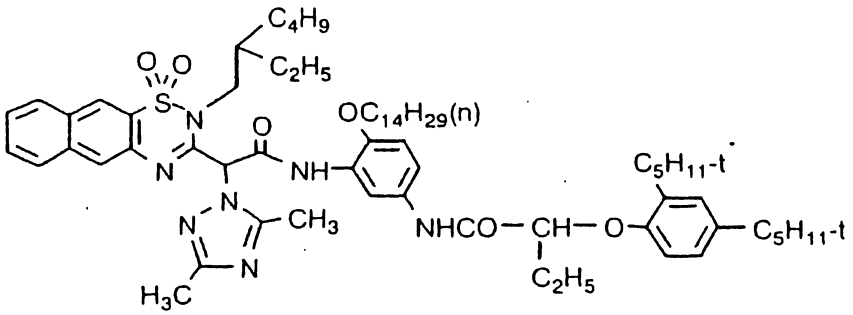
(71)



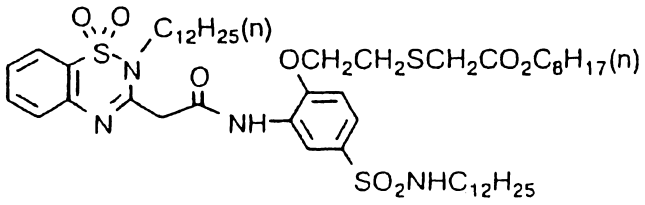
(72)



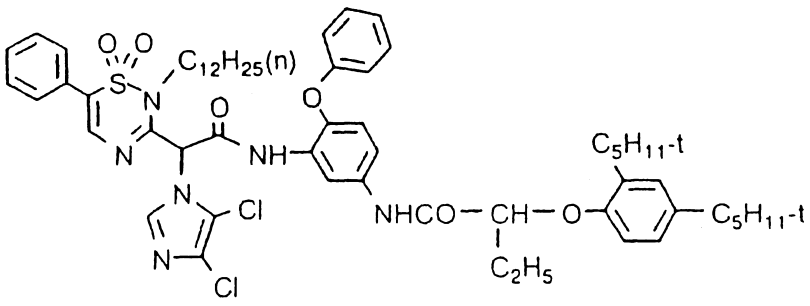
(73)



(74)

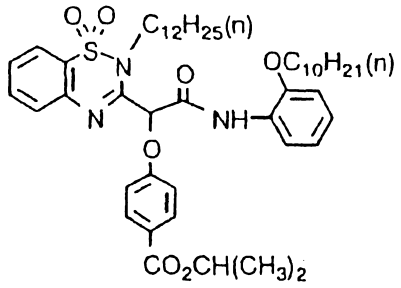


(75)

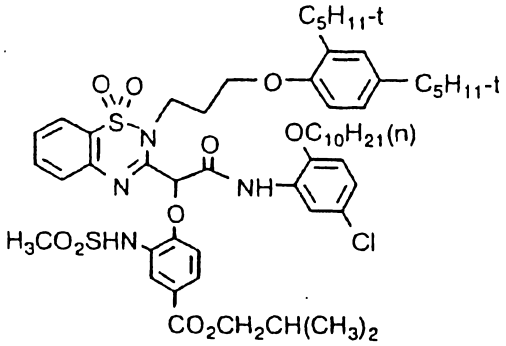


五、發明說明（53）

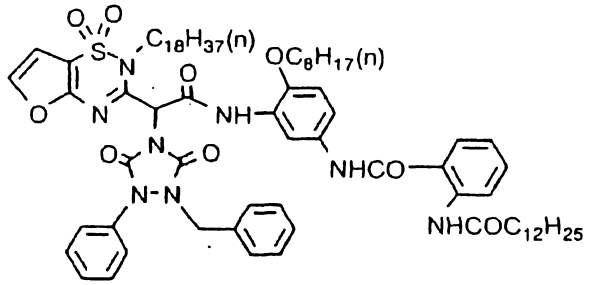
(76)



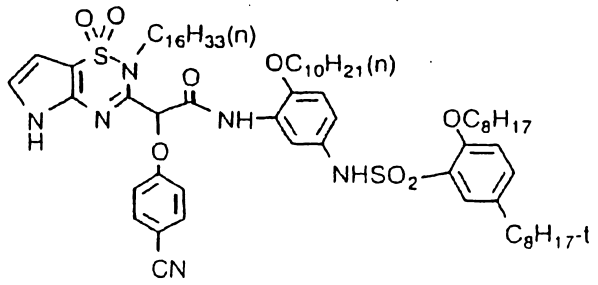
(77)



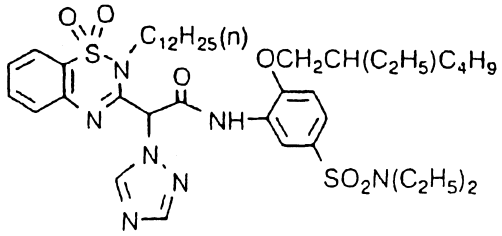
(78)



(79)

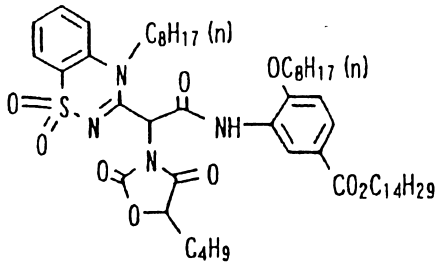


(80)

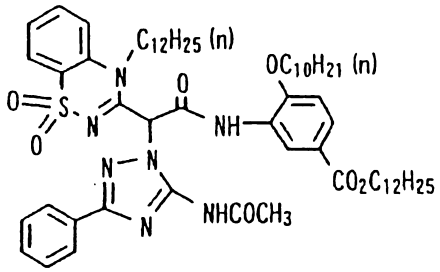


五、發明說明（54）

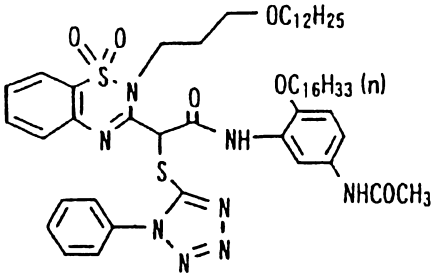
(81)



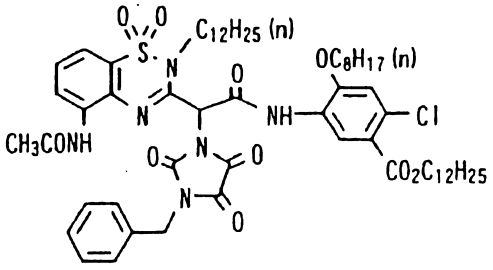
(82)



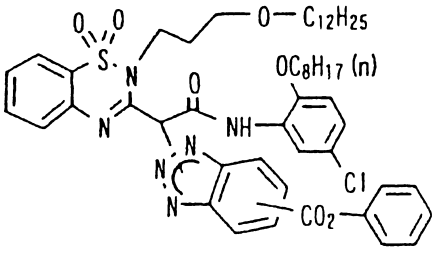
(83)



(84)

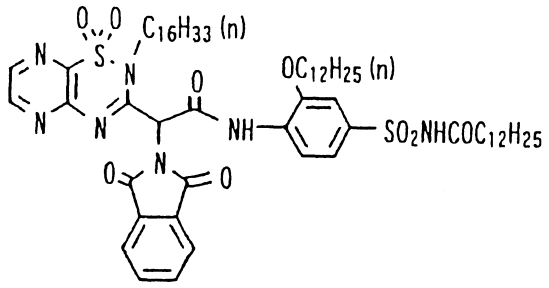


(85)

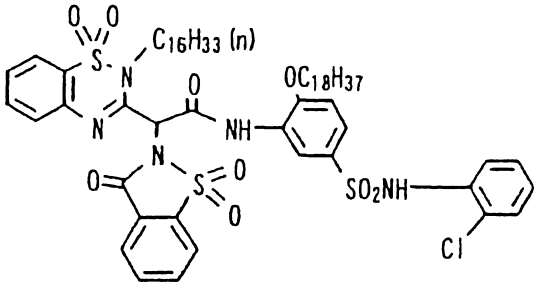


五、發明說明（55）

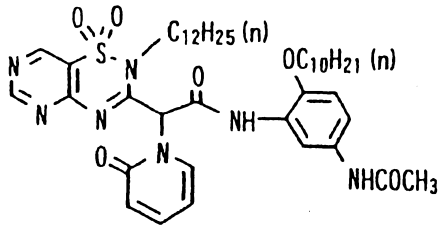
(86)



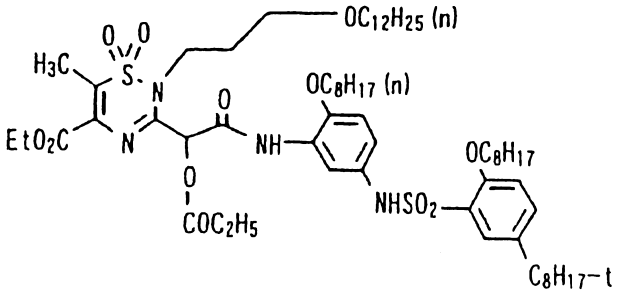
(87)



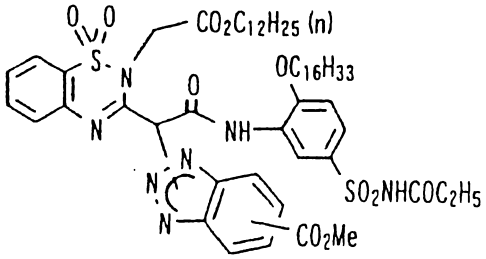
(88)



(89)

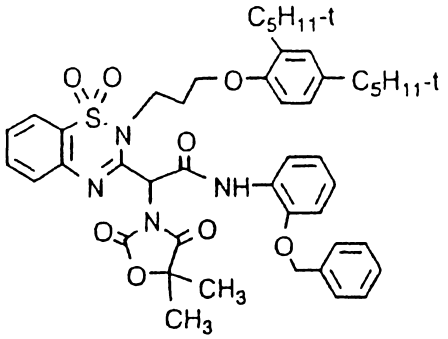


(90)

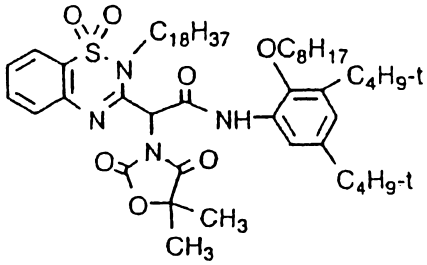


五、發明說明（56）

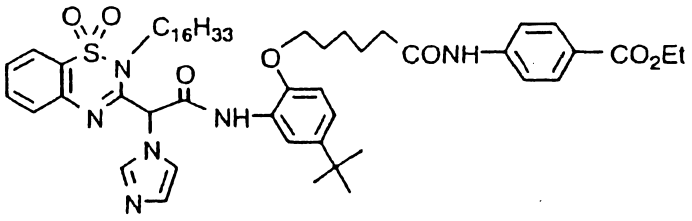
(91)



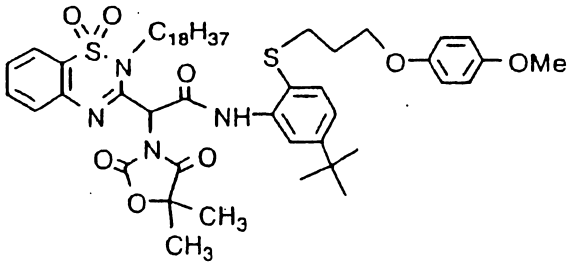
(92)



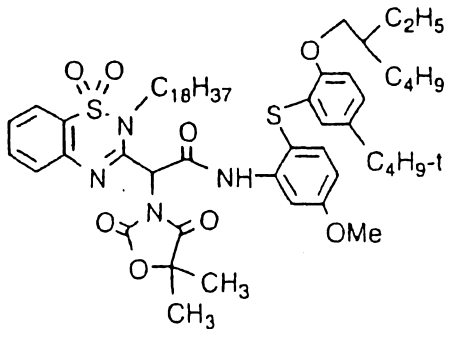
(93)



(94)

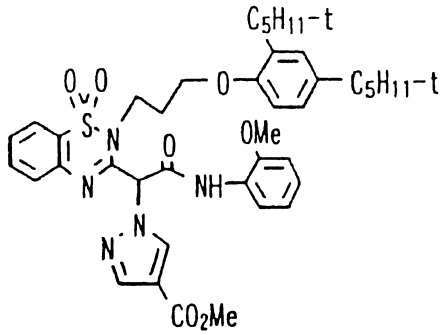


(95)

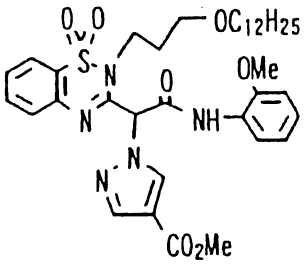


五、發明說明（57）

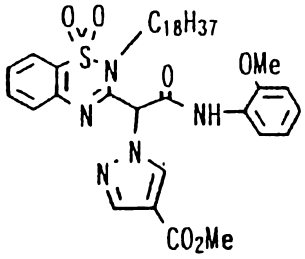
(96)



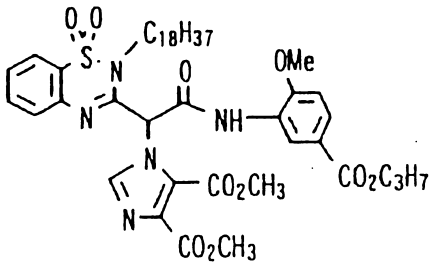
(97)



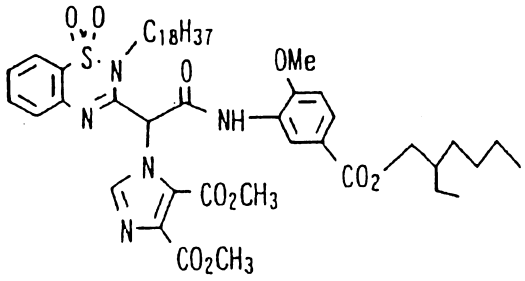
(98)



(99)

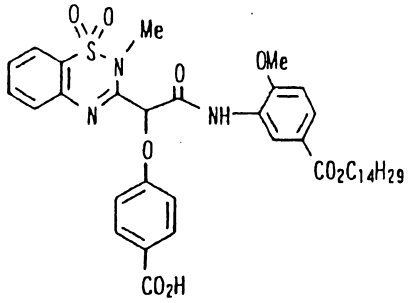


(100)

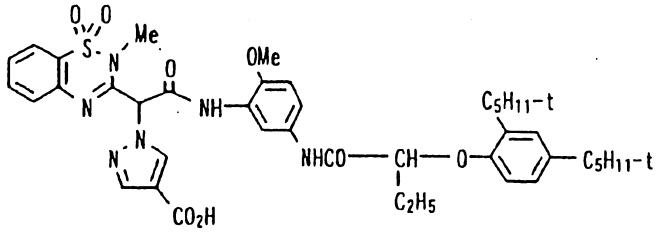


五、發明說明（58）

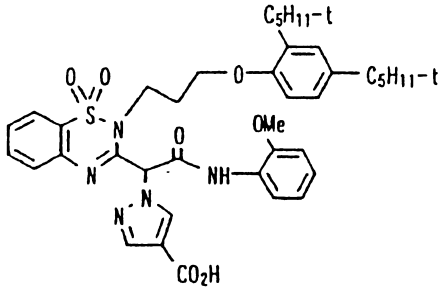
(101)



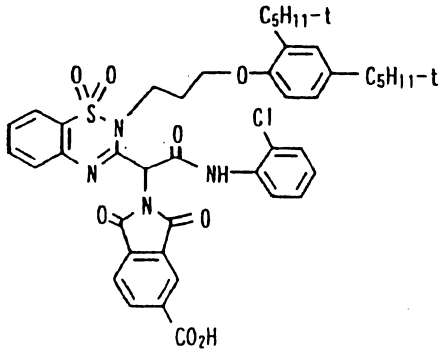
(102)



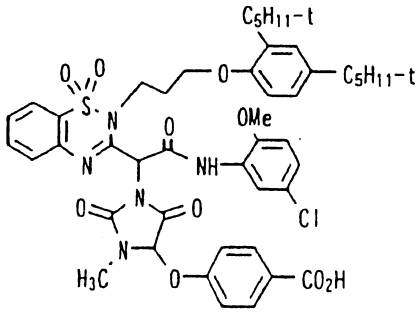
(103)



(104)

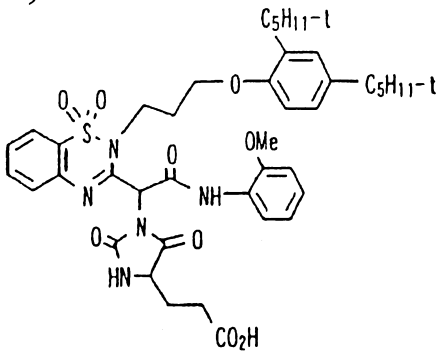


(105)

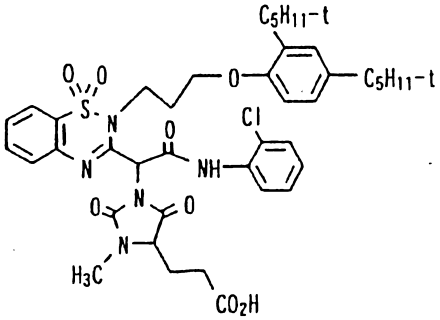


五、發明說明（59）

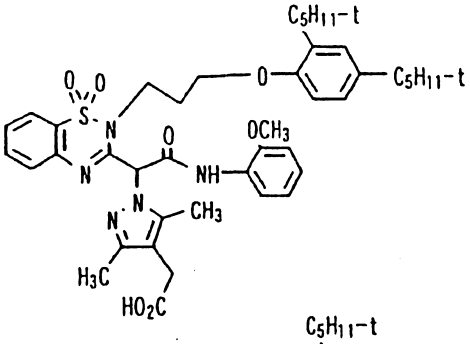
(106)



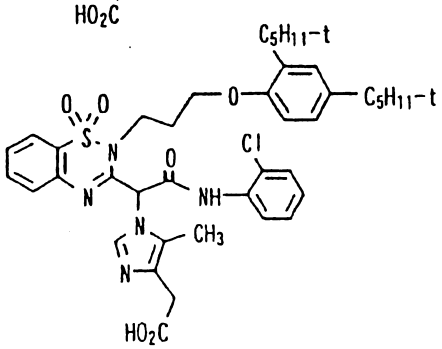
(107)



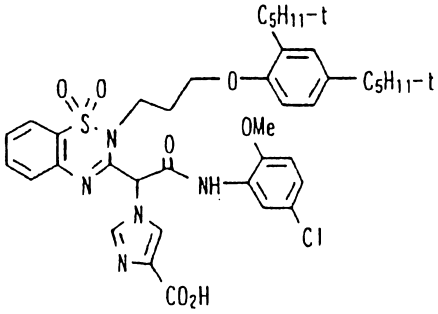
(108)



(109)

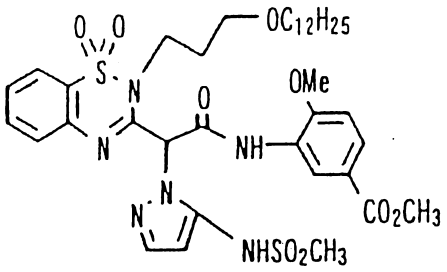


(110)

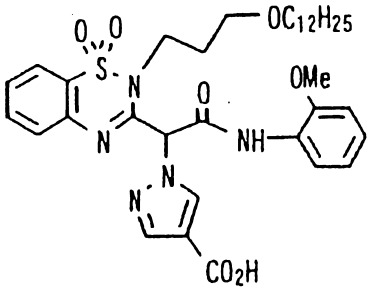


五、發明說明（60）

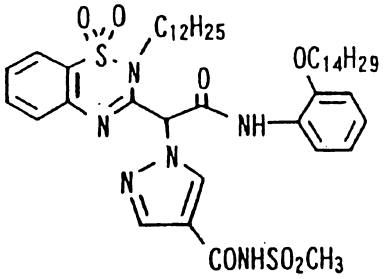
(111)



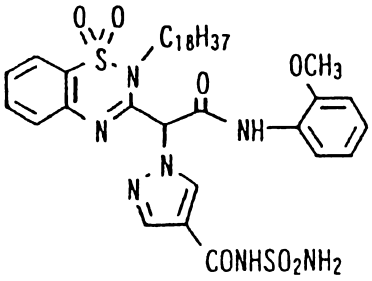
(112)



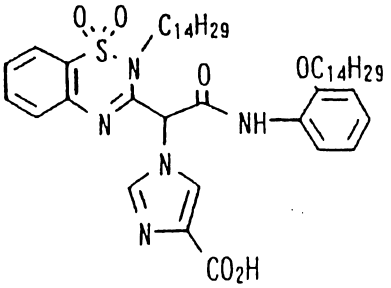
(113)



(114)

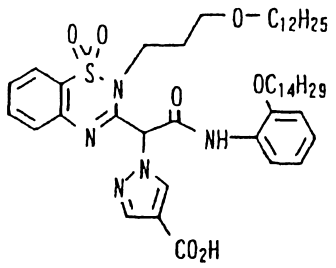


(115)

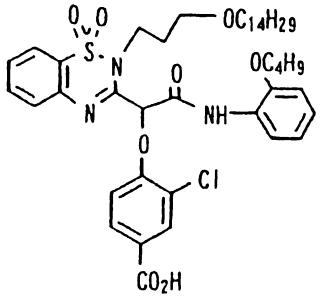


五、發明說明（61）

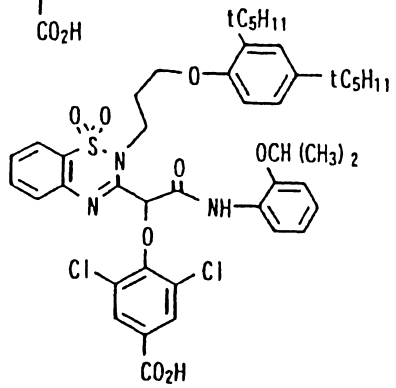
(116)



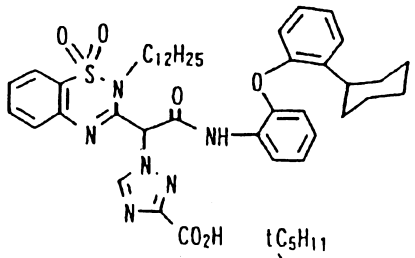
(117)



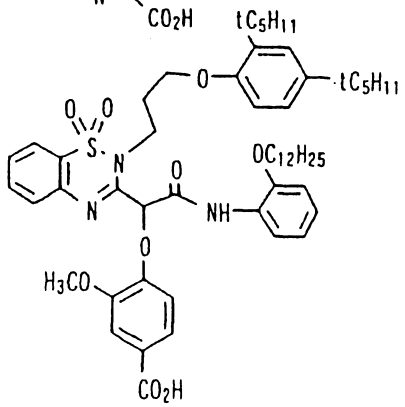
(118)



(119)

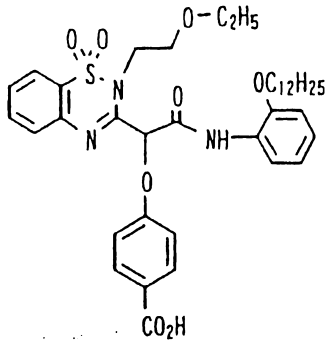


(120)

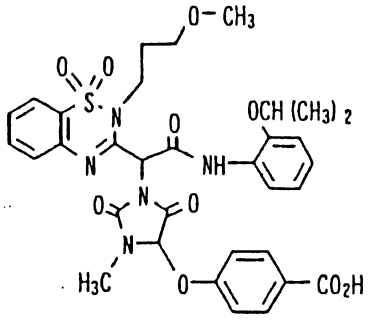


五、發明說明（62）

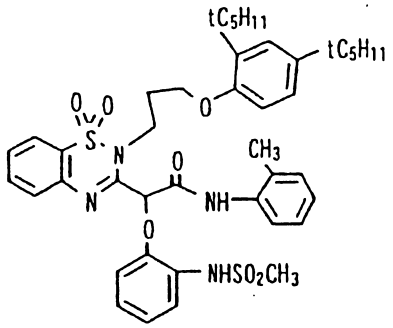
(121)



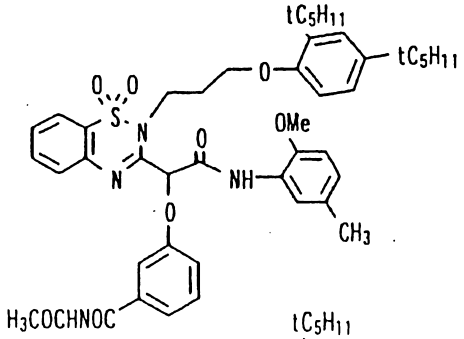
(122)



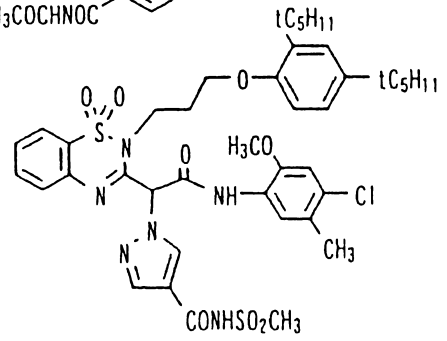
(123)



(124)

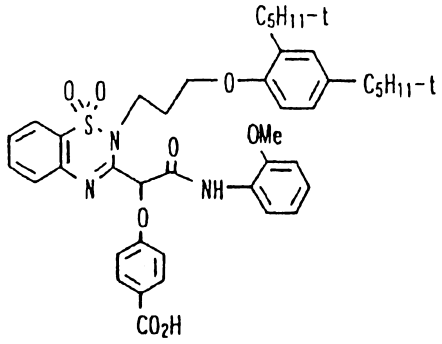


(125)

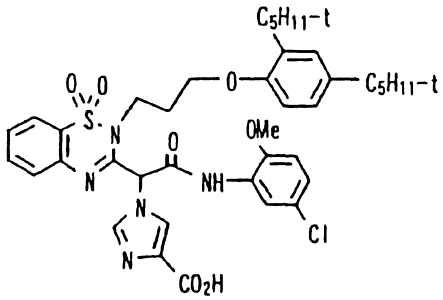


五、發明說明（63）

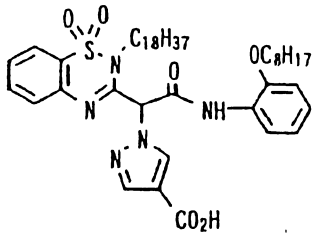
(126)



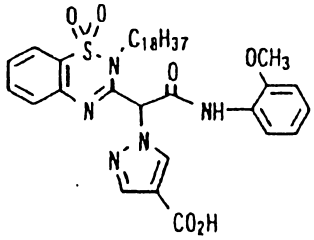
(127)



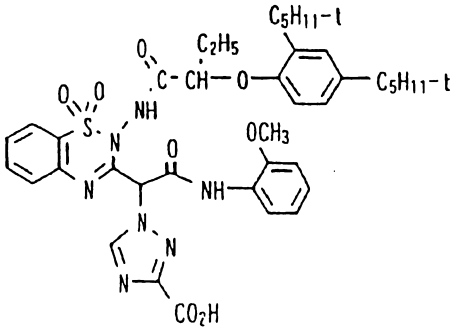
(128)



(129)

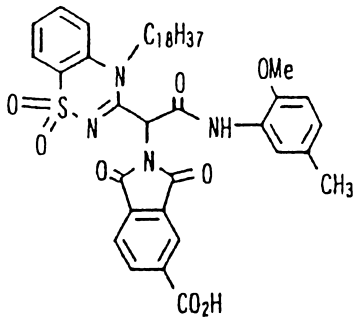


(130)

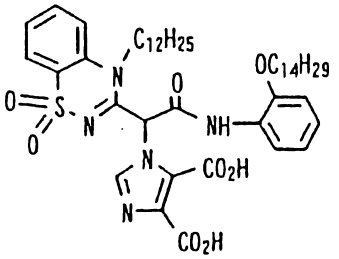


五、發明說明（64）

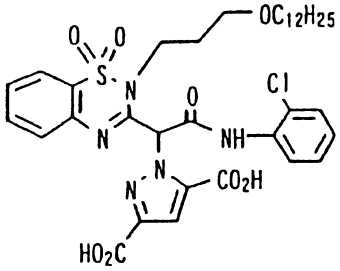
(131)



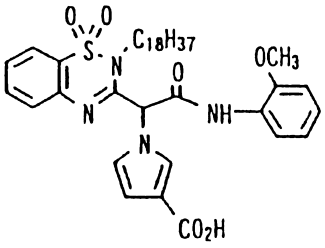
(132)



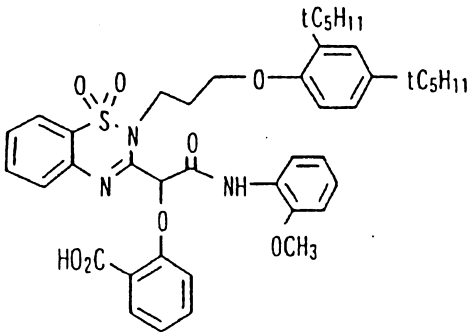
(133)



(134)

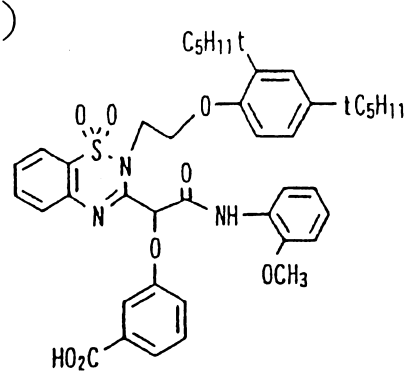


(135)

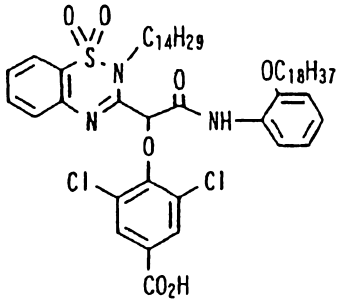


五、發明說明（65）

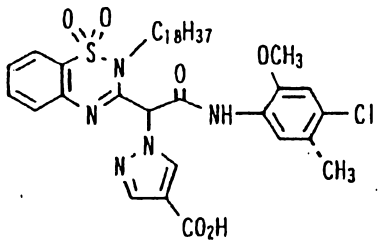
(136)



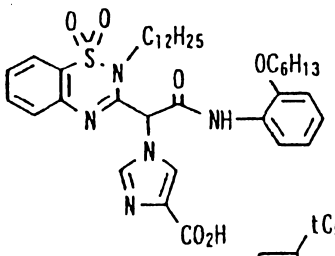
(137)



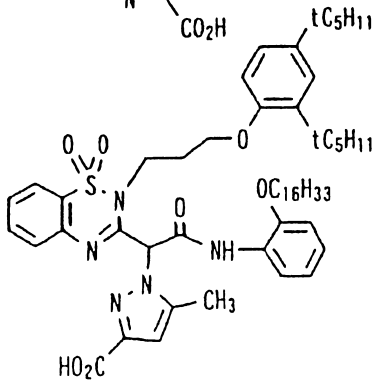
(138)



(139)

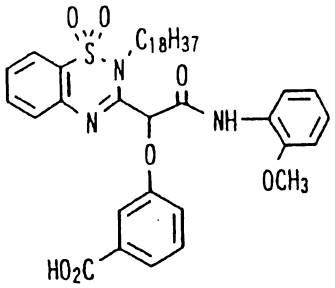


(140)

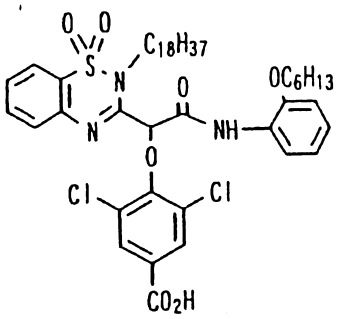


五、發明說明（66）

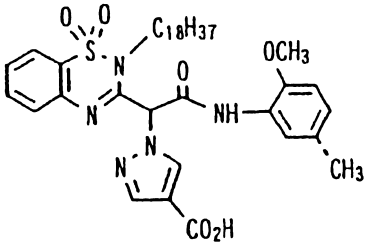
(141)



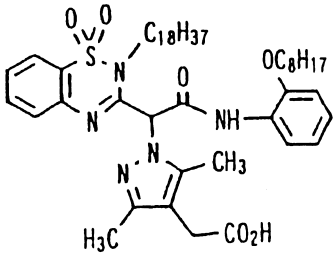
(142)



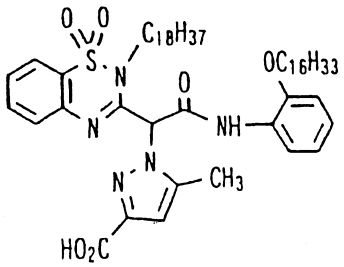
(143)



(144)

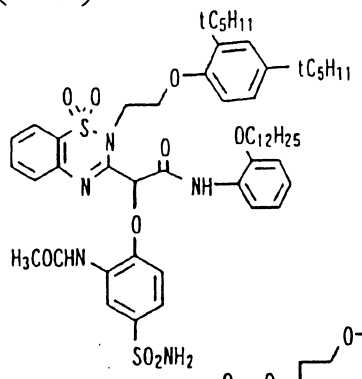


(145)

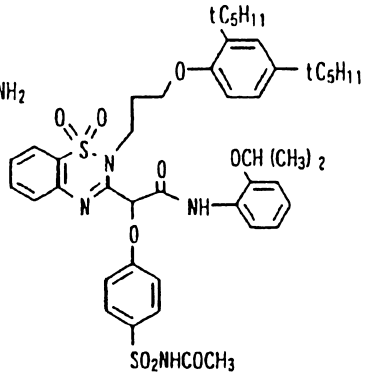


五、發明說明（67）

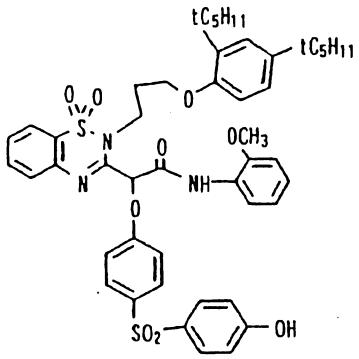
(146)



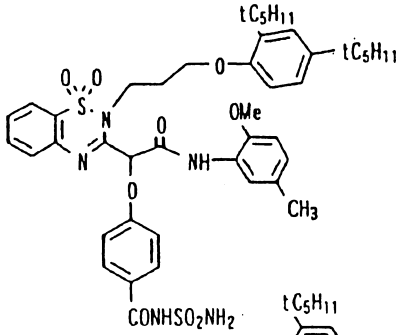
(147)



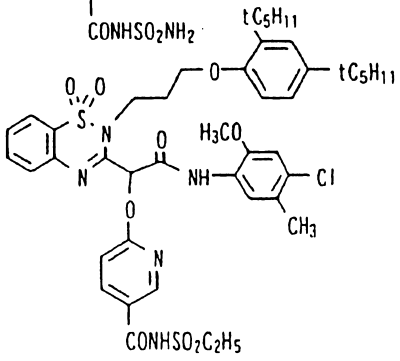
(148)



(149)

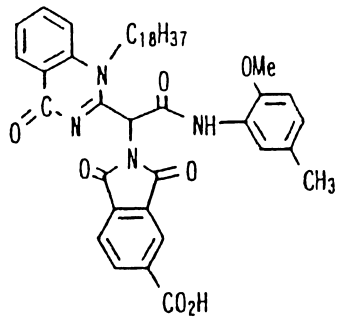


(150)

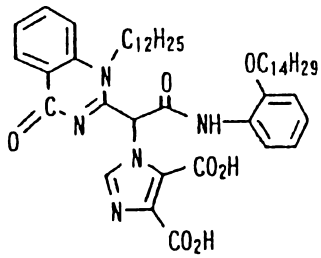


五、發明說明（68）

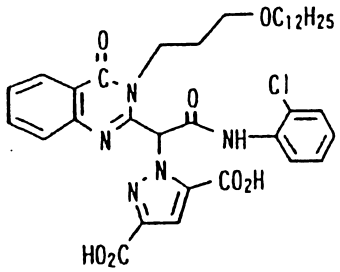
(151)



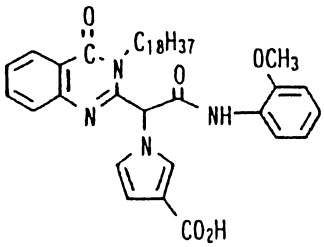
(152)



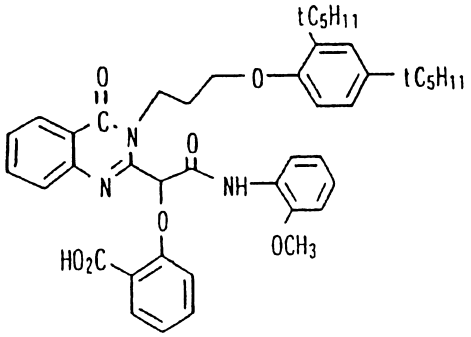
(153)



(154)

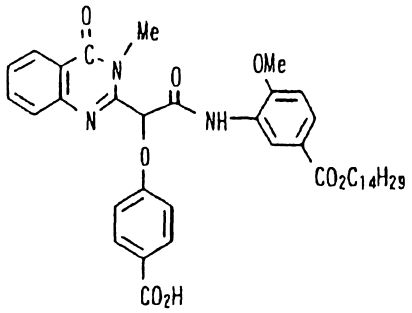


(155)

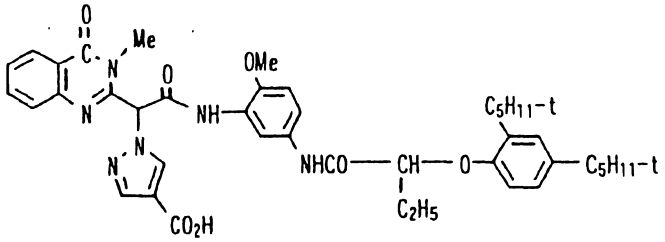


五、發明說明（69）

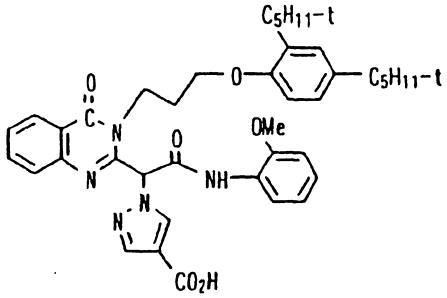
(156)



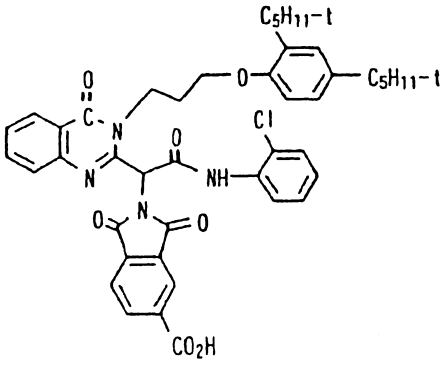
(157)



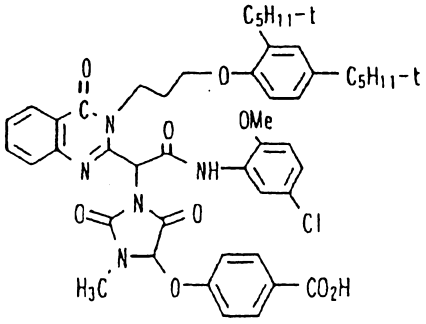
(158)



(159)

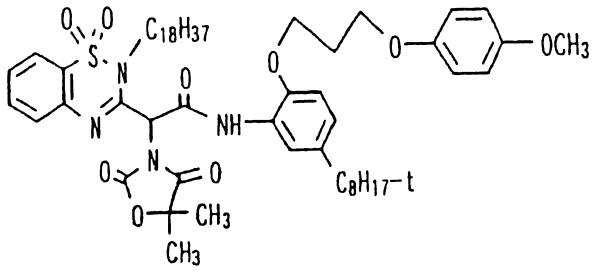


(160)

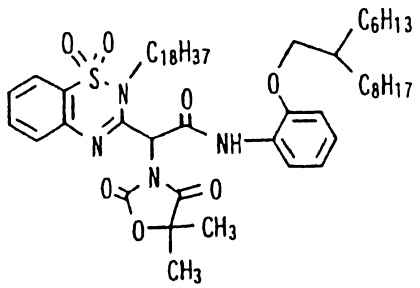


五、發明說明（70）

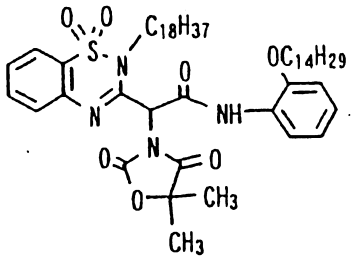
(161)



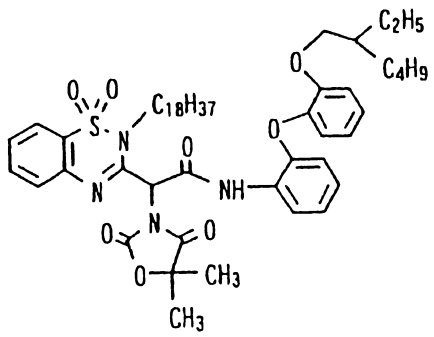
(162)



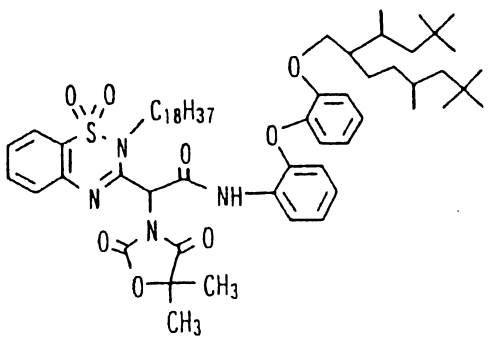
(163)



(164)

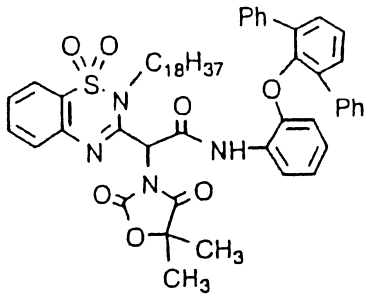


(165)

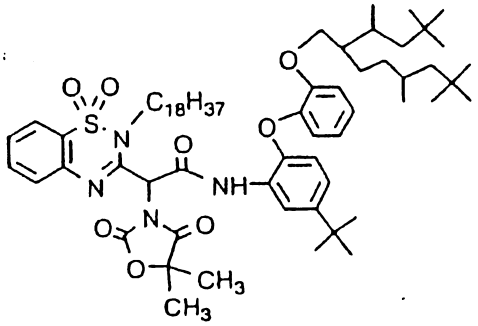


五、發明說明（71）

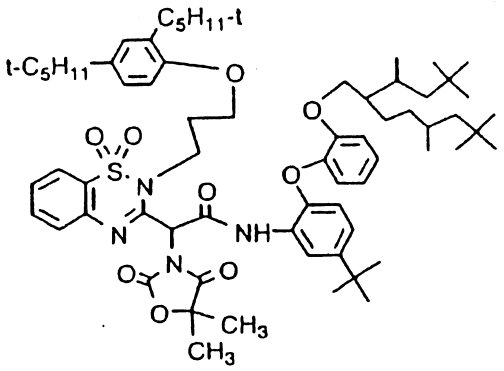
(166)



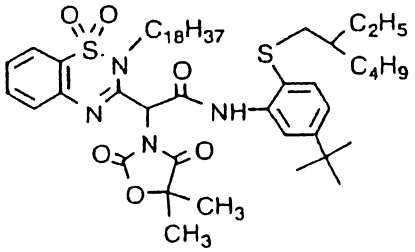
(167)



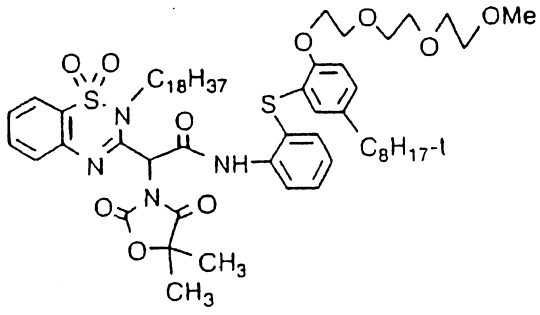
(168)



(169)

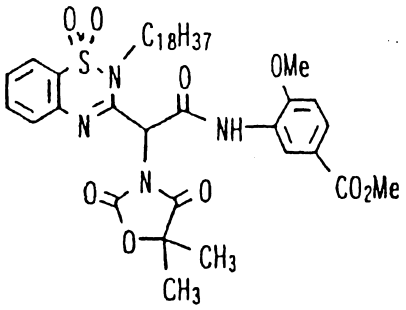


(170)

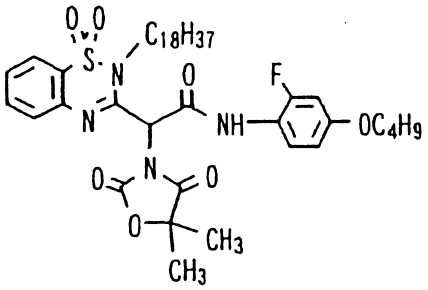


五、發明說明（72）

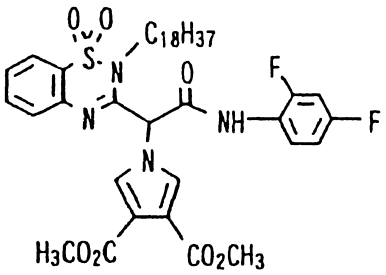
(171)



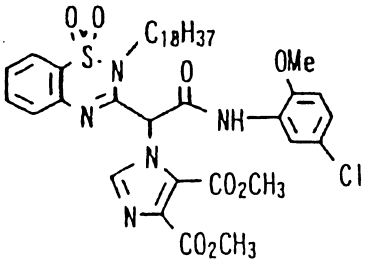
(172)



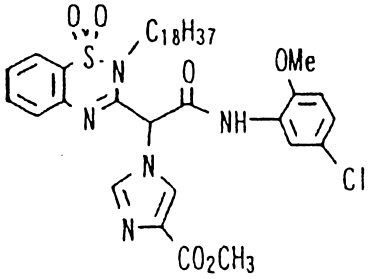
(173)



(174)

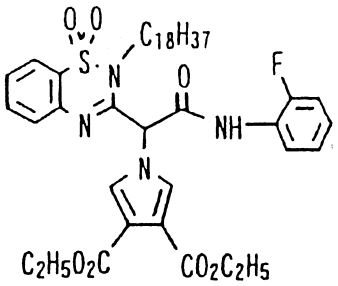


(175)

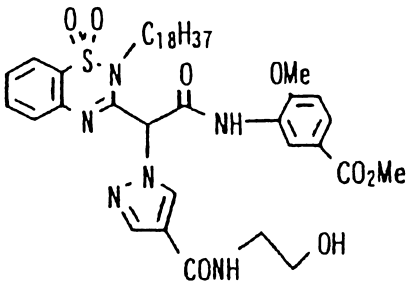


五、發明說明（73）

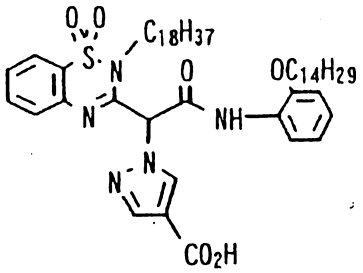
(176)



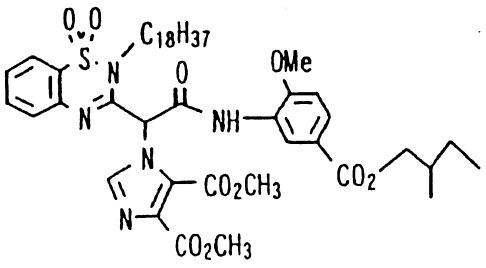
(177)



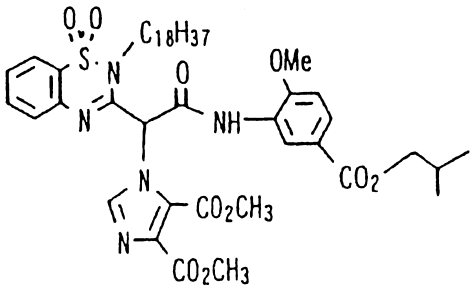
(178)



(179)

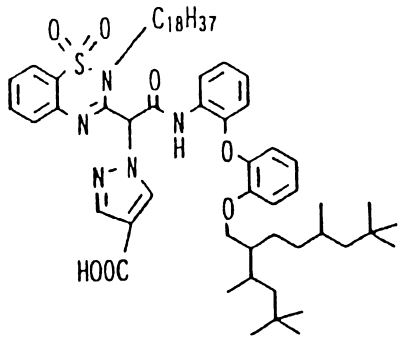


(180)

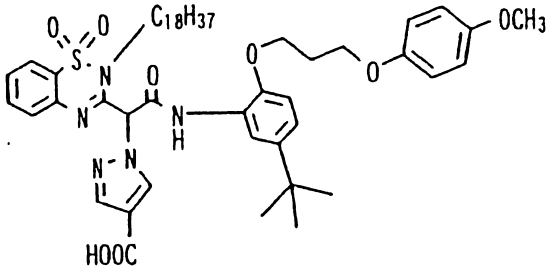


五、發明說明（74）

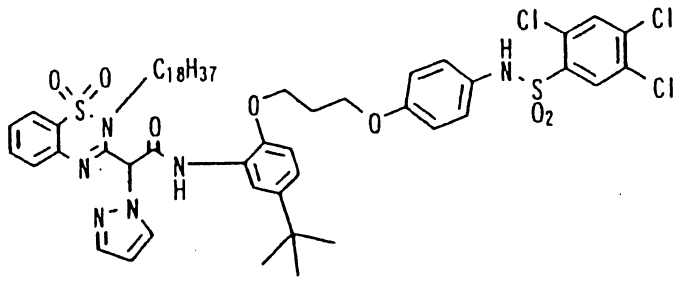
(181)



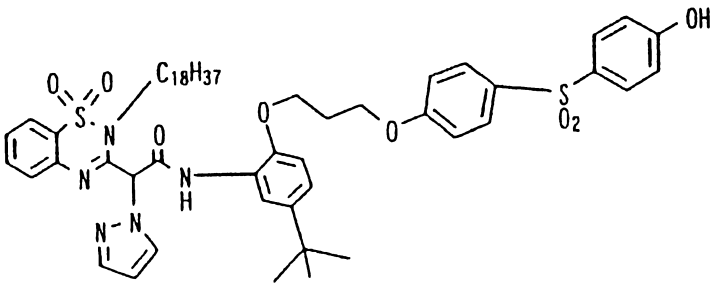
(182)



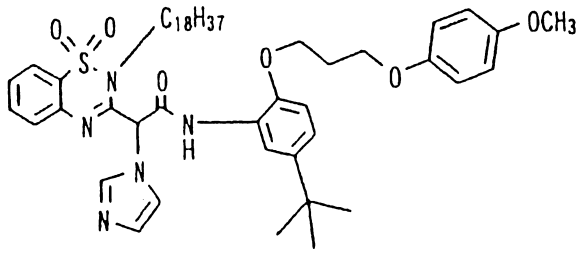
(183)



(184)

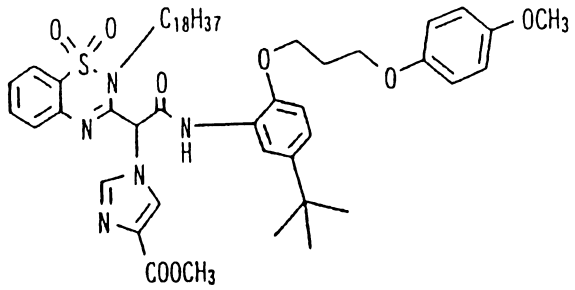


(185)

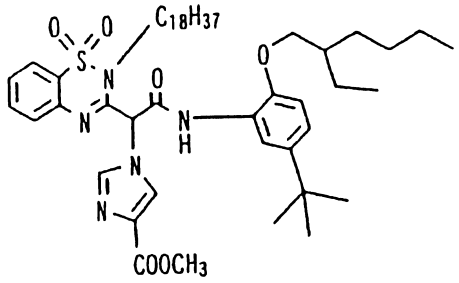


五、發明說明（75）

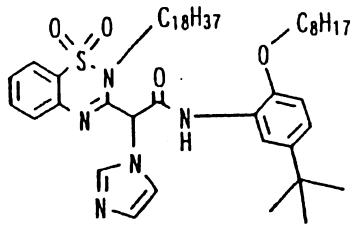
(186)



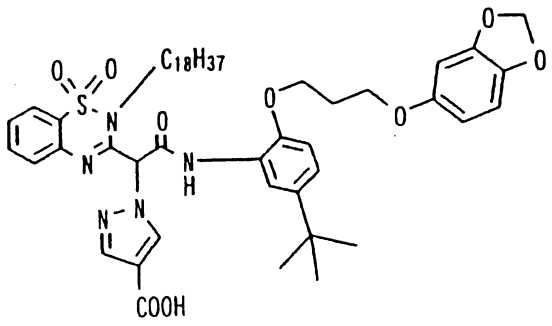
(187)



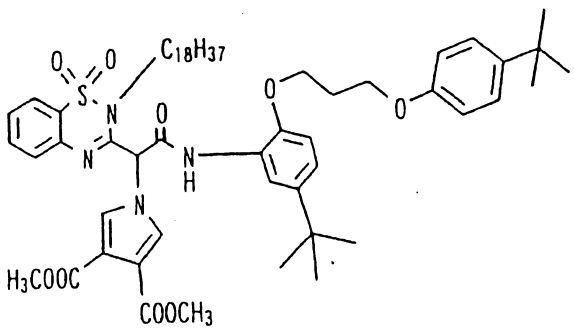
(188)



(189)

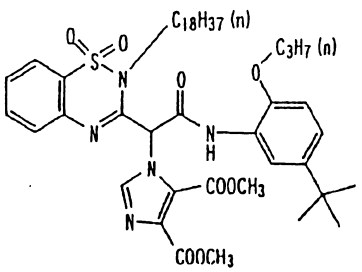


(190)

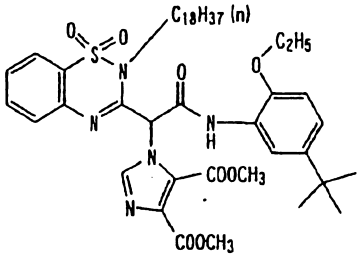


五、發明說明（76）

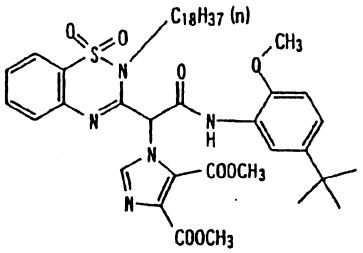
(191)



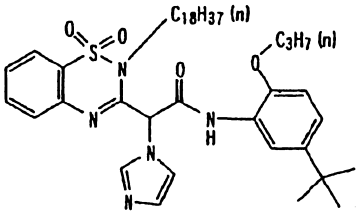
(192)



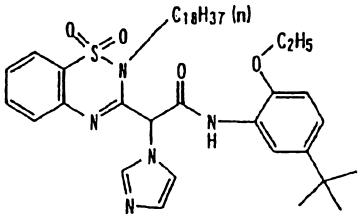
(193)



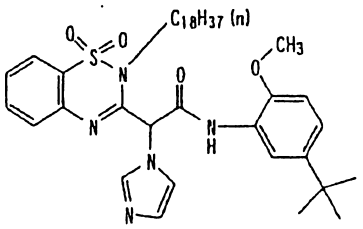
(194)



(195)



(196)



五、發明說明（77）

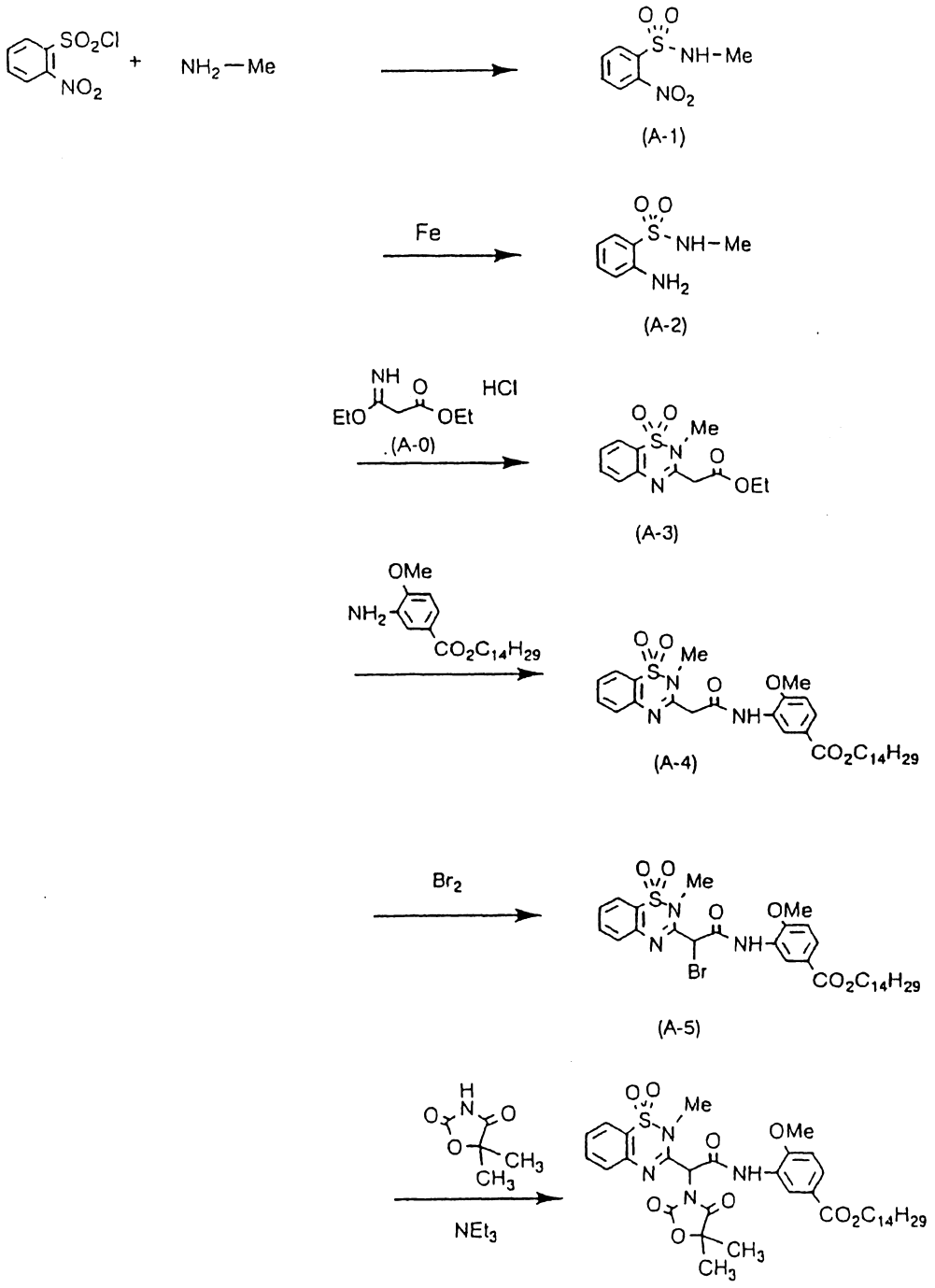
在以下解釋中，在指稱以上所示之例示化合物（在此亦稱爲形成染料偶合劑）時，以括號中之數字X標示各例示化合物，即，(X)，而且其表示"偶合劑(X)"。

以上式(I)表示之化合物之指定合成例敘述於下。

合成例1：偶合劑(1)之合成

依照以下之合成途徑合成偶合劑(1)：

五、發明說明（78）



偶合劑(1)

五、發明說明（79）

在冰浴上將44.3克鄰硝基苯磺醯氯逐漸攪拌加入38.8克40%甲胺水溶液與200毫升乙腈之混合物溶液。將生成反應混合物加熱至室溫且攪拌又1小時。然後加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸然後飽和鹽水清洗。在有機層以無水硫酸鎂乾燥後，藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生28.6克化合物(A1)。

將44.8克還原鐵與4.5克氯化銨分散於270毫升異丙醇與45毫升水之混合物中，並且在回流下加熱攪拌1小時。將25.9克化合物(A-1)逐漸攪拌加入生成混合物。在回流中加熱又1小時後，經矽藻土藉吸濾去除不溶物質。將乙酸乙酯與水加入濾液以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水與水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑，產生21.5克如油狀產物之化合物(A-2)。

將18.9克化合物(A-2)、39.1克亞胺醚之鹽酸鹽(A-O)、與200毫升乙醇之混合物在回流中加熱攪拌1日。另外加入19.2克亞胺醚之鹽酸鹽且在回流中加熱攪拌又1日。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生21.0克化合物(A-3)。

將5.6克化合物(A-3)、7.2克2-甲氧基-5-十四氧基羰基苯胺於20毫升鄰二氯苯之溶液在回流中加熱攪拌6小時。冷卻後，藉由加入己烷結晶而產生8.8克化合物(A-4)。

五、發明說明（80）

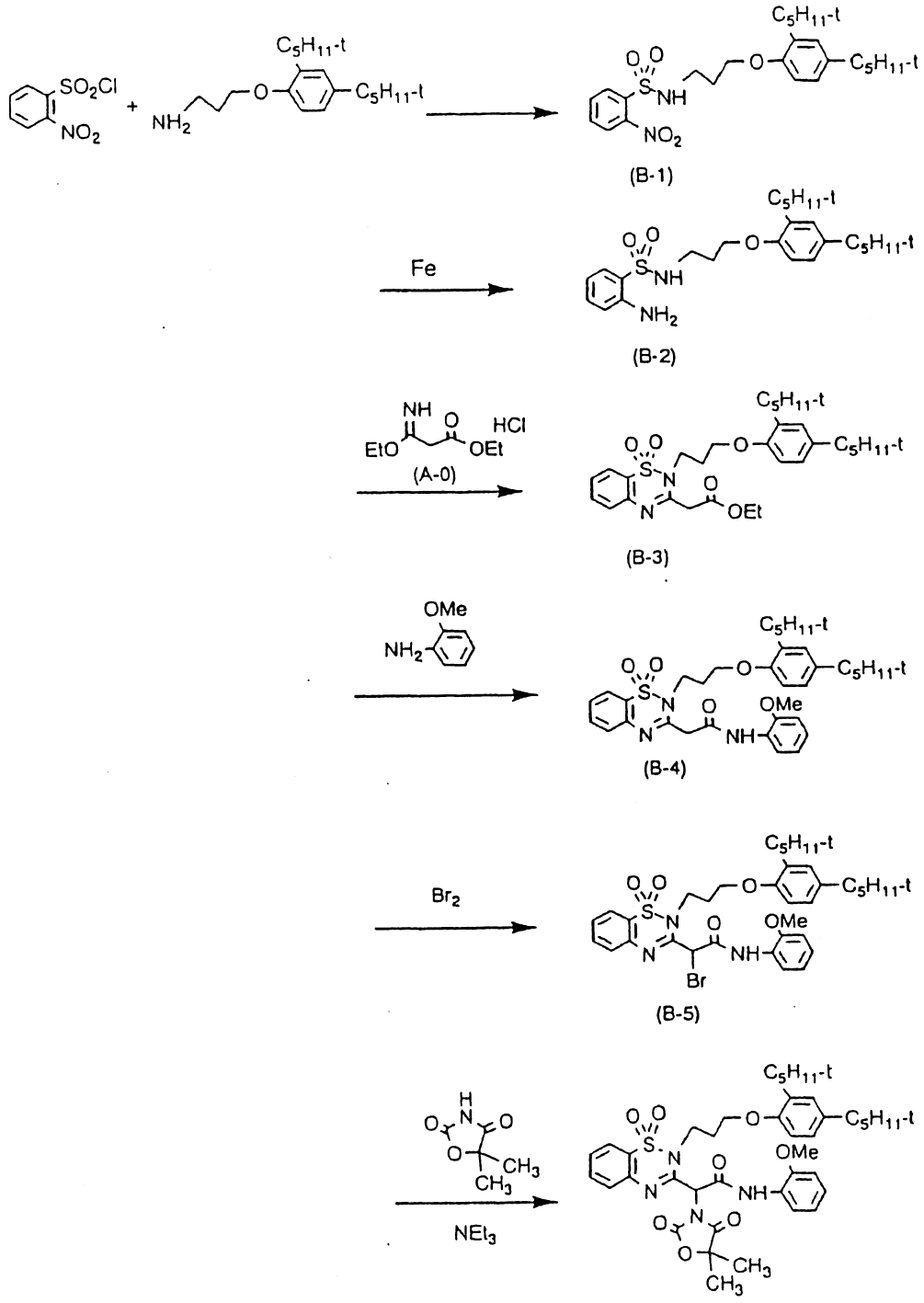
在冰浴上將10毫升含0.45毫升溴之二氯甲烷溶液逐滴加入含110毫升含5.4克化合物(A-4)之二氯甲烷溶液。在室溫將生成混合物攪拌30分鐘後，加入二氯甲烷與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑而得到化合物(A-5)之粗產物。

在室溫經10分鐘將含所有先前合成之化合物(A-S)粗產物於25毫升乙腈之溶液逐滴加入將3.5克5,5-二甲基噁唑啶-2,4-二酮與3.8毫升二乙胺溶於110毫升N,N-二甲基乙醯胺而製備之溶液，然後在室溫攪拌2小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以0.1N氫氧化鉀水溶液、稀氫氯酸及飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用丙酮與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化，然後由乙酸乙酯/己烷之混合溶劑再結晶，產生4.7克偶合劑(1)。

合成例2:偶合劑(3)之合成

依照以下之合成途徑合成偶合劑(3)。

五、發明說明（81）



偶合劑(3)

五、發明說明（82）

在冰浴上將333克氯化鄰硝基苯磺基逐漸攪拌加入含438克3-(2,4-二第三戊基苯氧基)丙胺、210毫升二乙胺與1公升乙腈之溶液。將生成反應混合物加熱至室溫且攪拌又1小時。然後加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗。在有機層以無水硫酸鎂乾燥後，藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生588克化合物(B-1)。

將84.0克還原鐵與8.4克氯化銨分散於540毫升異丙醇與90毫升水之混合物中，並且在回流中加熱1小時。將119克化合物(B-1)逐漸攪拌加入生成分散液。在回流中加熱又2小時後，經矽藻土藉吸濾。將乙酸乙酯與水加入濾液以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑，產生111克如油狀產物之化合物(B-2)。

將111克化合物(B-2)、68.4克亞胺醚之鹽酸鹽(A-O)、與150毫升乙醇之溶液在回流中加熱攪拌1小時。另外加入4.9克亞胺醚之鹽酸鹽且在回流中加熱攪拌又30分鐘。在反應混合物冷卻後，在吸濾下過濾，將100毫升對二甲苯加入濾液然後在回流中加熱4小時，同時藉蒸餾去除乙醇。反應溶液以使用乙酸乙酯與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化。由甲醇結晶產生93.1克化合物(B-3)。

將40.7克化合物(B-3)、18.5克2-甲氧基苯胺、與10毫升對二甲苯之溶液在回流中加熱攪拌6小時。加入乙酸

五、發明說明（83）

乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用乙酸乙酯與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化產生 37.7 克如油狀產物之化合物(B-4)。

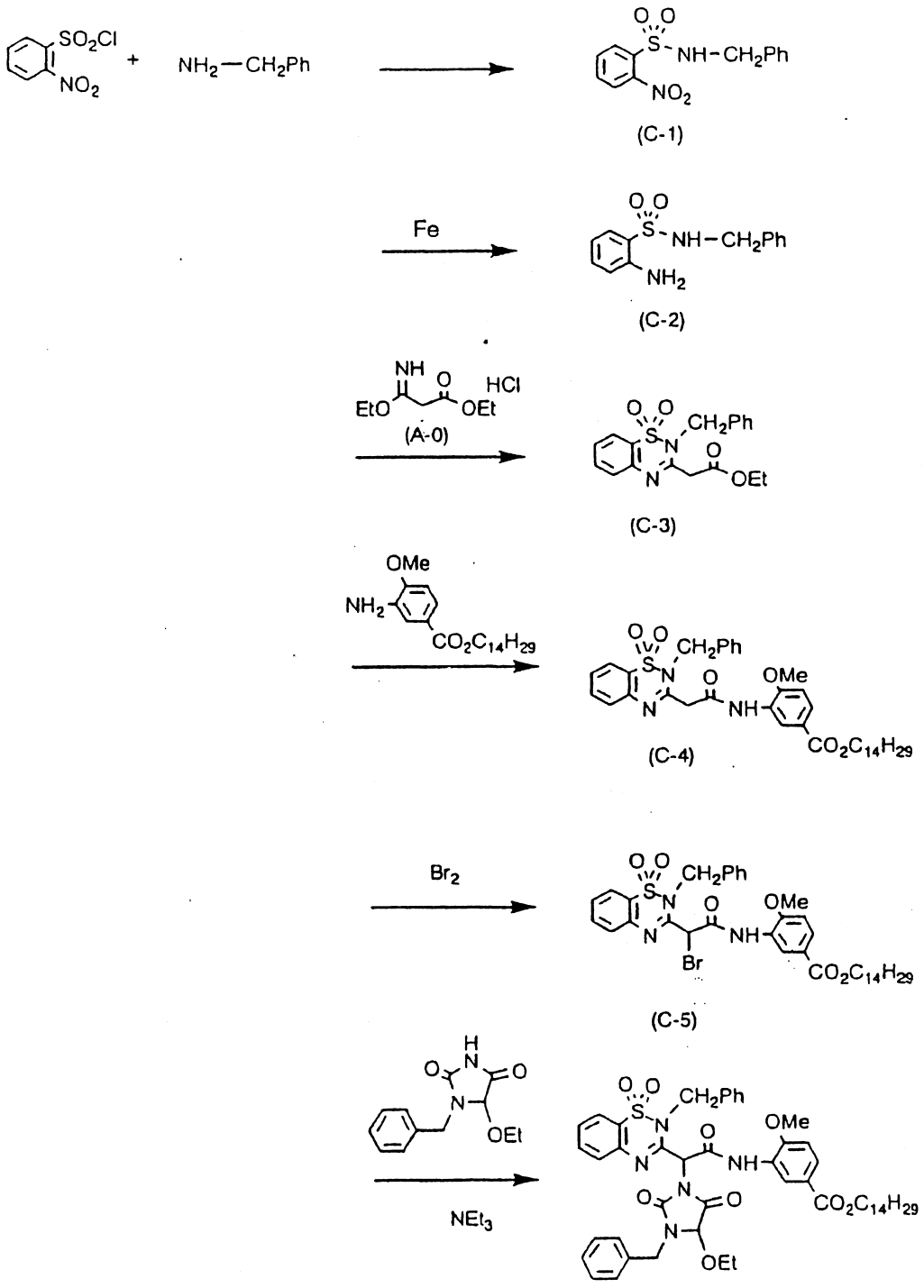
在冰浴上將 35 毫升含 2.1 毫升溴之二氯甲烷溶液逐滴加入 24.8 克化合物(B-4)於 400 毫升二氯甲烷之溶液。在冰浴上將混合物攪拌 30 分鐘後，加入二氯甲烷與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑而得到化合物(B-5)之粗產物。

在室溫經 10 分鐘將含所有先前合成之化合物(B-5)粗產物於 40 毫升乙腈之溶液逐滴加入 15.5 克 5,5-二甲基噁唑啶-2,4-二酮與 16.8 毫升三乙胺於 200 毫升 N,N-二甲基乙醯胺之溶液。將生成混合物加熱至 40℃ 然後攪拌 30 分鐘。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以 0.1N 氫氧化鉀水溶液、稀氫氯酸及飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用丙酮與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生 23.4 克偶合劑(3)。

合成例 3:偶合劑(6)之合成

依照以下之合成途徑合成偶合劑(6)：

五、發明說明（84）



偶合劑(6)

五、發明說明（85）

在冰浴上將39.9克氯化鄰硝基苯磺基逐漸攪拌加入含21.4克苄胺於200毫升乙腈之溶液。將生成反應混合物加熱至室溫。此外，遂滴加入30毫升三乙胺且攪拌1小時。然後加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗。在有機層以無水硫酸鎂乾燥後，藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生31.2克化合物(C-1)。

將44.8克還原鐵與4.5克氯化銨分散於270毫升異丙醇與45毫升水之混合物中，並且在回流中加熱攪拌1小時。將29.2克化合物(C-1)逐漸攪拌加入生成混合物。在回流中加熱又1小時後，反應混合物經矽藻土藉吸濾。將乙酸乙酯與水加入濾液以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑，產生25.5克如油狀產物之化合物(C-2)。

將19.7克化合物(C-2)與22.0克亞胺醚之鹽酸鹽(A-O)於200毫升乙醇之溶液在回流中加熱攪拌4小時。另外加入19.7克亞胺醚之鹽酸鹽且在回流下加熱攪拌4小時。另外加入13克對甲苯磺酸單水合物且在回流中加熱攪拌1小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生3.2克化合物(C-3)。

將2.9克化合物(C-3)、2.9克2-甲氧基-5-十四氧基羰基苯胺於20毫升鄰二甲苯之溶液在回流中加熱攪拌6小時

五、發明說明（86）

。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用乙酸乙酯與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化。由己酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生 3.8 克化合物(C-4)。

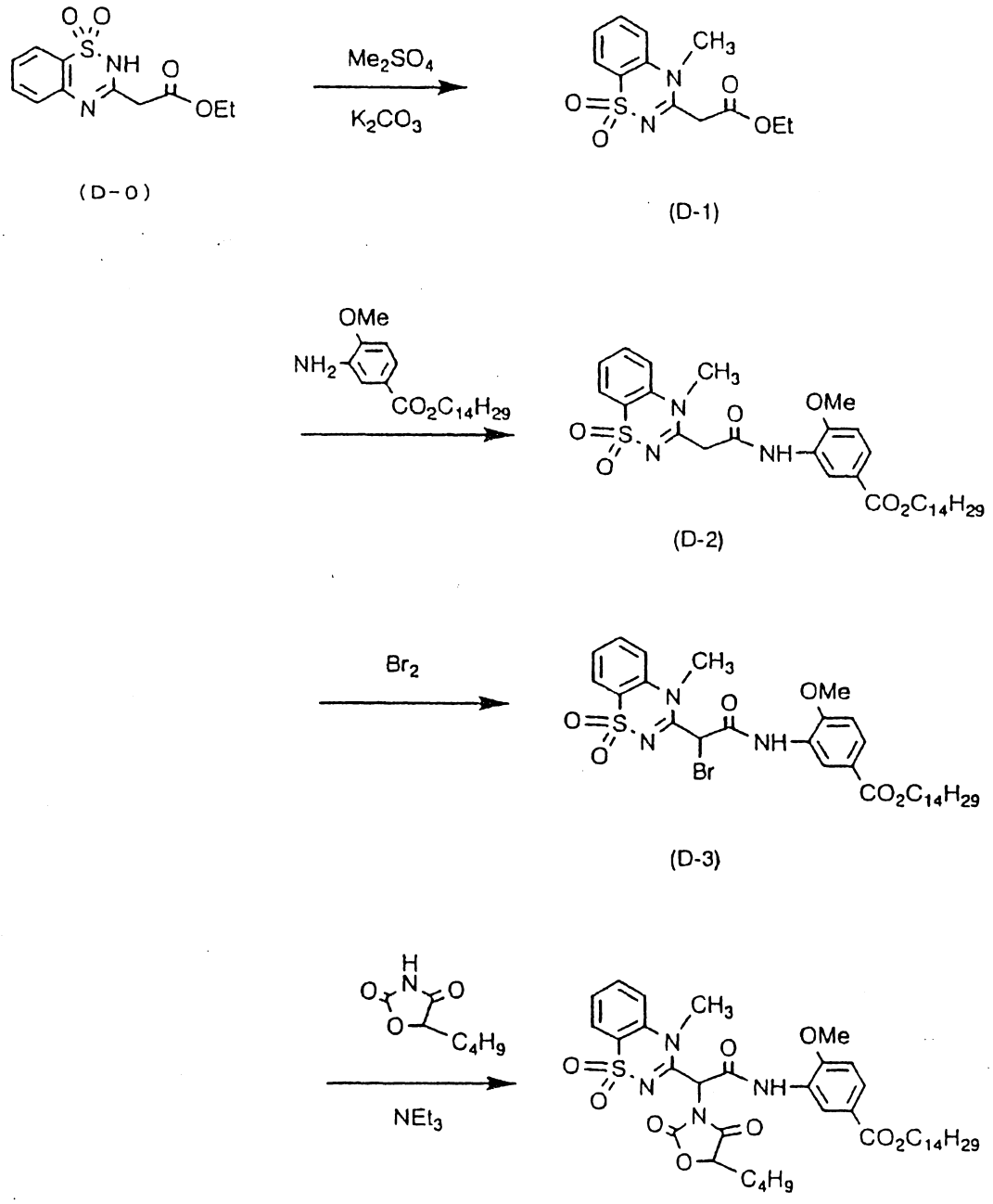
在冰浴上將 10 毫升含 0.26 毫升溴之二氯甲烷溶液逐滴加入含 3.4 克化合物(C-4)於 100 毫升二氯甲烷之溶液。在室溫將混合物攪拌 30 分鐘後，加入二氯甲烷與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑而得到化合物(C-5)之粗產物。

在室溫經 30 分鐘將含所有先前合成之化合物(C-5)粗產物溶於 20 毫升乙腈之溶液逐滴加入 3.5 克 1-苄基-5-乙氧基乙內醯脲與 2.1 毫升三乙胺於 100 毫升 N,N-二甲基乙醯胺之溶液，然後在 40℃ 攪拌 2 小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以 0.1N 氫氧化鉀水溶液、稀氫氯酸及飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用丙酮與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生 3.0 克偶合劑(6)。

合成例 4:偶合劑 31 之合成

依照以下之合成途徑合成偶合劑**(31)**

五、發明說明（87）


Me2SO4
K2CO3
(D-0)
(D-1)
OMe
NH2
CO2C14H29
(D-2)
Br2
Br
(D-3)
C4H9
NEt3
偶合劑(31)

五、發明說明（88）

將 13.9 克硫酸二甲酯逐滴加入化合物(D-0)(美國專利 3,841,880 所述之偶合劑-I)與 16.6 克碳酸鉀於 300 毫升丙酮之溶液，而且在回流中加熱攪拌 2 小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用丙酮與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生 5.6 克化合物(D-1)。同時得到副產物 10.9 克化合物(A-3)。可由如此製備之化合物(A-3)製造偶合劑(1)。

將 5.4 克化合物(D-1)與 7.3 克 2-甲氧基-5-十四氧基羰基苯胺於 50 毫升鄰二氯苯之溶液在回流中加熱攪拌 6 小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生 9.1 克化合物(D-2)。

在冰浴上將 10 毫升含 0.4 毫升溴之二氯甲烷溶液逐滴加入 4.8 克化合物(D-2)於 100 毫升二氯甲烷之溶液。反應混合物在冰浴上攪拌 30 分鐘。然後加入二氯甲烷與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑而得到化合物(D-3)之粗產物。

在室溫經 30 分鐘將含所有先前合成之化合物(D-3)粗產物溶於 50 毫升 N,N-二甲基乙酯胺之溶液逐滴加入 3.8 克 5-丁基嘧唑啶-2,4-二酮與 3.4 毫升三乙胺溶於 100 毫升

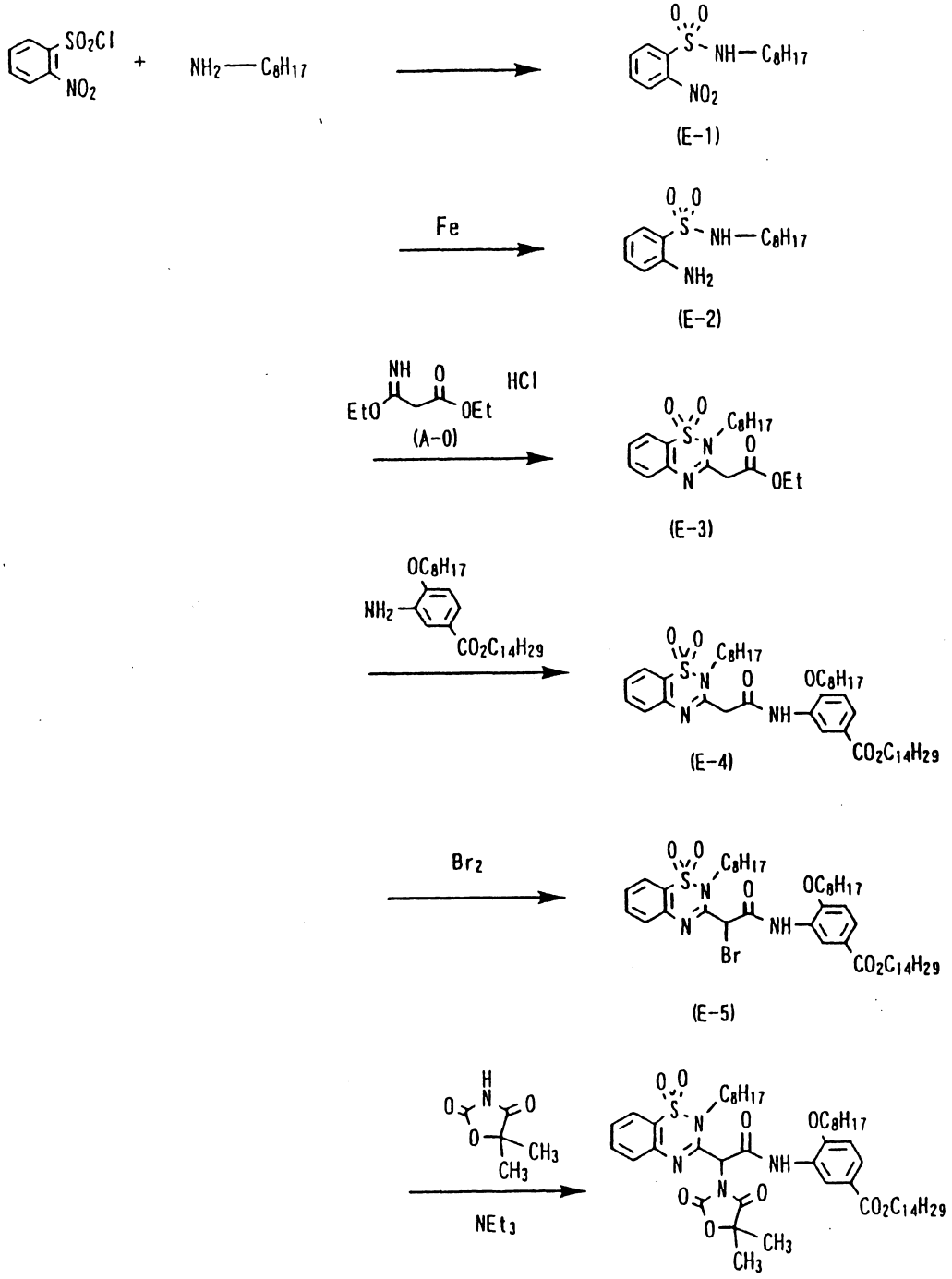
五、發明說明（89）

N,N-二甲基乙醯胺之溶液，而且生成混合物在室溫攪拌1小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以0.1N氫氧化鉀水溶液、稀氫氯酸及飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用丙酮、四氫呋喃與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生2.1克偶合劑(31)。

合成例5:偶合劑(51)之合成

以以下所示之合成途徑合成偶合劑(51)：

五、發明說明（90）


SO2Cl
NO2
+
NH2—C8H17
NH—C8H17
(E-1)
Fe
NH2
(E-2)
NH
O
EtO
OEt
HCl
(A-0)
C8H17
N
(E-3)
OC8H17
NH2
CO2C14H29
(E-4)
Br2
Br
(E-5)
CH3
NEt3
偶合劑(51)

五、發明說明（91）

將44.3克氯化鄰硝基苯磺基逐漸攪拌加入25.8克辛胺於200毫升乙腈之溶液，同時在冰浴上冷卻。將生成反應混合物加熱至室溫且攪拌又1小時。然後加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗。在有機層以無水硫酸鎂乾燥後，藉真空蒸餾去除溶劑，產生55.6克化合物(E-1)。

將44.8克還原鐵與4.5克氯化銨分散於270毫升異丙醇與45毫升水之混合物中，而且生成分散液在回流下加熱攪拌1小時。將24.9克化合物(E-1)逐漸攪拌加入生成混合物。在回流中加熱又1小時後，經矽藻土藉吸濾去除不溶物質。將乙酸乙酯與水加入濾液以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑，產生20.5克化合物(E-2)。

將19.0克化合物(E-2)、40.1克亞胺醚之鹽酸鹽(A-O)、與200毫升乙醇之溶液在回流中加熱攪拌1日。另外加入20.2克亞胺醚之鹽酸鹽，同時在回流下加熱攪拌又1日。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑，產生19.0克化合物(E-3)。

將5.6克化合物(E-3)、9.2克2-辛氧基-5-十四氧基羰基苯胺與20毫升間二氯苯之溶液在回流下加熱攪拌6小時。冷卻後，加入甲醇，及由甲醇結晶產生9.2克化合物(E-4)。

將10毫升含0.45毫升溴之二氯甲烷溶液逐滴加入110

五、發明說明（92）

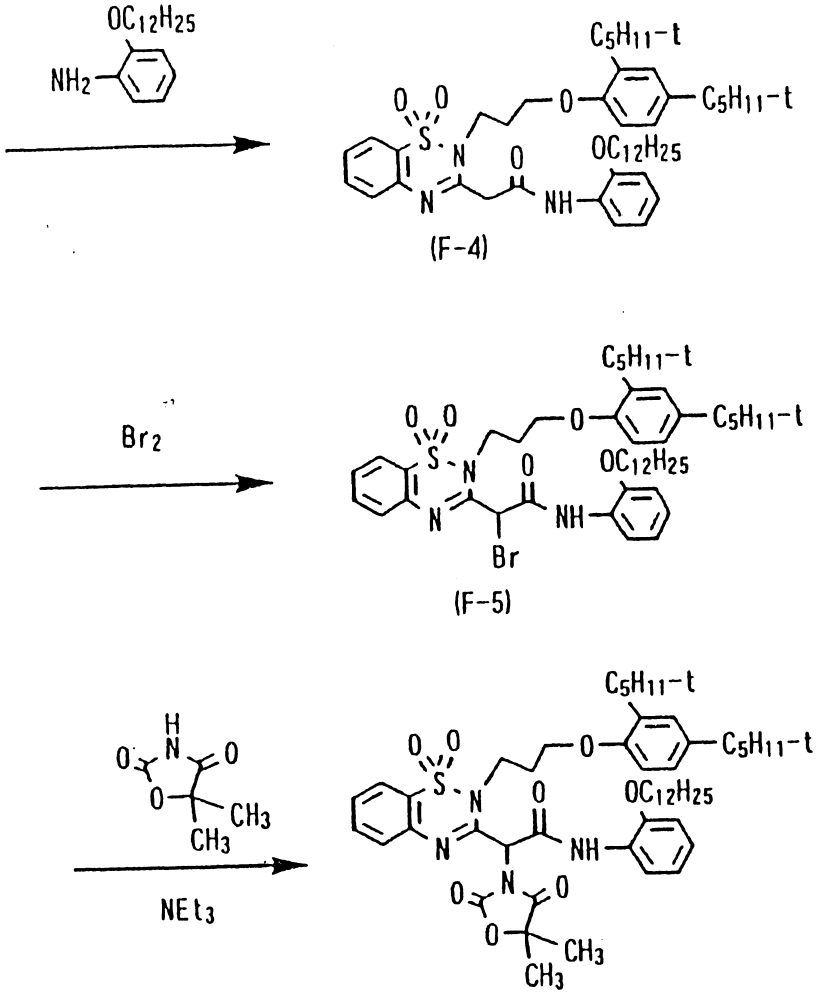
毫升含5.4克化合物(E-4)之二氯甲烷溶液，同時在冰浴上冷卻。在室溫將生成混合物攪拌30分鐘後，加入二氯甲烷與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑而得到化合物(E-5)之粗產物。

在室溫經10分鐘將含所有先前合成之化合物(E-5)粗產物溶於25毫升乙腈之溶液逐滴加入藉由將3.5克5,5-二甲基噁唑啶-2,4-二酮與3.8毫升三乙胺溶於110毫升N,N-二甲基乙醯胺而製備之溶液，然後在室溫將生成混合物攪拌2小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以0.1N氫氧化鉀水溶液、稀氫氯酸及飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用丙酮與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化，得到4.5克偶合劑(51)。

合成例6:偶合劑(53)之合成

以以下所示之合成途徑合成偶合劑(53)：

五、發明說明（93）



偶合劑(53)

攪拌40.7克化合物(B-3)、25.5克2-十二氧基苯胺與10毫升對二甲苯之溶液，同時在回流下加熱6小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用乙酸乙酯與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化，得到38.7克如油狀產物之化合物(F-4)。

五、發明說明（94）

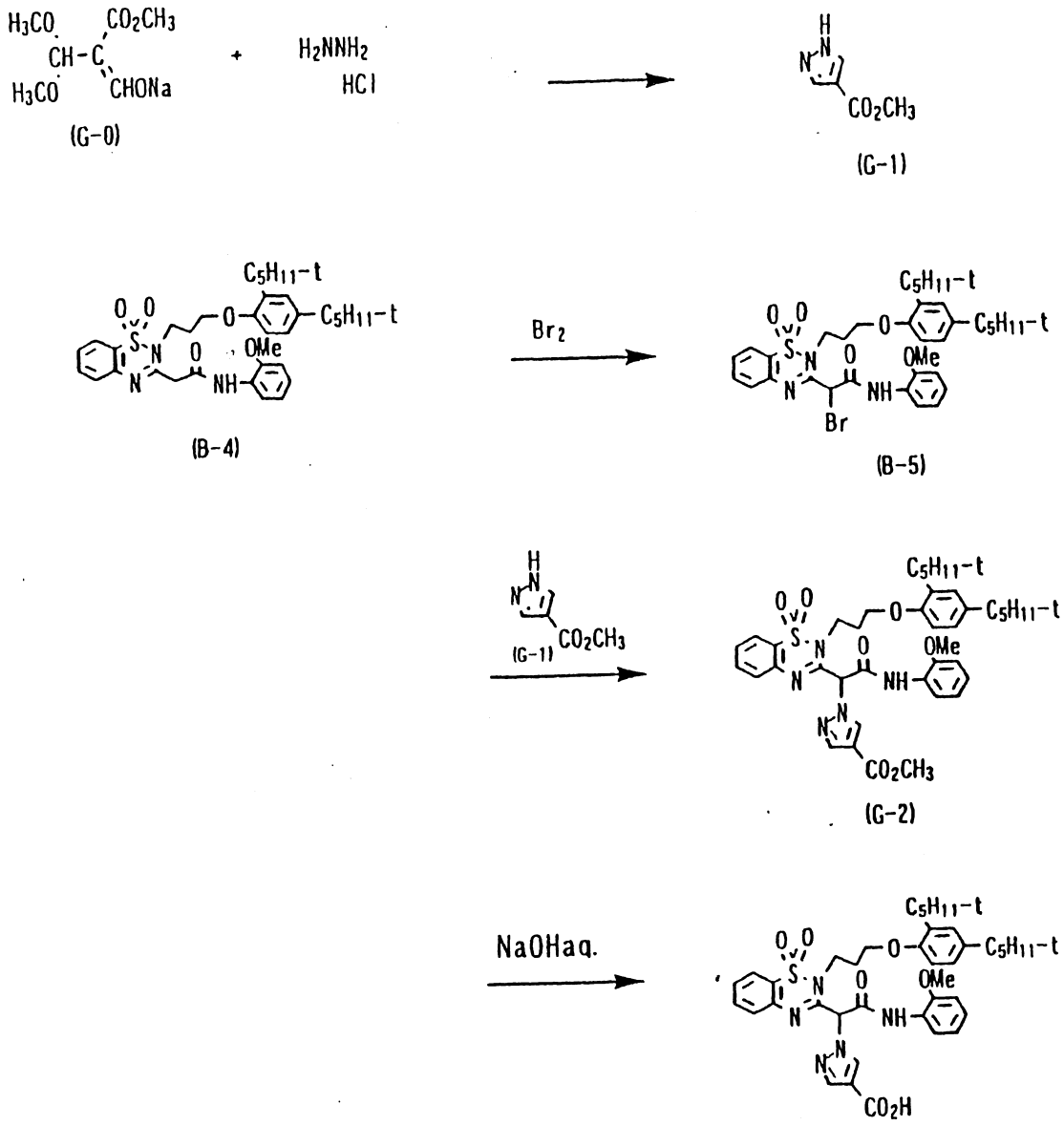
將35毫升含2.1毫升溴之二氯甲烷溶液逐滴加入400毫升含23.8克化合物(F-4)之二氯甲烷溶液，同時在冰上冷卻。在將生成混合物攪拌30分鐘同時在冰浴上冷卻後，加入二氯甲烷與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑而得到化合物(F-5)之粗產物。

在室溫經10分鐘將含所有先前合成之化合物(F-5)粗產物溶於40毫升乙腈之溶液逐滴加入15.6克5,5-二甲基噁唑啶-2,4-二酮與16.5毫升三乙胺於200毫升N,N-二甲基乙醯胺之溶液。將生成混合物加熱至40℃然後攪拌30分鐘。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以0.1氫氧化鉀水溶液、稀氫氯酸及飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用丙酮與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化，產生22.4克偶合劑(53)。

合成例7:偶合劑(103)之合成

以以下所示之合成途徑合成偶合劑(103)：

五、發明說明（95）



偶合劑(103)

將27.4克肼鹽酸鹽加入1.0公升含83.4克化合物(G-0)(純度95%)之甲醇溶液，然後在室溫將生成混合物攪拌一夜。將400毫升水與800毫升醚加入混合物及攪拌，然後過濾不溶物質。濾液以醚萃取。生成有機層以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由乙腈結晶產生40.0克化

五、發明說明（96）

合物(G-1)。

將35毫升含2.1毫升溴之二氯甲烷溶液逐滴加入400毫升含24.8克化合物(B-4)之二氯甲烷溶液，同時在冰上冷卻。在將生成混合物攪拌30分鐘同時在冰浴上冷卻後，加入二氯甲烷與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑而得到化合物(B-5)之粗產物。

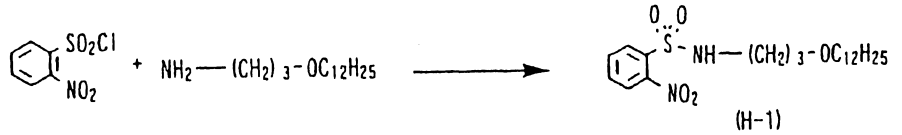
將16.0毫升1,8-二氮雙環[5.4.0]-7-十一烷加入13.5克化合物(G-1)於250毫升N,N-二甲基乙醯胺之溶液。然後更逐滴加入以上製備之化合物(B-5)於250毫升N,N-二甲基乙醯胺之溶液。在逐滴加入結束時，將生成混合物加熱至50℃且攪拌1小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生27.6克化合物(G-2)。

將110毫升2N氫氧化鈉水溶液加入27.6克化合物(G-1)於80毫升四氫呋喃與220毫升甲醇之混合物之溶液。將生成混合物加熱至50℃且攪拌5小時。在以稀氫氯酸中和後，加入乙酸乙酯以分離有機層與水層。有機層以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生24.8克偶合劑(103)。

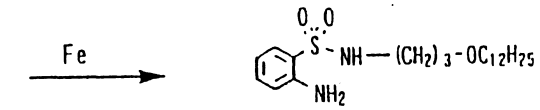
<u>合成例8:偶合劑(112)之合成</u>

以以下所示之合成途徑合成偶合劑(112)：

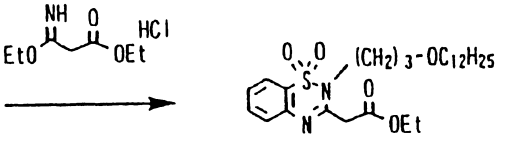
五、發明說明（97）



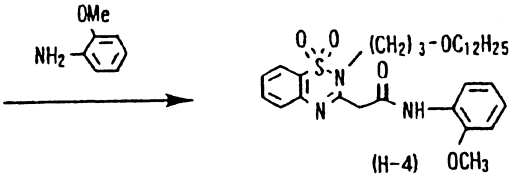
(H-1)



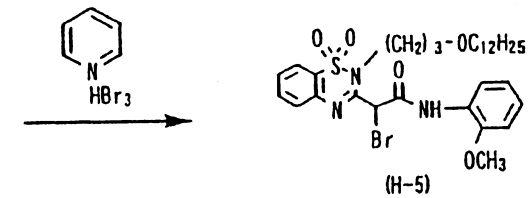
(H-2)



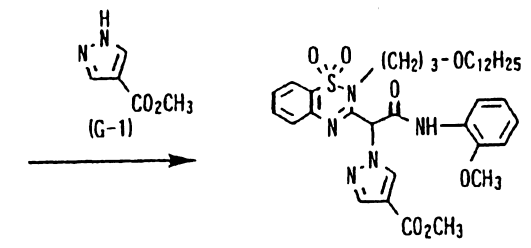
(H-3)



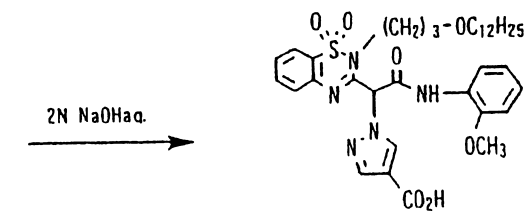
(H-4)



(H-5)



(H-6)



偶合劑(112)

五、發明說明（98）

將 52.5 克氯化鄰硝基苯磺基逐漸攪拌加入 57.8 克 3-月桂氧基丙胺與 33.6 毫升二乙胺於 300 毫升乙腈之溶液，同時在冰上冷卻。將生成反應混合物加熱至室溫且更攪拌一夜。藉由將混合物倒入稀氫氯酸中而結晶，產生 105.8 克化合物(H-1)。

將 109.0 克還原鐵與 10.9 克氯化銨分散於 550 毫升異丙醇與 50 毫升水之混合物中，而且生成分散液在回流下加熱 1 小時。將 105.8 克化合物(H-1)逐漸攪拌加入生成混合物。在回流下加熱又 1 小時後，反應混合物經矽藻土藉吸濾。將乙酸乙酯與水加入濾液以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑，產生了 77.1 克如油狀產物之化合物(H-2)。

將 60.0 克化合物(H-2)與 45.0 克亞胺醚之鹽酸鹽於 300 毫升乙醇之溶液攪拌同時在回流下加熱 1 小時。另外加入 3.0 克亞胺醚之鹽酸鹽，而且生成混合物在回流中加熱攪拌 2 小時。冷卻後，加入 300 毫升對二甲苯，而且在回流下加熱 8 小時，同時蒸餾乙醇。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。乾燥之有機層藉真空蒸餾濃縮以去除溶劑。殘渣藉矽膠管柱層析術純化，得到 54.7 克如油狀產物之化合物(H-3)。

將 25.4 克化合物(H-3)、7.6 克 2-甲氧基苯胺於 60 毫升鄰二甲苯之溶液攪拌同時在回流下加熱 1 小時。然後以 1 小時間隔加入一次 3.5 克量之 2-甲氧基苯胺總共三次，然

五、發明說明（99）

後將生成混合物攪拌同時在回流下加熱6小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣以使用乙酸乙酯與己烷之混合溶劑作爲溶離劑之矽膠管柱層析術純化。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生14.2克化合物(H-4)。

將8.7克過溴酸吡啶加入含14.2克化合物(H-4)於100毫升二氯甲烷之溶液。在室溫將混合物攪拌30分鐘後，加入二氯甲烷與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。乾燥之有機層藉真空蒸餾濃縮以去除溶劑，得到化合物(H-5)之粗產物。

將11.3毫升1,8-二氮雙環[5.4.0]-7-十一烷加入9.5克化合物(G-1)於200毫升N,N-二甲基乙醯胺之溶液。然後更逐滴加入以上製備之化合物(H-5)於100毫升N,N-二甲基乙醯胺之溶液。在逐滴加入結束時，將生成混合物加熱至50℃且攪拌1小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生15.7克化合物(H-6)。

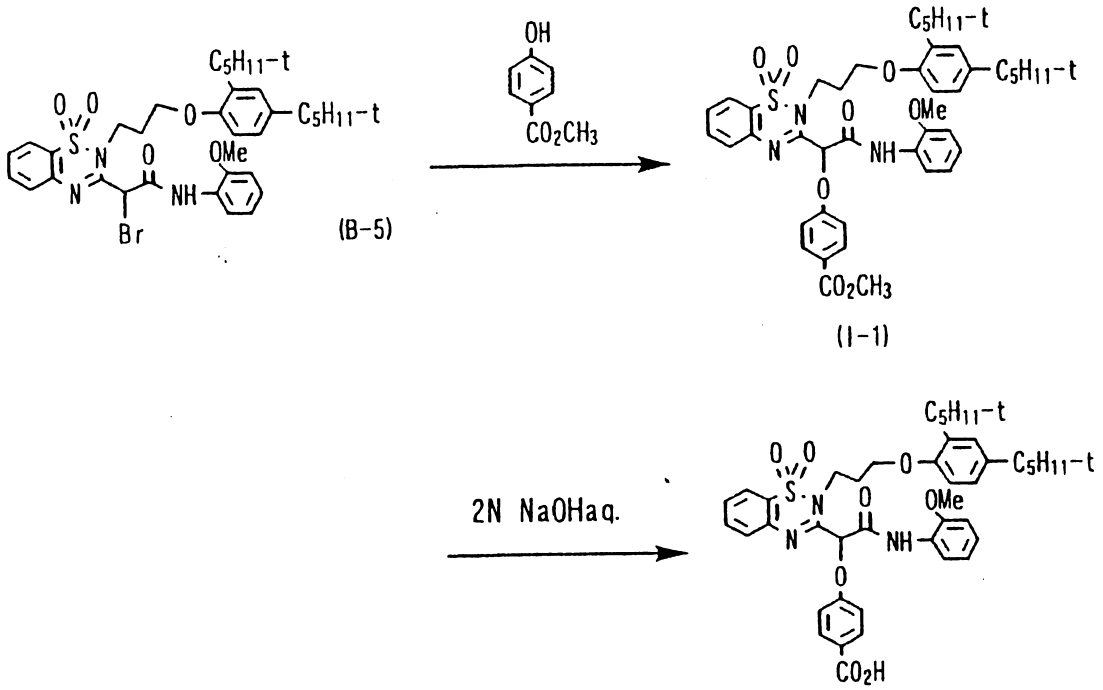
將70毫升2N氫氧化鈉水溶液加入15.7克化合物(H-6)於50毫升四氫呋喃與140毫升甲醇之混合物之溶液。將生成混合物加熱至50℃且攪拌5小時。在以稀氫氯酸中和後，加入乙酸乙酯以分離有機層與水層。有機層以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之

五、發明說明（100）

混合溶劑結晶產生 13.8 克偶合劑(112)。

合成例 9:偶合劑(126)之合成

以以下所示之合成途徑合成偶合劑(126)：



偶合劑(126)

將 8.3 毫升 1,8- 二氮雙環[5.4.0]-7-十一烷加入 8.4 克對羥基苯甲酸酯於 100 毫升 N,N-二甲基乙醯胺之溶液。將 100 毫升含 12.9 克在上述條件下製備之化合物(B-5)粗產物之溶液逐滴加入生成混合物。在室溫攪拌 3 小時後，加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣藉矽膠管柱層析術純化，產生 11.0 克如油狀產物之化合物(1-1)。

將 45 毫升 2N 氫氧化鈉水溶液加入 11.0 克化合物(I-1)

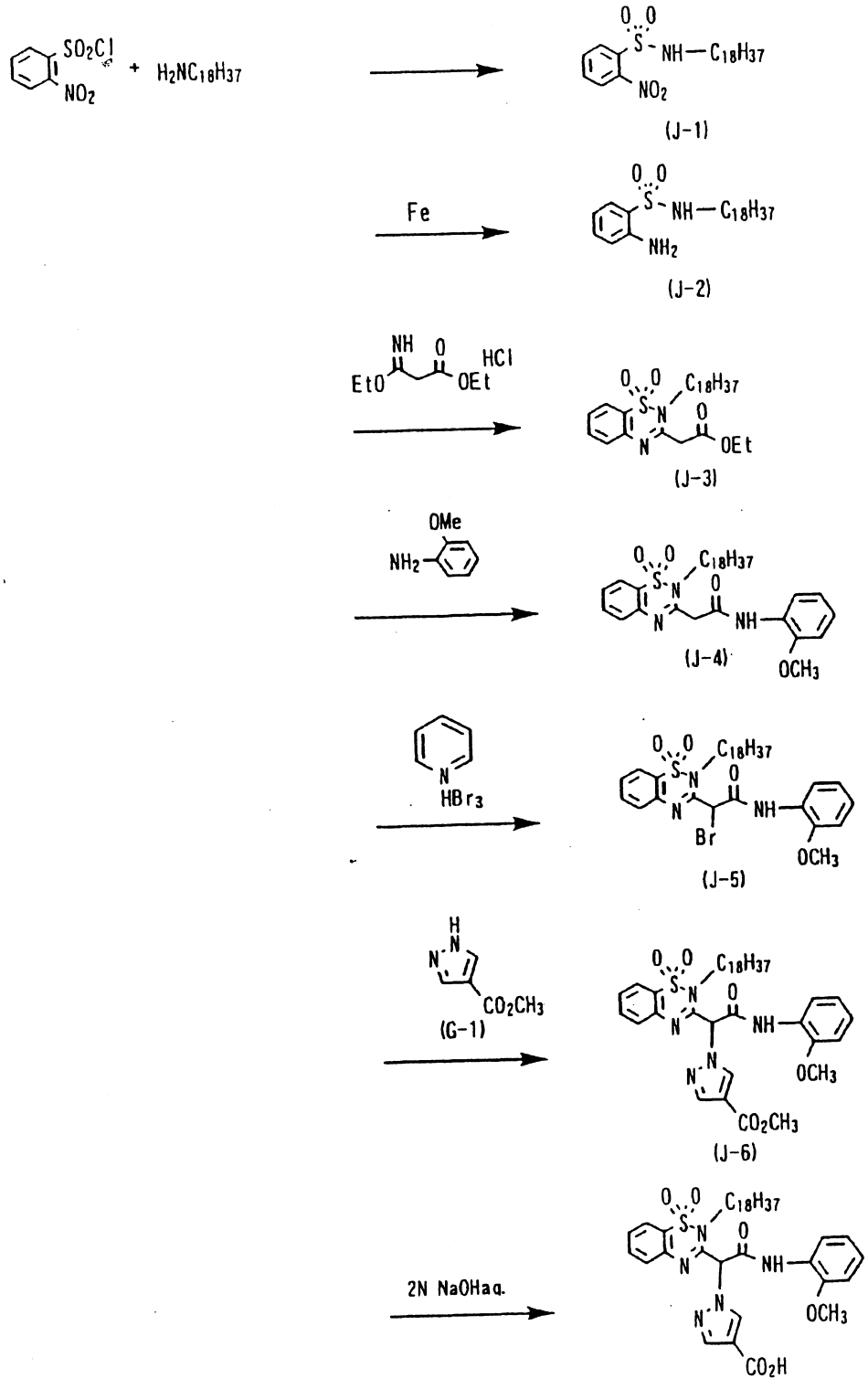
五、發明說明（101）

於30毫升四氫呋喃與50毫升甲醇之混合溶劑之溶液。在50℃攪拌3小時後，混合物以稀氫氯酸中和。加入乙酸乙酯以分離有機層與水層。有機層以碳酸氫鈉水溶液及飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生5.7克偶合劑(126)。

合成例10:偶合劑(129)之合成

以以下所示之合成途徑合成偶合劑(129)：

五、發明說明（102）



偶合劑(129)

五、發明說明（103）

將 50.0 克氯化鄰硝基苯磺基逐漸攪拌加入 61.0 克硬指胺與 32.0 毫升三乙胺於 300 毫升 N,N-二甲基乙醯胺之溶液，同時在冰上冷卻。將生成反應混合物在 40℃ 攪拌 2 小時。藉由將混合物倒入水中而結晶，產生了 9.8 克化合物(J-1)。

將 77.0 克還原鐵與 7,7 克氯化銨分散於 400 毫升異丙醇與 40 毫升水之混合物中，而且生成分散液在回流下加熱 1 小時。將 78.0 克化合物(J-1)逐漸攪拌加入生成混合物。在回流下加熱 3 小時後，反應混合物經矽藻土藉吸濾。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由甲醇結晶產生 45.8 克化合物(J-2)。

將 45.0 克化合物(J-2)與 31.0 克亞胺醚之鹽酸鹽於 400 毫升乙醇之溶液攪拌同時在回流下加熱 1 小時。另外加入 3.0 克亞胺醚之鹽酸鹽，同時在回流中加熱攪拌 3 小時。冷卻後，加入 300 毫升對二甲苯，而且在回流下加熱 18 小時，同時蒸餾乙醇。將乙酸乙酯與水加入濾液以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。由甲醇結晶產生 30.6 克化合物(J-3)。

將 15.0 克化合物(J-3)、4.7 克 2-甲氧基苯胺於 50 毫升鄰二甲苯之溶液攪拌同時在回流下加熱 6 小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑

五、發明說明（104）

。由甲醇結晶產生 14.4 克化合物(J-4)。

將 8.2 克過溴酸吡碇加入含 14.0 克化合物(J-4)於 200 毫升二氯甲烷之溶液。在室溫將混合物攪拌 1 小時後，加入二氯甲烷與水以分離有機層與水層。有機層以飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。乾燥之有機層藉真空蒸餾濃縮以去除溶劑，得到 15.5 克化合物(J-5)之粗產物。

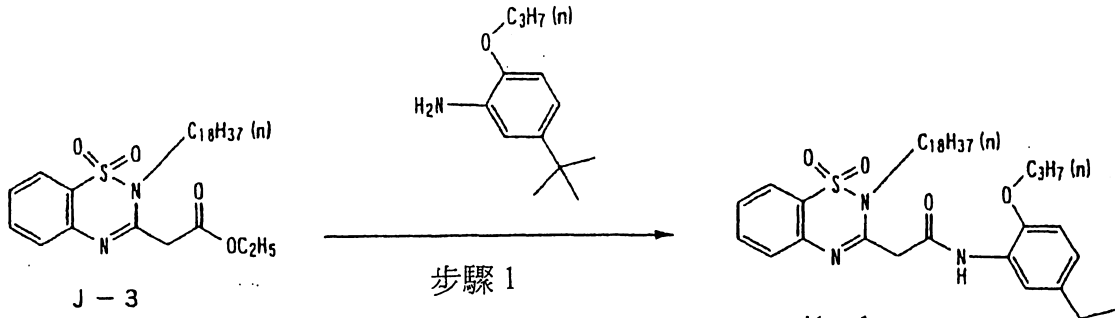
將 10.3 毫升 1,8-二氮雙環[5.4.0]-7-十一烷加入 8.7 克化合物(G-1)於 200 毫升 N,N-二甲基乙醯胺之溶液。將 15.5 克化合物(J-5)於 100 毫升 N,N-二甲基乙醯胺之溶液逐滴加入生成混合物。在逐滴加入結束時，將生成混合物加熱至 50℃ 且攪拌 1 小時。加入乙酸乙酯與水以分離有機層與水層。有機層以稀氫氯酸與飽和鹽水清洗，然後以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣藉矽膠管柱層析術純化，產生 15.0 克化合物(J-6)。

將 60 毫升 2N 氫氧化鈉水溶液加入 15.0 克化合物(J-6)於 50 毫升四氫呋喃與 140 毫升甲醇之混合溶劑之溶液。將生成混合物加熱至 50℃ 且攪拌 3 小時。在以稀氫氯酸中和後，加入乙酸乙酯以分離有機層與水層。有機層以無水硫酸鎂乾燥。藉真空蒸餾去除溶劑。殘渣藉矽膠管柱層析術純化。由乙酸乙酯與己烷之混合溶劑結晶產生 13.2 克偶合劑(129)。

合成例 11:偶合劑(191)之合成

以以下所示之合成途徑合成偶合劑(191)：

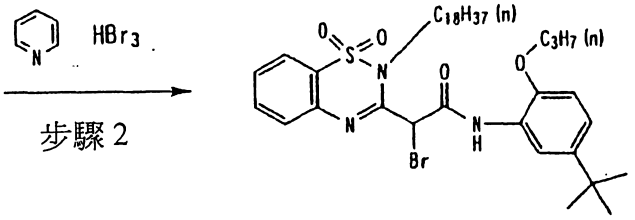
五、發明說明（105）



J－3

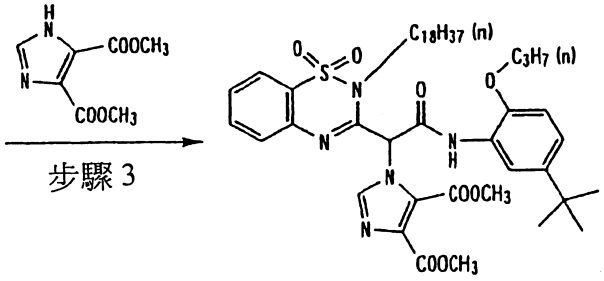
步驟 1

K－1



步驟 2

K－2



步驟 3

偶合劑(191)

步驟 1

在 150℃ 將 62.2 克(105 毫莫耳)化合物 J-3、21.8 克(105 毫莫耳)2-丙氧基-5-第三丁基苯胺、與 300 毫升二甲苯反應 3 小時。然後蒸餾 150 毫升二甲苯，而且更將反應混合物反應 4 小時。將反應混合物冷卻至室溫，及加入 100 毫升甲醇與 200 毫升乙腈，而且藉過濾收集沈澱之結

五、發明說明（106）

晶，及以乙腈完全清洗結晶。將結晶乾燥產生 51.1 克化合物(K-1)(產率 71%)。

步驟 2

將 35.8 克(52.5 毫莫耳)化合物(K-1)、50 毫升二氯甲烷、18.5 克(57.7 毫莫耳)全溴化氫溴酸吡啶鹽在 20℃反應 1 小時。然後加入 100 毫升水，及清洗有機層，而且生成有機層以硫酸鎂乾燥，及在低壓下蒸餾溶劑。如此得到之化合物(K-2)直接用於次一步驟。

步驟 3

將在步驟 2 得到之全量化合物(K-2)、14.5 克(78.8 毫莫耳)4.5-貳(甲氧基碳基)咪唑、11.88 毫升(78.8 毫莫耳)1,8-二氮雙環[5.4.0]-7-十一烷、與 200 毫升二甲基乙醯胺在 20℃反應 30 分鐘。然後將 500 毫升水與 500 毫升二酸乙酯加入反應混合物以分離有機層與水層。有機層以水清洗一次及以飽和鹽水清洗一次，而且以硫酸鎂乾燥，及在低壓下蒸餾溶劑。殘渣藉矽膠管柱層析術(乙酸乙酯/己烷=1/10 至 1/4)純化然後由乙腈再結晶，產生 22.1 克偶合劑(191)(產率 49%)。偶合劑結構以 300MHz ^{1}HNR 及質譜儀證實。

在 25℃在四氫呋喃:水=6:4 中測定偶合劑(191)之 pKa 爲 8.3。

質譜及 ^{1}HNMR 數據示於以下。

質譜(負)測量結果

183,403,629,863(M-1)

五、發明說明（107）

^{1}HNMR之數據(於$CDCl_3$中之δ值)

0.79-0.92(m, 6H), 1.05(bs, 2H), 1.22(bs, 30H), 1.30(s, 9H), 1.48-1.63(tm, 2H), 2.90-3.02(m, 1H), 3.03-3.18(m, 1H), 3.79(q, J=6.6Hz, 2H), 3.84(s, 3H), 3.98(s, 3H), 6.72(d, J=8.9Hz, 1H), 7.04(dd, J1=8.9 Hz, J2=3.0Hz, 1H), 7.18-7.27(m, 1H), 7.54-7.63(m, 2H), 7.73(m, J=8.7Hz, 1H), 7.76(s, 1H), 8.47(d, 3.0Hz, 1H)

（鹵化銀照相感光材料）

本發明之感光材料爲鹵化銀照相感光材料，其中在撐體上形成至少一個感光層，而且感光材料在至少一層感光層中含上述式(I)、(I-2)、(II)、(IIA)、(IIB)、或(II-2)表示之化合物之染料形成偶合劑（以下稱爲本發明之染料形成偶合劑或本發明之偶合劑）。上述偶合劑通常含由一般明膠黏合劑組成之親水性膠體層。一般感光材料可藉由在撐體上提供由至少一個藍色感光鹵化銀乳劑層、至少一個綠色感光鹵化銀乳劑層、與至少一個紅色感光鹵化銀乳劑層組成之感光乳劑層（感光層）而製造。這些所提供感光層之順序可任意地選擇。可使用紅外線感光鹵化銀乳劑層代替至少一個上述之感光乳劑層。基於減色法之顏色再現可藉由將在對應波長範圍具有感光性之鹵化銀乳劑，及用以形成具有對感光顏色爲互補之顏色之染料之偶合劑，加入各感光乳劑層中而實行。然而，如上所述，感光乳劑層及偶合劑之顯影色調不必具有對應之關係。

本發明之形成染料偶合劑可加入任何一個感光乳劑層

五、發明說明（108）

（較佳爲，藍色感光鹵化銀乳劑層或綠色感光鹵化銀乳劑層，特佳爲藍色感光鹵化銀乳劑層）。

在組合對伸苯二胺彩色顯影劑時，本發明之形成染料偶合劑主要作爲黃色偶合劑或紅色偶合劑，特別是黃色偶合劑。因此，在使用對伸苯二胺作爲本發明鹵化銀照相感光材料之彩色顯影劑之情形，較佳爲將本發明之形成染料偶合劑加入含黃色偶合劑或紅色偶合劑顏色形成層中，特佳爲加入黃色形成層中。在其中使用到伸苯二胺以外之彩色顯影劑之系統中，本發明之形成染料偶合劑可作爲產生具有各型色調之染料之形成染料偶合劑。

在本發明之鹵化銀照相感光材料中，偶合劑加入量較佳爲每莫耳鹵化銀爲 1×10^{-3} 至 1 莫耳，更佳爲 2×10^{-3} 至 3×10^{-1} 莫耳。

本發明之偶合劑可藉各種已知分散法加入感光材料中。較佳爲使用水包油分散法，其中首先將化合物溶於高沸點有機溶劑（偶而需要組合低沸點有機溶劑）中，因而溶液，然後將生成溶液乳化及分散於明膠水溶液中，其然後加入鹵化銀乳劑。用於水包油分散法之高沸點有機溶劑之實例敘述於，例如，JP-A5-313327、JP-A5-323539、JP-A-5-323541、JP-A6-258803、JP-A-8-262662 專利、及美國專利 2,322,027。此外，用於乳膠分散法（一種聚合物分散法）之用於浸漬之步驟、效果及乳膠聚合物之指定實例敘述於，例如，美國專利 4,199,363、西德專利申請案(OLS)2,541,274 與 2,541,230、JP-B-53-41091（"JP-B"

五、發明說明（109）

表示經審查日本專利公告）、及歐洲專利公告 029104。此外，使用有機溶劑可溶性聚合物之分散法敘述於，例如，PCT 國際公告 WO88/00723 與 JP-A5450420 專利。甲基丙烯酸酯系列或丙烯醯胺系列聚合物較佳。特別地，由增強影像定色性之觀點，使用丙烯醯胺系列聚合物較佳。

在此使用之名詞"高沸點"指在一般壓力爲 175℃ 或更高之沸點。

可用於本發明之高沸點溶劑之實例敘述於，例如，美國專利 2,322,027。在一般壓力具有 175℃ 或更高之沸點之高沸點溶劑之指定實例包括酞酸酯{例如，酞酸二丁酯、酞酸二環己酯、酞酸二-2-乙基己酯、酞酸癸酯、酞酸貳(2,4-二第三戊基苯基)酯、異酞酸貳(2,4-二第三戊基苯基)酯、酞酸貳(1,1-二-乙基丙基)酯}、磷酸或膦酸之酯（例如，磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酚酯、磷酸 2-乙基己基三苯酯、磷酸三環己酯、磷酸三-2-乙塞己酯、磷酸三-十二酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三氯丙酯、磷酸二-2-乙基己基苯酯）、苯甲酸酯（例如，苯甲酸 2-乙塞己酯、苯甲酸十二酯、對羥基苯甲酸 2-乙基己酯）、醯胺（例如，N,N-二乙基十二醯胺、N,N-二乙基月桂醯胺、N-十四基吡咯啶酮）、磺醯胺（例如，N-丁基苯磺醯胺）、醇與酚（例如，異硬脂醇、2,4-二第三戊酚）、脂族羧酸酯（例如，癸二酸貳(2-乙基己基)酯、壬二酸二辛酯、三丁酸甘油酯、乳酸異硬指酯、檸檬酸三辛酯）、苯胺衍生物（例如，N,N-二丁基-2-丁醯基-5-第三辛基苯胺）、烴（例如，鏈烷烴、十

五、發明說明（110）

二基苯、萘二甲酸二異丙酯）、及氯化鏈烷烴。特別地，較佳爲使用以上之磷酸酯、及 JP-A-6-258803 與 JP-A8-262662 專利中所述之提供氫之化合物，因爲其幫助提供優良之色調。

爲了降低環境之負擔，較佳爲使用歐洲專利 EP-969320A1 與 EP-969321A1 所述之化合物取代以上之酞酸酯。除了上述化合物，可使用檸檬酸三丁酯、異甘油三酯等。

高沸點有機溶劑之介電常數視使用目的而不同，但是較佳爲在 2.0 至 7.0 之範圍，更佳爲在 3.0 至 6.0 之範圍。

高沸點有機溶劑之使用量較佳爲偶合劑質量之 0 至 10 倍，更佳爲其 0 至 4 倍。

此外，可使用具有通常爲 30℃ 或更高，較佳爲 50℃ 至約 160℃ 範圍之沸點之有機溶劑作爲輔助溶劑。輔助溶劑之典型實例包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸乙酯、甲乙酮、環 己烷、乙酸 2-乙氧基乙酯、及二甲基甲醯胺。

爲了改良乳化分散液狀態隨時間之儲存安定性，或抑制照相性質之變動，或改良最終塗料組成物（其中乳化分散液混合鹵化銀乳劑)隨時間之儲存安定性之目的，全部或部份之輔助溶劑偶而需要藉真空蒸餾、麵洗法、超音波等自乳化分散液去除。

如此得到之親油性細粒分散液之平均粒度較佳爲在 0.001 至 1.0 微米之範圍，更佳爲在 0.05 至 0.30 微米之範圍，而且最佳爲在 0.08 至 0.20 微米之範圍。平均粒度可

五、發明說明（111）

以如 Coulter 次微米顆粒分析儀 N4 型（商標名，Coulter Electronics 有限公可製造）之測量裝置測定。如果親油性細粒分散液之平均粒度太大，易於發生偶合劑之顏色形成效率減弱，或感光材料表面上之光澤退化之問題。相對地，如果平均粒度太小，則分散液黏度增加，結果在製造時之處理變困難。

由本發明之偶合劑組成之親油性細粒分散液對分散介質之使用量（以重量比例計）較佳爲在每 1 重量份分散介質爲 2 至 0.1 之範圍，更佳爲在 1.0 至 0.2 之範圍。分散介質之實例包括明膠，其爲典型實例，此外可提及親水性聚合物，如聚乙烯醇。依照使用目的，親油性細粒分散液可含各種化合物與本發明之偶合劑在一起。

本發明之鹵化銀照相感光材料適合用於使用偶合劑之型式之感光材料。特別地，此感光材料適合用於各種彩色照相感光材料，如用於一般目的或電影之彩色負片、用於幻燈片或電視之彩色反相片、彩色相紙、用於一般目的或電影之彩色正片、顯示用感光材料、彩色反相紙、及用於掃描曝光或區域性曝光之彩色試紙；及使用偶合劑之黑白照相感光材料。此外，彩色負片適合用於與鏡片結合之底片，如 JP-B-2-32615 與 JU-B-3-39784 專利（"JU-B"表示經審查日本新型註冊公告）。

在其中將本發明之偶合劑塗佈於彩色相紙之情形，JP-A-11-7109 專利所述之感光材料等，特別是 JP-A11-7109 專利之段號 0071 至 0087 中之敘述較佳，因此 JP-A-11-

五、發明說明（112）

7109專利之以上敘述在此併入作爲參考。

在其中將本發明之偶合劑塗佈於彩色負面之情形，可較佳地應用JP-A-11-305396專利說明書之段號0115至0217之說明，因此其在此併入作爲參考。

在其中將本發明之偶合劑塗佈於彩色反相片之情形，可較佳地應用JP-A-11-84601專利說明書之段號0018至0021之敘述，因此其在此併入作爲參者。

本發明之鹵化銀照相感光材料之較佳具體實施例詳細解釋於下。

本發明之偶合劑主要較佳爲應用於以下兩個具體實施例。

首先解釋第一具體實施例。

（第一具體實施例）

其他已知之照相材料及添加劑可用於本發明之鹵化銀照相感光材料。

例如，可使用穿透型撐體與反射型撐體作爲照相撐體（基料）。至於穿透型撐體，較佳爲使用透明撐體，如纖維素硝酸銀膜，及聚對酞酸伸乙酯之透明膜、或2,6-萘二羧酸(NDCA)與乙二醇(EG)之聚酯、或NDCA、對酞酸與EG之聚酯，其上提供如磁性層之資訊記錄層。至於反射型撐體，特佳爲使用具有其上層合多個聚乙烯層或聚酯層（防水樹脂層或層合層）之基質之反射性撐體，其中至少之一含如氧化鈦之白色顏料。

用於本發明之更佳反射性撐體爲具有紙基質（其具有在鹵化銀乳劑層之相同側具有細孔之聚烯烴層）之撐體。聚

五、發明說明（113）

烯烴層可由多層組成。在此情形，更佳爲撐體由在鹵化銀乳劑層之相同側相鄰明膠層之無細孔聚烯烴（例如，聚丙烯、聚乙烯）層，及較接近紙基質之含細孔聚烯烴（例如，聚丙烯、聚乙烯)層組成。存在於紙基質與照相組成層之間之多層或單層聚烯烴層之密度較佳爲在 0.40 至 1.0 克/毫升之範圍，更佳爲在 0.50 至 0.70 克/毫升之範圍。此外，存在於紙基質與照相組成層之間之多層或單層緊烯烴層之厚度較佳爲在 10 至 100 微米之範圍，更佳爲在 15 至 70 微米之範圍。此外，聚烯烴層對紙基質之厚度比例較佳爲在 0.05 至 0.2 之範圍，更佳爲在 0.1 至 0.5 之範圍。

此外，藉由在以上紙基質與照相組成層之側相反之表面上，即，在紙基質之背面上，提供聚烯烴層兩增強反射性撐體之剛性（機械強度）亦較佳。在此情形，較佳爲背面上之聚烯烴爲其表面去光之聚乙烯或聚丙烯，以聚丙烯更佳。背面上之聚烯烴之厚度較佳爲在 5 至 50 微米之範圍，更佳爲在 10 至 30 微米之範圍，此外，其密度較佳爲在 0.7 至 1.1 克/毫升之範圍。至於用於木發明之反射性撐體，提供於紙基質上之聚烯烴層之較佳具體實施例包括敘述於 JP-A-10-333277、JP-A-10-333278、JP-A-11-52513、JP-A-11-65024、歐洲專利 0880065 與 0880066 者。

此外，較佳爲上述防水樹脂層含螢光白化劑。此外，螢光白化劑亦可分散於感光材料之親水性膠體層。可使用之較佳螢光白化劑包括苯并噁唑系列、薰草素系列、及吡唑啉系列化合物。此外，更佳爲使用苯并噁唑基萘系列與苯

五、發明說明（114）

并噁唑基二苯乙烯之螢光白化劑。螢光白化劑之使用量並未特別地限制，而且較佳爲在1至100毫克/平方米之範圍。在螢光白化劑混合防水樹脂之情形，所使用螢光白化劑對防水樹脂之混合比例較佳爲在樹脂之0.0005至3質量%之範圍，而且更佳爲在0.001至0.5質量%之範圍。

此外，可使用各以含白色顏料之親水性膠體層塗覆於其上之穿透型撐體或以上反射型撐體作爲反射型撐體。

此外，可使用具有鏡面反射金屬表面或二級擴散反射金屬表面之反射型撐體作爲反射型撐體。

至於用於本發明之感光材料之撐體，爲了顯示用途，可採用白色聚酯型撐體，或在鹵化銀乳劑層之相同側上具有含白色顏料層之撐體。此外，爲了改良清晰度，較佳爲在鹵化銀乳劑層側或撐體之反側上提供抗暈層。特別地，較佳爲將撐體之穿透密度調整至0.35至0.8之範圍，使得因穿透及反射光線而擁有顯示。

在本發明之感光材料中，例如，爲了改良影像之清晰度，較佳爲將可藉處理而變色之染料（特別是氧酮系列染料），如歐洲專利0337490A2第27至76頁所述，加入親水性膠體層，使得感光材料在680奈米之光學反射密度爲0.70或更高。亦較佳爲加入12質量%或更高(更佳爲14質量%或更高)之氧化鈦，其經由，例如，二羥或三羥醇（例如，三羥甲基乙烷）表面處理成撐體之防水樹脂層。

本發明之感光材料較佳爲在其親水性膠體層含可藉處理而變色之染料（特別是氧酮染料及花青染料），如歐洲專

五、發明說明（115）

利 0337490A2 第 27 至 76 頁所述，以防止發光或發暈或增強安全光安全性（鈍感性）。此外，歐洲專利 0819977 所述之染料用於本發明亦較佳。

這些水溶性染料中，在以增量使用時，某些退化顏色分離或安全光安全性。可使用且不退化顏色分離之染料之較佳實例包括敘述於 JP-A-5-127324、JP-A-5-127325 與 JP-A-5-216485 專利之水溶性染料。

在本發明中，可使用在處理時可變色之有色層代替水溶性染料，或組合水溶性染料。所使用可藉處理變色之有色層可直接或經含防止處理時顏色混合之試劑（如氫醌與明膠）之中間層間接接觸感光乳劑層。較佳爲相對將與有色層顏色相同之主要顏色顯影之感光乳劑層提供有色層作爲下層（較接近撐體）。亦可各反映各主要顏色而獨立地提供有色層。或者，可提供僅一個或某些選自以上有色層之層。此外，可提供接受變色以符合多個主要顏色區域之有色層。關於有色層之光學反射密度，在用於曝光之波長範圍（對於一般沖印機曝光爲 400 奈米至 700 奈米之可見光區域，及在掃描曝光之情形由光源產生之光之波長）提供最高光學密度之波長，光學密度較佳爲在 0.2 至 3.0 更佳爲 0.5 至 2.5，而且特佳爲 0.8 至 2.0 之範圍內。

上述有色層可藉已知方法形成。例如，其中將固體細粒分散液狀態之染料加入親水性膠體層之方法，如 JP-A-2-282244 專利第 3 頁右上欄至第 8 頁，及 JP-A-3-7931 專利第 3 頁右上欄至第 11 頁左下欄所述；其中陰離子性染料

五、發明說明（116）

在陽離子性聚合物中媒染之方法，其中將染料吸收至鹵化銀等之細粒上且固定於層中之方法，及其中使用膠體銀之方法，如 JP-A-1-239544 專利所述。至於分散固態染料細粉之方法，例如，可加入 JP-A-2-30244 專利第 4 至 13 頁敘述其中染料之固體細粒在 pH6 或更低爲至少實質上水不溶性，但是在 pH8 或更高爲至少實質上水溶性。在陽離子性聚合物中媒染陰離子性染料之方法敘述於，例如，JP-A2-84637 專利第 18 至 26 頁。美國專利 2,688,601 與 3,459,563 揭示一種製備作爲光吸收劑之膠體銀之方法。這些方法中，較佳爲加入染料之細粒及使用膠體銀之方法。

可用於本發明之鹵化銀乳劑中之鹵化銀顆粒較佳爲實質上具有{001}平面（這些顆粒可在其尖端修圓，而且更可具有更高級數之平面）之立方體或四面體結晶顆粒，或八面體結晶顆粒。或者，亦較佳爲使用其中具有 2 或更高之縱橫比且由{001}或{111}平面組成之管形顆粒關於總突起面積佔 50%或更高之比例之鹵化銀乳劑。名詞"縱橫比"指具有等於個別顆粒突起面積之面積之圓形之直徑除以顆粒厚度得到之值。在本發明中，較佳爲使用立方體顆粒、或具有{100}平面作爲主要面之管形顆粒、或具有{111}平面作爲主要面之管形顆粒。

至於可用於本發明之鹵化銀乳劑，可使用，例如，氯化銀、溴化銀、碘溴化銀、或氯(碘)溴化銀乳劑。爲了快速處理，較佳爲使用具有 95 莫耳%或更高之氯化銀含量之氯化銀或氯溴化銀乳劑，更佳爲具有 98 莫耳%或更高之

五、發明說明（117）

氯化銀含量之鹵化銀乳劑。這些鹵化銀乳劑中特佳爲含在其表面上具有溴化銀局部相之氯化銀顆粒者，因爲得到照相性質之高敏感性及安定性。

溴化銀局部相較佳爲藉由在溴化銀局部相具有至少10莫耳%總溴化銀含量之局部相之外延生長形成。溴化銀局部相之溴化銀含量較佳爲在10至60莫耳%之範圍，而且最佳爲在20至50莫耳%之範圍。溴化銀局部相較佳爲由具有相對組成用於本發明之鹵化銀顆粒之全部銀莫耳量爲0.1至5莫耳%，更佳爲0.3至4莫耳%數量之銀組成。溴化銀局部相較佳爲摻染週期表第VIII族金屬之錯合物離子，如氯化銥(III)、溴化銥(III)、氯化銥(IV)、六氯銥酸(III)鈉、六氯銥酸(IV)鉀、六胺銥酸(IV)鹽、三草酸銥(III)鹽、及三草酸銥(IV)鹽。這些化合物之加入量可視使用目的在廣泛範圍變化，而且較佳爲每莫耳鹵化銀在10^{-9}至10^{-2}莫耳之範圍。

在顆粒形成時或在乳劑之物理熟成時期，在用於本發明之鹵化銀乳劑中可加入銥以外之各種多價金屬離子雜質。至於所使用雜質之實例，可組合使用週期表第VIII族金屬之鹽或錯合物，如鐵、釕、鋨、銠、銥、鎘、鋅、鉛、銅、與鉈。在本發明中，具有至少4個氰基配位基之金屬之化合物特佳，如鐵、釕、鐵、與銠，因爲進一步加強高發光強度敏感性且亦抑制潛像敏化。銥化合物對高發光強度曝光安定性提供傑出之效果。這些化合物之使用量可視使用目的在廣泛範圍變化，而且較佳爲每莫耳鹵化銀在

五、發明說明（118）

10^{-9}莫耳至10^{-2}莫耳之範圍。

含於用於本發明之鹵化銀乳劑之鹵化銀顆粒具有較佳爲0.1微米至2微米之平均粒度（粒度在此指等於個別顆粒之突起面積之圓形之直徑，及取數量平均作爲平均粒度）。

關於這些顆粒之大小分布，具有20%或更小，更佳爲15%或更小，而且更佳爲10%或更小之變異係數之所謂單分散乳劑較佳。爲了得到較寬之自由度，亦較佳爲在相同層中摻合上述單分散乳劑，或藉單分散乳劑之多層塗覆形成多層結構。

各種化合物或其先質可含於用於本發明之鹵化銀乳劑中，以在照相材料之製造、儲存或照相處理時防止發生霧化或安定照相性能。用於以上目的之化合物之指定實例揭示於JP-A-62-215272專利第39至72頁，而且其可較佳地使用。此外，亦較佳爲使用歐洲專利0447647揭示之5-芳基胺基-1,2,3,4-噻三唑化合物（其中芳基殘基具有至少一個電子吸引基）。

此外，在本發明中，爲了增強鹵化銀乳劑之安定性，較佳爲使用JP-A-11409576專利所述之氧肟酸衍生物；其中相鄰羰基之雙鍵兩端均經胺基或羥基取代之環形酮，如JP-A-11-327094專利所述（特別是JP-A-11-327094專利之式(SI)及段號0036至0071之敘述所表示者，其在此併入作爲參考）；各經硫基取代之兒茶酚與氫醌，如JP-A-11-143011專利所述（例如，4,5-二羥基-1,3-苯二磺酸、2,5-二羥基-1,4-苯二磺酸、3,4-二羥基苯磺酸、2,3-二羥基苯

五、發明說明（119）

磺酸、2,5-二羥基苯磺酸、3,4,5-三羥基苯磺酸、及其鹽）；JP-A-11-102045專利之式(I)至(III)任何之一表示之水溶性還原劑，及美國專利5,556,741之式(A)表示之羥基胺（較佳爲將美國專利5,556,741之第4欄第56行至第11欄第22行之敘述應用於本發明，而且其在此併入作爲參考）。

爲了在本發明之各層照相材料中，給與感光乳劑在所需光波長區域之光譜敏感性之目的，通常進行光譜敏化。

用於本發明照相材料之藍、綠及紅光區域光譜敏化用光譜敏化染料包括，例如，F.M. Harmer之Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds, John Wiley & Sons, 紐約，倫敦(1964)所揭示者。較佳地用於本發明之化合物及光譜敏化方法之指定實例包括以上JP-A-62-215272專利第22頁右上欄至第38頁所述者。此外，由安定性、吸收強度及曝光之溫度相關性等之觀點，JP-A-3123340專利所述之光譜敏化染料作爲具有高氯化銀含量之鹵化銀乳劑顆粒之紅色感光光譜敏化染料非常佳。

這些光譜敏化染料之加入量視情況而在廣泛範圍變化，而且較佳爲每莫耳鹵化銀在0.5×10^{-6}莫耳至1.0×10^{-2}莫耳之範圍，更佳爲在1.0×10^{-6}莫耳至5.0×10^{-3}莫耳之範圍。

可用於本發明之鹵化銀乳劑通常爲化學敏化。化學敏化可利用加入不安定硫化合物代表之硫敏化、金敏化代表之貴重金屬敏化、及還原敏化單獨或組合而實行。在化學敏化中較佳地使用之化合物包括JP-A-62-215272專利第

五、發明說明（120）

18頁右下欄至第22頁右上欄所述者。這些化學敏化中，金敏化鹵化銀乳劑特佳，因爲可藉金敏化進一步降低在進行雷射光等之掃描曝光時發生之照相性質之變動。爲了進行金敏化，可使用如氯金酸或其鹽、硫氰酸金、硫代硫酸金、及膠體硫化金之化合物。這些化合物之加入量可視情況在廣泛範圍變化，而且通常每莫耳鹵化銀在 5×10^{-7} 莫耳至 5×10^{-3} 莫耳之範圍，較佳爲在 1.0×10^{-6} 莫耳至 1×10^{-4} 莫耳之範圍。在本發明中，金敏化可與其他敏化方法組合使用，例如，硫敏化、砷敏化、碲敏化、還原敏化、或使用金化合物以外之貴重金屬化合物之貴重金屬敏化。

如上所述，本發明之鹵化銀照相感光材料可用於彩色負片、彩色正片、彩色反相片、彩色反相照相沖印紙、彩色照相沖印紙等。這些材料中，本發明之感光材料較佳爲用於第一具體實施例之彩色照相沖印紙。

彩色照相沖印紙較佳爲在撐體上具有至少一個黃色形成鹵化銀乳劑層、至少一個紅色形成鹵化銀乳劑層、及至少一個青色形成鹵化銀乳劑層。通常，這些鹵化銀乳劑層由撐體起爲黃色形成鹵化銀乳劑層、紅色形成鹵化銀乳劑層、及青色形成鹵化銀乳劑層。

然而，可採用異於以上之其他層配置。

例如，在本發明之偶合劑作爲黃色偶合劑時，可在撐體上之任何位置提供含黃色偶合劑鹵化銀乳劑層。然而，在其中鹵化銀管形顆粒含於含黃色偶合劑層之情形，較佳爲含黃色偶合劑層位於距撐體比含紅色偶合劑鹵化銀乳劑層

五、發明說明（121）

與含青色偶合劑鹵化銀乳劑層至少之一遠。此外，由加速彩色顯影、加速去銀、及降低敏化染料造成之殘色之觀點，較佳爲含黃色偶合劑鹵化銀乳劑層位於距撐體比起其他鹵化銀乳劑層爲最遠。此外，由降低漂白定影褪色之觀點，較佳爲含青色偶合劑鹵化銀乳劑層位於其他鹵化銀乳劑層之中間。另一方面，由降低光褪色之觀點，較佳爲含青色偶合劑鹵化銀乳劑層爲最下層。此外，各黃色形成層、紅色形成層與青色形成層可由二或三層組成。亦較佳爲顏色形成層藉由相鄰鹵化銀乳劑層配置含偶合劑之無鹵化銀乳劑層而形成，例如，如 JP-A-4-75055、JP-A-9-114035、JP-A-10-246940 專利、及美國專利 5,576,159 所述。

用於本發明之鹵化銀乳劑與其他材料（添加劑等）、照相組成層（層配置等）、及用以處理照相材料之處理方法與處理用添加劑之較佳實例，揭示於 JP-A-62-215272、JP-A2-33144 專利與歐洲專利 0355660A2。特別地，較佳爲使用歐洲專利 0355660A2 所揭示者。此外，亦較佳爲使用，例如，JP-A-5-34889、JP-A-359249、JP-A-4-313753、JP-A-4-270344、JP-A-5-66527、JP-A-4-34548、JP-A-4145433、JP-A-2-854、JP-A-1-158431、JP-A-2-90145、JP-A-3-194539、JP-A-2-93641、及歐洲專利公告 0520457A2 所揭示之鹵化銀彩色照相感光材料及其處理方法。

五、發明說明（122）

特別地，至於上述之反射性撐體與鹵化銀乳劑、及摻染於鹵化銀顆粒中之不同種類之金屬離子、鹵化銀乳劑之儲存安定劑或防霧劑、化學敏化方法（敏化劑）、光譜敏化方法（光譜敏化染料）、青、紅與黃色偶合劑及其乳化與分散法、染料安定性改良劑（污點抑制劑與變色抑制劑）、染料（有色層）、明膠之種類、感光材料之層結構、及感光材料之膜 pH，以下表 1 所示之專利公告中所述者較佳地用於本發明。

表 1

元件	JP-A-7-10448	JP-A-7-77775	JP-A-7-301895
反射型基料	第 7 欄第 12 行至第 12 欄第 19 行	第 35 欄第 43 行至第 44 欄第 1 行	第 5 欄第 40 行至第 9 欄第 26 行
鹵化銀乳劑	第 72 欄第 29 行至第 74 欄第 18 行	第 44 欄第 36 行至第 46 欄第 29 行	第 77 欄第 48 行至第 80 欄第 28 行
不同之金屬離子物種	第 74 欄第 19 至 44 行	第 46 欄第 30 行至第 47 欄第 5 行	第 80 欄第 29 行至第 81 欄第 6 行
儲存安定劑或防霧劑	第 75 欄第 9 至 18 行	第 47 欄第 20 至 29 行	第 18 欄第 11 行至第 31 欄第 37 行(特別是氫硫基雜環化合物)
化學敏化方法(化學敏化劑)	第 74 欄第 45 行至第 75 欄第 6 行	第 47 欄第 7 至 17 行	第 81 欄第 9 至 17 行
光譜敏化方法(光譜敏化劑)	第 75 欄第 19 行至第 76 欄第 45 行	第 47 欄第 30 行至第 49 欄第 6 行	第 81 欄第 21 行至第 82 欄第 48 行
青色偶合劑	第 12 欄第 20 行至第 39 欄第 49 行	第 62 欄第 50 行至第 63 欄第 16 行	第 88 欄第 49 行至第 89 欄第 16 行
黃色偶合劑	第 87 欄第 40 行至第 88 欄第 3 行	第 63 欄第 17 至 30 行	第 89 欄第 17 至 30 行
紅色偶合劑	第 88 欄第 4 至 18 行	第 63 欄第 3 行至第 64 欄第 11 行	第 31 欄第 34 行至第 77 欄第 44 行及第 88 欄第 32 至 46 行
偶合劑之乳化及分散方法	第 71 欄第 3 行至第 72 欄第 11 行	第 61 欄第 36 至 49 行	第 87 欄第 35 至 48 行

I297686

表 1(續)

元件	JP-A-7-10448	JP-A-7-77775	JP-A-7-301895
染料影像保存力改良劑(抗污劑)	第 39 欄第 50 行至第 70 欄第 9 行	第 61 欄第 50 行至第 62 欄第 49 行	第 87 欄第 49 行至第 88 欄第 48 行
抗褪色劑	第 70 欄第 10 行至第 71 欄第 2 行		
染料(著色層)	第 77 欄第 42 行至第 78 欄第 41 行	第 7 欄第 14 行至第 19 欄第 42 行, 及第 50 欄第 3 行至第 51 欄第 14 行	第 9 欄第 27 行至第 18 欄第 10 行
明膠	第 78 欄第 42 至 48 行	第 51 欄第 15 至 20 行	第 83 欄第 13 至 19 行
感光材料之層結構	第 39 欄第 11 至 26 行	第 44 欄第 2 至 35 行	第 31 欄第 38 行至第 32 欄第 33 行
感光材料之模 PH	第 72 欄第 12 至 28 行		
掃描曝光	第 76 欄第 6 行至第 77 欄第 41 行	第 49 欄第 7 行至第 50 欄第 2 行	第 82 欄第 49 行至第 83 欄第 12 行
顯影溶劑中之防腐劑	第 88 欄第 19 行至第 89 欄第 22 行		

五、發明說明（125）

至於在本發明中可組合使用之其他青色、紅色及黃色偶合劑，亦可有利地使用 JP-A-62-215272 專利第 91 頁右上欄第 4 行至第 121 頁左上欄第 6 行；JP-A2-33144 專利第 3 頁右上欄第 14 行至第 18 頁左上欄最後一行、及第 30 頁右上欄第 6 行至第 35 頁右下欄第 11 行；及歐洲專利 0355,660(A2)第 4 頁第 15 至 27 行、第 5 頁第 30 行至第 28 頁最後一行、第 45 頁第 29 至 31 行、第 47 頁第 23 行至第 63 頁第 50 行所揭示者。

此外，加入 W098/33760 專利之式(II)或(III)表示之化合物或 JP-A-10-221825 專利式(D)表示之化合物對本發明較佳。

在本發明之鹵化銀照相感光材料中，本發明之形成染料偶合劑可單獨或組合使用。在其中使用偶合劑作爲黃色偶合劑之情形，除了上述表中所述之化合物，可較佳地組合上述偶合劑使用之其他黃色偶合劑爲其中醯基具有 3-員至 5-員環形結構之醯基乙苯胺黃色偶合劑，如歐洲專利 0447969A1 所述；具有環形結構之丙二苯胺黃色偶合劑，如歐洲專利 0482552A1 所述；吡咯-2-或 3-基-或吲哚-2-或 3-基-羰基乙苯胺系列偶合劑，如歐洲專利 0953870A1、0953871A1、0953871A2、0953873A1、0953874A1、與 0953875A1 所述；具有二噚烷結構之醯基乙醯胺黃色偶合劑，如美國專利 5,118,599 所述。其中，醯基爲 1-烷基環丙烷-1-羰基之醯基乙醯胺黃色偶合劑、或其中苯胺部份組成吲哚啉環之丙二苯胺黃色偶合劑，組合上述本發明之

五、發明說明（126）

偶合劑使用特佳。

用於本發明之青色偶合劑較佳爲酚系列或萘酚系列青色偶合劑，或雜環偶合劑。

酚系列較佳，例如，JP-A-10-333279專利所述之式(ADF)表示之青色偶合劑，及上述表中之任何偶合劑。

較佳爲使用生成染料之色調及定色性改良且敘述於美國專利5,888,716之2,5-二醯基胺基酚偶合劑。

至於雜環偶合劑，以下組合本發明之偶合劑使用較佳：EP 0488248與EP 0491197A1專利所述之吡咯并唑系青色偶合劑，及在其6位置具有氫鍵基或電子吸引基之吡咯并唑系青色偶合劑，如美國專利4,873,183與4,916,051所述，特佳爲在其6位置具有胺甲醯基之吡咯并唑系青色偶合劑，如JP-A-8-171118、JP-A-8-311360與JP-A-8-339060專利所述。

這些青色偶合劑中，如JP-A-11-282138專利之式(I)表示之吡咯并唑系青色偶合劑特佳。此公告之段號0012至0059之敘述，及例示青色偶合劑(1)至(47)可應用於本發明，而且在此併入作爲參者。

此外，本發明之偶合劑亦可組合JP-A-2-33144專利敘述之二苯基咪唑系列青色偶合劑；EP 0333185A2專利所述之3-羥基吡啶系列青色偶合劑（特別是使4-當量偶合劑之偶合劑(42)具有氯脫離基而形成之2-當量偶合劑、及提及作爲指定例之偶合劑(6)與(9)較佳）；JP-A64-32260專利所述之環形活性亞甲基系列青色偶合劑（特別是提及

五、發明說明（127）

作爲指定例之偶合劑3、8、與34較佳）；歐洲專利0456226A1所述之吡咯并吡唑系青色偶合劑；或歐洲專利0484909所述之吡咯并咪唑系青色偶合劑使用。

至於用於本發明之紅色偶合劑，可使用5吡唑酮系列紅色偶合劑或吡唑并唑系列紅色偶合劑，如上表中上述專利公告中所述者。其中，就由其形成之影像之色調與安定性及偶合劑之顏色形成性質而言，較佳爲使用其中第二或第三烷基直接鏈結至吡唑并三唑環之2-、3-或6-位置之吡唑并三唑偶合劑，如JP-A-61-65245專利所述；在其分子中具有硫醯胺基之吡唑并唑偶合劑，如JP-A-61-65246專利所述；具有烷氧基苯基磺醯胺壓載基之吡唑并唑偶合劑，如JP-A61147254專利所述；及在其6-位置具有烷氧基或芳氧基之吡唑并唑偶合劑，如歐洲專利0226849A與0294785A所述。

特別地，至於紅色偶合劑，如JP-A-8-122984專利之式(M-1)表示之吡唑并唑偶合劑較佳。此專利公告之段號0009至0026之敘述可完全地應用於本發明，因此在此併入作爲參考。

此外，亦較佳地使用在3-與6-位置具有立體位阻基之吡唑并唑偶合劑，如歐洲專利845384與884640所述。

較佳爲亦在上表所述之高沸點有機溶劑存在下（或無），將本發明之紅色或青色偶合劑，及（黃色）偶合劑浸漬於可負載乳膠聚合物（例如，如美國專利4,203,716所述）中，或在以上高沸點有機溶劑存在下（或無），以不溶於

五、發明說明（128）

水但溶於有機溶劑之聚合物將其溶解，然後乳化及分散於親水性膠體水溶液中。

可較佳地使用之不溶於水但溶於有機溶劑之聚合物包括美國專利 4,857,449 第 7 欄至第 15 欄、及 WO88/00723 專利第 12 頁至第 30 頁揭示之同元聚合物與共聚物。就彩色影像安定性等而言，使用甲基丙烯酸酯系列或丙烯醯胺系列聚合物，特別是丙烯醯胺系列聚合物更佳。

爲了藉漂白溶液或漂白定色溶液抑制漂白定影變色（無色染料交換失敗），較佳爲在親水性膠體層中使用 JP-A-8-62797、JP-A-9-17240 與 JP-A9-329861 專利所述之聚合物。

在本發明中，可使用已知之顏色混合抑制劑。這些化合物中，以下專利公告所述者較佳。

例如，可使用 JP-A5-333501 專利所述之低分子量氧化還原化合物；苯酚酮-或胼系列化合物，例如，如 WO 98/33760 專利與美國專利 4,923,787 所述；及白色偶合劑，例如，如 JP-A-5-249637、JP-A-10-282615 專利與德國專利 19629142A1 所述。此外，爲了藉由增加顯影溶液之 pH 而加速顯影速度，亦較佳地使用，例如，德國專利 19,618,786A1 與 19,806,846A1、歐洲專利 0,839,623A1 與 0,842,975A1 及法國專利 2,760,460A1 所述之氧化還原化合物。

在本發明中，較佳爲使用具有高莫耳消光係數之化合物作爲紫外線吸收劑。此化合物之實例包括具有三哄主幹者

五、發明說明（129）

。這些化合物中，可使用，例如，JP-A-46-3335、JP-A-55-152776、JP-A-5197074、JP-A-5-232630、JP-A-5-307232、JP-A-6-211813、JP-A-8-53427、JP-A-8-234364、JP-A-8-239368、JP-A-9-31067、JP-A-10-115898、JP-A-10-147577、JP-A-10-182621、JP-T-8-501291專利（"JP-T"表示經調查及公告國際專利）、歐洲專利0,711,804A、與德國專利19,739,797A。

在本發明中，上表所述以外之脫色抑制劑（抗褪色劑）、色調調整劑等之實例包括式(II)表示之乙烯化合物、式(III)表示之具有氧-氮鍵或經烷氧基取代之苯胺衍生物、式(IV)表示之不可擴散苯酮衍生物式(V)表示之不可擴散羧酸、式(VI)表示之不可擴散芳基胺甲醯基衍生物、式(VII)表示之芳基醯胺衍生物、及式(VIII)表示之環形醯胺衍生物，其各敘述於JP-A-11-258748專利，而且其均較佳地使用。

至於可用於本發明感光材料之黏合劑或保護性膠體，有利地使用明膠，但是可單獨或組合明膠使用其他親水性膠體。用於本發明之明膠較佳爲將其中雜質之重金屬（如Fe、Cu、Zn與Mn）含量降低至5ppm或更低，更佳爲3ppm或更低。

此外，含於感光金屬中之鈣量較佳爲20毫克/平方米或更低，更佳爲10毫克/平方米或更低，而且最佳爲5毫克/平方米或更低。

在本發明中，較佳爲加入JP-A-63-271247專利所述之

五、發明說明（130）

殺菌（抗真菌劑）劑及抗黴劑，以破壞各種在親水性膠體層傳播且退化影像之黴菌與細菌。

此外，感光材料膜之 pH 較佳爲在 4.0 至 7.0 之範圍，更佳爲在 4.0 至 6.5 之範圍。

除了使用一般負片沖印機、沖印系統，本發明之感光材料較佳爲用於使用陰極射線管(CRT)之掃描曝光系統。

陰極射線管曝光裝置較簡單且更輕巧，因此比雷射發射裝置較不昂貴。此外，光學軸及顏色（色調）易於調整。

在用於按影像曝光之陰極射線管中，偶而使用各種發射光譜區域之光之發光物質。例如，可使用任何一種紅光發光物質、綠光發光物質、藍光發光物質、或這些發光物質之二或更多種物質之混合物。光譜區域不限於以上之紅、綠與藍，可使用發射黃、橘、紫或紅外線區域之光之螢光。特別地，經常使用藉這些發光物質之混合物發射白光之陰極射線管。

在其中感光材料具有多個各具有彼此不同之光譜感光度分布之感光層，及陰極射線管具有發射多個光譜區域之光之螢光物質之情形，在同時進行多色曝光即，可將彩色影像信號輸入陰極射線管中，使光自管表面發射。或者，可使用其中連續地輸入各顏色之影像信號且依序發射各顏色之光，然後經可遮斷發射顏色以外之光之膜進行曝光之方法，即，表面連續曝光。在這些方法中，由高品質增強之觀點，通常表面連續曝光較佳，因爲可使用具有高解析度之陰極射線管。

五、發明說明（131）

本發明之感光材料較佳爲用於使用單色高密度光（如氣體雷射、發光二極體、半導體雷射、包括非線性光學結晶與半導體或使用半導體雷射作爲激發光源之固態雷射之組合之二級和諧產生光源(SHG)）之數位掃描曝光系統。較佳爲使用半導體雷射，或包括非線性光學結晶與固態雷射或半導體雷射之組合之二級和諧產生光源(SHG)，以使系統較輕巧且不昂貴。特別地，爲了設計具有較長壽命期間及高安定性之輕巧且不昂貴裝置，使用半導體雷射較佳；而且較佳爲曝光光源至少之一應爲半導體雷射。

在使用此掃描曝光光源時，可依照使用之掃描曝光光源任意地設定本發明感光材料之最大光譜敏感度波長。由於雷射之振盪波長可折半，使用以非線性光學結晶與半導體雷射或使用半導體作爲激發光源之固態雷射之組合得到之SHG光源，可得到藍光及綠光。因此，可得到感光材料在藍、綠與紅正常三種波長區域之光譜感光度最大值。

此掃描曝光之曝光時間定義爲以圖像元件之密度爲400 dpi暴露圖像元件大小（光點）所需之時間，而且較佳之曝光時間爲10^{-4}秒或更短，而且更佳爲10^{-6}秒或更短。

用於本發明較佳之掃描曝光系統詳細敘述於上表所示之專利公告中。

關於本發明照相感光材料之處理，較佳爲應用JP-A-2-207250專利第26頁右下欄第1行至第34頁右上欄第9行、及JP-A4-97355專利第5頁左上欄第17行至第18頁右下欄第20行所揭示之處理材料及處理方法。此外，至於

五、發明說明（132）

用於顯影溶液之防腐劑，可較佳地使用上表所示專利公告中所述之化合物。

本發明較佳爲應用於具有快速處理適合性之感光材料。在此使用之名詞"彩色顯影時間"指由將感光材料浸入彩色顯影溶液開始，直到在後續處理步驟將感光材料侵入漂白定影溶液中所需之時間。在其中使用，例如，自動處理器進行處理之情形，彩色顯影時間爲已將感光材料侵入彩色顯影溶液之時間（所謂之"溶液中時間"）、及在彩色顯影後之步驟中在漂白-定色浴前感光材料已在空氣中運送之時間（所謂之"空氣中時間"）之總和。同樣地，在此使用之名詞"漂白定影時間"指由將感光材料浸入漂白定影溶液開始，直到在後續處理步驟將感光材料浸入清洗浴或安定浴中所需之時間。此外，在此使用之名詞"清洗或安定時間"指由將感光材料浸入清洗溶液或安定溶液中開始，直到乾燥步驟前之浸漬結束（所謂之"溶液中時間"）所需之時間。

在本發明中，彩色顯影時間較佳爲60秒或更短，更佳爲50秒至6秒，更佳爲30秒至6秒。同樣地，漂白定影時間較佳爲60秒或更短，更佳爲50秒至6秒，更佳爲30秒至6秒。此外，清洗或安定時間較佳爲150秒更短，更佳爲130秒至6秒。

可應用於本發明照相材料曝光後之顯影方法之實例包括習知濕式系統，如使用含鹼性試劑與顯影劑之顯影溶液之顯影法，及其中將顯影劑加入照相材料中，而且以活化劑

五、發明說明（133）

溶液（例如，無顯影劑鹼性溶液）用於顯影之顯影法，及不使用處理溶液之熱顯影系統。特別地，使用無顯影劑鹼性溶液之活化劑溶液比其他方法爲佳，因爲處理溶液不含顯影劑，因而造成易於管理及處理處理溶液，而且減少環境保護之廢棄負擔。

在採用活化劑法之情形，加入感光材料之較佳顯影劑或其先質包括，例如，JP-A-8-234388、JP-A-9-152686、JP-A-9-152693、JP-A-9-211814、與 JP-A-9-160193 專利之肼化合物。

此外，較佳爲使用其中使用過氧化氫，應用銀量減少之照相材料進行影像放大處理之處理方法（強化處理）。特別地，較佳爲將此處理方法應用於活化劑法。特別地，較佳爲使用利用含過氧化氫之活化劑溶液之影像形成法，如 JP-A8-297354 與 JP-A-9152695 專利所揭示。

在活化劑法中，通常在脫銀步驟後以活化劑溶液處理，但是在將影像放大處理法應用於低銀量照相材料之情形可省略脫銀步驟。在此情形，在以活化劑溶液處理後可爲清洗或安定處理，以造成處理方法之簡化。另一方面，在使用藉掃描器等由照相材料讀取影像資訊之系統時，可應用無需脫銀步驟之處理形式，即使照相材料爲高銀量者，如攝影用照相材料。

用於本發明之活化劑溶液、脫銀溶液（漂白-定色溶液）、清洗溶液及安定溶液可含已知成分，而且可以習知方式使用。較佳爲，Research Disclosure 第 36544 項第 536-

五、發明說明（134）

541頁(1994年9月)、及JP-A8-234388專利所述者，可用於本發明。

在本發明之照相材料接受以沖印機曝光時，較佳爲使用美國專利4,880,726所述之帶阻過濾器。其可免除光之顏色混合，而且因以上之手段而顯著地改良顏色再現性。

在本發明中，可在產生影像資訊前藉預先曝光事先形成黃色微點圖案，因而實行複製限制，如歐洲專利0789270A1與0789480A1所述。

本發明之感光材料可較佳地作爲用於具有磁性記錄層之先進照相系統之感光材料。本發明之感光材料可較佳地用於其中使用少量水實行熱顯影之系統，或其中不使用水實行熱顯影之完全乾燥系統。這些系統之詳細說明可在，例如，JP-A-6-35118、JP-A-6-17528、JP-A-56-146133、JP-A-60-119557、與JP-A1-161236專利中發現。

在本發明中，名詞"鹵化銀照相感光材料"表示包括不僅形成彩色影像之感光材料，亦及形成單色影像之感光材料，其實例爲黑白影像。

其次，解釋本發明之第二具體實施例。

（第二具體實施例）

本發明之感光材料在撐體上包括至少一個紅色敏感層、至少一個綠色敏感層、及至少一個藍色敏感層。其典型實例爲鹵化銀照相感光材料，其在撐體上包括至少一個由二或更多個顏色敏感度實質上相同但感光度不同之鹵化銀乳劑層組成之感光層。該感光層爲對任何藍光、綠光與紅光

五、發明說明（135）

均具有顏色敏感度之單位感光層。在多層鹵化銀彩色照相感光材料中，此單位感光層通常以由撐體例爲紅色感光層、綠色感光層與藍色感光層之順序配置。然而，依照意圖之用途，此配置順序可相反。或者，層可配置爲使得對相同顏色敏感之感光層夾住對不同顏色敏感之其他感光層。在鹵化銀感光層之間可形成非感光層作爲中間層，或作爲最上層或最下層。這些非感光層可含，例如，偶合劑、DIR化合物、及以下所述之顏色混合抑制劑。組成單位感光層之各鹵化銀乳劑層較佳爲各由高感光乳劑層與低感光乳劑層組成之二層組成，如DEl121470專利或GB專利923045所述。通常其較佳爲配置使得敏感度向撐體下降。例如，如JP-A-57-112751、JP-A-62-200350、JP-A-62-206541、與JP-A-62-206543專利所述，低感光乳劑層可遠離撐體而安置，而高感光乳劑層最接近撐體而安置。

順序之指定實例包括由離撐體最遠側開始爲低感光藍色感光層(BL)/高感光藍色感光層(BH)/高感光綠色感光層(GH)/低感光綠色感光層(GL)/高感光紅色感光層(RH)/低感光紅色感光層(RL)之順序，或BH/BL/GL/GH/RH/RL之順序，或BH/BL/GH/GL/RL/RH之順序。

如JP-B-55-34932專利所述，亦可爲由離撐體最遠側開始爲藍色感光層/GH/RH/GL/RL之順序。此外，如JP-A-56-25738與JP-A62-63936專利所述，亦可爲由離撐體最遠側開始爲藍色感光層/GL/RL/GH/RH之順序。

此外，如JP-B-49-15495專利所述，可爲其中上層爲敏

五、發明說明（136）

感度最高之鹵化銀乳劑層，中間層爲敏感度比上層低之鹵化銀乳劑層，下層爲敏感度比中間層更低之鹵化銀乳劑層之配置，使得敏感度不同之三層以敏感度向撐體連續地降低而配置。

甚至在此種包括敏感度不同之三層之組成中，在顏色敏感度相同之層可取由離撐體最遠側開始爲中感光乳劑層/高感光乳劑層/低感光乳劑層之順序，如JP-A-59-202464專利所述。

此外，例如，可取高感光乳劑層/低感光乳劑層/中感光乳劑層之順序，或低感光乳劑層/中感光乳劑層/高感光乳劑層之順序。

在四層或更多層之情形，配置可如上變化。

使用中間層抑制效應作爲改良顏色再現性之手段較佳。感光材料較佳爲，光譜上感光使得上述綠光感光鹵化銀乳劑層（如果多個層則爲全部層）之光譜敏感度分布之重心敏感度波長(λ_G)滿足520奈米$\leqq\lambda_G\leqq$580奈米，及由其他層（中間層效應給與層）給與上述紅色感光鹵化銀乳劑層（如果多個層則爲全部層）之中間層效應程度之光譜敏感度分布之重心敏感度波長λR)滿足500奈米$\leqq\lambda_R\leqq$560奈米，而且$\lambda_G-\lambda_R\geqq$5奈米。

至於感光染料及用於以上感光材料之染料之固體分散液，可使用JP-A-11-305396所述者。此外，上述指定敏感度及光譜敏感度分布之重心波長，如由其他層（中間層效應給與層）給與紅色感光鹵化銀乳劑層之中間層效應之結

五、發明說明（137）

果，可藉 JP-A-11-305396 專利所述之方法測量。

本發明之鹵化銀照相感光材料較佳爲含至少一種在與顯影時形成之顯影劑之氧化產物反應時，釋放顯影抑制劑或其先質之化合物。此化合物之實例包括 DIR（釋放顯影抑制劑）偶合劑、DIR-氫醌、及釋放 DIR-氫醌或其先質之偶合劑。

用於給與紅色感光層中間層效應之層之鹵化銀顆粒並未特別地限制其大小、形狀等。然而，較佳爲使用具有高縱橫比之所謂管形顆粒、其中鹵化銀之粒度均勻之單分散乳劑、及具有碘化物分層結構之碘溴化銀顆粒。此外，至於放大曝光自由度之手段，較佳爲混合二或更多種粒度彼此不同之鹵化銀乳劑。

給與紅色感光層中間層效應之予體層可置於撐體上之任何位置。然而，予體層較佳爲置於比藍色感光層靠近撐體，但是比紅色感光層遠離撐體。此外，予體層更佳爲置於比黃色過濾層靠近撐體。

給與紅色感光層中間層效應之予體層更佳爲置於比綠色感光層靠近撐體，但是比紅色感光層遠離撐體。予體層最佳爲相鄰綠色感光層之撐體側而安置。在此使用之名詞"相鄰"意圖爲兩層之間未經如中間層之任何其他層而安置。

給與紅色感光層中間層效應之予體層可由至少兩層組成。在此情形，其可彼此相鄰或分別地安置。

用於本發明感光材料之乳劑可爲任何主要在鹵化銀顆粒表面上形成潛像之表面潛像型乳劑、主要在鹵化銀顆粒內

五、發明說明（138）

部形成潛像之內潛像型乳劑、及在鹵化銀顆粒表面上與內部形成潛像之其他型式乳劑。然而，用於本發明之乳劑必須爲負型乳劑。內潛像型乳劑可爲 JP-A-63-264740 專利所述之芯/殼內潛像型乳劑。製備此芯/殼內潛像型乳劑之方法敘述於 JP-A-59133542 專利。雖然，例如，此乳劑之殼之厚度視顯影條件而定，其較佳爲 3 至 40 奈米，而且特佳爲 5 至 20 奈米。

鹵化銀乳劑通常在使用前接受物理熟成、化學敏化、及光譜敏化步驟。用於這些步驟之添加劑敘述於 R.D.17643、18716、與 307105 號，而且其歸納於以下所示之表中。

本發明之感光材料可在單層混合二或更多型感光鹵化銀乳劑之至少一種特徵（即，粒度、粒度分布、鹵素組成物、顆粒形狀、與敏感度）不同之乳劑。

在本發明中，較佳爲在感光鹵化銀乳劑層及/或實質上非感光親水性膠體層中應用美國專利 4,082,553 所述之表面霧化鹵化銀顆粒、美國專利 4,626,498 與 JP-A-59-214852 專利所述之內霧化鹵化銀顆粒、或膠體銀。內或表面霧化鹵化銀顆粒表示可無關其是否存在於感光材料之未曝光部份或曝光部份，而均勻地顯影（非按影像）之鹵化銀顆粒。製備內或表面霧化鹵化銀顆粒之方法敘述於美國專利 4,626,498 與 JP-A-59-214852 專利。形成內霧化芯/殼型鹵化銀顆粒之內晶核之鹵化銀可具有不同之鹵素組成物。至於內或表面霧化鹵化銀，任何氯化銀、氯溴化銀、碘溴化銀、與氯碘溴化銀均可使用。這些霧化鹵化銀顆

五、發明說明（139）

粒之平均粒度較佳爲0,01至0.75微米，而且特佳爲0.05至0.6微米。顆粒形狀可爲規則顆粒形狀。雖然乳劑可爲多分散乳劑，其較佳爲單分散乳劑（其中至少95%質量比或數量比之鹵化銀顆粒具有平均顆粒直徑之±40%範圍內之顆粒直徑）。

在本發明中，較佳爲使用非感光細粒鹵化銀。非感光細粒鹵化銀爲在爲了得到染料影像之按影像曝光時對光不敏感，而且在處理時實質上不顯影之鹵化銀細粒。這些鹵化銀細粒較佳爲事先不霧化。在細粒鹵化銀之情形，溴化銀之含量爲0至100莫耳%。如果需要，細粒鹵化銀可含氯化銀及/或碘化銀。細粒鹵化銀較佳爲含0.5至10莫耳%碘化銀。細粒鹵化銀之平均顆粒直徑（突起面積相同圓形直經之平均值）較佳爲0.01至0.5微米，更佳爲0.02至0.2微米。

細粒鹵化銀可依照如習知感光鹵化銀顆粒之相同步驟製備。各鹵化銀顆粒之表面不必光學敏化或光譜敏化。然而，在將鹵化銀顆粒加入塗料溶液前，較佳爲加入如三唑系列化合物、氮茚系列化合物、苯并噻唑陽離子系列化合物、氫硫基系列化合物、與鋅化合物之已知安定劑。膠體銀可加入此含細粒鹵化銀層。

在關於本技術之感光材料中，除了使用上述各種添加劑，亦視目的而使用其他各種添加劑。

這些添加劑更詳細地敘述於Research Disclosure (RD) 17643號(1978年12月)；RD 18716號(1979年11月)；及

五、發明說明（140）

RD308119號(1989年12月)，其特定部份在以下以表顯示。

添加劑種類	RD 17643	RD 18716	RD 308119
1 化學敏化劑	第 23 頁	第 648 頁(右欄)	第 996 頁
2 敏感度增強劑		第 648 頁(右欄)	
3 光譜敏化劑及超敏化劑	第 23-24 頁	第 648 頁(右欄)-649 頁(右欄)	第 996 頁(右欄)-998 頁(右欄)
4 亮光劑	第 24 頁		第 998 頁(右欄)
5 防霧劑及安定劑	第 24-25 頁	第 649 頁(右欄)	第 998 頁(右欄)
6 光吸收劑、濾光染料及 UV 吸收劑	第 25-26 頁	第 649 頁(右欄)-650 頁(左欄)	第 1003 頁(左欄-1003 頁(右欄)
7 抗污劑	第 25 頁(右欄)	第 650 頁(左欄-右欄)	第 1002 頁(右欄)
8 染料-影像安定劑	第 25 頁		第 1002 頁(右欄)
9 硬化劑	第 26 頁	第 651 頁(左欄)	第 1004 頁(右欄)-1005 頁(左欄)
10 黏合劑	第 26 頁	第 651 頁(左欄)	第 1003 頁(右欄)-1004 頁(右欄)
11 塑性劑及潤滑劑	第 27 頁	第 650 頁(右欄)	第 1006 頁(左欄)-1006 頁(右欄)
12 塗覆助劑及界面活性劑	第 26-27 頁	第 650 頁(右欄)	第 1005 頁(左欄)-1006 頁(左欄)
13 抗靜電劑	第 27 頁	第 650 頁(右欄)	第 1006 頁(右欄)-1007 頁(左欄)
14 消光劑			第 1008 頁(左欄)-1009 頁(左欄)

在本發明之感光材料中，各種形成染料偶合劑可組合本發明之偶合劑使用。以下之偶合劑較佳。

黃色偶合劑:EP 502,424A 專利之式(I)或(II)表示之偶合劑；EP 513,496A 專利之式(I)或(II)表示之偶合劑（特別是第 18 頁之 Y-28)；EP 568,037A 專利申請專利範圍第 1 項之式(I)表示之偶合劑；美國專利 5,066,576 第 1 欄第 45 至 55 行之式(I)表示之偶合劑；JP-A-4-274425 專利段號 0008 之式(I)表示之偶合劑；EP 498,381A1 專利第 40 頁申請專利範圍第 1 項所述之偶合劑（特別是第 18 頁之 D-35）

五、發明說明（141）

；EP 447,969A1 專利第 4 頁之式(Y)表示之偶合劑（特別是第 17 頁之 Y-1 及第 41 頁之 Y54）；美國專利 4,476,219 第 7 欄第 36 至 58 頁之式(II)至(IV)表示之偶合劑（特別是 UU17,19（第 17 欄）、II-24（第 19 欄））。

紅色偶合劑:JP-A-3-39737 專利之 L57（第 11 頁，右下欄）、L-58（第 12 頁，右下欄）、L-77（第 13 頁，右下欄）；EP 456,257 專利之[A-4]-63（第 134 頁）、[A-4]-73、-75（第 139 頁）；EP 486,965 專利之 M-4、-6（第 26 頁）、M-7（第 27 頁）；EP 571,959A 專利之 M-45（第 19 頁）；JP-A-5-204106 專利之(M-1)（第 6 頁）；JP-A-4-362631 段號[0237]之 M-22。

青色偶合劑:JP-A-4-204843 專利之 CX-1、3、4、5、11、12、14、15（第 14 至 16 頁）；JP-A-4-43345 專利之 C-7、10（第 35 頁）、34、35（第 37 頁）、(I-7)、(1-17)(第 42 至 43 頁)；JP-A6-67385 專利申請專利範圍第 1 項之式(Ia)或(Ib)表示之偶合劑。

聚合物偶合劑:JP-A-6-67385 專利之 P-1、P-5(第 11 頁)。

形成具有適當擴散性質之彩色染料之偶合劑之較佳實例包括美國專利 4,366,237、GB2,125,570、EP 96,873B、與 DE 3,234,533 專利所述者。

用於補償彩色染料之不必要吸收之偶合劑之實例包括 EP 456,257A1 第 5 頁之式(CI)、(CII)、(CIII)、與(CIV)表示之黃色青色偶合劑（特別是第 84 頁之 YC-86），EP 456,257A1 專利所述之 ExM-1(第 202 頁)、EX-1(第 249

五、發明說明（142）

頁)、EX-7(第 251 頁)黃色青色偶合劑，美國專利 4,833,069 所述之 CC-9(第 8 欄)、CC-13(第 10 欄)紅色青色偶合劑，及美國專利 4,837,136 之式(2)(第 8 欄)、與 WO92/11575 專利申請專利範圍第 1 項之式(A)（特別是第 36 至 45 頁之例示化合物）表示之無色遮蔽偶合劑。

反應顯影劑之氧化產物而釋放可用於照相之化合物殘基之化合物（包括偶合劑）之實例包括以下:

釋放顯影抑制劑之化合物:E P378,236A1 專利第 11 頁所述之式(I)、(II)、(III)、與(IV)任何之一表示之化合物(特別是 T-101(第 30 頁)、T-104(第 31 頁)、T-113(第 36 頁)、T-131(第 45 頁)、T-144(第 51 頁)、T-158(第 58 頁))；EP 436,938A2 專利第 7 頁所述之式(I)表示之化合物(特別是(D-49)(第 51 頁))；EP 568,037A 專利之式(I)表示之化合物(特別是(23)(第 11 頁)、及 EP 440,195A2 專利第 5 至 6 頁所述之式(I)、(II)、或(III)表示之化合物(特別是第 29 頁之 I-(1))。

釋放漂白加速劑之化合物:EP 310,125A2 專利第 5 頁所述之式(I)或(I')表示之化合物(特別是第 1 頁之(60)、(61))及 JP-A-6-59411 專利申請專利範圍第 1 項之式(I)表示之化合物(特別是第 7 頁之(7))。

釋放配位基之化合物:美國專利 4,555,478 申請專利範圍第 1 項所述之 LIG-X 表示之化合物(特別是第 12 欄第 21 至 41 行之化合物)。

釋放嘌呤染料之化合物:美國專利 4,749,641 第 3 至 8 欄

五、發明說明（143）

之化合物1至6；釋放螢光染料之化合物:美國專利4,774,181申請專利範圍第1項所述之COUP-DYE表示之化合物(特別是第7至10欄之化合物1至11)。

釋放顯影加速劑或霧化劑之化合物:美國專利4,656,123第3欄之式(1)、(2)或(3)表示之化合物(特別是第25欄之(1-22))，及EP 450,637A2專利第75頁第36至38行所述之化合物ExZK-2。

釋放僅在脫離後可變成染料之基之化合物:美國專利4,857,447申請專利範圍第1項所述之式(I)表示之化合物(特別是第25至36欄之Y-1至Y-19)。

至於偶合劑以外之添加劑，以下較佳。

油溶性有機化合物用分散介質:JP-A-62-215272專利之P-3、5．、16、19、25、30、42、49、54、55、66、81、85、86、與93(第140至144頁)；以油溶性有機化合物浸漬用乳膠:美國專利4,199,363所述之乳膠；顯影劑之氧化產物用清除劑:美國專利4,978,606第2欄第54至62行之式(I)表示之化合物(特別是I-、(1)、(2)、(6)、(12)(第4至5欄))與美國專利4,923,787第2欄第5至10行表示之化合物(特別是化合物1(第3欄))；防污劑:EP 298321A專利第4頁第30至33行之式(I)至(II)之一表示之化合物(特別是I-47、72、III-1、27(第24至48頁))；抗褪色劑:EP 298321A專利之A-6、7、20、21、23、24、25、26、30、37、40、42、48、63、90、92、94、與164(第69至118頁)，及美國專利5,122,444第25至38欄之II-1至

五、發明說明（144）

III-23(特別是 III-10)、EP 471347A 專利第 8 至 12 頁之 I-1 至 III-4(特別是 II-2)、及美國專利 5,139,931 第 32 至 40 欄之 A-1 至 48(特別是 A-39 與 42)；減少所使用彩色顯影增強劑或彩色防污劑之量之材料:EP 411324A 專利第 5 至 24 頁之 I-1 至 II-15(特別是 I-46)；福馬林清除劑:EP 477932A 專利第 24 至 29 頁之 SCV-1 至 28(特別是 SCV-8)硬化劑:JP-A-1-214845 專利第 17 頁之 H-1、4、6、8、與 14，美國專利 4,618,573 第 13 至 23 欄之式(VII)至(XII)之一表示之化合物(H-1 至 H-54), JP-A2-214852 專利第 8 頁右下欄之式(6)表示之化合物(H-1 至 76)(特別是 H-14)，及美國專利 3,325,287 申請專利範圍第 1 項所述之化合物；顯影抑制劑之先質:JP-A-62-168139 專利之 P-24、37、39(第 6 至 7 頁)及美國專利 5,019,492 申請專利範圍第 1 項所述之化合物(特別是第 7 欄第 28 至 29 頁)；抗腐劑及防霉劑:美國專利 4,923,790 第 3 至 15 欄之 I-1 至 III-43(特別是 II-1、9、10 與 18 及 III-25)；安定劑及防霧劑:美國專利 4,923,793 第 6 至 16 欄之 I-1 至(14)(特別是 I-1、60、(2)與(13))及美國專利第 25 至 32 欄之化合物 1 至 65(特別是 36)；化學敏感劑:砷化三苯膦及 JP-A-5-40324 專利之化合物 50；染料:JP-A-156450 專利第 15 至 18 頁之 a-1 至 b-20(特別是第 27 至 29 頁之 a- 1、12、18、27、35、36、b-5 與 V-1 至 23，特別是 V-1)，EP 445627A 第 33 至 55 頁之 F-I-1 至 F-II-43(特別是 F-I-11 與 F-II-8)，EP 457153A 專利第 17 至 28 頁之 III-1 至 36(特別是 III-1 與

五、發明說明（145）

3),WO88/04794 專利 8-26 之染料-1 至 124 之微晶分散液，EP 319999A 第 6 至 11 頁之化合物 1 至 22(特別是化合物 1)，EP 519306A 專利之式(1)至(3)之一表示之化合物 D1 至 87(第 3 至 28 頁)，美國專利 4,268,622 之式(I)表示之化合物 1 至 22(第 3 至 10 欄)，美國專利 4,923,788 之式(I)表示之化合物(1)至(31)(第 2 至 9 欄)；UV 吸收劑:JP-A-46-3335 之式(1)表示之化合物(18b)至(18r)與 101 至 427(第 6 至 9 頁)，EP 520938A 專利之式(I)表示之化合物(3)至(66)(第 10 至 44 頁)與式(III)表示之化合物 HBT-1 至 HBT-10(第 14 頁)，及 EP 521823A 專利之式(1)表示之化合物(1)至(31)(第 2 至 9 欄)。

本發明可應用於各種彩色感光材料，如一般或電影用彩色負片、幻燈片或電視用彩色反相片、彩色相紙、彩色正片與彩色反相紙。此外，本發明可適當地應用於 JP-B-2-32615 或 JU-B-3-39784 專利("JU-B"表示"經審查日本實用新型申請案")所述之具有鏡片之底片單位。特別地，第二具體實施例可較佳地應用於彩色負片與彩色反相片。

可適當地用於本發明之撐體敘述於，例如，上述 R.D.17643 號(第 28 頁)、R.D.18716 號(第 647 頁右欄至第 648 頁左欄)、及 R.D.307105 號(第 879 頁)。

在本發明之感光材料中，由最接近撐體之感光材料鹵化銀乳劑層至照相感光材料表面之全部層厚度較佳爲 30 微米或更小，而且更佳爲 28 微米或更小。膜膨脹速度 $T_{1/2}$ 較佳爲 30 秒或更小，而且更佳爲 20 秒或更小。$T_{1/2}$ 定義

五、發明說明（146）

爲達到1/2飽和膜厚度(其爲膜在30℃以彩色顯影劑處理3分鐘15秒時達到之最大膨脹膜厚之90%)所需之時間。膜厚度表示在控制水分條件下，在25℃之溫度及55%之相對濕度(2日)測量之膜厚度。$T_{1/2}$可藉由使用A.Green等人之Photogr. Sci. Eng.第19卷，第2期，第124至129頁所述型式之膨脹計測量。$T_{1/2}$可調整加入作爲黏合劑之明膠之膜硬化劑，或改變塗覆後之老化條件。膨脹比例較佳爲150至400%。膨脹比例可使用表示法(最大膨脹膜厚-膜厚)/膜厚由在以上條件下之最大膨脹膜厚計算。

在本發明之感光材料中，較佳爲在具有乳劑層之側相反側上形成具有2至20微米之全部乾膿厚度之親水性膠體層(稱爲襯墊層)。襯墊層較佳爲含上述光吸收劑、濾光染料、紫外線吸收劑、抗靜電劑、膜硬化劑、黏合劑、塑性劑、潤滑劑、塗覆助劑、及界面活性劑。襯墊層之膨脹比例較佳爲150至500%。

本發明之感光材料可藉上述R.D.17643號第28至29頁、R.D.18716號第615頁左至右欄、及R.D.307105號第880至881頁所述之習知方法顯影。

其次，用於本發明之彩色負片處理溶液敘述於下。

JP-A-4-121739專利第9頁右上欄第1行至第11頁左下欄第4行所述之化合物可用於本發明可用之彩色顯影劑。至於在實行特快處理時使用之彩色顯影劑，2-甲基-4-[N-乙基-N-(2-羥乙基)胺基]苯胺、2-甲基-4-[N-乙基-N-(3-羥丙基)胺基]苯胺、與2-甲基-4-[N-乙基-N-(4-羥丁基)胺基]

五、發明說明（147）

苯胺較佳。

任何這些彩色顯影劑之使用量較佳爲每公升彩色顯影劑爲 0.01 至 0.08 莫耳，更佳爲 0.015 至 0.06 莫耳，而且特佳爲 0.02 至 0.05 莫耳。彩色顯影劑之添補劑較佳爲含以上濃度之 1.1 至 3 倍，特別是 1.3 至 2.5 倍濃度之彩色顯影劑。

至於彩色顯影劑之防腐劑，一般使用羥基胺。在需要較高保存力時，使用具有如烷基、羥烷基、硫烷基、與羧烷基之組份之羥基胺衍生物較佳。較佳實例包括 N,N-二-(硫乙基)羥基胺、單甲基羥基胺、二甲基羥基胺、單乙基羥基胺、二乙基羥基胺、與 N,N-二(羧乙基)羥基胺。這些衍生物中，N,N-二(羧乙基)羥基胺特佳。雖然這些衍生物可與羥基胺一起使用，較佳爲使用一或二型這些衍生物代替羥基胺。

防腐劑之使用量較佳爲每公升 0.02 至 0.2 莫耳，更佳爲 0.03 至 0.15 莫耳，而且特佳爲 0.04 至 0.1 莫耳。如在彩色顯影劑之情形，添補劑較佳爲含母液(處理槽溶液)濃度之 1.1 至 3 倍濃度之防腐劑。

彩色顯影劑含亞硫酸鹽作爲防止彩色顯影劑之氧化物變成褐色之試劑。亞硫酸鹽之使用量較佳爲每公升 0.01 至 0.05 莫耳，更佳爲 0.02 至 0.04 莫耳。亞硫酸鹽較佳爲以以上濃度之 1.1 至 3 倍濃度用於添補劑。

彩色顯影劑之 pH 較佳爲 9.8 至 11.0，而且更佳爲 10.0 至 10.5。在添補劑中，pH 較佳爲設定爲比以上之值高

五、發明說明（148）

0.1至1.0。爲了安定地維持此pH，使用如碳酸鹽、磷酸鹽、硫柳酸鹽、或硼酸鹽之已知緩衝劑。

彩色顯影劑之添補率較佳爲每平方米感光材料爲80至1,300毫升。然而，爲了降低環境污染負擔，添補率較小較佳。例如，添補率較佳爲80至600毫升，而且更佳爲80至400毫升。

彩色顯影劑中之溴離子濃度通常爲每公升0.01至0.06莫耳。然而，爲了抑制霧化以改良辨識且維持敏感度，及同時改良粒度之目的，此溴離子濃度較佳爲設定在每公升0.015至0.03莫耳。將溴離子濃度設於此範圍僅需將以下方程式計算之溴離子加入添補劑。然而，在C取爲負值時，較佳爲不將溴離子加入添補劑。

$$C=(A-W)/V$$

其中

C:彩色顯影劑添補劑中之溴離子濃度(莫耳/公升)

A:彩色顯影劑添補劑中之目標溴離子濃度(莫耳/公升)

W:在將1平方米感光材料彩色顯影時，由感光材料溶入彩色顯影劑中之溴離子量(莫耳)

V:彩色顯影劑添補劑對1平方米感光材料之添補率(公升)

至於在添補率降低或設定高溴離子濃度時增加敏感度之方法，較佳爲使用顯影加速劑，如卜苯基-3-吡唑啶酮與1-苯基-2-甲基-2-羥甲基-3-吡唑啶酮表示之吡唑啶酮，或3,6-二噻-1,8-辛二醇表示之硫醚化合物。

在本發明中，JP-A-4-125558專利第4頁左下欄第16

五、發明說明（149）

行至第7頁左下欄第6行所述之化合物及處理條件可應用於具有漂白力之處理溶液。

漂白劑較佳爲具有150毫伏或更高之氧化還原電位。漂白劑之較佳指定實例敘述於JP-A-5-72694與JP-A5-173312專利。特別地，1,3-二胺基丙烷四乙酸、及JP-A-5-173312專利第7頁之指定例1所示之化合物之鐵錯合鹽較佳。

此外，爲了改良漂白劑之生物降解力，較佳爲使用JP-A-4-251845、JP-A-4-268552、EP 588,289、EP 591,934與JP-A-6-208213專利所述化合物之鐵錯合鹽作爲漂白劑。任何這些漂白劑之濃度較佳爲每公升具有漂白力之溶液爲0.05至0.3莫耳。爲了減少排放至環境之量，濃度較佳爲設爲每公升具有漂白力之溶液爲0.1至0.15莫耳。在具有漂白力之溶液爲漂白溶液時，較佳爲每公升加入0.2至1莫耳，而且更佳爲0.3至0.8莫耳溴。

具有漂白力之溶液之添補劑基本上含以下方程式計算之濃度之成分。如此可將母液之濃度維持固定。

$$C_R=C_T X(V_1+V_2)/V_1+C_P$$

其中

C_R:添補劑中成分之濃度

C_T:母液(處理槽溶液)中成分之濃度

C_P:處理時所消耗成分之濃度

V_1:每平方米感光材料之具有漂白力之添補劑之添補率(毫升)

五、發明說明（150）

V_2:每平方米感光材料來自前浴之運送量(毫升)

另外，漂白溶液較佳爲含 pH 緩衝劑，而且特佳爲其含味道甚微之二羧酸，如琥珀酸、順丁烯二酸、丙二酸、麩胺酸、與己二酸。使用 JP-A-53-95630、RD 17129 號、與美國專利 3,893,858 所述之已知漂白加速劑較佳。

較佳爲對漂白溶液添補每平方米感光材料爲 50 至 1,000 毫升漂白添補劑。添補率更佳爲 80 至 500 毫升，而且特佳爲 100 至 300 毫升。進行漂白溶液之換氣亦較佳。

JP-A-4-125558 專利第 7 頁左下欄第 10 行至第 8 頁右下欄第 19 行所述之化合物及處理條件可應用於具有定色力之處理溶液。

爲了改良定色速度及防腐力，較佳爲將 JPA6-301169 專利所述之式(I)或(II)表示之化合物單獨或組合加入具有定色力之處理溶液。爲了改良防腐力，使用 JP-A-1-224762 專利所述之亞磺酸(包括對甲苯亞磺酸鹽)亦較佳。

爲了改良脫銀特徵，較佳爲在具有漂白力之處理溶液或具有定色力之處理溶液中以銨作爲陽離子。然而，較佳爲減少銨量或完全不使用，以減少環境污染。

在漂白、漂白-定色、及定色步驟中，特佳爲實行 JP-A1-309059 專利所述之噴射攪拌。

漂白-定色或定色步驟中之添補劑之添補率較佳爲每平方米感光材料爲 100 至 1,000 毫升，更佳爲 150 至 700 毫升，而且更佳爲 200 至 600 毫升。

在漂白-定色或定色步驟中，較佳爲線上或離線裝設適

五、發明說明（151）

當之收集銀裝置以收集銀。在線上裝設此裝置時，可在濃液中之銀濃度降低時實行處理，結果添補率降低。亦較佳爲離線裝設此裝置以收集銀及再使用殘餘溶液作爲添補液。

漂白-定色或定色步驟可使用多個處理槽實行，而且這些槽較佳爲以串接方式接管以形成多階段逆流系統。爲了均衡處理器之大小，二槽串接系統通常有效。前槽至後槽之處理時間比例較佳爲(0.5：1)至(1:0.5)，而且更佳爲(0.8:1)至(1:0.8)。

在漂白-定色或定色溶液中，存在自由鉗合劑(其非金屬錯合物)較佳，以改良防腐力。至於這些鉗合劑，使用先前關於漂白溶液所述之生物可降解鉗合劑較佳。

上述 JP-A-125558 專利第 12 頁右下欄第 6 行至第 13 頁右下欄第 16 行所述內容可應用於清洗及安定步驟。爲了改良作業環境之安全性，較佳爲在安定劑中使用 EP 504,609 與 EP 519,190 專利所述之吡咯基甲胺或 JP-A-4-362943 專利所述之 N-羥甲基吡咯代替甲醛，及使紅色偶合劑兩者相等，使得可使用不含影像安定劑(如甲醛)之界面活性劑溶液。

爲了降低灰塵對塗覆於感光材料上之磁性記錄層之黏附性，較佳爲使用 JP-A-6-289559 專利所述之安定劑。

清洗水與安定劑之添補率較佳爲每平方感光材料爲 80 至 1,000 毫升，更佳爲 100 至 500 毫升，而且特佳爲 150 至 300 毫升，以維持清洗與安定功能同時減少廢液以保存環境。在以此添補率實行之處理中，較佳爲使用已知之防黴

五、發明說明（152）

劑防止細菌及黴散佈，如噻苯咪唑、1,2-甲基異噻唑啉-3-酮、與5-氯-2-甲基異噻唑啉-3-酮，如正泰黴素之抗生素、及以離子交換樹脂去離子之水。一起使用去離子水與防黴劑或抗生素更有效。

清洗水槽或安定劑槽中之溶液之添補率較佳爲以JP-A-3-46652、JP-A-3-53246、JP-A-355542、JP-A-3-121448、與JP-A-3-126030專利所述之反滲透薄膜處理降低。用於此處理之反滲透薄膜較佳爲低壓反滲透薄膜。

在用於本發明之處理中，特佳爲實行如JIII Journal of Technical Disclosure第94-4992期所述之處理溶液之蒸發修正。特別地，在第2頁使用其中設定處理器之環境之溫度與濕度資訊基於(式-1)實行修正之方法較佳。用於此蒸發修正之水較佳爲取自清洗水添補槽。如果如此，較佳爲使用去離子水作爲清洗添補水。

上述JIII Journal of Technical Disclosure第94-4992期第3頁右欄第15行至第4頁左欄第32行所述之處理劑用於本發明較佳。至於這些處理劑使用之處理器，第3頁右欄第22至28行所述之底片處理器較佳。

適合實行本發明之處理劑、自動處理器、及蒸發修正法之指定例敘述放上述JIII Joural of Technical Disclosure第94-4992期第5頁右欄第11行至第7頁右欄最後一行。

用於本發明之處理劑可以任何形式應用，如具有使用濃度之液態試劑、濃縮液態試劑、顆粒粉末、錠、漿料、與乳劑。此處理劑之實例爲JP-A-63-17453專利所述之容納

五、發明說明（153）

於低透氧容器中之液態試劑、JP-A-4-19655與JP-A-4-230748專利所述之真空包裝粉末與顆粒、JP-A4-221951專利所述之含水溶性聚合物顆粒、JP-A51-61837與JP-A6102628專利所述之錠、及JP-T-57-500485專利所述之漿料。雖然任何這些處理劑可較佳地使用，因使用之方便性，使用事先調整而具有使用濃度之液體較佳。

至於容納這些處理劑之容器，單獨或如複合材料而使用聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚對酞酸伸乙酯、耐綸等。依照所需透氧力程度而選擇這些材料。對於易氧化溶液，如彩色顯影劑，低透氧材料較佳。更特別地，聚對酞酸伸乙酯或聚乙烯與耐綸之複合材料較佳。由任何這些材料製造之容器較佳爲具有500至1,500微米之厚度，而且較佳爲調整以具有20毫升/平方米．24小時．原子或更小之透氧力。

其次，用於本發明之彩色反片處理溶液敘述於下。

用於彩色反片之處理詳細敘述於Aztech有限公司之Kochi Gijutsu第6期(1991年4月1日)第1頁第5行至第10頁第5行，及第15頁第8行至第24頁第2行，而且可較佳地應用任何內容。

在彩色反片處理中，控制浴或最終浴中含影像安定劑。此影像安定劑之較佳實例爲福馬林、甲醛-亞硫酸氫鈉、與N-羥甲基吡唑。就保存作業環境而言，甲醛-亞硫酸氫鈉與N-羥甲基吡唑較佳，而且以N-羥甲基三吡唑作爲N-羥甲基吡唑特佳。有關彩色負片處理中所述之彩色顯影

五、發明說明（154）

劑、漂白溶液、定色溶液、及清洗水之內容物可較佳地應用於彩色反片處理。

含以上內容物之彩色反片處理劑之較佳實例爲 Eastman Kodak 公司製造之 E-6 處理劑，及 Fuji Photo Film 有限公司製造之 CR-56 處理劑。

其次，解釋較佳地用於本發明磁性記錄層。

較佳地用於本發明之磁性記錄層指以含分散於黏合劑中之磁性顆粒之水性或有機溶劑塗料溶液塗覆基料而提供之層。

爲了製備用於本發明之磁性顆粒，可使用鐵磁性氧化鐵，如 γFe_2O_3、塗覆 Co 之 γFe_2O_3、塗覆 Co 之磁鐵層、含 Co 磁鐵層、鐵磁性二氧化鉻、鐵磁性金屬、鐵磁性合金、六面形鐵酸鋇、鐵酸銫、鐵酸鉛、鐵酸鈣等。塗覆 Co 之鐵磁性鐵氧化物較佳，如塗覆 Co 之 γFe_2O_3。形狀可爲針形、米粒形、球形、立方形、管形等。就 S_{BET} 而言，表面積比較佳爲 20 平方米/克或更大，而且特佳爲 30 平方米/克或更大。

鐵磁性材料之飽和磁化(σs)較佳爲 3.0×10^4 至 3.0×10^5 A/米，而且特佳爲 4.0×10^4 至 2.5×10^5A/米。鐵磁性顆粒可經矽石及/或氧化鋁或有機材料表面處理。磁性顆粒之表面可經矽烷偶合劑或鈦偶合劑處理，如 JP-A6-161032 專利所述。此外，可使用表面塗覆無機或有機材料之磁性顆粒，如 JP-A4-259911 與 JP-A-5-81652 專利所述。

至於可用於磁性顆粒之黏合劑，如 JP-A-4-219569 專利

五、發明說明（155）

所述，可使用熱塑性樹脂、熱固性樹脂、輻射固定性樹脂、反應性樹脂、酸可降解樹脂、鹼可降解樹脂、生物可降解聚合物、天然聚合物(例如，纖維素衍生物與糖衍生物)、及其混合物。以上之樹脂具有-40至300℃之Tg及2,000至1,000,000之重量平均分子量。實例包括乙烯基共聚物，纖維素衍生物，如纖維素二乙酸酯、纖維素二乙酸酯、纖維素乙酸酯丙酸酯、纖維素乙酸酯丁酸酯、與纖維素三丙酸酯；丙烯酸樹脂、與聚乙烯基羧醛樹脂。明膠亦較佳。纖維素二(三)乙酸酯特佳。可將環氧基、吖丙烷、或異氰酸酯交聯劑加入黏合劑以將黏合劑硬化。異氰酸酯交聯劑之實例包括異氰酸酯，如甲伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、與二甲苯二異氰酸酯；這些異氰酸酯與多醇之反應產物(例如，3莫耳甲伸苯基二異氰酸酯與1莫耳三羥甲基丙烷之反應產物)、及這些異氰酸酯之縮合製造之聚異氰酸酯。例如，其敘述於JP-A-6-59357專利中。

將以上磁性材料分散於以上黏合劑中之方法較佳爲JP-A-6-35092專利所述者，在此方法中使用捏合器、針型研磨器、環型研磨器等，其可單獨或組合使用。可使用JP-A-5-088282專利所述之分散劑及其他已知之分散劑。磁性記錄層之厚度通常爲0.1至10微米，較佳爲0.2至5微米，而且更佳爲0.3至3微米。磁性顆粒對黏合劑之重量比例較佳爲(0.5:100)至(60:100)，而且更佳爲(1:100)至(30:100)。磁性顆粒之塗覆量通常爲0.005至3克/平方米

五、發明說明（156）

，較佳爲 0.01 至 2 克/平方米，而且更佳爲 0.02 至 0.5 克/平方米。磁性記錄層之穿透性黃色密度較佳爲 0.01 至 0.50，更佳爲 0.03 至 0.20，而且特佳爲 0.04 至 0.15。

磁性記錄層可藉由經所有部份或以汽提方式塗覆或印刷而提供於照相基料之下表面。爲了塗佈磁性記錄層，可使用空氣刮刀、刀片、空氣刀、擠壓、浸漬、反相輥、轉移輥、凹痕、接縫、鑄製、噴灑、浸入、棒、擠製等。例如，JP-A-5-341436 專利所述之塗料溶液較佳。

磁性記錄層可提供，例如，改良潤滑性、調整捲曲、防止帶電、防止黏附、及磨損磁頭之功能，或可具有提供這些功能之其他功能層。其中至少一型顆粒包括具有 5 或更高之 Mohs 硬度之非球形無機顆粒之磨料較佳。非球形無機顆粒較佳爲包括氧化物之細粉，如氧化鋁、氧化鉻、二氧化矽、與二氧化鈦；碳化物，如碳化矽與碳化鈦；鑽石等。這些磨料之表面可經矽烷偶合劑或鈦偶合劑處理。這些顆粒可加入磁性記錄層，或者其可在磁性記錄層上形成面漆(例如，保護層與潤滑層)。至於可同時使用之黏合劑，可使用上述黏合劑，而且較佳爲使用磁性記錄層提及之相同黏合劑。具有磁性記錄層之感光材料敘述於美國專利 5,336,589、5,250,404、5,229,259、與 5,215,874，及歐洲專利 466,130。

較佳地用於本發明之聚酯撐體敘述於下。聚酯撐體之細節，及感光材料、處理、卡匣、與實例(後述)之細節敘述於 JIII Journal of Technical Disclosure 第 94-6023 期(日本

五、發明說明（157）

於 JIII Journal of Technical Disclosure 第 94-6023 期(日本發明與創新研究所，1994 年 3 月 15 日)。用於本發明之聚酯由二醇與芳族二羧酸作爲重要成分而形成。芳族二羧酸之實例爲 2,6-、1,5-、1,4-、與 2,7-萘二羧酸、對酞酸、異酞酸、與酞酸。二醇之實例爲二乙二醇、三乙二醇、環己烷二甲醇、聯酚 A、與聯酚。聚合物之實例爲同元聚合物，如聚對酞酸伸乙酯、與聚萘酸伸乙酯、及聚環己烷二甲醇對酞酸酯。含 50 至 100 莫耳%2,6-萘二羧酸之聚酯特佳。以上聚合物中，聚乙烯-2,6-萘酸酯特佳。

平均分子量通常在約 5,000 至 200,000 之範圍。用於本發明之緊合物之 Tg 通常爲 50℃ 或更高，較佳爲 90℃ 或更高。

聚酯基料在通常爲 40℃ 或更高，但是低於 Tg 之熱處理溫度，而且較佳爲 Tg-20℃ 或更高但低於 Tg 之熱處理溫度熱處理，使得其極少有核型捲曲。熱處理可在以上溫度範圍之固定溫度進行，或可冷卻進行。熱處理時間通常爲 0.10 小時或更久，但是 1,500 小時或更短，而且較佳爲 0.5 小時或更久，但是 200 小時或更短。基料之熱處理可將基料滾動而進行，或可將其以網形式運送而進行。基料表面可變粗(不均勻，例如，塗佈導電性無機細粒，如 SnO_2 與 Sb_2O_5)，使得表面狀態改良。此外，希望在基料寬度兩端(朝向滾動方向之右及左端)提供，例如，rollette(隆起)，以僅增加末端之厚度，使得防止基料變形之困擾。撐體變形之困擾表示，在將撐體捲繞在核上時，在其第二次及以後之捲繞，撐體依循其第一次捲繞之切割邊緣之

五、發明說明（158）

、表面處理後、塗覆襯墊層後(例如，以抗靜電劑與滑動劑)、及塗覆底漆後之任何階段進行，塗覆抗靜電劑後較佳。

在聚酯中可摻合(捏合)紫外線吸收劑。此外，藉由摻合商業可得之聚酯用染料或顏料，如 Diaresin(商標名，Mitsubisi Chemical Industries 有限公司製造)、與 Kayaset(商標名，Nippon Kayaku 公司製造)，可防止光管。

這些撐體較佳爲接受表面處理，以得到撐體與照相組成層間之強黏附性。對於上述表面處理，可使用各種表面活化處理，如化學處理、機械處理、電暈放電處理、火焰處理、紫外線處理、高頻處理、輝光放電處理、活性電漿處理、雷射處理、混合酸處理、與臭氧氧化處理。這些表面處理中，紫外線照射處理、火焰處理、電暈處理、與輝光處理較佳。

關於底漆，可使用單層或二或更多層。至於用於底漆層之黏合劑，例如，可提及藉由使用選自氯乙烯、氯亞乙烯、丁二烯、甲基丙烯酸、丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸酐等之單體作爲原料而製造之共聚物，及聚乙烯亞胺、環氧樹脂、接枝明膠、硝基纖維素、與明膠。至於可將基料膨脹之化合物，可提及間苯二酚與對氯酚。至於底漆層中之明膠硬化劑，可提及鉻鹽(例如，鉻明礬)、醛類(例如，甲醛與戊二醛)、異氰酸酯、活性鹵素化合物(例如，2,4-二氯-6-烴基-s-三吡)、表氯醇樹脂、活性乙烯基碸化合物等。可包括 SiO_2、TiO_2、無機細粒、或聚甲基丙烯酸甲酯

五、發明說明（159）

共聚物組粒(0.01至10微米)作爲消光劑。

此外，在本發明中較佳爲使用抗靜電劑。至於抗靜電劑，可提及含羧酸、羧酸鹽、或磺酸鹽之聚合物；陽離子性聚合物，及離子性表面活化化合物。

最佳抗靜電劑爲至少一種選自 ZnO、TiO_2、SnO_2、Al_2O_3、In_2O_3、SiO_2、MgO、BaO、MoO_3、與 V_2O_5，而且具有 10^7 歐姆公分或更小，而且更佳爲 10^5 歐姆公分或更小之體積電阻比，及 0.001 至 1.0 微米之粒度之結晶金屬氧化物細粒，或其複合氧化物(Sb、P、B、In、S、Si、C等)之細粒；及以上金屬氧化物於溶膠形式之組粒，或其複合氧化物之細粒。

其在感光材料中之含量較佳爲 5 至 500 毫克/平方米，而且特佳爲 10 至 350 毫克/平方米。導電性結晶氧化物或其複合氧化物之量對黏合劑之量之比例較佳爲 1/300 至 100/1，而且更佳爲 1/100 至 100/5。

本發明之感光材料較佳爲具有滑動性質。含滑動劑層較佳爲在感光層側及襯墊側兩側上形成。較佳滑動性質爲 0.01 至 0.25 之熱力學函數係數。其表示在樣品以 60 公分/分鐘之速度(25℃,60%RH)相對直徑 5 毫米之不銹鋼球轉移時得到之值。在此評估中，在使用感光材料層表面作爲共同材料代替不銹鋼球時，得到幾乎相同程度之值。

可用於本發明之滑動劑之實例爲聚有機矽氧烷、高碳脂肪酸醯胺、高碳脂肪酸金屬鹽、及高碳脂肪酸與高碳醇之酯。至於聚有機矽氧烷，可使用，例如，聚二甲基矽氧烷

五、發明說明（160）

、聚二乙基矽氧烷、聚苯乙烯基甲基矽氧烷、或聚甲基苯基矽氧烷。加入滑動劑之層較佳爲最外乳劑層或襯墊層。聚二甲基矽氧院及具有長鏈烷基之酯特佳。

本發明之感光材料較佳爲含消光劑。此消光劑可加入乳劑側或襯墊側，而且特佳爲加入乳劑層側之最外層。消光劑可溶於或不溶於處理溶液，而且使用兩種型式之消光劑較佳。較佳實例爲聚甲基丙烯酸甲酯顆粒、聚(甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸=9/1 或 5/5(莫耳比例))顆粒、及聚苯乙烯顆粒。顆粒直徑較佳爲 0.8 至 10 微米，而且窄顆粒直徑分布較佳。較佳爲，所有顆粒之 90%或更多具有平均顆粒直徑之 0.9 至 1.1 倍之顆粒直徑。爲了增加消光性質，較佳爲同時加入具有 0.8 微米或更小之粒度之細粒。實例爲聚甲基丙烯酸甲酯顆粒(0.2 微米)、聚(甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸=9/1(莫耳比例)，0.3 微米)顆粒、及聚苯乙烯顆粒(0.25 微米)、及膠體矽石顆粒(0,03 微米)。

其次，用於本發明之底片盒(patrone)敘述於下。用於本是明之盒之主要材料可爲金屬或合成塑膠。

較佳塑膠材料爲聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯 聚苯醚等。此外，可用於本發明之盒可含各種抗靜電劑，而且較佳爲，例如，碳黑、金屬氧化物顆粒；非離子性、陰離子性、陽離子性、及內鹽系列表面活化劑，或可使用聚合物。這些抗靜電盒敘述於 JP-A-1-312537 與 JP-A-1-312538 專利。特別地，盒在 25℃ 及 25%RH 之電阻較佳爲 10^{12} 歐姆或更小。通常，塑膠盒出已捏合碳黑或顏料之塑膠製成，

五、發明說明（161）

使盒可濾光。盒之大小爲目前使用之135號，而且爲了使照相機變小，將目前135號之25毫米匣直徑改爲22毫米或更小爲有效的。較佳爲，盒殼之體積爲30立方公分或更小，而且更佳爲25立方公分或更小。用於盒或盒殼之塑膠之重量較佳爲5至15克。

此外，盒可爲其中轉動捲軸以輸送底片者。此結構亦可爲使底片之前端爲盒體中之殼，及藉由以輸送方向轉動捲軸，將底片之前端送離盒口。這些盒揭示於美國專利4,834,306、及美國專利5,226,613。用於本發明之照相底片可爲在接受顯影之前所謂之原底片，而且可爲在處理後成爲照相底片。此外，原底片與顯影後之照相底片可置於相同之新盒中或不同之盒中。

本發明之彩色照相感光材料亦可作爲用於先進照相系統(以下稱爲AP系統)之負片而有利地使用。底片之實例包括藉由將感光材料底片製成AP系統格式且置入專用匣(如Fuji Photo Film有限公司(以下稱爲富士軟片)製造之NEXIA A、NEXIA F、與NEXIA H(商標名，依序爲ISO 200/100/400))而製造之底片。這些用於AP系統之匣底片在裝入AP系統照相機(如富士軟片製造之EPION系列，例如，EPION 300Z(商標名))後使用。本發明之彩色感光照相材料用於具有鏡片之底片單位亦較佳，其以富士軟片製造之Fuji Color UTSURUNDESU Super Slim(商標名)代表。

如此照相之底片在mini Lab系統中經以下步驟沖印。

五、發明說明（162）

(1)接收(由客戶接收曝光匣底片)

(2)分離步驟(將底片由匣轉移至用於顯影步驟之中間匣)

(3)底片顯影

(4)重合步驟(顯影負片回到原始匣)

(5)沖印(三型 C、H 與 P 印刷及標示沖印在彩色相紙[較佳爲富士軟片 SUPER FA8(商標名)]上連續地自動沖印)

(6)整理及運送(藉 ID 號碼整理匣及標示沖印且隨印刷一起運送)

至於這些系統，富士軟片 MINILAB CHAMPION SUPER FA-298、FA-278、FA-258、FA-238(商標名)及富士軟片 DIGITAL LAB SYSTEM FRONTIER(商標名)較佳。MINLAB CHAMPION 用底片處理器之實例爲 FP922AL、FP562B、FP562AL、FP362B、與 FP362BAL(商標名)，及推薦之處理化學品爲 FUJI COLOR JUST-IT CN-16L 與 CN-16Q(商標名)。沖印機處理器之實例爲 PP3008AR、PP3008A、PP1828AR、PP1828A、PP1258AR、PP1258A 、PP728AR、與 PP728A(商標名)，及推薦之處理化學品爲 FUJI COLOR JUST-IT CP-47L 與 CP-40FAII(商標名)。

AP 系統亦可由 PHOTO JOY SYSTEM 獲得，其主要組件爲富士軟片 Digital Image Workstation ALADDIN 1000(商標名)。例如，將顯影之 APS 匣底片直接裝入 ALADDIN 1000，或藉 35 毫米底片掃描器 FE-550 或平台式掃描器 PE-550(商標名)將負片、正片、或沖印之影像資訊輸入 ALADDIN 1000。得到之數位影像易於處理及編輯。此數據

五、發明說明（163）

可藉數位彩色沖印機 NC-550AL(商標名)，使用固定影像熱感彩色印刷系統或 PICTROGRAPHY 3000(商標名)，使用雷射曝光熱顯影轉印系統，或經底片記錄器藉現有實驗室裝置印出。ALADDIN 1000 亦可將數位資訊直接輸出至軟碟片(註冊商標)或 zip 磁片，或經 CD 燒錄器輸出至 CD-R。在家中，使用者可僅將顯影之 AP 系統匣底片裝入富士軟片 Photo Player AP-1(註冊商標)中而在電視上獲得相片。影像資訊亦可藉由將顯影之 AP 系統匣底片裝入富士軟片 Photo Scanner AS-1(註冊商標)中而連續地高速輸入個人電腦。富士軟片 Photo Vision FV-10 或 FV-5(註冊商標)可用以將底片、沖印、或三維物件輸入個人電腦。此外，記錄在軟碟片(註冊商標)、zip 磁片、CD-R、或硬碟之影像資訊可在電腦上藉由使用富士軟片應用軟體 Photo Factory 而多樣處理。使用固定影像熱感彩色印刷系統之富士軟片數位彩色印表機 NC-2 或 NC-2D(商標名)適合由個人電腦輸出高品質印刷。

爲了保存顯影之 AP 系統匣底片，富士軟片 POCKET ALBUM AP-5POP L、AP-1 POL L、AP-1 POP KG、或 CARTRIDGE FILM 16 (商標名)較佳。

至於本發明之形成染料偶合劑，上述式(I)或(II)表示之偶合劑較佳地應用於第一具體實施例。此外，上述式(I)、(II)、(IIA)、(IIB)、(I-2)、或(II-2)表示之偶合劑較佳地應用於第二具體實施例。更佳爲，式(IIA)或(IIB)表示之偶合劑可應用於第二具體實施例。關於彩色反相感光材

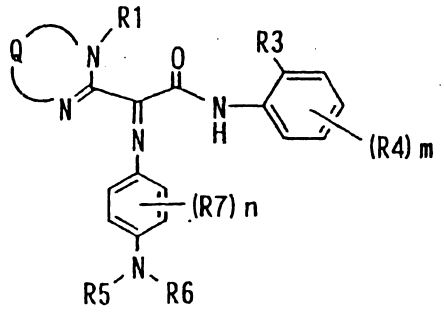
五、發明說明（164）

料，可較佳地應用式(IIB)表示之偶合劑。

（偶氮甲鹼染料）

其次，依照本發明之式(D)表示之化合物(在此亦稱爲偶氮甲鹼染料)詳細解釋於下。

(式 D)



在式(D)中，R_1、R_2、R_3、R_4、m、與 Q 各具有如式(I)之相同意義。其較佳實例與式(I)相同。

在式(D)中，R_5與 R_6各表示氫原子或取代基，或 R_5與 R_6可彼此鍵結而形成環。R_7表示取代基。n 表示 0 至 4 之整數。在 R_5、R_6與 R_7各獨立地表示取代基時，取代基之實例爲提及作爲上述 R_1之取代基之實例者。

在 n 爲 2 或更大時，R_7可爲相同或彼此不同，或者其可彼此鍵結而形成熔融環。或者，在 n 爲 1 或更大時，R_7可與 R_5或 R_6鍵結而形成熔融環。

然而，在式(D)中，至少一個選自 R_1、R_3、R_4、R_{11}表示之取代基、R_{12}表示之取代基、及至少一個 R_{11}與 R_{12}之組合形成之環上之取代基之基，爲具有總共 10 或更多個(較佳爲 10 至 50 個)碳原子，較佳爲 12 或更多個(較佳爲 12 至 45 個)碳原子之基。

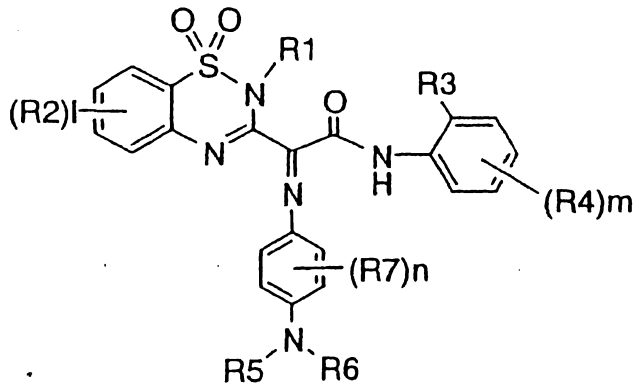
五、發明說明（165）

R_7較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷基、具有1至30個碳原子之經取代或未取代烯基、具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳基、具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷氧基、或具有1至30個碳原子之經取代或未取代醯基胺基，更佳爲R_7爲烷基。更佳爲，R_7爲在鄰位置鍵結偶氮甲鹼基之氮原子之甲基。

R_5與R_6各較佳爲具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷基、或具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳基，更佳爲以上之烷基。更佳爲，R_5與R_6之一爲乙基且另一個爲2-羥基乙基或2-甲烷磺醯胺乙基。

本發明之式(D)表示之化合物中，較佳化合物可由以下式(III)表示。

式(III)



在式(III)中，R_1、R_2、R_3、R_4、l、與m各具有如式(II)之相同意義。其較佳實例與式(II)相同。

在式(III)中，R_5、R_6、R_7、與n各具有如式(D)之相同意義。其較佳實例與式(D)相同。

五、發明說明（166）

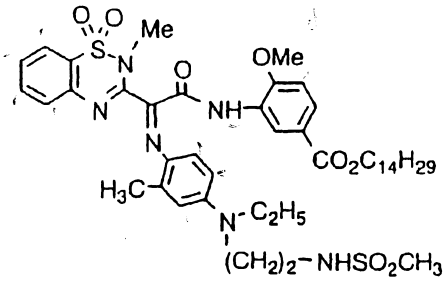
然而，在式(III)中，R_1、R_2、R_3、與R_4至少之一爲具有總共10或更多個(較佳爲10至50個)碳原子，較佳爲12或更多個(較佳爲12至45個)碳原子之基。

式(D)或(III)表示之偶氮甲鹼染料中，在本發明中較佳爲具有400至500奈米，更佳爲410至480奈米，更佳爲420至460奈米之最大吸收波長之染料。

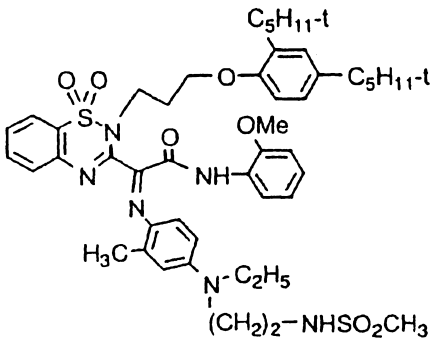
依照本發明之式(D)或(III)表表示偶氮甲鹼染料之較佳指定例示於以下，但是本發明不應視爲受其限制。

五、發明說明（167）

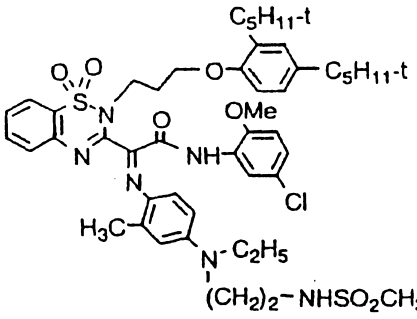
(D-1)



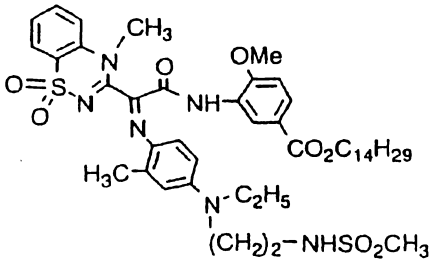
(D-2)



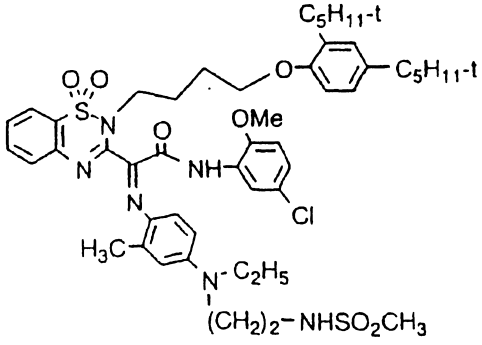
(D-3)



(D-4)

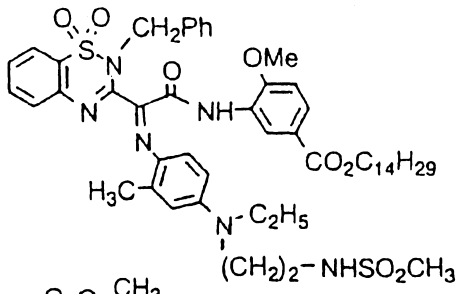


(D-5)

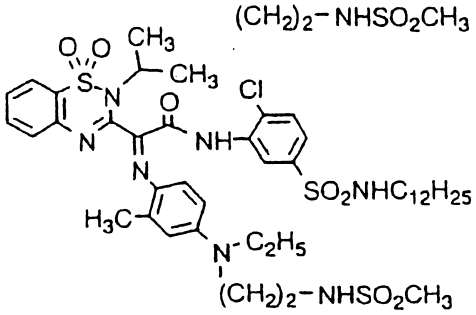


五、發明說明（168）

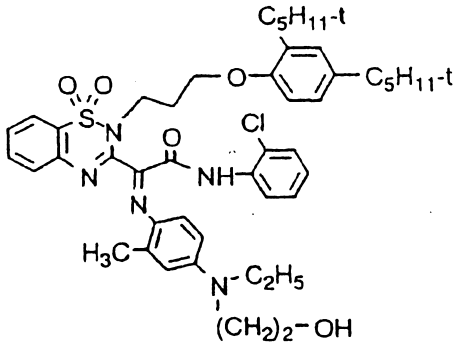
(D-6)



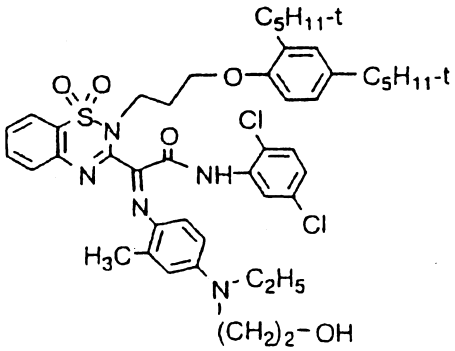
(D-7)



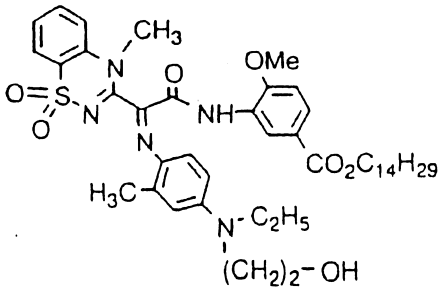
(D-8)



(D-9)

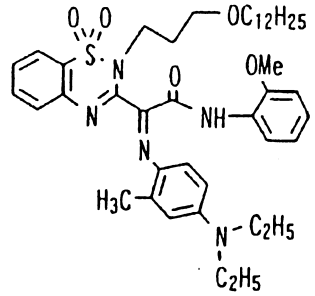


(D-10)

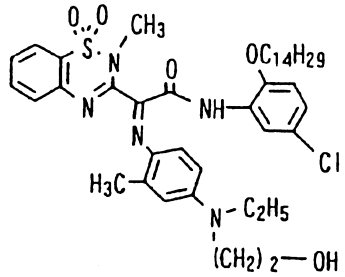


五、發明說明（169）

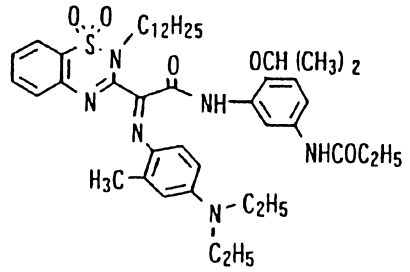
(D-11)



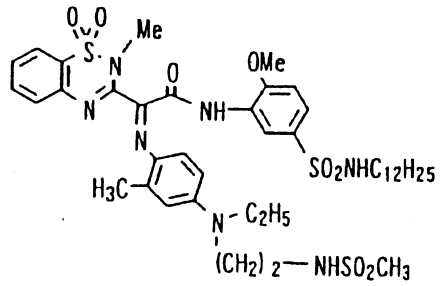
(D-12)



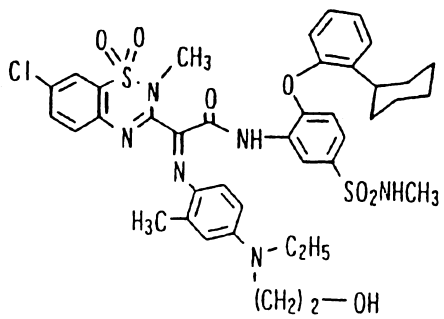
(D-13)



(D-14)

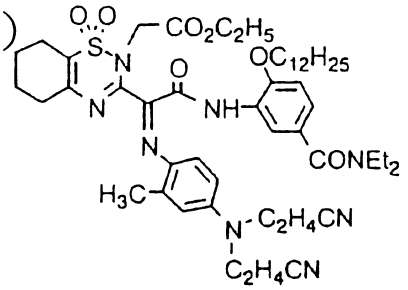


(D-15)

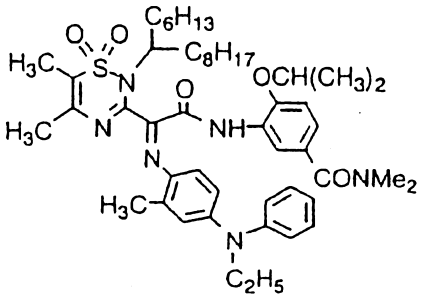


五、發明說明（170）

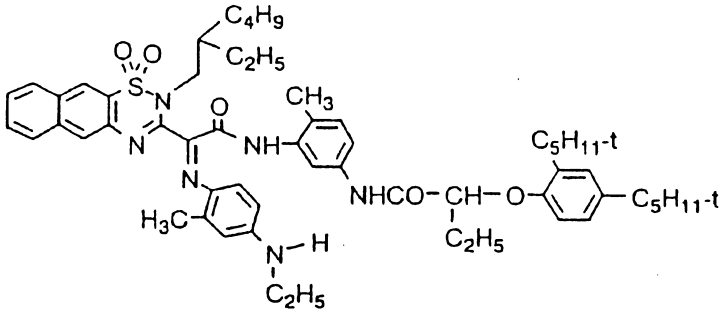
(D-16)



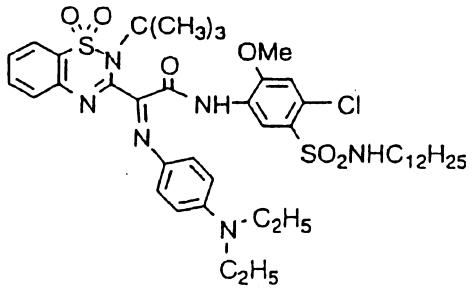
(D-17)



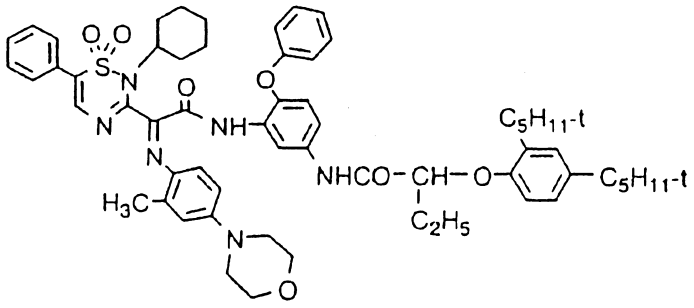
(D-18)



(D-19)

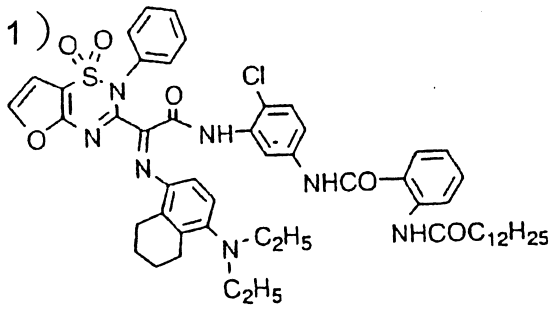


(D-20)

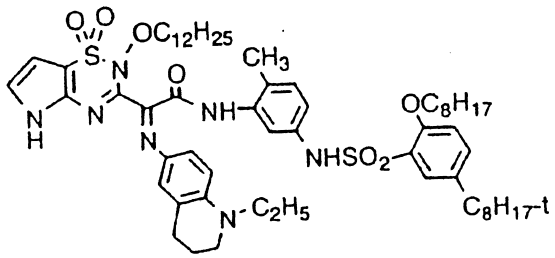


五、發明說明（171）

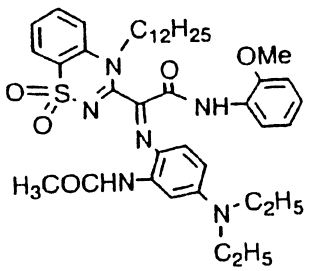
(D-21)



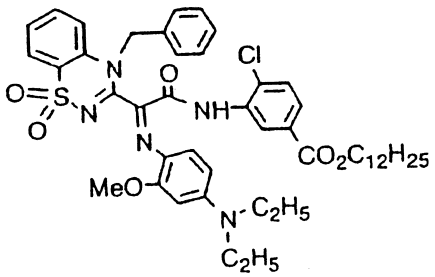
(D-22)



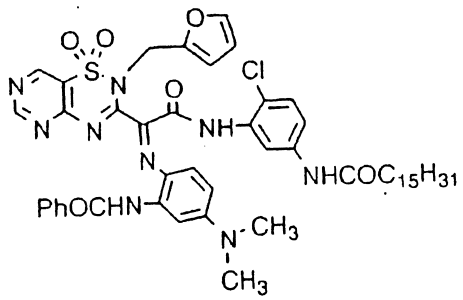
(D-23)



(D-24)

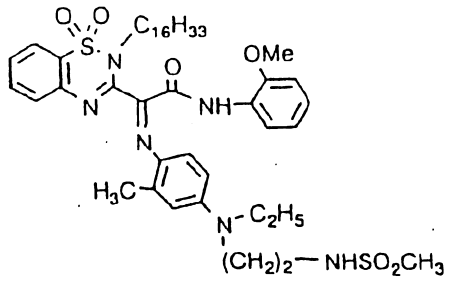


(D-25)

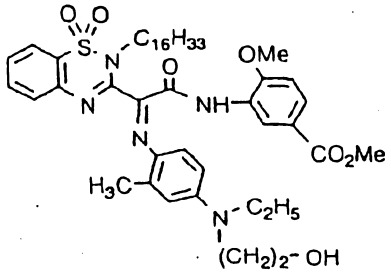


五、發明說明（172）

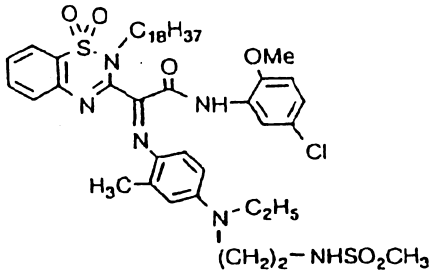
(D-26)



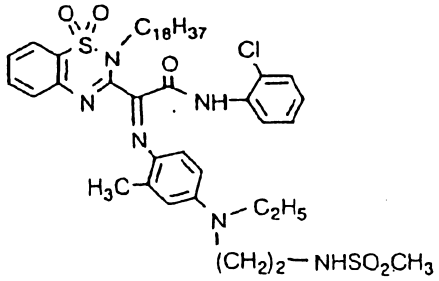
(D-27)



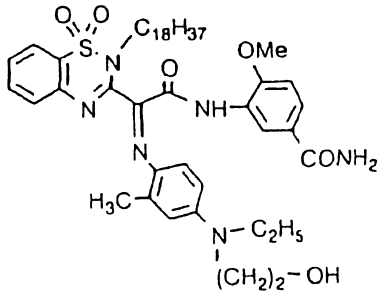
(D-28)



(D-29)

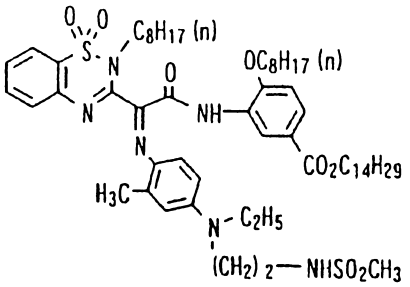


(D-30)

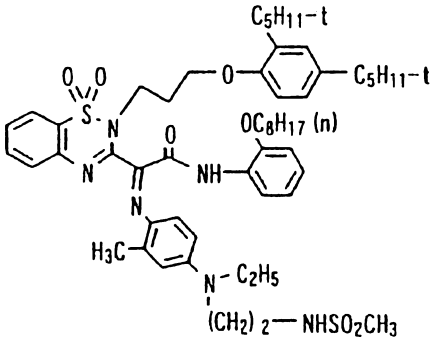


五、發明說明（173）

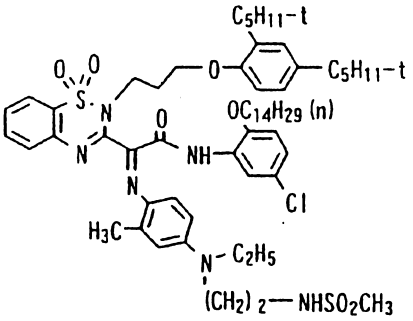
(D-31)



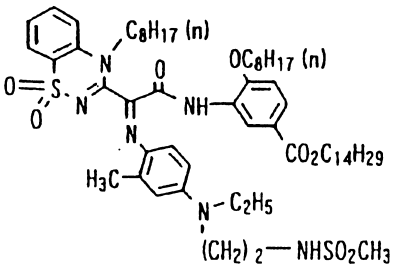
(D-32)



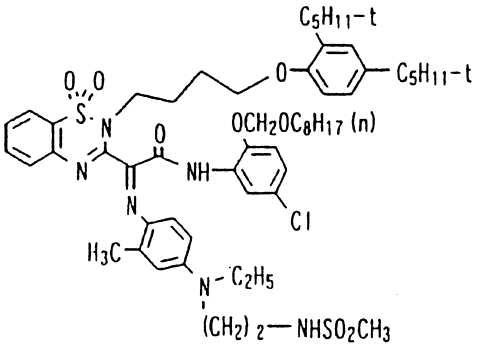
(D-33)



(D-34)

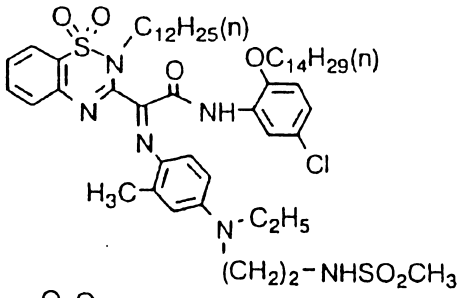


(D-35)

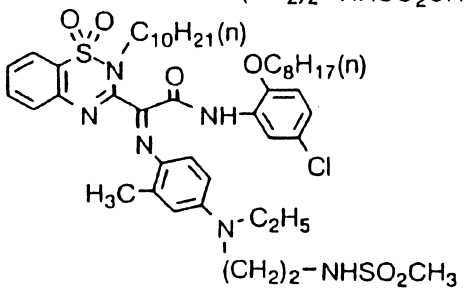


五、發明說明（174）

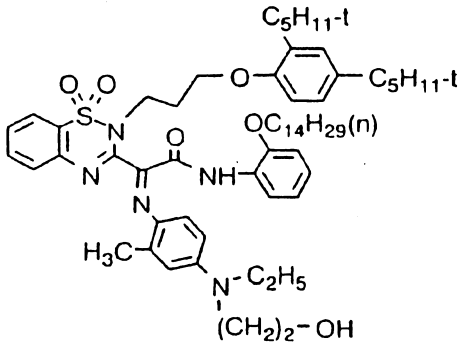
(D-36)



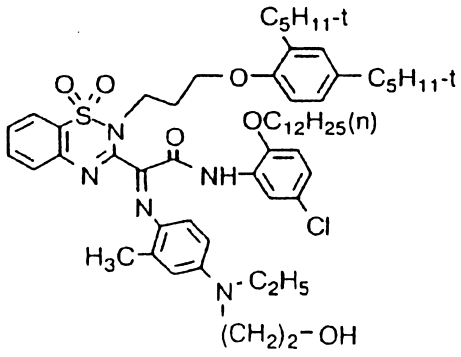
(D-37)



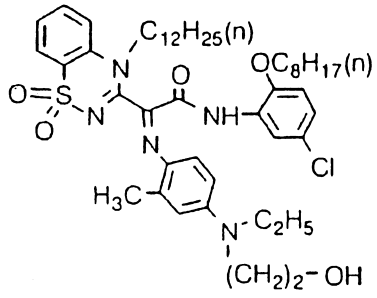
(D-38)



(D-39)

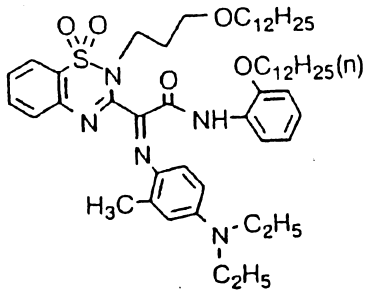


(D-40)

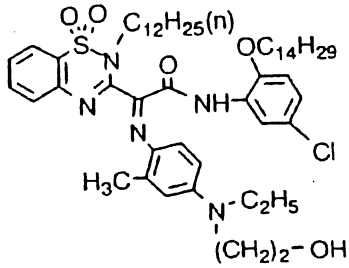


五、發明說明（175）

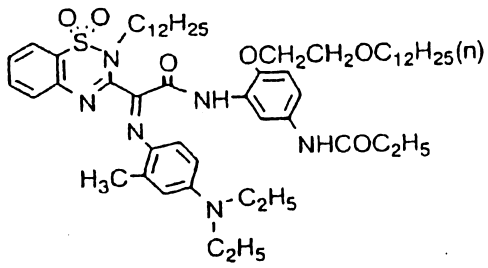
(D-41)



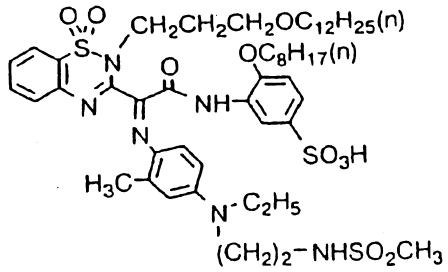
(D-42)



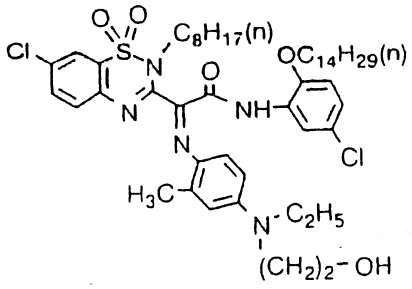
(D-43)



(D-44)

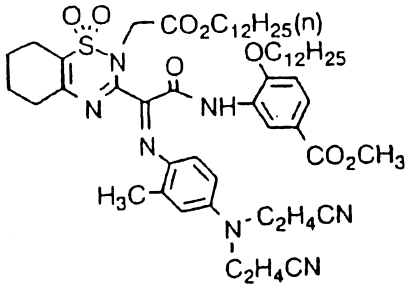


(D-45)

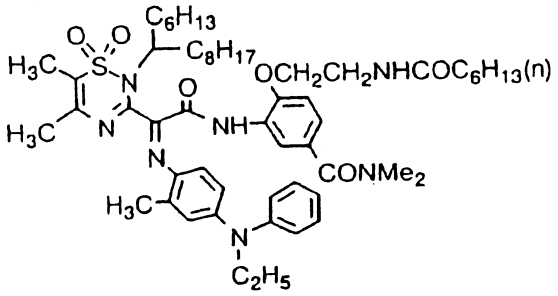


五、發明說明（176）

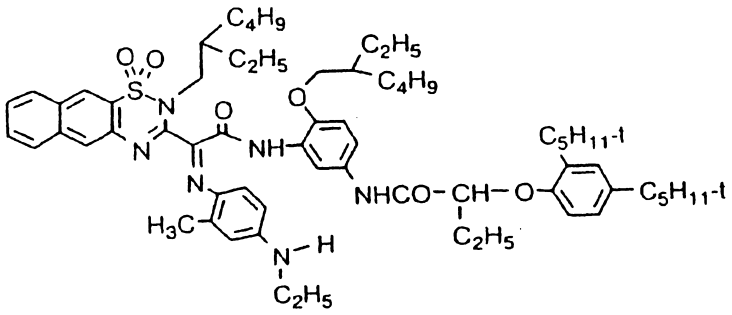
(D-46)



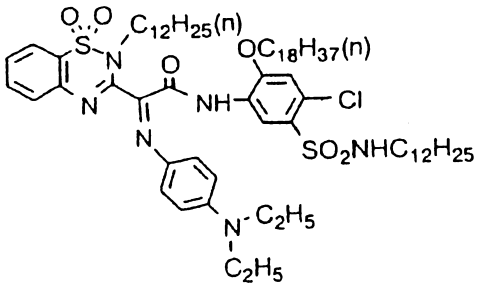
(D-47)



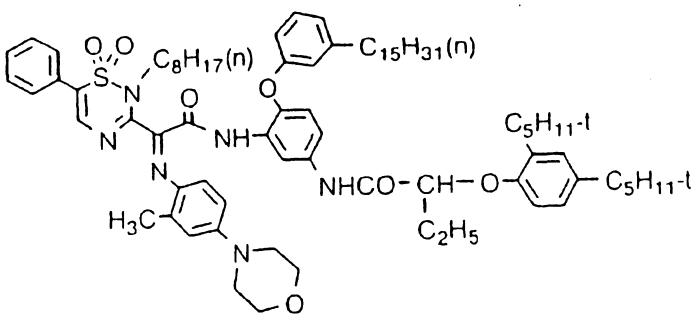
(D-48)



(D-49)

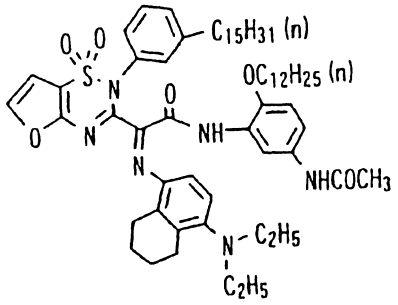


(D-50)

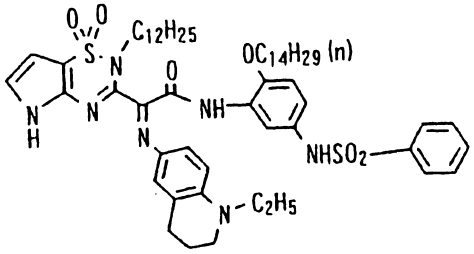


五、發明說明（177）

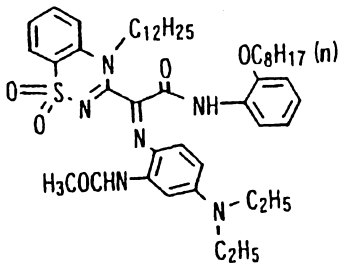
(D-51)



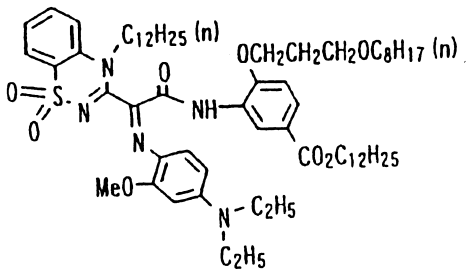
(D-52)



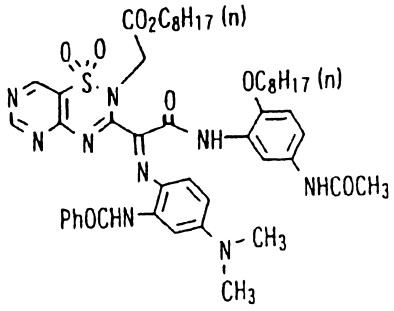
(D-53)



(D-54)



(D-55)



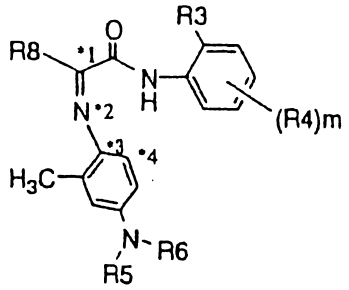
五、發明說明（178）

本發明之式(D)或(III)表示之化合物可藉由，例如，本發明之式(I)或(II)表示之化合物與伸苯二胺系列顯影劑(特佳爲 N,N-二取代對伸苯二胺衍生物)之氧化產物之偶合反應合成。或者，式(I)或(II)之化合物可藉由本發明之式(I)或(II)表示之化合物(其中 X 爲氫原子)與 4-亞硝基苯胺系列化合物之反應合成。製法解釋於以下之實例中。

本發明之偶氮甲鹼染料化合物因其優良之性質(如色調與定色性)而可應用於許多用途。例如，其可作爲影像形成染料，例如，噴墨印表機用墨水中之染料，及用於彩色照相之染料。

其次，本發明之式(IV)表示之偶氮甲鹼染料化合物詳細解釋於下。

式(IV)



在式 (IV)中，R_3、R_4、R_5、R_6、與 m 各具有如式(III)之相同意義。其較佳實例與式(III)相同。

在式(IV)中，R_8表示芳基或雜環基。更精確地，芳基較佳爲具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未取代芳基(例如，苯基、對甲苯基、萘基、2,6-二甲基苯基)。更精確地，雜環基較佳爲具有 3 至 30 個碳原子之 5-至 7-員，經取代或

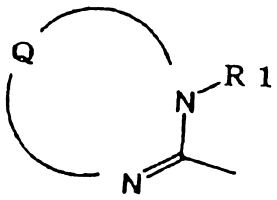
五、發明說明（179）

未取代，飽和或不飽和，芳族或非芳族，單環或縮合雜環基，更佳爲除了碳原子，雜環基具有至少一個選自氮原子、硫原子與氧原子之環組成原子。

雜環基之特佳實例包括除了碳原子，具有至少一個選自氮原子及/或硫原子之環組成原子之 6 或 7-員，單環或縮合，飽和或不飽和雜環基。

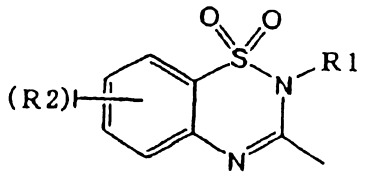
R_8 較佳爲下式(V)表示之基，更佳爲下式(VI)表示之基。

式(V)



在式(V)中，Q 表示以 $-C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-$ 表示之基(在本發明中，此種以上基之表示法不應視爲限制屬於此表示法表示之基之鍵之方向)；R_{11} 與 R_{12} 在彼此鍵結時與 -C=C- 部份一起表示 5-至 7-員環，或 R_{11} 與 R_{12} 各獨立地表示氫原子或取代基；及 R_1 表示取代基。

式(VI)



在式(VI)中，R_1 表示取代基；R_2 表示取代基；I 表示 0 至 4 之整數，而且在 1 爲 2 或更大時，R_2 可爲相同或不同，或 R_2 可彼此鏈結而形成環。

五、發明說明（180）

在式(IV)中，R_3較佳爲鹵素原子(例如，氯、氟)、烷氧基(通常具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷氧基，例如，甲氧基、丁氧基、十二氧基、十六氧基)、芳氧基(通常具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳氧基，例如，苯氧基、4-甲基苯氧基)、烷硫基(通常具有1至30個碳原子之經取代或未取代烷硫基，例如，甲硫基、與十二硫基)、或芳硫基(通常具有6至30個碳原子之經取代或未取代芳硫基，例如，苯硫基、與4-甲基苯硫基)。

在式(IV)中，至少一個選自R_1、R_2、R_3、R_4、至少一個R_8之芳基環或雜環上之取代基、Q中R_{11}表示之取代基、Q中R_{12}表示之取代基、及至少一個R_{11}，與R_{12}之組合形成之環上之取代基之基，爲具有總共10或更多個(較佳爲10至50個)碳原子，較佳爲12或更多個(較佳爲12至45個)碳原子之基。

在式(IV)表示之偶氮甲鹼染料化合物中，二面角C*1N*2C*3C*4所界定之角度在就能量而言最安定(以量子化學計算測量)之立體化學結構所取之角度在-28°至28°間之範圍內，較佳爲在-24°至24°間之範圍內。

在本發明中，爲了測定二面角面C*1 N*2C*3C*4，依照abinitio MO(分子軌道)法中廣泛使用之B3LYP法(密度函數法)，使用6-31G*或更高之基本函數進行量子化學計算(亦稱爲分子軌道計算)。嚴格而言，B3LYP法爲其中混合密度函數法與Hartree-Fock's法之混合方法。其爲此方法稱爲混合法之原因。例如，可使用Gaussian 98(商標名)，其

五、發明說明（181）

爲得自美國之 Gaussian 公司之套裝程式。

簡言之，量子化學計算之理論爲可藉由計算整個分子中電子之熱力學能量、電子與電子間之交互作用、電子與核子間之交互作用、及核子與核子間之交互作用而得到具有最低總能量之分子之立體化學結構之電算法。簡言之，名詞"具有最低能量之分子之立體化學結構"表示分子以此立體化學結構存在。理論之細節以書本形式出版。例如，下列之許多教科書爲商業可得的：

Sadajiro Yonezawa 等人之 Ryoshi Kagaku Nyumon(量子化學入門)(第一與第二卷)(Kagaku Dojin, 1983)、Kiyoshi Mutai 之 Ryoshi Kagaku Bunshi-kidoho Nyumon(量子化學入門及分子軌道法)(第一與第二卷)(Shokodo, 1991)、Minoru Hirota 之 Bunshi-kidoho(分子軌道法)(Shokabo, 1999)、及 Tim Clark 之 Keisan Kagaku Gaido-bukku Sandai bunshi keisan puroguramu no Kaisetsu(電算化學手冊-三種主要分子電算程式之評述)，聯合 Eiji Ohsawa 等人翻譯。

關於本發明中未定義之偶氮甲鹼染料之計算，例如，以下報告爲已知的：Journal of Physical Chemistry A(American Chemical Society, 2001)，第 1214 頁。此報告爲依照 B3LYP 法使用 6-31G*或更高之基本函數進行計算之實例。

在量子化學計算中，計算之正確性視組合使用之方法(例如，密度函數法及 Hartree-Fock's 法)及基本函數(例如，6-31G*、3-21G)而定。在本發明中，發明人已發現，在

五、發明說明（182）

6-31G*或更高(例如，6-31G*、6-31+G*、6-31G**、或6-311G*)之基本函數時，式(IV)表示之偶氮甲鹼染料呈現優良之性質，此外，就各絕對值而言，生成立體化學結構之二面角 C*1N*2C*3C*4 爲 28°或更小，更佳爲 24°或更小。即，已發現二面角越接近平面(換言之，二面角之絕對值越接近 0°)，在染料之吸收光譜中得到越高之分子消光係數。爲了得到明確光學密度而造成染料使用量減少之高分子消光係數爲染料之重要基本性質。此外，二面角越接近平面，以共振安定之發色團之電子條件越有效。因此，推論此角度對染料之儲存安定性有利。

近來，量子化學計算可在工作站或個人電腦上進行。在電算化學之領域，計算法成爲化學研究工具而常用。然而，在大分子之情形，計算花費長時間。因此，重要部份以外之模型通常使用，例如，以甲基取代長鏈烷基，同樣地以甲氧基取代長鏈烷氧基而計算。類似取代可視情況地完成。

參者以下指定例而解釋量子化學計算。

式(IV)中定義之二面角 C*1N*2C*3C*4 在以下以 θ 表示。下示之 VR-1 至 VR-8 爲比較用化合物之實例，其不爲本發明之化合物。其計算以用於比較。VD1 至 VD20 爲本發明偶氮甲鹼染料化合物之模型染料。所有下示之 θ 爲藉由使用得自美國之 Gaussian 公司之套裝程式，並且依照 B3LYP 法使用 6-31G*之基本函數得到之值。然而，本發明不視爲受其限制。

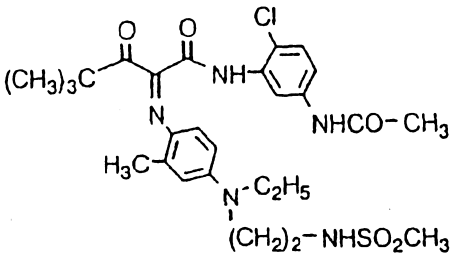
五、發明說明（183）

如上所述，在本發明中，在式(IV)中，至少一個選自R_1、R_2、R_3、R_4、至少一個R_8之芳基環或雜環上之取代基、Q中R_{11}表示之取代基、Q中R_{12}表示之取代基、及至少一個R_{11}與R_{12}之組合形成之環上之取代基之基，爲具有總共10或更多個碳原子之基。

以下所示θ值之單位爲"°"。

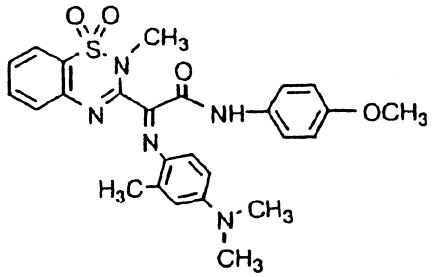
五、發明說明（184）

VR-1　比較用染料(CD-1)之模型



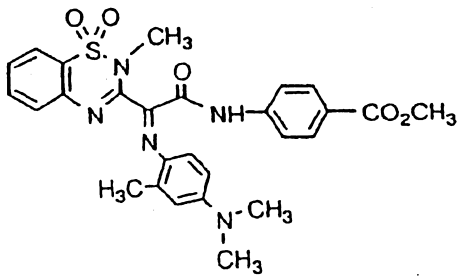
theta=-36.1

VR-2　比較用染料(CD-2)之模型



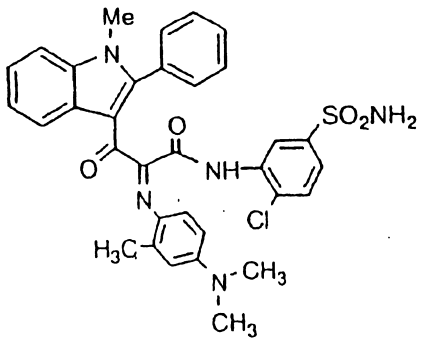
theta=-19.7

VR-3　比較用染料(CD-3)之模型



theta=-17.2

VR-4　由 EP0953873A1 專利所述之偶合劑 A3 或 A4 形成之染料之模型

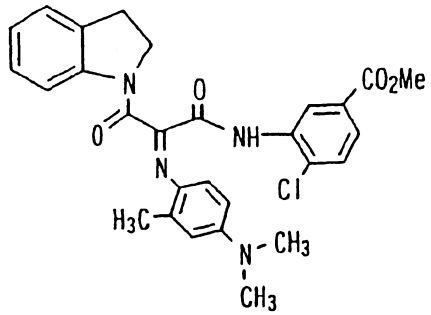


theta= 29.6

五、發明說明（185）

VR-5

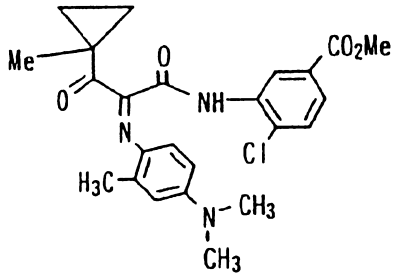
由 JP-A-5-11,416 專利所述之偶合劑形成之染料之模型



theta= -28.4

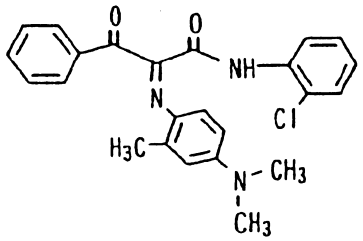
VR-6

由 JP-A-4-218,042 專利所述之偶合劑形成之染料之模型



theta= -30.9

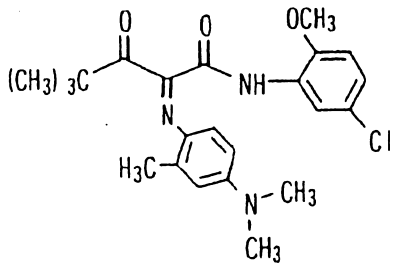
VR-7



theta= -34.2

VR-8　比較用染料(CD-4)之模型

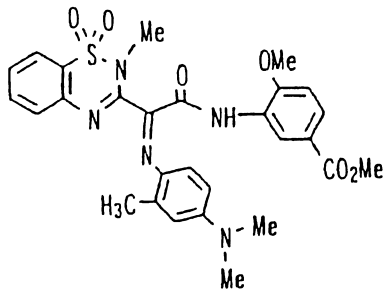
由 JP-A-10-198,008 專利所述之偶合劑形成之染料之模型



theta= 35.7

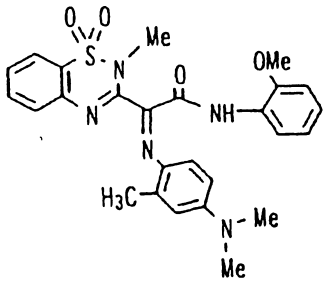
五、發明說明（186）

VD1 (D-1，D-31，與 D-46 之模型)



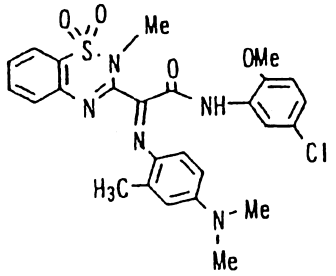
theta=-21.1

VD2 (D-2，D-11，D-32，D-38，與 D-41 之模型)



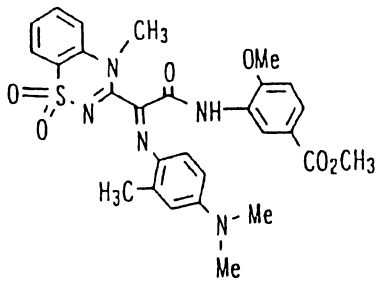
theta=-21.0

VD3 (D-3，D-5，D-12，D-33，D-35，D-36，D-37，
D-39，D-42，與 D-45 之模型)



theta=-19.5

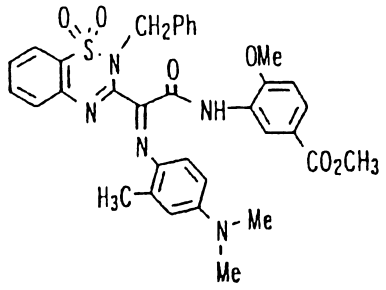
VD4 (D-4，D-10，與 D-34 之模型)



theta= 9.8

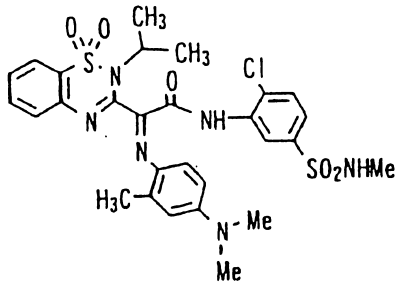
五、發明說明（187）

VD5
(D-6 之模型)



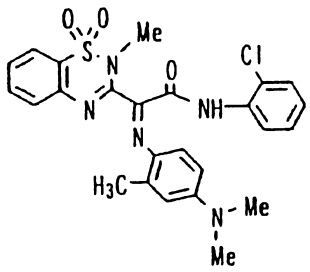
theta= -18.6

VD6
(D-7 之模型)



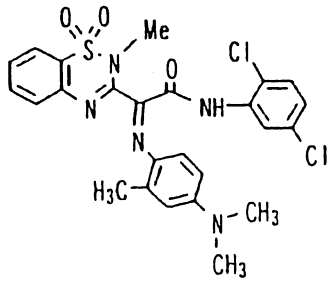
theta= -10.2

VD7
(D-8 之模型)



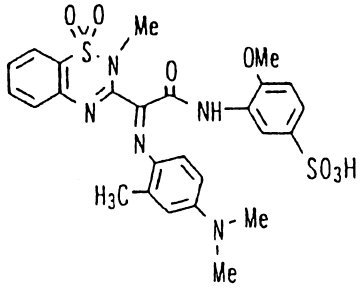
theta= -17.6

VD8
(D-9 之模型)



theta= -19.9

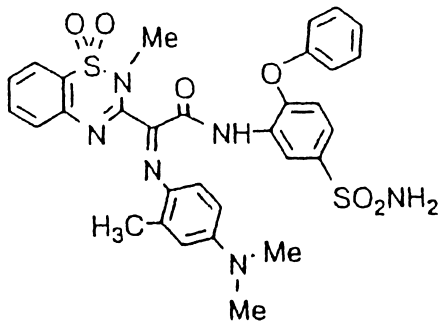
VD9
(D-44 之模型)



theta= -18.9

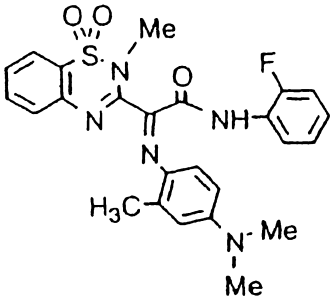
五、發明說明（188）

VD10
(D-15 之模型)



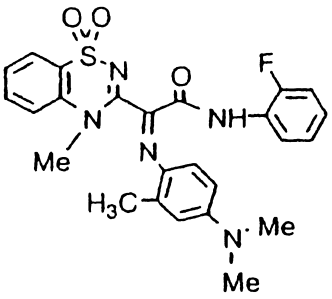
theta= -16.4

VD11



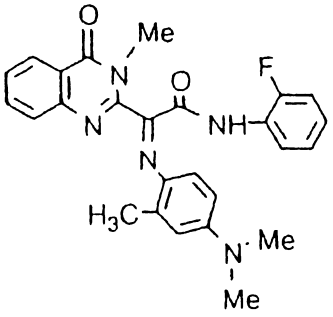
theta= -17.6

VD12



theta= -7.4

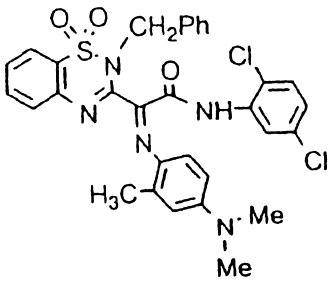
VD13



theta= -24.1

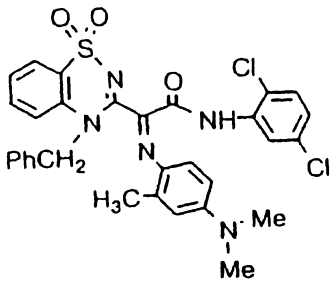
五、發明說明（189）

VD14



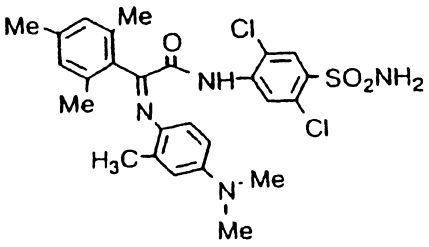
theta= -19.6

VD15



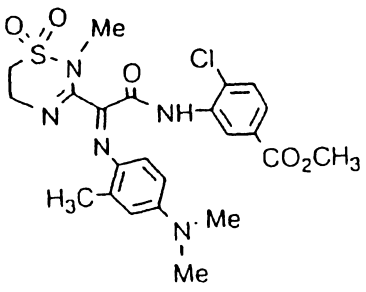
theta= 8.4

VD16



theta= -27.8

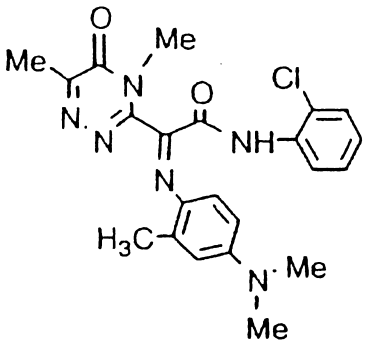
VD17



theta= -15.6

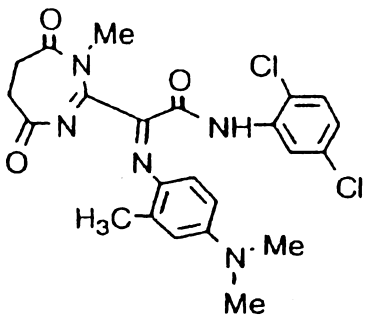
五、發明說明（190）

VD18



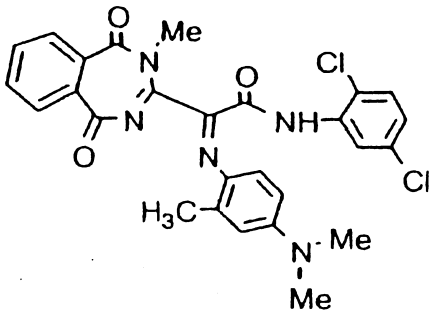
theta= -25.7

VD19



theta= -19.5

VD20



theta= -21.7

在這些染料中，各 D11 至 DV13、DV17、DV19、與 DV20 爲其中在式(V)中，相當於 R_1 部份中之 Me 基爲 $-C_{12}H_{25}$；或在式(IV)中，相當於 R_5 之 Me 基爲乙基且相當於 R_6 之 Me 基爲 2-(甲烷磺醯胺基)乙基之染料之模型染料。各 DV14 與 VD15 爲其中在式(V)中，相當於 R_1 部份中之 $-CH_2Ph$ 基爲對辛氧基苄基；或在式(IV)中，相當於 R_5

五、發明說明（191）

之 Me 基爲乙基且相當於 R_6 之 Me 基爲 2-羥乙基之染料之模型染料。DV16 爲其中在式(IV)中，苯胺基上之 $-SO_2NH_2$ 基爲 $-SO_2NHC_{12}H_{25}$，相當於 R_5 之 Me 基爲乙基，及相當於 R_6 之 Me 基爲 2-羥乙基之染料之模型染料。DV18 爲其中在式(V)中，相當於 R_1 部份中之 Me 基爲 $-C_{12}H_{25}$；或在式(IV)中，相當於 R_5 之 Me 基爲乙基且相當於 R_6 之 Me 基爲 2-羥乙基之染料之模型染料。

在本發明中，式(IV)表示之偶氮甲鹼染料中，較佳爲具有 400 至 500 奈米，更佳爲 410 至 480 奈米，更佳爲 420 至 460 奈米之最大吸收波長之染料。

本發明之式(IV)表示之化合物可以如式(D)或(III)表示之化合物之相同方式合成。

色調與定色性均優良之式(IV)表示之化合物較佳爲用於如式(D)或(III)表示之偶氮甲鹼染料之相同用途。更佳爲，式(IV)化合物可用於影像形成，特別是作爲用於彩色照相之染料。

因此，本發明之較佳具體實施例爲含式(IV)表示之化合物之彩色照相。

在鹵化銀照相感光材料中，可使用以上化合物且加入作爲染料。然而，本發明之較佳具體實施例爲使用式(IV)化合物作爲偶合劑。例如，鹵化銀照相感光材料含偶合劑(特別是如以上式(IV)染料之相同化合物，除了在式(IV)中以 X 基取代鏈結至 C*1 之 =N-Ph 基，其中 X 具有如式(I)之相同意義，X 之較佳實例與式(I)相同)，如此在與芳族

五、發明說明（192）

第一胺之氧化產物(在對位置具有-$NR_5(R_6)$基及在鄰位置具有甲基之苯胺衍生物之氧化產物)偶合反應時產生式(IV)染料，使得生成染料作爲包括照相用彩色影像之染料。

本發明可提供產生具有優良色調、大分子消光係數、及優良儲存安定性之染料之形成染料偶合劑。此外，本發明可提供產生具有優良色調，特別是在吸收曲線之峰(無附屬吸收)之較長波長側根部之清晰度優良，具有大分子消光係數，及儲存安定性優良之染料，並且呈現高顏色形成性質，而且可在少數步驟中以低製造成本製造之形成染料偶合劑。此外，本發明可提供含該偶合劑之鹵化銀照相感光材料，其不僅呈現優良之顏色再現性與清晰度，亦有良好之染料-影像定色性。此外，本發明可提供具有大分子消光係數及色調與儲存安定性均優良之偶氮甲鹼染料。此外，本發明可提供在吸收曲線之峰之較長波長側根部之清晰度優良，具有大分子消光係數，及色調、清晰度與儲存安定性優良之偶氮甲鹼染料化合物。

現在參考以下之實例更詳細地敘述本發明，但是本發明不受其限制。用於各實例之化合物系統之編號及簡化符號等在各實例中爲獨立的，除非另有指示。

實例

(比較例 1)

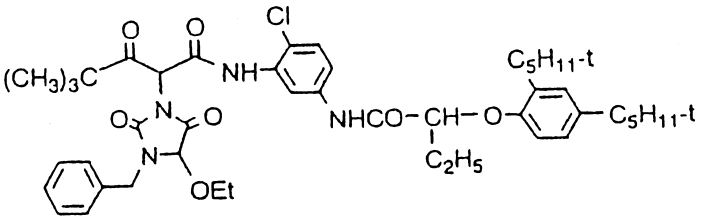
1.比較用染料(CD-1)之製備

在室溫將 1.45 克過硫酸銨溶於 10 毫升水之溶液在攪拌下逐漸加入 0.85 克以下比較用偶合劑(C-1)、0.80 克 N-乙

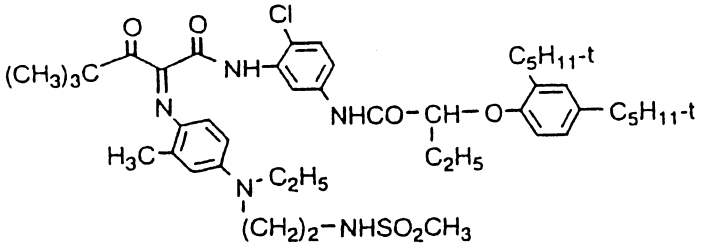
五、發明說明（193）

基-N-(β-甲烷磺醯胺基乙基)-3-甲基-4-胺基苯胺硫酸酯、3.75克碳酸鈉、60毫升乙酸乙酯、與50毫升水之混合物。將反應液體攪拌1小時然後分離有機相。有機相藉矽膠層析術純化，產生比較用染料(CD-1)，其爲以下之比較用黃色偶氮甲鹼染料。

比較用偶合劑(C-1)



比較用偶合劑(CD-1)



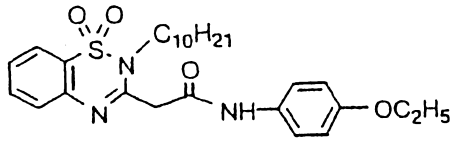
2.比較用偶合劑(CD-2)、(CD-3)與(CD-4)之製備

以如比較例1第1部份"比較用染料(CD-1)之製備"之相同方式得到比較用染料(CD-2)、(CD-3)與(CD-4)，除了以以下比較用偶合劑(C-2)(美國專利3,841,880所述之化合物(XV))、以下比較用偶合劑(C-3)(JP-A-52-82423專利所述之化合物(17))、及以下比較用偶合劑(C-4)(JP-A-10-198008專利所述之化合物(27))代替比較用偶合劑(C-1)。

五、發明說明（194）

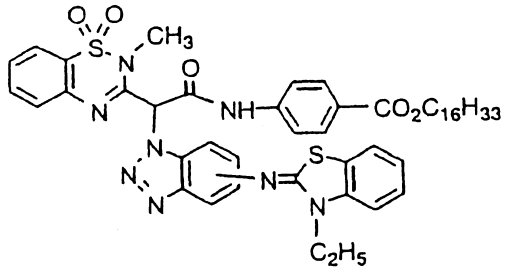
比較用偶合劑(C-2)

(美國專利 3,841,880 所述之化合物(XV)

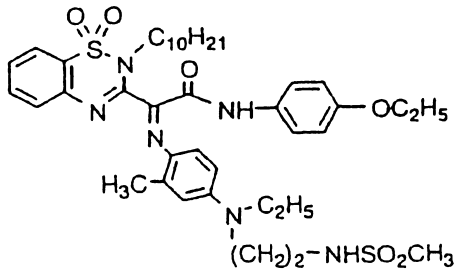


比較用偶合劑(C-3)

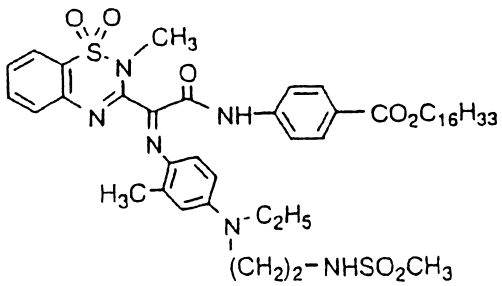
(JP-A-52-82423 專利所述之化合物(17)



比較用染料(CD-2)

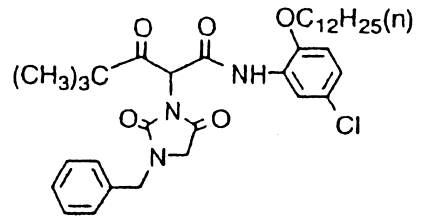


比較用染料(CD-3)



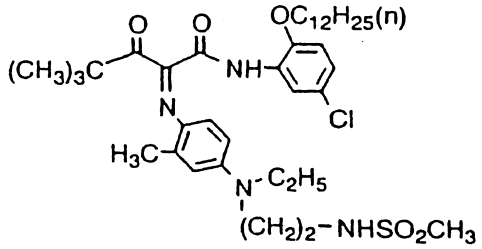
五、發明說明（195）

比較用染料(C-4)



(JP-A-10-198008 專利所述之化合物(27))

比較用染料 (CD-4)



<實例 1>

1.染料(D-1)至(D-4)、(D-26)、(D-28)、(D-31)至(D-34)之製備

以如比較例 1 之相同方式合成染料(D-1)至(D-4)、(D-26)、(D-28)、(D-31)至(D-34)，除了在比較例 1 第 1 部份"比較用染料(CD-1)之製備"中，各使用本發明之上述例示偶合劑(1)、(3)、(5)、(31)、(41)、(43)、(51)、(59)、(60)、與(81)代替比較用偶合劑(C-1)，產生以下其中使用偶合劑(1)之偶氮甲鹼染料 D-1、其中使用偶合劑(3)之染料 D-2、且中使用偶合劑(5)之染料 D-3、其中使用偶合劑(31)之染料 D-4、其中使用偶合劑(41)之染料 D-26、其中使用偶合劑(43)之染料 D-28、其中使用偶合劑(51)之染料 D-32、其中使用偶合劑(60)之染料 D-33、及其中使用偶合劑(81)

五、發明說明（196）

之染料 D-34．其各爲得自本發明之形成染料偶合劑之偶氮甲鹼染料。染料之 ^{1}H NMR($CDCl_3$, 200MHz，TMS)、最大吸收波長(λ_{max}，於乙酸乙酯中)示於以下。

D-1: ^{1}H-NMR, 10.22 (s, 1H), 9.08 (s, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.75-7.45 (m, 3H), 7.16 (d, 1H), 6.97 (d, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.43 (d, 1H), 4.50 (t, 1H), 4.28 (t, 2H), 4.02 (s, 3H), 3.62-3.22 (m, 9H), 2.95 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 1.82-1.62 (m, 2H), 1.48-1.08 (m, 22H), 0.87 (t, 3H), λmax=436.2 奈米

D-2: ^{1}H-NMR, 10.36 (s, 1H), 8.50 (d, 1H), 7.98 (d, 1H), 7.78-7.45 (m, 3H), 7.28 (d, 1H), 7.13-6.85 (m, 5H), 6.70-6.54 (m, 2H), 6.45 (d, 1H), 4.50 (t, 1H), 4.25-3.75 (m, 7H), 3.60-3.18 (m, 6H), 2.91 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.45-2.06 (m, 2H), 1.70-1.40 (m, 4H), 1.29-1.00 (m, 15H), 0.61 (t, 3H), 0.42 (t, 3H), λmax=433.1奈米

D-3: ^{1}H-NMR, 10.30 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 7.98 (d, 1H), 7.78-7.47 (m, 3H), 7.29 (d, 1H), 7.10-6.90 (m, 3H), 6.82 (d, 1H), 6.68-6.53 (m, 2H), 6.46 (d, 1H), 4.48 (t, 1H), 4.20-3.70 (m, 7H), 3.60-3.20 (m, 6H), 2.90 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.46-2.00 (m, 2H), 1.70-1.43 (m, 4H), 1.28-1.00 (m, 15H), 0.61 (t, 3H), 0.43 (t, 3H), λmax=439.奈米

D-4: ^{1}H-NMR, 10.16 (s, 1H), 9.01 (s, 1H), 8.06 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.56 (t, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 6.95 (d, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.47 (d, 1H), 4.97 (t, 1H), 4.32-4.10 (m, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 3.54-3.13 (m, 6H), 2.90 (s, 3H), 2.56 (s, 3H),

五、發明說明（197）

1.82~1.56 (m, 2H), 1.47~1.02 (m, 25H), 0.86 (t, 3H),

λmax=441.2 奈米

D-26: ^{1}H-NMR, 10.30 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.75~7.43 (m, 3H), 7.25 (d, 1H), 7.14~6.87 (m, 3H), 6.65 (s, 1H), 6.44 (d, 1H), 4.48 (t, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.93~3.20 (m, 8H), 2.92 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 1.82~1.43 (m, 2H), 1.42~1.00 (m, 29H), 0.90 (t, 3H), λmax=434.5 奈米

D-28: ^{1}H-NMR, 10.30 (s, 1H), 8.56 (s, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.76~7.45 (m, 3H), 7.25 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 6.82 (d, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.44 (d, 1H), 4.67 (t, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.92~3.16 (m, 8H), 2.90 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 1.82~1.43 (m, 2H), 1.42~1.00 (m, 33H), 0.90 (t, 3H),

λ_{max}=440.5 奈米

D-31: ^{1}H-NMR, 10.01 (s, 1H), 9.11 (s, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.75~7.43 (m, 3H), 7.15 (d, 1H), 6.96 (d, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.43 (d, 1H), 4.51 (t, 1H), 4.28 (t, 2H), 4.15 (t, 2H), 3.62~3.22 (m, 8H), 2.95 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 1.82~1.05 (m, 51H), 0.95~0.72 (m, 9H),

λmax=438.2 奈米

D-32: ^{1}H-NMR, 10.16 (s, 1H), 8.55 (d, 1H), 7.93 (d, 1H), 7.78~7.45 (m, 3H), 7.27 (d, 1H), 7.11~6.85 (m, 5H), 6.68~6.54 (m, 2H), 6.45 (d, 1H), 4.51 (t, 1H), 4.25~3.72 (m, 6H), 3.60~3.18 (m, 6H), 2.91 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 2.45~2.04 (m, 2H), 2.00~1.80 (m, 2H), 1.72~1.00 (m, 29H), 0.83 (t, 3H), 0.61 (t, 3H), 0.42 (t, 3H), λmax=434.0 奈米

D-33: ^{1}H-NMR, 10.17 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 7.98 (d, 1H),

五、發明說明（198）

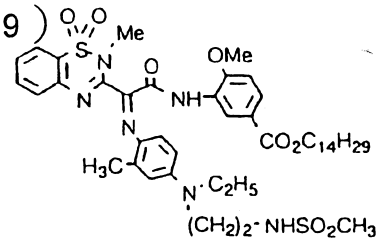
7.78-7.47 (m, 3H), 7.28 (d, 1H), 7.08-6.90 (m, 3H), 6.82 (d, 1H), 6.66-6.53 (m, 2H), 6.46 (d, 1H), 4.49 (t, 1H), 4.20-3.67 (m, 6H), 3.60-3.20 (m, 6H), 2.90 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 2.46-2.02 (m, 2H), 2.00-1.80 (m, 2H), 1.70-1.00 (m, 41H), 0.83 (s, 3H), 0.61 (t, 3H), 0.43 (t, 3H),

λmax=440.2 奈米

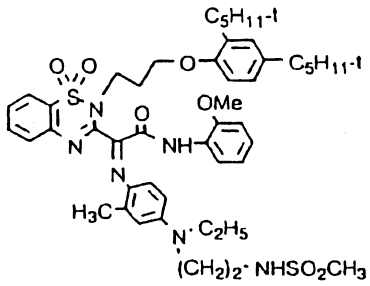
D-34: ^{1}H-NMR, 10.01 (s, 1H), 9.05 (s, 1H), 8.06 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.54 (t, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 6.95 (d, 1H), 6.64 (s, 1H), 6.47 (d, 1H), 4.98 (t, 1H), 4.32-4.05 (m, 4H), 3.80-3.15 (m, 8H), 2.90 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 1.82-1.02 (m, 51H), 0.95-0.72 (m, 9H), λ_{max}=442.8 奈米

五、發明說明（199）

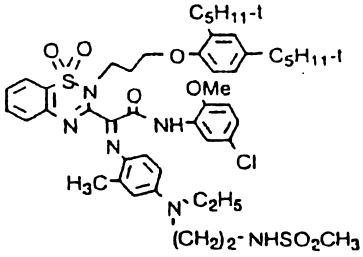
(D-1)



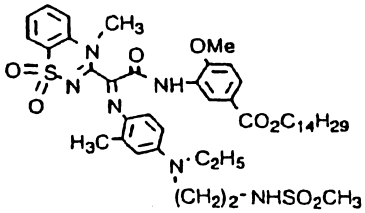
(D-2)



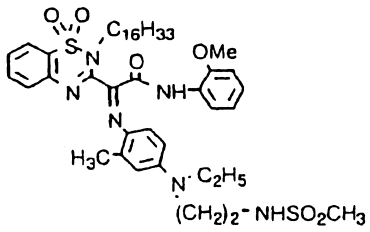
(D-3)



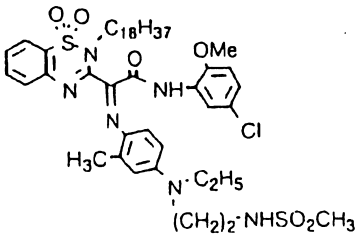
(D-4)



(D-26)

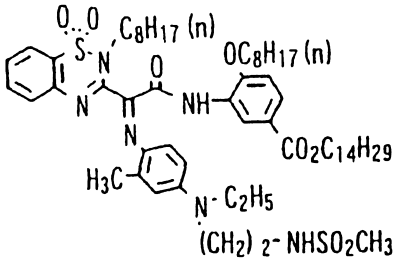


(D-28)

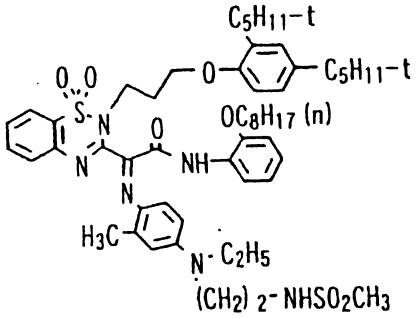


五、發明說明（200）

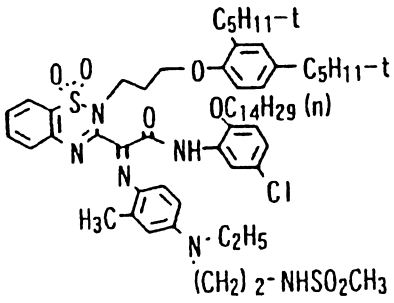
(D-31)



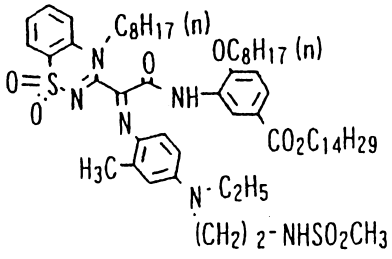
(D-32)



(D-33)



(D-34)



五、發明說明（201）

<吸收光譜之測量>

關於在以上比較例1與實例1得到之各比較用染料(CD-1)至(CD-4)及染料(D-1)至(D-4)、(D-26)、(D-28)、(D-31)至(D-34)，以以下方式測量吸收光譜。

在100毫升量筒中精確地測量1.5毫克任何一種比較用染料(D-1)至(CD-4)及染料(CD-1)至(D-4)、(D-26)、(D-28)、(D-31)至(D-34)，然後加入100毫升乙酸乙酯以溶解染料，然後生成溶液以乙酸乙酯稀釋，以各製備其中使用比較用染料(CD-1)之樣品溶液101，其中使用比較用染料(CD-2)之樣品溶液102，其中使用比較用染料(CD-3)之樣品溶液103，其中使用染料(D-1)之樣品溶液104，其中使用染料(D-2)之樣品溶液105，其中使用染料(D-3)之樣品溶液106，其中使用染料(D-4)之樣品溶液107，其中使用染料(D-26)之樣品溶液108，其中使用染料(D-28)之樣品溶液109，其中使用染料(D-31)之樣品溶液110，其中使用染料(D-32)之樣品溶液111，其中使用染料(D-33)之樣品溶液112，其中使用染料(D-34)之樣品溶液113，及其中使用比較用染料(CD-4)之樣品溶液114。

將各生成樣品溶液101至114置於1公分厚石英管中，然後以Shimadzu公司製造之紫外光/可見光光譜光度計測量其可見光吸收光譜，以計算其分子消光係數。

此外，計算各染料之式(IV)中定義之二面角

C*1N*2C*3C*4。在二面角之計算中，使用所得染料之模型染料且使用套裝程式Gaussian98(商標名，美國之Gaussian公司，其中使用6-31G*之基本函數)。

得到之結果示於表2。

表 2

樣品	偶合劑種類	染料種類	ε	二角面 (theta)	用於計算之模型染料	註
101	比較用偶合劑(C-1)	CD-1	1.65×10^4	-36.1°	VR-1	比較例
102	比較用偶合劑(C-2)	CD-2	2.13×10^4	-19.7°	VR-2	比較例
103	比較用偶合劑(C-3)	CD-3	2.45×10^4	-17.2°	VR-3	比較例
104	偶合劑(1)	D-1	2.80×10^4	-21.1°	VD1	本發明
105	偶合劑(3)	D-2	2.83×10^4	-21.0°	VD2	本發明
106	偶合劑(5)	D-3	3.05×10^4	-19.5°	VD3	本發明
107	偶合劑(31)	D-4	2.93×10^4	9.8°	VD4	本發明
108	偶合劑(41)	D-26	2.69×10^4	-21.0°	VD2	本發明
109	偶合劑(43)	D-28	2.88×10^4	-19.5°	VD3	本發明
110	偶合劑(51)	D-31	2.60×10^4	-21.1°	VD1	本發明
111	偶合劑(59)	D-32	2.65×10^4	-21.0°	VD2	本發明
112	偶合劑(60)	D-33	2.58×10^4	-19.5°	VD3	本發明
113	偶合劑(81)	D-34	2.68×10^4	9.8°	VD4	本發明
114	比較用偶合劑(C-4)	CD-4	1.60×10^4	35.7°	VR-8	比較例

五、發明說明（203）

表2顯示，各由本發明之形成染料偶合劑得到之染料呈現比得自比較用形成染料偶合劑之染料高之分子消光係數。因此，應了解，本發明之各形成染料偶合劑可產生如習知形成染料偶合劑之相同程度之密度，即使其以較薄之層使用。這些結果表示，藉由使用以上本發明之偶合劑改良鹵化銀彩色照相感光材料之清晰度。此外，本發明之形成染料偶合劑可產生如習知形成染料偶合劑之相同程度之密度，即使偶合劑與銀均以少量使用，造成感光材料製造成本之更大降低。

<染料對酸之抗褪色性試驗>

在以上比較例1與實例1得到之各比較用染料(D-1)至(CD-4)及染料(CD-1)至(D-4)、(D-26)、(D-28)、(D-31)至(D-34)以以下之方式接受對酸之抗褪色性試驗。

在15毫升NMP(肽合成用1-甲基-2-吡咯啶酮，純度:99%)中溶解1.0毫克任何一種比較用染料(D-1)至(CD-4)或染料(CD-1)至(D-4)、(D-26)、(D-28)、(D-31)至(D-34)，以製備其中使用比較用染料(CD-1)之樣品溶液201，其中使用比較用染料(CD-2)之樣品溶液202，其中使用比較用染料(CD-3)之樣品溶液203，其中使用染料(D-1)之樣品溶液204，其中使用染料(D-2)之樣品溶液205，其中使用染料(D-3)之樣品溶液206，其中使用染料(D-4)之樣品溶液207，其中使用染料(D-26)之樣品溶液208，其中使用染料(D-28)之樣品溶液209，其中使用染料(D-31)之樣品溶液210，其中使用染料(D-32)之樣品溶液211 ，其中使

五、發明說明（204）

用染料(D-33)之樣品溶液 212，其中使用染料(D-34)之樣品溶液 213，及其中使用比較用染料(CD-4)之樣品溶液 214。

將磷酸加入在 200 毫升量筒中混合 0.49 克硼酸、8 毫升 1-N 乙酸水溶液、與 16 毫升 1-N 磷酸水溶液而製備之溶液(Britton-Robinson)緩衝劑溶液，其在以下稱爲 B.R．緩衝劑 A 溶液)，以將生成溶液之 pH 調整至 1.15。溶液之溫度保持在 60℃之固定溫度。將此緩衝劑溶液加入各先前製備之樣品溶液 201 至 214，直到總量爲 25 毫升。以 Shimadzu 公司製造之紫外光/可見光光譜光度計測量恰在製備後及在 60℃之固定溫度儲存 3 小時後之可見光吸收光譜。如此，在最大吸收波長計算各吸收度。

使用對酸之抗褪色性試驗前之樣品吸收度對對酸之抗褪色性試驗後之樣品吸收度之比例，計算對酸之抗褪色性試驗前樣品中染料濃度對對酸之抗褪色性試驗後樣品中染料濃度之比例。使用此比例作爲評估染料對酸之定色性之指數。結果示於表 3。

五、發明說明（205）

表 3

樣品號碼	偶合劑種類	染料種類	殘餘比例(%)	註
201	比較用偶合劑(C-1)	CD-1	20	比較例
202	比較用偶合劑(C-2)	CD-2	83	比較例
203	比較用偶合劑(C-3)	CD-3	81	比較例
204	偶合劑(1)	D-1	93	本發明
205	偶合劑(3)	D-2	97	本發明
206	偶合劑(5)	D-3	98	本發明
207	偶合劑(31)	D-4	92	本發明
208	偶合劑(41)	D-26	96	本發明
209	偶合劑(43)	D-28	97	本發明
210	偶合劑(51)	D-31	92	本發明
211	偶合劑(59)	D-32	95	本發明
212	偶合劑(60)	D-33	97	本發明
213	偶合劑(81)	D-34	93	本發明
214	比較用偶合劑(C-4)	CD-4	25	比較例

如由表 3 之結果明顯可見，得自本發明之形成染料偶合劑之染料對酸之定色性相當優良。另外，如由表 2 與 3 之結果明顯可見，本發明之式(III)表示之染料、及式(IV)表示之染料(其具有滿足本發明定義之二面角)，分子吸收係數高且定色性優良。

<比較例 2>(化合物號碼與比較例 1 相同)

1.比較用偶合劑(C-1)之乳化分散液之製備

將 0.62 克比較用偶合劑(C-1)與 2.6 克三甲苯氧基磷酸

五、發明說明（206）

酯加熱溶於10毫升乙酸乙酯中。(以下稱爲油相溶液。)分別地，在室溫將4.2克明膠加入25毫升水中以有效地將明膠膨脹。然後，將生成混合物加熱至40℃，使得明膠完全溶於水中。在此明膠溶液之溫度保持在約40℃時，加入3毫升5%十二基苯磺酸鈉水溶液及先前製備之油相溶液。以均化器將生成混合物乳化及分散以製備分散液。比較用偶合劑(C-1)與比較例1相同。

2.比較用感光材料之製備

使用如此得到之比較用偶合劑(C-1)之乳化分散液，製造具有以下組成物之塗料溶液。然後，以鹵化銀乳劑之銀量爲0.33毫莫耳/平方米及偶合劑之量爲0.7毫莫耳/平方米之方式，將此塗料溶液塗佈於具有底漆層之聚乙烯層合紙上。以明膠量爲2克/平方米之方式，將明膠塗佈於紙之生成表面上作爲保護層，以製造樣品301作爲比較用感光材料。

（塗料溶液之組成物）

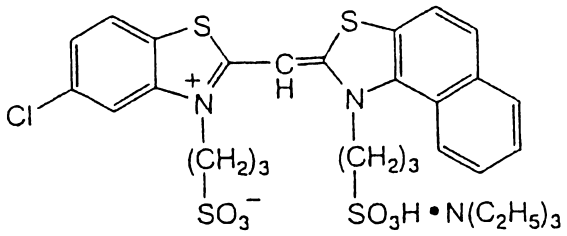
乳劑:氯溴化銀　　13克

(其由立方顆粒組成，其表面爲氯化銀。其表面一部份局部地含0.3莫耳%(總共)溴化銀。其平均粒度爲60微米。以每莫耳鹵化銀爲1.4×10^{-4}莫耳之量加入各敏化染料A、B與C，而產生光譜敏感度。)

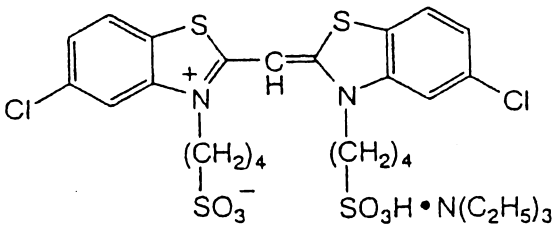
10%明膠	28克
比較用偶合劑(C-1)之乳化分散液	22克
水	37毫升
4%1-羥基-3,5-二氯-S-三咔鈉鹽水溶液	5毫升

五、發明說明（207）

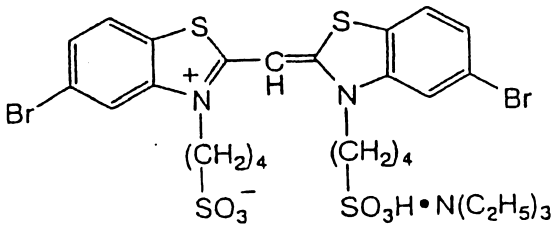
(敏化染料 A)



(敏化染料 B)



(敏化染料 C)



比較例 3(化合物號碼與比較例 1 相同)

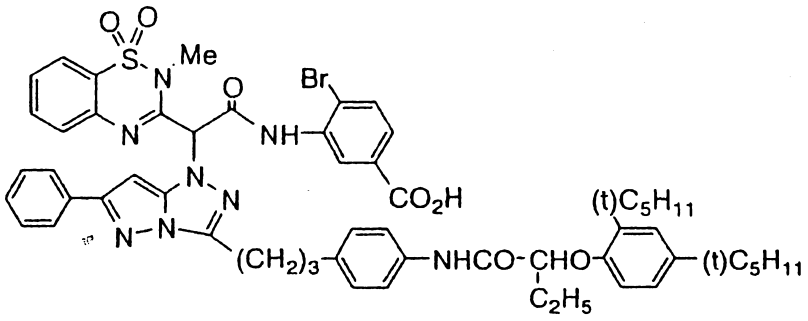
1.比較用偶合劑(C-2)之乳化分散液、比較用偶合劑(C-3)之乳化分散液、比較用偶合劑(C-4)之乳化分散液、及比較用偶合劑(C-5)之乳化分散液之製備

以如比較例 2 第 1 部份"比較用偶合劑(C-1)之乳化分散液之製備"之相同方式製備比較用偶合劑(C-2)之乳化分散液、比較用偶合劑(C-3)之乳化分散液、比較用偶合劑(C-4)之乳化分散液、及比較用偶合劑(C-5)之乳化分散液，除了各臥比較用偶合劑(C-2)(美國專利 3,841,880 所述

五、發明說明（208）

之化合物(XV))、比較用偶合劑(C-3)(JP-A52-82423專利所述之化合物(17))、比較用偶合劑(C-4)(JP-A-10-198008專利所述之化合物(27))、及比較用偶合劑(C-5)(JP-A-58-11943專利所述之化合物(6))代替比較用偶合劑(C-1)。比較用偶合劑(C-2)至(C-4)與用於比較例1者相同。

比較用偶合劑(C-5)



(JP-A-58-11943專利所述之化合物(6))

2.比較用感光材料之製備

以如比較例2之部份2"比較用感光材料之製備"之相同方式製備比較用感光材料樣品302、303、314、與315，除了各以比較用偶合劑(C-2)(美國專利3,841,880所述之化合物(XV))之乳化分散液、比較用偶合劑(C-3)(JP-A-52-82423專利所述之化合物(17))之乳化分散液、比較用偶合劑(C-4)(JP-A-10-198008專利所述之化合物(27))之乳化分散液、及比較用偶合劑(C-5)(JP-A58-11943專利所述之化合物(6))之乳化分散液代替比較用偶合劑(C-1)之乳化分散液。

五、發明說明（209）

<實例 2>

1.各偶合劑(1)、(3)、(5)、(31)、(41)、(43)、(51)、(59)、(60)、與(81)之乳化分散液之製備

以如比較例 2 第 1 部份"比較用偶合劑(C-1)之乳化分散液之製備"之相同方式製備各依照本發明之偶合劑之乳化分散液，除了以以上本發明之例示偶合劑(1)、(3)、(5)、(31)、(41)、(43)、(51)、(59)、(60)、與(81)代替比較用偶合劑(C-1)。

2.本發明之感光材料之製備

以如比較例 2 之部份 2"比較用感光材料之製備"之相同方式製備其中使用偶合劑(1)之感光材料樣品 304、其中使用偶合劑(3)之樣品 305、其中使用偶合劑(5)之樣品 306、其中使用偶合劑(31)之樣品 307、其中使用偶合劑(41)之樣品 308、其中使用偶合劑(43)之樣品 309、其中使用偶合劑(51)之樣品 310、其中使用偶合劑(59)之樣品 311、其中使用偶合劑(60)之樣品 312、其中使用偶合劑(81)之樣品 313，除了各以本發明之例示偶合劑(1)、(3)、(5)、(31)、(41)、(43)、(51)、(59)、(60)、與(81)之乳化分散液代替比較用偶合劑(C-1)之乳化分散液。

<彩色影像性質及彩色影像定色性之評估試驗>

以以下之方式，使用在以上比較例 2 至 3 及實例 2 得到之樣品 301 至 315 進行彩色影像性質及彩色影像定色性之評估試驗。

首先，各樣品接受白光之楔式曝光，然後接受依照以下

五、發明說明（210）

所示處理步驟之彩色顯影處理。

(處理步驟)

步驟	溫度	時間
彩色顯影	38.5℃	45秒
漂白定色	30至36℃	45秒
安定化(1)	30至37℃	20秒
安定化(2)	30至37℃	20秒
安定化(3)	30至37℃	45秒
乾燥	70至85℃	70秒

藉由在上述條件下將樣品浸入以下各處理溶液中而進行彩色顯影、漂白定色、及安定化(1)、(2)與(3)之各步驟。

(彩色顯影步驟中之彩色顯影劑)

水	800毫升
二甲基聚矽氧烷系列界面活性劑 (Shin-Etsu Chemical有限公司製造之Silicone KF351A(商標名))	0.1克
三乙醇胺	11.6克
伸乙二胺四乙酸	4.0克
4,5-二羥基苯-1,3-二磺酸鈉	0.5克
氯化鉀	10.0克
溴化鉀	0.040克
三吡基胺基二苯乙烯系列螢光白化劑 (Showa Chemicals公司製造之Hakkol FWA-SF(商標名))	2.5克

五、發明說明（211）

亞硫酸鈉	0.1 克
N,N-貳(磺醯乙基)羥基胺二鈉鹽	8.5 克
N-乙基-N-(β-甲烷磺醯胺乙基)-3-甲基-4-胺基苯胺・3/2 硫酸鹽・單水合物	5.0 克
碳酸鉀	26.3 克
加水組成	1000 毫升
pH(在 25℃以氫氧化鉀及硫酸調整)	10.15
(漂白定色步驟中之漂白定色溶液)	
水	800 毫升
伸乙二胺四乙酸鐵(III)銨	47.0 克
伸乙二胺四乙酸	1.4 克
間羧基甲基苯亞磺酸	8.3 克
硝酸(67%)	16.5 克
咪唑	14.6 克
硫代硫酸銨水溶液(750 克/公升)	107 毫升
亞硫酸銨	16.0 克
偏亞硫酸氫鉀	23.1 克
加水組成	1000 毫升
pH(在 25℃以乙酸及氨調整)	6.0
(安定化(1)至(3)步驟中之安定化溶液)	
氯化異三聚氰酸銅	0.02 克
去離子水	
(導電度:5μS/公分或更小)	1000 毫升
pH	6.5

五、發明說明（212）

各經處理樣品301至314變成黃色。各本發明之感光材料樣品304至313呈現比比較用感光材料樣品301至303及314高之Dmax。此外，在各本發明之樣品中，染料影像之色調清晰。另一方面，樣品315產生紅色，造成無黃色染料影像 。

其次，各經處理樣品301至314在80℃及70%相對濕度之條件下接受到濕與熱之抗褪色性之試驗。

藉Fuji Photo Film有限公司製造之TCD型密度計，測量對濕與熱之抗褪色性之試驗前後之各樣品之顏色密度。此外，在1.0顏色密度處計算對濕與熱之抗褪色性之試驗前後之顏色密度之比例(殘餘密度比率:%)。使用殘餘密度比率評估染料影像定色性。

然後，這些樣品在100,000流明Xe光源下(5-小時亮/1-小時暗間斷照明)照明14日之條件下接受光曝光，以評估染料影像之定色性。得到之結果示於表4。

表 4

樣品號碼	偶合劑種類	染料種類	Dmax	對濕與熱之定色性殘餘比例(%)	對光之定色性殘餘比例(%)	註
301	比較用偶合劑(C-1)	CD-1	1.41	80	85	比較例
302	比較用偶合劑(C-2)	CD-2	1.01	93	68	比較例
303	比較用偶合劑(C-3)	CD-3	1.23	92	61	比較例
304	偶合劑(1)	D-1	1.92	99	81	本發明
305	偶合劑(3)	D-2	2.05	99	83	本發明
306	偶合劑(5)	D-3	2.12	99	82	本發明
307	偶合劑(31)	D-4	1.83	98	81	本發明
308	偶合劑(41)	D-26	2.01	99	82	本發明
309	偶合劑(43)	D-28	2.08	98	83	本發明
310	偶合劑(51)	D-31	1.85	99	86	本發明
311	偶合劑(59)	D-32	1.90	99	88	本發明
312	偶合劑(60)	D-33	1.83	99	89	本發明
313	偶合劑(81)	D-34	1.93	98	88	本發明
314	比較用偶合劑(C-4)	CD-4	1.35	92	82	比較例

五、發明說明（214）

如由表 4 明顯可見，應了解，依照本發明之感光材料呈現高顏色形成性質，此外，其對濕與熱之定色性優良。亦應了解，在其中 R_1 與 R_3 均爲不可擴散基之情形特別地得到優良之對光之定色性。

<實例 3>

在兩面均層合聚乙烯之紙撐體表面上實行電暈放電處理後，在表面上形成含十二基苯磺酸鈉之明膠底膠層。此外，在撐體上塗覆第一層至第七層之照相組成層，以完成具有以下層配置之鹵化銀彩色照相感光材料(樣品 001)。用於各照相組成層之塗料溶液如下製備。

(第一層用塗料溶液之製備)

將 62 克黃色偶合劑(ExY)、8 克染料影像安定劑(Cpd-1)、4 克染料影像安定劑(Cpd-2)、8 克染料影像安定劑(Cpd-3)、與 2 克染料影像安定劑(Cpd-8)溶於 23 克溶劑(Solv-1)與 80 毫升乙酸乙酯中，而且將生成溶液加入 220 克含 4 克十二基苯磺酸鈉之 23.5 質量%明膠水溶液。藉高速攪拌乳化器(DISOLVER)將生成混合物乳化及分散，繼而加入水而製備 900 克乳化分散液 A。

分別地，製備氯溴化銀乳劑 A(立方形，具有 0.72 微米平均粒度之大型乳劑 A 與具有 0.60 微米平均粒度之小型乳劑 A 之 3:7 混合物(Ag 莫耳比例)。大型與小型乳劑之粒度分布之變異係數各爲 0.08 及 0.10。各乳劑包括其中 0.3 莫耳%溴化銀局部地含於顆粒表面部份之一部份且其餘爲氯化銀之鹵化銀顆粒)。

五、發明說明（215）

各以對大型乳劑爲每莫耳鹵化銀爲 4×10^{-4} 莫耳及對小型乳劑爲 1.7×10^{-4} 莫耳，在此乳劑加入以下所示之藍色敏化染料 A、B 與 C。藉由加入硫敏化劑與金敏化劑使此乳劑之化學熟成最適化。

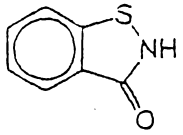
將上述之乳化分散液 A 及此氯溴化銀乳劑 A 混合及溶解以製備具有以下組成物之第一層之塗料溶液。各鹵化銀乳劑之塗覆量以銀之塗覆量表示。

(第二層至第七層用塗料溶液之製備)

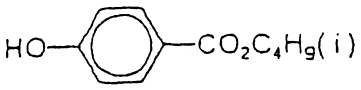
依照第一層用塗料溶液之相同步驟，製備第二層至第七層用塗料溶液。在各層使用 1-氧基-3,5 二氯-s-三咔鈉鹽作爲明膠硬化劑。此外，將 Ab-1、Ab-2、Ab-3 與 Ab-4 加入各層，使得其總量各爲 15.0 毫克/平方米、60.0 毫克/平方米、5.0 毫克/平方米、及 10.0 毫克/平方米。

五、發明說明（216）

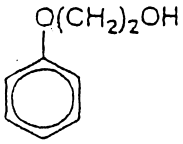
(Ab-1)抗腐劑



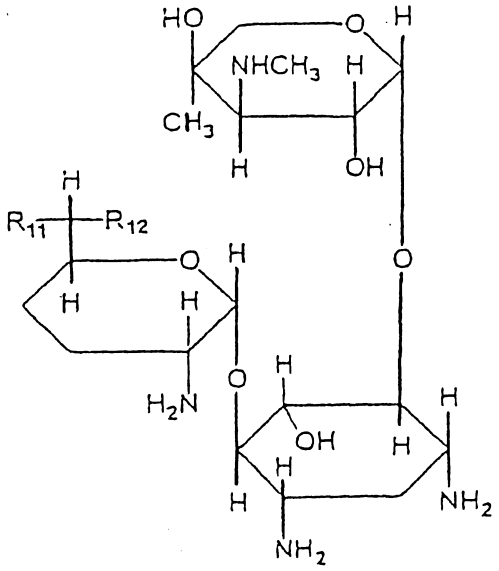
(Ab-2)抗腐劑



(Ab-3)抗腐劑



(Ab-4)抗腐劑



	R_{11}	R_{12}
a	$-CH_3$	$-NHCH_3$
b	$-CH_3$	$-NH_2$
c	$-H$	$-NH_2$
d	$-H$	$-NHCH_3$

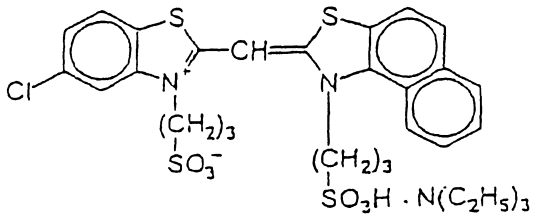
a、b、c與d之1:1:1:1(莫耳比例)混合物

對於各感光乳劑層之氯溴化銀乳劑，使用以下之光譜敏化染料。

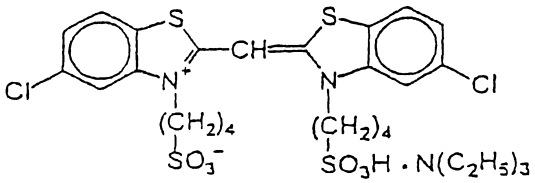
五、發明說明（217）

藍色敏感性乳劑層

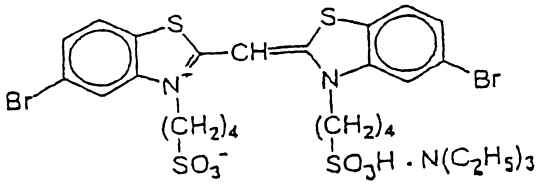
(敏化染料 A)



(敏化染料 B)



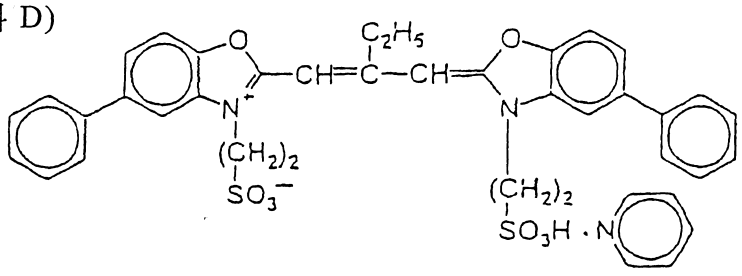
(敏化染料 C)



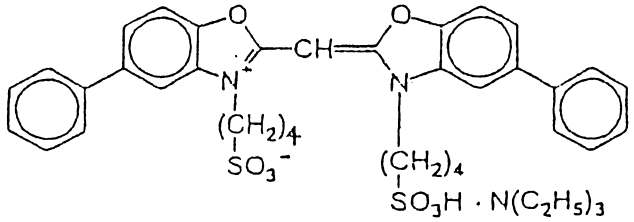
(敏化染料 A、B 與 C 各以每莫耳鹵化銀爲 1.4×10^{-4} 莫耳之量加入大型乳劑，及各以每莫耳鹵化銀爲 1.7×10^{-4} 莫耳之量加入小型乳劑。)

綠色敏感性乳劑層

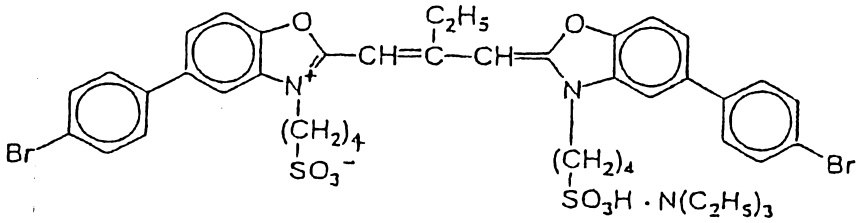
(敏化染料 D)



五、發明說明（218）



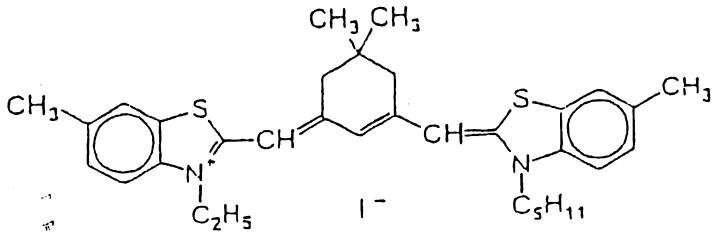
(敏化染料 F)



(敏化染料 D 以每莫耳鹵化銀爲 3.0×10^{-4} 莫耳之量加入大型乳劑，及以 3.6×10^{-4} 莫耳之量加入小型乳劑；敏化染料 E 以每莫耳鹵化銀爲 4.0×10^{-5} 莫耳之量加入大型乳劑，及以 7.0×10^{-4} 莫耳之量加入小型乳劑；及敏化染料 F 以每莫耳鹵化銀爲 2.0×10^{-4} 莫耳之量加入大型乳劑，及以 2.8×10^{-4} 莫耳之量加入小型乳劑。)

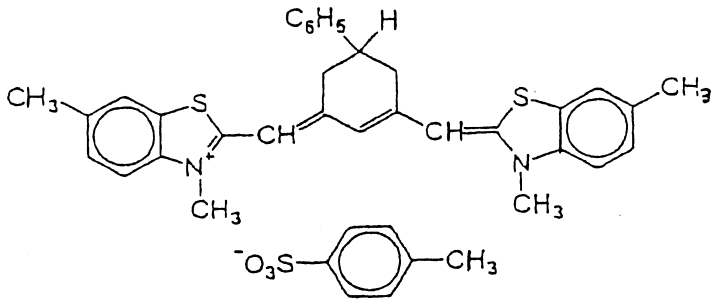
紅色敏感性乳劑層

(敏化染料 G)



(敏化染料 H)

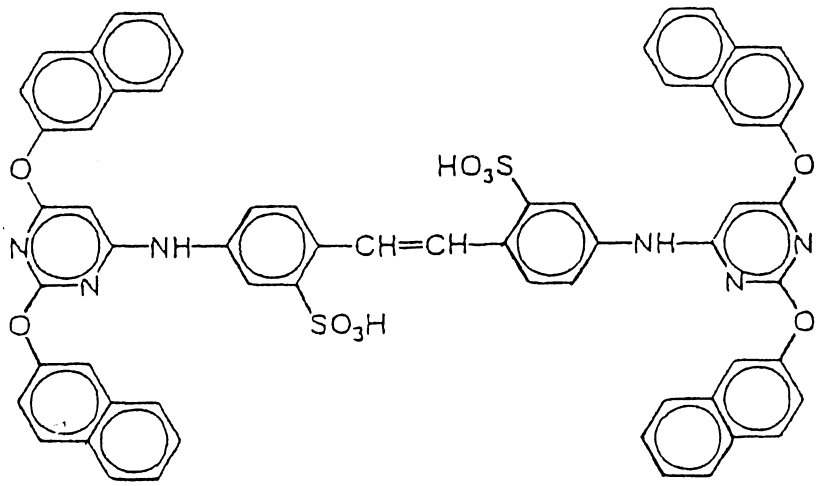
五、發明說明（219）



(敏化染料 G 與 H 各以每莫耳鹵化銀爲 6.0×10^{-5} 莫耳之量加入大型乳劑，及各以每莫耳鹵化銀爲 9.0×10^{-5} 莫耳之量加入小型乳劑。)

此外，將以下化合物 I 以每莫耳鹵化銀爲 2.6×10^{-3} 之量加入紅色敏感性乳劑層。 2.6×10

(化合物 I)



此外，將 1-(3-甲脲基苯基)-5-氫硫基四唑各以每莫耳鹵化銀爲 3.3×10^{-4} 莫耳、1.0×10^{-3} 莫耳、與 5.9×10^{-3} 莫耳之量加入藍色敏感性乳劑層、綠色敏感性乳劑層、及紅色敏感性乳劑層。此外，相同化合物亦各以 0.2 毫克/平方米、0,2 毫克/平方米、0.6 毫克/平方米、與 0.1 毫克/平方米之

五、發明說明（220）

量加入第二層、第四層、第六層、與第七層。

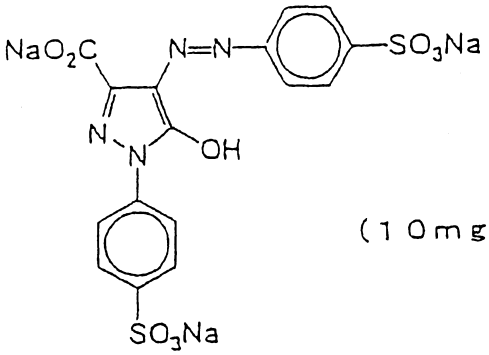
亦將 4-羥基-6-甲基-1,3,3a,7-四亞吲各以每莫耳鹵化銀爲 1×10^{-4} 莫耳與 2×10^{-3} 莫耳之量加入藍色敏感性乳劑層與綠色敏感性乳劑層。

此外，將甲基丙烯酸與丙烯酸丁酯之共聚物(質量比例:1:1，平均分子量 200,000 至 400,000)以 0.05 毫克/平方米之量加入紅色敏感性乳劑層。

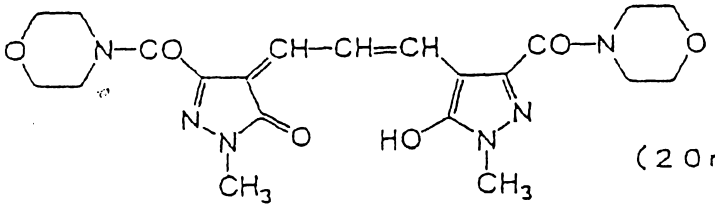
此外，兒茶酚-3,5-二磺酸二鈉與 2,6-貳羥基胺基-4-二乙胺基-1,3,5-三吲之混合物(莫耳比例:9:1)各以 6 毫克/平方米、6 毫克/平方米與 18 毫克/平方米之量加入第二層、第四層與第六層。

此外，爲了防止照射，將以下染料(刮號內之數字表示塗覆量)加入乳劑層。

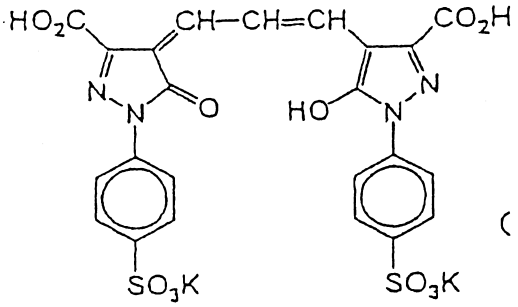
五、發明說明（221）



（10mg／m^2）

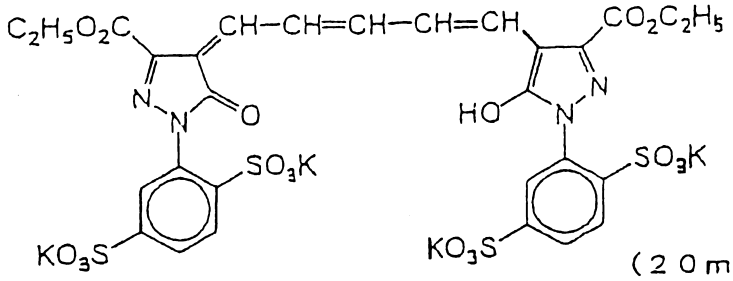


（20mg／m^2）

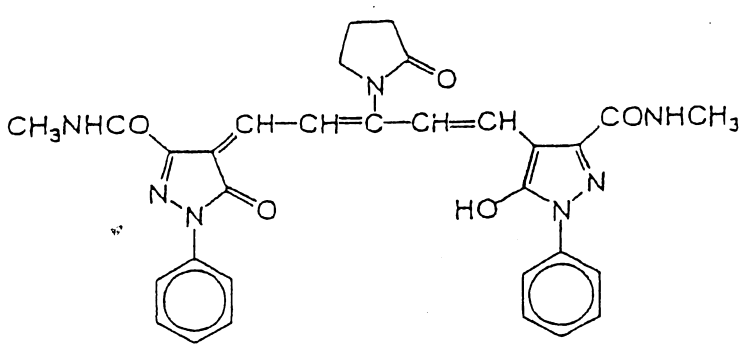


（5mg／m^2）

五、發明說明（222）



（20mg/m²）



（20mg/m²）

(層組成)

各層之組成物示於以下。數字顯示塗覆量(克/平方米)。在鹵化銀乳劑之情形，塗覆量係就銀而言。

撐體

聚乙烯樹脂層合紙

{第一層側上之聚乙烯樹脂層含白色顏料(TiO_2；16質量%之含量，ZnO；4質量%之含量)、螢光白化劑(4,4'-貳(苯并噁唑基)二苯乙烯與4,4'-貳(5-甲基苯并噁唑基)二苯乙烯以8/2比例混合之混合物；0.05質量%之含量)、及泛藍色染料(超藍)}

第一層(藍色敏感性乳劑層)

氯溴化銀乳劑A(立方形，具有0.72微米平均粒度之大型乳劑A與具有0.60微米平均粒度之小型乳劑A之

五、發明說明（223）

3:7 混合物(就銀莫耳數而言)。粒度分布之變異係數各爲 0.08 及 0.10。各乳劑具有 0.3 莫耳%局部地含於顆粒表面(其基質由氯化銀組成)之一部份之溴化銀） 0.26

明膠 1.35

黃色偶合劑(ExY) 0.62

彩色影像安定劑(Cpd-1) 0.08

彩色影像安定劑(Cpd-2) 0.04

彩色影像安定劑(Cpd-3) 0.08

彩色影像安定劑(Cpd-8) 0.02

溶劑(Solv-1) 0.23

第二層(彩色混合抑制層)

明膠 0.99

彩色混合抑制劑(Cpd-4) 0.09

彩色混合抑制輔助劑(Cpd-5) 0.018

安定劑(Cpd-6) 0.13

彩色混合抑制劑(Cpd-7) 0.01

溶劑(Solv-1) 0.06

溶劑(Solv-2) 0.22

第三層(綠色敏感性乳劑層)

氯溴化銀乳劑 B(立方形，具有 0.45 微米平均粒度之大型乳劑 B 與具有 0.35 微米平均粒度之小型乳劑 B 之 1:3 混合物(就銀莫耳數而言)。粒度分布之變異係數各爲 0.10 及 0.08。各乳劑具有 0.4 莫耳%局部地合於顆粒表面(其基質由氯化銀組成)之一部份之溴化銀） 0.14

五、發明說明（224）

明膠	1.36
紅色偶合劑(ExM)	0.15
紫外線吸收劑(UV-1)	0.05
紫外線吸收劑(UV-2)	0.03
紫外線吸收劑(UV-3)	0.02
紫外線吸收劑(UV-4)	0.03
紫外線吸收劑(UV-6)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-2)	0.02
彩色影像安定劑(Cpd-4)	0.002
安定劑(Cpd-6)	0.09
彩色影像安定劑(Cpd-8)	0.02
彩色影像安定劑(Cpd-9)	0.03
彩色影像安定劑(Cpd-10)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-11)	0.0001
溶劑(Solv-3)	0.11
溶劑(Solv-4)	0.22
溶劑(Solv-5)	0.20
第四層(彩色混合抑制層)	
明膠	0.71
彩色混合抑制劑(Cpd-4)	0.06
彩色混合抑制輔助劑(Cpd-5)	0.013
安定劑(Cpd-6)	0.10
彩色混合抑制劑(Cpd-7)	0.007
溶劑(Solv-1)	0.04
溶劑(Solv-2)	0.16

五、發明說明（225）

第五層(紅色敏感性乳劑層)

氯溴化銀乳劑 C(立方形，具有 0.50 微米平均粒度之大型乳劑 B 與具有 0.41 微米平均粒度之小型乳劑 B 之 1:4 混合物(就銀莫耳數而言)。粒度分布之變異係數各爲 0.09 及 0.11。各乳劑具有 0.5 莫耳%局部地含於顆粒表面(其基質由氯化銀組成)之一部份之溴化銀) 0.20

明膠 1.11

青色偶合劑(ExC-2) 0.13

青色偶合劑(ExC-3) 0.03

彩色影像安定劑(Cpd-1) 0.05

安定劑(Cpd-6) 0.05

彩色混合抑制劑(Cpd-7) 0.02

彩色影像安定劑(Cpd-9) 0.04

彩色影像安定劑(Cpd-10) 0.01

彩色影像安定劑(Cpd-14) 0.01

彩色影像安定劑(Cpd-15) 0.03

彩色影像安定劑(Cpd-16) 0.05

彩色影像安定劑(Cpd-17) 0.05

彩色影像安定劑(Cpd-18) 0.06

彩色影像安定劑(Cpd-19) 0.06

溶劑(Solv-5) 0.15

溶劑(Solv-8) 0.05

溶劑(Solv-9) 0.10

第六層(紫外線吸收層)

五、發明說明（226）

明膠	0.66
紫外線吸收劑(UV-1)	0.19
紫外線吸收劑(UV-2)	0.06
紫外線吸收劑(UV-3)	0.06
紫外線吸收劑(UV-4)	0.05
紫外線吸收劑(UV-5)	0.08
紫外線吸收劑(UV-6)	0.01
溶劑(Solv-7)	0.25

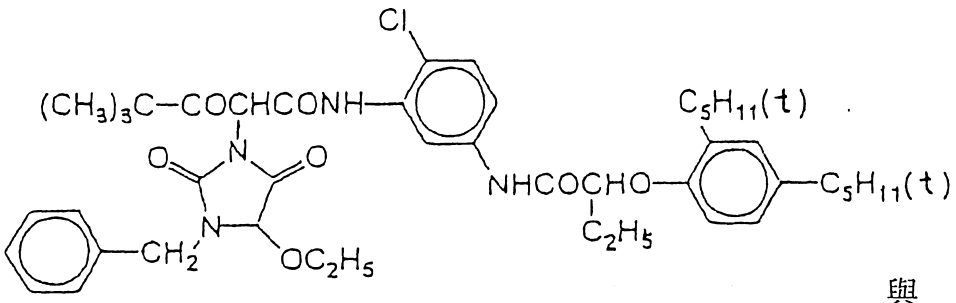
第七層(保護層)

明膠	1.00
聚乙烯醇之經丙烯酸修改共聚物(修改度:17%)	0.04
液態鏈烷烴	0.02
表面活性劑(Cpd-13)	0.01

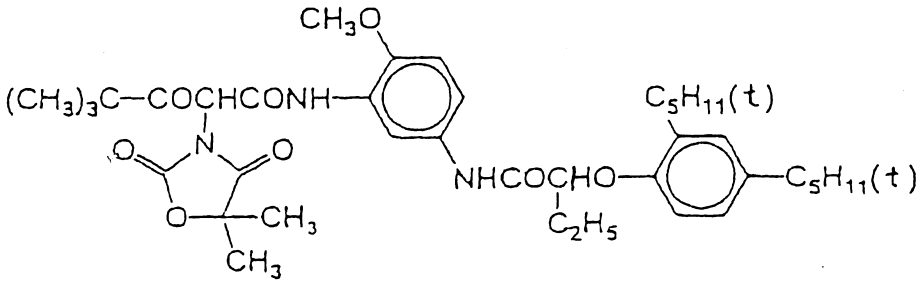
五、發明說明（227）

(ExY) 黃色偶合劑

以下之 60:40(莫耳比例)混合物

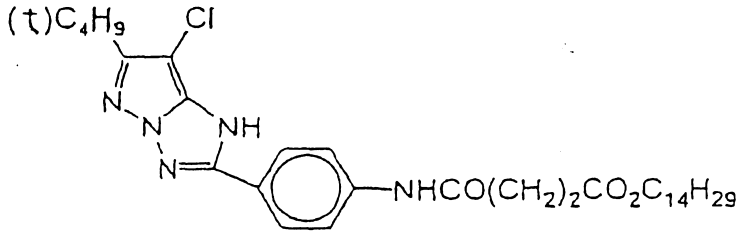


與

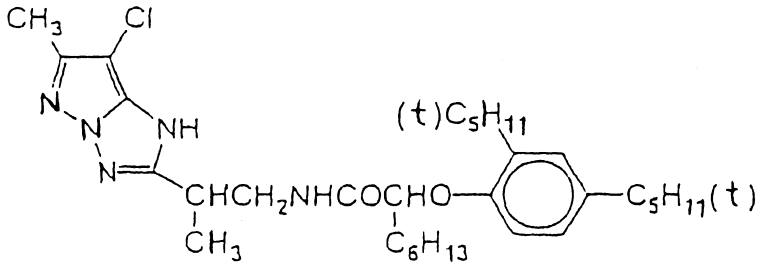


(ExM) 紅色偶合劑

以下之 60:40(莫耳比例)混合物



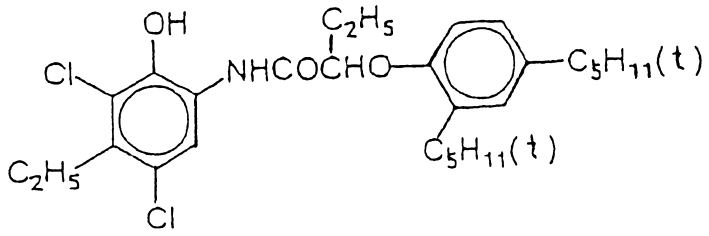
與



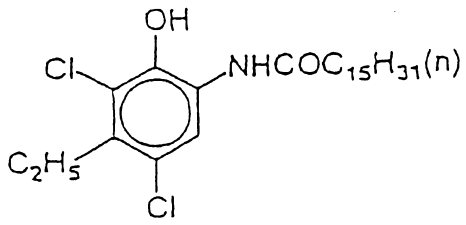
五、發明說明（228）

(ExC-1) 青色偶合劑

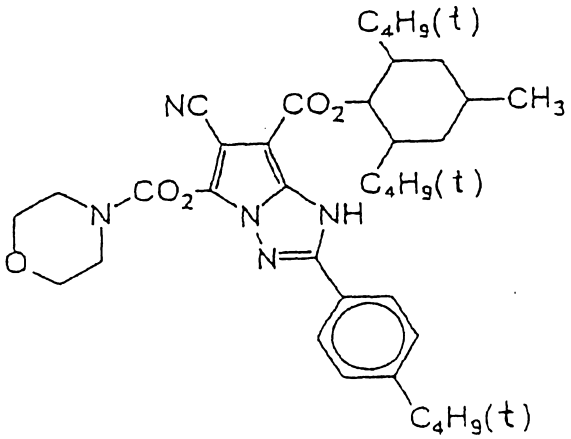
以下之 15:85(莫耳比例)混合物



與



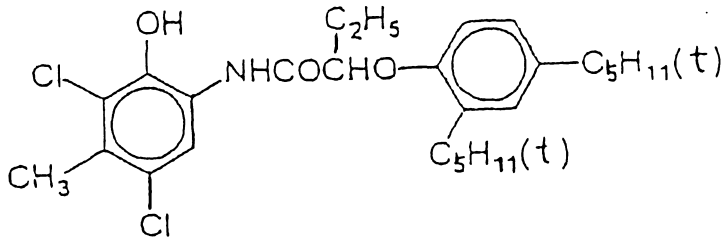
(ExC-2) 青色偶合劑

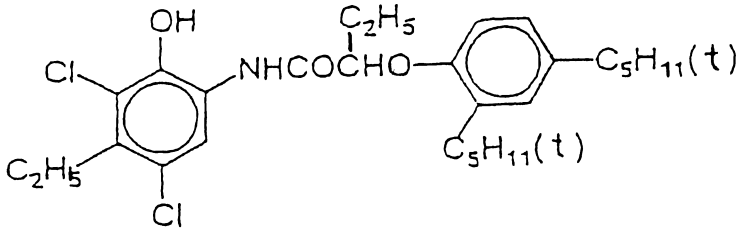


五、發明說明（229）

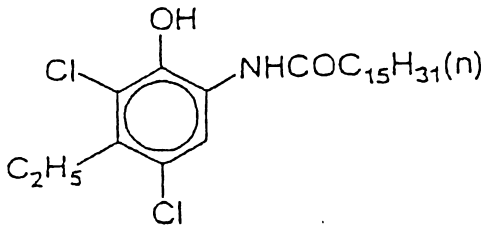
(ExC-3) 青色偶合劑

以下之 50:25:25(莫耳比例)混合物



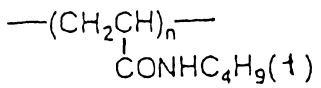


與



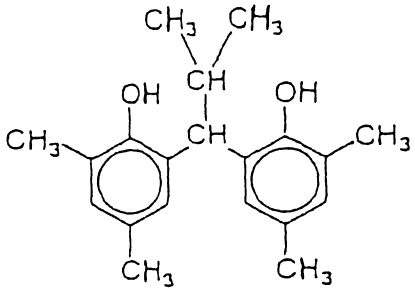
五、發明說明（230）

(Cpd-1) 彩色影像安定劑

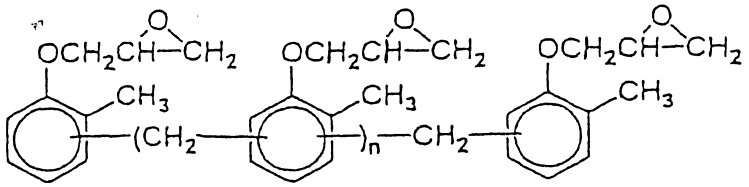


數量平均分子量 60,000

(Cpd-2) 彩色影像安定劑



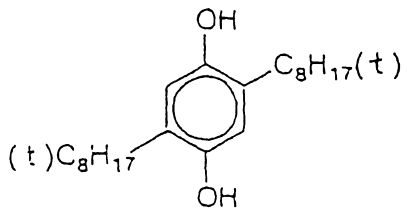
(Cpd-3) 彩色影像安定劑

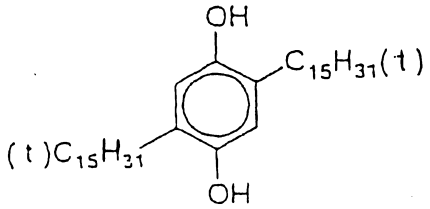


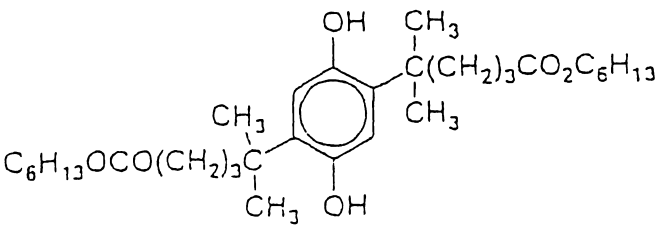
n＝7～8 (平均值)

(Cpd-4) 彩色影像安定劑

以下之 1:1:1(莫耳比例)混合物

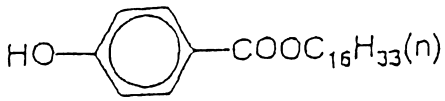




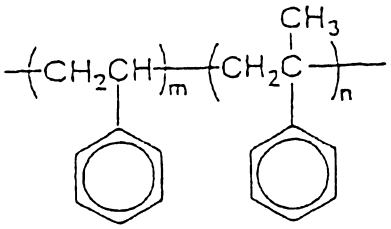


五、發明說明（231）

(Cpd-5) 顏色混合抑制輔助劑



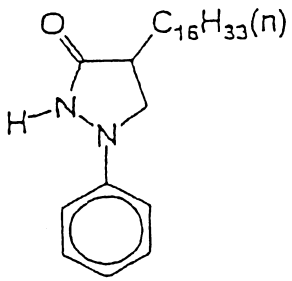
（Ｃｐｄ－６） 安定劑



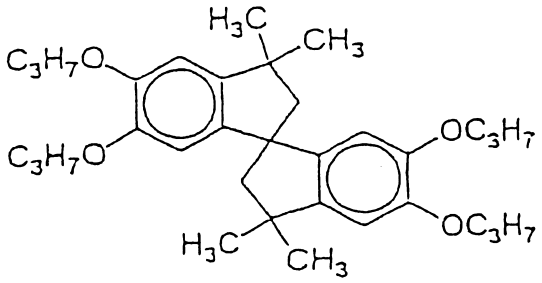
數量平均分子量 600

ｍ／ｎ＝１０／９０

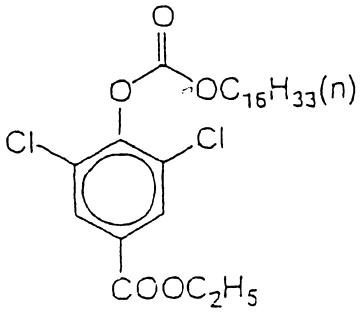
(Cpd-7) 顏色混合抑制輔助劑



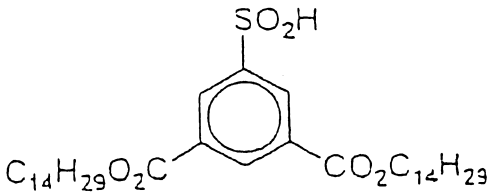
(Cpd-8) 彩色影像安定劑



(Cpd-9) 彩色影像安定劑

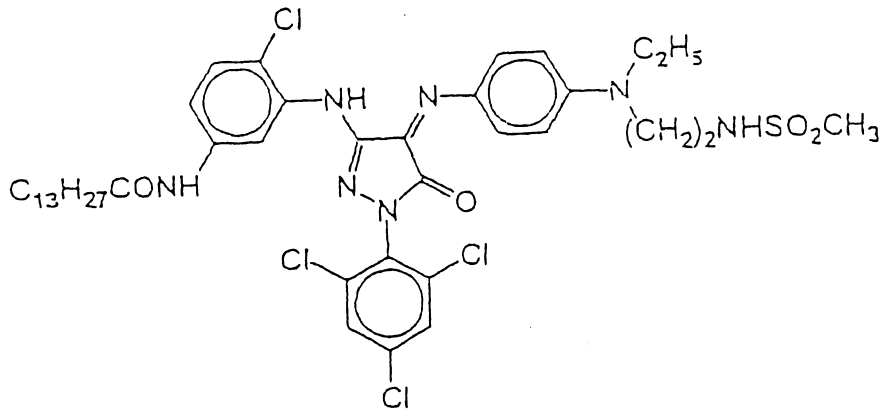


(Cpd-10) 彩色影像安定劑

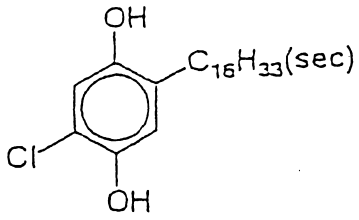


五、發明說明（232）

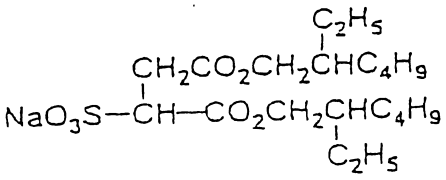
（Cpd－11）



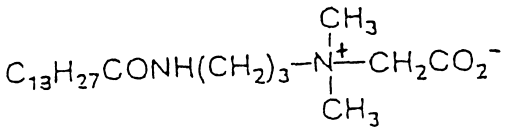
（Cpd－12）



(Cpd-13) 以下之 7:3(莫耳比例)混合物

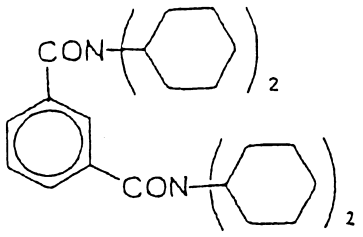


與



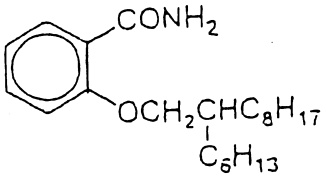
五、發明說明（233）

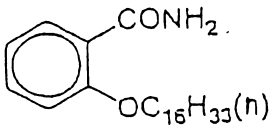
（Cpd－14）



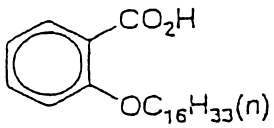
(Cpd-15)

以下之 1:1(莫耳比例)混合物

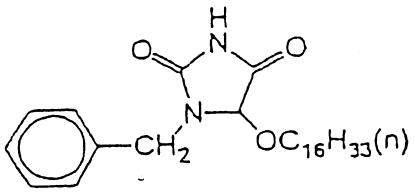




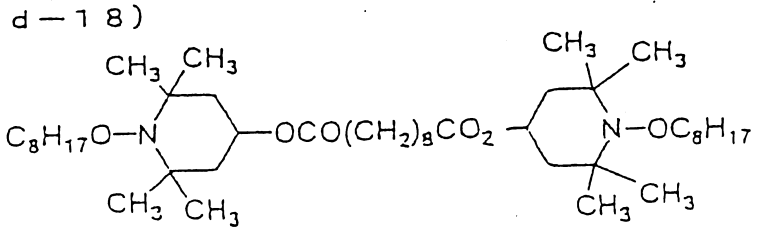
（Cpd－16）



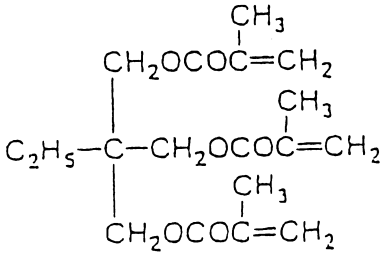
（Cpd－17）



（Cpd－18）

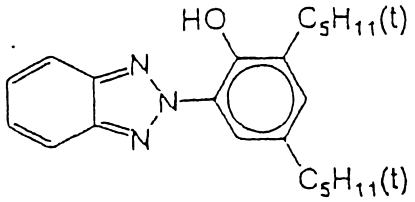


（Cpd－19）

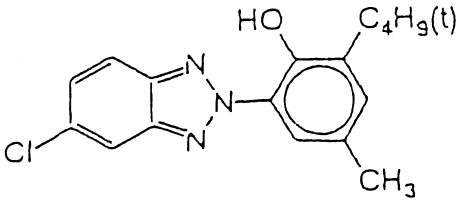


五、發明說明（234）

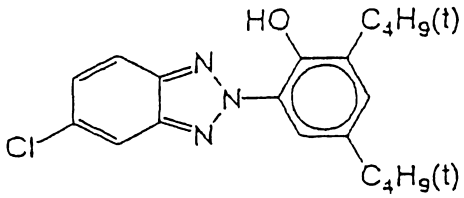
(UV-1)
紫外線吸收劑



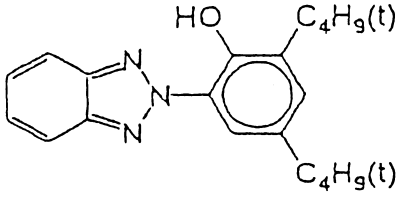
(UV-2)
紫外線吸收劑



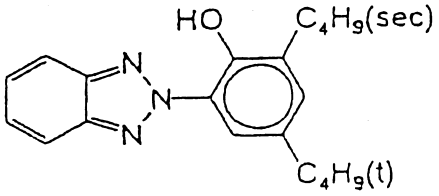
(UV-3)
紫外線吸收劑



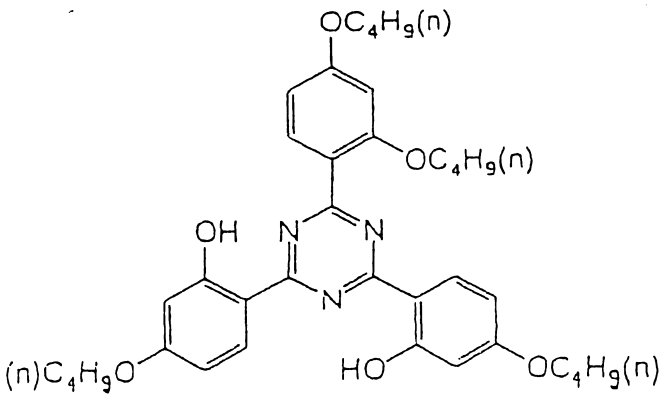
(UV-4)
紫外線吸收劑



(UV-5) 紫外線吸收劑

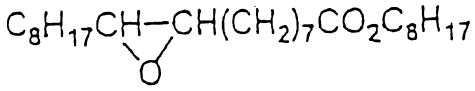


(UV-6) 紫外線吸收劑



五、發明說明（235）

（Solv－1）

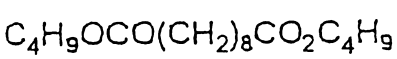


(Solv-2)

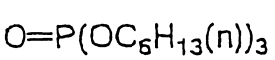
以下之 1:1(質量比例)混合物



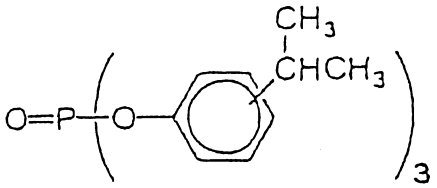
（Solv－3）



（Solv－4）

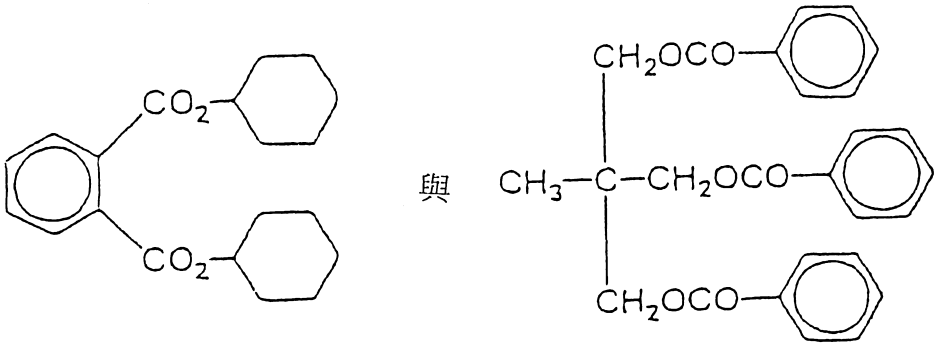


（Solv－5）

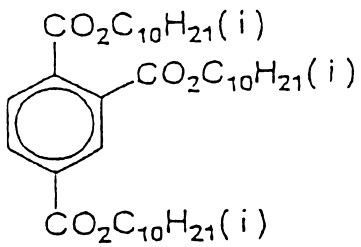


五、發明說明（236）

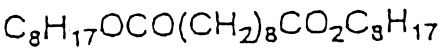
(Solv-6) 以下之 1:1(質量比例)混合物



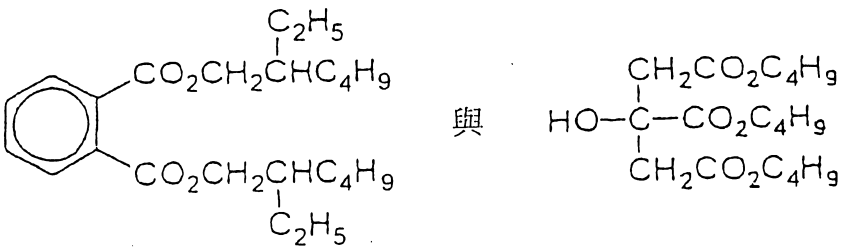
(Solv-7)



(Solv-8)



(Solv-9) 以下之 1:1(質量比例)混合物



五、發明說明（237）

此外，以如鹵化銀彩色照相感光材料(001)之相同方式製造感光材料401，除了以等量用於以上比較例1第1部份之比較用偶合劑(C-1)，代替如上所述製備之鹵化銀彩色照相感光材料(001)第一層之乳化分散液A之黃色偶合劑(ExY)。同樣地，以如上之相同方式製造感光材料402，除了以等量用於以上比較例1第2部份之比較用偶合劑(C-2)代替黃色偶合劑(ExY)。此外，以如上之相同方式製造感光材料403，除了以等量用於以上比較例1第2部份之比較用偶合劑(C-3)代替黃色偶合劑(ExY)。此外，以如上之相同方式製造感光材料414，除了以等量用於以上比較例1第2部份之比較用偶合劑(C-4)代替黃色偶合劑(ExY)。此外，以如上之相同方式製造感光材料(404)至(413)，除了各以等量實例1之本發明形成染料偶合劑(1)、(3)、(5)、(31)、(41)、(43)、(51)、(59)、(60)、與(81)代替黃色偶合劑(ExY)。

如此製備之含黃色偶合劑親有機性細粒分散液之平均粒度各在0.10至0.20微米之範圍。

將上述感光材料(001)儲存在25°C-55%RH之條件10日，然而製成127毫米寬度之捲；使用Fuji Photo Film有限公司製造之商標名mini-lab沖印機處理器PP1258AR以影像方式將成捲感光材料曝光；然後進行以下處理步驟之連續處理(行進試驗)，直到添補達到等於彩色顯影槽體積之2倍。

五、發明說明（238）

處理步驟	溫度	時間	添補率*
彩色顯影	38.5℃	45秒	45毫升
漂白定色	38.0℃	45秒	35毫升
清洗(1)	38.0℃	20秒	-
清洗(2)	38.0℃	20秒	-
清洗(3)	**38.0℃	20秒	-
清洗(4)	**38.0℃	30秒	121毫升

*每平方米所處理感光材料之添補率。

**在清洗(3)裝設 Fuji Photo Film 有限公司製造之清洗清潔系統 RC50D(商標名)，及自清洗(3)取出清洗溶液且使用泵送至逆滲透薄膜模組(RC50D)。將在槽中得到之滲透水供應至清洗(4)，及將濃縮水送回清洗(3)。控制泵壓使得逆滲透模組中之滲透水維持 50 至 300 毫升/分鐘之量，及清洗溶液在控制溫度下每日循環 10 小時。(清洗在(1)至(4)之槽逆流-順流系統申進行。)

各處理溶液之組成物如下。

(彩色顯影劑)	(槽溶液)	(添補劑)
水	800毫升	800毫升
二甲基聚矽氧烷系列界面活性劑(Silicone KF351A/商標名，Shin-Etsu Chemical 有限公司)	0.1克	0.1克
三乙醇胺	11.6克	11.6克
伸乙二胺四乙酸	4.0克	4.0克
4,5-二羥基苯-1,3-二磺酸鈉	0.5克	0.5克

五、發明說明（239）

氯化鉀	10.1 克	-
溴化鉀	0.040 克	0.010 克
三吡基胺基二苯乙烯系列螢光	2.5 克	5.0 克
白化劑(Hakkol FWA-SF/商標名，		
Showa Chemical Industry 有限公司		
亞硫酸鈉	0.1 克	0.1 克
二鈉-N,N-貳(磺醯乙基)羥基胺	8.5 克	11.1 克
N-乙基-N-(β-甲烷磺醯胺基乙基)	5.0 克	15.7 克
-3-甲基-4-胺基-4-胺基苯胺 • 3/2		
硫酸鹽 • 1 水合物		
碳酸鉀	26.3 克	26.3 克
加水組成	1000 毫升	1000 毫升
pH(25℃/使用氫氧化鉀與硫酸調整)	10.15	12.50
(漂白定色溶液)	(槽溶液)	(添補劑)
水	800 毫升	800 毫升
伸乙二胺四乙酸銨鐵(III)	47.0 克	94.0 克
伸乙二胺四乙酸	1.4 克	2.8 克
間羧基甲基苯亞磺酸	8.3 克	16.5 克
硝酸(67%)	16.5 克	33.0 克
咪唑	14.6 克	29.2 克
硫代硫酸銨(750 克/公升)	107 毫升	214 毫升
亞硫酸銨	16.0 克	32.0 克
偏亞硫酸鉀	23.1 克	46.2 克
加水組成	1000 毫升	1000 毫升

五、發明說明（240）

pH(25℃/使用乙酸與氨調整)	6.0	6.0
(清洗溶液)	(槽溶液)	(添補劑)
氯化異三聚氰酸鈉	0.02 克	0.02 克
去離子水(導電度:5μS/公分或更小)	1000 毫升	1000 毫升
pH	6.5	6.5

然後各樣品使用感光計(FWH 型，Fuji Photo Film 有限公司製造，其光源具有 3,200°K 之色溫)經感光計用三色分離光學楔接受漸進曝光。曝光在使得曝光時間爲 0.1 秒且曝光量爲 2501・x 秒之條件下進行。

分別地，各感光材料接受以下之掃描曝光。

對於掃描曝光，使用 JP-A9197312 專利之第 1 圖所示之掃描曝光裝置。關於光源，使用半導體雷射得到 688 奈米光源(R 光)。半導體雷射組合 SHG 得到 532 奈米光源(G 光)及 473 奈米光源(B 光)。使用外部調節器調節 R 光之光量。使調節光在轉動多角形上反射。各樣品使用反射光接受掃描曝光，而樣品對掃描方向垂直地移動。掃描曝光以 400dpi 進行。平均曝光時間爲每像素 8×10^{-8} 秒。爲了抑制由於溫度變化造成來自半導體雷射之光量變動，使用 Peltier 元件使溫度固定。

各曝光樣品以以上行進溶液處理，然後以如比較例 2 與 3 及實例 2 之感光材料之相同方式評估。

由得到之結果證實，本發明之各形成染料偶合劑呈現高彩色形成性質，而且由該偶合劑形成之各染料色調與定色性優良。

五、發明說明（241）

<實例 4>

以如 JP-A-11-305396 專利之樣品 101 之相同方式製造感光材料，除了 JP-A-11-305396 專利所述樣品 101 之第 13 層與第 14 層之 ExY-2 與 ExY-3 以等莫耳量本發明之形成染料偶合劑(3)代替；以如 JP-A-11-305396 專利之樣品 101 之相同方式製造感光材料，除了 JP-A-11-305396 專利所述樣品 101 之第 13 層與第 14 層之 ExY-2 與 ExY-3 以等莫耳量本發明之形成染料偶合劑(53)代替；及以如 JP-A-11-305396 專利之樣品 101 之相同方式製造感光材料，除了 JP-A-11-305396 專利所述樣品 101 之第 13 層與第 14 層之 ExY-2 與 ExY-3 以等莫耳量本發明之形成染料偶合劑(103)代替。以如 JP-A-11-305396 專利之實例 1 所述之相同方式將如此得到之感光材料曝光及接受顯影，而且證實經處理感光材料之顏色形成性質及色調均優良。此外，經處理感光材料在本發明以上實例所述之褪色條件下評估，而且證實優良之對濕與熱之定色性。特別地，顏色形成偶合劑(103)之顏色形成性質相當優良。

<實例 5>

以如 JP-A-11-84601 專利之實例 1 之樣品 107 之相同方式製造感光材料，除了含於樣品 107 之第 13 層與第 14 層之偶合劑 C-5、C-6 與 C-10，及含於樣品 107 之第 15 層之 C-6 與C-10，各以等莫耳量本發明之形成染料偶合劑(3)代替。以如 JP-A-11-84601 專利之實例 1 之樣品 107 之相同方式製造感光材料，除了含於樣品 107 之第 13 層與第

五、發明說明（242）

14層之偶合劑C-5、C-6與C-10，及含於樣品107之第15層之C-6與C-10，各以等莫耳量本發明之形成染料偶合劑(53)代替。以如JP-A-11-84601專利之實例1之樣品107之相同方式製造感光材料，除了含於樣品107之第13層與第14層之偶合劑C-5、C-6與C-10，及含於樣品107之第15層之C-6與C-10，各以等莫耳量本發明之形成染料偶合劑(103)代替。以如JP-A-11-84601專利之實例1所述之相同方式將如此得到之感光材料曝光及接受顯影，而且證實這些感光材料之顏色形成性質及色調均優良。此外，經處理感光材料在本發明以上實例所述之褪色條件下評估，而且證實優良之對濕與熱之定色性。特別地，顏色形成偶合劑(103)之顏色形成性質相當優良。

<實例 6>

(藍色敏感層乳劑A之製備)

將46.3毫升10%NaCl水溶液加入1.06公升含5.7質量%去離子明膠之去離子水。此外，連續地加入46.4毫升H_2SO_4(1N)及化合物(X)(0.012克)，然後將溫度調整至60℃。然後立即在反應容器中將硝酸銀(0.1莫耳)與NaCl(0.1莫耳)經10分鐘加入混合物，同時高速攪拌。依照流速加速法將硝酸銀(1.5莫耳)水溶液與NaCl(1.5莫耳)水溶液經60分鐘連續地加入，使得最終加成速率爲起初加成速率之4倍。因此，以固定加成速率經6分鐘加入0.2莫耳%硝酸銀水溶液及0.2莫耳%NaCl水溶液。此時，將$K_3IrCl_5(H_2O)$以使得基於總銀量產生5×10^{-7}莫耳之量加入

五、發明說明（243）

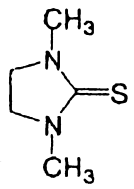
NaCl水溶液，使得水衍銥化合物摻染至氯化銀顆粒中。

此外，經6分鐘加入硝酸銀(0.2莫耳)水溶液與NaCl(0.18莫耳)水溶液與KBr(0.02莫耳)水溶液。此時，將$K_4Ru(CN)_6$與$K_4Fe(CN)_6$溶於這些鹵素溶液中以產生基於總銀量各爲5×10^{-5}莫耳之濃度。以此方式，將這些金屬化合物加入鹵化銀顆粒中。

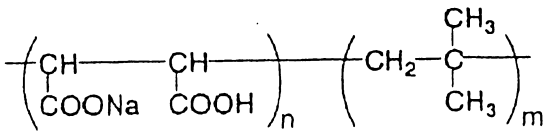
此外，在最終階段之顆粒生長時，將基於總銀量相當於0.001莫耳之K1水溶液經1分鐘加入反應容器。在完成93%顆粒形成時開始加入。

然後在40℃加入化合物(Y)作爲絮凝劑，及將PH調整爲約3.5，繼而脫鹽及清洗。

化合物X



化合物Y



n與m各爲整數。

將去離子明膠與NaCl水溶液、及NaCl水溶液加入脫鹽及經清洗乳劑中。然後將乳劑溫度提高至50℃，而且將乳劑之pAg與pH各調整爲7.6與5.6。

生成乳劑爲包括具有氯化銀(98.9莫耳%)、嗅化銀(1莫

五、發明說明（244）

耳%)與碘化銀(0.1莫耳%)之鹵素組成物、0.70微米平均側長及8%側長變異係數之立方形鹵化銀顆粒之明膠組成物。

上述乳劑顆粒之溫度保持在60℃。然後加入2.5×10^{-4}莫耳/Ag莫耳光譜敏化染料-1及2.0×10^{-4}莫耳/Ag莫耳光譜敏化染料-2。此外，加入1×10^{-5}莫耳/Ag莫耳硫代磺酸化合物-1。然後加入含摻染六氯化銥且具有溴化銀(90莫耳%)與氯化銀(10莫耳%)之鹵素組成物、及0.05微米平均粒度之細粒乳劑，而且熟成10分鐘。此外，加入含具有溴化銀(40莫耳%)與氯化銀(60莫耳%)之鹵素組成物、及0.05微米平均粒度之細粒乳劑，而且熟成10分鐘。如此溶解細粒，使得立方形主粒之溴化銀含量增至至多1.3莫耳，及六氯化銥摻染量爲1×10^{-7}莫耳/Ag莫耳。

連續地加入1×10^{-5}莫耳/Ag莫耳之硫代硫酸鈉及2×10^{-5}莫耳/Ag莫耳之金感化劑-1。然後立即將乳劑溫度提高至60℃且乳劑在相同溫度熟成40分鐘，然冷卻至50℃。冷卻後立即加入氫硫基化合物-1與-2以產生每莫耳Ag各爲6×10^{-4}莫耳之濃度。然後，在熟成10分鐘後，加入KBr水溶液以產生基於銀爲0.008莫耳之濃度，及熟成10分鐘。然後將乳劑溫度降至室溫以靜置之。

如此製備高速乳劑A-1。

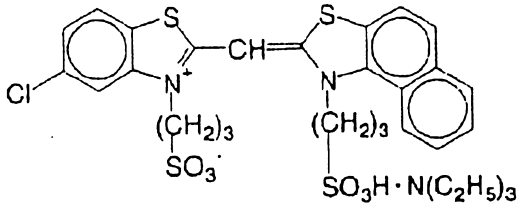
藉由如乳劑A-1之相同製法製備具有0.55微米平均側長及9%之側長變異係數之立方形顆粒，除了顆粒形成時之溫度改爲55℃。

五、發明說明（245）

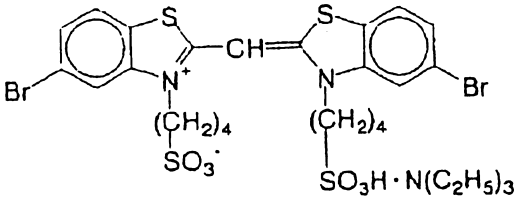
以以上之相同方式實行光譜敏化及化學敏化，除了修正敏化量以符合表面積比(依照側長比例 0.7/0.55=1.27 倍)。如此製備低速乳劑 A-2。

五、發明說明（246）

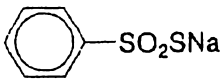
光譜敏化染料-1



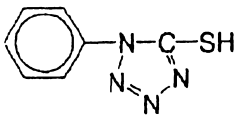
光譜敏化染料-2



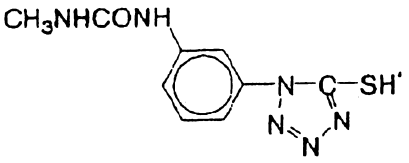
硫代磺酸化合物-1



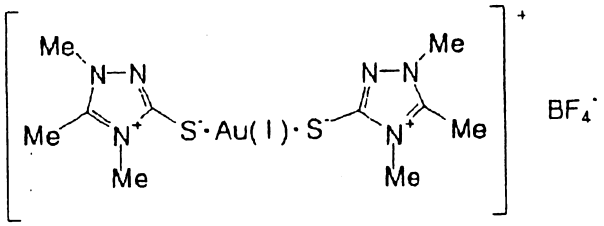
氫硫基化合物-1



氫硫基化合物-2



金敏化染料-1

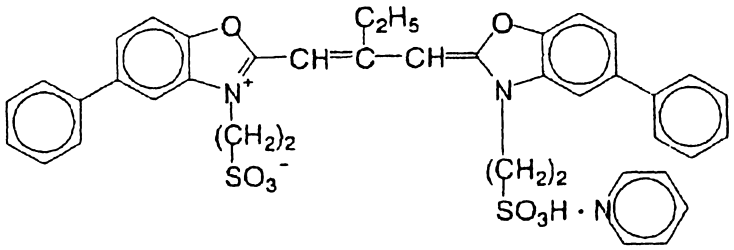


五、發明說明（247）

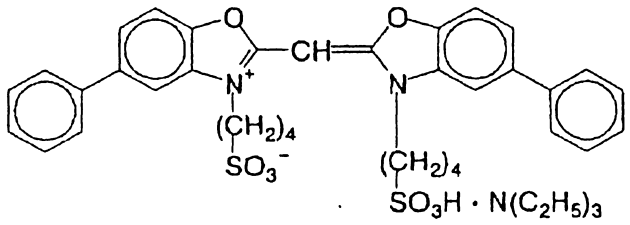
(綠色敏化層乳劑 C 之製備)

藉由如上述乳劑 A-1 與 A-2 之相同製法製備綠色敏感性高速乳劑 C-1 與綠色敏感性低速乳劑 C-2，除了顆粒形成時之溫度降低且敏化染料改爲如下所述。

(敏化染料 D)



(敏化染料 E)



至於粒度、高速乳劑之平均側長及低速乳液之平均側長各爲 0.40 微米及 0.30 微米。這些乳劑之側長之變異係數各爲 8%　。

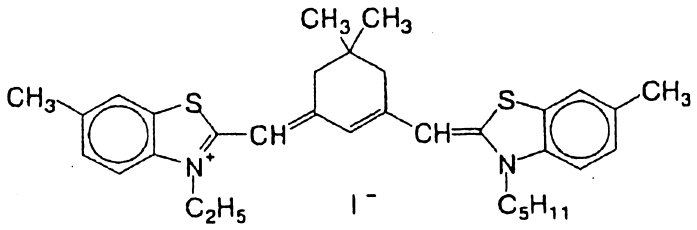
將敏化染料 D 各以每莫耳鹵化銀爲 3.0×10^{-4} 莫耳及 3.6×10^{-4} 莫耳之量加入大粒度乳劑及小粒度乳劑。此外，將敏化染料 E 各以每莫耳鹵化銀爲 4.0×10^{-5} 莫耳及 7.0×10^{-5} 莫耳之量加入大粒度乳劑及小粒度乳劑。

(紅色敏化層乳劑 E 之製備)

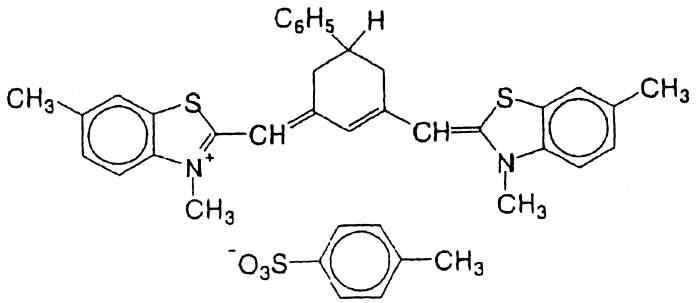
五、發明說明（248）

藉由如上述乳劑 A-1 與 A-2 之相同製法製備紅色敏感性高速乳劑 E-1 與紅色敏感性低速乳劑 E-2，除了顆粒形成時之溫度降低且敏化染料改爲如下所述。

(敏化染料 G)



(敏化染料 H)



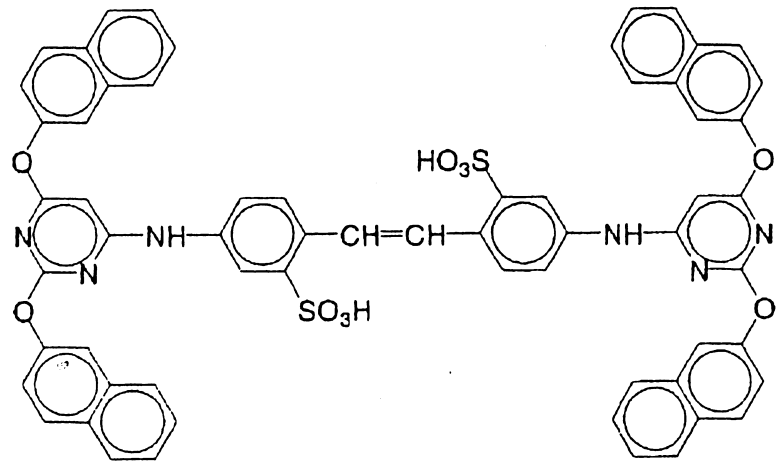
至於粒度、高速乳劑之平均側長及低速乳液之平均側長各爲 0.38 微米及 0.32 微米。這些乳劑之側長之變異係數各爲 9% 及 10%。

將各敏化染料 G 與 H 各以每莫耳鹵化銀爲 8.0×10^{-5} 莫耳之量加入大粒度乳劑，及以 10.7×10^{-5} 莫耳之量加入小粒度乳劑。

此外，將以下化合物(I)以每莫耳鹵化銀爲 3.0×10^{-3} 莫耳之量加入紅色敏感層。

五、發明說明（249）

(化合物 I)



用於第一層之塗料溶液之製備

將 57 克黃色偶合劑(ExY)、7 克染料影像安定劑(Cpd-1)、4 克染料影像安定劑(Cpd-2)、7 克染料影像安定劑(Cpd-3)、與 2 克染料影像安定劑(Cpd-8)溶於 21 克溶劑(Solv-1)及 80 毫升乙酸乙酯，而且將生成溶液加入 220 克 23.5 質量%含 4 克十二基苯磺酸鈉之明膠水溶液。藉高速攪拌乳化器(DISOLVER)將生成混合物乳化及分散，繼而加入水以製備 900 克乳化分散液 A。

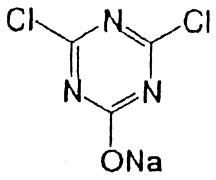
將上述乳化分散液 A 及乳液 A-1 與 A-2 混合及溶解，以製備具有以下組成物之用於第一層之塗料溶液。各乳劑之塗覆量以銀之塗覆量表示。

依照如用於第一層之塗料溶液之相同步驟製備用於第二至七層之塗料溶液。在各層使用 1-氧基-3,5-二氯-s-三咁鈉鹽(H-1)、(H-2)與(H-3)作爲明膠硬化劑。此外，將 Ab-1、

五、發明說明（250）

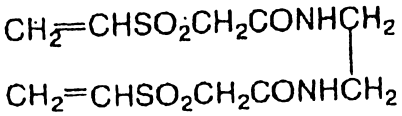
Ab-2、Ab-3、與 Ab-4 加入各層，使得其總量各爲 15.0 毫克/平方米、60.0 毫克/平方米、5.0 毫克/平方米、與 10.0 毫克/平方米。

(H-1)硬化劑

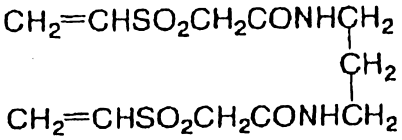


(以依照明膠爲 1.4 質量%使用)

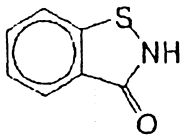
(H-2)硬化劑



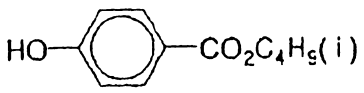
(H-3)硬化劑



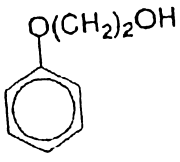
(Ab-1)抗腐劑



(Ab-2)抗腐劑

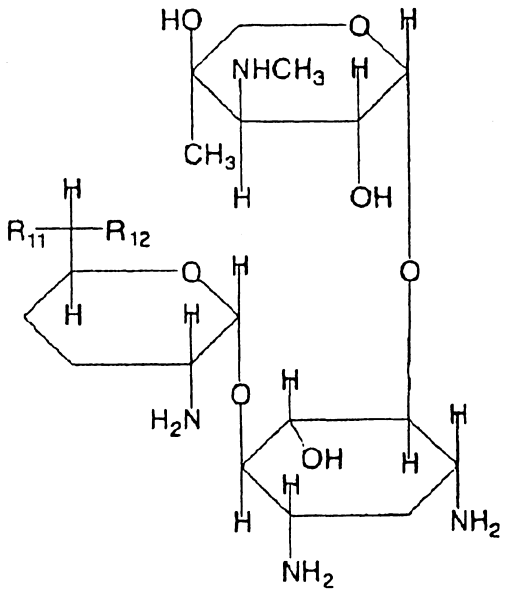


(Ab-3)抗腐劑



五、發明說明（251）

(Ab-4)抗腐劑



	R_{11}	R_{12}
a	$-CH_3$	$-NHCH_3$
b	$-CH_3$	$-NH_2$
c	$-H$	$-NH_2$
d	$-H$	$-NHCH_3$

a、b、c與d之1:1:1:1(莫耳比例)混合物

此外，將1-(3-甲脲基苯基)-5-氫硫基四唑各以0.2克/平方米、0.2克/平方米、0.6克/平方米、與0.1克/平方米之量加入第二層、第四層、第六層、與第七層。

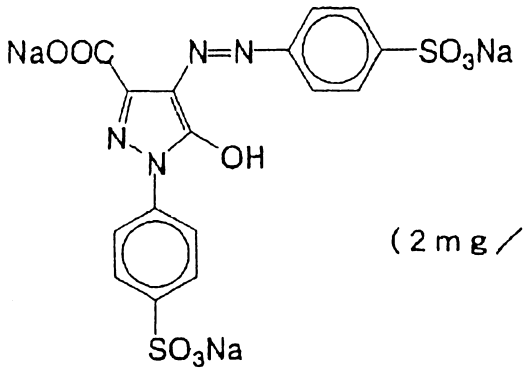
亦將4-羥基-6-甲基-1,3,3a,7-四亞吲各以每莫耳鹵化銀爲1×10^{-4}莫耳及2×10^{-4}莫耳之量加入藍色及綠色敏感性乳劑層。

此外，將甲基丙烯酸與丙烯酸丁酯之共聚物乳膠(重量比1:1；平均分子量200,000至400,000)以0.05克/平方米之量加入紅色敏感性乳劑層。

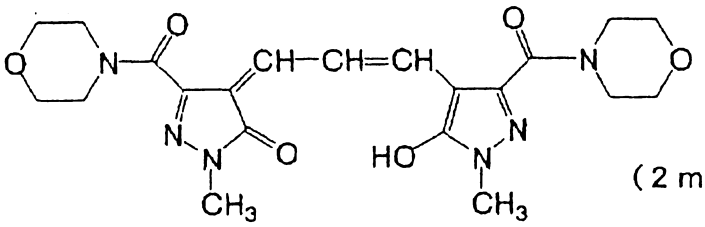
此外，將兒茶酚-3,5-二磺酸二鈉各以6克/平方米、6克/平方米、與18克/平方米之量加入第二層、第四層、與第六層。

此外，爲了防止照射，加入以下之染料(刮號內所示之數字表示塗覆量)。

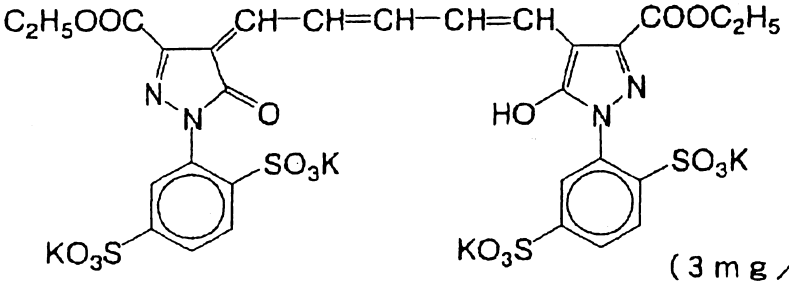
五、發明說明（252）



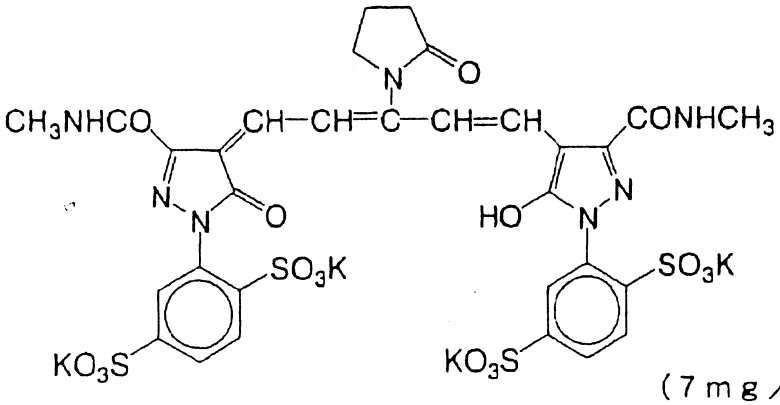
（2mg／m²）



（2mg／m²）



（3mg／m²）



（7mg／m²）

五、發明說明（253）

(層組成)

各層之組成物示於以下。數字顯示塗覆量(克/平方米)。在鹵化銀乳劑之情形，塗覆量係就銀而言。

撐體

聚乙烯樹脂層合紙

{第一層側上之聚乙烯樹脂層含白色顏料(TiO_2；16質量%之含量，ZnO；4質量%之含量)、螢光白化劑(4,4'-貳(5-甲基苯并噁唑基)二苯乙烯；0.03質量%之含量)、及泛藍色染料(超藍；0.33質量%之含量)，聚乙烯樹脂之量爲29.2克/平方米}

第一層(藍色敏感性乳劑層)

氯溴化銀乳劑 A(經金與硫敏化，立方形，大型乳劑 A-1與小型乳劑 A-2之 3:7 混合物(就銀莫耳數而言))	0.24
明膠	1.25
黃色偶合劑(ExY)	0.57
彩色影像安定劑(Cpd-1)	0.07
彩色影像安定劑(Cpd-2)	0.04
彩色影像安定劑(Cpd-3)	0.07
彩色影像安定劑(Cpd-8)	0.02
溶劑(Solv-1)	0.21

第二層(彩色混合抑制層)

明膠	1.15
彩色混合抑制劑(Cpd-4)	0.10
彩色影相安定劑(Cpd-5)	0.018

五、發明說明（254）

彩色影像安定劑(Cpd-6)	0.13
彩色影像安定劑(Cpd-7)	0.07
溶劑(Solv-1)	0.04
溶劑(Solv-2)	0.12
溶劑(Solv-5)	0.11

第三層(綠色敏感性乳劑層)

氯溴化銀乳劑 C(經金與硫敏化，立方形，大型乳劑 C-1 與小型乳劑 C-2 之 1:3 混合物(就銀莫耳數而言))	0.14
明膠	0.46
紅色偶合劑(ExM)	0.15
紫外線吸收劑(UV-A)	0.14
彩色影像安定劑(Cpd-2)	0.003
彩色影像安定劑(Cpd-4)	0.002
彩色影像安定劑(Cpd-6)	0.09
彩色影像安定劑(Cpd-8)	0.02
彩色影像安定劑(Cpd-9)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-10)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-11)	0.0001
溶劑(Solv-3)	0.09
溶劑(Solv-4)	0.18
溶劑(Solv-5)	0.17

第四層(彩色混合抑制層)

明膠	0.68
彩色混合抑制劑(Cpd-4)	0.06

五、發明說明（255）

彩色混合抑制劑(Cpd-5)	0.011
彩色混合抑制劑(Cpd-6)	0.08
彩色混合抑制劑(Cpd-7)	0.04
溶劑(Solv-1)	0.02
溶劑(Solv-2)	0.07
溶劑(Solv-5)	0.065

第五層(紅色敏感性乳劑層)

氯溴化銀乳劑 E(經金與硫敏化，立方形，大型乳劑 E-1與小型乳劑 E-2 之 5:5 混合物(就銀莫耳數而言))	0.16
明膠	0.95
青色偶合劑(ExC-1)	0.023
青色偶合劑(ExC-2)	0.05
青色偶合劑(ExC-3)	0.17
紫外線吸收劑(UV-A)	0.055
彩色影像安定劑(Cpd-1)	0.22
彩色混合抑制劑(Cpd-7)	0.003
彩色影像安定劑(Cpd-9)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-12)	0.01
溶劑(Solv-8)	0.05

第六層(紫外線吸收層)

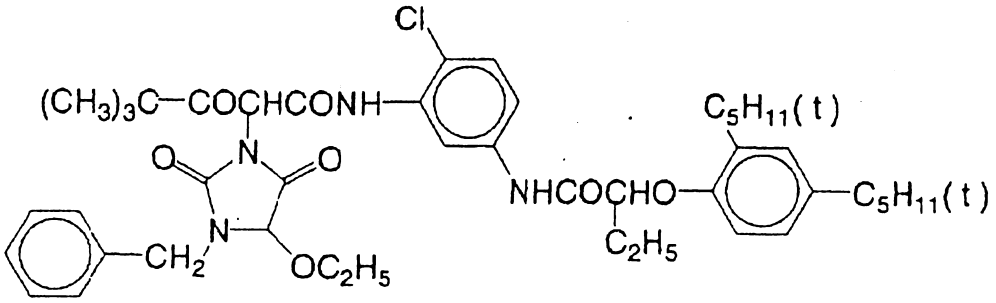
明膠	0.46
紫外線吸收劑(UV-B)	0.35
化合物(S1-4)	0.0015
溶劑(Solv-7)	0.18

五、發明說明（256）

第七層(保護層)

明膠	1.00
聚乙烯醇之經丙烯酸修改共聚物(修改度:17%)	0.4
液態鏈烷烴	0.02
表面活性劑(Cpd-13)	0.02

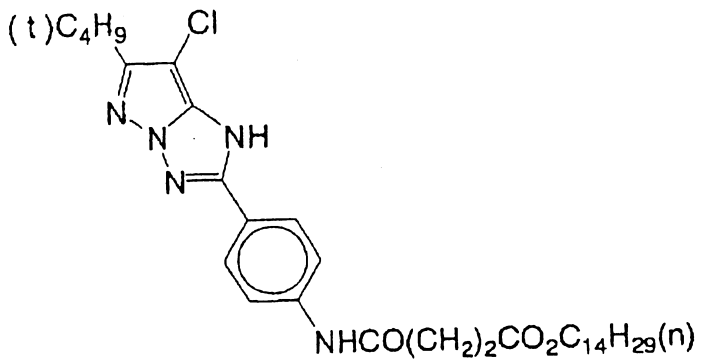
(ExY)黃色偶合劑

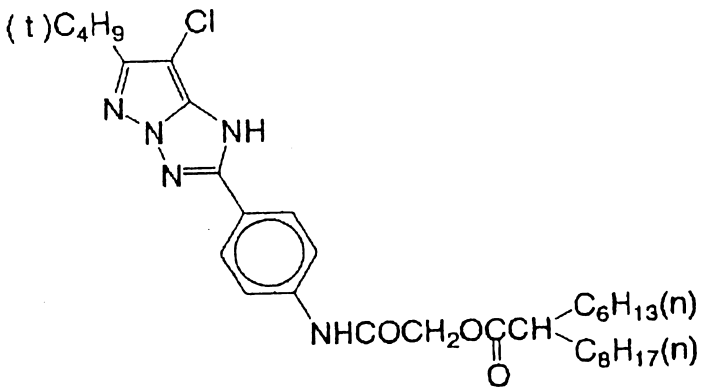


五、發明說明（257）

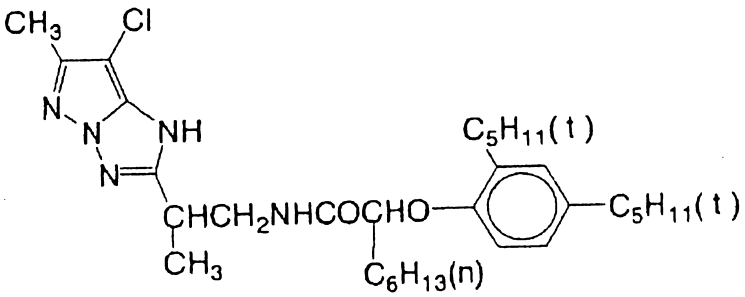
(ExM) 紅色偶合劑

以下之 40:40:20(莫耳比)混合物



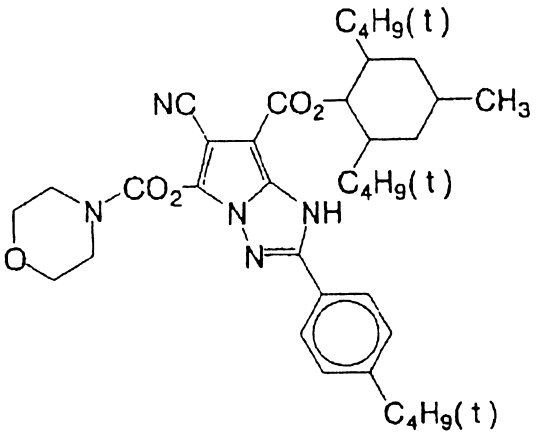


與

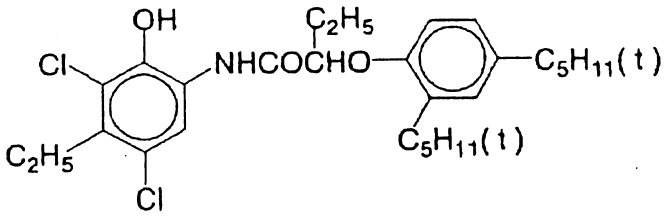


五、發明說明（258）

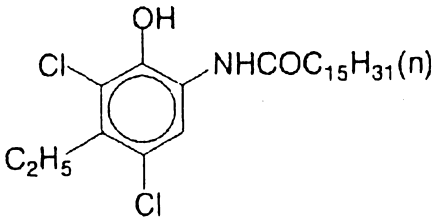
(ExC-1) 青色偶合劑



(ExC-2) 青色偶合劑

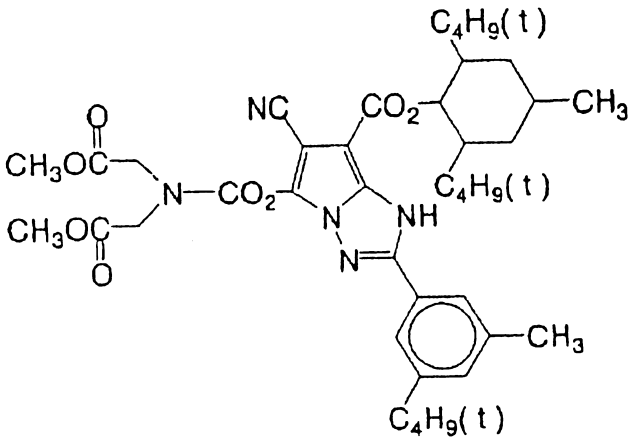


(ExC-3) 青色偶合劑

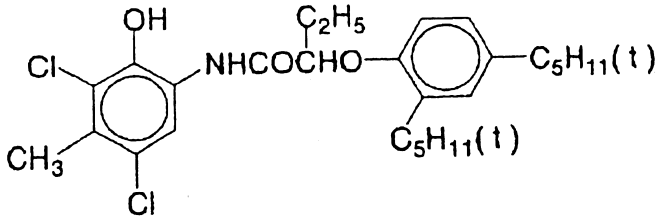


五、發明說明（259）

(ExC-4) 青色偶合劑

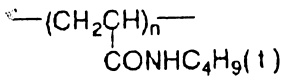


(ExC-5) 青色偶合劑



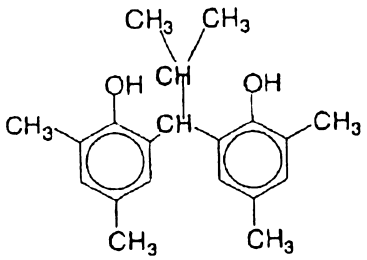
五、發明說明（260）

(Cpd-1) 彩色影像安定劑

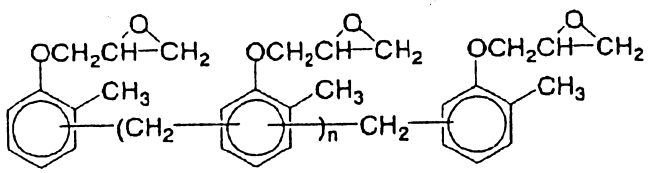


數量平均分子量 60,000

(Cpd-2) 彩色影像安定劑

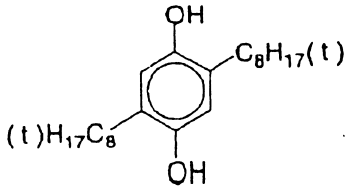


(Cpd-3) 彩色影像安定劑



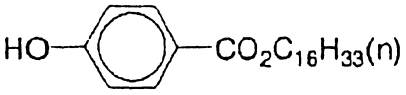
n = 7～8 (平均值)

(Cpd-4) 顏色混合抑制劑

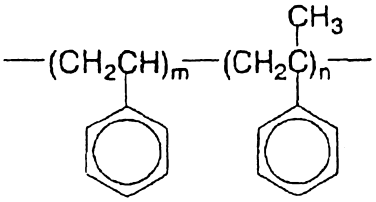


五、發明說明（261）

(Cpd-5) 彩色影像安定劑



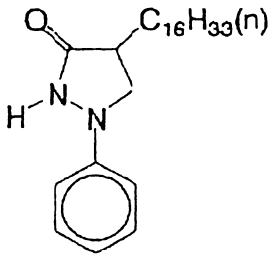
(Cpd-6) 彩色影像安定劑



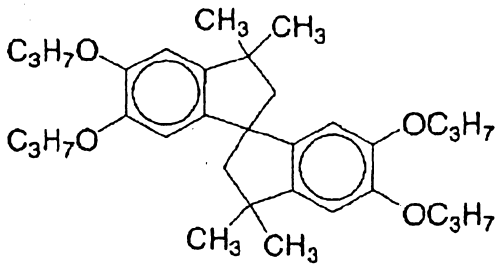
數量平均分子量 600

m／n＝10／90

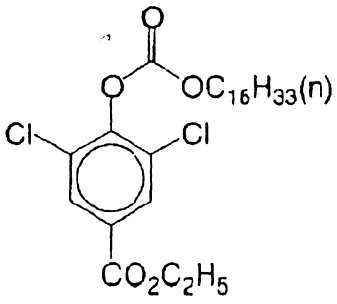
(Cpd-7) 彩色影像安定劑



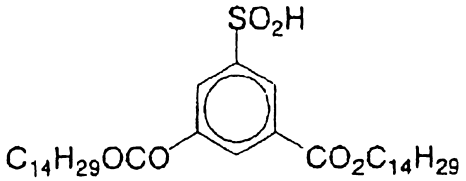
(Cpd-8) 彩色影像安定劑



(Cpd-9) 彩色影像安定劑

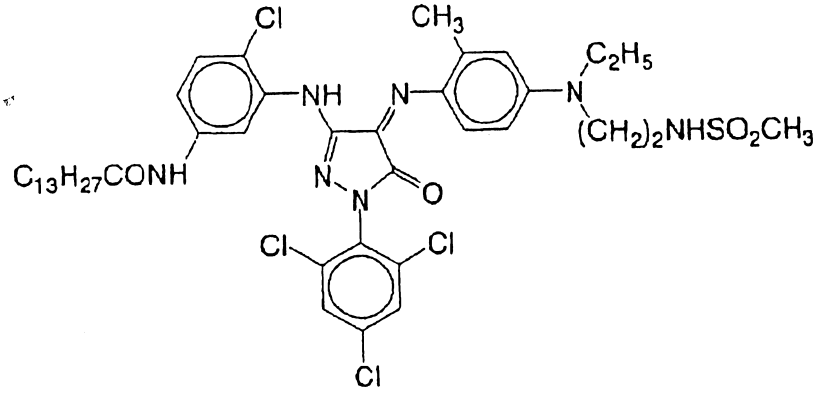


(Cpd-10) 彩色影像安定劑

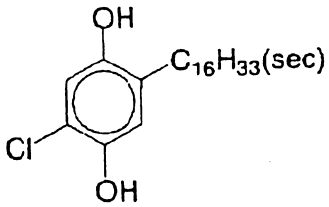


五、發明說明（262）

（Cpd－11）

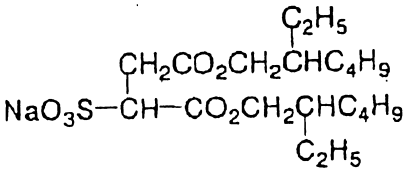


（Cpd－12）

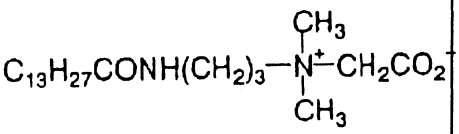


(Cpd-13) 界面活性劑

以下之 7:3(莫耳比例)混合物

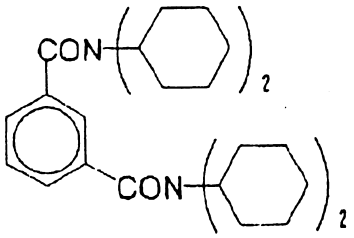


與

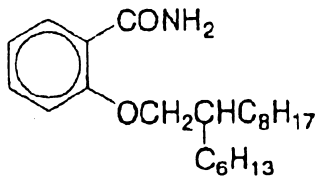


五、發明說明（263）

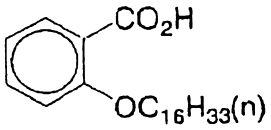
（Cpd－14）



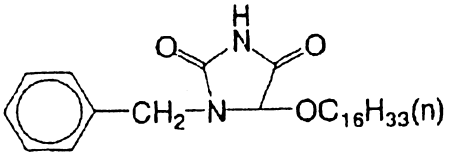
（Cpd－15）



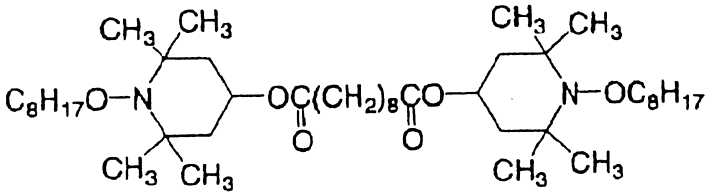
（Cpd－16）



（Cpd－17）

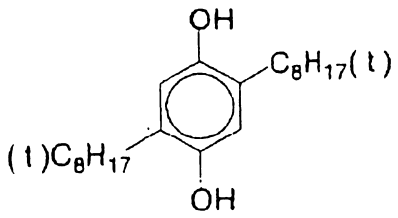


（Cpd－18）

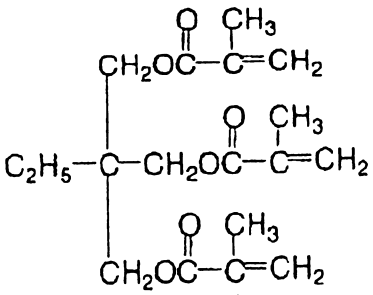


(Cpd-19)

顏色混合抑制劑

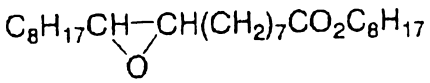


（Cpd－20）

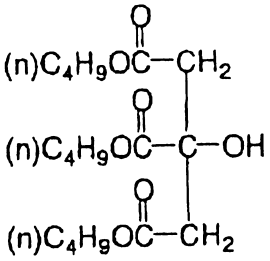


五、發明說明（264）

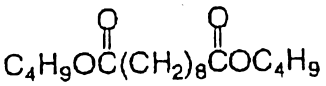
（Solv－1）



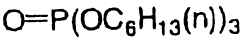
（Solv－2）



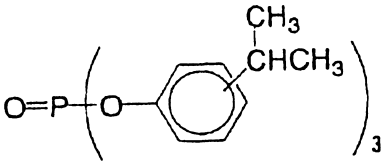
（Solv－3）



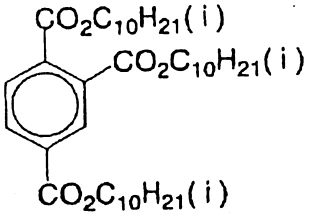
（Solv－4）



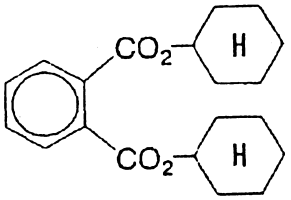
（Solv－5）



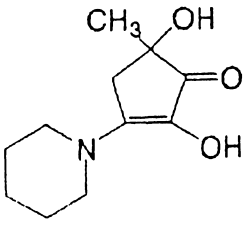
（Solv－7）



（Solv－8）



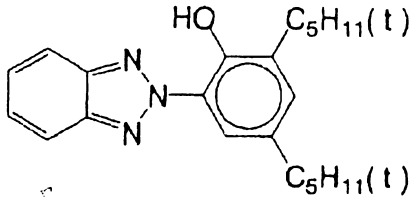
（S1－4）



五、發明說明（265）

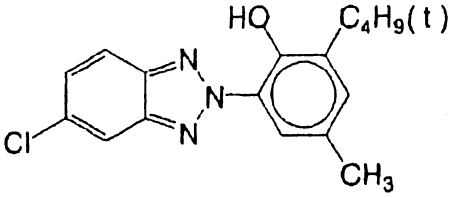
(UV-1)

紫外線吸收劑



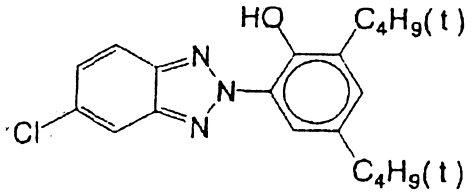
(UV-2)

紫外線吸收劑



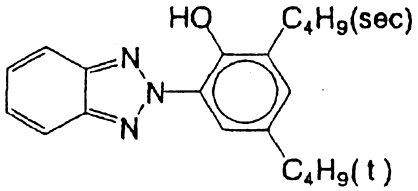
(UV-3)

紫外線吸收劑

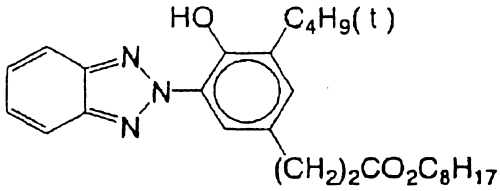


(UV-5)

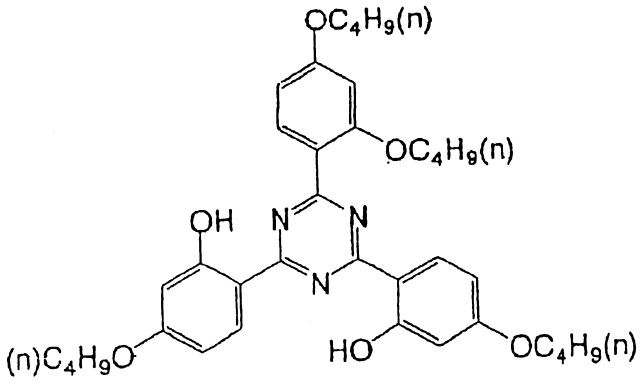
紫外線吸收劑



(UV-6) 紫外線吸收劑



(UV-7) 紫外線吸收劑



UV-A:UV-1/UV-2/UV-3=7/2/2(質量比例)混合物

UV-B:UV-1/UV-2/UV-3/UV-5/UV-6=13/3/3/5/3(質量比例)混合物

UV-C:UV-1/UV-3=9/1(質量比例)混合物

五、發明說明（266）

用於此實例之處理方法示於以下。

處理 A

將上述感光材料處理成 127 毫米寬度捲狀形式。使用 Fuji Photo Film 有限公司製造之 Mini-lab 沖印機處理器 PP350(商標名)使感光材料樣品經具有平均密度之負片以影像方式接受曝光，實行連續處理(行進試驗)直到下示處理步驟中彩色顯影劑之累積添補劑量達到彩色顯影劑之槽體積之 2 倍。使用生成之行進試驗溶液之處理稱爲處理 A。

處理步驟	溫度	時間	添補劑量 *
彩色顯影	38.5℃	45 秒	45 毫升
漂白定色	38.0℃	45 秒	35 毫升
清洗(1)	38.0℃	20 秒	-
清洗(2)	38.0℃	20 秒	-
清洗(3)**	38.0℃	20 秒	-
清洗(4)**	38.0℃	20 秒	121 毫升
乾燥	80℃		

(註)

*每平方米所處理感光材料之添補劑量。

**在清洗(3)裝設 Fuji Photot Film 有限公司製造之清洗清潔系統 RC50D(商標名)，及自清洗(3)取出清洗溶液且使用泵送至逆滲透薄膜模組(RC50D)。將在槽中得到之滲透水供應至清洗(4)，及將濃縮水送回清洗(3)。控制泵壓使得逆滲透模組中之滲透水維持 50 至 300 毫升/分鐘之量，及清洗溶液在控制溫度下每日循環 10 小時。清洗在(1)至(4)

五、發明說明（267）

之槽逆流-順流系統中進行。

各處理溶液之組成物如下。

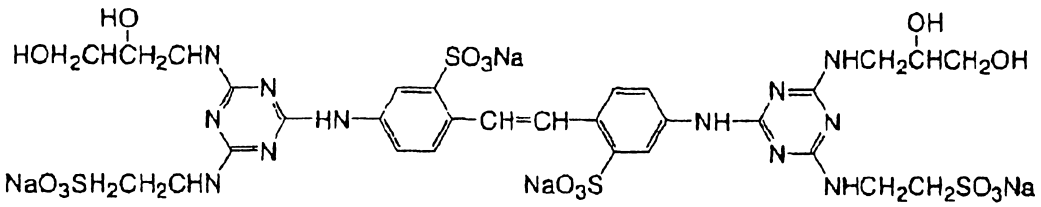
(彩色顯影劑)	(槽溶液)	(添補劑)
水	800 毫升	800 毫升
螢光白化劑(FL-1)	2.2 克	5.1 克
螢光白化劑(FL-2)	0.35 克	1.75 克
三異丙醇胺	8.8 克	8.8 克
聚乙二醇(平均分子量:300)	10.0 克	10.0 克
伸乙二胺四乙酸	4.0 克	4.0 克
亞硫酸鈉	0.10 克	0.20 克
氯化鉀	10.0 克	-
4,5-二羥基苯-1,3-二磺酸鈉	0.50 克	0.50 克
二鈉-N,N-貳(磺醯乙基)羥基胺	8.5 克	14.0 克
4-胺基-3-甲基-N-乙基-N-(β-甲烷磺醯胺基乙基)苯胺・3/2硫酸鹽・單水合物	4.8 克	14.0 克
碳酸鉀	26.3 克	26.3 克
加水組成	1000 毫升	1000 毫升
PH(25℃/使用硫酸與氫氧化鉀調整)	10.15	12.50

五、發明說明（268）

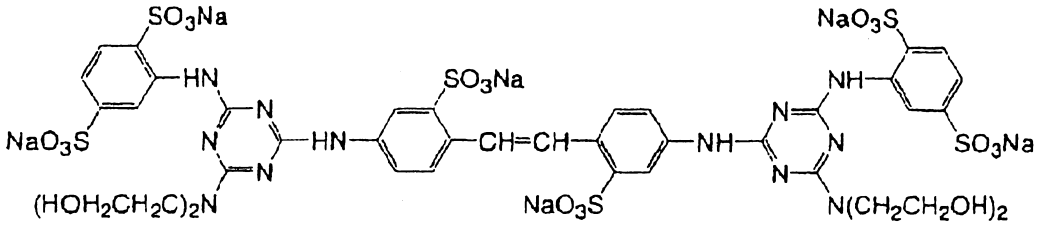
（漂白定色溶液）	（槽溶液）	（添補劑）
水	800毫升	800毫升
硫代硫酸銨(750克/公升)	107毫升	214毫升
間羧基甲基苯亞磺酸	8.3克	16.5克
伸乙二胺四乙酸銨鐵(III)	47.0克	94.0克
伸乙二胺四乙酸	1.4克	2.8克
硝酸(67%)	16.5克	33.0克
咪唑	14.6克	29.2克
亞硫酸釵	16.0克	32.0克
偏亞硫酸鉀	23.1克	46.2克
加水組成	1000毫升	1000毫升
pH(25℃/使用硝酸與氨水調整)	6.5	6.5
（清洗溶液）	（槽溶液）	（添補劑）
氯化異三聚氰酸鈉	0.02克	0.02克
去離子水(導電度:5μS/公分或更小)	1000毫升	1000毫升
pH(25℃)	6.5	6.5

五、發明說明（269）

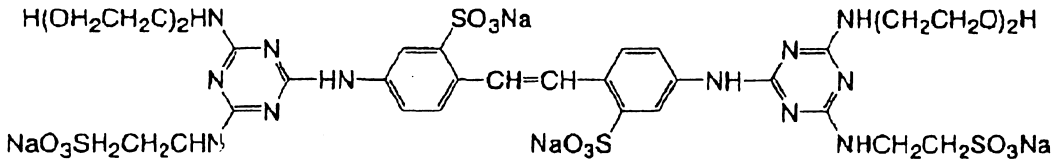
FL－1



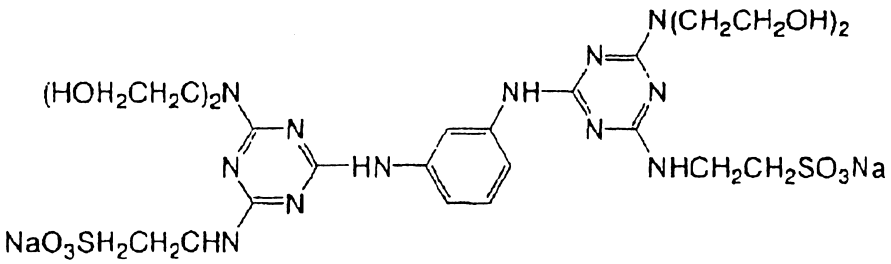
FL－2



FL－3



SR－1



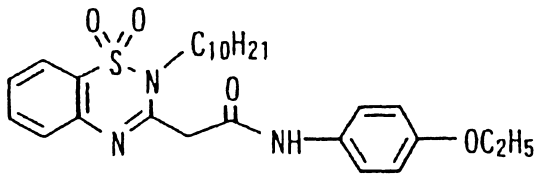
五、發明說明（270）

其次，各藉如上述樣品501之相同製法製備樣品502與503，除了各以比較用偶合劑(C-2)與(C-3)代替第一層之黃色偶合劑。

此外，各藉如樣品501之相同製法製備樣品504與516，除了第一層之鹵化銀乳劑與黃色偶合劑之量均降至原來之70莫耳%，此外，以本發明之化合物代替黃色偶合劑。

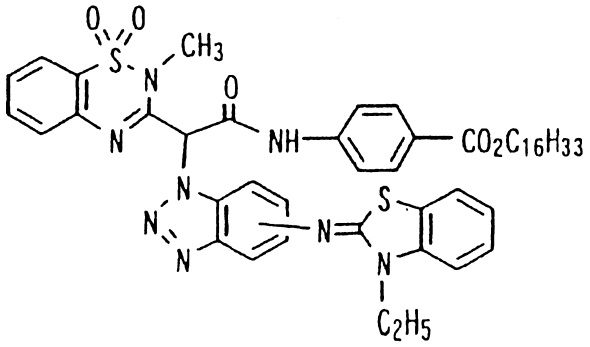
比較用偶合劑(C-2)

(美國專利3841880所述之化合物(XV))



比較用偶合劑(C-3)、

(JP-A-52-82423專利所述之化合物(17))



用於此實例之樣品501至516之黃色偶合劑及其相對塗料莫耳比例示於表5。

製備之樣品在塗覆後在25℃及55%RH之條件下靜置10日，而且將其曝光及處理。依照上述處理A使用樣品501實行行進處理。然後將各樣品曝光及處理，使用如此得到

五、發明說明（271）

之行進溶液得到彩色沖印。

(顏色形成性質及顏色再現性之評估)

肉眼之感官評估顯示，含本發明黃色偶合劑之樣品得到黃色偶合劑中紅色或青色污染降低而具有高飽和之色調。

此實例之樣品之最大顏色密度(Dmax)示於表 5。

(對光之定色性之評估)

上述具有顯影之黃色染料影像之樣品經紫外線遮斷濾光器(其在 370 奈米之穿透率爲 50%)及熱遮斷濾光器對氙光(100,0001ux 氙光照射裝置)曝光。測量在照射前呈現 2.0 黃色密度之區域在照射 28 日後之樣品密度。藉殘餘密度比率(%)評估對光之定色性。如此得到之結果示於表 5。

(在黑暗下對熱與濕之定色性)

將上述具有顯影之黃色染料影像之樣品在 80℃ 與 70% RH 之條件下靜置。測量在儲存前呈現 2.0 黃色密度之區域儲存 28 日後之樣品密度。藉殘餘密度比率(%)評估在黑暗下對熱與濕之定色性。如此得到之結果示於表 5。

表 5

樣品號碼	黃色偶合劑化合物號碼	黃色偶合劑之相對塗覆量(莫耳)	最大顏色密度(D_{max})	對光之定色性(密度之殘餘比率%)	在黑暗下對熱與濕之定色性(密度之殘餘比率%)	註
501	ExY	1	2.1	78	82	比較例
502	(C-2)	1	1.4	73	93	比較例
503	(C-3)	1	1.3	75	91	比較例
504	偶合劑(42)	0.7	2.4	77	99	本發明
505	偶合劑(46)	0.7	2.3	78	99	本發明
506	偶合劑(47)	0.7	2.1	86	99	本發明
507	偶合劑(161)	0.7	2.3	89	99	本發明
508	偶合劑(162)	0.7	2.1	87	99	本發明
509	偶合劑(163)	0.7	2.2	85	98	本發明
510	偶合劑(164)	0.7	2.3	86	98	本發明
511	偶合劑(165)	0.7	2.1	87	99	本發明
512	偶合劑(166)	0.7	2.3	88	99	本發明
513	偶合劑(167)	0.7	2.4	90	98	本發明
514	偶合劑(168)	0.7	2.4	87	98	本發明
515	偶合劑(169)	0.7	2.2	88	99	本發明
516	偶合劑(170)	0.7	2.3	87	99	本發明

五、發明說明（273）

上述試驗結果歸納於下。

本發明之感光材料提供充分之顏色密度，即使偶合劑與鹵化銀乳劑之量各比比較例減少 70 莫耳%。結果，本發明之感光材料可用以節省如偶合劑與鹵化銀之資源。此外，表 5 顯示依照本發明之樣品在黑暗下對熱與濕之定色性及對光之定色性優良。特別地，結果證明本發明之任何黃色偶合劑在黑暗下對熱與濕之定色性極爲優良。此外，表 5 所示對光之定色性之結果證明，依照本發明之式(I)與(II)表示之偶合劑中，在苯胺基部份之 2-位置具有長鏈烷氧基、分支烷氧基、芳氧基(在芳基之鄰位置具有取代基之結構)、烷硫基、或芳硫基(在芳基之鄰位置具有取代基之結構)之苯胺基部份者，及在苯胺基部份之 2-位置以外之位置具有甲氧基或第三烷基之苯胺基部份者，對光之定色性亦優良。因此，這些偶合劑爲本發明黃色偶合劑中之特佳。

<實例 7>(化合物號碼與實例 6 相同)

類似地，依照用於實例 6 之樣品 504 至 516 之相同步驟製備樣品，除了以具有下式組成物之第五層(2)代替第五層(紅色敏感性乳劑層)。以如實例 6 之相同方式實行評估，而且在依照本發明之此實例之感光材料亦得到類似實例 6 之結果(本發明之效果)。

第五層(2)

氯溴化銀乳劑 E(經金與硫敏化，立方形，大型乳劑 E-1 與小型乳劑 E-2 之 5:5 混合物(就銀莫耳數而言)) 0.10

五、發明說明（274）

明膠	1.11
青色偶合劑(ExC-1)	0.02
青色偶合劑(ExC-3)	0.01
青色偶合劑(ExC-4)	0.11
青色偶合劑(ExC-5)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-1)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-6)	0.06
彩色影像安定劑(Cpd-7)	0.02
彩色影像安定劑(Cpd-9)	0.04
彩色影像安定劑(Cpd-10)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-14)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-15)	0.12
彩色影像安定劑(Cpd-16)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-17)	0.01
彩色影像安定劑(Cpd-18)	0.07
彩色影像安定劑(Cpd-20)	0.01
紫外線吸收劑(UV-7)	0.01
溶劑(Solv-5)	0.15

<實例 8>(化合物號碼與實例 7 相同)

依照用於實例 7 之樣品之相同步驟製備彩色沖印之樣品，除了使用用於實例 7 之樣品及以下示之處理 B 代替處理 B。以如實例 6 之相同方式實行評估，而且在依照本發明之此實例之樣品及處理亦得到類似實例 6 之結果(本發明之效果)。

五、發明說明（275）

處理 B

將上述感光材料樣品處理成 127 毫米寬度捲狀形式。使用將 Fuji Photo Film 有限公司製造之 Mini-lab 沖印機處理器 PP350(商標名)重組而製造之試驗處理器，使得處理時間及溫度改變，使感光材料樣品經具有平均密度之負片以影像方式接受曝光。實行連續處理(行進試驗)直到用於以後處理步驟之彩色顯影劑之累積添補劑量變成彩色顯影劑槽之槽體積之 2 倍。然後，使用生成之行進試驗溶液之處理稱爲處理 B。

處理步驟	溫度	時間	添補率 *
彩色顯影	45.0℃	20 秒	45 毫升
漂白定色	40.0℃	20 秒	35 毫升
清洗(1)	40.0℃	8 秒	-
清洗(2)	40.0℃	8 秒	-
清洗(3)**	40.0℃	8 秒	-
清洗(4)**	38.0℃	8 秒	121 毫升
乾燥	80℃	15 秒	

*每平方米所處理感光材料之添補劑量。

**在清洗(3)裝設 Fuji Photo Film 有限公司製造之清洗清潔系統 RC50D(商標名)，及自清洗(3)取出清洗溶液且使用泵送至逆滲透薄膜模組(RC50D)。將在槽中得到之滲透水供應至清洗(4)，及將濃縮水送回清洗(3)。控制泵壓使得逆滲透模組中之滲透水維持 50 至 300 毫升/分鐘之量，及清洗溶液在控制溫度下每日循環 10 小時。清洗在(1)至(4)

五、發明說明（276）

之槽逆流-順流系統中進行。

各處理溶液之組成物如下。

(彩色顯影劑)	(槽溶液)	(添補劑)
水	800毫升	800毫升
螢光白化劑(FL-3)	4.0克	8.0克
殘餘顏色降低劑(SR-1)	3.0克	5.5克
三異丙醇胺	8.8克	8.8克
對甲苯磺酸鈉	10.0克	10.0克
伸乙二胺四乙酸	4.0克	4.0克
亞硫酸鈉	0.10克	0.10克
氯化鉀	10.0克	-
4,5-二羥基苯-1,3-二磺酸鈉	0.50克	0.50克
二鈉-N,N-貳(磺醯乙基)羥基胺	8.5克	14.0克
4-胺基-3-甲基-N-乙基-N-(β-甲烷磺醯胺基乙基)苯胺·3/2硫酸鹽·單水合物	7.0克	19.0克
碳酸鉀	26.3克	26.3克
加水組成	1000毫升	1000毫升
pH(25℃/使用硫酸與氫氧化鉀調整)	10.25	12.6

(漂白定色溶液)	(槽溶液)	(添補劑)
水	800毫升	800毫升
硫代硫酸銨(750克/公升)	107毫升	214毫升
琥珀酸	29.5克	59.0克

五、發明說明（277）

伸乙二胺四乙酸銨鐵(III)	47.0克	94.0克
伸乙二胺四乙酸	1.4克	2.8克
硝酸(67%)	17.5克	35.0克
咪唑	14.6克	29.2克
亞硫酸銨	16.0克	32.0克
偏亞硫酸鉀	23.1克	46.2克
加水組成	1000毫升	1000毫升
pH(25℃/使用硝酸與氨水調整)	6.00	6.00
(清洗溶液)	(槽溶液)	(添補劑)
氯化異三聚氰酸鈉	0.02克	0.02克
去離子水(導電度:5μS/公分或更小)	1000毫升	1000毫升
pH(25℃)	6.5	6.5

<實例 9>

撐體

以下示方法製備用於本發明之撐體。

1)第一層及底漆層

90微米厚聚萘酸伸乙酯撐體之2個表面在大氣壓力：2.66×10巴；大氣蒸氣中之H_2O分壓:75%；放電頻率：30kHz；輸出:2500瓦；及處理強度:0.5仟伏・安培・分鐘/平方米之處理條件下，接受輝光放電處理。然後藉由JP-B-58-4589專利所述之棒塗法，以具有以下第一層用組成物之塗料溶液塗覆撐體之一個表面，以產生5毫升/平方米之塗覆量。

五、發明說明（278）

導電性細粒之分散液體(SnO_2/Sb_2O_5顆粒之10%水性分散液。由主要顆粒直徑爲0.005微米組成平均顆粒直徑爲0.05微米之第二凝集體。）　50　質量份

明膠　0.5　質量份

水　49　質量份

聚甘油緊縮水甘油醚　0.16質量份

聚(聚合度20)環氧乙烷葡萄糖醇單月桂酯　0.1　質量份

此外，在塗覆第一層後，將聚萘酸伸乙酯(PEN)撐體捲繞在直徑20公分且藉由在110℃(PEN撐體之Tg:119℃)加熱48小時而產生熱歷史之不銹鋼核周圍。如此完成退火處理。藉由使用棒塗法，以具有以下第一層用組成物之塗料溶液作爲乳劑用底漆層而塗覆撐體相對第一層之另一面，以產生10毫升/平方米之塗覆量。

明膠　1.01質量份

柳酸　0.30質量份

間苯二酚　0.40質量份

聚(聚合度10)環氧乙烷壬基苯基醚　0.11質量份

水　3.53質量份

甲醇　84.57質量份

正丙醇　10.08質量份

此外，將後述之第二層及第三層以此順序塗覆在第一層上。至少將具有後述組成物之彩色負片感光材料多次塗覆在相反側上，使得製備具有鹵化銀乳劑之透明磁性記錄介質。

五、發明說明（279）

2)第二層(透明磁性記錄層)

(i)磁性物質之分散液

加入1100質量份塗覆Co之γ-Fe_2O_3磁性物質(平均主軸長度:0.25微米，SBET:39平方米/克，Hc:6.56×10^4安培/米，σ_s:77.1安培平方米/公斤，σ_r:37.4安培平方米/公斤)、220質量份水、165質量份矽烷偶合劑[3-(聚(緊合度10)環氧乙烷)氧基丙基二甲氧基矽烷]，而且藉開放捏合器混合3小時。生成之粗分散黏液在70℃乾燥1日以去除水。然後在110℃實行熱處理1小時以製備經表面處理磁性顆粒。

此外，再度藉開放捏合器捏合具有以下調配物之混合物4小時。

上述經表面處理磁性顆粒	855 克
二乙醯基纖維素	25.3 克
甲乙酮	136.3 克
環己酮	136.3 克

此外，藉砂磨機(1/4G砂磨機)以2,000rpm將具有以下調配物之混合物細微分散4小時。使用1毫米直徑玻璃球作爲介質。

以上之捏合溶液	45 克
二乙醯基纖維素	23.7 克
甲乙銅	127.7 克
環己配	127.7 克

此外，依照以下之調配物製備含磁性物質之中間溶液。

五、發明說明（280）

(ii)含磁性物質之中間溶液之製備

上述之磁性物質細微分散溶液　674　克

二乙醯基纖維素　24280 克

(固體含量:4.34%，溶劑:甲乙酮/環己酮=1/1)

環己酮　46　克

藉分散裝置(Disper)將其混合及攪拌而製備"含磁性物質之中間溶液"。

製備用於本發明，具有以下調配物之α-氧化鋁磨料之分散溶液。

[a]Sumicorundum AA-1.5(平均主要顆粒直徑 L5 微米，表面積比 1.3 平方米/克，商標名，Sumitomo Chemical 有限公司製造)

顆粒分散溶液之製造

Sumicorundum AA-1.5(商標名，Sumitomo Chemical 有限公司製造)　152　克

矽烷偶合劑 KBM 903(商標名，Shinetsu Silicone 公司製造)　0.48　克

二乙醯基纖維素　227.52 克

(固體含量:4.5%，溶劑:甲乙酮/環己酮=1/1)

藉砂磨機(1/4G)以 800rpm 之速率將具有以上調配物之混合物細微分散 4 小時。至於介質，使用具有 1 毫米直徑之氧化鋯顆粒。

[b]膠體矽石顆粒分散溶液(細粒)

使用 Nissan Chemical Industries 有限公司製造之"MEK-

五、發明說明（281）

ST"(商標名)。

其爲具有0.015微米之平均主要顆粒直徑之膠體矽石於甲乙酮之分散溶液，而且膠體矽石之固體含量爲30%。

(iii)第二層塗料溶液之製備

上述含磁性物質之中間溶液　19053克

二乙醯基纖維素　264　克

(固體含量:4.5%，溶劑:甲乙酮/環己酮=1/1)

膠體矽石分散溶液[MEK-ST][分散溶液b]

(固體含量30%)　128克

Sumicorundum AA-1.5分散溶液[分散溶液a]　12　克

Millionate MR-400(商標名，NipponPolyurethane有限公司製造)稀釋溶液(固體含量20%，稀釋溶劑:甲乙酮/環己酮=1/1)　203克

甲乙酮　170克

環己酮　170克

藉網形棒以29.3毫升/平方米之量塗覆藉由混合及攪拌以上而得之塗料溶液。塗覆層之乾燥在110℃實行。乾燥磁性層之厚度爲1.0微米。

3)第三層(含高碳脂肪酸酯潤滑劑之層)

(i)含潤滑劑之未稀釋分散溶液之製備

下示之溶液A藉由在100℃加熱而溶解。將生成溶液加入溶液B，然後生成混合物藉高壓均化器分散而製備含潤滑劑之未稀釋分散溶液。

溶液A

五、發明說明（282）

下示化合物　399質量份

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

下示化合物　171質量份

正 $C_{50}H_{101}O(CH_2CH_2O)_{16}H$

環己酮　830質量份

溶液 B

環己酮　8600質量份

(ii)球形無機顆粒分散溶液之製備

依照以下調配物製備球形無機顆粒分散溶液之製備[c1]。

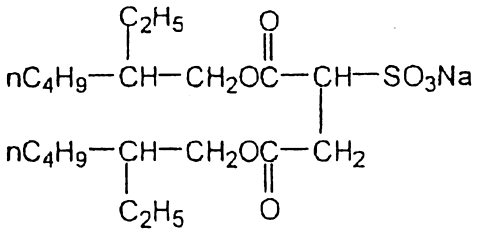
異丙醇　93.5質量份

矽烷偶合劑 KBM 903(商標名，Shinetsu Silicone公司製造)　5.53質量份

化合物 1-1:$(CH_3O)Si-(CH_2)_3-NH_2$)

化合物 1　2.93質量份

化合物 1



SEA HOSTER KEP 50　88.0質量份

(具有 0.5 微米平均粒度之非晶球形矽石；商標名，NIPPON SHOKUBAI有限公司製造)

將具有上述調配物之混合物攪拌 10 分鐘。然後更加入以下。

五、發明說明（283）

二丙酮醇　252.93 質量份

使用超音波均化器 SONIFIER 450(商標名，BRANSON 有限公司製造)將生成混合物溶液攪拌分散 3 小時，同時在冰上冷卻。如此完成球形無機顆粒之分散溶液 c1。

(iii)含球形有機高分子顆粒之分散溶液之製備

依照以下調配物製備含球形有機高分子顆粒之分散溶液 [c2]。

XC99-A8808(商標名，Toshiba Silicone 有限公司製造；具有 0.9 微米平均粒度之球形交聯聚矽氧烷顆粒)　60 質量份

甲乙酮　120 質量份

環己酮　120 質量份

(固體含量 20%，稀釋溶劑:甲乙酮/環己酮=1/1)

使用超音波均化器 SONIFIER 450(商標名，BRANSON 有限公司製造)將生成混合物溶液攪拌分散 3 小時，同時在冰上冷卻。如此完成球形有機高分子顆粒之分散溶液 c2。

(iv)第三層塗料溶液之製備

將以下組成物加入 542 克含潤滑劑之上述稀釋分散溶液，使得形成第三層塗料溶液。

二丙酮醇　5950 克

環己酮　176 克

乙酸乙酯　1700 克

上述 SEA HOSTER KEP 50 之分散溶液 [c1]　53.1 克

五、發明說明（284）

上述球形有機高分子顆粒之分散溶液[c2]　300 克

FC431(商標名，3M 有限公司製造，固體含量 50%，溶劑:乙酸乙酯)　2.65 克

BYK310(商標名，日本 BYK Chem 有限公司製造，固體含量:25%)　5.3 克

以上第三層塗料溶液以 10.35 毫升/平方米之塗覆量塗覆在第二層上，繼而在 110°C 乾燥，而且更在 97℃ 乾燥 3 分鐘。

4)感光層之塗料

然後，將如以下組成物之各層多次塗覆在相反襯墊層以製備彩色負片。

(感光層之組成物)

對應各成分之數字表示以克/平方米表示之塗覆量，及鹵化銀乳劑量隨塗覆量以銀表示。此外，Em 表示乳劑。

第一層(第一防模糊層)

黑色膠體銀	銀	0.122
碘溴化銀乳劑(0.07 微米)	銀	0.01
明膠		0.919
ExM-1		0.066
ExC-1		0.002
ExC-3		0.002
Cpd-2		0.001
F-8		0.001
HBS-1		0.050

五、發明說明（285）

HBS-2		0.002
第二層(第二防模糊層)		
黑色膠體銀	銀	0.055
明膠		0.425
ExF-1		0.002
F-8		0.001
固體分散液染料 ExF-7		0.120
HBS-1		0.074
第三層(中間層)		
ExC-2		0.050
Cpd-1		0.090
聚丙烯酸乙酯乳膠		0.200
HBS-1		0.100
明膠		0.700
第四層(低速紅色感光乳劑層)		
Em-D	銀	0.577
Em-C	銀	0.347
ExC-1		0.188
ExC-2		0.011
ExC-3		0.075
ExC-4		0.121
ExC-5		0.010
ExC-6		0.007
ExC-8		0.050

五、發明說明（286）

ExC-9		0.020
Cpd-2		0.025
Cpd-4		0.025
UV-2		0.047
UV-3		0.086
UV-4		0.018
HBS-1		0.245
HBS-5		0.038
明膠		0.994

第五層(中速紅色感光乳劑層)

Em-B	銀	0.431
Em-C	銀	0.432
ExC-1		0.154
ExC-2		0.068
ExC-3		0.018
ExC-4		0.103
ExC-5		0.023
ExC-6		0.010
ExC-8		0.016
ExC-9		0.005
Cpd-2		0.036
Cpd-4		0.028
HBS-1		0.129
明膠		0.882

五、發明說明（287）

第六層(高速紅色感光乳劑層)		1.108
Em-A	銀	1.108
ExC-1		0.180
ExC-3		0.035
ExC-6		0.029
ExC-8		0.110
ExC-9		0.020
Cpd-2		0.064
Cpd-4		0.077
HBS-1		0.329
HBS-2		0.120
明膠		1.245
第七層(中間層)		
Cpd-1		0.094
Cpd-6		0.369
固體分散液染料 ExF-4		0.030
HBS-1		0.049
聚丙烯酸乙酯乳膠		0.088
明膠		0.886
第八層(給予紅色感光層間效應之層)		
Em-J	銀	0.153
Em-K	銀	0.153
Cpd-4		0.030
ExM-2		0.120
ExM-3		0.016
ExM-4		0.026
Exy-1		0.016

五、發明說明（288）

Exy-4		0.036
Exc-7		0.026
HBS-1		0.218
HBS-3		0.003
HBS-5		0.030
明膠		0.610
第九層(低速綠色感光乳劑層)		
Em-H	銀	0.329
Em-G	銀	0.333
Em-1	銀	0.088
ExM-2		0.378
ExM-3		0.047
ExY-1		0.017
ExC-7		0.007
HBS-1		0.098
HBS-3		0.010
HBS-4		0.077
HBS-5		0.548
Cpd-5		0.010
明膠		1.470
第十層(中速綠色感光乳劑層)		
Em-F	銀	0.457
ExM-2		0.032
ExM-3		0.029

五、發明說明（289）

ExM-4		0.029
ExY-3		0.007
ExC-6		0.010
ExC-7		0.012
ExC-8		0.010
HBS-1		0.065
HBS-3		0.002
HBS-4		0.020
HBS-5		0.020
Cpd-5		0.004
明膠		0.446

第十一層(高速綠色感光乳劑層)

Em-E	銀	0.794
ExC-6		0.002
ExC-8		0.010
ExM-1		0.013
ExM-2		0.011
ExM-3		0.030
ExM-4		0.017
ExY-3		0.003
Cpd-3		0.004
Cpd-4		0.007
Cpd-5		0.010
HBS-1		0.148

五、發明說明（290）

HBS-3		0.003
HBS-4		0.020
HBS-5		0.037
聚丙烯酸乙酯乳膠		0.099
明膠		0.939
第十二層(黃色濾光層)		
Cpd-1		0.094
固體分散液染料 ExF-2		0.070
固體分散液染料 ExF-5		0.010
油溶性染料 ExF-6		0.010
HBS-1		0.049
明膠		0.630
第十三層(低速藍色感光乳劑層)		
Em-O	銀	0.112
Em-M	銀	0.320
Em-N	銀	0.240
ExC-1		0.027
ExC-7		0.013
ExY-1		0.002
ExY-2		0.890
ExY-4		0.058
Cpd-2		0.100
Cpd-3		0.004
HBS-1		0.222

五、發明說明（291）

HBS-5		0.074
明膠		1.553
第十四層(高速藍色感光乳劑層)		
Em-L	銀	0.714
ExY-2		0.211
ExY-4		0.068
Cpd-2		0.075
Cpd-3		0.001
HBS-1		0.124
明膠		0.678
第十五層(第一保護層)		
碘溴化銀乳劑(0.7 微米)	銀	0.301
UV-1		0.211
UV-2		0.132
UV-3		0.198
UV-4		0.026
F-11		0.009
S-1		0.086
HBS-1		0.175
HBS-4		0.050
明膠		1.984
第十六層(第二保護層)		
H-1		0.400
B-1(直徑:1.7 微米)		0.050

五、發明說明（292）

B-2(直徑:1.7微米)	0.150
B-3	0.050
S-1	0.200
明膠	0.750

除了以上成分，爲了改良儲存安定性、處理適合性、抗壓性、防霉性質、防細菌性質、抗靜電性質、及塗料性質，個別層適當地含W1至W-6、B-4至B-6、F-1至F-18、鉛鹽、鉑鹽、銥鹽、與銠鹽。

(有機固體分散染料之分散液之製備)

藉以下方法分散第12層之ExF-2。

ExF-2之濕塊(含17.6質量%水)	2.800公斤
辛基苯基二乙氧基甲烷磺酸鈉(31質量%水溶液)	0.376公斤
F-15(7%水溶液)	0.011公斤
水	4.020公斤
總共	7.210公斤

(混合物之pH以NaOH調整至7.2)

將具有上述組成物之漿料藉溶解器分散器攪拌而約略地分散，然後在轉動速度:10米/秒；排放量:0.6公斤/分鐘；具有0.3微米粒度之氧化鋯顆粒之充填率:80%之條件下，藉攪拌研磨器LMK-4分散，直到分散溶液之指定吸收度變爲0.29。如此得到固體細粒之分散液。染料細粒之平均顆粒直徑爲0.29微米。

類似地 得到ExF-4與ExF-7之固體分散液。這些染料

五、發明說明（293）

顆粒之平均顆粒直徑各爲 0.28 微米與 0.49 微米。依照歐洲專利 549,489A 之實例 1 所述之微沈澱分散法分散 ExF-5。染料細粒之平均顆粒直徑爲 0.06 微米。

表 6

乳劑名稱	平均碘量(莫耳%)	球形相等直徑*(微米)	縱橫比	圓形相等直徑**(微米)	顆粒厚度(微米)	形狀
Em-A	4	0.92	14	2	0.14	管形
Em-B	5	0.8	12	1.6	0.13	管形
Em-C	4.7	0.51	7	0.85	0.12	管形
Em-D	3.9	0.37	2.7	0.4	0.15	管形
Em-E	5	0.92	14	2	0.14	管形
Em-F	5.5	0.8	12	1.6	0.13	管形
Em-G	4.7	0.51	7	0.85	0.12	管形
Em-H	3.7	0.49	3.2	0.58	0.18	管形
Em-I	2.8	0.29	1.2	0.27	0.23	管形
Em-J	5	0.8	12	1.6	0.13	管形
Em-K	3.7	0.47	3	0.53	0.18	管形
Em-L	5.5	1.4	9.8	2.6	0.27	管形
Em-M	8.8	0.64	5.2	0.85	0.16	管形
Em-N	3.7	0.37	4.6	0.55	0.12	管形
Em-O	1.8	0.19	-	-	-	立方形

註：

*球形相等直徑爲面積等於個別鹵化銀顆粒之球形之直徑。

**圓形相等直徑爲面積等於個別鹵化銀顆粒之圓形之直徑。

五、發明說明（294）

在表6中，藉由各加入最適量光譜敏化染料1至3將乳劑A至C光譜地敬化，而且其亦最適地金敏化、硫敏化及砷敏化。各加入最適量光譜敏化染料4至6而將乳劑E至G光譜地敬化，而且其亦最適地金敏化、硫敏化及砷敏化。各加入最適量光譜敏化染料7至8而將乳劑J光譜地敏化，而且其亦最適地金敏化、硫敏化及砷敏化。各加入最適量光譜敏化染料9至11而將乳劑L光譜地敏化，而且其亦最適地金敏化、硫敏化及砷敏化。各加入最適量光譜敏化染料10至12而將乳劑O光譜地敏化，而且其亦最適地金敏化及硫敏化。各加入最適量表7所示之光譜敏化染料而將乳劑D、H、I、K、M、與N光譜地敏化，而且其亦最適地金敏化、硫敏化及砷敏化。

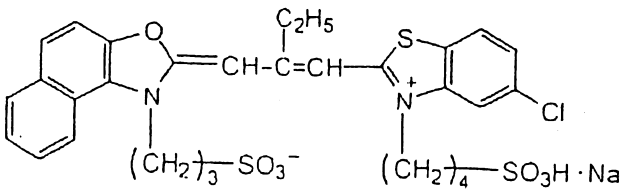
五、發明說明（295）

表 7

乳劑名劑	敏化染料	加入量 (莫耳/莫耳 Ag)
Em-D	敏化染料 1	5.44×10^{-4}
	敏化染料 2	2.35×10^{-4}
	敏化染料 3	7.26×10^{-6}
Em-H	敏化染料 8	6.52×10^{-4}
	敏化染料 13	1.35×10^{-4}
	敏化染料 6	2.48×10^{-5}
Em-I	敏化染料 8	6.09×10^{-4}
	敏化染料 13	1.26×10^{-4}
	敏化染料 6	2.32×10^{-5}
Em-K	敏化染料 7	6.27×10^{-4}
	敏化染料 8	2.24×10^{-4}
Em-M	敏化染料 9	2.43×10^{-4}
	敏化染料 10	2.43×10^{-4}
	敏化染料 11	2.43×10^{-4}
Em-N	敏化染料 9	3.28×10^{-4}
	敏化染料 10	3.28×10^{-4}
	敏化染料 11	3.28×10^{-4}

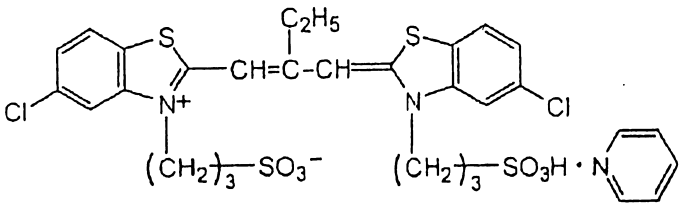
表 7 之敏化染料示於以下。

敏化染料 1

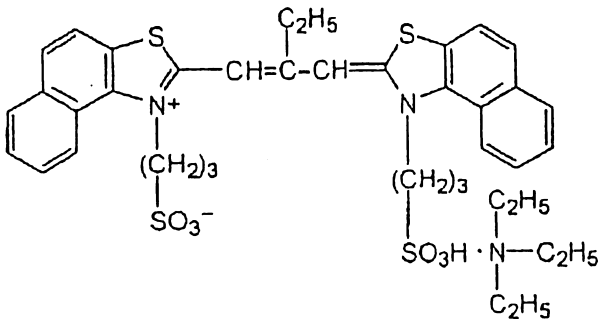


五、發明說明（296）

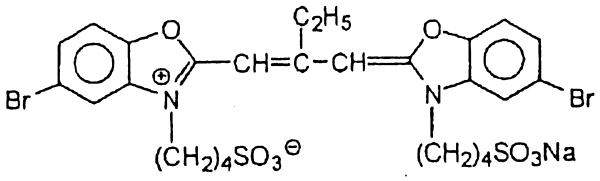
敏化染料 2



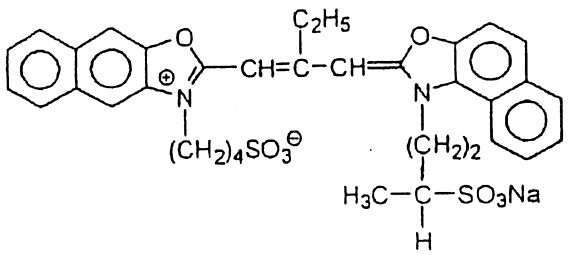
敏化染料 3



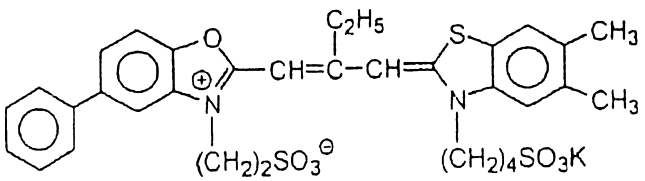
敏化染料 4



敏化染料 5

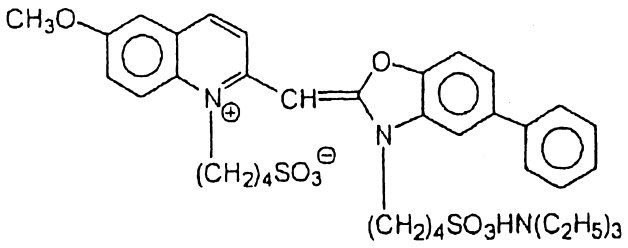


敏化染料 6

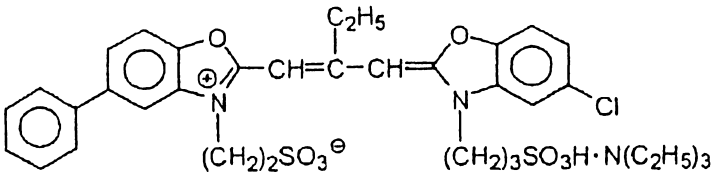


五、發明說明（297）

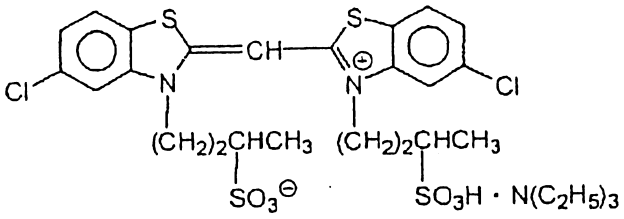
敏化染料 7



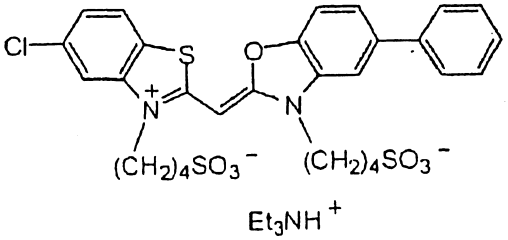
敏化染料 8



敏化染料 9

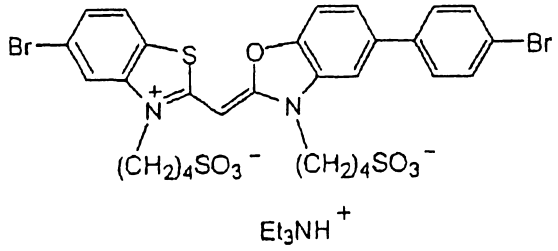


敏化染料 10

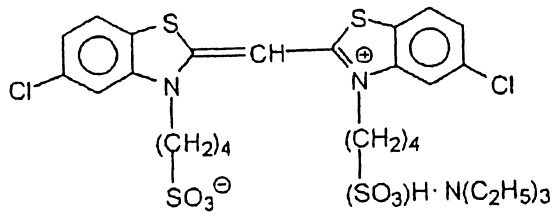


五、發明說明（298）

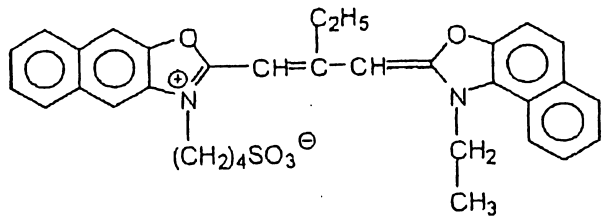
敏化染料 11



敏化染料 12



敏化染料 13



在管形顆粒之製備中 依照 JP-A-1-158426 專利之作業例使用低分子量明膠。

乳劑 A 至 K 各含取適重 Ir 與 Fe。

乳劑 L 至 O 各在顆粒形成時還原敏化。

在管形顆粒中，箱高壓電子顯微鏡觀察到如 JP-A-3-237450 專利所述之亂線。

在乳劑 A 至 C 與 J 中，依照 JP-A-6-11782 專利之作業例使用碘離子釋放劑引入亂線。

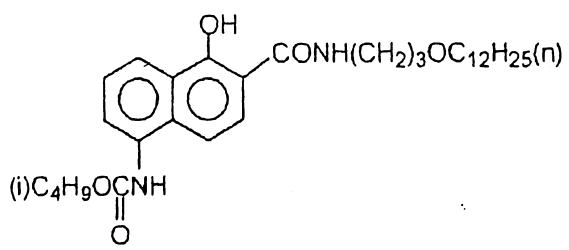
五、發明說明（299）

在乳劑E中，在裝設JP-A-10-43570專利所述之磁性偶合感應型攪拌器之分離槽中使用恰在加入前製備之碘化銀細粒而引入亂線。

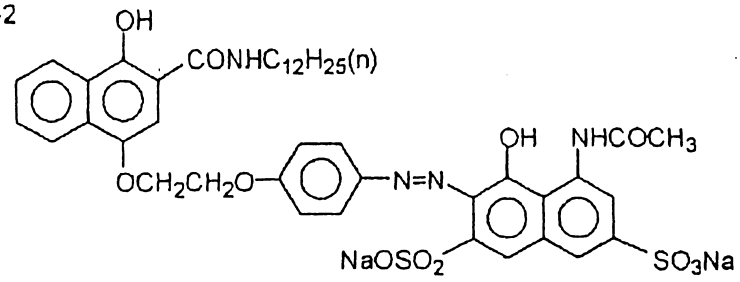
用於各層之化合物如下所小。

五、發明說明（300）

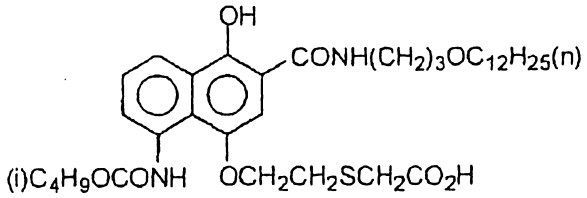
ExC-1



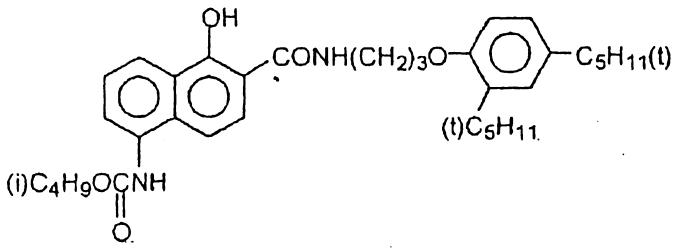
ExC-2



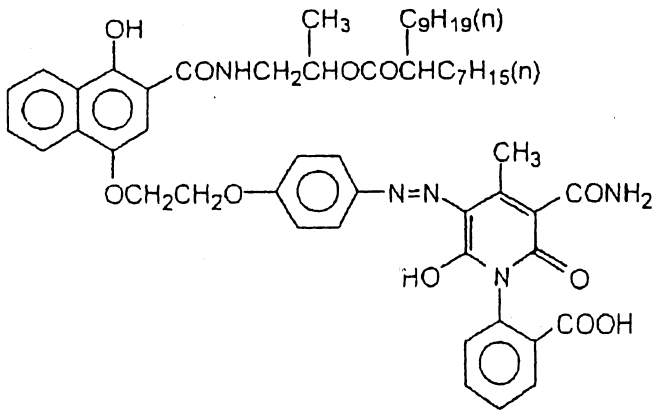
ExC-3



ExC-4

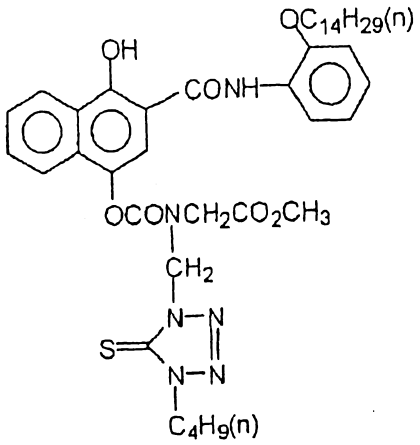


ExC-5

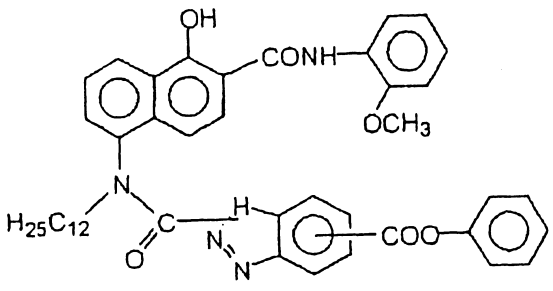


五、發明說明（301）

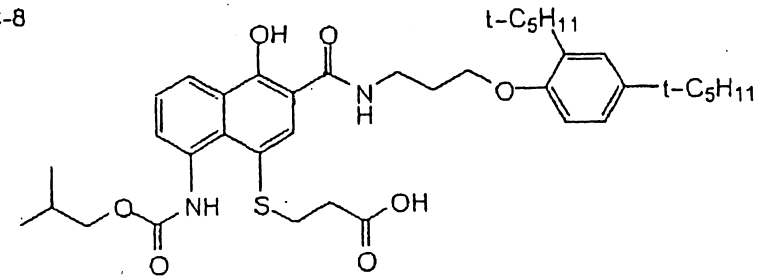
ExC-6



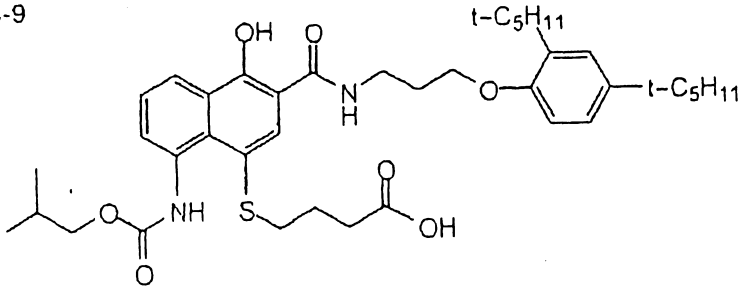
ExC-7



ExC-8

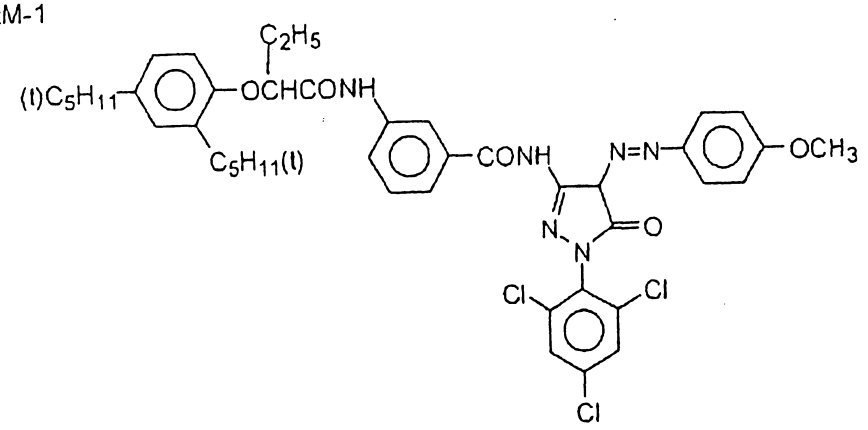


ExC-9

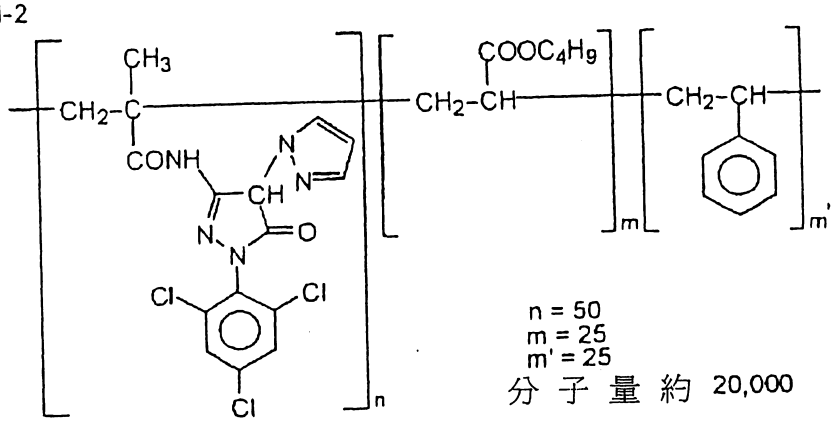


五、發明說明（302）

ExM-1

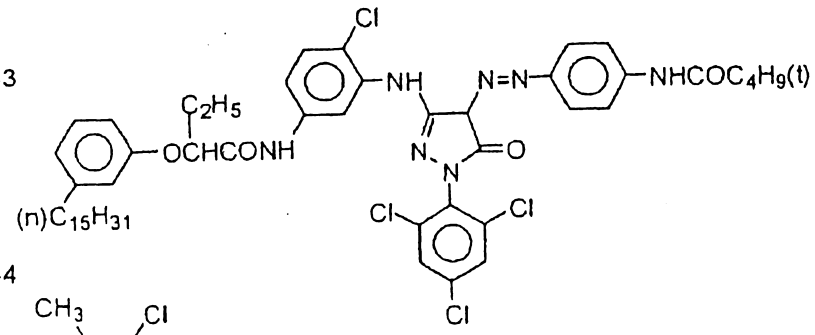


ExM-2

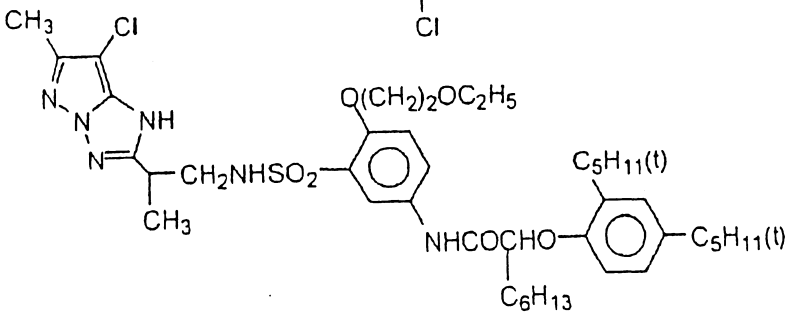


n = 50
m = 25
m' = 25
分子量約 20,000

ExM-3

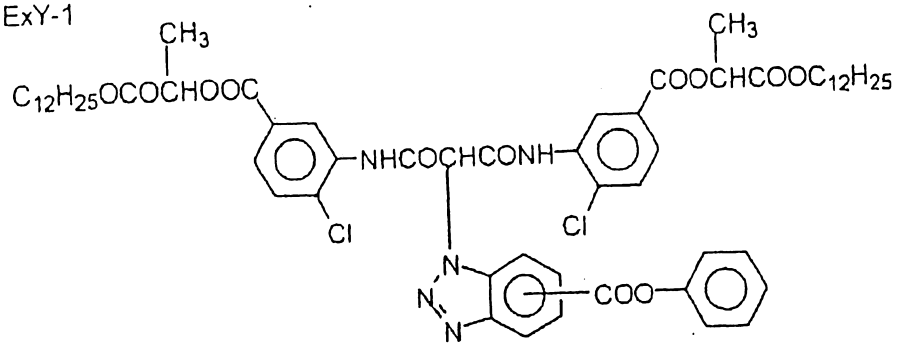


ExM-4

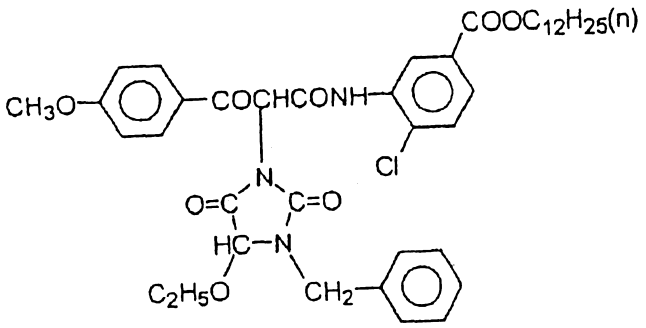


五、發明說明（303）

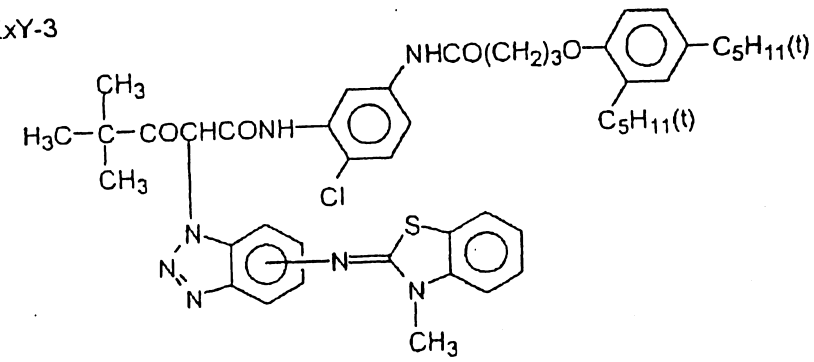
ExY-1



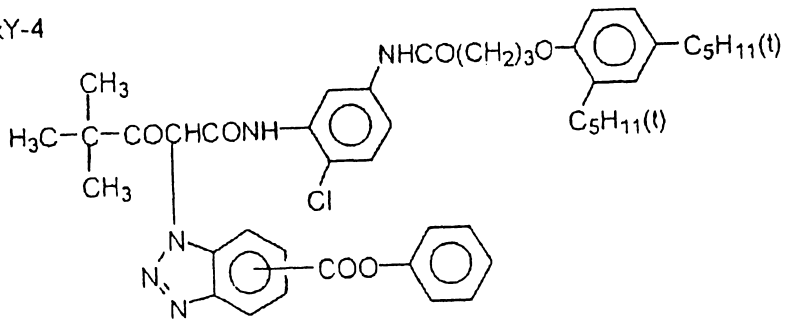
ExY-2



ExY-3

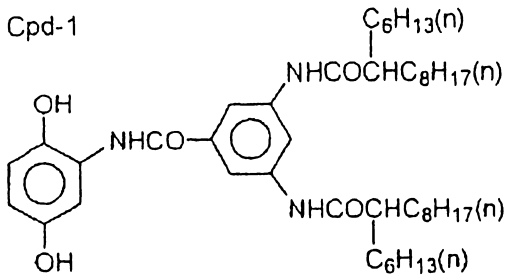


ExY-4

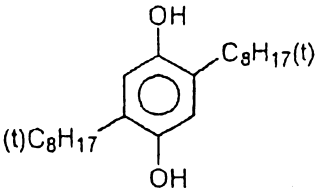


五、發明說明（304）

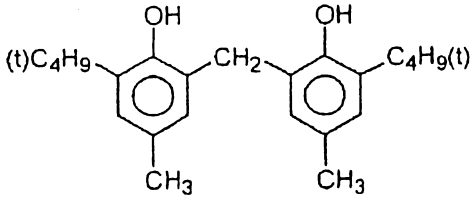
Cpd-1



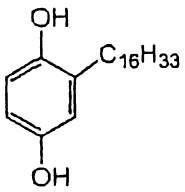
Cpd-3



Cpd-2

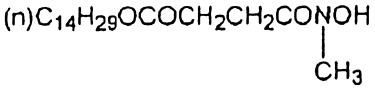


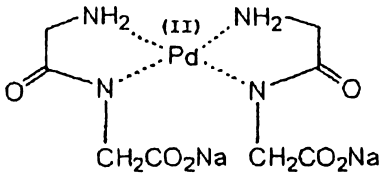
Cpd-5



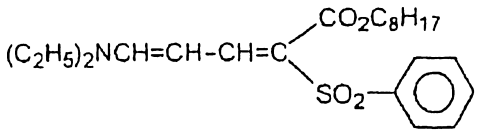
Cpd-6

Cpd-4

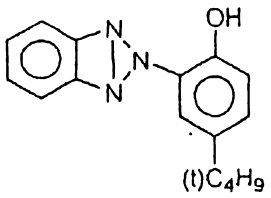




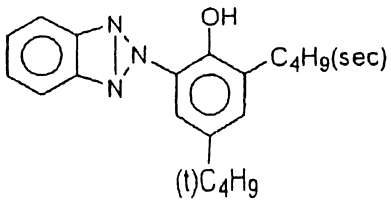
UV-1



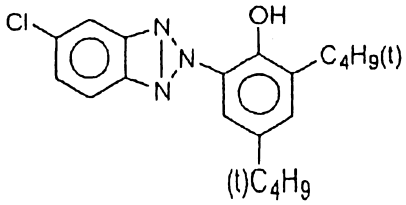
UV-2



UV-3

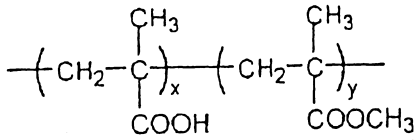


UV-4



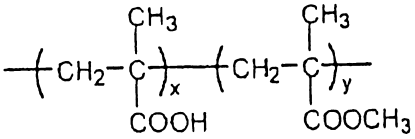
五、發明說明（305）

B-1



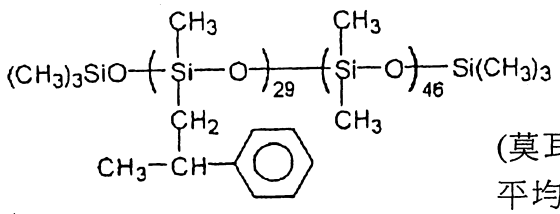
x/y=10/90(質量比例)
平均分子量:約 35,000

B-2



x/y=40/60(質量比例)
平均分子量:約 20,000

B-3

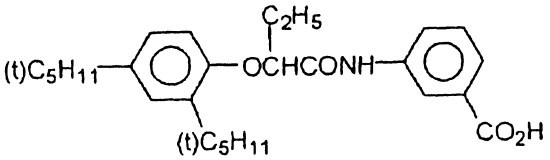


(莫耳比例)
平均分子量:約 8,000

HBS-1 三甲苯氧基磷酸酯

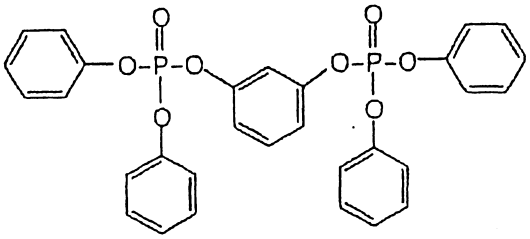
HBS-2 酞酸二丁酯

HBS-3

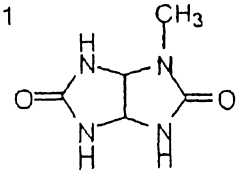


HBS-4 三(2-乙基己基)磺酸酯

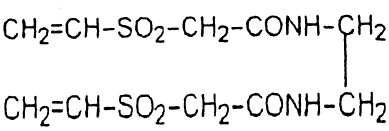
HBS-5



S-1

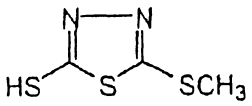


H-1

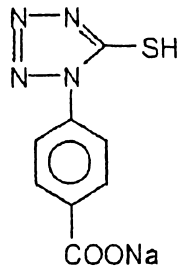


五、發明說明（306）

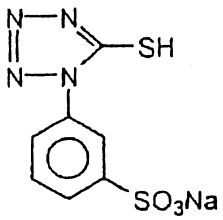
F-1



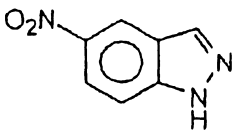
F-2



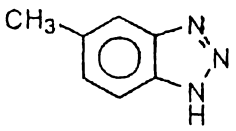
F-3



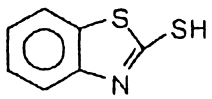
F-4



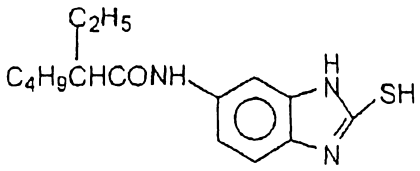
F-5



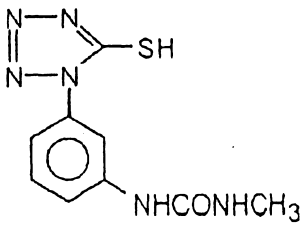
F-6



F-7

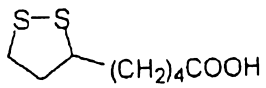


F-8

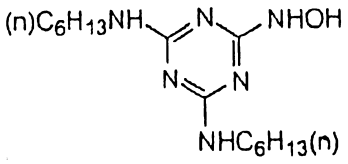


五、發明說明（307）

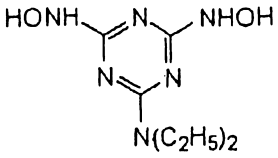
F-9



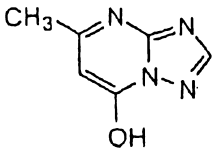
F-10



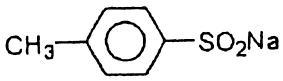
F-11



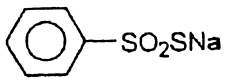
F-12



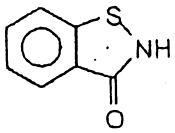
F-13



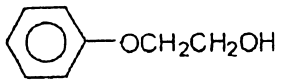
F-14



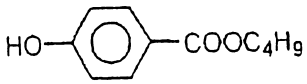
F-15



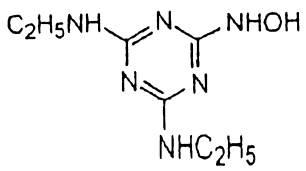
F-16



F-17

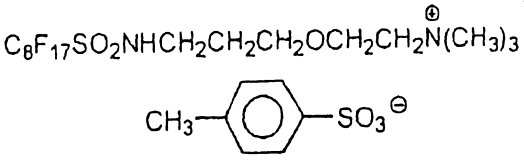


F-18

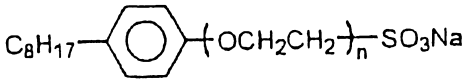


五、發明說明（308）

W-1

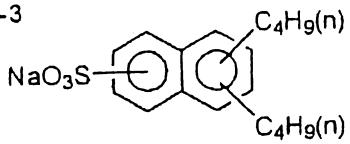


W-2

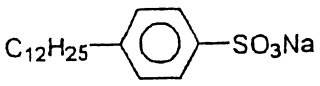


n=2～4

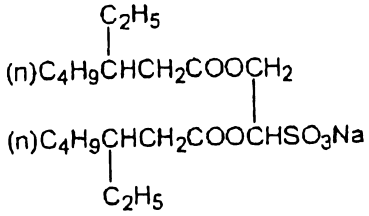
W-3



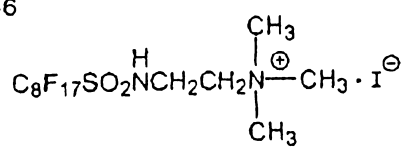
W-4



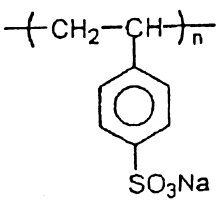
W-5



W-6

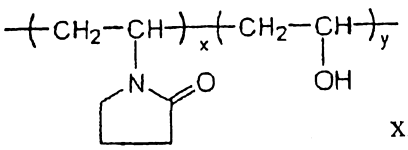


B-4



平均分子量:約 750,000

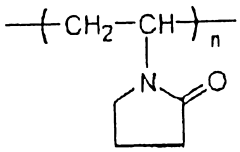
B-5



x/y=70/30(質量比例)

平均分子量:約 17,000

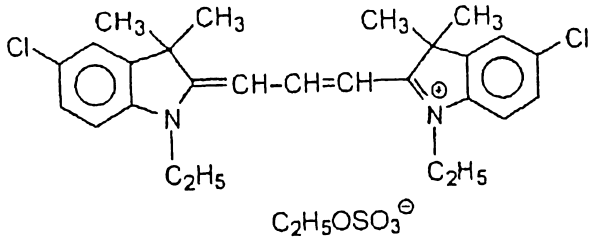
B-6



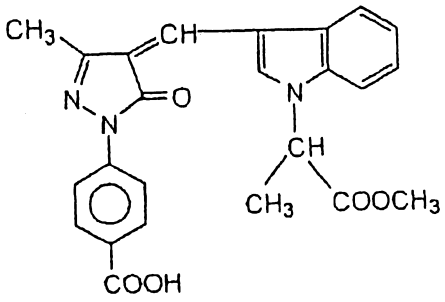
平均分子量:約 10,000

五、發明說明（309）

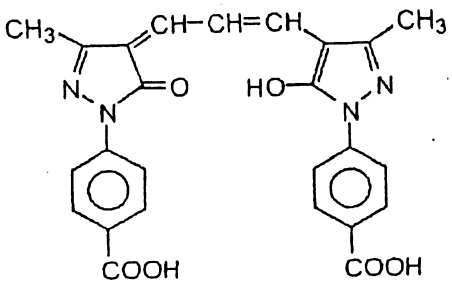
ExF-1



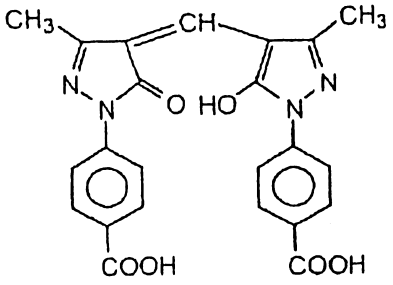
ExF-2



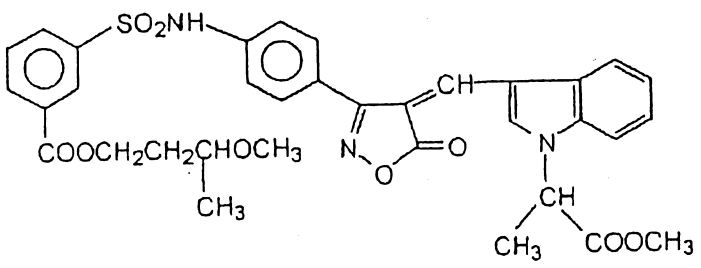
ExF-4



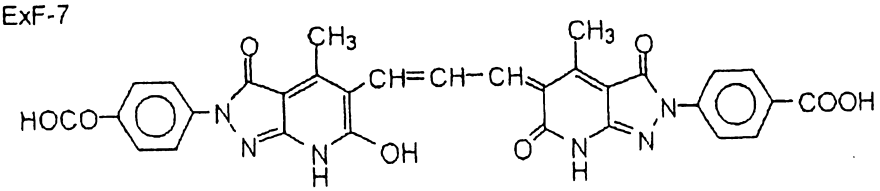
ExF-5



ExF-6



ExF-7



五、發明說明（310）

上述鹵化銀彩色照相感光材料稱爲樣品601。

將樣品601經得自Fuji Photo Film有限公司之明膠濾光器SC-39(商標名)及連續楔曝光1/100秒。

依照以下步驟，使用得自Fuji Photo Film有限公司之自動處理器FP-360B(商標名)實行處理。應注意，重組處理器使得來自漂白浴之溢流不引入後續浴中，而是完全排放至廢液槽中。應注意，此FP-360B裝設有JIII Technical Disclosure第94-4992號(日本發明與創新研究所出版)所述之蒸發修正裝置。

處理步驟及處理溶液組成物示於以下。

(處理步驟)

處理步驟	處理時間	處理溫度	添補劑*	槽體積
彩色顯影	3分5秒	37.8℃	20毫升	11.5公升
漂白	50秒	38.0℃	5毫升	5公升
定色(1)	50秒	38.0℃	-	5公升
定色(2)	50秒	38.0℃	8毫升	5公升
清洗	50秒	38.0℃	17毫升	3公升
安定化(1)	20秒	38.0℃	-	3公升
安定化(2)	20秒	38.0℃	15毫升	3公升
乾燥	1分30秒	60.0℃		

*添補率以每1.1米之35毫米寬感光材料樣品(等於一捲24張底片)之值表示

在(2)至(1)之逆流系統中進行安定及定色，及將清洗水之溢流完全引入定色浴(2)。應注意，載至漂白步驟之顯

五、發明說明（311）

影劑量、載至定色步驟之漂白溶液量、及載至清洗步驟之定色劑量各爲每1.1米之35毫米寬感光材料爲2.5毫升、2.0毫升、及2.0毫升。亦應注意，前後重疊時間爲6秒，而且此時間包括前一處理步驟之處理時間。

處理器之穿孔面積對彩色顯影劑爲100平方公分，對漂自溶液爲120平方公分，及對其他溶液爲約100平方公分。

各處理溶液之組成物各如下：

(彩色顯影劑)	槽溶液(克)	添補劑(克)
二伸乙三胺五乙酸	3.0	3.0
兒茶酚-3,5-二磺酸二鈉	0.3	0.3
亞硫酸鈉	3.9	5.3
碳酸鉀	39.0	39.0
二鈉-N,N-貳(2-磺醯乙基)羥基胺	1.5	2.0
溴化鉀	1.3	0.3
碘化鉀	1.3毫克	-
4-羥基-6-甲基-1,3,3a,7-四亞吲	0.05	-
羥基胺硫酸酯	2.4	3.3
2-甲基-4-[N-乙基-N-(β-羥乙基)胺基]-苯胺磺酸酯	4.5	6.5
加水組成	1.0公升	1.0公升
pH	10.05	10.18

(pH以氫氧化鉀及硫酸調整。)

五、發明說明（312）

(漂白溶液)	槽溶液(克)	添補劑(克
1,3-二胺基丙烷四乙酸鐵(III)		
銨單水合物	113	170
溴化銨	70	105
硝酸銨	14	21
琥珀酸	34	51
順丁烯二酸	28	42
加水組成	1.0公升	1.0公升
pH	4.6	4.0

(pH以氨水調整。)

(定色(1)槽溶液)

以上漂白槽溶液與下示定色槽溶液5:95比例(體積比)之混合溶液。

(pH6.8)

(定色(2))	槽溶液(克)	添補劑(克)
硫代硫酸銨水溶液(750克/公升)	240毫升	720毫升
咪唑	7	21
甲烷硫代磺酸銨	5	15
甲烷亞磺酸銨	10	30
伸乙二胺四乙酸	13	39
加水組成	1.0公升	1.0公升
pH	7.4	7.45

(pH以氨水及乙酸調整)

(清洗水)

五、發明說明（313）

自來水經由通過充填 H-型強酸陽離子交換樹脂(Rohm & Haas 製造之 Amberlite IR-l20B，商標名)與 OH-型強鹼陰離子交換樹脂(如上之 Amberlite IR-400)之混合床離子交換管柱而處理，使得水中 Ca 離子與 Mg 離子之濃度均降至 3 毫克/公升或更低，繼而加入 20 毫克/公升二氯化異三聚氰氯酸鈉與 150 毫克/公升硫酸鈉。此水之 pH 在 6.5 至 7.5 之範圍。"

(安定化溶液)

(槽溶液與添補劑)	(克)
對甲苯亞磺酸鈉	0.03
聚環氧乙烷-對單壬基苯基醚(平均聚合度:10)	0.2
1,2-苯并異噻唑啉-3-酮	0.10
伸乙二胺四乙酸二鈉	0.05
1,2,4-三唑	1.3
1,4-貳(1,2,4-三唑-1-基甲基)哌啡	0.75
加水組成	1.0 公升
pH	8.5

以如樣品 601 之相同方式製備樣品 602 至 611，除了以等量表 8 所示之本發明偶合劑代替第 13 層及第 14 層之 ExY-2。如此得到之樣品在 25℃ 及 65%RH 之條件下靜置 7 日。將這些樣品經得自 Fuji Photo Film 有限公司之明膠濾光器 SC-39(商標名)及連續楔曝光 1/100 秒，然後依照上述處理步驟處理。各如此處理之樣品接受感光計。由在感光計得到之特徵曲線測量最大黃色產生密度(D_{max}(Y))。計

五、發明說明（314）

算 D_{max}(Y)對樣品 601 之相對值。此外，這些測量樣品在 50°C 及 80%RH 之條件下儲存 14 日。然後測量在最大黃色產生密度部份之黃色密度殘餘比例，其以保存樣品對恰在處理後測量之相同樣品之黃色密度之比例表示。

表 8

樣品號碼	第 13 及 14 層之偶合劑	對樣品 601 之 D_{max}(Y)相對值	在 50℃ 80%RH 14 日後之黃色密度殘餘比例	註
601	ExY-2	1	70	比較例
602	(171)	1.15	99	本發明
603	(172)	1.16	98	本發明
604	(173)	1.25	99	本發明
605	(174)	1.28	99	本發明
606	(175)	1.29	99	本發明
607	(176)	1.24	99	本發明
608	(177)	1.22	98	本發明
609	(178)	1.27	98	本發明
610	(179)	1.25	99	本發明
611	(180)	1.25	99	本發明

如由表 8 明顯可見，在使用本發明之化合物時，得到黃色密度之高 D_{max}，其表示優良顏色產生密度，及由本發明化合物形成之黃色影像之定色性優良。此外，應了解，具有吡咯、哌唑或咪唑部份作爲脫離基之黃色偶合劑，及具有解離基或羥基之黃色偶合劑之顏色產生性質優良。

(比較例 4)

五、發明說明（315）

樣品 701 之製備

(i)三乙醯基纖維素膜之製備

依照習知溶液鑄製法製備三乙醯基纖維素膜，其包括將三乙醯基纖維素(13 質量%)溶於二氯甲烷/甲醇=92/8(質量比)，將磷酸三苯酯與聯苯基二苯基磷酸酯(質量比 2:1)之塑性劑加入三乙醯基纖維素溶液，使得塑性劑之總含量變爲三乙醯基纖維素之 14 質量%，然後依照帶法由生成溶液形成膜之步驟。膜(撐體)之乾厚爲 97 微米。

(ii)底漆層之組成物

以以下之底漆溶液塗覆上述三乙醯基纖維素膜之兩側。對應各成分之數字表示含於 1 公升底漆溶液之成分質量。

應注意，膜之兩面在塗覆底漆溶液之前接受電暈放電處理。

明膠	10.0 克
柳酸	0.5 克
甘油	4.0 克
丙酮	700 毫升
甲醇	200 毫升
二氯甲烷	80 毫升
甲醛	0.1 毫克
加水組成	1.0 公升

(iii)襯墊層之塗覆

將以下之襯墊層塗覆在具有底漆之撐體之一側上。

五、發明說明（316）

第一層

黏合劑:經酸處理明膠(介電點 9.0)	1.00 克
聚合物乳膠 P-2(平均顆粒直徑 0.1 微米)	0.33 克
聚合物乳膠 P-3(平均顆粒直徑 0.2 微米)	0.23 克
紫外線吸收劑 U-1	0.030 克
紫外線吸收劑 U-3	0.010 克
紫外線吸收劑 U-4	0.020 克
高沸有機溶劑油-2	0.030 克
表面活性劑 W-3	0.010 克
表面活性劑 W-6	3.0 毫克

第二層

黏合劑:經酸處理明膠(介電點 9.0)	3.10 克
聚合物乳膠:P-3(平均顆粒直徑 0.2 微米)	0.11 克
紫外線吸收劑 U-1	0.030 克
紫外線吸收劑 U-3	0.010 克
紫外線吸收劑 U-4	0.020 克
高沸有機溶劑油-2	0.030 克
表面活性劑 W-3	0.010 克
表面活性劑 W-6	3.0 毫克
染料 D-2	0.10 克
染料 D-10	0.12 克
硫酸鉀	0.25 克
氯化鈣	0.5 毫克
氫氧化鈉	0.03 克

五、發明說明（317）

第三層

黏合劑:經酸處理明膠(介電點 9.0)	3.30 克
表面活性劑 W-3	0.020 克
硫酸鉀	0.30 克
氫氧化鈉	0.03 克

第四層

黏合劑:經石灰處理明膠(介電點 5.4)	1.15 克
甲基丙烯酸與甲基丙烯酸甲酯之共聚物(1:9)	
(平均顆粒直徑 2.0 微米)	0.040 克
甲基丙烯酸與甲基丙烯酸甲酯之共聚物(6:4)	
(平均顆粒直徑 2.0 微米)	0.030 克
表面活性劑 W-3	0.060 克
表面活性劑 W-2	7.0 毫克
硬化劑 H-1	0.23 克

(iv)感光乳劑層之塗覆

以具有以下組成物之感光乳劑層塗覆襯墊層相反側上之撐體表面，以製造樣品 701。對應各成分之數字表示每平方米之加成量。應注意，所加入化合物之效應不限於下述化合物之用途。

第一層:抗模糊層

黑色膠體銀	0.25 克
明膠	2.40 克
紫外線吸收劑 U-1	0.15 克
紫外線吸收劑 U-3	0.15 克

五、發明說明（318）

紫外線吸收劑 U-4		0.10 克
紫外線吸收劑 U-5		0.10 克
高沸有機溶劑油-1		0.10 克
高沸有機溶劑油-2		0.10 克
高沸有機溶劑油-5		0.010 克
染料 D-4		1.0 毫克
染料 D-8		2.5 毫克
染料 E-1 之細結晶固體分散液		0.05 克
第二層:中間層		
明膠		0.30 克
化合物 Cpd-K		3.0 毫克
紫外線吸收劑 U-6		6.0 毫克
高沸有機溶劑油-3		0.010 克
高沸有機溶劑油-4		0.010 克
高沸有機溶劑油-7		2.0 毫克
染料 D-7		4.0 毫克
第三層:感光乳劑層		
乳劑 R	銀	0.4 克
細粒碘化銀乳劑(立方形，平均球形相等直徑 0.05 微米)	銀	0.020 克
明膠		0.5 克
化合物 Cpd-M		0.10 克
化合物 Cpd-F		0.20 克
高沸有機溶劑油-6		0.15 克
高沸有機溶劑油-8		0.030 克

五、發明說明（319）

第四層:中間層

明膠		1.0 克
化合物 Cpd-M		0.30 克
高沸有機溶劑油-6		0.20 克

第五層:中間層

黃色膠體銀		0.010 克
明膠		0.40 克
化合物 Cpd-D		0.020 克
高沸有機溶劑油-3		0.010 克

第六層:低敏感性紅色敏感性乳劑層

乳劑 A	銀	0.10 克
乳劑 B	銀	0.15 克
乳劑 C	銀	0.15 克
明膠		0.80 克
偶合劑 C-1		0.15 克
偶合劑 C-2		7.0 毫克
偶合劑 C-9		3.0 毫克
偶合劑 C-10		3.0 毫克
紫外線吸收劑 U-3		0.010 克
化合物 Cpd-I		0.020 克
化合物 Cpd-D		3.0 毫克
化合物 Cpd-J		2.0 毫克
高沸有機溶劑油-10		0.030 克
添加劑 P-1		5.0 毫克

五、發明說明（320）

第七層:中敏感性紅色敏感性乳劑層

乳劑 C	銀	0.15 克
乳劑 D	銀	0.15 克
明膠		0.70 克
偶合劑 C-1		0.15 克
偶合劑 C-2		7.0 毫克
偶合劑 C-9		3.0 毫克
化合物 Cpd-D		3.0 毫克
紫外線吸收劑 U-3		0.010 克
高沸有機溶劑油-10		0.030 克
添加劑 P-1		7.0 毫克

第八層:高敏感性紅色敏感性乳劑層

乳劑 E	銀	0.15 克
乳劑 F	銀	0.20 克
明膠		1.50 克
偶合劑 C-1		0.60 克
偶合劑 C-2		0.015 克
偶合劑 C-3		0.030 克
偶合劑 C-9		5.0 毫克
紫外線吸收劑 U-1		0.010 克
紫外線吸收劑 U-2		0.010 克
高沸有機溶劑油-6		0.030 克
高沸有機溶劑油 9		0.020 克
高沸有機溶劑油-10		0.050 克

五、發明說明（321）

化合物 Cpd-D		5.0 毫克
化合物 Cpd-K		1.0 毫克
化合物 Cpd-F		0.030 克
化合物 Cpd-L		1.0 毫克
添加劑 P-1		0.010 克
添加劑 P-4		0.030 克
第九層:中間層		
明膠		0.50 克
添加劑 P-2		0.10 克
染料 D-5		0.020 克
染料 D-9		6.0 毫克
化合物 Cpd-I		0.010 克
化合物 Cpd-M		0.040 克
化合物 Cpd-O		3.0 毫克
化合物 Cpd-P		5.0 毫克
高沸有機溶劑油-6		0.050 克
第十層:中間層		
黃色膠體銀	銀	0.020 克
明膠		0.70 克
添加劑 P-2		0.05 克
紫外線吸收劑 U-1		0.010 克
紫外線吸收劑 U-3		0.010 克
化合物 Cpd-A		0.050 克
化合物 Cpd-D		0.030 克

五、發明說明（322）

化合物 Cpd-M		0.050 克
高沸有機溶劑油-3		0.010 克
高沸有機溶劑油-6		0.050 克

第十一層:低敏感性綠色敏感性乳劑層

乳劑 G	銀	0.25 克
乳劑 H	銀	0.30 克
乳劑 I	銀	0.25 克
明膠		0.90 克
偶合劑 C-4		0.20 克
偶合劑 C-5		0.050 克
偶合劑 C-6		0.020 克
化合物 Cpd-B		0.030 克
化合物 Cpd-D		5.0 毫克
化合物 Cpd-G		2.5 毫克
化合物 Cpd-F		0.010 克
化合物 Cpd-K		2.0 毫克
紫外線吸收劑 U-6		5.0 毫克
高沸有機溶劑油-2		0.25 克
添加劑 P-1		5.0 毫克

第十二層:中敏感性綠色敏感性乳劑層

乳劑 I	銀	030 克
乳劑 J	銀	0.30 克
溴化銀乳劑，其內部霧化(立方形，平均球形相等直徑 0.11 微米)	銀	3.0 毫克

五、發明說明（323）

明膠		0.60 克
偶合劑 C-4		0.25 克
偶合劑 C-5		0.050 克
偶合劑 C-6		0.020 克
化合物 Cpd-A		5.0 毫克
化合物 Cpd-B		0.030 克
化合物 Cpd-F		0.010 克
化合物 Cpd-G		2.0 毫克
高沸有機溶劑油-2		0.20 克
高沸有機溶劑油-9		0.050 克

第十三層：高敏感性綠色敏感性乳劑層

乳劑 K	銀	0.40 克
明膠		0.60 克
偶合劑 C-4		0.30 克
偶合劑 C-5		0.080 克
偶合劑 C-7		0.050 克
化合物 Cpd-A		5.0 毫克
化合物 Cpd-B		0.030 克
化合物 Cpd-F		0.010 克
高沸有機溶劑油-2		0.20 克
高沸有機溶劑油-9		0.050 克

第十四層：黃色濾光層

黃色膠體銀	銀	0.010 克

五、發明說明（324）

明膠		0.6 克
化合物 Cpd-C		0.010 克
化合物 Cpd-M		0.10 克
高沸有機溶劑油-1		0.020 克
高沸有機溶劑油-6		0.10 克
染料 E-2 之細結晶固體分散液		0.20 克
第十五層：感光乳劑層		
乳劑 S	銀	0.20 克
明膠		0.40 克
第十六層：中間層		
明膠		0.40 克
化合物 Cpd-Q		0.20 克
染料 D-6		3.0 毫克
第十七層：低敏感性藍色敏感 性乳劑層		
乳劑 L	銀	0.15 克
乳劑 M	銀	0.20 克
乳劑 N	銀	0.10 克
明膠		0.60 克
偶合劑 C-8		0.22 克
化合物 Cpd-B		0.10 克
化合物 Cpd-I		8.0 毫克
化合物 Cpd-K		1.0 毫克
化合物 Cpd-M		0.010 克
紫外線吸收劑 U-6		0.010 克

五、發明說明（325）

高沸有機溶劑油-2		0.010 克

第十八層:中敏感性藍色敏感性乳劑層

乳劑 N	銀	0.20 克
乳劑 O	銀	0.20 克
溴化銀乳劑，其內部霧化(立方形，平均球形相等直徑 0.11 微米)	銀	3.0 毫克
明膠		0.60 克
偶合劑 C-8		0.20 克
化合物 Cpd-B		0.10 克
化合物 Cpd-E		0.030 克
化合物 Cpd-N		2.0 毫克
高沸有機溶劑油-2		0.010 克

第十九層:高敏感性藍色敏感性乳劑層

乳劑 P	銀	0.20 克
乳劑 Q	銀	0.25 克
明膠		1.50 克
偶合劑 C-3		5.0 毫克
偶合劑 C-8		0.77 克
高沸有機溶劑油-2		0.10 克
高沸有機溶劑油-3		0.020 克
紫外線吸收劑 U-6		0.10 克
化合物 Cpd-B		0.20 克
化合物 Cpd-E		0.060 克
化合物 Cpd-N		5.0 毫克

五、發明說明（326）

第二十層:第一保護層

明膠		0.70 克
紫外線吸收劑 U-1		0.15 克
紫外線吸收劑 U-2		0.050 克
紫外線吸收劑 U-5		0.20 克
化合物 Cpd-O		5.0 毫克
化合物 Cpd-A		0.030 克
化合物 Cpd-H		0.20 克
染料 D-1		8.0 毫克
染料 D-2		0.010 克
染料 D-3		0.010 克
高沸有機溶劑油-3		0.10 克

第二十一層:第二保護層

膠體銀	銀	2.5 毫克
細粒碘溴化銀乳劑(平均球形相等直徑 0.06 微米，AgI 含量 1 莫耳%)	銀	0.10 克
明膠		0.80 克
紫外線吸收劑 U-1		0.030 克
紫外線吸收劑 U-6		0.030 克
高沸有機溶劑油-3		0.010 克

第二十二層:第三保護層

明膠	1.00 克
聚甲基丙烯酸甲酯(平均顆粒直徑 1.5 微米)	0.10 克

五、發明說明（327）

甲基丙烯酸與甲基丙烯酸甲酯之共聚物(6:4)

(平均顆粒直徑 1.5 微米) 0.15 克

聚矽氧油 SO-1 0.20 克

表面活性劑 W-1 3.0 毫克

表面活性劑 W-2 8.0 毫克

表面活性劑 W-3 0.040 克

表面活性劑 W-7 0.015 克

此外，對所有之乳劑層，除了上述成分，亦加入添加劑 F-1 至 F-9。此外，對各層，除了上述成分，亦加入明膠硬化劑 H-1 與塗覆及乳化用表面活性劑 W-3、W-4、W-5、與 W-6。

此外，加入酚、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、2-苯氧基乙醇、苯乙醇、與對羥基苯甲酸丁酯作爲抗真菌劑及殺菌劑。

表 9

	用於樣品 701 之碘溴化銀乳劑										
乳劑	特徵	平均球形相等直徑(微米)	變異係數(%)	平均 AgI 含量(%)	鹵化銀顆粒之鹵素組成物結構	顆粒表面之 AgI 含量(%)	其他特徵				
							(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
A	單分散四面體顆粒	0.24	9	3.5	三層結構	1.5		○			
B	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 2.0	0.25	10	3.5	三層結構	1.5	○		○	○	○
C	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 2.0	0.30	19	3.0	三層結構	0.1	○	○		○	○
D	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 3.0	0.35	21	4.8	三層結構	2.0	○	○		○	○
E	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 2.0	0.40	10	2.0	四層結構	1.5		○			

表 9(續-1)

	用於樣品 701 之碘溴化銀乳劑										
乳劑	特徵	平均球形相等直徑(微米)	變異係數(%)	平均 AgI 含量(%)	鹵化銀顆粒之鹵素組成物結構	顆粒表面之 AgI 含量(%)	其他特徵				
							(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
F	單分散(111) 管形顆粒 縱橫比 4.5	0.55	12	1.6	三層結構	0.6	○	○			○
G	單分散立方形顆粒	0.15	9	3.5	四層結構	2.0			○		
H	單分散立方形顆粒	0.24	12	4.9	四層結構	0.1	○	○		○	
I	單分散(111) 管形顆粒 縱橫比 4.0	0.30	12	3.5	五層結構	4.5	○	○		○	○
J	單分散(111) 管形顆粒 縱橫比 5.0	0.45	21	3.0	四層結構	0.2	○	○		○	○
K	單分散(111) 管形顆粒 縱橫比 5.5	0.60	13	2.7	三層結構	1.3	○	○			○

表 9(續-2)

	用於樣品 701 之碘溴化銀乳劑										
乳劑	特徵	平均球形相等直徑(微米)	變異係數(%)	平均 AgI 含量(%)	鹵化銀顆粒之鹵素組成物結構	顆粒表面之 AgI 含量(%)	其他特徵				
							(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
L	單分散四面體顆粒	0.31	9	7.5	三層結構	7.0			○		○
M	單分散四面體顆粒	0.31	9	7.5	三層結構	5.0	○	○		○	○
N	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 3.0	0.33	13	2.1	四層結構	4.0	○	○	○		
O	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 3.0	0.43	9	2.5	四層結構	1.0	○	○		○	○
P	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 6.0	0.75	21	2.8	三層結構	0.5	○	○			○
Q	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 6.0	0.90	8	1.0	三層結構	0.5	○	○			○

表 9(續-3)

乳劑	用於樣品 701 之碘溴化銀乳劑										
	特徵	平均球形相等直徑(微米)	變異係數(%)	平均 AgI 含量(%)	鹵化銀顆粒之鹵素組成物結構	顆粒表面之 AgI 含量(%)	其他特徵				
							(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
R	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 7.0	0.70	18	6.0	三層結構	0.5	○	○			○
S	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 4.0	0.30	12	4.5	三層結構	1.0	○	○	○		○

(其他特徵)

(1):在顆粒形成時加入還原敏化劑。

(2):使用砷敏化劑作爲後熟成化學物。

(3):在顆粒形成時加入銥鹽。

(4):在後熟成完成時，加入當時相對乳劑顆粒就銀莫耳比例而言爲 10%之硝酸銀量，及硝酸銀等莫耳量之溴化鉀，以形成殼。

(5):在穿透電子顯微鏡下觀察到存在平均 10%或更多亂線/顆粒。

所有感光乳劑使用硫代硫酸鈉、硫代氰酸鉀及氯金酸鈉後熟成。此外，在顆粒形成時如所需加入銥鹽。

在製備乳劑時，將胺基已部份地轉化爲酞醯胺之經化學修改明膠加入乳劑 B、C、E、H、J、N、與 Q。

五、發明說明（332）

表 10　乳劑 A 至 P 之光譜敏化

乳劑	加入之敏化染料	每 1 莫耳鹵化銀之加入量(克)	加入敏化染料之階段
A	S-1	0.01	後熟成後
	S-2	0.35	後熟成前
	S-3	0.02	後熟成前
	S-8	0.03	後熟成前
	S-13	0.015	後熟成前
	S-14	0.01	後熟成前
B	S-2	0.35	後熟成前
	S-3	0.02	後熟成前
	S-8	0.03	後熟成前
	S-13	0.015	後熟成前
	S-14	0.01	後熟成前
C	S-2	0.45	後熟成前
	S-8	0.04	後熟成前
	S-13	0.02	後熟成前
D	S-2	0.5	後熟成後
	S-3	0.05	後熟成後
	S-8	0.05	後熟成前
	S-13	0.015	後熟成前
E	S-1	0.01	後熟成前
	S-2	0.45	後熟成前
	S-8	0.05	後熟成前
	S-13	0.01	後熟成後

五、發明說明（333）

表 10(續-1)

乳劑	加入之敏化染料	每1莫耳鹵化銀之加入量(克)	加入敏化染料之階段
F	S-2	0.4	後熟成前
	S-3	0.04	後熟成前
	S-8	0.04	後熟成前
G	S-4	0.3	後熟成後
	S-5	0.05	後熟成後
	S-12	0.1	後熟成後
H	S-4	0.2	後熟成前
	S-5	0.05	後熟成後
	S-9	0.15	後熟成前
	S-14	0.02	後熟成後
I	S-4	0.3	後熟成前
	S-9	0.2	後熟成前
	S-12	0.1	後熟成前
J	S-4	0.35	後熟成前
	S-5	0.05	後熟成後
	S-12	0.1	後熟成前
K	S-4	0.3	後熟成前
	S-9	0.05	後熟成前
	S-12	0.1	後熟成前
	S-14	0.02	後熟成前
L,M	S-6	0.1	後熟成後
	S-10	0.2	後熟成後
	S-11	0.05	後熟成後
N	S-6	0.05	後熟成後
	S-7	0.05	後熟成後
	S-10	0.25	後熟成後
	S-11	0.05	後熟成後

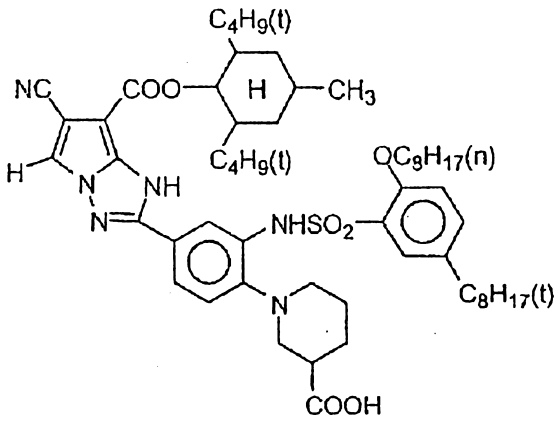
五、發明說明（334）

表 10(續-2)

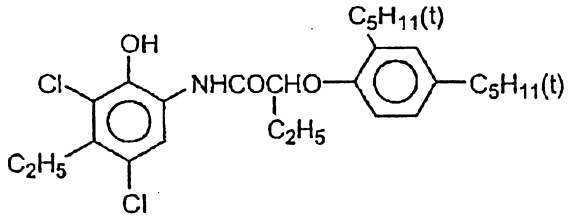
乳劑	加入之敏化染料	每1莫耳鹵化銀之加入量(克)	加入敏化染料之階段
O	S-10	0.4	後熟成後
	S-11	0.15	後熟成後
P	S-6	0.05	後熟成後
	S-7	0.05	後熟成後
	S-10	0.3	後熟成前
	S-11	0.1	後熟成前
Q	S-6	0.05	後熟成前
	S-7	0.05	後熟成前
	S-10	0.2	後熟成前
	S-11	0.25	後熟成前
R	S-15	0.35	後熟成前
	S-9	0.05	後熟成前
S	S-7	0.030	後熟成前

五、發明說明（335）

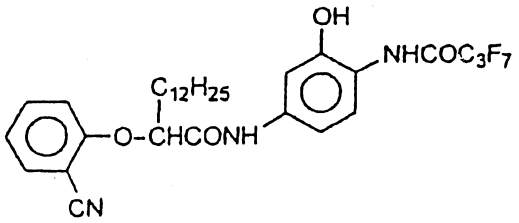
C－1



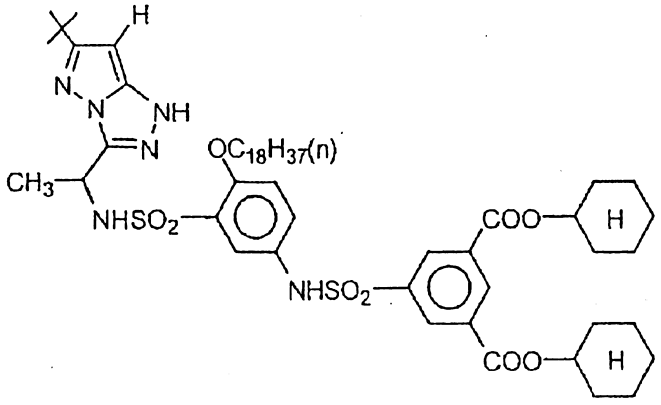
C－2



C-3

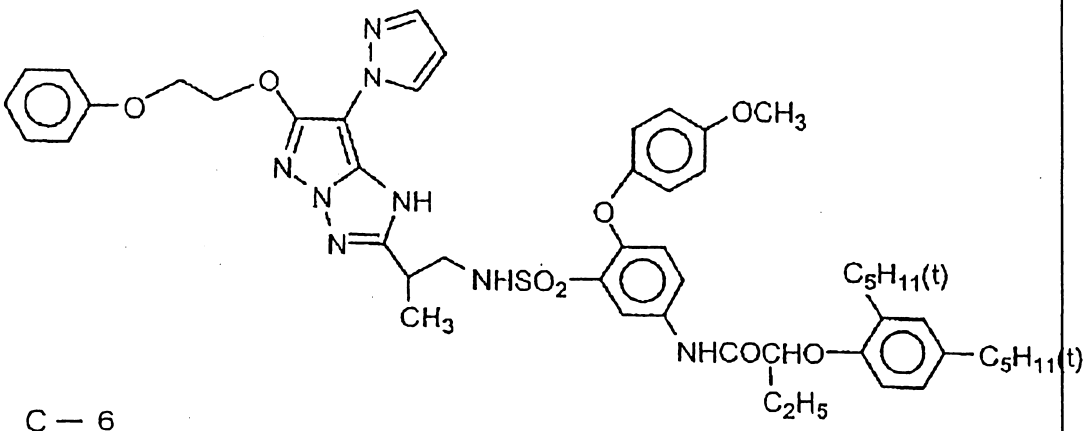


C－4

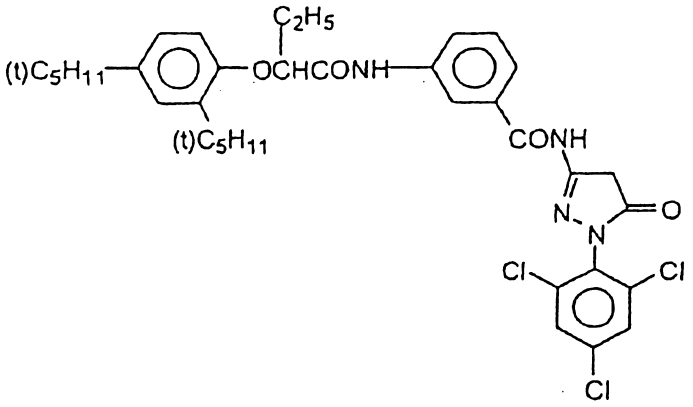


五、發明說明（336）

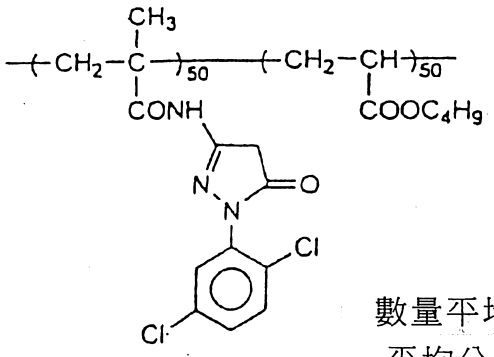
C－5



C－6



C－7

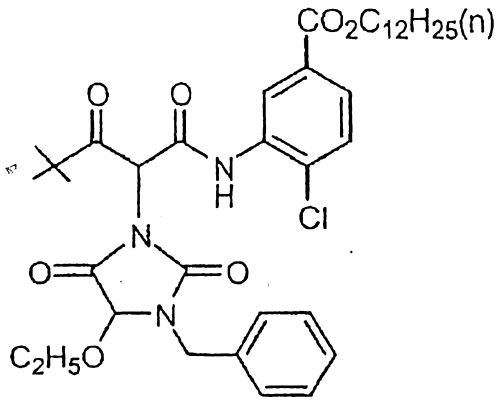


數量平均質量%

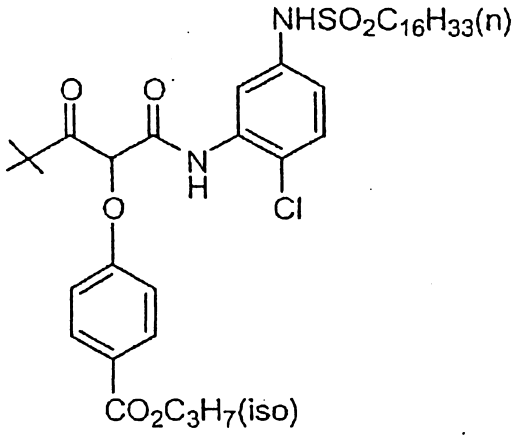
平均分子量:約 25,000

五、發明說明（337）

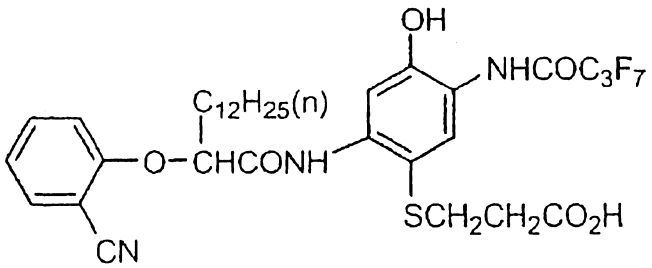
C－8



C－9



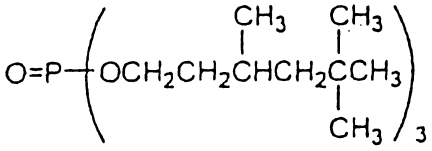
C－10



五、發明說明（338）

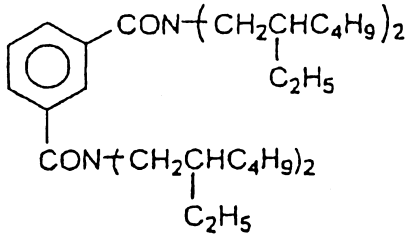
Oil-1　磷酸三正己酯

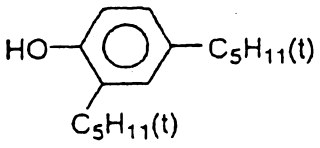
Oil-2　三甲苯氧基磷酸酯

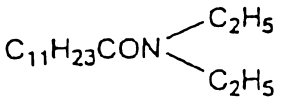
Oil-3　 

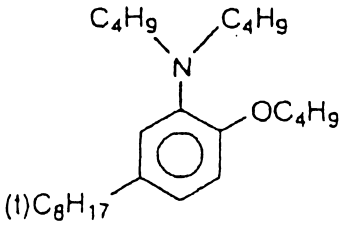
Oil-4　磷酸三環己酯

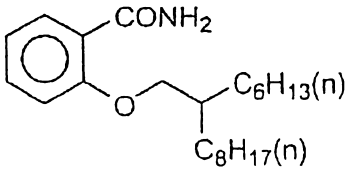
Oil-5　貳(2-乙基己基)琥珀酸酯

Oil-6　 

Oil-7　 

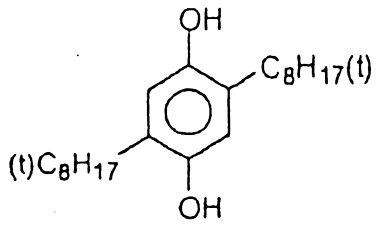
Oil-8　 

Oil-9　 

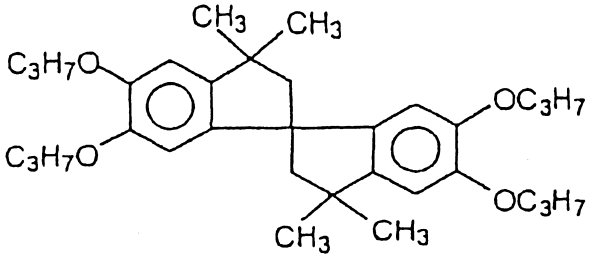
Oil-10　 

五、發明說明（ 339）

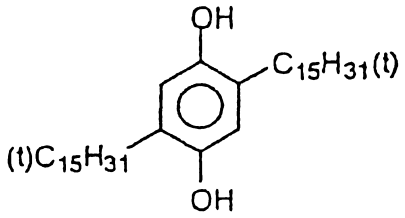
Cpd-A



Cpd-B

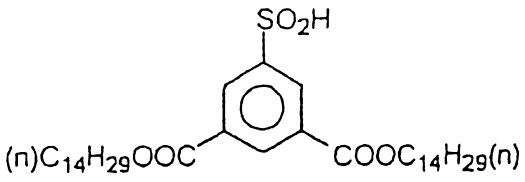


Cpd-C

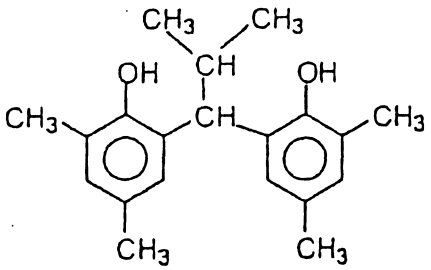


五、發明說明（340）

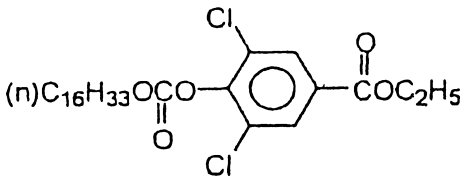
Cpd-D



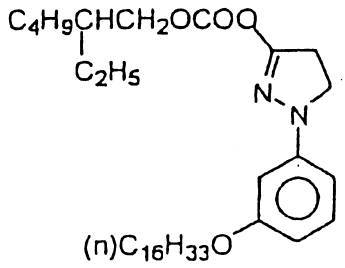
Cpd-E



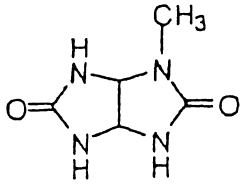
Cpd-F



Cpd-G

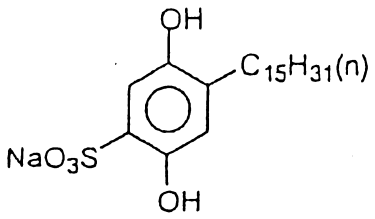


Cpd-H

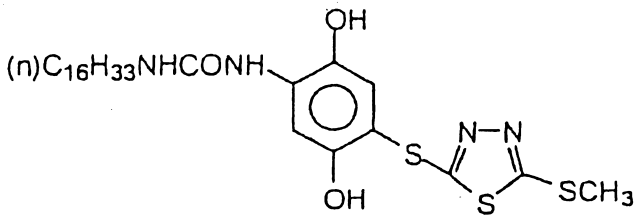


五、發明說明（341）

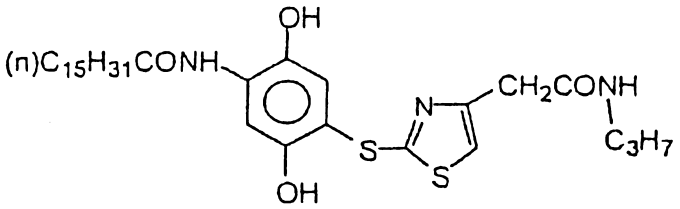
Cpd-I



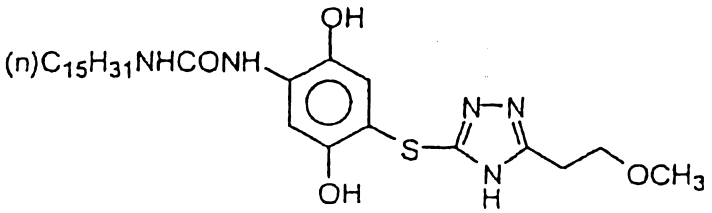
Cpd-J



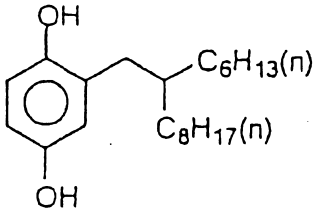
Cpd-K



Cpd-L

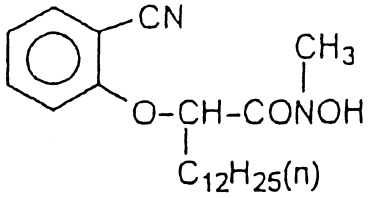


Cpd-M

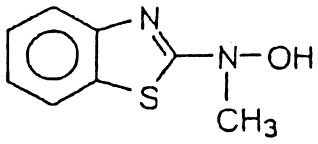


五、發明說明（342）

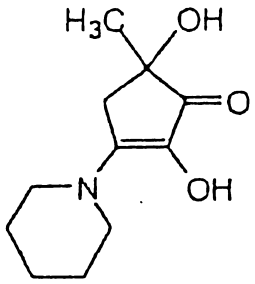
Cpd-N



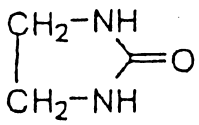
Cpd-O



Cpd-P

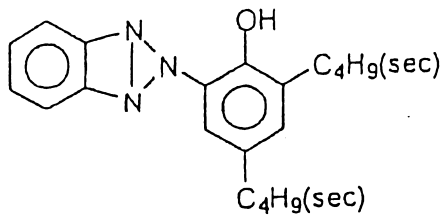


Cpd-Q

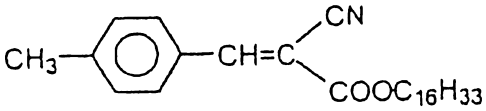


五、發明說明（343）

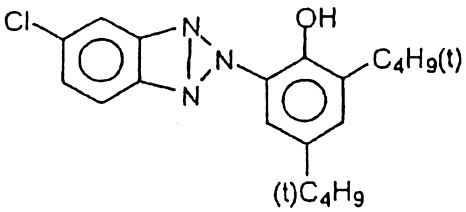
U-1



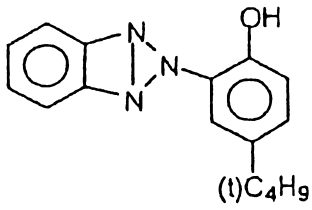
U-2



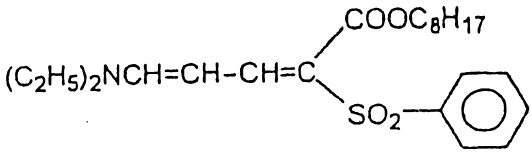
U-3



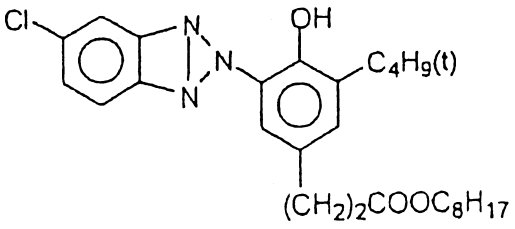
U-4



U-5

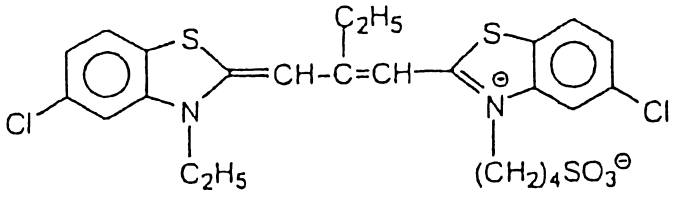


U-6

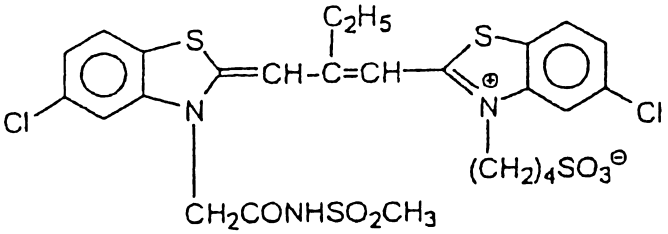


五、發明說明（ 344）

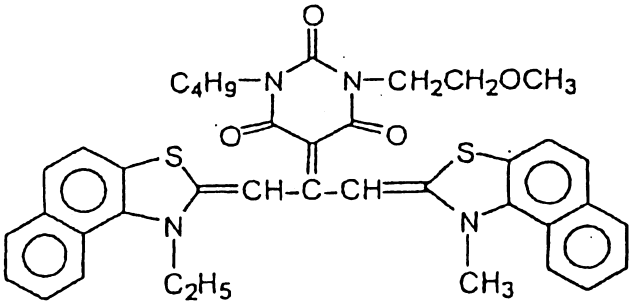
S-1



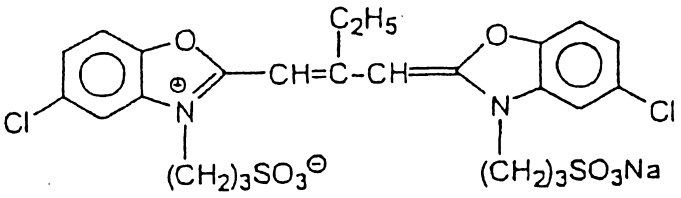
S-2



S-3

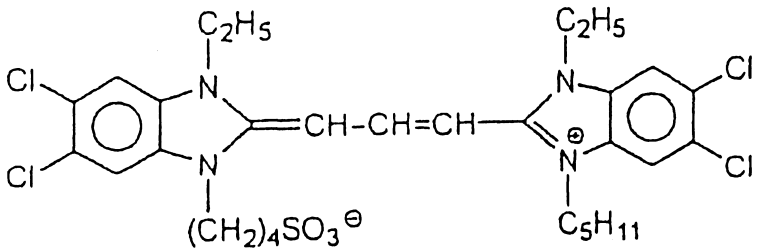


S-4

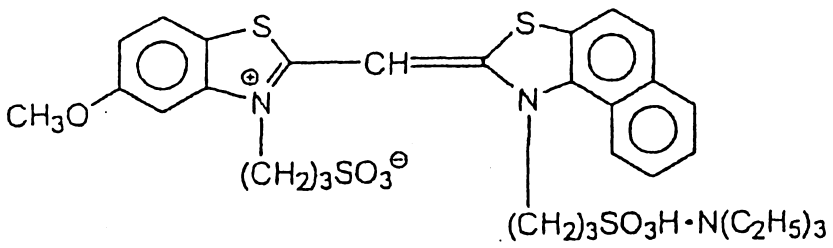


五、發明說明（ 345 ）

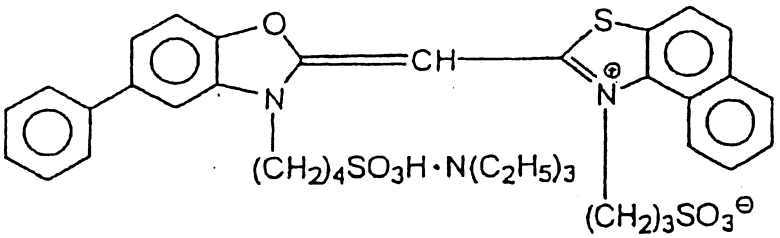
S-5



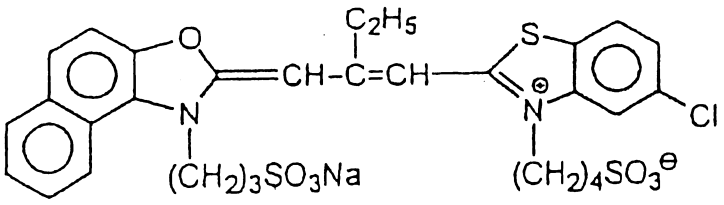
S-6



S-7

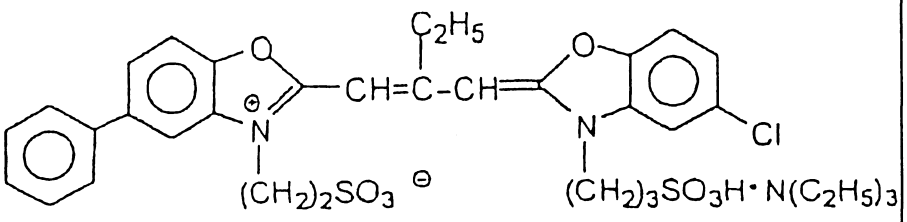


S-8

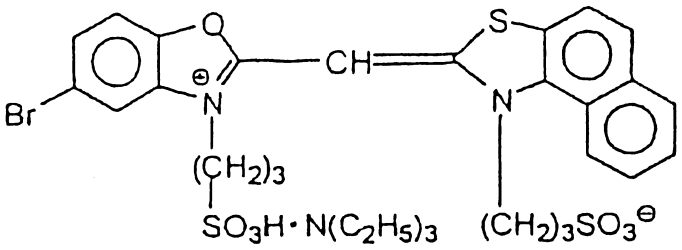


五、發明說明（ 346 ）

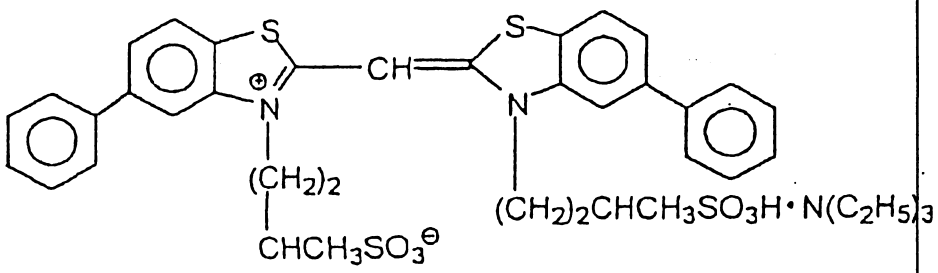
S-9



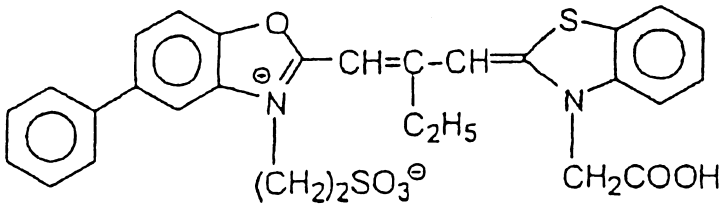
S-10



S-11

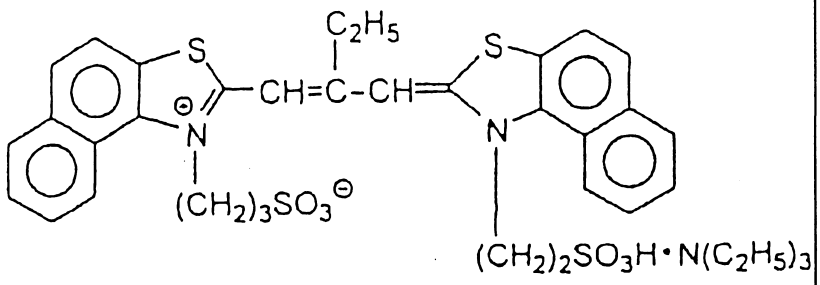


S-12

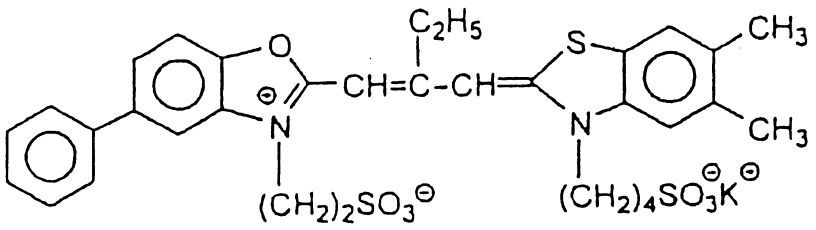


五、發明說明（ 347 ）

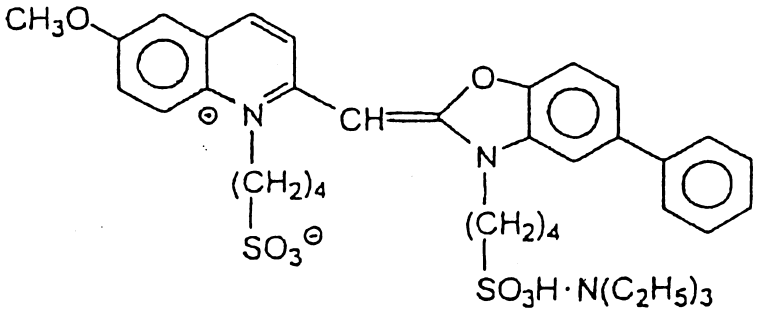
S-13



S-14

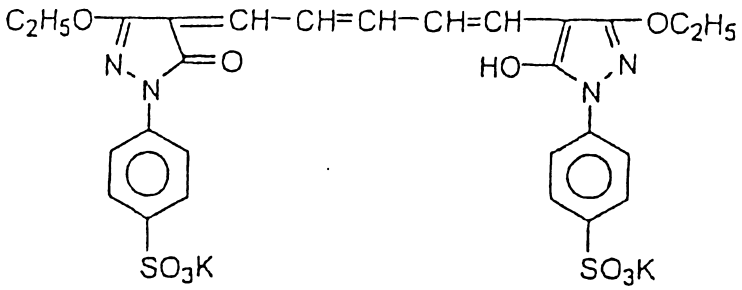


S-15

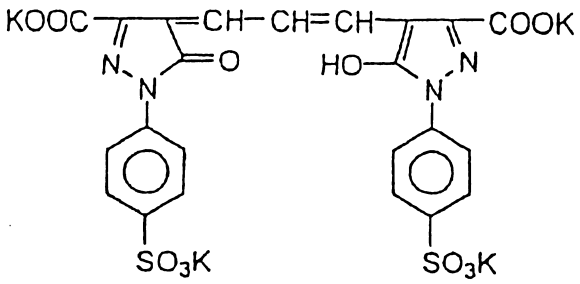


五、發明說明（348）

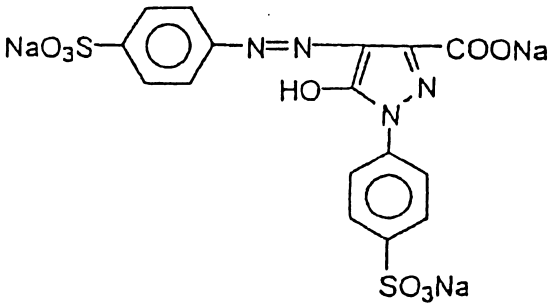
D-1



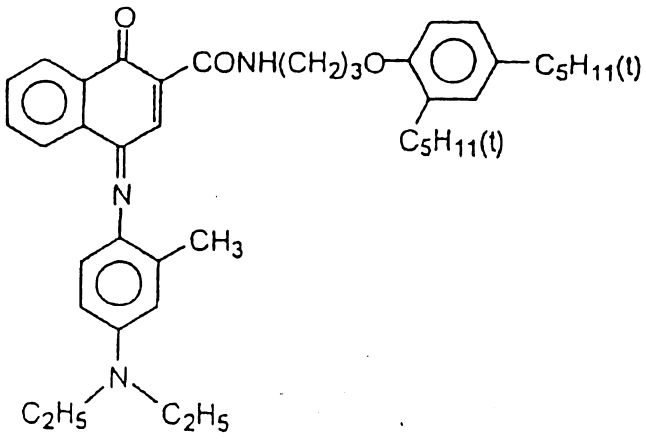
D-2



D-3

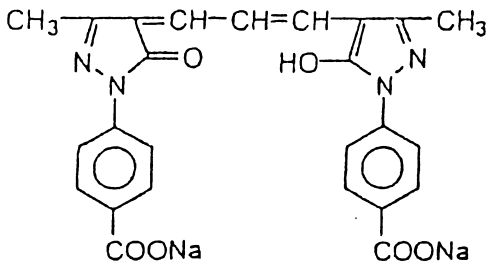


D-4

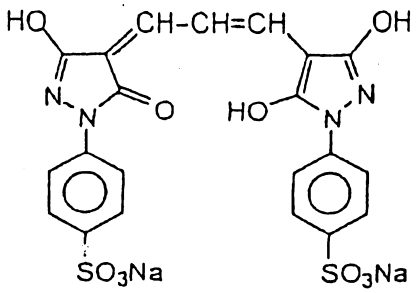


五、發明說明（ 349 ）

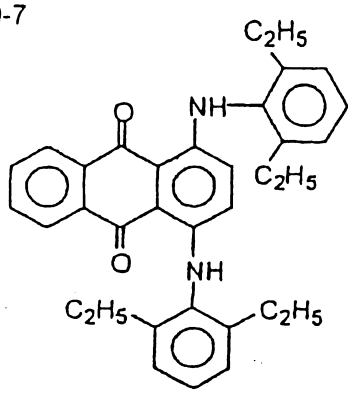
D-5



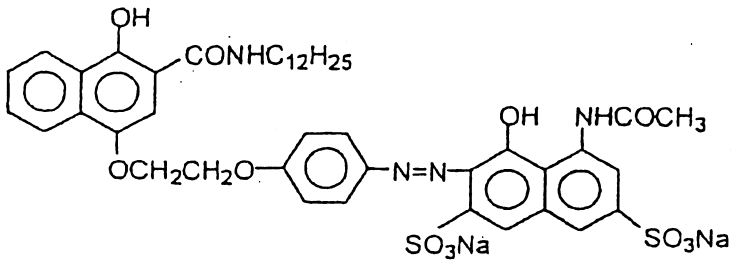
D-6



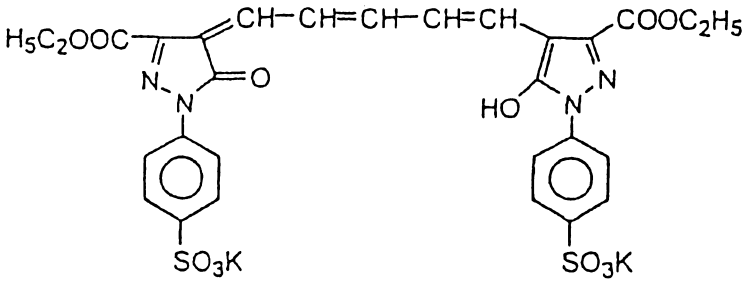
D-7



D-8

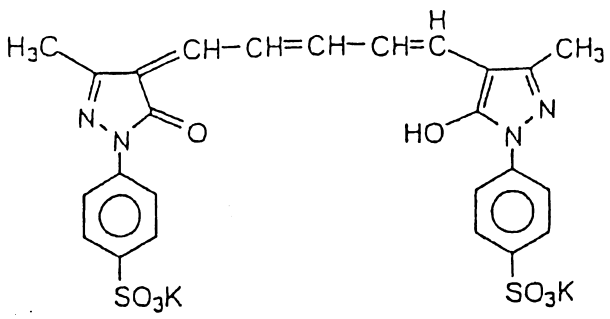


D-9

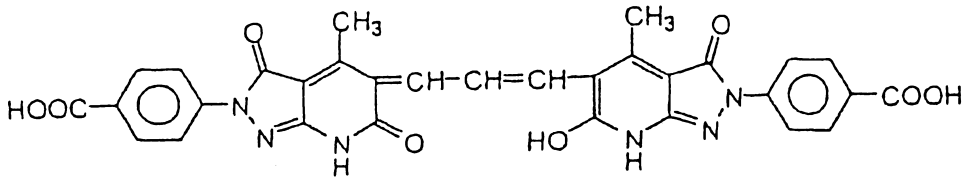


五、發明說明（ 350 ）

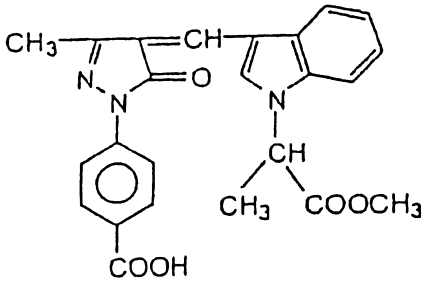
D-10



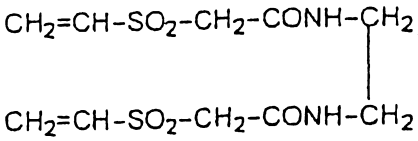
E-1



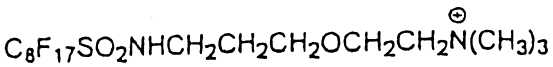
E-2

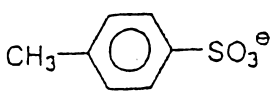


H-1



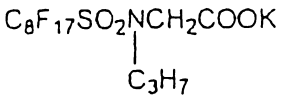
W-1



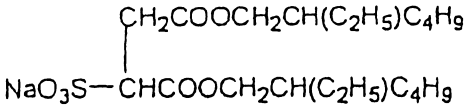


五、發明說明（351）

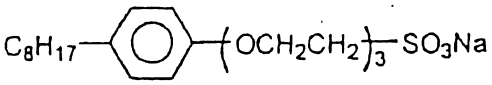
W-2



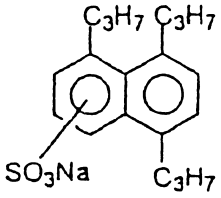
W-3



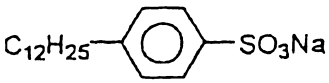
W-4



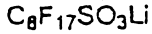
W-5



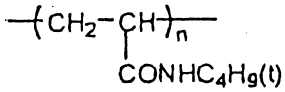
W-6



W-7

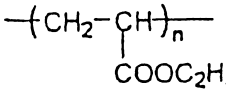


P-1



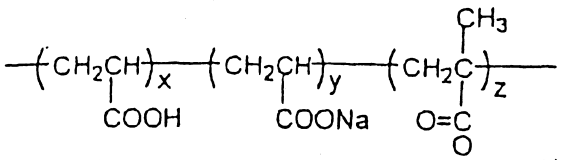
(n=100～1000)

P-2

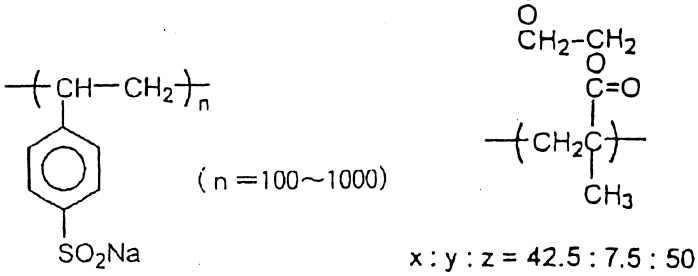


(n=100～1000)

P-3



P－4

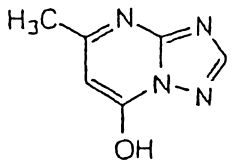


(n＝100～1000)

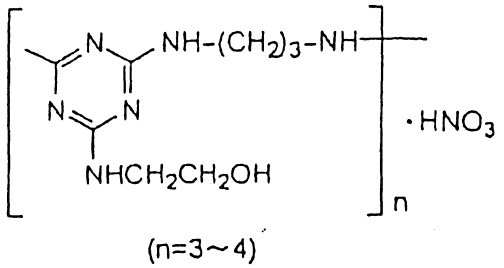
x : y : z = 42.5 : 7.5 : 50

五、發明說明（352）

F-1

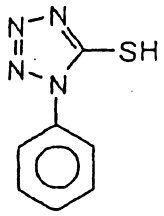


F-2

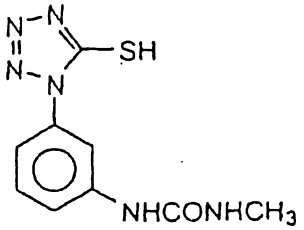


(n=3～4)

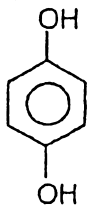
F-3



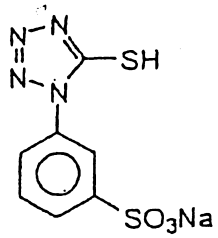
F-4



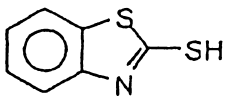
F-5



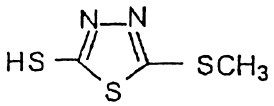
F-6



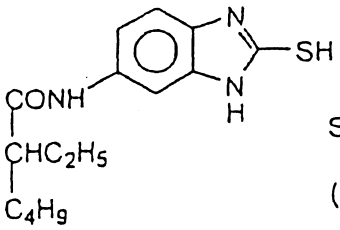
F-7



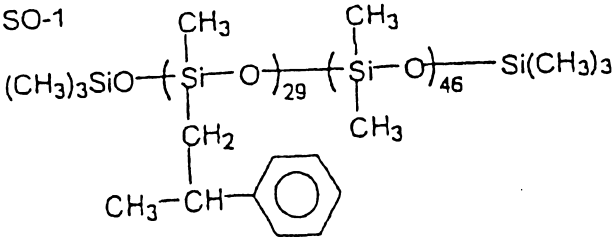
F-9



F-8



SO-1



五、發明說明（353）

有機固體分散染料之分散液之製備

(染料 E-1 之分散液之製備)

將 100 克 BASF 製造之 Pluronic F88(商標名，環氧乙烷/環氧丙烷之嵌段共聚物)及水加入染料 E-1(E-1 之淨量:270 克)且攪拌。加入水以產生 4000 克之總量。其次，將生成漿料加入充填 1700 毫升具有平均顆粒直徑 0.5 毫米之氧化鋯顆粒之起黏研磨機(AIMEX 有限公司製造之 UVM-2(商標名))，而且在約 10 米/秒轉動速度及 0.5 公升/分鐘之排放量之條件下研磨 2 小時。將顆粒過濾而得到染料之分散液。將水加入分散液使得染料密度稀釋至 3%。然後，爲了安定化之目的，分散液在 90℃ 加熱 10 小時。這些染料細粒之平均顆粒直徑爲 0.30 微米。顆粒直徑之分布範圍(顆粒直徑之標準差 X100/平均顆粒直徑)爲 20%。

(染料 E-2 之固體分散液之製備)

將水及 270 克 W-4 加入 1400 克含 30 質量%水之染料 E-2 濕塊。加入水使得得到含 40 質量%之 E-2 之漿料。其次，將生成漿料加入充填 1700 毫升具有平均顆粒直徑 0.5 毫米之氧化鋯顆粒之超黏研磨機(AIMEX 有限公司製造之 UVM-2(商標名))，生成漿料在約 10 米/秒轉動速度及 0.5 公升/分鐘之排放量之條件下研磨 8 小時。如此得到染料 E-2 之固體細粒分散液。以離子交換水將此分散液稀釋至 20 質量%，得到固體細粒分散液。應注意，各含黃色偶合劑親油性細粒分散液之平均粒度範圍爲 0.10 至 0.20 微米。

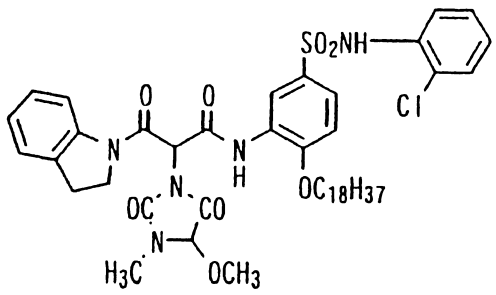
<比較例 5>

五、發明說明（354）

樣品 702 之製備

如比較例 4 製備樣品 702，除了以等莫耳量比較用偶合劑(Cp-1)代替用於比較例 4 之比較用偶合劑(C-8)。應注意，含黃色偶合劑親油性細粒分散液之平均粒度範圍爲 0.10 至 0.20 微米。

比較用偶合劑(Cp-l)



<實例 10>

樣品 703、704、705、706、707、708、709、與 710 之製備

以如比較例 4 之相同方式製備感光材料 703 至 710，除了各以等量加入以上例示偶合劑(96)、偶合劑(97)、偶合劑(98)、偶合劑(103)、偶合劑(112)、偶合劑(129)、偶合劑(191)、與偶合劑(194)代替比較用偶合劑(C-8)。如此得到之本發明樣品爲:樣品 703(其中使用偶合劑(96))、樣品 704(其中使用偶合劑(97))、樣品 705(其中使用偶合劑(98))、樣品 706(其中使用偶合劑(103))、樣品 707(其中使用偶合劑(112))、樣品 708(其中使用偶合劑(129))、樣品 709(其中使用偶合劑(191))、與樣品 710(其中使用偶合劑(194))。如此製備之各含黃色偶合劑親油性細粒分散液之

五、發明說明（355）

平均粒度在0.10至0.20微米之範圍。

<顏色形成性質試驗>

在以上比較例4與5、及實例10得到之樣品701至710接受以下之處理步驟(處理-A)

在各樣品之處理中，藉由以1:1之比例處理未曝光者及完全曝光者，直到累積添補劑量爲槽體積之4倍而實行行進處理。在行進平衡後，實行評估處理。

處理步驟	時間	溫度	槽體積	添補劑量
第一次顯影	6分鐘	38℃	37公升	2,200毫升/平方米
第一次水洗	2分鐘	38℃	16公升	4,000毫升/平方米
反轉	2分鐘	38℃	17公升	1,100毫升/平方米
彩色顯影	6分鐘	38℃	30公升	2,200毫升/平方米
前漂白	2分鐘	38℃	19公升	1,100毫升/平方米
漂白	6分鐘	38℃	30公升	220 毫升/平方米
定色	4分鐘	38℃	29公升	1,100毫升/平方米
第二次水洗	4分鐘	38℃	35公升	4,000毫升/平方米
最終清洗	1分鐘	25℃	19公升	1,100毫升/平方米

所使用各處理溶液之組成物如下：

[第一次顯影劑]

	槽溶液	添補劑
亞硝基-N,N,N-三亞甲基磷酸五鈉	1.5克	1.5克
二伸乙三胺五乙酸五鈉	2.0克	2.0克
硫酸鈉	30克	30克
氫醌/單磺酸鉀	20克	20克

五、發明說明（356）

碳酸鈉	15克	15克
碳酸氫鈉	12克	15克
1-苯基-4-甲基-4-羥甲基-3-吡唑酮	2.5克	3.0克
溴化鉀	2.5克	1.4克
硫氰酸鉀	1.2克	1.2克
碘化鉀	2.0毫克	-
二乙醇	13克	15克
加水組成	1,000毫升	1,000毫升
pH	9.60	9.60

(pH藉由使用硫酸或氫氧化鉀調整)

[反轉溶液]

(槽溶液與添補劑)

亞硝基-N,N,N-三亞甲基磷酸五鈉	3.0克
氯化錫二水合物	1.0克
對胺基酚	0.1克
氫氧化鈉	8克
冰醋酸	15毫升
加水組成	1,000毫升
pH	6.00

(pH藉由使用乙酸或氫氧化鈉調整)

[彩色顯影劑]

	槽溶液	添補劑
亞硝基-N,N,N-三亞甲基磷酸五鈉	2.0克	2.0克
亞硫酸鈉	7.0克	7.0克

五、發明說明（357）

磷酸三鈉 12-水合物	36 克	36 克
溴化鉀	1.0 克	-
碘化鉀	90 毫克	-
氫氧化鈉	12.0 克	12.0 克
Cytrazinic 酸	0.5 克	0.5 克
N-乙基-N-(β-甲烷磺醯胺基乙基)-3-甲基-4-胺基苯胺-3/2 硫酸鹽-單水合物	10 克	10 克
3,6-二噻辛烷-1,8-二醇	1.0 克	1.0 克
加水組成	1,000 毫升	1,000 毫升
pH	11.80	12.00

(pH 藉由使用硫酸或氫氧化鉀調整)

[前漂白溶液]

	槽溶液	添補劑
伸乙二胺四乙酸二鈉二水合物	8.0 克	8.0 克
亞硫酸鈉	6.0 克	8.0 克
1-硫基甘油	0.4 克	0.4 克
甲醛-亞硫酸氫鈉加成物	30 克	35 克
加水組成	1,000 毫升	1,000 毫升
pH	6.30	6.10

(pH 藉由使用乙酸或氫氧化鈉調整)

[前漂白溶液]

	槽溶液	添補劑
伸乙二胺四乙酸二鈉二水合物	2.0 克	4.0 克

五、發明說明（358）

伸乙二胺四乙酸鐵(III)銨二水合物	120克	240克
溴化鉀	100克	200克
硝酸銨	10克	20克
加水組成	1,000毫升	1,000毫升
pH	5.70	5.50

(pH藉由使用硝酸或氫氧化鈉調整)

[定色溶液]

(槽溶液與添補劑)

硫代硫酸銨	80克
亞硫酸鈉	5.0克
亞硫酸氫鈉	5.0克
加水組成	1,000毫升
pH	6.60

(pH藉由使用乙酸或氨水調整)

[安定化溶液]

	槽溶液	添補劑
1,2-苯并噻唑啉-3-酮	0.02克	0.03克
聚環氧乙烷-對單壬基苯基醚 (平均聚合度:10)	0.3克	0.3克
聚順丁烯二酸(平均分子量2,000)	0.1克	0.15克
加水組成	1,000毫升	1,000毫升
pH	7.0	7.0

在上述處理步驟中，在各浴中以連續循環攪拌處理溶液。各槽之下部裝設具有1公分間隔之小孔(直徑0.3毫米)

五、發明說明（359）

之氣泡釋放管。將處理溶液攪拌同時自此氣泡釋放管連續地釋放氮氣(氣泡)。然而，在前漂白浴及第二清洗浴中不進行此攪拌同時釋放氣泡。

<定色性之評估>

經曝光及處理樣品701至710在80℃及70%RH之條件下靜置6週。然後以恰在處理完成後產生2.5黃色密度處之黃色密度降低程度評估黃色染料褪色。

各經處理樣品產生黃色。表11顯示依照本發明之感光材料樣品703至710呈現比比較用感光材料樣品701與702優良之對熱與濕之定色性。特別地，具有其上載解離基之脫離基之樣品、及具有咪唑脫離基之樣品，呈現高顏色產生性質。

表11

樣品號碼	偶合劑種類	最大黃色密度 D_{max}	染料之定色性(顏色由起初密度2.5褪色)	註
701	C-8	1.80	0.52	比較例
702	比較用偶合劑(Cp-1)	2.48	0.18	比較例
703	偶合劑(96)	1.77	0.04	本發明
704	偶合劑(97)	1.75	0.03	本發明
705	偶合劑(98)	1.65	0.02	本發明
706	偶合劑(103)	2.95	0.04	本發明
707	偶合劑(112)	2.89	0.03	本發明
708	偶合劑(129)	2.83	0.04	本發明
709	偶合劑(191)	2.87	0.02	本發明
710	偶合劑(194)	2.74	0.02	本發明

五、發明說明（360）

<實例 11>(化合物之號碼與實例 10 相同。)

鹵化銀彩色照相感光材料樣品 801

(i)襯墊層之塗覆

將兩面均已塗底漆之 205 微米厚三乙醯基纖維素撐體之一個表面塗以如實例 10 之相同襯墊層，除了將襯墊層第四層之界面活性劑 W-2 之量改爲 0.010 克。

(ii)感光材料層之塗覆

將襯墊層相反側上之撐體表面塗以具有以下組成物之感光材料，以製造樣品 801。對應各成分之數字表示每平方米之加成量。應注意，所加入化合物之效應不限於下述化合物之用途。

第一層:抗模糊層

黑色膠體銀	0.10 克
明膠	2.50 克
化合物 Cpd-B	0.050 克
紫外線吸收劑 U-1	0.050 克
紫外線吸收劑 U-3	0.10 克
紫外線吸收劑 U-5	0.20 克
紫外線吸收劑 U-7	0.10 克
化合物 Cpd-F	0.20 克
高沸有機溶劑油-1	0.10 克
高沸有機溶劑油-2	0.15 克
高沸有機溶劑油-5	0.010 克
染料 D-4	1.0 毫克

五、發明說明（361）

染料 D-8		2.5 毫克
染料 E-1 之細結晶固體分散液		0.10 克
第二層:中間層		
明膠		1.8 克
化合物 Cpd-M		0.20 克
化合物 Cpd-F		0.05 克
化合物 Cpd-K		3.0 毫克
紫外線吸收劑 U-6		6.0 毫克
高沸有機溶劑油-3		0.010 克
高沸有機溶劑油-4		0.010 克
高沸有機溶劑油-6		0.10 克
高沸有機溶劑油-7		2.0 毫克
染料 D-7		4.0 毫克
第三層:中間層		
黃色膠體銀	銀	7.0 毫克
明膠		0.40 克
化合物 Cpd-D		0.020 克
高沸有機溶劑油-3		0.010 克
高沸有機溶劑油-8		0.010 克
第四層:低敏感性紅色敏感性乳劑層		
乳劑 A	銀	0.15 克
乳劑 B	銀	0.15 克
乳劑 C	銀	0.10 克
明膠		0.80 克

五、發明說明（362）

偶合劑 C-11		0.08 克
偶合劑 C-12		7.0 毫克
偶合劑 C-10		2.0 毫克
紫外線吸收劑 U-3		0.010 克
化合物 Cpd-I		5.0 毫克
化合物 Cpd-D		3.0 毫克
化合物 Cpd-J		2.0 毫克
高沸有機溶劑油-10		0.030 克
添加劑 P-1		5.0 毫克
第五層:中敏感性紅色敏感性乳劑層		
乳劑 C	銀	0.15 克
乳劑 D	銀	0.15 克
溴化銀乳劑，其內部霧化(立方形，平均球形相等顆粒直徑 0.11 微米)		3.0 毫克
明膠		0.70 克
偶合劑 C-11		0.12 克
偶合劑 C-12		7.0 毫克
化合物 Cpd-D		3.0 毫克
紫外線吸收劑 U-3		0.010 克
高沸有機溶劑油-10		0.030 克
添加劑 P-1		7.0 毫克
第六層:高敏感性紅色敏感性乳劑層		
乳劑 E	銀	0.20 克
乳劑 F	銀	0.25 克

五、發明說明（363）

明膠	1.50 克
偶合劑 C-11	0.70 克
偶合劑 C-12	0.025 克
偶合劑 C-3	0.020 克
偶合劑 C-9	5.0 毫克
紫外線吸收劑 U-1	0.010 克
紫外線吸收劑 U-2	0.010 克
高沸有機溶劑油-6	0.030 克
高沸有機溶劑油-9	0.020 克
高沸有機溶劑油-10	0.20 克
化合物 Cpd-D	5.0 毫克
化合物 Cpd-K	1.0 毫克
化合物 Cpd-F	0.030 克
化合物 Cpd-L	1.0 毫克
化合物 Cpd-R	0.030 毫克
添加劑 P-1	0.010 克
添加劑 P-4	0.030 克
第七層:中間層	
明膠	0.60 克
染料 D-5	0.020 克
染料 D-9	6.0 毫克
化合物 Cpd-I	0.010 克
化合物 Cpd-O	3.0 毫克
化合物 Cpd-P	5.0 毫克
高沸有機溶劑油-6	0.050 克

五、發明說明（364）

第八層:中間層

黃色膠體銀	銀	0.010 克
明膠		1.30 克
添加劑 P-2		0.05 克
紫外線吸收劑 U-1		0.010 克
紫外線吸收劑 U-2		0.030 克
化合物 Cpd-A		0.050 克
化合物 Cpd-D		0.030 克
化合物 Cpd-M		0.10 克
高沸有機溶劑油-3		0.010 克
高沸有機溶劑油-6		0.10 克

第九層:低敏感性綠色敏感性乳劑層

乳劑 G	銀	0.15 克
乳劑 H	銀	0.30 克
乳劑 I	銀	0.20 克
明膠		1.60 克
偶合劑 C-14		0.080 克
偶合劑 C-15		0.020 克
化合物 Cpd-A		5.0 毫克
化合物 Cpd-B		0.020 克
化合物 Cpd-G		2.5 毫克
化合物 Cpd-F		0.010 克
高沸有機溶劑油-2		0.040 克
添加劑 P-1		5.0 毫克

五、發明說明（365）

第十層;中敏感性綠色敏感性乳劑層

乳劑 I	鈸	0.20 克
乳劑 J	銀	0.20 克
溴化銀乳劑，其內部霧化(立方形，平均球形相等顆粒直徑 0.11 微米)	銀	3.0 毫克
明膠		0.50 克
偶合劑 C-14		0.15 克
偶合劑 C-15		0.050 克
偶合劑 C-6		0.010 克
化合物 Cpd-A		5.0 毫克
化合物 Cpd-B		0.020 克
高沸有機溶劑油		0.020 克

第十一層:高敏感性綠色敏感性乳劑層

乳劑 K	銀	0.50 克
明膠		1.20 克
偶合劑 C-14		0.60 克
偶合劑 C-15		0.22 克
偶合劑 C-7		0.050 克
化合物 Cpd-B		0.030 克
化合物 Cpd-F		0.010 克
高沸有機溶劑油-2		0.050 克
高沸有機溶劑油-9		0.020 克

第十二層:黃色濾光層

黃色膠體銀	銀	5.0 毫克

五、發明說明（366）

明膠		1.0 克
化合物 Cpd-C		0.010 克
化合物 Cpd-M		0.030 克
高沸有機溶劑油-1		0.020 克
高沸有機溶劑油-6		0.040 克
染料 E-2 之細結晶固體分散液		0.20 克
第十三層:中間層		
明膠		0.40 克
化合物 Cpd-Q		0.20 克
染料 D-6		4.0 毫克
第十四層:低敏感性藍色敏感性乳劑層		
乳劑 L	銀	0.15 克
乳劑 M	銀	0.20 克
乳劑 N	銀	0.10 克
明膠		0.80 克
偶合劑 C-8		0.30 克
化合物 Cpd-B		0.10 克
化合物 Cpd-I		8.0 毫克
化合物 Cpd-K		1.0 毫克
紫外線吸收劑 U-6		0.010 克
高沸有機溶劑油-2		0.10 克
第十五層:中敏感性藍色敏感性乳劑層		
乳劑 N	銀	0.10 克
乳劑 O	銀	0.20 克

五、發明說明（367）

明膠		0.80 克
偶合劑 C-8		0.30 克
化合物 Cpd-B		0.10 克
化合物 Cpd-E		0.030 克
化合物 Cpd-N		2.0 毫克
高沸有機溶劑油-2		0.10 克

第十六層:高敏感性藍色敏感性乳劑層

乳劑 P	銀	0.20 克
乳劑 Q	銀	0.20 克
明膠		2.00 克
偶合劑 C-8		1.40 克
偶合劑 C-12		0.010 克
高沸有機溶劑油-2		0.50 克
紫外線吸收劑 U-6		0.10 克
化合物 Cpd-E		0.20 克
化合物 Cpd-N		5.0 毫克

第十七層:第一保護層

明膠	1.00 克
紫外線吸收劑 U-1	0.10 克
紫外線吸收劑 U-2	0.050 克
紫外線吸收劑 U-5	0.10 克
紫外線吸收劑 U-7	0.10 克
化合物 Cpd-B	0.020 克
化合物 Cpd-O	5.0 毫克

五、發明說明（368）

化合物 Cpd-A		0.030 克
化合物 Cpd-H		0.20 克
染料 D-1		8.0 毫克
染料 D-2		0.010 克
染料 D-3		0.010 克
高沸有機溶劑油-3		0.10 克
第十八層:第二保護層		
膠體銀	銀	2.5 毫克
細粒碘溴化銀乳劑(平均顆粒直徑 0.06 微米，AgI 含量 1 莫耳%)	銀	0.10 克
明膠		0.80 克
紫外線吸收劑 U-1		0.030 克
紫外線吸收劑 U-6		0.030 克
高沸有機溶劑油-3		0.010 克
第十九層:第三保護層		
明膠		1.00 克
聚甲基丙烯酸甲酯(平均顆粒直徑 1.5 微米)		0.10 克
甲基丙烯酸與甲基丙烯酸甲酯之共聚物(6:4) (平均顆粒直徑 1.5 微米)		0.15 克
聚矽氧油 SO-1		0.20 克
表面活性劑 W-1		3.0 毫克
表面活性劑 W-2		8.0 毫克
表面活性劑 W-3		0.040 克
表面活性劑 W-7		0.015 克

五、發明說明（369）

此外，對所有之乳劑層，除了上述成分，亦加入添加劑F-1至F-9。此外，對各層，除了上述成分，亦加入明膠硬化劑H-1與塗覆及乳化用表面活性劑W-3、W-4、W-5、與W-6。

此外，加入酚、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、2-苯氧基乙醇、苯乙醇、與對羥基苯甲酸丁酯作爲抗真菌劑及殺菌劑。

表 12

	用於樣品 801 之碘溴化銀乳劑										
乳劑	特徵	平均球形相等直徑(微米)	變異係數(%)	平均 AgI 含量(%)	鹵化銀顆粒之鹵素組成物結構	顆粒表面之 AgI 含量(%)	其他特徵				
							(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
A	單分散四面體顆粒	0.20	10	2.5	三層結構	1.5		○			
B	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 3.0	0.22	10	2.5	四層結構	1.5			○	○	○
C	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 4.5	0.32	19	3.0	三層結構	0.1		○		○	○
D	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 6.0	0.32	21	4.8	三層結構	2.0		○		○	○
E	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 6.0	0.43	10	2.0	四層結構	1.5		○			

表 12(續-1)

	用於樣品 801 之碘溴化銀乳劑										
乳劑	特徵	平均球形相等直徑(微米)	變異係數(%)	平均 AgI 含量(%)	鹵化銀顆粒之鹵素組成物結構	顆粒表面之 AgI 含量(%)	其他特徵				
							(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
F	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 8.0	0.65	12	1.6	三層結構	0.6		○			○
G	單分散立方形顆粒	0.14	9	3.5	四層結構	2.0			○		
H	單分散立方形顆粒	0.22	12	4.9	四層結構	0.1	○	○		○	
I	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 4.0	0.32	12	3.5	五層結構	4.5	○	○		○	○
J	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 7.0	0.40	21	2.0	四層結構	0.2	○	○		○	○
K	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 8.5	0.65	13	1.7	三層結構	1.3	○	○			○

表 12(續-2)

	用於樣品 801 之碘溴化銀乳劑										
乳劑	特徵	平均球形相等直徑(微米)	變異係數(%)	平均 AgI 含量(%)	鹵化銀顆粒之鹵素組成物結構	顆粒表面之 AgI 含量(%)	其他特徵				
							(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
L	單分散四面體顆粒	0.30	9	7.5	三層結構	7.0			○		○
M	單分散四面體顆粒	0.30	9	7.5	三層結構	5.0		○		○	○
N	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 3.0	0.35	13	2.1	四層結構	4.0	○	○	○		
O	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 5.0	0.45	9	2.5	四層結構	1.0		○		○	○

表 12(續-3)

	用於樣品 801 之碘溴化銀乳劑										
乳劑	特徵	平均球形相等直徑(微米)	變異係數(%)	平均 AgI 含量(%)	鹵化銀顆粒之鹵素組成物結構	顆粒表面之 AgI 含量(%)	其他特徵				
							(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
P	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 9.0	0.70	21	2.8	三層結構	0.5	○	○			○
Q	單分散(111)管形顆粒 縱橫比 9.0	0.90	8	1.0	四層結構	0.	○	○			○

(其他特徵)

(1):在顆粒形成時加入還原敏化劑。

(2):使用砷敏化劑作爲後熟成化學物。

(3):在顆粒形成時加入銠鹽。

(4):在後熟成完成時，加入當時相對乳劑顆粒就銀莫耳比例而言爲 10%之硝酸銀量，及硝酸銀等莫耳量之溴化鉀，以形成殼。

(5):在穿透電子顯微鏡下觀察到存在平均 10%或更多亂線/顆粒。

所有感光乳劑使用硫代硫酸鈉、硫代氰酸鉀及氯金酸鈉後熟成。此外，在顆粒形成時如所需加入銥鹽。

在製備乳劑時，將胺基已部份地轉化爲酞醯胺之經化學修改明膠加入乳劑 B、C、E、H、J、N、與 Q。

I297686

五、發明說明（374）

表 13　乳劑 A 至 Q 之光譜敏化

乳劑	加入之敏化染料	每 1 莫耳鹵化銀之加入量(克)	加入敏化染料之階段
A	S-1	0.01	後熟成後
	S-2	0.15	後熟成前
	S-3	0.02	後熟成前
	S-8	0.03	後熟成前
	S-13	0.25	後熟成前
B	S-2	0.15	後熟成前
	S-3	0.02	後熟成前
	S-8	0.03	後熟成前
	S-13	0.25	後熟成前
	S-14	0.01	後熟成前
C	S-2	0.25	後熟成前
	S-8	0.04	後熟成前
	S-13	0.02	後熟成前
D	S-2	0.2	後熟成後
	S-3	0.05	後熟成後
	S-8	0.05	後熟成前
	S-13	0.25	後熟成前
E	S-1	0.01	後熟成前
	S-2	0.25	後熟成前
	S-8	0.05	後熟成前
	S-13	0.25	後熟成後

五、發明說明（375）

表 13(續-1)

乳劑	加入之敏化染料	每1莫耳鹵化銀之加入量(克)	加入敏化染料之階段
F	S-2	0.2	後熟成前
	S-3	0.04	後熟成前
	S-8	0.20	後熟成前
G	S-4	0.3	後熟成後
	S-5	0.05	後熟成後
	S-12	0.1	後熟成後
H	S-4	0.2	後熟成前
	S-5	0.05	後熟成後
	S-9	0.15	後熟成前
	S-14	0.02	後熟成後
I	S-4	0.3	後熟成前
	S-9	0.2	後熟成前
	S-12	0.1	後熟成前
J	S-4	0.35	後熟成前
	S-5	0.05	後熟成後
	S-12	0.1	後熟成前
K	S-4	0.3	後熟成前
	S-9	0.05	後熟成前
	S-12	0.1	後熟成前
	S-14	0.02	後熟成前
L,M	S-6	0.1	後熟成後
	S-10	0.2	後熟成後
	S-11	0.05	後熟成後
N	S-6	0.05	後熟成後
	S-7	0.05	後熟成後
	S-10	0.25	後熟成後
	S-11	0.05	後熟成後

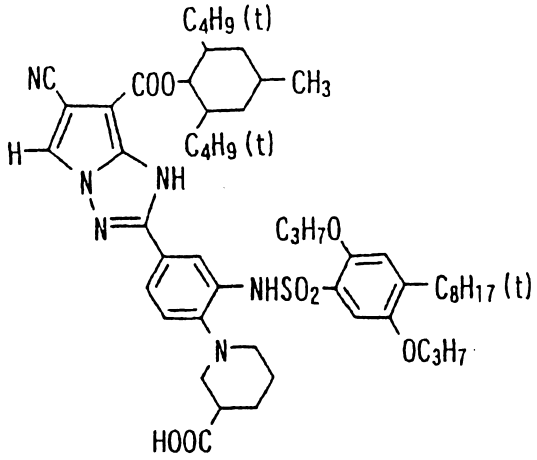
五、發明說明（376）

表 13(續-2)

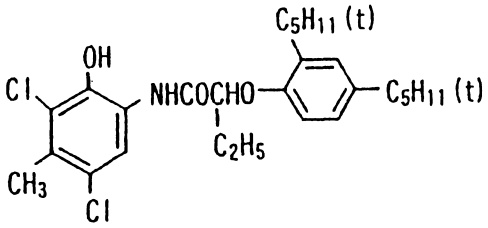
乳劑	加入之敏化染料	每1莫耳鹵化銀之加入量(克)	加入敏化染料之階段
O	S-10	0.4	後熟成後
	S-11	0.15	後熟成後
P	S-6	0.05	後熟成後
	S-7	0.05	後熟成後
	S-10	0.3	後熟成前
	S-11	0.1	後熟成前
Q	S-6	0.05	後熟成前
	S-7	0.05	後熟成前
	S-10	0.2	後熟成前
	S-11	0.25	後熟成前

五、發明說明（377）

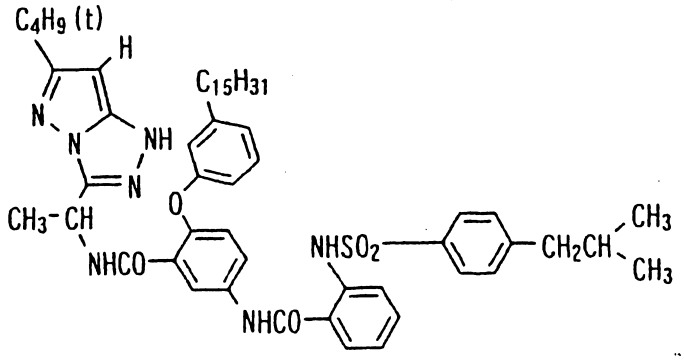
C-11



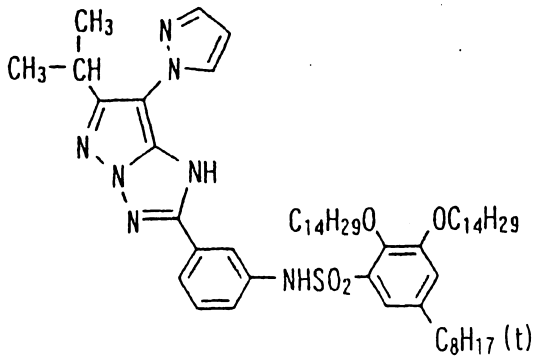
C-12



C-14

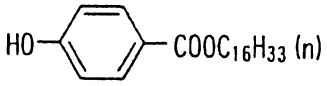


C-15

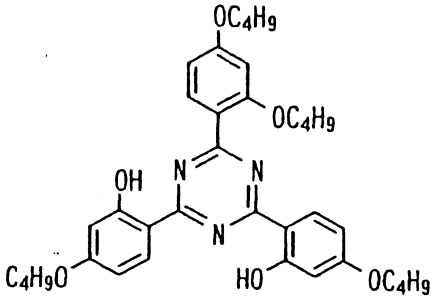


五、發明說明（378）

Cpd-R



U-7



其次，以如樣品 801 之相同方式製備樣品 802 至 807，除了以表 14 所示之偶合劑代替樣品 801 之第 14、15 與 16 層之偶合劑 C-8。

各偶合劑以樣品 801 各層之偶合劑 C-8 之相等莫耳量代替。此外，樣品 801 中特別提及之偶合劑以外之添加劑不改變。

(樣品之評估)

(i)顏色形成性質之評估

樣品 801 至 807 經具有連續變化密度之光學楔對白光曝光，然後依照下示之處理 B 處理。

然後，測量最大黃色密度。此值越高，顏色形成性質改良且較佳。

(ii)定色性之評估

以如以上(i)之相同方式曝光及處理之樣品 801 至 807 在 80℃ 及 70%RH 之條件下儲存 6 週，然後評估黃色染料之褪色。藉恰在處理完成後產生 2.5 黃色密度處之黃色密度

五、發明說明（379）

降低程度評估褪色，

表 14

樣品	偶合劑種類	最大黃色密度(Dmax)	染料之定色性(顏色自起初密度 2.5 褪色)	註
801	C-8	2.24	0.50	比較例
802	比較用偶合劑(Cp-1)	3.00	0.15	比較例
803	偶合劑(181)	3.33	0.10	本發明
804	偶合劑(183)	3.34	0.04	本發明
805	偶合劑(184)	3.40	0.03	本發明
806	偶合劑(185)	3.30	0.03	本發明
807	偶合劑(188)	3.25	0.03	本發明

表 14 顯示本發明之偶合劑呈現高顏色形成性質，而且染料影像定色性優良。特別地，應了解，具有解離基或咪唑脫離基之偶合劑呈現高顏色形成性質。

(處理 B)

在此實例中，樣品接受以下之處理步驟(處理-B)

處理-B 異於實例 10 之處理 A 在於以下所示之處(僅顯示改變之處)。

第一次顯影之添補劑量　　1,100 毫升/平方米

彩色顯影之添補劑量　　1,100 毫升/平方米

處理-B 中各處理溶液之組成物異於處理-A 在於以下之處(僅顯示改變之處)。

五、發明說明（380）

[第一次顯影]

	槽溶液	添補劑
1-苯基-4-甲基-4-羥甲基-3-吡唑酮	1.5 克	2.0 克

[反轉溶液]

	槽溶液	添補劑
pH	5.80	-

[彩色顯影劑]

	槽溶液	添補劑
亞硫酸鈉	6.0 克	6.0 克
磷酸三鈉 12-水合物	22 克	22 克
碘化鉀	30 毫克	-
3,6-二噻辛烷-1,8-二醇	0.7 克	0.7 克
pH	11.90	12.00

[前漂白溶液]

	槽溶液	添補劑
pH	6.50	6.50

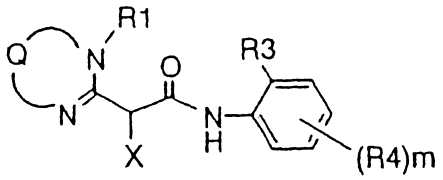
<實例 12>

以如 JP-A-11-7109 專利之實例 1 之樣品 116 之相同方式製備感光材料，除了以等莫耳量之本發明形成染料偶合劑(103)代替用於樣品 116 第 1 層之黃色偶合劑 Exy。生成感光材料依照 JP-A-11-7109 專利之實例 1 之方法曝光及處理，而且證實得到優良之顏色形成性質及色調。

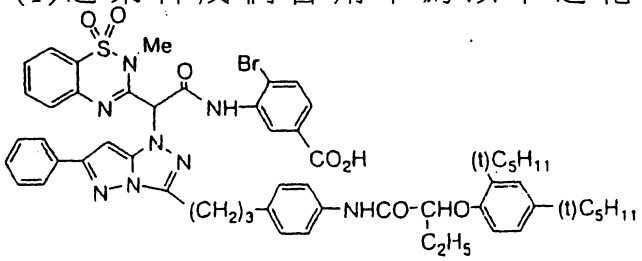
以相關具體實施例敘述本發明後，除非另有所述，意圖使本發明不受敘述之任何細節限制，而是視爲在如所附申請專利範圍所述之其精神與範圍之廣義範圍內。

四、中文發明摘要（發明之名稱：　形成染料之偶合劑、鹵化銀感光材料及偶氮甲鹼染料化合物）

一種式(I)之染料形成偶合劑、含此偶合劑之鹵化銀照相感光材料、及可由此染料形成偶合劑衍生之偶氮甲鹼染料：式(I)



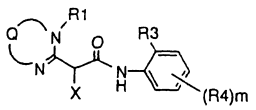
其中 Q 爲 -C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-基；R_{11}與R_{12}彼此鍵結而與 -C=C- 部份一起形成 5-7-員環，或者其各表示氫原子或取代基；R1、R3 與 R4 各表示取代基；m 爲 0 至 4 之整數；及 X 表示氫原子或在與顯影劑之氧化產物偶合反應時分離之基；其條件爲，式(I)之染料成偶合劑不爲以下之化合物(I-A)。



英文發明摘要（發明之名稱：DYE-FORMING COUPLER, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHT-SENSITIVE MATERIAL AND AZOMETHINE DYE COMPOUND）

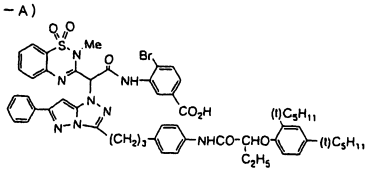
A dye-forming coupler of formula (I), a silver halide photographic light-sensitive material containing the coupler, and an azomethine dye that can be derived from the dye-forming coupler:

formula (I)



wherein Q is a group -C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-; R_{11} and R_{12} bond with each other to form, together with the -C=C- moiety, a 5- to 7-membered ring, or they each represent a hydrogen atom or a substituent; R1, R3 and R4 each represent a substituent; m is an integer of 0 to 4; and X represents a hydrogen atom or a group that splits off upon a coupling reaction with an oxidized product of a developing agent; with the proviso that the following compound (I-A) is excluded from the dye-forming coupler of formula (I).

(I-A)



96年2月8日修(更)正替換頁

申請日期	91.3.27
案號	91105989
類別	C07D 403/06, C09B 57/00

TP15867

（以上各欄由本局填註）　　(2007年2月8日修正)

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	形成染料之偶合劑、鹵化銀感光材料及偶氮甲鹼染料化合物
	英文	DYE-FORMING COUPLER, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHT-SENSITIVE MATERIAL AND AZOMETHINE DYE COMPOUND
二、發明 創作 人	姓名	1.竹內潔(Kiyoshi TAKEUCHI) 2.上平茂生(Shigeki UEHIRA) 3.青木摩利男(Mario AOKI) 4.小笠原淳(Jun OGASAWARA) 5.嶋田泰宏(Yasuhiro SHIMADA) 6.市嶋靖司(Seiji ICHIJIMA)
	國籍	1-6 皆屬日本
	住、居所	1.日本國神奈川縣南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 O/C Fuj Photo Film CO.,Ltd. NO.210 Nakanuma, Minami-Ashigara-shi, Kanagawa, Janpe 2-6 同上所
三、申請人	姓名（名稱）	富士軟片股份有限公司(富士フイルム株式会社) FUJIFILM CORPORATION
	國籍	日本
	住、居所（事務所）	日本國東京都港區西麻布2丁目26番30號 26-30, Nishiazabu 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan
	代表人姓名	古森重隆 KOMORI, SHIGETAKA

公告本
修正 96.6.29
年月日 補充

六、申請專利範圍

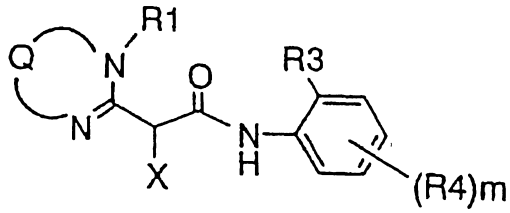
第 91105989 號「形成染料之偶合劑、鹵化銀感光材料及偶氮甲鹼染料化合物」專利案

(2007 年 6 月 29 日修正)

六、申請專利範圍：

1.一種式(I)所示之形成染料偶合劑：

式(I)



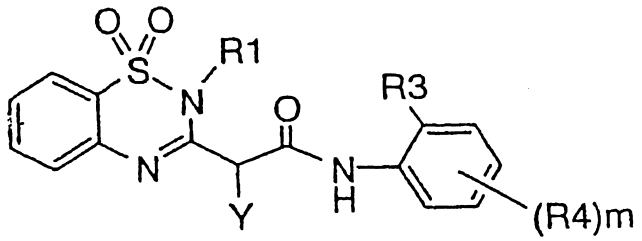
其中 Q 表示以-C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-表示之基；R_{11} 與 R_{12} 彼此鍵結而與-C=C-部份一起形成 5-至 7-員環；R_1 表示一具有 1 至 24 個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經 1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、一經具有 1 至 18 個碳原子的烷氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、或一經苯氧基(其經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基；R_3 表示鹵素原子、一具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 6 至 18 個碳原子的芳氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基及/或 1 或多個苯基取代的苯氧基、一具有 1 至 14 個碳原子的烷硫基、或一經具有 1 至 14 個碳原子的烷基及

六、申請專利範圍

/或具有總共 1 至 14 個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4表示鹵素原子、一具有 1 至 14 個碳原子的烷基、一具有 1 至 8 個碳原子的烷氧基、或一具有總共 2-19 個碳原子的烷氧羰基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m 爲 2 或更大時，R_4可爲相同或不同；及 X 表示未經取代之 5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上、或 5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上，經 1 或多個酮基所取代，1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基，苄基，1 或多個具有總共 2 至 9 個碳原子的烷氧羰基，羧基，胺甲醯基(其之氮原子經具有 1 至 8 個碳原子的羥烷基所取代)。

2.一種式(II)所示之形成染料偶合劑：

式(II)



其中 R_1表示一具有 1 至 24 個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經 1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、一經具有 1 至 18 個碳原子的烷氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子

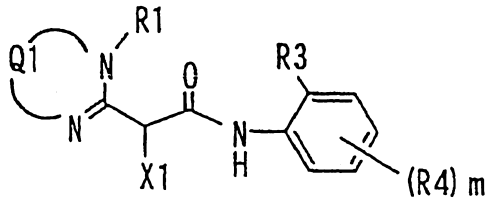
六、申請專利範圍

的烷基、或一經苯氧基(其經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基；R_3 表示鹵素原子、一具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 6 至 18 個碳原子的芳氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基及/或 1 或多個苯基取代的苯氧基、一具有 1 至 14 個碳原子的烷硫基、或一經具有 1 至 14 個碳原子的烷基及/或具有總共 1 至 14 個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4 表示鹵素原子、一具有 1 至 14 個碳原子的烷基、一具有 1 至 8 個碳原子的烷氧基、或一具有總共 2 至 19 個碳原子的烷氧羰基；m 表示 0 至 4 之整數在 m 爲 2 或更大時，R_4 可爲相同或不同；及 Y 表示未經取代之 5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上、或 5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上，經 1 或多個酮基所取代，1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基，苄基，1 或多個具有總共 2 至 9 個碳原子的烷氧羰基，羧基，胺甲醯基(其之氮原子經具有 1 至 8 個碳原子的羥烷基所取代)。

3.一種式(I-2)所示之形成染料偶合劑：

式(1-2)

六、申請專利範圍



其中 Q_1 表示以-C(-R_{11})=C(-R_{12})-Z-表示之基，Z 表示-SO_2-；R_{11}、與 R_{12} 彼此鍵結而與-C=C-部份一起形成 5-至 7-員環；R_1表示一具有 1 至 24 個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經 1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、一經具有 1 至 18 個碳原子的烷氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、或一經苯氧基(其經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基；R_3表示鹵素原子、一具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 6 至 18 個碳原子的芳氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基及/或 1 或多個苯基取代的苯氧基、一具有 1 至 14 個碳原子的烷硫基、或一經具有 1 至 14 個碳原子的烷基及/或具有總共 1 至 14 個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4表示鹵素原子、一具有 1 至 14 個碳原子的烷基、一具有 1 至 8 個碳原子的烷氧基、或一具有總共 2-19 個碳原子的烷氧羰基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m 爲 2 或更大時，R_4可爲相同或不同；及 X_1表示未經取代之 5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上、或 5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上，經羧基

六、申請專利範圍

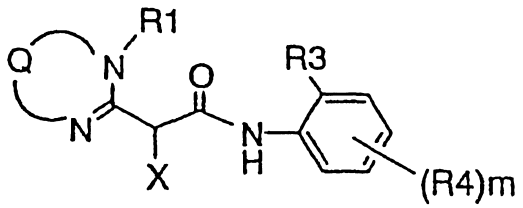
所取代。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之形成染料偶合劑，其中 R_1 表示之取代基具有總共 11 至 24 個碳原子。

5.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之形成染料偶合劑，其中 X、Y 或 X_1 爲可具有取代基之咪唑-1-基、可具有取代基之吡唑-1-基、或可具有取代基之吡咯-1-基，其條件爲：上述取代基係選自於羧基、一具有總共 2 至 9 個碳原子的烷氧羰基、及胺甲醯基(其之氮原子經具有 1 至 8 個碳原子的羥烷基所取代)。

6.一種鹵化銀照相感光材料，其包括至少一種選自式(I)所示之形成染料偶合劑、式(II)所示之形成染料偶合劑、與式(I-2)所示之形成染料偶合劑：

式(I)



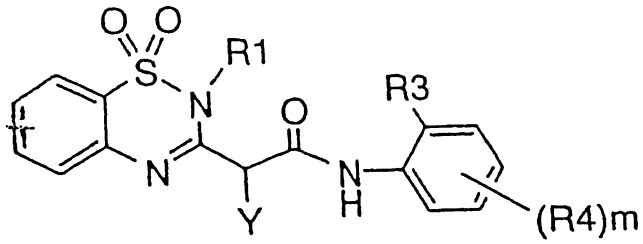
其中 Q 表示以 -C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2- 表示之基；R_{11} 與 R_{12} 彼此鍵結而與 -C=C- 部份一起形成 5-至 7-員環；R_1 表示一具有 1 至 24 個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經 1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、一經具有 1

六、申請專利範圍

至18個碳原子的烷氧基取代的具有1至6個碳原子的烷基、或一經苯氧基(其經具有1至6個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有1至6個碳原子的烷基；R_3表示鹵素原子、一具有1至24個碳原子的烷氧基、一經由總共具有6至18個碳原子的芳氧基取代的具有1至6個碳原子的烷氧基、一經由總共具有1至24個碳原子的烷氧基及/或1或多個苯基取代的苯氧基、一具有1至14個碳原子的烷硫基、或一經具有1至14個碳原子的烷基及/或具有總共1至14個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4表示鹵素原子、一具有1至14個碳原子的烷基、一具有1至8個碳原子的烷氧基、或一具有總共2至19個碳原子的烷氧羰基；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同；及X表示未經取代之5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上、或5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上，經1或多個酮基所取代，1或多個具有1至8個碳原子的烷基，苄基，1或多個具有總共2至9個碳原子的烷氧羰基，羧基，胺甲醯基(其之氮原子經具有1至8個碳原子的羥烷基所取代)；

式(II)

六、申請專利範圍

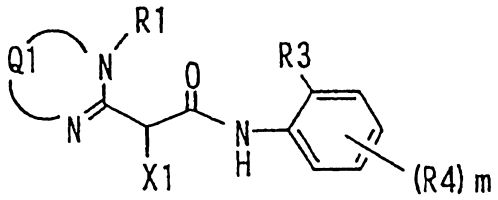


其中 R_1 表示一具有 1 至 24 個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經 1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、一經具有 1 至 18 個碳原子的烷氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、或一經苯氧基(其經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基；R_3 表示鹵素原子、一具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 6 至 18 個碳原子的芳氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基及/或 1 或多個苯基取代的苯氧基、一具有 1 至 14 個碳原子的烷硫基、或一經具有 1 至 14 個碳原子的烷基及/或具有總共 1 至 14 個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4 表示鹵素原子、一具有 1 至 14 個碳原子的烷基、一具有 1 至 8 個碳原子的烷氧基、或一具有總共 2 至 19 個碳原子的烷氧羰基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m

六、申請專利範圍

爲 2 或更大時，R_4 可爲相同或不同；及 Y 表示未經取代之 5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上、或 5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上，經 1 或多個酮基所取代，1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基，苄基，1 或多個具有總共 2 至 9 個碳原子的烷氧羰基，羧基，胺甲醯基(其之氮原子經具有 1 至 8 個碳原子的羥烷基所取代)；

式(I-2)



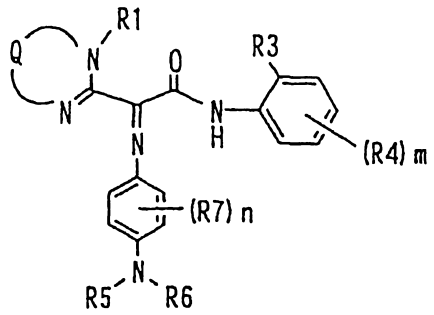
其中 Q_1 表示以 -C(-R_{11}) =C(-R_{12})-SO_2-表示之基，Z 表示 -SO_2-；R_{11} 與 R_{12} 彼此鍵結而與 -C=C- 部份一起形成 5-至 7-員環；R_1 表示一具有 1 至 24 個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經 1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、一經具有 1 至 18 個碳原子的烷氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、或一經苯氧基(其經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基；R_3 表示鹵素原子、一具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 6 至

六、申請專利範圍

18個碳原子的芳氧基取代的具有1至6個碳原子的烷氧基、一經由總共具有1至24個碳原子的烷氧基及/或1或多個苯基取代的苯氧基、一具有1至14個碳原子的烷硫基、或一經具有1至14個碳原子的烷基及/或具有總共1至14個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4表示鹵素原子、一具有1至14個碳原子的烷基、一具有1至8個碳原子的烷氧基、或一具有總共2至19個碳原子的烷氧羰基；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同；及X_1表示未經取代之5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上、或5-員含氮雜環，其鍵結位置係在氮原子上，經羧基所取代。

7.一種式(D)所示之偶氮甲鹼染料化合物：

式(D)



其中，在式(D)中，Q表示以-C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2表示之基；R_{11}與R_{12}彼此鍵結而與-C=C-部份一起形成5-至7-員環；R_1表示一具有1至24個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經1或多個具有1至8個碳原子的烷基所取代)取代的具有1至6個碳原子的烷基、一經具

六、申請專利範圍

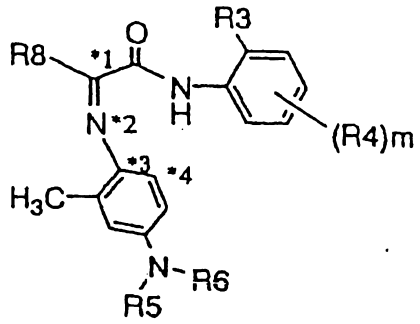
有 1 至 18 個碳原子的烷氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、或一經苯氧基(其經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基；R_3表示鹵素原子、一具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 6 至 18 個碳原子的芳氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基及/或 1 或多個苯基取代的苯氧基、一具有 1 至 14 個碳原子的烷硫基、或一經具有 1 至 14 個碳原子的烷基及/或具有總共 1 至 14 個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4表示鹵素原子、一具有 1 至 14 個碳原子的烷基、一具有 1 至 8 個碳原子的烷氧基、或一具有總共 2-19 個碳原子的烷氧羰基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m 爲 2 或更大時，R_4可爲相同或不同；R_5與 R_6各獨立地表示一具有 1 至 8 個碳原子的烷基、一經具有 1 至 8 個碳原子的烷基磺醯胺基取代的具有 1 至 8 個碳原子的烷基、或一經羥基取代的具有 1 至 8 個碳原子的烷基；R_7表示一具有 1 至 6 個碳原子的烷基；n 表示 0 至 4 之整數；在 n 爲 2 或更大時，R_7可爲相同或不同，或 R_7彼此鍵結而形成熔融環；其條件爲：至少一個選自 R_1、R_3、R_4所示之基爲具有總共 7 至 24 個碳原子之基。

8.一種式(IV)表示之偶氮甲鹼染料化合物，其中二面角 C*1N*2C*3C*4 所界定及就能量而言最安定(以量子化

六、申請專利範圍

學計算測量)之立體化學結構之角度在-28° 至 28° 之間：

式(IV)

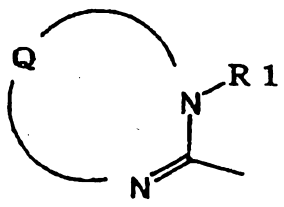


其中，在式(IV)中，*1、*2、*3 與*4 各表示標示於原子上之號碼，而且界定二面角 C*1N*2C*3C*4 表示之角度；R_3表示鹵素原子、一具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 6 至 18 個碳原子的芳氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基及/或 1 或多個苯基取代的苯氧基、一具有 1 至 14 個碳原子的烷硫基、或一經具有 1 至 14 個碳原子的烷基及/或具有總共 1 至 14 個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4表示鹵素原子、一具有 1 至 14 個碳原子的烷基、一具有 1 至 8 個碳原子的烷氧基、或一具有總共 2 至 19 個碳原子的烷氧羰基；m 表示 0 至 4 之整數；在 m 爲 2 或更大時，或 R_4可爲相同或不同；R_5與R_6各獨立地表示一具有 1 至 8 個碳原子的烷基、一經具有 1 至 8 個碳原子的烷基磺醯胺基取代的具有 1 至 8 個碳原子的烷基、或一經羥基取代的具有

六、申請專利範圍

1至8個碳原子的烷基；R_8表示式(V)所示之基，其中Q表示以-C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-表示之基；R_{11}與R_{12}彼此鍵結而與-C=C-部份一起形成5-至7-員環；R_1表示一具有1至24個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經1或多個具有1至8個碳原子的烷基所取代)取代的具有1至6個碳原子的烷基、一經具有1至18個碳原子的烷氧基取代的具有1至6個碳原子的烷基、或一經苯氧基(其經具有1至6個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有1至6個碳原子的烷基；

式(V)



其條件爲：至少一個選自R_3、R_4之基爲具有總共7至24個碳原子之基，及用以測量二面角C*1N*2C*3C*4之基於量子化學之計算，依照廣泛使用之B3LYP法(密度函數法)，使用6-13G*或更高之基本函數進行。

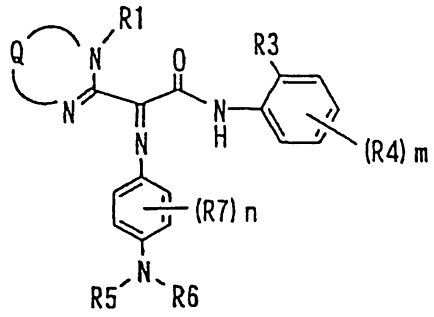
9.一種鹵化銀照相感光材料，其包括在與芳族第一胺之氧化產物偶合反應時可形成染料之偶合劑，

其中至少一種藉偶合反應形成之該染料爲選自式(D)表示之偶氮甲鹼染料化合物及式(IV)表示之偶氮甲鹼

六、申請專利範圍

染料化合物：

式(D)



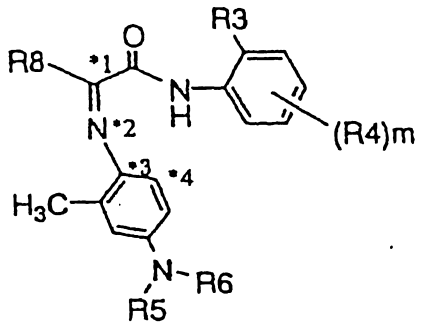
其中，在式(D)中，Q 表示-C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-表示之基；R_{11} 與 R_{12} 彼此鍵結而與-C=C-部份一起形成 5-至7-員環；R_1 表示一具有 1 至 24 個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經 1 或多個具有 1 至 8 個碳原子的烷基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、一經具有 1 至 18 個碳原子的烷氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基、或一經苯氧基(其經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷基；R_3 表示鹵素原子、一具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 6 至 18 個碳原子的芳氧基取代的具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、一經由總共具有 1 至 24 個碳原子的烷氧基及/或 1 或多個苯基取代的苯氧基、一具有 1 至 14 個碳原子的烷硫基、或一經具有 1 至 14 個碳原子的烷基及/或具有總共 1 至 14 個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4 表示鹵素原子、一具有 1 至 14 個碳原子的烷基、一具有 1 至

六、申請專利範圍

8個碳原子的烷氧基、或一具有總共2至19個碳原子的烷氧羰基；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同；R_5與R_6各獨立地表示一具有1至8個碳原子的烷基、一經具有1至8個碳原子的烷基磺醯胺基取代的具有1至8個碳原子的烷基、或一經羥基取代的具有1至8個碳原子的烷基；R_7表示一具有1至6個碳原子的烷基；n表示0至4之整數；在n爲2或更大時，R_7可爲相同或不同，或R_7可彼此鍵結而形成熔融環；

其條件爲：至少一個選自R_1、R_3、R_4所示之基爲具有總共7至24個碳原子之基；及

式(IV)



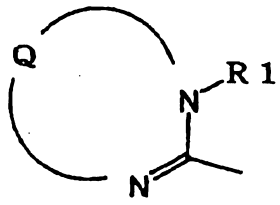
其中，在式(IV)中，二面角C*1N*2C*3C*4所界定及就能量而言最安定(以量子化學計算測量)之立體化學結構之角度在-28°至28°之間；及*1、*2、*3與*4各表示標示於原子上之號碼，而且界定二面角C*1N*2C*3C*4表示之角度；R_3表示鹵素原子、一具有1至24個碳原子的烷氧基、一經由總共具有6

六、申請專利範圍

至18個碳原子的芳氧基取代的具有1至6個碳原子的烷氧基、一經由總共具有1至24個碳原子的烷氧基及/或1或多個苯基取代的苯氧基、一具有1至14個碳原子的烷硫基、或一經具有1至14個碳原子的烷基及/或具有總共1至14個碳原子的烷氧基取代的苯硫基；R_4表示鹵素原子、一具有1至14個碳原子的烷基、一具有1至8個碳原子的烷氧基、或一具有總共2至19個碳原子的烷氧羰基；m表示0至4之整數；在m爲2或更大時，R_4可爲相同或不同；R_5與R_6各獨立地表示一具有1至8個碳原子的烷基、一經具有1至8個碳原子的烷基磺醯胺基取代的具有1至8個碳原子的烷基、或一經羥基取代的具有1至8個碳原子的烷基；R_8表示式(V)所示之基，其中Q表示以-C(-R_{11})=C(-R_{12})-SO_2-表示之基；R_{11}與R_{12}彼此鍵結而與-C=C-部份一起形成5-至7-員環；R_1表示一具有1至24個碳原子的烷基、一經苯氧基(其經1或多個具有1至8個碳原子的烷基所取代)取代的具有1至6個碳原子的烷基、一經具有1至18個碳原子的烷氧基取代的具有1至6個碳原子的烷基、或一經苯氧基(其經具有1至6個碳原子的烷氧基所取代)取代的具有1至6個碳原子的烷基；

式(V)

六、申請專利範圍



其條件爲：至少一個選自 R_3、R_4之基爲具有總共 7 至 24 個碳原子之基及用以測量二面角 C*1N*2C*3C*4 之基於量子化學之計算，依照廣泛使用之 B3LYP 法(密度函數法)，使用 6-31G*或更高之基本函數進行。