[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1029262C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89106402.8

[51]Int.Cl[6]

G03C 1/09

[45]授权公告日 1995年7月5日

[24]颁证日 95.4.7

[21]申请号 89106402.8

[22]申请日 89.6.28

[30]优先权

[32]88.6.28 [33]JP[31]159888/88

[32]88.10.14[33]JP[31]258787/88

[73]专利权人 富士胶片公司 地址 日本神奈川县

[72]发明人 高田俊二 内藤秀气 大桥雄一
山下清司 柴山繁 平野茂夫

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 黄家伟

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 卤化银感光乳剂及其制备方法和使用该感光乳剂的彩色摄影感光材料

[57]摘要

藉还原增感作用并添加至少一种化合物所制备的卤化银乳剂，所添加的化合物选自通式[I]、[Ⅱ]和[Ⅲ]所示化合物组成的化合物组：

[Ⅰ]$R—SO_2S—M$

[Ⅱ]$R—SO_2S—R^1$

[Ⅲ]$RSO_2S—Lm—SSO_2—R^2$

式中R、R^1和R^2可同可不同，并代表脂基、芳基或杂环基，M代表阳离子，L代表一个两价键连基团，M表示0或1，通式[Ⅰ]至[Ⅲ]所示化合物可为聚合物，其中含有衍生于通式[Ⅰ]至[Ⅲ]所示化合物的二价基团作为重复单元，而且如有可能，R、R^1、R^2和L可相互键连成环。

权利要求书

1.一种卤化银乳剂，该乳剂是在卤化银制备过程中通过还原增感作用和添加至少一种化合物而制备的，该化合物选自下列通式[Ⅰ]、[Ⅱ]和[Ⅲ]所示的化合物：

[Ⅰ]$R-SO_2S-M$

[Ⅱ]$R-SO_2S-R^1$

[Ⅲ]$RSO_2S-L-SSO_2-R^2$

式中 R、R^1 和 R^2 可相同或不同，代表脂族基、芳基或杂环基，M 代表阳离子，L 代表一个两价键连基团，m 为 1 或 0，通式[Ⅰ]至[Ⅲ]所示化合物可为聚合物，其中含有衍生于通式[Ⅰ]至[Ⅲ]所示化合物的二价基团作为重复单元，而且如有可能，R、R^1、R^2 和 L 可互相键连成环，

其特征在于，所述还原增感作用在卤化银颗粒沉淀过程中于至少一种选自通式[Ⅰ]、[Ⅱ]和[Ⅲ]所示的化合物的化合物存在下进行.

2.按照权利要求 1 的乳剂，其特征在于，所有卤化银颗粒的总投影面积中，不少于 50%的面积由形态比为 3 至 8 的扁平颗粒所占.

本发明涉及一种制备具有高感光度、形成低灰雾的卤化银感光乳剂的方法，也涉及具有高感光度和良好颗粒性的感光乳剂和卤化银感光材料.

用于摄影的卤化银感光乳剂所需的基本性能是高感光度、低灰雾和细粒度.

为了提高感光乳剂的感光度，需要（1）提高单个颗粒吸收的光子数；（2）提高转换由光吸收产生的光电子进入银原子簇（潜影）的效率；和（3）提高显影活性，以有效地利用已获得的潜影. 增加粒径就提高了被单个颗粒吸收的光子数，但降低了像的质量. 提高显影活性是提高感光度的有效方法. 但是，在作为彩色显影的平行显影中，通常是降低颗粒性的. 为了提高感光度而不降低颗粒性，最好是提高转换光电子进入潜影的效率，即提高量子敏度. 为了提高量子敏度，象复合和潜影分散这类的低效率过程必须降至最小. 已知一种在内部形成无显影活性的小银核或者一种卤化银表面的还原增感方法能有效地阻止复合.

James 等人已经发现. 当某种还原增感完成

时，即其中一种经金加硫增感的感光乳剂的乳剂涂层进行真空脱气、然后在氧气氛中加热处理时，可以提高感光度，而伴随比普通还原增感更低的灰雾度. 这种增感方法是大家所熟知的氢增感，它作为一种实验室规模的高增感手段是有效的. 氢增感实际上用于天体摄影领域中.

还原增感的方法已经研究了很长时间. Carroll、Lowe 等人和 Fallens 等人各自在美国专利 2487850 和 2512925 和英国专利 789823 中公开一种锡化合物，一种聚胺化合物和一种硫脲二氧化物基化合物，这些化合物作为还原增感剂是有效的. Collier 在“Photographic science and Engineering”，Vol.23，P.113（1979）中比较了通过各种还原增感方法形成的银核性能. 该文使用了二甲胺甲硼烷、氯化亚锡、肼、高 pH 成熟和低 pAg 成熟的方法. 还原增感方法也公开在美国专利 2518698、3201254、3411917、3779777 和 3930867 中. 不仅是选择还原增感剂，而且使用还原剂的方法已公开在例如 JP-B-57-33572（“JP-B”指已审定的日本专利说明书）、JP-B-58-1410 和 JP-A-57-179835（“JP-A”指未审查的日本专利申请公开说明书）中. 在 JP-A-57-82831 和 JP-A-60-178445 中公开了改进经还原增感的感光乳剂的贮存稳定性的技术. 尽管有如上所述的许多研究，但感光度提高同在氧气中增感达到的感光度相比仍是不够的，在氢气中增感是感光材料在真空下用氢气处理. Moisar 等人在“Journal of Imaging Science”，Vol.29.P.233（1985）中对此作了报导.

传统的还原增感技术不足以满足对摄影感光材料应具有高感光度和高成象质量的最新要求. 氢增感方法也存在一个缺点，即当感光材料在氢增感后置于空气中时，增感效果降低. 由于无专门设备可以使用，因而难以利用这种增感方法制备摄影感光材料.

本发明的第一个目的是提供一种制备具有高感光度和良好颗粒性的感光乳剂和一种具有高感光度和低灰雾的感光乳剂的方法.

本发明的第二个目的是提供一种具有高感光度和良好颗粒性的摄影感光材料和一种具有高感光度和低灰雾的摄影感光材料.

本发明的第三个目的是提供一种具有高感光度

和良好颗粒性的彩色感光材料和一种具有高感光度和低灰雾的彩色感光材料.

本发明的第四个目的是提供一种具有高感光度、良好颗粒性和高清晰度及改善应力响应（response to stress）的卤化银彩色摄影感光材料.

本发明的目的是通过卤化银感光乳剂、该卤化银感光乳剂的制备方法及使用在下列（1）－（9）项中所述的该卤化银感光乳剂的彩色摄影感光材料达到的.

（1）一种卤化银感光乳剂，它是通过还原增感并添加至少一种选自由式[Ⅰ]、[Ⅱ]和[Ⅲ]所表示的在制备卤化银感光乳剂的过程中使用的化合物组中的化合物:

[Ⅰ]$R-SO_2S-M$

[Ⅱ]$R-SO_2S-R^1$

[Ⅲ]$RSO_2S-L_m-SSO_2-R^2$

其中 R、R^1 和 R^2 可以相同或不同，并代表一种脂族基、一种芳香族基、或一种杂环基，M 代表一种阳离子，L 代表一种二价键合基，m 表示 0 或 1，由式[Ⅰ]-[Ⅲ]表示的化合物可以是聚合物，该聚合物含有作为重复单元的衍生于由式[Ⅰ]—[Ⅲ]所表示的化合物的二价基团，而如果可能的话，R、R^1、R^2 和 L 可以彼此键合成一种环.

（2）如项（1）中的感光乳剂，其中上述还原增感是在至少有一种选自由式[Ⅰ]、[Ⅱ]和[Ⅲ]表示的化合物组中的化合物参加下完成的.

（3）如项（1）中的感光乳剂，其中上述还原增感是在卤化银颗粒沉淀期间、至少有一种选自由式[Ⅰ]、[Ⅱ]和[Ⅲ]表示的化合物组中的化合物参加下完成的.

（4）如项（1）中的感光乳剂，其中不少于所有卤化银颗粒的总投影面积的 50%是由形态比为 3-8 的扁平颗粒所占据.

（5）一种卤化银彩色摄影感光材料，它含有在其上面至少有一种卤化银感光乳剂层的支持体，该感光乳剂层含有一种在至少有一种由式[Ⅰ]、[Ⅱ]和[Ⅲ]表示的化合物参加下还原增感的卤化银感光乳剂，其中至少该感光乳剂层中的所有卤化银颗粒的总投影面积的 50%由扁平卤化银颗粒占据，占 50%的扁平卤化银颗粒的平均形态比不低于 3.0.

（6）如项（5）中的卤化银彩色摄影感光材料，其中扁平卤化银颗粒的平均形态比是 3-20.

（7）如项（5）中的卤化银彩色摄影感光材料，其中扁平卤化银颗粒的平均形态比是 4-15.

（8）如项（5）中的卤化银彩色摄影感光材料，其中扁平卤化银颗粒的平均形态比是 5-10.

（9）如项（5）中的卤化银彩色摄影感光材料，其中平均形态比为 3-20 的扁平卤化银颗粒占不低于所有卤化银颗粒的总投影面积的 50%.

下面将详细描述本发明.

卤化银感光乳剂的制备过程大致分成例如颗粒形成、脱盐、化学增感和涂布步骤. 颗粒形成进而可分成如成核、成熟和沉淀亚步骤. 这些步骤不仅以上述顺序进行，而且也可以相反顺序或重复顺序进行. "在卤化银感光乳剂制备过程中完成还原增感"是指还原增感基本上可以在任何步骤中完成. 还原增感可以在颗粒形成的初始阶段的成核或物理成熟期间，在沉淀期间，或在化学增感，例如金增感、和／或硫增感、或硒增感之前或之后完成. 在完成包括金增感的化学增感情况下，还原增感较好是在化学增感之前完成，以便不产生所不期望的灰雾. 还原增感最好是在卤化银颗粒沉淀期间完成. 在沉淀期间完成还原增感的方法包括一种在卤化银颗粒通过物理成熟或添加一种水溶性银盐和一种水溶性碱金属卤化银而生成时完成还原增感的方法，一种当颗粒沉淀暂时停止，然后沉淀颗粒时完成还原增感的方法.

本发明的还原增感可以从以下几种方法中选择: 一种在卤化银感光乳剂中加入一种已知的还原剂的方法; 一种称为银成熟的方法，其中沉淀或成熟是在 pAg 为 1-7 的低 pAg 环境中进行的; 一种称为高 pH 成熟的方法，其中沉淀或成熟是在 pH 为 8-11 的高 pH 环境中进行的. 这些方法可以以两种或多种相结合的方式使用.

添加某种还原增感剂的方法是较佳的，因为可以精确地调整还原增感程度.

已知的还原增感剂的例子是亚锡盐、胺类和聚胺类、一种肼衍生物、甲脒亚磺酸、一种硅烷化合物和一种甲硼烷化合物. 在本发明中，这些已知化合物可以单独使用或以两种或多种相结合而使用. 较佳的还原增感剂化合物是氯化亚锡、硫脲二氧化物和二甲胺甲硼烷. 还原增感剂的加入量取决于感光乳剂的制备条件，因而必须选择加入量，以满足这些条件. 对每摩尔卤化银较佳的加入量在 10^{-7}—

10^{-3}摩尔范围内。

还原增感剂可以溶解在水或一种溶剂，例如二元醇、酮、酯或酰胺中，然后在颗粒形成期间，或化学增感之前或之后加入。尽管还原增感剂可以在感光乳剂制备的任何步骤中加入，但最好在颗粒沉淀期间加入。尽管还原增感剂可以预先加入反应器中，但最好在颗粒形成过程中的任何时间加入。另外，还原增感剂可以加入一种水溶性银盐或水溶性碱金属卤化物的水溶液中，以通过利用这种水溶液而进行颗粒形成。在颗粒生长期间分几次加入还原增感剂溶液或在较长时间内连续加入还原增感剂溶液的方法也是较佳的。

下面将更详细地描述由式[Ⅰ]、[Ⅱ]和[Ⅲ]表示的硫代磺酸化合物。当R、R^1和R^2各自代表一种脂族基时，它是一种饱和的或不饱和的、直链的、支链的或环状脂族烃基，而最好是具有1-22个碳原子的烷基或具有2-22个碳原子的链烯基或炔基。这些基可以有取代基。烷基的例子是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基、十二烷基、十六烷基、十八烷基、环己基、异丙基和叔丁基。

链烯基的例子是烯丙基和丁烯基。

炔基的例子是炔丙基和炔丁基。

R、R^1和R^2的一种芳族基包括单环或稠环的芳基，而最好有6-20个碳原子。这样一种芳族基的例子是苯基或萘基。这些基可以有取代基。

R、R^1和R^2的一种杂环基包括其上至少有一种元素是氮、氧、硫、硒和碲并至少有一个碳原子的3-15节的环，最好包括一种3-6节的环。杂环基的例子是吡咯烷、哌啶、吡啶、四氢呋喃、噻吩、噁唑、噻唑、咪唑、苯并噻唑、苯并噁唑、苯并咪唑、硒唑、苯并硒唑、碲唑、三唑、苯并三唑、四唑、噁二唑和噻二唑。

R、R^1和R^2上的取代基的例子是一种烷基(例如甲基、乙基和己基)，一种烷氧基(例如甲氧基、乙氧基和辛氧基)，一种芳基（例如苯基、萘基和甲苯基)，一种羟基，一种卤原子（例如氟、氯、溴和碘)，一种芳氧基（例如苯氧基)，一种烷基硫代基（例如甲硫基和丁硫基)，一种芳硫基(例如苯硫基)，一种酰基（例如乙酰基、丙酰基、丁酰基和戊酰基)，一种磺酰基（例如甲磺酰基和苯磺酰基)，一种酰氨基（例如乙酰氨基和苯甲酰氨基）(benzoylamino)，一种磺酰氨基（例如甲基磺酰氨基和苯磺酰氨基)，一种酸基（例如乙酸基和苯甲酸基)，羧基，氰基，磺基，氨基，$-SO_2SM$（M代表一种一价阳离子）以及$-SO_2R^1$。

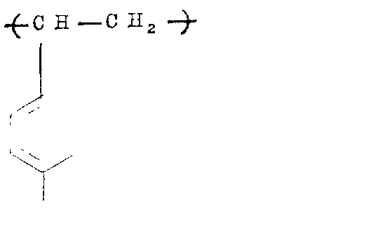
由L表示的一种二价键合基包括至少含C、N、S和O中的一种的一个原子或原子团。L的例子是亚烷基、亚链烯基、亚炔基、亚芳基、-O-、-S-、-NH-、-CO-和$-SO_2-$。这些二价基可以单独或两个或多个相结合而使用。

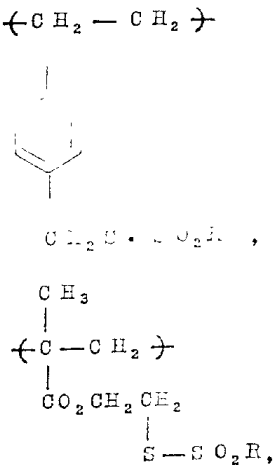
最好L为二价脂族基或二价芳族基。L的二价脂族基的例子是$+CH_2+_n$（n=1-12)、$-CH_2-CH=CH-CH_2-$、$-CH_2C\equiv CCH_2-$、$-CH_2-$〈二〉$-CH_2-$和亚二甲苯基。L的二价芳族基的例子是亚苯基和亚萘基。

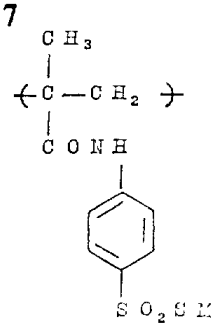
这些取代基上还可以取代有上述的取代基。

M最好是一种金属离子或一种有机阳离子。金属离子的例子是锂离子、钠离子和钾离子。有机阳离子的例子是一种铵离子（如铵离子四甲基铵离子和四丁基铵离子)、一种[illegible]离子（如四苯基[illegible]离子)，以及一种胍基。

当各自由式[Ⅰ]-[Ⅲ]表示的化合物是一种聚合物时，它的重复单元的例子如下：







上述每种聚合物可以是具有其它共聚单体的均聚物或共聚物.

由式[Ⅰ]、[Ⅱ]或[Ⅲ]表示的化合物的例子列举在后面出现的表 A 中. 然而，化合物并不局限于表 A 中的那些.

由式[Ⅰ]、[Ⅱ]和[Ⅲ]表示的化合物容易按照在 JP-A-54-1019、英国专利 972211; "Journal of Organic Chemistry", Vol.53, PP.396 (1988) 和 "Chemical Abstracts", Vol.59, 9776e 中公开或所述的方法合成.

由式[Ⅰ]、[Ⅱ]或[Ⅲ]表示的一种化合物的较佳加入量对每摩尔卤化银是 10^{-7}-10^{-1} 摩尔. 更佳加入量是 10^{-6}-10^{-2} 摩尔／摩尔银，而最佳加入量是 10^{-5}-10^{-3} 摩尔／摩尔银.

一种向摄影感光乳剂中加入一种补加剂的常规方法可以采用在制备过程中添加由式[Ⅰ]-[Ⅲ]表示的化合物. 例如，一种水溶性化合物可以以任意浓度的水溶液形式加入，而水不溶性或水阻滞性化合物可以溶解在一种适宜的有机溶剂，例如醇、二元醇、酮、酯和酰胺中，该溶剂与水是可混溶的，而且对摄影性能不产生有害影响，因而它以溶液形式加入.

由式[Ⅰ]、[Ⅱ]或[Ⅲ]表示的化合物可以在卤化银感光乳剂颗粒形成期间的任何时间加入，或者在化学增感之前或之后加入. 该化合物较好在还原增感之前或期间加入. 该化合物最好在沉淀阶段期间加入.

尽管该化合物可以预先加入反应器中，但最好在颗粒形成期间的任何时间加入. 另外,由式[Ⅰ]、[Ⅱ]或[Ⅲ]表示的一种化合物可以加入一种水溶性银盐或水溶性碱金属卤化物的水溶液中，通过使用这种水溶液完成颗粒形成. 添加由式[Ⅰ]、[Ⅱ]或[Ⅲ]表示的一种化合物溶液的方法最好也在颗粒形成期间的较长时间内分几次加入或连续加入.

本发明中最佳的一种化合物由式[Ⅰ]表示.

在一种扁平卤化银感光乳剂中，在有用于本发明的硫代磺酸化合物参加下进行还原增感，形态比是指一个卤化银颗粒的直径相对于厚度的比. 也就是说，形态比是每个卤化银颗粒的直径被其厚度所除而获得的数值. 在这种情况下，该直径是一个面积等于一个颗粒投影面积的圆的直径，这个颗粒是被显微镜或电子显微镜观测的卤化银感光乳剂的一个颗粒. 因而，"形态比是 3 或更大"是指一个颗粒的圆直径是其厚度的 3 倍或大于 3 倍.

平均形态比是按下述方法获得的，即任意抽取 1000 个该感光乳剂的卤化银颗粒测量其形态比，从那些具有较大形态比的颗粒中选择出相应于总投影面积 50%的扁平颗粒，计算所选择的扁平颗粒的形态比的算术平均值. 用于计算形态比的扁平颗粒的直径或厚度的平均值相应于平均粒径或颗粒厚度.

形态比测量方法的一个例子是利用复型技术拍摄一张透射电子显微镜照片而得到每个颗粒的球形当量直径和厚度的方法. 在这种情况下，厚度是由复型的阴影区长度计算的.

在通过完成还原增感并在制备卤化银感光乳剂过程中加入至少一种由式[Ⅰ]、[Ⅱ]和[Ⅲ]表示的化合物而制备的卤化银感光乳剂中，最好形态比为 3-8 的扁平颗粒在这种卤化银感光乳剂中占所有卤化银颗粒的总投影面积的 50%或更大.

在用于本发明的一种硫代磺酸化合物参加下经还原增感的扁平卤化银颗粒的平均形态比是 3.0 或更大，较佳是 3-20，更佳是 4-15，而最佳是 5-10. 在感光乳剂层中的扁平卤化银颗粒占所述感光乳剂层所有卤化银颗粒的总投影面积的 50%或更大，较佳是占 70%或更大，而最佳是占 85%或更大.

一种具有良好清晰度的卤化银摄影感光材料可使用上述一种感光乳剂而获得. 良好的清晰度是由于使用上述感光乳剂的感光乳剂层所产生的光散射程度比一种常规感光乳剂层要小得多. 这可以容易地用本领域的技术人员通常使用的实验方法来证实. 为什么使用扁平卤化银感光乳剂的感光乳剂层的光散射程度小的原因尚不清楚. 然而，可以这样认为，扁平卤化银感光乳剂的主表面平行取向于支持体的表面.

在用于本发明的一种硫代磺酸化合物参加下进行还原增感的扁平卤化银颗粒的平均粒径是

0.2-10.0μm，较佳是 0.3-5.0μm，而最佳是 0.4-3.0μm．平均颗粒厚度最好是 0.5μm 或更小．在一种最好的卤化银摄影感光乳剂中，平均粒径是 0.4-3.0μm，平均颗粒厚度是 0.5μm 或更小，所有卤化银颗粒的总投影面积的 85%或更大由扁平颗粒占据．

在用于本发明的一种硫代磺酸化合物参加下经还原增感的扁平卤化银颗粒可以包括氯化银、溴化银、氯溴化银、碘溴化银和氯碘溴化银中的任一种．较佳的例子是溴化银、含有 20%（摩尔）或更低碘化银的碘溴化银、含有 50%（摩尔）或更低氯化银和 2%（摩尔）或更低碘化银的氯碘溴化银和氯溴化银．在一种混合卤化银中，一种组成分布可以是均匀的或定域的．

粒径分布可以是窄范围的或宽范围的．

在用于本发明的一种硫代磺酸化合物参加下能够还原增感的扁平卤化银感光乳剂在 Cugnac 和 Chateau、Duffin 的报告"Photographic Emulsion Chemistry"（Focal press，New York，1966），PP.66to72 和 A·D·H·Trivelli，W·F·Smith 等人的"Phot.Jourmal"80（1940），P.285 中已有描述．但是，这些感光乳剂可以很容易按照在 JP-A-58-113927、JP-A-58-113928 和 JP-A-58-127921 中公开的方法制备．

例如可以通过在较高 pAg 环境中（其中 pBr1.3 或更低）形成含 40%（重量）或更多的扁平颗粒的晶种，连续加入使晶种生长的银和卤素溶液，而同时 pBr 保持在基本上相同水平来制备感光乳剂．在这种颗粒沉淀过程中，最好加入银和卤素溶液，以便不产生新晶核．

在有用于本发明的一种硫代磺酸化合物参加下经还原增感的扁平卤化银颗粒的尺寸可以通过控制温度、选择溶剂类型或质量以及控制颗粒沉淀中使用的银盐和卤化物的添加速率进行调整．

可以结合本发明的感光材料使用的卤化银可以是溴化银、碘溴化银、碘氯溴化银、氯溴化银和氯化银中的任一种．较佳的卤化银是含 30%（摩尔）或更低碘化银的碘溴化银，溴化银或氯溴化银．

一种可以结合本发明的卤化银感光乳剂使用的卤化银颗粒可以根据其用途从不含孪晶面的规则晶体和含孪晶面的晶粒中选择，含孪晶面的晶粒在日本摄影学会（Japan Photographic Society）编辑的"Silver Salt Photographs, Basis of Photographic Industries"(Corona Co., P.163)中已有描述，例如含有一个孪晶面的单孪晶，含有两个或多个平行孪晶面的平行多孪晶及含有两个或多个不平行孪晶面的非平行多孪晶．在规则晶体中可以使用在 JP-B-55-42737 和 JP-A-60-222842 中公开的含（100）面的立方晶粒，含（111）面的八面体晶粒和含（110）面的十二面体晶粒．另外，如在"Journal of Imaging Science"，Vol.30，P.247，1986 中报导的含（hll）面，例如（211）面的晶粒，含（hhl）面，例如（311）面的晶粒，含(hko)面，例如（210）面的晶粒和含（hkl）面，例如（321）面的晶粒，可以按照用途而选择使用，尽管制备方法必须改进．一种含两种或多种晶面类型的晶粒，如含（100）和（111）两种晶面的十四面体晶粒，一种含（100）和（110）两种晶面的晶粒和一种含（111）和（110）两种晶面的晶粒可以根据用途而选择使用．

这些卤化银颗粒可以是具有粒径 0.1 微米或更小的微粒，或是具有投影面积直径最大为 10 微米的大颗粒．这种感光乳剂可以是具有窄分布的单分散性感光乳剂或具有宽分布的多分散性感光乳剂．

一种所谓的单分散性卤化银感光乳剂可以用于本发明，该感光乳剂具有窄粒径分布，即所有颗粒的 80%或更多（颗粒的数目或重量）的颗粒粒径分布落入平均粒径的±30%的范围内．为了达到感光材料的预期层次，两种或两种以上类型的具有不同粒径的单分散性卤化银感光乳剂可以单层方式涂布或在具有基本相同彩色感光度的层中以不同层相叠加的方式涂布．另一种方法是两种或两种以上类型的多分散性卤化银感光乳剂或单分散和多分散性感光乳剂相结合的感光乳剂可以混合或者叠加．

用于本发明的一些摄影感光乳剂可以利用在下列文献中描述的方法制备，例如 P.Glafkides 的"Chimie et physique Photographique"，Paul Montel, 1967, Dufffin 的"Photographic Emulsion CHemistry" Focul press, 1966 和 V.L. Zelikman 等人的"Making and Coating the photographic emulsion"，例如可以通过一种酸性方法,一种中和方法和一种氨方法制备．作为一种可溶性银盐和一种可溶性卤化物反应体系，也可以使用单混合法、双混

合法或这两种方法的结合．也可以使用在过量银离子参加下形成卤化银颗粒的所谓的反混法．作为一种双混合法体系，可以使用一种所谓的可控双喷射法，在这种方法中生成卤化银的液相中的 pAg 保持在一恒定值．按照这种方法可以获得具有规则晶形和几乎均匀粒径的卤化银感光乳剂．

含有上述规则卤化银颗粒的卤化银感光乳剂可以通过控制颗粒形成过程中的 pAg 和 pH 而获得．更具体地说．这样一种方法在"Photographic Science and Engineering"．Vol. 6，159－165（1962）、"Journal of Photographic Science"，Vol.12，242－251（1964）、美国专利 3655394 和英国专利 1413748 中已有描述．

一种形态比为 3 或更大的并且不经受有硫代磺酸化合物参加下的还原增感的扁平颗粒也可用于本发明．这种扁平颗粒容易通过在下列文献中描述的方法制备，例如 Cleve 的"Photography Theory Science and Engineering"，Vol. 14, PP. 248－257,（1970）、美国专利 4434226、4414310、4433048 和 4439520 及英国专利 2112157．如在美国专利 4434226 中详细描述的那样，当使用扁平颗粒时，清晰度、遮盖力和增感染料的光谱增感效率可以得到极大改善．

本发明的卤化银感光乳剂最好在其颗粒中有一种卤素组成的分布或构成．一个典型的例子是一种在颗粒内部和表层中具有不同卤素组成的核壳型或双结构颗粒，这种颗粒已公开在例如 JP－B－43－13162、JP－A－61－215540、JP－A－60－222845 和 JP－A－61－75337 中．在这样一种颗粒中，核部的形态与带壳的整个颗粒的形态有时相同或有时不同．更具体地说，当核部是立方体时，带壳的颗粒有时是立方体或有时是八面体，反之，当核部是八面体时，带壳的颗粒有时是立方体或有时是八面体．此外，当核部是完全规则颗粒时，带壳的颗粒有时是稍有畸变的或有时不具有任何确定形态．而且可以不形成一种简单双结构，而形成一种如公开在 JP－A－60－222844 中的三层结构或更多层的多层结构，或者具有不同组成的卤化银薄膜可以在核壳双结构颗粒的表面上形成．

为在颗粒内部形成某种结构，可以制成一种不仅具有上述外包式结构，而且具有所谓的结式结构的颗粒．这种颗粒的例子公开在例如

JP－A－59－133540、JP－A－58－108526、EP199290A2、JP－B－58－24772 和 JP－A－59－16254 中．可以形成一种被结合的具有不同于基质晶体组成的晶体，该晶体结合到基质晶体的边、角或面部．这样一种结式晶体能够形成与基质晶体是否具有均匀卤素组成或核壳结构无关．

可以通过各种卤化银的结合自然地形成这种结式结构．另外通过一种不含岩盐结构的银盐化合物，例如硫氰酸银或碳酸银同一种卤化银结合形成该结式结构．象 PbO 之类的非银盐化合物也可以使用，只要可以形成结式结构．

在一种具有上述结构的碘溴化银颗粒中，例如在核壳型颗粒中，碘化银含量可以是核部高，而壳部分低，或者相反．类似的是，在一种具有结式结构的颗粒中，碘化银含量可以是基质晶体中高，而结式晶体中低，或者相反．

在具有上述结构的颗粒中，由于因组成差异而形成晶体混合体，所以不同卤素组成之间的边界部分可能是明显的或不明显的．另一方面，可以完全形成一种连续结构变化．

用于本发明的卤化银感光乳剂可以进行例如在 EP－0096727B1 和 EP－0064412B1 中公开的颗粒球化处理，或者例如在 DE－2306447C2 和 JP－A－60－221320 中公开的改善颗粒表面的处理．

用于本发明的卤化银感光乳剂最好是表面潜影型．但是，内部潜影型感光乳剂也可以通过选择一种如在 JP－A－59－133542 中公开的显影液或显影条件而使用．另外，用一薄层覆盖的浅内部潜影型感光乳剂可根据用途而使用．

可以有效地利用卤化银溶剂促进成熟．例如，在一种熟知的常规方法中，在反应器中加入过量卤素离子，以促进成熟．因而，显然仅将一种卤化银溶液加入反应器中就能促进成熟．此外，也可以使用其他成熟剂．在此情况下，这些成熟剂的总量可以在反应器中的一种分散介质中混合，混合在一种银盐和一种卤化物加入反应器之前进行，或者成熟剂与一种或多种卤化物，一种银盐或一种抗絮凝剂一起加入反应器中，另一种方法是，成熟剂可以在析出阶段同一种卤化物或一种银盐一起加入．

除卤素离子之外的成熟剂例子是铵、胺化合物和象硫氰酸碱金属一类的硫氰酸盐，尤其是硫氰酸钠或硫氰酸钾和硫氰酸铵．

在本发明中极为重要的是完成化学增感，典型的是硫增感或金增感。化学增感时间根据感光乳剂颗粒的组成、结构或形态或感光乳剂的用途而不同。也就是说，化学增感核或者嵌入颗粒内部，或者嵌入距颗粒表面的浅层部分，或者在颗粒表面上形成。尽管本发明在任何情况下都是有效的，但化学增感核最好在接近表面部分形成，即本发明在表面感光乳剂中比在内部感光乳剂中是更有效的。

化学增感可以使用如 T.H.James 在"The Theory of thd Photographic Process"， 4th ed.， Macmillan， 1977，PP.67-76 中所述的活性明胶来进行。另一种方法是，化学增感可以在 PAg 为 5-10、pH 为 5-8 和温度为 30-80℃下，使用硫、硒、蹄、金、铂、钯或铱，或多种这些增感剂相结合而进行。这些增感剂如在 Research Disclosure Vol. 120， NO. 12008（April， 1974）、Research Disclosure Vol. 34, NO. 13452(June, 1975)、美国专利 2642361、3297446、3772031、3857711、3901714、4266018 和 3904415 及英国专利 1315755 中已述及。化学增感最适宜的是在一种金化合物和一种硫氰酸盐化合物，一种在美国专利 3857711、4266018 和 4054457 中公开的一种含硫化合物，或者一种象五水合硫代硫酸钠、硫脲化合物和绕丹宁化合物这类的含硫化合物参加下完成。化学增感也可以在一种化学增感助剂参加下完成。化学助剂的一个例子是一种已知用于抑制灰雾和在化学增感过程中提高感光度的化合物，例如氮杂茚、氮杂哒嗪和氮杂嘧啶。化学增感助剂调节剂的例子在美国专利 2131038、3411914、3554757、JP-A-58-126526 和 G.F.Duffin 的"Photographic Emulsion Chemistry"，PP. 138-143 中已述及。

本发明的摄影感光乳剂可以含有各种化合物，以抑制感光材料的制备、贮存期间或摄影过程中的灰雾或稳定摄影性能。已知作为防灰雾剂或稳定剂的化合物例子是吡咯类，例如苯并噻唑鎓盐、硝基咪唑、硝基苯并咪唑、氯代苯并咪唑、溴代苯并咪唑、巯噻唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并咪唑、巯基噻二唑、氨基三唑、苯并三唑、硝基苯并三唑和巯基四唑（尤其是 1-苯基-5-巯基四唑）；巯基嘧啶；巯基三嗪；一种象巯基噻二唑硫酮一类的硫酮基化合物；氮杂茚，例如三氮杂茚、四氮杂茚（尤其是 4-羟基-取代（1，3，3a，7）四氮杂茚）和五氮杂茚。这些例子公开在美国专利 3954474 和 3982947 及 JP-B-52-28660 中。

本发明的摄影感光乳剂可以使用例如次甲基染料进行光谱增感。这种染料的例子是花青染料、部花青染料、复合花青染料、复合部花青染料、全极性花青染料、半花青染料、苯乙烯基染料和 hemioxonol。最有效的染料是那些属于花青染料，部花青染料和复合部花青染料的染料。在这些染料中，任何在花青染料中通常用作碱性杂环核的核都可以使用。这些核的例子是吡咯啉核、噁唑啉核、硫代唑啉核、吡咯核、噁唑核、噻唑核、硒唑核、咪唑核、四唑核、吡啶核；通过一种脂环烃环向上述每种核缩合而获得的核；以及通过一种芳烃环向上述每种核缩合而获得的核，例如假吲哚核、苯并假吲哚核、吲哚核、苯并噁唑核、萘并噁唑核、苯并噻唑核、萘并噻唑核、苯并硒唑核、苯并咪唑核和喹啉核。这些核在碳原子上可以有一种取代基。

对于一种部花青染料或一种复合部花青染料来说，一种 5 或 6 节的杂环核，例如吡唑啉-5-酮核、乙内酰硫脲核、2-硫代噁唑烷-2，4-二酮核、噻唑烷-2，4-二酮核、绕丹宁核和硫代巴比土酸核都可作为具有酮亚甲基（Ketomethylene)结构的核使用。

这些增感染料可以单独或两种或多种相结合而使用。这些增感染料的结合尤其被经常用于为了完成超增感。这种结合使用的典型例子公开在美国专利 2688545、2977229、3397060、3522052、3527641、3617293、3628964、3666480、3672898、3679428、3703377、3769301、3814609、3837862、4026707、英国专利 1344281 和 1507803、JP-B-43-4936 和 JP-B-53-12375 以及 JP-A-52-110618 和 JP-A-52-109925 中。

这种感光乳剂除增感染料之外，可以含有一种不具有光谱增感效果或一种基本上不吸收可见光和具有超增感物质的染料。

该染料可以在感光乳剂制备中按常规已知是有效的任何时间加入感光乳剂中。最普通的是，该染料在化学增感完成后和涂布前加入。但是，如在美国专利 3628969 和 4225666 中所述，该染料可以作为同时完成光谱增感和化学增感的化学增感剂同时加入，如在 JP-A-58-113928 中所述，在化学

增感之前加入，或在卤化银颗粒沉淀结束之前加入，以引起光谱增感，此外，如在美国专利4225666中所述，上述化合物可以分别加入，以使一部分化合物在化学增感前加入，而其余部分在其后加入。也就是说，如在美国专利4183756中所述，该化合物可以在卤化银颗粒形成期间的任何时间加入。

对每摩尔卤化银加入量可以是4×10^{-6}–8×10^{-3}摩尔。当卤化银颗粒具有0.2–1.2μm的较佳粒径时，加入量约为5×10^{-5}–2×10^{-3}摩尔是更有效的。

上述各种补加剂用于本发明的感光材料中。然而，除上述补加剂外，按照用途可以使用各种补加剂。

这些补加剂在 Research Disclosure, Item 17643 (Dec. 1978) and Item 18716(Nov. 1979) 中已有描述。它们列于下表中。

补加剂	RD NO. 17643	RD NO.18716
1.化学增感剂	23 页	648 页,右栏
2.感光度提高剂		648 页,右栏
3.光谱增感剂	23–24 页	648 页,右栏至649 页,右栏
4.增白剂	24 页	
5.防灰雾剂和稳定剂	24–25 页	649 页,右栏
6.光吸收剂,滤光染料,紫外吸收剂	25–26 页	249 页,右栏至650 页,左栏
7.防色斑剂	25 页,右栏	650 页,左栏至右栏
8.染料影像稳定剂	25 页	
9.坚膜剂	26 页	651 页,左栏
10.粘合剂	26 页	651 页,左栏
11.增塑剂,润滑剂	27 页	650 页,右栏
12.涂布助剂,表面活性剂	26–27 页	650 页,右栏
13.抗静电剂	27 页	650 页,右栏

在本发明中，各种成色剂可用于该感光材料中。这些成色剂的具体例子在作为专利参考文献的上述 Research Disclosure，NO.17643，VII–C 至 G 中已有描述。

一种黄色成色剂的较佳例子在例如美国专利3933501、4022620、4326024 和 4401752、JP–B–58–10739 及英国专利 1425020 和 1476760 中已有描述。

一种较佳的品红成色剂的例子是 5–吡唑啉酮和吡唑吡咯（Pyrazoloazole）化合物，而更佳的例子是下列文献所述的化合物，例如美国专利4310619 和 4351897、EP73636、美国专利3061432 和 3752067、Research Disclosure No.24220（June 1984）、JP–A–60–33552、Research Disclosure No. 24230（June 1984）、JP–A–60–43659 及美国专利 4500630 和4540654。

一种青色成色剂的例子是苯酚和萘酚成色剂，而较佳的是下列文献描述的那些成色剂，例如美国专利 4052212、4146396、4228233、4296200、2369929、2801171、2772162、2895826、3772002、3758308、4334011 和 4327173、西德专利申请公开说明书（OLS）No. 3329729、EP121365A、美国专利 3446622、4333999、4451559 和 4427767 及 EP161626A。

一种用于校正有色染料的附加和不希望的吸收的有色成色剂的较佳例子是下列文献所述的那些有色成色剂：Research Disclosure No. 17643，VII–G、美国专利 4163670、JP–B–57–39413、美国专利 4004929 和 4138258 及英国专利 1146368。

一种能形成具有适宜扩散性有色染料的成色剂的较佳例子是那些在美国专利 4366237、英国专利2125570、EP96570 和西德专利申请公开说明书(OLS) No.3234533 中描述的成色剂。

一种聚合的染料形成成色剂的典型例子在美国专利 3451820、4080211 和 4367282 及英国专利2102173 中已有描述。

有成色时释放一种摄影上有用残余物的成色剂也被优先选用于本发明中。优选的 DIR 成色剂，即释放一种显影抑制剂的成色剂在上述 Research Disclosure No. 17643、VII–F、JP–A–57–151944、JP–A–57–154234、JP–A–60–184243 和美国专利 4248962 所列举的专利中已有描述。

在显影时释放一种成核剂或显影促进剂的成影像的成色剂的较佳例子是在英国专利 2097140、

2131188 及 JP-A-59-157638 和 JP-A-59-170840 中所述的那些成色剂.

其他可用于本发明的感光材料的成色剂例子是例如在美国专利 4130427 中所述的竟争成色剂；例如在美国专利 4283472、4338393 和 4310618 中所述的多当量成色剂；例如在 JP-A-60-185950、JP-A-62-24252 中所述的 DIR 氧化还原化合物或 DIR 成色剂；在欧州专利 No.173302A 中所述的释放一种染料的成色剂，这种染料被释放后变成一种有色形式；例如在 R.D.NoS.11449 和 24241 及 JP-A-61-201247 中所述的释放漂白促进剂的成色剂以及例如在美国专利 4553477 中所述的配位体释放成色剂.

尽管可用于本发明的成色剂的例子示于表 B 中，但成色剂并不局限于这些例子.

用于本发明的成色剂可以借助各种已知分散方法用于该感光材料中.

以水包油型分散法使用的高沸点溶剂的例子在美国专利 2322027 中已有描述.

以水包油分散法使用和在常压下沸点为 175℃或更高的高沸点有机溶剂的例子是邻苯二甲酸酯(例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二环已酯、二（2-乙基已基）邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸癸酯、双（2，4-二叔戊基苯基）邻苯二甲酸酯、双(2，4-二叔戊基苯基）间苯二甲酸酯和双（1，1-二乙基丙基）邻苯二甲酸酯)；磷酸酯或膦酸酯(例如磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、2-乙基已基磷酸二苯酯、磷酸三环已酯、磷酸三（2-乙基已基）酯、三（十二烷基）磷酸酯、磷酸三（丁氧基乙基）酯、磷酸三（氯丙基）酯、二（2-乙基已基苯基）膦酸酯)；苯甲酸的酯（例如 2-乙基已基苯甲酸酯、十一烷基苯甲酸酯和 2-乙基已基一对羟基苯甲酸酯)；酰胺（例如 N，N-二乙基十二烷酰胺、N-N-二乙基月桂酰胺和 N-十四烷基吡咯烷酮)；醇或苯酚（例如异十八烷醇和 2，4-二叔戊基苯酚)；脂族羧酸的酯（例如双（2-乙基已基）癸二酸酯、壬二酸二辛酯、甘油三丁酸酯、异十八烷基乳酸酯和柠檬酸三辛酯)；一种苯胺衍生物（例如 N，N-二丁基-2-丁氧基-5-叔辛基苯胺)；以及烃（例如链烷烃、十二烷基苯和二异丙基萘)。一种沸点约 30℃或更高的、最好为 50℃至约 160℃的有机溶剂可作为一种辅助溶剂使用.

辅助溶剂的典型例子是乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯、甲基乙酮、环已酮、2-乙氧基乙酸乙酯和二甲基甲酰胺.

一种胶乳分散法的步骤和效果及一种可承载胶乳的例子在美国专利 4199363、西德专利申请公开说明书（OLS）Nos2541274 和 2541230 等中已有描述.

本发明可适用于各种彩色感光材料. 这些材料的典型例子是：用于一般用途或影片的彩色底片，用于幻灯片或电视的彩色反转片，彩色照相纸，彩色正片和彩色反转照相纸.

当本发明用作彩色摄影材料时，本发明可适用于具有不同结构的感光材料及具有不同层结构相结合的感光材料和特殊感光材料.

典型的例子是：例如在 JP-B-47-49031、JP-B-49-3843、JP-B-50-21248、JP-A-59-58147、JP-A-59-60437、JP-A-60-227256、JP-A-61-4043、JP-A-61-43743 和 JP-A-61-42657 中所公开的、其中成色剂的成色速度或扩散率与层结构相联系的感光材料；如在 JP-B-49-15495 和 U.S. Patent 3843469 中所公开的、其中一个相同的感色层分成二个或多个层的感光材料；如在 JP-B-53-37017、JP-B-53-37018、JP-A-51-49027、JP-A-52-143016、JP-A-53-97424、JP-A-53-97831、JP-A-62-200350 和 JP-A-59-177551 中所公开的感光材料，其中高感光度层和低感光度层或具有不同感色性层的排列是确定的.

在上面提及的 RD.NO.17643 的 28 页和 RD.NO.18716 的 647 页右栏至 648 页左栏中描述了适用于在这个发明中支持体例子.

本发明的彩色摄影感光材料可通过例如在上面提及的 RD. NO17643 的 28-29 页和 RD.NO.18716 的 651 页左栏至右栏中所述的一般方法来冲洗加工.

在本发明的感光材料显影中使用的彩色显影液最好是一种含有作为主要成分的芳香胺为基本组分的彩色显影剂的碱性水溶液. 作为彩色显影剂，虽然氨基苯酚基化合物是有效的，但最好使用对苯二胺基化合物. 对苯二胺基化合物的典型例子是 3-甲基-4-氨基-N，N-二乙苯胺、3-甲基-4-氨基

-N-乙基-N-β-羟乙基苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-β-甲磺酰氨基乙基苯胺、3-甲基-4-氨基-N-乙基-N-β-甲氧基乙基苯胺及其硫酸盐、氢氯化物和对甲苯磺酸盐。根据用途，这些化合物可以二种或多种结合使用。

通常，彩色显影液包括一种象碱金属的碳酸盐、硼酸盐或磷酸盐这样一类的pH缓冲剂和一种如溴化物、碘化物、苯并咪唑、苯并噻唑或巯基化合物这样一类的显影抑制剂或防灰雾剂。如果必要，此彩色显影液也包括一种如羟基胺、二乙基羟基胺、亚硫酸肼、N-酰基苯氨基脲、三乙醇胺、儿茶酚磺酸或三亚乙基二胺（1，4-二氮杂双环[2，2，2]）正辛烷这样一类的保护剂；一种如1，2-亚乙基二醇或二甘醇这样一类的有机溶剂；一种如苄醇、聚乙二醇、季铵盐或胺这样一类的显影促进剂；一种形成染料的成色剂；一种竞争成色剂；一种如硼氢化钠这样一类的灰化剂；一种如1-苯基-3-吡唑烷酮这样一类的辅助显影剂；一种增粘剂和一种如氨基多元羧酸、氨基多元膦酸、烷基膦酸或膦酰基羧酸这样一类的螯合剂。螯合剂的例子是乙二胺四乙酸、次氮基三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、环己二胺四乙酸、羟乙基亚氨基二乙酸、1-羟基亚乙基-1，1-双膦酸、次氮基-N，N，N-三亚甲基膦酸、乙二胺-N，N，N′，N′-四亚甲基膦酸和乙二胺一双（邻苯乙醇酸）及其盐类。

为进行反转显影，通常先进行黑白显影，然后进行彩色显影。对黑白显影剂来说，已知的黑白显影剂，例如氢醌这样一类的二羟基苯，如1-苯基-3-吡唑烷酮这样一类的3-吡唑烷酮以及如N-甲基-对氨基苯酚这样一类的氨基苯酚可以单独或以其二种或多种相结合使用。

彩色显影液和黑白显影液的pH值通常是9-12。尽管显影液的补充量取决于要冲洗加工的彩色摄影感光材料，但通常补充量是每平方米感光材料3升或更低。通过减少补充液中的溴化物离子浓度可以将补充量降低到500毫升或更低。在降低补充量的情况下，最好减少冲洗槽与空气的接触面积，以阻止溶液与空气接触时的蒸发和氧化。也可以通过利用能够抑制显影液中的溴化物离子累积量的方法降低补充量。

通常，彩色显影时间设定在2-5分钟之间。但是，可以通过设定较高温度和高pH值以及使用高浓度彩色显影液缩短冲洗时间。

在彩色显影之后，一般使感光乳剂层接受漂白。漂白可以与定影（漂白一定影）同时完成，或者单独进行。此外，为了提高冲洗速度，漂白定影可以在漂白之后进行。还有，根据用途，处理可以在具有两个连续槽的漂白定影液中完成，定影可以在漂定之前进行，或者漂白处理可以在漂定之后完成。漂白剂的例子是如铁（Ⅲ）、钴（Ⅲ）、铬（Ⅳ）和铜（Ⅱ）这样一类的多价金属化合物；对氧化物；醌；硝基化合物。漂白剂的典型例子是铁氰酸盐；重铬酸盐；铁（Ⅲ）和钴（Ⅲ）的有机配盐，举例来说，如乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、环己二胺四乙酸、甲基亚氨基二乙酸，和1，3-丙二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸这样一类的氨基多元羟酸配盐，或柠檬酸、酒石酸或苹果酸的配盐；过硫酸盐；溴酸盐；高锰酸盐和硝基苯。在这些化合物中，优先选用乙二胺四乙胺的铁（Ⅲ）配盐这样一类的氨基多元羧酸铁（Ⅲ）配盐和过硫酸盐，因为它们能提高冲洗速度并能防止环境污染。尤其是氨基多元羧酸铁（Ⅲ）配盐在漂白液和漂白定影液中都是有效的。使用氨基多元羧酸铁（Ⅲ）配盐的漂白液或漂白一定影液的pH值通常是5.5-8。但是，为了提高冲洗速度，可以在较低pH值下进行冲洗。

如果必要，在漂白液、漂白一定影液和前浴液中可以使用漂白促进剂。在下列专利说明书中述及了有效漂白促进剂的例子。这些化合物具有巯基或二硫基团，例如在美国专利3893858、西德专利1290812和2059988、JP-A-53-32736、JP-A-53-57831、JP-A-53-37418、JP-A-53-72623、JP-A-53-95630、JP-A-53-95631、JP-A-53-104232、JP-A-53-124424、JP-A-53-141623和JP-A-53-28426及RD.NO.17129（1978年7月）中所述的；在JP-A-50-140129中所述的噻唑烷衍生物；在JP-B-45-8506、JP-A-52-20832、JP-A-53-32735和美国专利3706561中所述的硫脲衍生物；在西德专利1127715和JP-A-53-16235中所述的碘化物；在西德专利966410和2748430中所述的聚氧乙烯化合物；在JP-B-45-8836中所述的多胺化合物；

在 JP- A- 49- 42434、JP- A- 49- 59644、JP- A- 53- 94927、JP- A- 35727、JP-A-55-26506 和 JP-A-58-163940 中所述的化合物；以及溴化物离子．在上述这些化合物中．优选的是一种具有巯基或二硫基团的化合物，因为它具有良好的促进效果．尤其是在美国专利 3893858、西德专利 1290812 和 JP-A-53-95630 中所述的化合物是更可取的．在美国专利 4552834 中所述的化合物也是优先选用的．这些漂白促进剂可以加入感光材料中．这些漂白促进剂尤其在用于摄影的彩色摄影感光材料的漂白一定影中是有效的．

定影剂的例子是硫代硫酸盐、硫氰酸盐、硫醚基化合物、硫脲和大量的碘化物．在这些化合物中，硫代硫酸盐、尤其是硫代硫酸铵可以用于最大的用途范围．优先选用一种亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或羰基亚硫酸氢盐的加合物作为漂白一定影液的保护剂．

本发明的卤化银彩色摄影感光材料通常在脱银之后进行水洗和／或稳定步骤．在水洗步骤中所用水量可以人为地根据感光材料的性能（例如由所用的如成色剂这样一类物质确定的性能）、材料用途、水温、水槽数目（步骤数目）、代表逆流或顺流的补液流程以及其它条件在一个大范围内确定．可以按照"Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers" Vol. 64, PP. 248- 253 (May 1955) 中所述的一种方法获得在多次逆流流程中的水量和水槽数目之间的关系．

按照上述多级逆流流程可以大大减少用于水洗的水量．但是，由于水洗水在水槽中停留较长时间，细菌倍增以及不希望的漂浮物附着于感光材料上．为了解决本发明的彩色摄影感光材料冲洗中出现的这种问题，可以十分有效地利用如日本专利申请 61-131632 中所述的降低钙和镁离子的方法．此外，可以使用如在 JP-A-57-8542 中所述的异噻唑酮化合物和氯基吲唑（Cyahben diazole）这样一类的杀菌剂；如氯化异氰尿酸钠这样一类的氯基杀菌剂以及象 Hiroshi Horiguchi, "Chemistry of Antiba-cterial and Antifungal Agents", Eiscigijutsu— Kai 等人的 " Sterilization, Antibacterial, and Antifungal Techniques for Microorganisms", 和 Nippon Bokin Bokabi Gakkai 等人的"Cyclopedia of Antibaoterial and Antifungal Agents"中所述的苯并三唑这样一类的杀菌剂．

用于水洗本发明摄影感光材料的水的 pH 值是 4-9，最好是 5-8．水温和水洗时间可根据感光材料的性能和用途而改变．通常，在 15-45℃的温度下水洗时间是 20 秒至 10 分钟，而最好在 25-40℃下是 30 秒至 5 分钟．本发明的感光材料可以直接利用稳定液代替水洗进行冲洗．在 JP- A- 57- 8543、JP- A- 58- 14834 和 JP-A-60-220345 中所述的所有已知方法可以在上述稳定冲洗加工中使用．

另外，稳定处理有时在水洗之后进行．一个实施例是含有福尔马林和一种表面活性剂的稳定液被用作彩色摄影感光材料的后浴液．各种螯合剂和杀菌剂也可以添加到稳定液中．

在补充水洗和／或稳定液时产生的溢流可以在象脱银步骤这样的其它步骤中再使用．

本发明的卤化银彩色感光材料可以含有彩色显影剂，以简化冲洗过程和提高冲洗速度．为此目的，优先选择使用彩色显影剂的各种原始物质．例子是美国专利 3342597 所述的一种茚苯胺基化合物；美国专利 3342599 和 RD.NO.14850 和 15159 所述的席夫碱化合物；RD.NO.13924 所述的一种 3-羟基丁醛化合物；美国专利 3719492 所述的一种金属配盐；以及 JP-A-53-135628 所述的尿烷基化合物．

如果必要，为了加速彩色显影，本发明的卤化银彩色感光材料可以含有各种 1-苯基-3-吡唑烷酮．JP- A- 56- 64339、JP- A- 57- 144547 和 JP-A-58-115438 描述了这种化合物的代表性的例子．

本发明的每种冲洗液在 10-50℃的温度下使用．虽然一种普通液的温度是 33-38℃，但是在较高温度下可以加速冲洗过程而缩短冲洗时间，或者在较低温度下可以改进影像质量或冲洗液的稳定性．为了节省用于感光材料的银，可利用西德专利 2226770 或美国专利 3674499 所述的钴加厚或过氧化氢加厚完成冲洗过程．

本发明的卤化银感光材料也适用于例如美国专利 4500626、JP- A- 60- 133449、JP- A- 59- 218443、JP- A- 61- 238056 和

EP210660A2 所公开的热显影感光材料.

下面通过实施例更详细地描述本发明.

实施例 1

具有 20%（摩尔）平均碘含量和 0.8μm 平均球形当量直径的双孪晶体颗粒用作晶种，利用可控双喷射法在明胶水溶液中形成感光乳剂，这种乳剂含有核／壳比为 1∶2，2%（摩尔）的外壳碘化物的碘含量和平均球形当量直径为 1.2μm 的孪生晶体.

在颗粒形成之后，该乳剂在 40℃、pAg 为 8.9 和 pH 为 6.3 的条件下经受一般脱盐／水洗步骤，由此制备成感光乳剂 Em-1. 从另一方面来说. 当按照如 Em-1 的相同的步骤完成颗粒形成时，在外壳形成开始时前一分钟，以表 1-1 中所示的量将硫代磺酸化合物 1-10、1-6、1-2、1-16 和 1-21 各自加入反应器中，由此制备感光乳剂 Em-2 至 Em-6.

表 1-1

感光乳剂编号	硫代磺酸化合物	对每摩尔银加入量
Em-2	1-10	3×10^{-5} mol
Em-3	1-6	同上
Em-4	1-2	同上
Em-5	1-16	同上
Em-6	1-21	同上

当按照如 Em-1 的相同步骤完成颗粒形成后，在外壳形成开始后一分钟，以表 1-2 所示的量分别加入还原增感剂 2-A、2-B 和 2-C，由此制备感光乳剂 E_m-7 至 E_m-15.

表 1-2

感光乳剂编号	还原增感剂	每摩尔根加入量
Em-7	2-A	1×10^{-5} mol
Em-8	2-A	3×10^{-5} mol
Em-9	2-A	1×10^{-4} mol
Em-10	2-B	1×10^{-6} mol
Em-11	2-B	3×10^{-6} mol
Em-12	2-B	1×10^{-5} mol
Em-13	2-C	3×10^{-6} mol
Em-14	2-C	1×10^{-5} mol
Em-15	2-C	3×10^{-5} mol

还原增感剂:

2-A　二氧化硫脲;

2-B　二甲胺甲硼烷;

2-C　氯化锡.

当按照如 Em-1 的相同步骤完成颗粒形成时，在外壳形成开始前 1 分钟添加硫代磺酸化合物 1-10、1-6、1-12、1-16 和 1-21，而在外壳形成开始后一分钟以最佳量添加还原增感剂 2-A、2-B 和 2-C，由此制备表 1-3 所列出的本发明感光乳剂 Em-16 至 Em-30.（表 1-3 见文后）

按照上述步骤制备的本发明的感光乳剂 Em-16 至 Em-30 和比较例的感光乳剂 1-15 利用硫代硫酸钠和氯金酸进行最佳的金加硫增感的化学增感处理.

将感光乳剂和保护层以如表 1-4 中所示用量涂布在具有底层的三乙酰纤维素片基上.

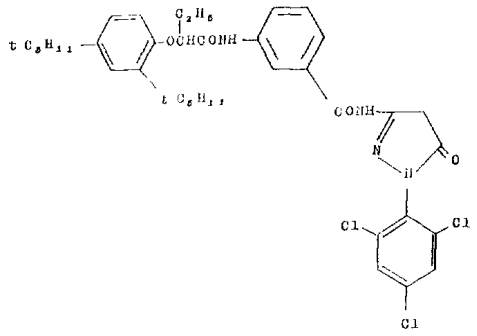
表 1-4

(1)乳剂层

乳剂:化学增感乳剂 1-30

(银 1.7×10^{-2}mol／m^2)

成色剂:(1.5×10^{-3}mol／m^2)



磷酸三甲苯酯　(1.10g／m^2)

明胶　(2.30g／m^2)

(3)保护层

2,4-二氯三嗪-6-羟基-S-三嗪钠盐

(0.08g／m^2)

明胶　(1.80g／m_2)

这此样片进行感光测定曝光,继而完成下列彩色显影.

通过绿色滤光镜对冲洗过的样片进行密度测定. 所得到的摄影性能结果例于表 1-5.

在 38℃和下列条件下完成显影.

1.彩色显影	2分45秒
2.漂白	6分30秒
3.水洗	3分15秒
4.定影	6分30秒
5.水洗	3分15秒
6.稳定	3分15秒

在上述步骤中使用的冲洗药液组成如下:

彩色显影液:

次氮基三乙酸钠	1.4g
亚硫酸钠	4.0g
碳酸钠	30.0g
溴化钾	1.4g
硫酸胲	2.4g
4-(N-乙基-N-β-羟乙氨基)-2-甲基-苯胺硫酸盐	4.5g
水	加至1L

漂白液:

溴化铵	160.0g
氨水(28%重量比)	25.0ml
乙二胺四乙酸钠铁(Ⅲ)三水合物	130g
冰醋酸	14ml
水	加至1L

定影液:

四聚磷酸钠	2.0g
亚硫酸钠	4.0g
硫代硫酸铵(10%W/V)	175.0ml
亚硫酸氢钠	4.6g
水	加至1L

稳定液:

福尔马林	8.0ml
水	加至1L

在这种情况下，常规的光楔曝光进行1秒和1/100秒.

在色温4800°K下通过使用滤光镜调节光源，通过使用蓝滤光镜（BPN42: 由Foji photo Film Co. Ltd，可以买到）滤掉蓝光. 感光度是使用来自灰雾的光学密度为0.2的某点的密度来比较. 感光度以相对感光度例出，假定使用感光乳剂Em-1的样片感光度是100（100对于1/100秒和1秒两种情况都采用）.

表1-5

感光乳剂编号	1秒曝光感光度	1/100秒曝光感光度	灰雾度	备注
Em-1	100	100	0.20	比较例
2	75	80	0.19	〃
3	76	81	0.19	〃
4	79	83	0.18	〃
5	70	75	0.18	〃
6	70	73	0.18	〃
7	106	103	0.23	〃
8	104	100	0.26	〃
9	90	85	0.31	〃
10	106	103	0.26	〃
11	106	100	0.31	〃
12	90	80	0.41	〃
13	106	103	0.25	〃
14	104	100	0.29	〃
15	95	85	0.34	〃
16	132	126	0.20	本发明
17	132	126	0.24	〃
18	126	120	0.22	〃
19	126	120	0.21	〃
20	132	126	0.24	〃
21	126	120	0.22	〃
22	135	126	0.22	〃
23	140	132	0.25	〃
24	126	120	0.23	〃
25	120	112	0.22	〃
26	120	115	0.26	〃
27	123	112	0.24	〃
28	123	115	0.21	〃
29	117	112	0.24	〃
30	117	112	0.23	〃

正如由表1-5明显地看到的那样，本发明每种感光乳剂具有低灰雾度和高感光度（尤其是在低光强度的情况下）.

实施例2

按照实施例1所述配制感光乳剂的方法，在外壳形成开始后一分钟加入还原增感剂2-B. 在这种情况下，分别加入硫代磺酸化合物1-6和

1-16；即在外壳形成开始前 1 分钟；在外壳形成结束前 10 分钟（在形成约 83%外壳部分之后）；立即在外壳形成结束之后；以及立即在化学增感处理开始之前，由此制备如表 2-1 所示的感光乳剂 Em-31 至 Em-38,这些感光乳剂已最恰当地进行金加硫增感处理。

硫代磺酸化合物的加入时间:

a: 外壳形成开始前一分钟;

b: 外壳形成开始前十分钟

c: 立即在外壳形成结束之后

d: 立即在化学增感开始之前。(表 2-1 见文后)

将这些感光乳剂按照如实施例 1 相同的步骤涂布以进行感光测定评定,由此获得的结果示于表 2-2 中。与实施例 1 相似，按照相对感光度评定感光度。相对感光度是假定最适宜地进行金加硫增感处理的 Em-1 的感光度是 100。(表 2-2 见文后)

在这种情况下，Em-31 和 Em-35 基本上等于 Em-20 和 Em-26。

正如表 2-2 明显地看到的那样，在存在硫代磺酸化合物条件下进行还原增感的感光乳剂具有最佳的摄影性能。

实施例 3

将下列染料加入如表 3-1 所示、在实施例 1 中制备的化学增感乳剂中，由此制备光谱增感乳剂。

将所制备的感光乳剂按照与实施例 1 相同的步骤进行涂布以进行感光测定。

染料组 1（感红染料）

增感染料Ⅸ　　5.4×10^{-5} 摩尔／摩尔银

增感染料Ⅱ　　1.4×15^{-5} 摩尔／摩尔银

增感染料Ⅲ　　2.4×10^{-4} 摩尔／摩尔银

增感染料Ⅳ　　3.1×10^{-5} 摩尔／摩尔银

染料组 2(感绿染料)

增感染料Ⅴ　　3.5×10^{-5} 摩尔／摩尔银

增感染料Ⅵ　　8.0×10^{-5} 摩尔／摩尔银

增感染料Ⅶ　　3.0×10^{-5} 摩尔／摩尔银

染料组 3(感兰染料)

增感染料Ⅷ　　2.2×10^{-4} 摩尔／摩尔银

增感染料Ⅱ-Ⅸ的结构示于后面给出的表 C 中。

光谱增感乳剂	染料组	感光乳剂	备　注
Em-39	1 感红染料	Em-1	比较例
40	2 感绿染料	Em-1	比较例
41	3 感兰染料	Em-1	比较例
42	1	Em-7	比较例
43	2	Em-7	比较例
44	3	Em-7	比较例
45	1	Em-13	比较例
46	2	Em-13	比较例
47	3	Em-13	比较例
48	1	Em-16	本发明
49	2	Em-16	本发明
50	3	Em-16	本发明
51	1	Em-20	本发明
52	2	Em-20	本发明
53	3	Em-20	本发明
54	1	Em-23	本发明
55	2	Em-23	本发明
56	3	Em-23	本发明
57	1	Em-27	本发明
58	2	Em-27	本发明
59	3	Em-27	本发明

按照如实施例 1 相同步骤完成的感光测定，所不同在于此添加感红和感绿染料的乳剂是采用黄色滤光镜（SC-52: 由 Foji Photo Film Co.Ltd.可以买到）代替在实施例 1 中使用的兰色滤光镜进行曝光，而添加感兰染料的乳剂不使用滤光镜。以相对感光度在表 3-2 中示出 Em-39 至 Em-59 感光度，相对感光度是假定 1 秒和 1／100 秒曝光的 Em-39、Em-40 和 Em-41 的感光度为 100。

表 3-2

光谱增感乳剂	1 秒曝光感光度	1/100 秒曝光感光度	灰雾度	备注
Em-39	100	100	0.21	比较例
40	100	100	0.21	〃
41	100	100	0.20	〃
42	101	100	0.25	〃
43	102	102	0.23	〃
44	102	103	0.23	〃
45	102	99	0.28	〃
46	102	100	0.26	〃
47	102	102	0.26	〃
48	125	120	0.25	本发明
49	130	125	0.23	〃
50	140	130	0.24	〃
51	126	122	0.24	〃
52	128	125	0.23	〃
53	136	128	0.22	〃
54	126	122	0.26	〃
55	128	124	0.25	〃
56	131	125	0.24	〃
57	115	112	0.26	〃
58	118	113	0.25	〃
59	119	115	0.23	〃

实施例 4

按照实施例 1 的步骤完成颗粒形成，除了在外壳生长期间改变 pH 和 pAg 以完成还原增感之外．在此情况下，在外壳形成开始前一分钟加入硫代磺酸化合物．调节的 pH 和 pAg 值及的用量列于表 4-1 中．在脱盐/水洗步骤后的再分散中的 pH 和 pAg 值与实施例 1 相同．

表 4-1

感光乳剂编号	pH	pAg	硫代磺酸化合物	加入量 (每摩尔银)	备注
Em-60	6.0	8.9	—	—	比较例
61	6.0	8.9	1-2	1×10^{-5}mol	比较例
62	6.0	8.9	1-21	〃	〃
63	6.0	6.7	—	—	〃
64	6.0	6.7	1-2	1×10^{-5}mol	本发明
65	6.0	6.7	1-21	〃	〃
66	9.0	8.9	—	—	比较例
67	9.0	8.9	1-2	1×10^{-5}mol	本发明
68	9.0	8.9	1-21	〃	〃
69	9.0	6.7	—	—	比较例
70	9.0	6.7	1-2	3×10^{-5}mol	本发明
71	9.0	6.7	1-21	〃	〃

按照上述步骤制备的感光乳剂 60-71 按照如实施例 1 的相同步骤进行最佳的化学增感，按照如实施例 1 相同的步骤涂布样片，并且按照如实施例 1 相同的步骤进行感光测定．所得结果列出在表 4-2 中．

表 4-2

感光乳剂编号	1 秒曝光的感光度	1/100 秒曝光的感光度	灰雾度	备注
Em-60	100	100	0.20	比较例
61	79	83	0.18	〃
62	70	73	0.18	〃
63	103	103	0.31	〃
64	115	112	0.22	本发明
65	112	111	0.24	〃
66	103	102	0.33	比较例
67	114	112	0.23	本发明
68	112	110	0.25	〃
69	102	98	0.40	比较例
70	116	111	0.28	本发明
71	113	110	0.30	〃

在表 4-2 中，感光度按照相对感光度表示，假定经 1 秒和 1/100 秒两种曝光的感光乳剂 Em-60 的感光度为 100．正如由表 4-2 明显地看到的那样，本发明在存在明胶情况下，控制在颗粒形成过程中的 pH 和 pAg 值完成的还原增感中是有效的．

实施例 5

将具有下列组成的许多层涂布在涂有底层的三乙酰纤维素片基上，制备作为多层彩色感光材料的样片 501．

感光层的组成:

以 g/m^2 为单位与相应组分对应的数字表示的涂布量．齿化银以含银量表示．增感染料的涂布量以在相同层中的对每摩尔齿化银的涂布量用摩尔为单位表示．

样片 501:

第 1 层: 防光晕层

黑色胶体银	银	0.18
明胶		1.40

第 2 层:间隔层

2-5-二-叔-十五烷基氢醌	0.18
EX-1	0.07

EX-3 0.02
EX-12 0.002
U-1 0.06
U-2 0.08
U-3 0.10
HBS-1 0.10
HBS-2 0.02
明胶 1.04

第3层:第一层感红乳剂层

单分散碘溴化银乳剂(碘化银=6%(摩尔)
平均颗粒尺寸=0.6 μm, 颗粒尺寸偏差率=0.15)

银 0.55
增感染料Ⅰ 6.9×10^{-5}
增感染料Ⅱ 1.8×10^{-5}
增感染料Ⅲ 3.1×10^{-4}
增感染料Ⅳ 4.0×10^{-5}
EX-2 0.350
HBS-1 0.005
EX-10 0.020
明胶 1.20

第4层:第二层感红乳剂层

扁平碘溴化银乳剂(碘化银=10%(摩尔), 平均颗粒尺寸=0.7μm, 平均形态比=5.5, 平均厚度=0.2μm)

银 1.0
增感染料Ⅰ 5.1×10^{-5}
增感染料Ⅱ 1.4×10^{-5}
增感染料Ⅲ 2.3×10^{-4}
增感染料Ⅳ 3.0×10^{-5}
EX-2 0.400
EX-3 0.050
EX-10 0.015
明胶 1.30

第5层:第三层感红乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅰ

银 1.60
EX-3 0.240
EX-4 0.120
HBS-1 0.22
HBS-2 0.10
明胶 1.63

第6层:间隔层

EX-5 0.040
HBS-1 0.020
明胶 0.80

第7层:第一层感绿乳剂层

扁平的碘溴化银乳剂[碘化银=6%(摩尔),平均颗粒尺寸=0.6μm,平均形态比=6.0, 平均厚度=0.15μm]

银 0.40
增感染料Ⅴ 3×10^{-5}
增感染料Ⅵ 1.0×10^{-4}
增感染料Ⅶ 3.8×10^{-4}
EX-6 0.260
EX-1 0.021
EX-7 0.030
EX-8 0.025
HBS-1 0.100
HBS-4 0.010
明胶 0.75

第8层:第二层感绿乳剂层

单分散碘溴化银乳剂[碘化银=9%(摩尔),平均颗粒尺寸=0.7μm,颗粒尺寸偏差率=0.18]

银 0.80
增感染料Ⅴ 2.1×10^{-5}
增感染料Ⅵ 7.0×10^{-5}
增感染料Ⅶ 2.6×10^{-4}
EX-6 0.180
EX-8 0.010
EX-1 0.008
EX-7 0.012
HBS-1 0.160
HBS-4 0.008
明胶 1.10

第9层:第三层感绿乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅱ

银 1.2
EX-6 0.065
EX-11 0.030
EX-1 0.025
HBS-1 0.25
HBS-2 0.10
明胶 1.74

第10层:黄滤光层

黄色胶体银	银	0.05
EX-5		0.08
HBS-3		0.03
明胶		0.95

第 11 层:第一层感兰乳剂层

扁平碘溴化银乳剂[碘化银＝6%(摩尔),平均颗粒尺寸＝0.6μm,平均形态比＝5.7, 平均厚度＝0.15μm]

银	0.24
增感染料Ⅷ	3.5×10^{-4}
EX-9	0.85
EX-8	0.12
HBS-1	0.28
明胶	1.28

第 12 层:第二层感兰乳剂层

单分散碘溴化银乳剂(碘化银＝10%(摩尔)百分数,平均颗粒尺寸＝0.8μm, 颗料尺寸偏差率＝0.16)

银	0.45
增感染料Ⅷ	2.1×10^{-4}
EX-9	0.20
EX-10	0.015
HBS-1	0.03
明胶	0.46

第 13 层:第三层感兰乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅲ

银	0.77
EX-9	0.20
HBS-1	0.07
明胶	0.69

第 14 层:第一层保护层

碘溴化银乳剂[碘化银＝1%(摩尔),平均颗粒尺寸＝0.07μm]

银	0.5
U-4	0.11
U-5	0.17
HBS-1	0.90
明胶	1.00

第 15 层:第二层保护层

聚甲基丙烯酸酯颗粒	
(颗粒尺寸＝1.5μm)	0.54
S-1	0.15

S-2	0.05
明胶	0.72

除上述组分外，还向每层加明胶坚膜剂 H-1 和／或表面活性剂.

在样片 501 中使用的化合物的化学结构或名称列于后面出现的表 D 中.

按照如样片 501 相同的步骤制备样片 502-505，不同之处在于在第 5 层中的碘溴化银乳剂Ⅰ，第 9 层中的碘溴化银乳剂Ⅱ和第 13 层中的碘溴化银乳剂Ⅲ是变化了.

这些样片接受感光测定曝光，以完成下列彩色显影.

冲洗过的样片通过使用红、绿和兰滤色镜测定密度. 所得结果示于表 5-1.

以感红、感绿和感兰层的相对感光度表示摄影性能的结果，假定样片 501 的感光度为 100.

冲洗方法:

在 38℃ 按照下列冲洗步骤完成彩色显影的冲洗加工.

彩色显影	3 分 15 秒
漂白	6 分 30 秒
水洗	2 分 10 秒
定影	4 分 20 秒
水洗	3 分 15 秒
稳定化	1 分 05 秒

在各个步骤中使用的冲洗药液组成如下:

彩色显影液:	
二亚乙基三胺五乙酸	1.0g
1-羟基亚乙基-1, 1-双膦酸	2.0g
亚硫酸钠	4.0g
碳酸钾	30.0g
溴化钾	1.4g
碘化钾	1.3g
硫酸羟基胺	2.4g
4-(N-乙基-N-β-羟乙氨基)-2-甲基苯胺硫酸盐	4.5g
水	加至 1.0L
pH	10.0
漂白液:	
乙二胺四乙酸铵铁(二水合物)	100.0g
乙二胺四乙酸二钠盐	10.0g
溴化铵	150.0g

硝酸铵	10.0g
水	加至 1.0l
pH	6.0
定影液:	
乙二铵四乙酸二钠盐	1.0g
亚硫酸钠	4.0g
硫代硫酸铵水溶液(70%)	175.0ml
亚硫酸氢钠	4.6g
配制用水	10.0l
pH	6.6
稳定液:	
福尔马林(40%)	2.0ml
聚氧乙烯-对-单壬基-苯基醚	0.3g
(平均聚合度＝10)	
配制用水	1.0l

(表 5-1 见文后)

正如用表 5-1 明显地看到的那样，在本发明的感光乳剂中，提高感光性效果的同时几乎不增加灰雾度.

实施例 6

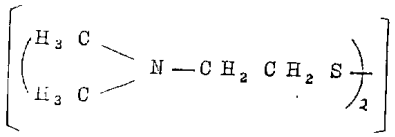
对比例的样片 501 和本发明的样片 502-505 按照如实施例 5 相同的步骤进行曝光并利用自动显影机进行如下冲洗.

冲洗方法:

步骤	时间	温度
彩色显影	3 分 15 秒	38℃
漂白	1 分 0 秒	38℃
漂白定影	3 分 15 秒	38℃
水洗(1)	40 秒	35℃
水洗(2)	1 分 0 秒	35℃
稳定	40 秒	38℃
干燥	1 分 15 秒	55℃

下面说明冲洗药液的组成.

彩色显影液:	g
二亚乙基三胺五乙酸	1.0
1-羟基亚乙基-1,1-双膦酸	3.0
亚硫酸钠	4.0
碳酸钾	30.0
溴化钾	1.4
碘化钾	1.5mg
硫酸羟基胺	2.4
4-[N-乙基-N-(β-羟乙基)氨基]-	
2-甲基苯胺硫酸盐	4.5
水	加至 1.0l
pH	10.05
漂白液:	g
乙二胺四乙酸铵铁(二水合物)	120.0
乙二胺四乙酸二钠盐	10.0
溴化铵	100.0
硝酸铵	10.0
漂白促进剂	0.005 摩尔



氨水溶液(27%)	15.0ml
水	加至 1.0l
pH	6.3
漂白一定影液:	g
乙二胺四乙酸铵铁(二水合物)	50.0
乙二胺四乙酸二钠盐	5.0
亚硫酸钠	12.0
硫代硫酸铵水溶液(70%)	240.0ml
氨水溶液(27%)	6.0ml
水	1.0l
pH	7.2

水洗液:

将自来水供入用 H 型强酸阳离子交换树脂(离子交换树脂 IR-120B:由 Rohm & Haas CO. 可以买到)和 OH 型强碱阴离子交换树脂(离子交换树脂 IR-400)填充的混合柱，将钙和镁的浓度设定在 3 毫克／升或更低. 接着加入二氯化异氰尿酸钠（按 20 毫克／升）和硫酸钠（按 1.5 克／升). 溶液的 pH 落入到 6.5-7.5 范围内.

稳定液:	g
福尔马林(37%)	2.0ml
聚氧乙烯-对-单壬基-苯基醚	0.3
(平均聚合度＝10)	
乙二胺四乙酸二钠盐	0.05
配制用水	1.0l
pH	5.0-8.0

本发明的样片 502-505 在进行上述冲洗加工之后给出如实施例 5 中所述的良好结果.

实施例 7

比较例的样片 501 和本发明的样片 502-505

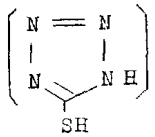
按照与实施例 5 相同的步骤曝光，并利用自动显影机进行如下冲洗:

冲洗方法:

步骤	时间	温度
彩色显影	2 分 30 秒	40℃
漂白一定影	3 分 0 秒	40℃
水洗(1)	20 秒	35℃
水洗(2)	20 秒	35℃
稳定	20 秒	35℃
干燥	50 秒	65℃

下面说明冲洗药液的组成.

彩色显影液:	g
二亚乙基三胺五乙酸	2.0
1-羟基亚乙基-1,1-双膦酸	3.0
亚硫酸钠	4.0
碳酸钾	30.0
溴化钾	1.4
碘化钾	1.5mg
硫酸羟基胺	2.4
4-[N-乙基-N-(β-羟乙基)氨基]-2-甲基苯胺硫酸盐	4.5
水	加至 1.0l
pH	10.05
漂白一定影液	g
乙二胺四乙酸铵铁(二水合物)	50.0
乙二胺四乙酸二钠盐	5.0
亚硫酸钠	12.0
硫代硫酸铵的水溶液(70%)	260.0ml
乙酸(98%)	5.0ml
漂白促进剂	0.01 摩尔



水	加至 1.0l
pH	6.0

水洗液:

将自来水供入用 H 型强酸阳离子交换树脂(离子交换树脂 IR-120B:由 Rohm & Haas CO. 可以买到)和 OH 型强碱阴离子交换树脂(离子交换树脂 IR-400)填充的混合柱中，将钙和镁的浓度设定在 3 毫克／升或更低．接着加入二氯化异氰尿酸钠

(20 毫克／升) 和硫酸钠 (1.5 克／升)．此溶液的 pH 值落入 6.5-7.5 范围内.

稳定液:	g
福尔马林	2.0ml
聚氧乙烯-对-单壬基-苯基醚	0.3
(平均聚合度＝10)	0.05
乙二胺四乙酸二钠盐	加至 1.0l
水	5.0-8.0
pH	

本发明的 502-505 样片在经受上述的冲洗之后得到如实施例 5 中所述的良好结果.

实施例 8

在涂有底层的三乙酰纤维素片基上形成具有如下组成的多层,由此制备作为多层彩色感光材料的样片 601.

感光层的组成:

成色剂的涂布用量以 g 单位表示，卤化银和胶体银的涂布用量以银的 g／m^2 表示，增感染料的涂布用量以相同层中对每摩尔卤化银涂布的摩尔数量表示.

第 1 层: 防光晕层

黑色胶体银	涂布银量	0.2
明胶		2.2
UV-1		0.1
UV-2		0.2
Cpd-1		0.05
Solv-1		0.01
Solv-2		0.01
Solv-3		0.08

第 2 层:间隔层

溴化银微粒(球形当量直径＝0.07μm)	
涂布银量	0.15
明胶	1.0
Cpd-2	0.2

第 3 层:第一感红乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝10.0%(摩尔), 内高 AgI 型,球当量直径＝0.7μm,球当量直径偏差率＝14%, 十四面体状颗粒)

涂布银量	0.26

碘溴化银乳剂(AgI＝4.0%(摩尔), 内高 AgI 型, 球当量直径＝0.4μm, 球当量直径偏差率＝22%, 十四面体状颗粒)

涂布银量	0.2
明胶	1.0
EXS-1	4.5×10^{-4}
EXS-2	1.5×10^{-4}
EXS-3	0.4×10^{-4}
EXS-4	0.3×10^{-4}
EXC-1	0.33
EXC-2	0.009
EXC-3	0.023
EXC-6	0.14

第 4 层:第二感红乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝16%(摩尔), 内高 AgI 型, 球当量直径＝1.0μm, 球当量直径偏差率＝25%, 扁平颗粒,直径／厚度比＝4.0)

涂布银量	0.55
明胶	0.7
EXS-1	3×10^{-4}
EXS-2	1×10^{-4}
EXS-3	0.3×10^{-4}
EXS-4	0.3×10^{-4}
EXC-3	0.05
EXC-4	0.10
EXC-6	0.08

第 5 层:第 3 感红乳剂层

碘溴化银乳剂 I(内高 AgI 型,球当量直径＝1.2μm, 球当量直径偏差率＝28%),

涂布银量	0.9
明胶	0.6
EXS-1	2×10^{-4}
EXS-2	0.6×10^{-4}
EXS-3	0.2×10^{-4}
EXS-4	0.07
EXC-5	0.06
Solv-1	0.12
Solv-2	0.12

第 6 层:间隔层

明胶	1.0
Cpd-4	0.1

第 7 层:第 1 感绿乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝10.0%(摩尔), 内高 AgI 型,球当量直径＝0.7μm, 球当量直径偏差率＝14%, 十四面体状颗粒)

涂布银量	0.2

碘溴化银乳剂(AgI＝4.0%(摩尔), 内高 AgI 型, 球当量直径＝0.4μm, 球当量直径偏差率＝22%, 十四面体状颗粒)

涂布银量	0.1
明胶	1.2
EXS-5	5×10^{-4}
EXS-6	2×10^{-4}
EXS-7	1×10^{-4}
EXM-1	0.41
EXM-2	0.10
EXM-5	0.03
Solv-1	0.2
Solv-5	0.03

第 8 层:第 2 感绿乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝10%(摩尔), 内高碘化物型,球当量直径＝1.0μm, 球当量是直径偏差率＝25%,扁平颗粒,直径／厚度比＝3.0)

涂布银量	0.4
明胶	0.35
EXS-5	3.5×10^{-4}
EXS-6	1.4×10^{-4}
EXS-7	0.7×10^{-4}
EXM-1	0.09
EXM-3	0.01
Solv-1	0.15
Solv-5	0.03

第 9 层:间隔层

明胶	0.5

第 10 层:第 3 感绿乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅱ(内高 AgI 型,球当量直径＝1.2μm, 球当量直径偏差率＝28%)

涂布银量	1.0
明胶	0.8
EXS-5	2×10^{-4}
EXS-6	0.8×10^{-4}
EXS-7	0.8×10^{-4}
EXM-3	0.01
EXM-4	0.04
EXC-4	0.005
Solv-1	0.2

第 11 层:黄滤光层

Cpd-3	0.05
明胶	0.5
Solv-1	0.1

第 12 层:间隔层

明胶	0.5
Cpd-2	0.1

第 13 层:第一感兰乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI=10%(摩尔), 内高碘化物型,球当量直径=0.7μm,球当量直径偏差率=14%, 十四面体状颗粒)

涂布银量	0.1

碘溴化银乳剂(AgI=4.0%(摩尔), 内高碘化物型,球当量直径=0.4μm,球当量直径偏差率=22%, 十四面体状颗粒)

涂布银量	0.05
明胶	1.0
EXS-8	3×10^{-4}
EXY-1	0.53
EXY-2	0.02
Solv-1	0.15

第 14 层:第 2 感兰乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI=19.0%(摩尔),内高 AgI 型,球当量直径=1.6μm,球当量直径偏差率=16%, 十四面体状颗粒)

涂布银量	0.19
明胶	0.3
EXS-8	2×10^{-4}
EXY-1	0.22
Solv-1	0.07

第 15 层:间隔层

碘溴化银微粒(AgI=2%(摩尔),均匀型,球当量直径=0.13μm)

涂布银量	0.2
明胶	0.36

第 16 层:第 3 感兰乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅲ(内高 AgI 型,球当量直径=1.2μm,

球当量直径偏差率=28%)

涂布银量	1.0
明胶	0.5
ExS-8	1.5×10^{-4}
ExY-1	0.2
Solv-1	0.07

第 17 层:第 1 保护层

明胶	1.8
Uv-1	0.1
Uv-2	0.2
Solv-1	0.01
Solv-2	0.01

第 18 层:第 2 保护层

溴化银微粒(球当量直径=0.07μm)

涂布银量	0.18
明胶	0.7
聚甲基丙烯酸甲酯颗粒(直径=1.5μm)	0.2
W-1	0.02
H-1	0.4
Cpd-5	1.0

样片 601 中所用化合物的化学结构名列于后面所示的表 E 中.

样片 602 至 605 按制备样片 601 的相同步骤来制备, 只不过将碘溴化银乳剂 I 改到第 5 层, 将碘溴化银乳剂Ⅱ改到第 10 层, 并将碘溴化银乳剂Ⅲ改到第 16 层.

将这些样片在 40℃ 温度和 70% 相对湿度条件下放置 14 小时, 然后按例 5 的同样步骤使之经受感光测定曝光, 进行彩色显影.

用红、绿和蓝滤光镜对冲洗加工过的样片进行密度测量. 所得结果列于表 6-1.

照相性能的结果, 假定样片 601 的感光度为 100, 以感红层, 感绿层和感兰层的相对感光度来表示.

由表 6-1 显示, 在本发明的各乳剂中. 呈现感光度提高而几乎不增加灰雾的效应.

(表 6-1 见文后)

实施例 9

涂有底层的三乙酰纤维素片基上形成具有下列组成的各层, 以此将样片 701 制成多层彩色感光材料.

各感光层的组成

卤化银或胶体银的涂布量以每平方米银的量数为单位来表示, 成色剂、添加剂和明胶的涂布量以 g/m^2 来表示其单位, 而增感染料的涂布量则以同一层中每摩尔卤化银的染料摩尔数来表示. 代表添

加剂的各符号具有下列含义．注意，如某种添加剂有多种作用，则仅表示出其中的一种作用．

UV：紫外吸收剂，Solv：高沸点有机溶剂，ExF：染料，ExS：增感染料，ExC：青色成色剂，ExM：品红色成色剂，ExY：黄成色剂，Cpd：添加剂．

第1层：防光晕层

黑色胶体银	0.15
明胶	2.9
UV-1	0.03
UV-2	0.06
UV-3	0.07
Solv-2	0.08
ExF-1	0.01
ExF-2	0.01

第2层:低感光度感红乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝4%(摩尔),均匀型,球当量直径＝0.4μm,球当量直径偏差率＝37%,扁平颗粒,直径／厚度比＝3.0)

银涂布量	0.4
明胶	0.8
ExS-1	2.3×10^{-4}
ExS-2	1.4×10^{-4}
ExS-5	2.3×10^{-4}
ExS-7	8.0×10^{-4}
ExC-1	0.17
ExC-2	0.03
ExC-3	0.13

第3层:中等感光度感红乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝6%(摩尔),内高AgI型,核／壳比为2∶1,球当量直径＝0.65μm,球当量直径偏差率＝25%,扁平颗粒,直径／厚度比＝2.0)

银涂布量	0.65

碘溴化银乳剂(AgI＝4%(摩尔),均匀型,球当量直径＝0.4μm,球当量直径偏差率＝37%,扁平颗粒,直径／厚度比＝3.0)

银涂布量	0.1
明胶	1.0
ExS-1	2×10^{-4}
ExS-2	1.2×10^{-4}
ExS-5	2×10^{-4}
ExS-7	7×10^{-6}

ExC-1	0.31
ExC-2	0.01
ExC-3	0.06

第4层:高感光度感红乳剂层

碘溴化银乳剂I(内高AgI型,核／壳比＝1∶2,球当量直径＝0.75μm,球当量直径偏差率＝25%)

银涂布量	0.9
明胶	0.8
ExS-1	1.6×10^{-4}
ExS-2	1.6×10^{-4}
ExS-5	1.6×10^{-4}
ExS-7	6×10^{-4}
ExC-1	0.07
ExC-4	0.05
Solv-1	0.07
Solv-2	0.20
Cpd-7	4.6×10^{-4}

第5层:层隔层

明胶	0.6
UV-4	0.03
UV-5	0.04
Cpd-1	0.1
聚丙烯酸乙酯乳胶	0.08
Solv-1	0.05

第6层:低感光度感绿乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝4%(摩尔),均匀型,球当量直径＝0.4μm,球当量直径偏差率＝37%,扁平颗粒,直径／厚度比＝2.0)

银涂布量	0.18
明胶	0.4
ExS-3	2×10^{-4}
ExS-4	7×10^{-4}
ExS-5	1×10^{-4}
ExM-5	0.11
ExM-7	0.03
ExY-8	0.01
Solv-1	0.09
Solv-4	0.01

第7层:中等感光度感绿乳剂层

碘溴化银(AgI＝4%(摩尔),核／壳比为1∶1,表面高AgI型,球当量直径＝0.5μm,球当量直径偏差率＝20%,扁平颗粒,直径／厚度比＝4.0)

银涂布量	0.27
明胶	0.6
ExS-3	2×10^{-4}
ExS-4	7×10^{-4}
ExS-5	1×10^{-4}
ExM-5	0.17
ExM-7	0.04
ExY-8	0.02
Solv-1	0.14
Solv-4	0.02

第 8 层:高感光度感绿乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅱ(核／壳比为 1∶2,内高 AgI 型,球当量直径＝0.75μm,球当量直径偏差率＝25%)

银涂布量	0.7
明胶	0.8
ExS-4	5.2×10^{-4}
ExS-5	1×10^{-4}
ExS-8	0.3×10^{-4}
ExM-5	0.1
ExM-6	0.03
Exy-8	0.02
ExC-1	0.02
ExC-4	0.01
Solv-1	0.25
Solv-2	0.06
Solv-4	0.01
Cpd-7	1×10^{-4}

第 9 层:间隔层

明胶	0.6
Cd-1	0.04
聚丙烯酸乙酯乳胶	0.12
Solv-1	0.02

第 10 层:对感红层具有层间效应的施主层

碘溴化银乳剂(AgI＝6%(摩尔),核／壳比为 2∶1 的内高 AgI 型,球当量直径＝0.7μm,球当量直径偏差率＝25%,扁平颗粒,直径／厚度比＝2.0)

银涂布量	0.68

碘溴化银乳剂(AgI＝4%(摩尔),均匀型,球当量直径偏差率＝37%,扁平颗粒,直径／厚度比＝3.0)

银涂布量	0.19
明胶	1.0

ExS-3	6×10^{-4}
ExM-10	0.19
Solv-1	0.20

第 11 层:黄色滤光层

黄色胶体银	0.06
明胶	0.8
Cpd-2	0.13
Solv-1	0.13
Cpd-1	0.07
Cpd-6	0.002
H-1	0.13

第 12 层:低感光度感兰乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝4.5%(摩尔),均匀 AgI 型,球当量直径＝0.7μm,球当量直径偏差率＝15%,扁平颗粒,直径／厚度比＝7.0)

银涂布量	0.3

碘溴化银乳剂(AgI＝3%(摩尔),均匀 AgI 型,球当量直径＝0.3μm,球当量直径偏差率＝30%,扁平颗粒,直径／厚度比＝7.0)

银涂布量	0.15
明胶	1.8
ExS-6	9×10^{-4}
ExC-1	0.06
ExC-4	0.03
ExY-9	0.14
ExY-11	0.89
Solv-1	0.42

第 13 层:间隔层

明胶	0.7
ExY-12	0.20
Solv-1	0.34

第 14 层:高感光度感兰乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅲ(内高 AgI 型,核／壳比为 1∶2,球当量直径＝0.75μm,球当量直径偏差率＝25%)

银涂布量	0.5
明胶	0.5
ExS-6	1×10^{-4}
ExY-9	0.01
ExY-11	0.20
ExC-1	0.02
Solv-1	0.10

第 15 层:第 1 保护层

微粒溴化银乳剂(AgI=2%(摩尔),均匀 AgI 型,球当量直径=0.07μm)

银涂布量	0.12
明胶	0.9
UV-4	0.11
UV-5	0.16
Solv-5	0.02
H-1	0.13
Cpd-5	0.10
聚丙烯酸乙酯乳胶	0.09

第 16 层:第 2 保护层

微粒溴化银乳剂(AgI=2%(摩尔),均匀 AgI 型,球当量直径=0.07μm)

银涂布量	0.36
明胶	0.55
聚甲基丙烯酸甲酯颗粒(直径=1.5μm)	0.2
H-1	0.17

除上述组分外,还添加乳剂稳定剂 Cpd-3(0.07g/m^2)和表面活性剂(0.03g/m^2),作为每层的涂布助剂.

样片 701 中所用化合物的化学结构式名列于后面的表 F 中.

乳剂 Em-201 按实施例 1 中制备 Em-1 的步骤来制备,只不过籽晶的平均球当量直径为 0.5μm,从而最终形成颗粒的平均球当量直径为 0.75μm.

当按制备 Em-201 的相同步骤形成颗粒时,如在实施例 1 中那样,以表 7-1 中所列的用量添加硫代磺酸化合物和还原增感剂,以此来制备乳剂 Em-202 至 Em-207.

(表 7—1 见文后)

如上所述制备的本发明乳剂 202 至 207 和对比例 201 最好用硫代硫酸钠和氯金酸进行金加硫增感.

样片 702 至 707 按制备样片 701 的相同步骤来制备,只不过将碘溴化银乳剂 I 改在第 4 层,碘溴化银乳剂 II 改在第 8 层,且碘溴化银乳剂 III 改在第 14 层.

这些样片在 40℃ 温度和 70%相对湿度的条件下放置 14 小时,然后按实施例 5 中的相同步骤使之经感光测定曝光,进行彩色显影.

用红、绿和蓝光镜对冲洗加工过的样片进行密度测量. 所得结果列于表 7-2.

照相性能的结果,假定样片 701 的感光度为 100,以感红层、感绿层和感蓝层的相对感光度来表示.

(表 7-2 见文后)

由表 7-2 显见,本发明的乳剂具有提高感光度而不增加灰雾的效应.

实施例 10

在 75℃ 下搅拌由 30g 非活性明胶和 6g 溴化钾溶于 1 升蒸馏水制得的溶液,并将 35C.C.含 5.0g 硝酸银的水溶液和 35C.C.含 0.98g 碘化钾的水溶液,各以 70C.C./min 的速度于 30 秒内加入其中. 然后 PAg 增至 10 并进行熟化,以此制备籽晶乳剂.

在预定温度,预定 PAg 和接近临界生长速度的添加速度下,以等摩尔量添加预定量为 1 升的 145g/l 硝酸银水溶液和溴化钾与碘化钾混和物的溶液,从而制得扁平芯乳剂. 随后,在接近临界生长速度的添加速率下,以等摩尔量添加余下的硝酸银水溶液和其组成不同于芯乳剂制备所用的溴化钾与碘化钾混和物水溶液,以便覆盖芯部,如此覆盖芯部并制备核/壳型碘溴化银扁平乳剂 Em-101 至 Em-104.

直径/厚度比的选择凭借制备芯和壳时的 PAg 来调节. 结果列于表 8-1. 平均球当量直径为 1.2μm. 在 Em101 至 Em-104 的每种乳剂中,全部颗粒总投影面积的 85%或更多的颗粒为扁平颗粒.

(表 8-1 见文后)

平均直径/厚度比: 随机提取 1,000 个乳剂颗粒所测量的颗粒直径/厚度比算术平均值,它衡量颗粒的直径/厚度比,并从具有较大直径/厚度比的颗粒中选择相当于占 50%总投影表面积的颗粒.

在按照制备 Em-101 至 Em-104 同样步骤形成颗粒时,于壳开始形成前一分钟,以表 8-2 中所列用量向反应器 III 中添加硫代磺酸化合物 1-2,以此制备乳剂 Em-105 至 Em-108. 在按制备 Em-105 至 Em-108 的相同步骤形成颗粒时,使用硫代磺酸化合物 1-16 来替代硫代磺酸化合物 1-2,以此制备乳剂 Em-109 至 Em-112.

(表 8-2 见文后)

在按制备 Em-101 至 Em-104 的相同步骤形成颗粒时，于壳开始形成后一分钟，以表 8-3 中所列的量，添加二氧化硫脲作为还原增感剂，以此制备乳剂 Em-113 至 Em-116. 在 Em-113 至 Em-116 中添加二甲胺甲硼烷和氯化锡作为还原增感剂来代替二氧化硫脲，以此制备 Em-117 至 Em-120 及乳剂 Em-121 至 Em-124.

(表 8-3 见文后)

在按制备 Em-101 至 Em-104 的相同步骤形成颗粒时，于壳开始形成前一分钟，以表 8-4 中所列用量添加硫代磺酸化合物，并在壳开始形成后一分钟，以表 8-4 中所列用量添加还原增感剂，以此制备乳剂 Em-125 至 Em-148.

(表 8-4 见文后)

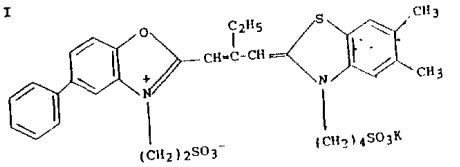
如上制备的 Em-101 至 Em-148，最好用硫代硫酸钠和氯金酸进行硫加金增感，并且就在涂布前添加下列染料，以此制备光谱感乳剂.

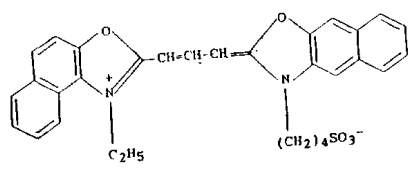
染料组（感绿染料）

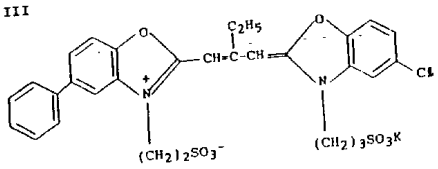
增感染料 I　4.2×10^{-5}mol / mol Ag

增感染料 II　9.6×10^{-5}mol / mol Ag

增感染料 III　3.6×10^{-5}mol / mol Ag







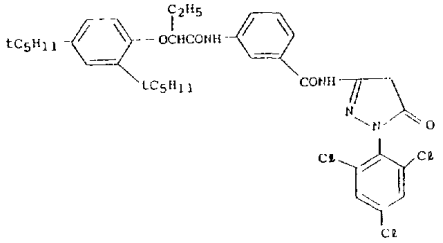
乳剂层和保护层以下述用量涂布在涂有底料的三乙酰纤维素片基上.

(1)乳剂层

乳剂…表 8-1 至表 8-4 中所列光谱增感乳剂 Em101-Em148

…银 1.7×10^{-2}mol / m^2

成色剂　…1.5×10^{-3}mol / m^2



磷酸三甲苯酯　……1.10g / m^2

明胶　……2.30g / m^2

(2)保护层

2.4-二氯三嗪-6-羟基-

均三嗪钠盐　……0.08g / m^2

明胶　……1.80g / m^2

对这些样片进行感光测定曝光,随后进行彩色显影.

冲洗加工后的样片以绿滤光镜进行密度测量. 所得照相性能结果列于表 8-5.

显影在下述条件下于 38℃时进行.

1.彩色显影	…2 分 45 秒
2.漂白	…6 分 30 秒
3.水洗	…3 分 15 秒
4.定影	…6 分 30 秒
5.水洗	…3 分 15 秒
6.稳定	…3 分 15 秒

上述各步骤中所用冲洗药液组成如下:

彩色显影液

次氮基三乙酸钠	1.4g
亚硫酸钠	4.0g
碳酸钠	30.0g
溴化钾	1.4g
硫酸羟胺	2.4g
4-(N-乙基-N-β 羟乙氨基)-2-甲基苯胺硫酸盐	4.5g
水	加至 1 升

漂白液	
溴化钠	160.0g
氨水(28%)	25.0ml
乙二胺四乙酸钠铁(Ⅲ)	130.0g
冰醋酸三水合物	14ml
水	至 1 升
定影液	
四聚磷酸钠	2.0g
亚硫酸钠	4.0g
硫代硫酸铵(700g／l)	175.0ml
亚硫酸氢钠	4.6g
水	至 1 升
稳定液	
福尔马林	8.0ml
水	至 1 升

在此状况下进行标准光楔曝光 1 秒和 1／100 秒.

光源用滤光镜调节在 4,800K ° 色温处,并用一片黄滤光镜(商品名为 SC-52,富士胶卷有限公司有售). 各感光度在离灰雾 0.2 光学密度处的某一点予以比较. 各感光度列于表 8-5,假定使用乳剂 Em-101 样片,其感光度为 100(对于 1／100 秒和 1 秒均为 100)

各样片应力的色感应评定如下:亦即将各样片缠绕在直径为 6mm 的柱形棒上,使样片的乳胶面朝里,将该状态保持 10 秒. 尔后,在同上述 1／100 秒的条件下进行光楔曝光,再按上述相同步骤进行显影和密度测量. 感光度和灰雾的结果列于表 8-5. 应力所致的减感作用小及灰雾变异小的乳剂较佳.

(表 8-5、表 8-5 续见文后)

由表 8-5 显见,颗粒形成过程中经硫代磺酸盐存在下还原增感的各样片具有高感光度,尤其在低强度曝光时,并且灰雾低. 此外,在乳剂被弯曲后,减感程度或灰雾密度也小.

在 Em-101 至 Em-104 中，当平均直径／厚度比大时，乳剂弯曲后照相性能大大衰减. 但在 Em-125 至 Em-148 中，当平均直径／厚度比增加时，应力色感应的衰减则受抑制. 除此之外，Em-125 至 Em-148 中，本发明乳剂（平均直径／厚度比为 3 或 3 以上）的感光度略高.

因此，本发明乳剂虽然直径／厚度比高，但仍有以下优点:

(1) 感光度高，和

(2) 应力色感应高（相当于低直径／厚度比的乳剂应力色感应)

实施例 11

将具有下列各组成的许多层涂布在涂有底料的三乙酰纤维素片基上，制备作为多层彩色感光材料的样片 1201.

感光层组成:

相应于各组分的数字表示以 g/m^2 为单位的涂布量，不过卤化银和胶体银以换算的银涂布量来表示，同时增感染料的涂布量以同一层中每摩尔卤化银的染料摩尔量为单位. 代表添加剂的符号具有含义如下所示. 注意: 若一种添加剂具有多种效应，则仅示出其中一种效应.

U: 紫外吸收剂，HBS: 高沸点有机溶剂，Ex: 成色剂，S: 添加剂.

样片 1201:

第 1 层: 防光晕层	
黑色胶体银　银	0.18
明胶	1.40
第 2 层:间隔层	
2.5-二叔十五烷基氢醌	0.18
Ex-1	0.07
Ex-3	0.02
Ex-12	0.002
U-1	0.06
U-2	0.08
U-3	0.10
HBS-1	0.10
HBS-2	0.02
明胶	1.04
第 3 层:第 1 感红乳剂层	
碘溴化银单分散乳剂(AgI＝6%(摩尔),平均颗粒尺寸＝0.6μm,颗粒尺寸偏差率＝0.15)	
银	0.55
增感染料 I	6.9×10^{-5}
增感染料Ⅱ	1.8×10^{-5}
增感染料Ⅲ	3.1×10^{-5}
增感染料Ⅳ	4.0×10^{-5}
Ex—2	0.350
HBS—1	0.005
Ex—10	0.020

明胶 1.20

第 4 层:第 2 感红乳剂层

扁平碘溴化银乳剂(AgBr＝10%(摩尔),平均颗粒尺寸＝0.7μm,平均直径／厚度比＝5.5,平均厚度＝0.2μ)

银	1.0
增感染料Ⅰ	5.1×10^{-5}
增感染料Ⅱ	1.4×10^{-5}
增感染料Ⅲ	2.3×10^{-4}
增感染料Ⅳ	3.0×10^{-5}
Ex—2	0.400
Ex—3	0.050
Ex—10	0.015
明胶	1.30

第 5 层:第 3 感红乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅺ 银	1.6
增感染粒Ⅺ	5.4×10^{-5}
增感染粒Ⅱ	1.4×10^{-5}
增感染粒Ⅲ	2.4×10^{-4}
增感染粒Ⅳ	3.1×10^{-5}
Ex-3	0.240
Ex-4	0.120
HBS-1	0.22
HBS-2	0.10
明胶	1.63

第 6 层:间隔层

Ex-5	0.040
HBS-1	0.020
明胶	0.80

第 7 层:第 1 感绿乳剂层

扁平的溴化银乳剂(AgI＝6%(摩尔),平均颗粒尺寸＝0.61μm,平均直径／厚度比＝6.0,平均厚度＝0.15μm)

银	0.40
增感染粒Ⅴ	3.0×10^{-5}
增感染粒Ⅵ	1.0×10^{-4}
增感染粒Ⅶ	3.8×10^{-4}
Ex-6	0.260
Ex-1	0.021
Ex-7	0.030
Ex-8	0.025
HBS-1	0.100

HBS-4	0.010
明胶	0.75

第 8 层:第 2 感绿乳剂层

碘溴化银单分散剂(AgI＝9%(摩尔),平均颗粒尺寸＝0.7μm,颗粒尺寸偏差率＝0.18)

银	0.80
增感染料Ⅴ	2.1×10^{-5}
增感染料Ⅵ	7.0×10^{-5}
增感染料Ⅶ	2.6×10^{-4}
Ex-6	0.180
Ex-8	0.010
Ex-1	0.008
Ex-7	0.012
HBS-1	0.160
HBS-4	0.008
明胶	1.10

第 9 层:第 3 感绿乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅺ 银	1.2
增感染料Ⅴ	3.5×10^{-5}
增感染料Ⅵ	8.0×10^{-5}
增感染料Ⅶ	3.0×10^{-4}
Ex-6	0.065
Ex-11	0.030
Ex-1	0.025
HBS-1	0.25
HBS-2	0.10
明胶	1.74

第 10 层:黄滤光层

黄色胶体银 银	0.05
Ex-5	0.08
HBS-3	0.03
明胶	0.95

第 11 层:第 1 感兰乳剂层

扁平碘溴化银乳剂(AgI＝6%(摩尔),平均颗粒尺寸＝0.6μm,平均直径／厚度比＝5.7,平均厚度＝0.15μm)

银	0.24
增感染料Ⅷ	3.5×10^{-4}
Ex-9	0.85
Ex-8	0.12
HBS-1	0.28
明胶	1.28

第 12 层:第 2 感兰乳剂层

碘溴化银单分散乳剂(AgI＝10%(摩尔),平均颗粒尺寸＝0.8μm,颗粒尺寸偏差率＝0.16)

银	0.45
增感染料Ⅷ	2.1×10^{-4}
Ex-9	0.20
Ex-10	0.015
HBS-1	0.03
明胶	0.46

第 13 层:第 3 感兰乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅺ	银	0.77
增感染料Ⅷ		2.2×10^{-4}
Ex-9		0.20
HBS-1		0.07
明胶		0.69

第 14 层:第 1 保护层

碘溴化银乳剂(AgI＝1.0%(摩尔),平均颗粒尺寸＝0.07μm)

银	0.5
U-4	0.11
U-5	0.17
HBS-1	0.90
明胶	1.00

第 15 层:第 2 保护层

聚丙烯酸甲酯颗粒(尺寸约 1.5μm)	0.54
S-1	0.15
S-2	0.05
明胶	0.72

除上述组分外,每层还都添加明胶坚膜剂 H-1 和/或表面活性剂. 所用化合物的结构式列于后面的表 D 中.

样片 1202 至 1208 按制备样片 1201 的相同步骤来制备,只不过将碘溴化银乳剂Ⅺ改在第 5、9 和 13 层. 使用实施例 1 中经金加硫增感的乳剂.

这些样片经受感光测定曝光,随后进行彩色显影.

冲洗加工过的样片用红、绿和兰滤光镜来测量密度. 所得结果列于表 9-1.

照相性能以感红层,感绿层和感兰层的相对感光度来表示,假定样片 1201 的感光度各为 100.

冲洗加工方法:

彩色显影工艺在 38℃ 下按下列工艺步骤进行.

彩色显影	3 分 15 秒
漂白	6 分 30 秒
水洗	2 分 10 秒
定影	4 分 20 秒
水洗	3 分 15 秒
稳定	1 分 05 秒

各步骤中所用冲洗药液组成如下.

彩色显影液	
二亚乙基三胺五乙酸	1.0g
1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸	2.0g
亚硫酸钠	4.0g
碳酸钾	30.0g
溴化钾	1.4g
碘化钾	1.3mg
硫酸羟胺	2.4g
4-(N-乙基-N-β 羟乙氨基) -2-甲基苯胺硫酸盐	4.5g
水	至 10 升
pH	10.0
漂白液	
乙二胺四乙酸铁铵	100.0g
乙二胺四乙酸二钠	10.0g
溴化铵	150.0g
硝酸铵	10.0g
水	至 1.0l
pH	6.0
定影液:	
乙二胺四乙酸二钠	1.0g
亚硫酸钠	4.0g
硫代硫酸铵水溶液(70%)	175.0ml
亚硫酸氢钠	4.6g
水	加至 1.0l
pH	6.6
稳定液:	
福尔马林(40%)	2.0ml
聚氧乙烯-对单壬苯苯乙醚 (平均聚合度＝10)	0.3g
水	加至 1.0l

按实施例 10 中同样的步骤,将各样片如上所述予以弯曲并感光测定曝光,以便评价应力感应. 进行类似的显影 (3 分 15 秒),然后用兰滤光镜测

量密度，以此测量感兰层灰雾和感光度．感光度以相对感光度表示，设样片 1201 的感光度为 100．

通过测量感红层的 MTF 来评定清晰度．MTF 值按"照相法理论"（第三版，Macmillan）一书中所述的方法进行测定．曝光在白光下进行，并用红滤光镜测量青色密度．青色密度为 1．0 时，相对于 25 周／mm 特定频率的 MTF 值作标准值示出．MTF 值越大越好．

(表 9-1 见文后)

从表 9-1 可见，本发明彩色照相感光材料感光度高，且清晰度及应力感应良好．

实施例 12

将下列各组成的诸层涂布在涂有底层的三乙酰纤维素片基上，以制备作为多层彩色感光材料的样片 1301．

感光层组成:

涂布量以 g／m^2 为单位，不过，卤化银和胶体银以银的 g／m^2 为单位，增感染料以同一层中每摩尔卤化银的摩尔数来表示．表示添加剂的符号具有下列含义．请注意，如一种添加剂具有多种作用，则仅示出其中一种作用．

UV：紫外吸收剂，Solv：高沸点有机溶剂，W：涂布助剂，H：坚膜剂，ExS：增感染料，ExC：青色成色剂，ExM：品红成色剂，Exy：黄色成色剂，Cpd：添加剂．

第 1 层：防光晕层

黑色胶体银	涂布银量	0.2
明胶		2.2
UV-1		0.1
UV-2		0.2
Cpd-1		0.05
Solv-1		0.01
Solv-2		0.01
Solv-3		0.08

第 2 层:间隔层

溴化银微粒(球当量直径＝0.07μm)

	涂布银量	0.15
明胶		1.0
Cpd-2		0.2

第 3 层:第一感红乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝10.0%(摩尔),内高 AgI 型,球当量直径＝0.7μm,球当量直径偏差率＝14%,

十四面形颗粒)

	涂布银量	0.26

碘溴化银乳剂(AgI＝4.0%(摩尔)内高 AgI 型,球当量直径＝0.4μm,球当量直径偏差率＝22%,十四面形颗粒)

	涂布银量	0.2
明胶		1.0
ExS-1		4.5×10^{-4}
ExS-2		1.5×10^{-4}
ExS-3		0.4×10^{-4}
ExS-4		0.3×10^{-4}
ExC—1		0.33
ExC—2		0.009
ExC—3		0.023
ExC—6		0.14

第 4 层:第二感红乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝16%(摩尔),内高 AgI 型,球当量直径＝1.0μm,球当量直径偏差率＝25%,扁平颗粒,直径／厚度比＝4.0)

	涂布银量	0.55
明胶		0.7
ExS-1		3×10^{-4}
ExS-2		1×10^{-4}
ExS-3		0.3×10^{-4}
ExS-4		0.3×10^{-4}
ExC-3		0.05
ExC-4		0.10
ExC-6		0.08

第 5 层:第三感红乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅺ(内高 AgI 型,球当量直径＝1.2μm,球当量直径偏差率＝28%)

	银涂布量	0.9
明胶		0.6
ExS-1		2×10^{-4}
ExS-2		0.6×10^{-4}
ExS-3		0.2×10^{-4}
ExC-4		0.07
ExC-5		0.06
Solv-1		0.12
Solv-2		0.12

第 6 层:间隔层

明胶		1.0

Cpd-4	0.1

第7层:第一感绿乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI=10.0%(摩尔),内高 AgI型,球当量直径=1.7μm,球当量直径偏差率=14%,十四面形颗粒)

银涂布量	0.2

碘溴化银乳剂(AgI=4.0%(摩尔),内高 AgI 型,球当量直径=0.4μm,球当量直径偏差率=22%,十四面形颗粒)

银涂布量	0.1
明胶	1.2
ExS-5	5×10^{-4}
ExS-6	2×10^{-4}
ExS-7	1×10^{-4}
ExM-1	0.41
ExM-2	0.10
ExM-5	0.03
Solv-1	0.2
Solv-5	0.03

第8层:第二感绿乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI=10%(摩尔),内高碘化物型,球当量直径=1.0μm,球当量直径偏差=25%,扁平颗粒,直径/厚度比=3.0)

涂布银量	0.4
明胶	0.35
ExS-5	3.5×10^{-4}
ExS-6	1.4×10^{-4}
ExS-7	0.7×10^{-4}
ExM-1	0.09
ExM-3	0.01
Solv-1	0.15
Solv-5	0.03

第9层:间隔层

明胶	0.5

第10层:第三感绿乳剂层

碘溴化银乳剂 XI(内高 AgI 型,球当量直径=1.2μm)

涂布银量	1.0
明胶	0.8
ExS-5	2×10^{-4}
ExS-6	0.8×10^{-4}
ExS-7	0.8×10^{-4}
ExM-3	0.01
ExM-4	0.04
ExC-4	0.005
Solv-1	0.2

第11层:黄光滤光层

Cpd-3	0.05
明胶	0.5
Solv-1	0.1

第12层:间隔层

明胶	0.5
Cpd-2	0.1

第13层:第一感兰乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI=10%(摩尔),内高碘化物型,球当量直径=0.7μm,球当量直径偏差率=14%,十四面形颗粒)

涂布银量	0.1

碘溴化银乳剂(AgI=4.0%(摩尔),内高碘化物型,球当量直径=0.4μm,球当量直径偏差率=22%,十四面形颗粒)

涂布银量	0.05
明胶	1.0
ExS-8	3×10^{-4}
ExY-1	0.53
ExY-2	0.02
Solv-1	0.15

第14层:第二感兰乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI=19.0%(摩尔),内高 AgI型,球当量直径=1.0μm,球当量直径偏差率=16%,十四面形颗粒)

涂布银量	0.19
明胶	0.3
ExS-8	2×10^{-4}
ExY-1	0.22
Solv-1	0.07

第15层:间隔层

碘溴化银微粒(AgI=2%(摩尔),均匀型,球当量直径=0.13μm)

涂布银量	0.2
明胶	0.36

第16层:第三感兰乳剂层

碘溴化银乳剂 XI(内高 AgI 型,球当量直径=1.2μm)

涂布银量	1.0
明胶	0.5
ExS	1.5×10^{-4}
ExY-1	0.2
Solv-4	0.07

第17层:第一保护层

明胶	1.8
UV-1	0.1
UV-2	0.2
Solv-1	0.01
Solv-2	0.01

第18层:第二保护层

溴化银微粒(球当量直径=0.07μm)

涂布银量	0.18
明胶	0.7
聚甲基丙烯酸甲酯颗粒	
(直径=1.5μm)	0.2
W-1	0.02
H-1	0.4
Cpd-5	1.0

样片1301中所用上述各化合物的分子式列于后面表E中.

样片1302—1308的制备，按样片1301的同样步骤进行,只不过将碘溴化银乳剂XI改在第5、10和16层中．使用了实施例1中经金加硫增感的乳剂.

按实施例11同样的步骤，对这些样片进行感光测定曝光，以进行显影.

冲洗加工过的样片用红、蓝和绿滤光镜测量密度．所得结果列于表10-1.

照相性能的结果用感红层，感绿层及感蓝层的相对感光度来表示，设样片1301的感光度各为100.

应力感应及清晰度的评定，按实施例11的相同步骤来进行．所示的MTF值是青色密度为1.2时，相对于25周/mm特定频率的值．结果示如表10-1.

(表10-1见文后)

由表10-1可见，本发明彩色照相感光材料感光度高，而且清晰度及应力色感应良好.

实施例13

将具有下列各组成的诸层涂布在涂有底层的三乙酰纤维素片基上，以制备作为多层彩色感光材料的样片1401.

感光层组成:

卤化银和胶体银涂布量以银的 g/m^2 为单位表示，成色剂、添加剂和明胶的涂布量以 g/m^2 为单位表示，增感染料的涂布量以同一层中每摩尔卤化银的摩尔数表示．代表添加剂的符号具有下列含义．请注意，如一种添加剂有多种作用，仅示出其中一种作用.

UV: 紫外吸收剂，Solv: 高沸点有机溶剂，ExF: 染料，ExS: 增感染料，ExC: 青色成色剂，ExM: 品红成色剂，Exy: 黄色成色剂，Cpd: 添加剂.

第1层:防光晕层

黑色胶体银	0.15
明胶	2.9
UV-1	0.03
UV-2	0.06
UV-3	0.07
Solv-2	0.08
ExF-1	0.01
ExF-2	0.01

第2层:低感光度感红乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI=4%(摩尔)均匀型,球当量直径=0.4μm,球当量直径偏差率=37%,扁平颗粒,直径/厚度比为=3.0)

涂布银量	0.4
明胶	0.8
ExS-1	2.3×10^{-4}
ExS-2	1.4×10^{-4}
ExS-5	2.3×10^{-4}
ExS-7	8.0×10^{-6}
ExC-1	0.17
ExC-2	0.03
ExC-3	0.13

第3层:中感光度感红乳剂层

碘溴化银乳剂（AgI=6%（摩尔)，内高AgI型，其核/壳比为2∶1，球当量直径=0.65μm，球当量直径偏差率=25%，扁平颗粒，直径/厚度比=2.0)

涂布银量	0.65

碘溴化银乳剂(AgI=4%(摩尔),均匀AgI型,球

当量直径＝0.4μm,球当量直径偏差率＝37%,扁平颗粒,直径／厚度比＝3.0)

涂布银量	0.1
明胶	1.0
ExS-1	2×10^{-4}
ExS-2	1.2×10^{-4}
ExS-5	2×10^{-4}
ExS-7	7×10^{-4}
ExC-1	0.31
ExC-2	0.01
ExC-3	0.06

第4层:高感光度感红乳剂层

碘溴化银乳剂XI(内高 AgI 型,球当量直径＝1.2μm)

涂布银量	0.9
明胶	0.8
ExS-1	1.6×10^{-4}
ExS-2	1.6×10^{-4}
ExS-5	1.6×10^{-4}
ExS-7	6×10^{-4}
ExC-1	0.07
ExC-4	0.05
Solv-1	0.07
Solv-2	0.20
Cpd-7	4.6×10^{-4}

第5层:间隔层

明胶	0.6
UV-4	0.03
UV-5	0.04
Cpd-1	0.1
聚丙烯酸乙酯胶乳	0.08
Solv-1	0.05

第6层:低感光度感绿乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝4%(摩尔),均匀型,球当量直径＝0.7μm,球当量直径偏差率＝37%,扁平颗粒,直径／厚度比＝2.0)

涂布银量	0.18
明胶	0.4
ExS-3	2×10^{-4}
ExS-4	7×10^{-4}
ExS-5	1×10^{-4}
ExM-5	0.11

ExM-7	0.03
ExY-8	0.01
Solv-1	0.09
Solv-2	0.01

第7层:中感光度感绿乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝4%(摩尔),表面高 AgI 型,其核／壳比为1∶1,球当量直径＝0.5μm,球当量直径偏差率＝20%,扁平颗粒,直径／厚度比＝4.0)

涂布银量	0.27
明胶	0.6
ExS-3	2×10^{-4}
ExS-4	7×10^{-4}
ExS-5	1×10^{-4}
ExM-5	0.17
ExM-7	0.04
ExY-8	0.02
Solv-1	0.14
Solv-4	0.02

第8层:高感光度感绿乳剂层

碘溴化银乳剂XI(内高 AgI 型,球当量直径＝1.2μm)

涂布银量	0.7
明胶	0.8
ExS-4	5.2×10^{-4}
ExS-5	1×10^{-4}
ExS-8	0.3×10^{-4}
ExM-5	0.1
ExM-6	0.03
ExY-8	0.02
ExC-1	0.02
ExC-4	0.01
Solv-1	0.25
Solv-2	0.06
Solv-4	0.01
Cpd-7	1×10^{-4}

第9层:间隔层

明胶	0.6
Cpd-1	0.04
聚丙烯酸乙酯胶乳	0.12
Solv-1	0.02

第10层:在感红层上具有间隔层作用的施主层

碘溴化银乳剂(AgI＝6%(摩尔),核／壳比为

2∶1 的内高 AgI 型,球当量直径＝0.7μm,球当量直径偏差率＝25%,扁平颗粒,直径／厚度比为＝2.0)

涂布银量	0.68

碘溴化银乳剂(AgI＝4%(摩尔),均匀型,球当量直径偏差率＝37%,扁平颗粒,直径／厚度比＝3.0)

涂布银量	0.19
明胶	1.0
ExS-3	6×10^{-4}
ExM-10	0.19
Solv-1	0.20

第 11 层:黄滤光层

黄色胶体银	0.06
明胶	0.8
Cpd-2	0.13
Solv-1	0.13
Cpd-1	0.07
Cpd-6	0.002
H-1	0.13

第 12 层:低感光度感蓝乳剂层

碘溴化银乳剂(AgI＝4.5%(摩尔),均匀 AgI 型,球当量直径＝0.7μm,球当量直径偏差率＝15%,扁平颗粒,直径／厚度比＝7.0)

涂布银量	0.3

碘溴化银乳剂(AgI＝3%(摩尔),均匀 AgI 型,球当量直径＝0.3μm,球当量直径偏差率＝30%,扁平颗粒,直径／厚度比＝7.0)

涂布银量	0.15
明胶	1.8
ExS-6	9×10^{-4}
ExC-1	0.06
ExC-4	0.03
ExY-9	0.14
ExY-11	0.89
Solv-1	0.42

第 13 层:间隔层

明胶	0.7
ExY-12	0.20
Solv-1	0.34

第 14 层:高感光度感兰乳剂层

碘溴化银乳剂Ⅺ(内高 AgI 型,球当量直径＝1.2μm)

涂布银量	0.5
明胶	0.5
ExS-6	1×10^{-4}
ExY-9	0.01
ExY-11	0.20
ExC-1	0.02
Solv-1	0.10

第 15 层:第一保护层

溴化银微粒乳剂(AgI＝2%(摩尔),均匀 AgI 型,球当量直径＝0.07μm)

涂布银量	0.12
明胶	0.9
UV-4	0.11
UV-5	0.16
Solv-5	0.02
H-1	0.13
Cpd-5	0.10
聚丙烯酸乙酯胶乳	0.09

第 16 层:第二保护层

微粒溴化银乳剂(AgI＝2%(摩尔),均匀 AgI 型,球当量直径＝0.07μm)

涂布银量	0.36
明胶	0.55
聚甲基丙烯酸乙酯颗粒(直径＝1.5μm)	0.2
H-1	0.17

除以上组成之外，每层还添加作为涂布助剂的乳剂稳定剂 Cpd-3 (0.07g／m^2) 和表面活性剂 Cpd-4 (0.03g／m^2)．所用化合物的分子式列于后面的表 F 中．

乳剂 1402—1408 的制备按样片 1401 的同样制备步骤来进行，不过，将第 4、8 和 14 层中的碘溴化乳剂Ⅺ作了改变．采用实施例 10 中经金加硫增感的乳剂．

按实施例 11 的同样步骤，对这些样片进行感光测定曝光，以进行显影．

使用红、绿和蓝滤光镜对冲洗加工过的样片进行密度测量．所得结果示如表 11-1．

照相性能的结果以感红层、感绿层和感蓝层的相对感光度来表示，设样片 1401 的各感光度为 100．

应力感应和清晰度按同实施例 11 的步骤来评价．所示的 MTF 值是青色密度为 1.3 时，相对于

25 周 / mm 特定频率的值．这些结果也列于表 11-1 中．

(表 11-1 见文后)

由表 11-1 可见，本发明彩色照相感光材料感光度高，而且清晰度及应力感应良好．

实施例 14

乳剂的制备按 Em-130 同样的步骤进行，不过，用化合物 2 至 9 或 3 至 8 代替硫代磺酸化合物 1 至 2，以此制备两种类型的待试样片．样片的灰雾和感光度按实施例 10 的同样步骤进行测量．结果，两种类型样片中，均表明被抑制的作用和感光度均有提高．

表 2-1

感光乳剂编号	硫代磺酸化合物	加入时间	加入量(每摩尔银)	还原增感剂 2-B 加入量(每摩尔银)
31	1-6	a	3×10^{-5} mol	1×10^{-5} mol
32	1-6	b	〃	〃
33	1-6	c	〃	〃
34	1-6	d	〃	〃
35	1-16	a	〃	〃
36	1-16	b	〃	〃
37	1-16	c	〃	〃
38	1-16	d	〃	〃

表 2-2

感光乳剂编号	1 秒曝光感光度	1/100 秒曝光感光度	灰雾度	备注
Em-1	100	100	0.20	比较例
31	132	126	0.24	本发明
32	126	120	0.27	〃
33	120	116	0.30	〃
34	120	116	0.30	〃
35	120	115	0.26	〃
36	116	112	0.26	〃
37	114	111	0.28	〃
38	115	110	0.27	〃

表 1—3

感光乳剂编号	硫代磺酸		还原增感剂	
	化合物	加入量(每摩尔银)	化合物	加入量(每摩尔像)
Em—16	1—10	3×10^{-5}mol	2—A	1×10^{-4}mol
Em—17	1—10	〃	2—B	1×10^{-5}
Em—18	1—10	〃	2—C	1×10^{-5}
Em—19	1—6	〃	2—A	3×10^{-4}
Em—20	1—6	〃	2—B	1×10^{-5}
Em—21	1—6	〃	2—C	1×10^{-5}
Em—22	1—2	〃	2—A	1×10^{-4}
Em—23	1—2	〃	2—B	1×10^{-5}
Em—24	1—2	〃	2—C	3×10^{-5}
Em—25	1—16	〃	2—A	3×10^{-5}
Em—26	1—16	〃	2—B	1×10^{-5}
Em—27	1—16	〃	2—C	3×10^{-5}
Em—28	1—21	〃	2—A	1×10^{-4}
Em—29	1—21	〃	2—B	1×10^{-5}
Em—30	1—21	〃	2—C	1×10^{-5}

表 5—1

样片编号	第 5 层碘溴化银乳剂 I	第 9 层碘溴化银乳剂 II	第 13 层碘溴化银乳剂 III	感红层		感绿层		感兰层	
				感光度	灰雾度	感光度	灰雾度	感光度	灰雾度
501 (比较例)	Em—39	Em—40	Em—41	100	0.12	100	0.13	100	0.20
502 (本发明)	Em—48	Em—49	Em—50	110	0.13	112	0.14	114	0.21
503 (本发明)	Em—51	Em—52	Em—53	110	0.13	111	0.13	113	0.20
504 (本发明)	Em—54	Em—55	Em—56	112	0.14	112	0.15	115	0.23
505 (本发明)	Em—57	Em—58	Em—59	107	0.15	108	0.15	110	0.22

表 6—1

样片编号	第 5 层碘溴化银乳乳剂 I	第 10 层碘溴化银乳乳剂 II	第 16 层碘溴化银乳剂 III	感红层		感绿层		感兰层	
				感光度	灰雾	感光度	灰雾	感光度	灰雾
601 (比较例)	Em—1	Em—1	Em—1	100	0.08	100	0.10	100	0.12
602 (本发明)	Em—16	Em—16	Em—16	110	0.08	112	0.11	116	0.13
603 (本发明)	Em—20	Em—20	Em—20	111	0.09	114	0.11	120	0.12
604 (本发明)	Em—27	Em—27	Em—27	110	0.10	110	0.12	112	0.14
605 (本发明)	Em—28	Em—28	Em—28	106	0.09	107	0.12	108	0.13

表 7—1

乳剂	硫代磺酸化合物	添加量 (每摩尔银)	还原增感剂	添加量 (每摩尔银)
202	1—10	5×10^{-5}mol	2—A	3×10^{-5}mol
203	1—10	5×10^{-5}mol	2—B	3×10^{-5}mol
204	1—6	5×10^{-5}mol	2—A	3×10^{-5}mol
205	1—6	5×10^{-5}mol	2—B	3×10^{-5}mol
206	1—16	5×10^{-5}mol	2—A	3×10^{-5}mol
207	1—16	5×10^{-5}mol	2—B	3×10^{-5}mol

表 7—2

样片编号	第 4 层 4 碘溴化银乳剂 I	第 8 层 8 碘溴化银乳剂 II	第 14 层 14 碘溴化银乳剂 III	感红层		感绿层		感兰层	
				感光度	灰雾	感光度	灰雾	感光度	灰雾
701 (比较例)	Em—201	Em—201	Em—201	100	0.06	100	0.07	100	0.08
702 (本发明)	Em—202	Em—202	Em—202	110	0.06	113	0.08	115	0.09
703 (本发明)	Em—203	Em—203	Em—203	112	0.06	115	0.07	118	0.08
704 (本发明)	Em—204	Em—204	Em—204	110	0.08	112	0.09	116	0.10
705 (本发明)	Em—205	Em—205	Em—205	110	0.07	112	0.09	117	0.10
706 (本发明)	Em—206	Em—206	Em—206	107	0.07	108	0.08	108	0.09
707 (本发明)	Em—207	Em—207	Em—207	106	0.06	109	0.09	109	0.10

表 8—1

乳剂编号	直径 / 厚度比	平均颗粒尺寸(μm)	平均颗粒厚度(μm)	平均碘化物含量(mol%)
Em—101	2.8	1.21	0.55	7.6
Em—102	6.7	1.74	0.30	7.6
Em—103	9.8	2.10	0.25	7.6
Em—104	17.4	2.75	0.18	7.6

表 8—2

乳剂编号	硫代磺酸化合物	添加量(每摩尔银)	基础乳剂
Em—105	1—2	3×10^{-5}mol	Em—101
Em—106	1—2	3×10^{-5}mol	Em—102
Em—107	1—2	3×10^{-5}mol	Em—103
Em—108	1—2	3×10^{-5}mol	Em—104
Em—109	1—16	3×10^{-5}mol	Em—101
Em—110	1—16	3×10^{-5}mol	Em—102
Em—111	1—16	3×10^{-5}mol	Em—103
Em—112	1—16	3×10^{-5}mol	Em—104

表 8—3

乳剂编号	还原增感剂	添加量(每摩尔银)	基础乳剂
Em—113	二氧化硫脲	1×10^{-4}mol	Em—101
Em—114	二氧化硫脲	1×10^{-4}mol	Em—102
Em—115	二氧化硫脲	1×10^{-4}mol	Em—103
Em—116	二氧化硫脲	1×10^{-4}mol	Em—104
Em—117	二甲胺甲硼烷	1×10^{-5}mol	Em—101
Em—118	二甲胺甲硼烷	1×10^{-5}mol	Em—102
Em—119	二甲胺甲硼烷	1×10^{-5}mol	Em—103
Em—120	二甲胺甲硼烷	1×10^{-5}mol	Em—104
Em—121	氯化锡	3×10^{-5}mol	Em—101
Em—122	氯化锡	3×10^{-5}mol	Em—102
Em—123	氯化锡	3×10^{-5}mol	Em—103
Em—124	氯化锡	3×10^{-5}mol	Em—104

表 8—4

乳剂编号	硫代磺酸化合物		还原增感剂		基础乳剂
	化合物	添加量 (每 mol 银)	化合物	添加量 每(mol)银)	
Em—125	1—2	3×10^{-5}mol	二氧化硫脲	1×10^{-4}mol	Em—101
Em—126	〃	〃	〃	〃	Em—102
Em—127	〃	〃	〃	〃	Em—103
Em—128	〃	〃	〃	〃	Em—104
Em—129	〃	〃	二甲胺甲硼烷	1×10^{-5}mol	Em—101
Em—130	〃	〃	〃	〃	Em—102
Em—131	〃	〃	〃	〃	Em—103
Em—132	〃	〃	〃	〃	Em—104
Em—133	〃	〃	氯化锡	3×10^{-5}mol	Em—101
Em—134	〃	〃	〃	〃	Em—102
Em—135	〃	〃	〃	〃	Em—103
Em—136	〃	〃	〃	〃	Em—104
Em—137	1—16	〃	二氧化硫脲	1×10^{-4}mol	Em—101
Em—138	〃	〃	〃	〃	Em—102
Em—139	〃	〃	〃	〃	Em—103
Em—140	〃	〃	〃	〃	Em—104
Em—141	〃	〃	二甲胺甲硼烷	1×10^{-5}mol	Em—101
Em—142	〃	〃	〃	〃	Em—102
Em—143	〃	〃	〃	〃	Em—103
Em—144	〃	〃	〃	〃	Em—104
Em—145	〃	〃	氯化锡	3×10^{-5}mol	Em—101
Em—146	〃	〃		〃	Em—102
Em—147	〃	〃	〃	〃	Em—103
Em—148	〃	〃	〃	〃	Em—104

表 8—5

乳剂编号	未变曲			弯曲		备注
	1 秒曝光感光度	1 / 100 秒曝感光度	灰雾	1 / 100 秒曝感光度	灰雾	
Em—101	100	100	0.21	100	0.23	对比例
Em—102	102	102	0.22	98	0.24	〃
Em—103	100	102	0.22	93	0.28	〃
Em—104	100	101	0.23	87	0.30	〃
Em—105	92	94	0.18	94	0.19	〃
Em—106	94	95	0.19	92	0.22	〃
Em—107	90	92	0.18	89	0.22	〃
Em—108	91	94	0.20	86	0.24	〃
Em—109	80	83	0.19	83	0.20	〃
Em—110	83	85	0.19	82	0.22	〃
Em—111	80	83	0.18	80	0.22	〃
Em—112	78	81	0.19	79	0.22	〃
Em—113	102	102	0.25	100	0.26	〃
Em—114	105	104	0.27	99	0.29	〃
Em—115	104	104	0.28	94	0.32	〃
Em—116	102	101	0.30	89	0.35	〃
Em—117	101	102	0.30	101	0.31	〃
Em—118	103	102	0.32	98	0.35	〃
Em—119	102	102	0.35	93	0.39	〃
Em—120	101	101	0.37	88	0.41	〃
Em—121	103	102	0.28	100	0.30	〃
Em—122	104	103	0.30	98	0.33	〃
Em—123	102	102	0.31	93	0.35	〃
Em—124	102	102	0.33	89	0.36	〃

表 8—5(续)

乳剂编号	未变曲			弯曲		备注
	1 秒曝光感光度	1 / 100 秒曝感光度	灰雾	1 / 100 秒曝光感光度	灰雾	
Em—125	123	120	0.23	118	0.24	对比例
Em—126	128	125	0.23	122	0.25	本发明
Em—127	130	128	0.24	126	0.26	〃
Em—128	130	128	0.25	123	0.27	〃
Em—129	128	124	0.25	124	0.26	对比例
Em—130	133	130	0.25	129	0.26	本发明
Em—131	137	133	0.26	131	0.27	〃
Em—132	138	132	0.26	127	0.28	〃
Em—133	118	115	0.24	114	0.26	对比例
Em—134	121	119	0.25	118	0.28	本发明
Em—135	123	121	0.26	119	0.28	〃
Em—136	125	122	0.26	116	0.29	〃
Em—137	115	111	0.22	110	0.24	对比例
Em—138	119	115	0.23	115	0.25	本发明
Em—139	121	117	0.23	115	0.25	〃
Em—140	122	118	0.23	113	0.26	〃
Em—141	120	116	0.24	115	0.25	对比例
Em—142	123	120	0.24	118	0.26	本发明
Em—143	126	123	0.25	120	0.26	〃
Em—144	126	123	0.25	117	0.27	〃
Em—145	112	109	0.23	107	0.24	对比例
Em—146	116	113	0.23	111	0.25	本发明
Em—147	118	115	0.23	112	0.26	〃
Em—148	120	116	0.24	111	0.26	〃

表 9—1

样片编号	碘化银乳剂XI	感红层		感绿层		感兰层		弯曲后(兰)		MTF
		感光度	灰雾	感光度	灰雾	感光度	灰雾	感光度	灰雾	(红)
1201 (对比例)	Em—101	100	0.13	100	0.15	100	0.23	100	0.24	0.53
1202 (对比例)	Em—102	102	0.13	101	0.15	101	0.24	97	0.25	0.58
1203 (对比例)	Em—103	104	0.14	102	0.15	101	0.24	91	0.27	0.61
1204 (对比例)	Em—104	104	0.14	102	0.16	100	0.24	85	0.28	0.62
1205 (对比例)	Em—129	118	0.15	116	0.18	117	0.26	116	0.26	0.52
1206 (本发明)	Em—130	122	0.15	123	0.18	121	0.26	119	0.26	0.59
1207 (本发明)	Em—131	125	0.15	123	0.18	123	0.27	120	0.28	0.61
1208 (本发明)	Em—132	128	0.16	127	0.18	125	0.26	119	0.28	0.63

表 10—1

样片编号	碘化银乳剂XI	感红层		感绿层		感兰层		弯曲后(兰)		MTF
		感光度	灰雾	感光度	灰雾	感光度	灰雾	感光度	灰雾	(红)
1301 (对比例)	Em—101	100	0.09	100	0.12	100	0.14	100	0.15	0.41
1302 (对比例)	Em—102	104	0.10	102	0.13	102	0.15	98	0.17	0.46
1303 (对比例)	Em—103	102	0.10	102	0.14	101	0.15	90	0.19	0.49
1304 (对比例)	Em—104	102	0.11	102	0.14	101	0.15	84	0.20	0.50
1305 (对比例)	Em—137	110	0.10	110	0.13	109	0.15	107	0.16	0.40
1306 (本发明)	Em—138	115	0.11	115	0.14	113	0.15	111	0.16	0.46
1307 (本发明)	Em—139	117	0.11	115	0.14	115	0.16	113	0.17	0.48
1308 (本发明)	Em—140	117	0.12	116	0.14	115	0.16	110	0.18	0.50

表 11—1

样片编号	碘化银乳剂XI	感红层		感绿层		感兰层		弯曲后(兰)		MTF (红)
		感光度	灰雾	感光度	灰雾	感光度	灰雾	感光度	灰雾	
1401 (对比例)	Em—101	100	0.07	100	0.09	100	0.10	100	0.11	0.55
1402 (对比例)	Em—102	101	0.07	101	0.09	100	0.11	96	0.13	0.61
1403 (对比例)	Em—103	102	0.08	102	0.09	101	0.11	92	0.15	0.63
1404 (对比例)	Em—104	102	0.08	100	0.09	100	0.11	86	0.16	0.65
1405 (对比例)	Em—125	116	0.08	110	0.10	113	0.11	112	0.12	0.54
1406 (本发明)	Em—126	120	0.08	115	0.10	117	0.11	117	0.13	0.60
1407 (本发明)	Em—127	122	0.08	117	0.11	120	0.12	118	0.14	0.62
1408 (本发明)	Em—128	121	0.09	118	0.11	120	0.12	115	0.14	0.65

表 A

(1-1) CH_3SO_2SNa

(1-2) $C_2H_5SO_2SNa$

(1-3) $C_3H_7SO_2SK$

(1-4) $C_4H_9SO_2SLi$

(1-5) $C_6H_{13}SO_2SNa$

(1-6) $C_8H_{17}SO_2SNa$

(1-7) $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2SO_2S\cdot NH_4$

(1-8) $C_{10}H_{21}SO_2SNa$

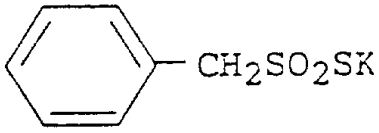
(1-9) $C_{12}H_{25}SO_2SNa$

(1-10) $C_{16}H_{33}SO_2SNa$

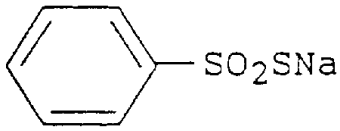
(1-11) $(CH_3)_2CH\text{-}SO_2SK$

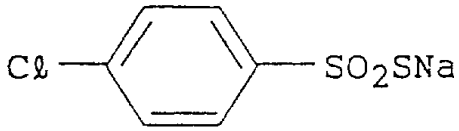
(1-12) $t\text{-}C_4H_9SO_2SNa$

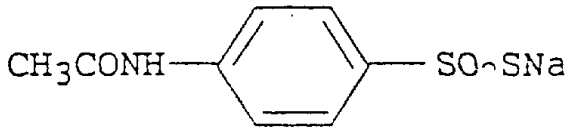
(1-13) $CH_3OCH_2CH_2SO_2SNa$

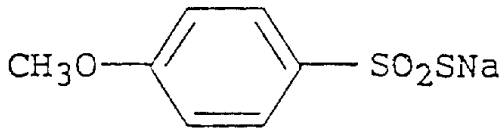
(1-14) 

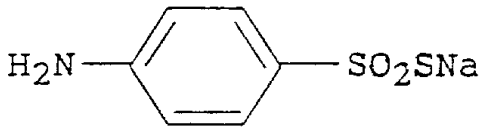
(1-15) $CH_2=CHCH_2SO_2Na$

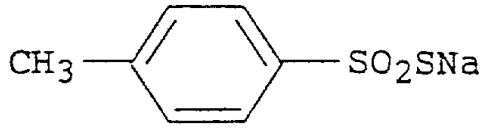
(1-16) 

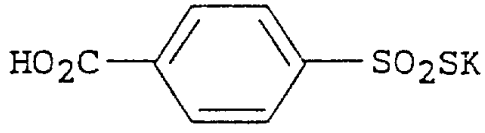
(1-17) 

(1-18) 

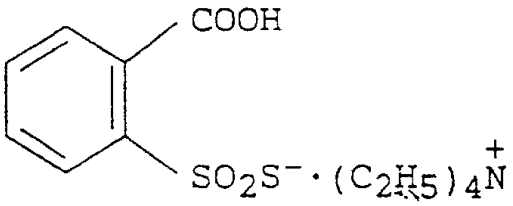
(1-19) 

(1-20) 

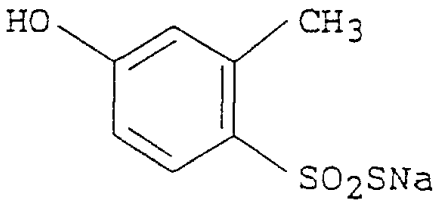
(1-21) 

(1-22) 

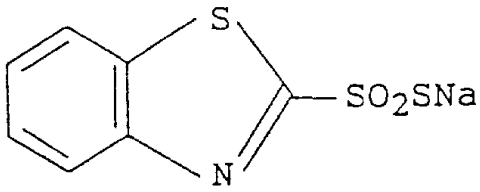
(1-23)



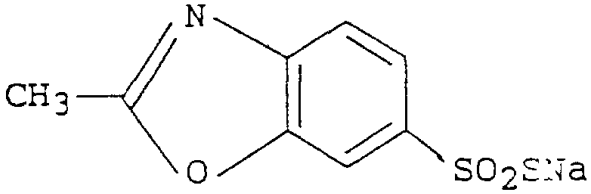
(1-24)



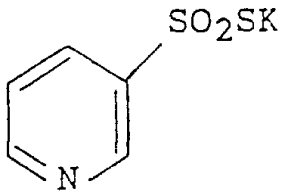
(1-25)



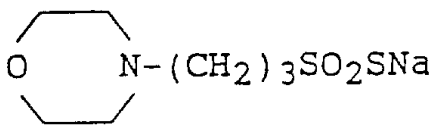
(1-26)



(1-27)



(1-28)

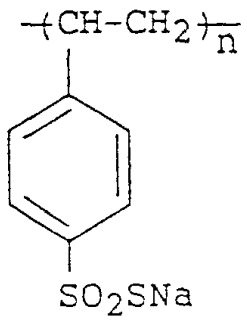


(1-29) $KSSO_2(CH_2)_2SO_2SK$

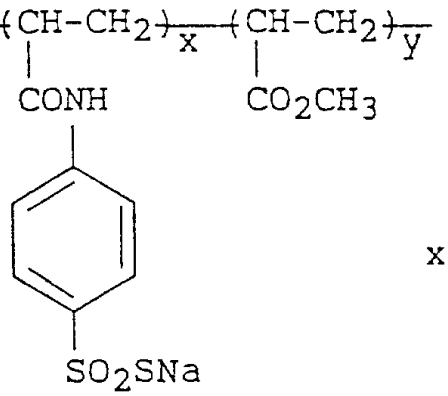
(1-30) $NaSSO_2(CH_2)_4SO_2SNa$

(1-31) $NaSSO_2(CH_2)_4S(CH_2)_4SO_2SNa$

(1-32)



(1-33)

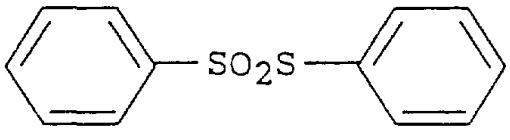


x : y = 1/1 摩尔比

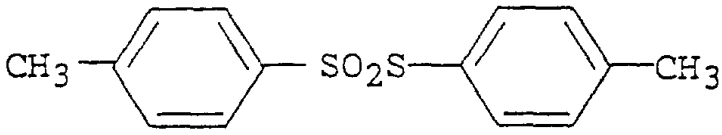
(2-1) $C_2H_5SO_2SCH_3$

(2-2) $C_8H_{17}SO_2SCH_2CH_3$

(2-3)

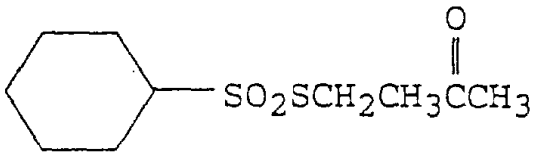


(2-4)

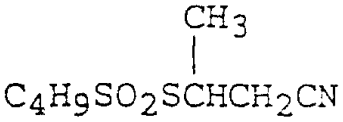


(2-5) $C_2H_5SO_2SCH_2CH_2CN$

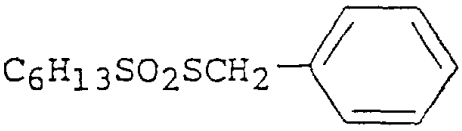
(2-6)



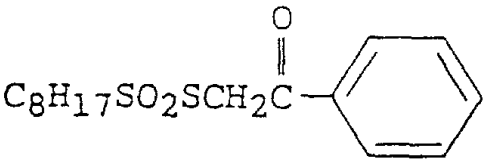
(2-7)



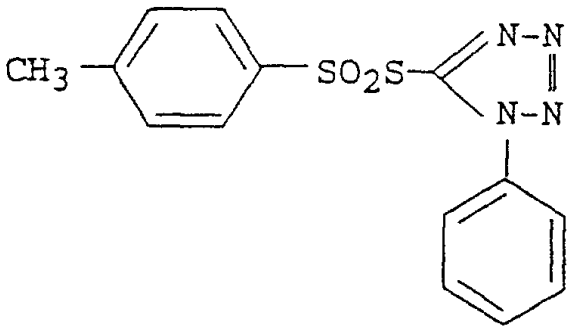
(2-8)



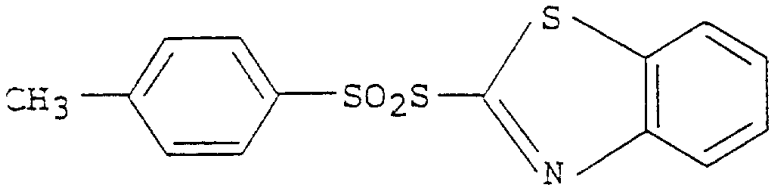
(2-9)



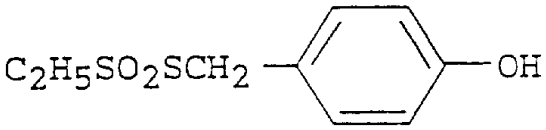
(2-10)



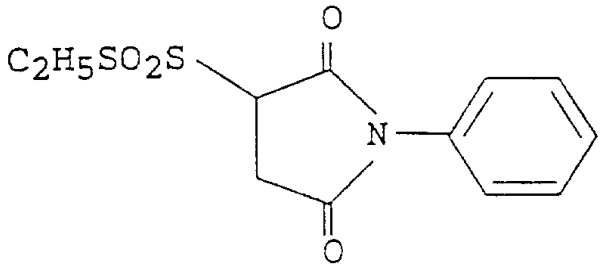
(2-11)



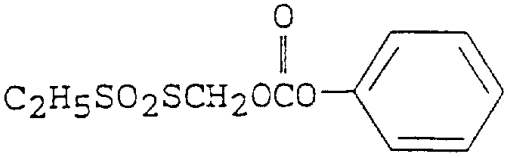
(2-12)



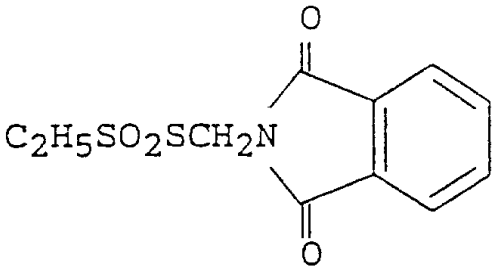
(2-13)



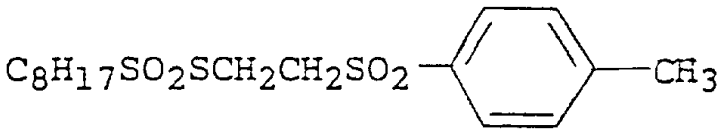
(2-14)



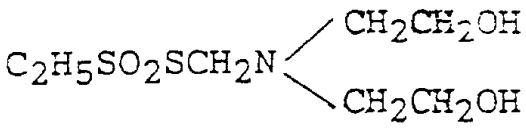
(2-15)



(2-16)

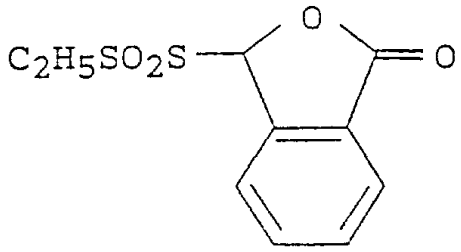


(2-17)

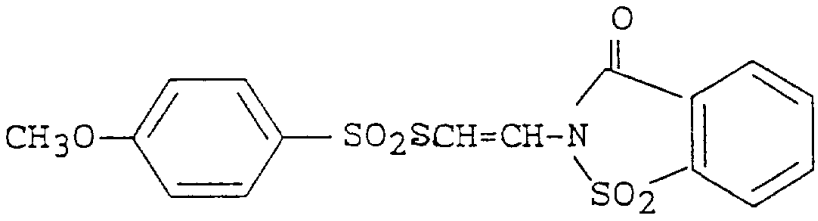


(2-18) $C_2H_5SO_2SCH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(2-19)



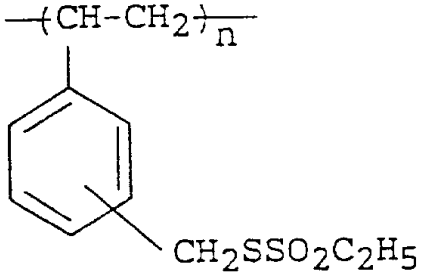
(2-20)



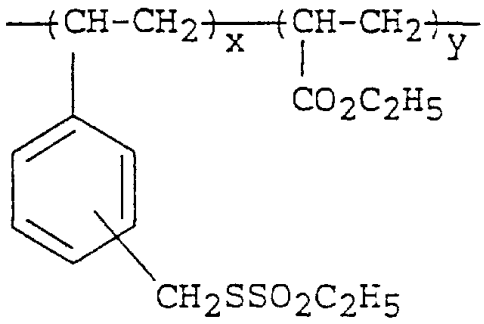
(2-21) $CH_3SSO_2(CH_2)_4SO_2SCH_3$

(2-22) $CH_3SSO_2(CH_2)_2SO_2SCH_3$

(2-23)



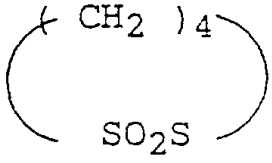
(2-24)



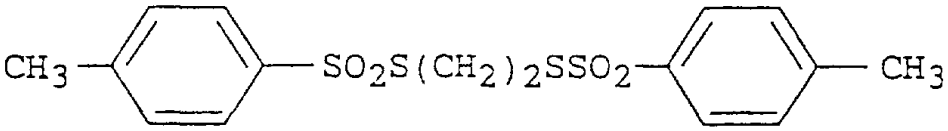
x : y = 2 : 1

（摩 尔 比）

(2-25)

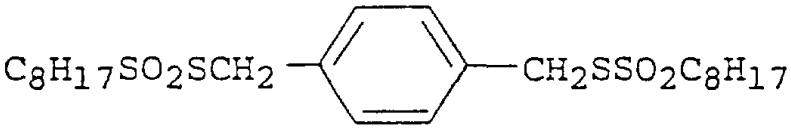


(3-1)

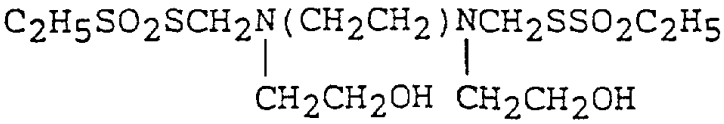


(3-2) $C_2H_5SO_2SCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2SSO_2C_2H_5$

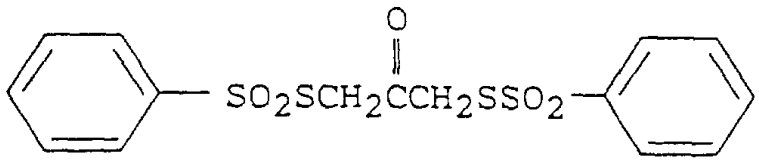
(3-3)



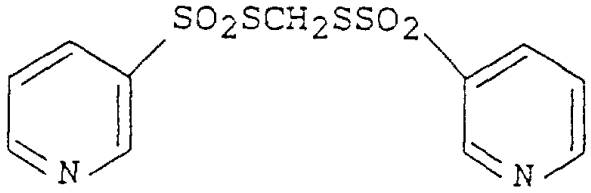
(3-4)



(3-5)



(3-6)



(3-7) $C_2H_5SO_2SSSO_2C_2H_5$

(3-8) $(n)C_3H_7SO_2SSSO_2C_3H_7(n)$

(3-9)

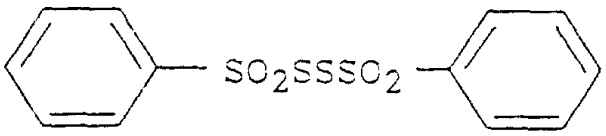
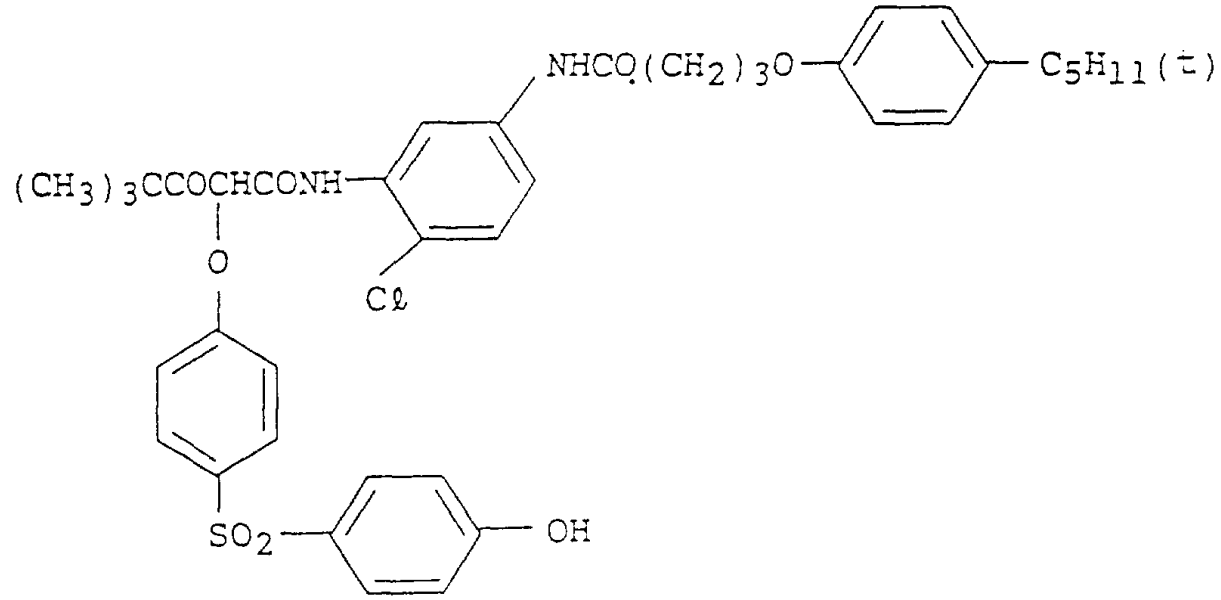
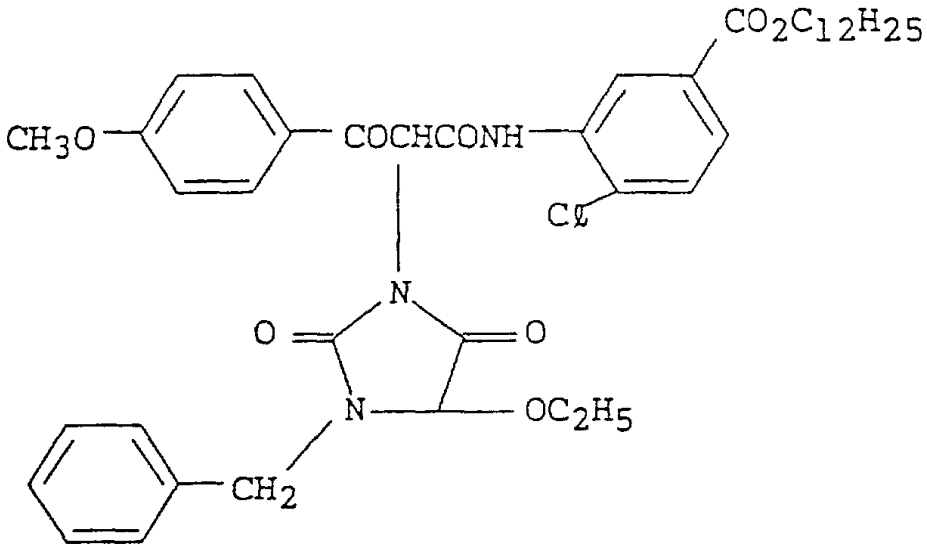


表 B

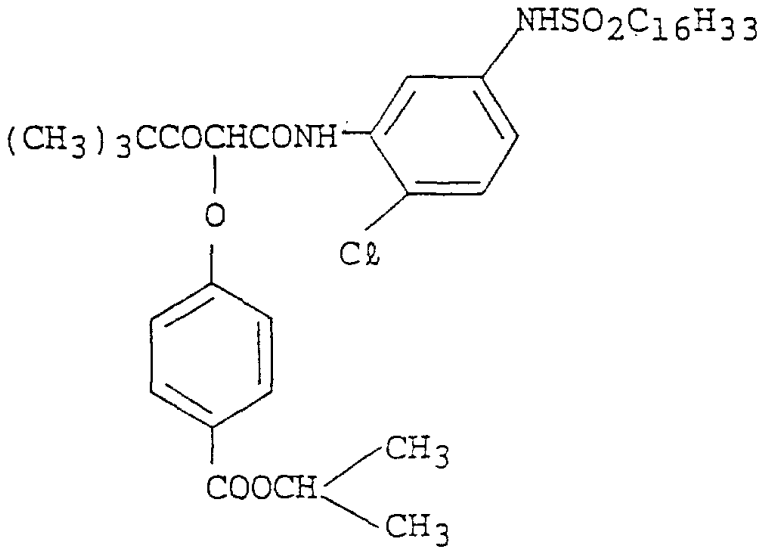
C-(1)


NHCO(CH2)3O
C5H11(t)
(CH3)3CCOCHCONH
O
Cℓ
SO2
OH

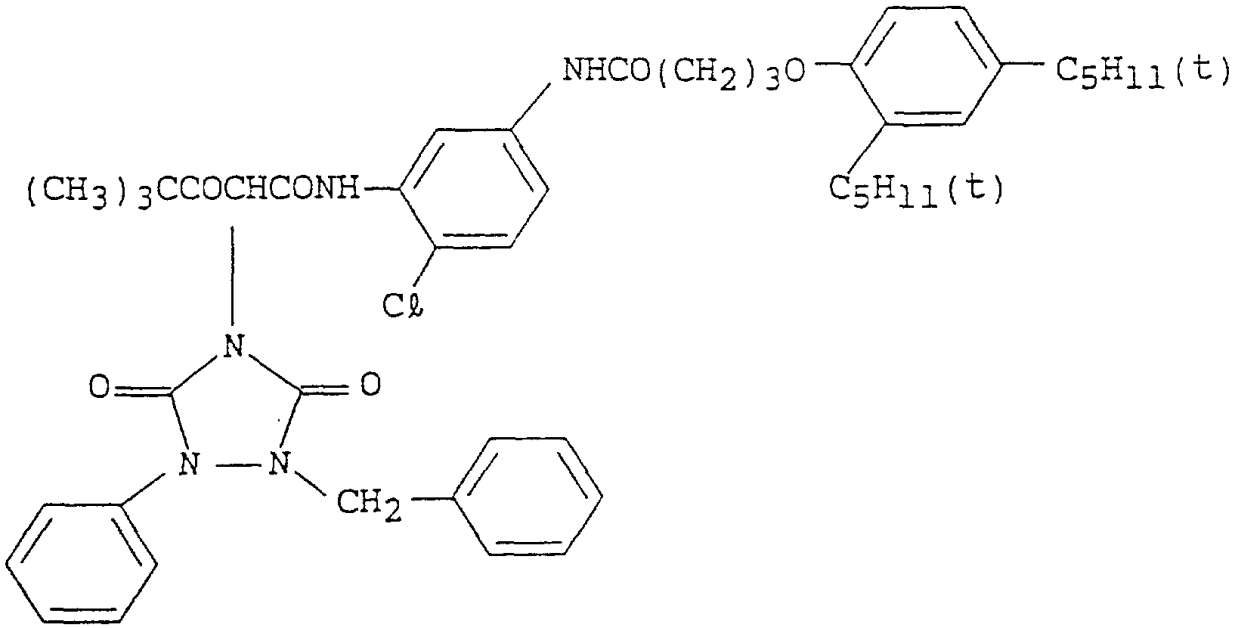
C-(2)


CO2C12H25
CH3O
COCHCONH
Cℓ
N
O
O
N
OC2H5
CH2

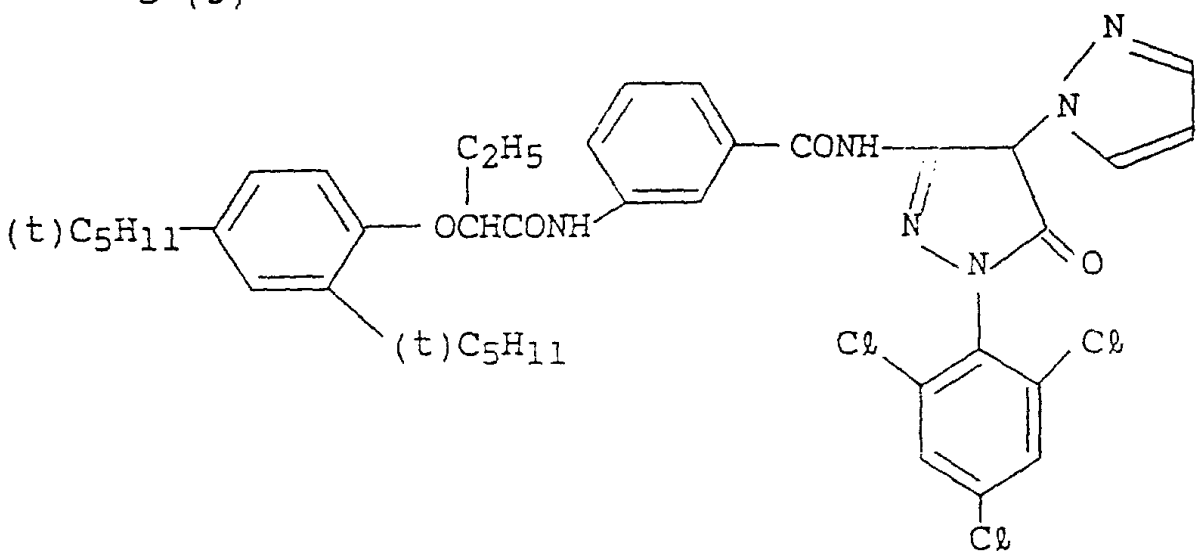
C-(3)


NHSO2C16H33
(CH3)3CCOCHCONH
O
Cℓ
CH3
COOCH
CH3

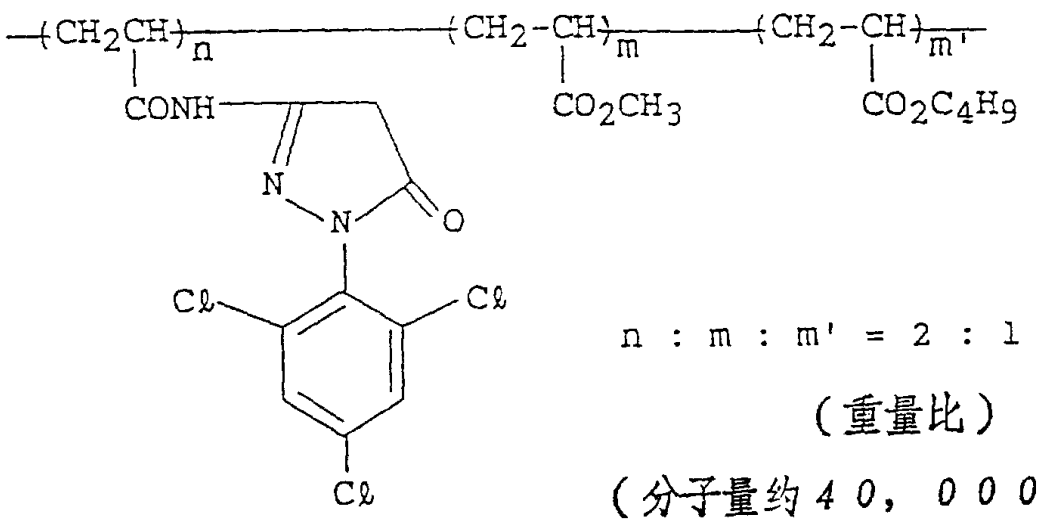
C-(4)


NHCO(CH2)3O
C5H11(t)
C5H11(t)
(CH3)3CCOCHCONH
Cℓ
N
O
O
N
N
CH2

C-(5)



C-(6)

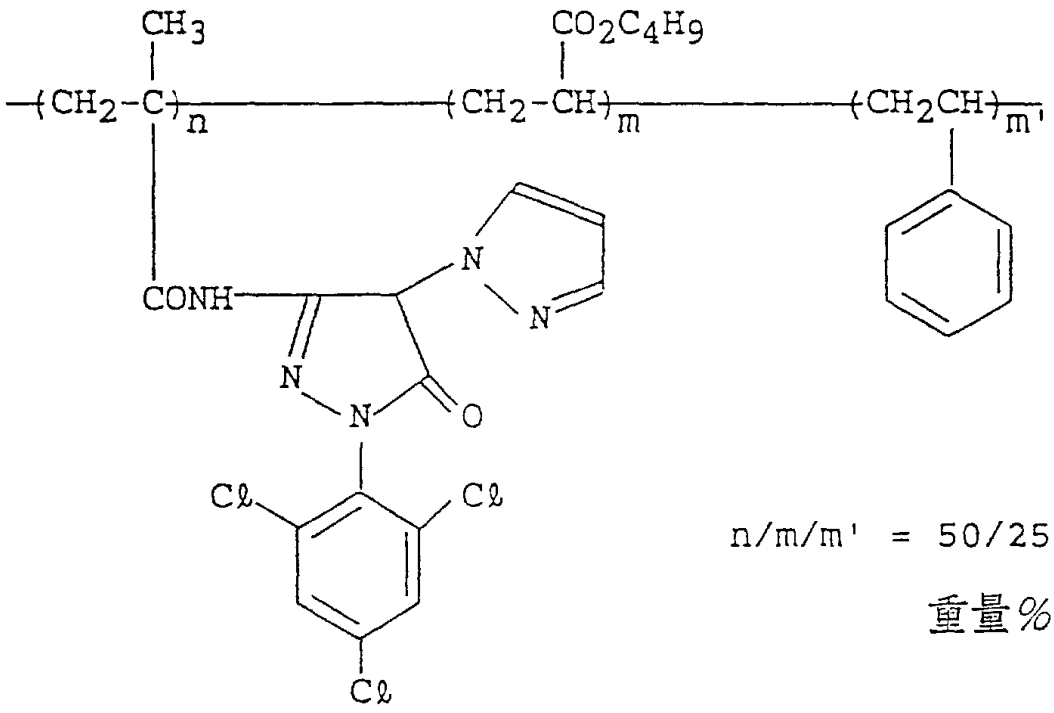


n : m : m' = 2 : 1 : 1

（重量比）

（分子量约40，000）

C-(7)

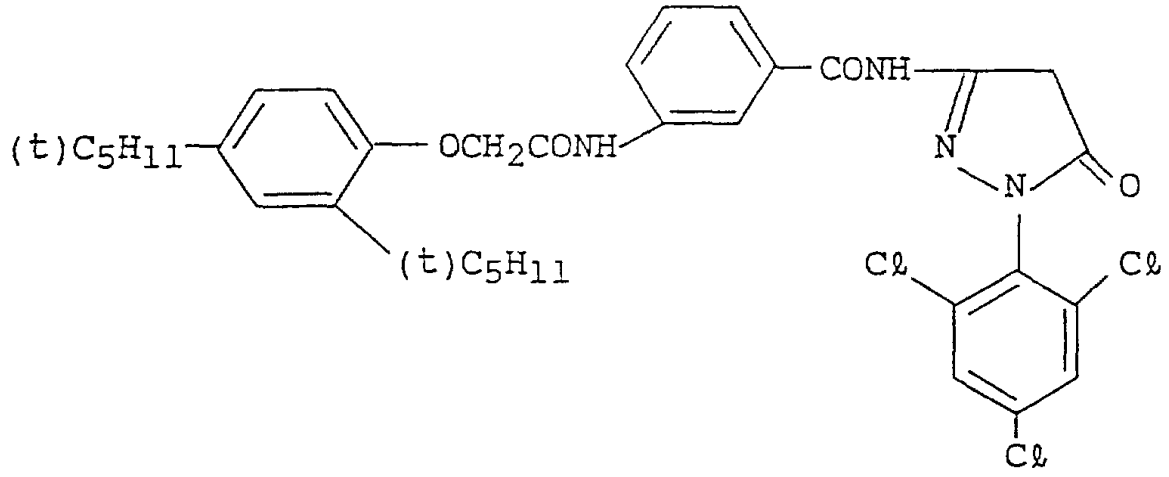


n/m/m' = 50/25/25

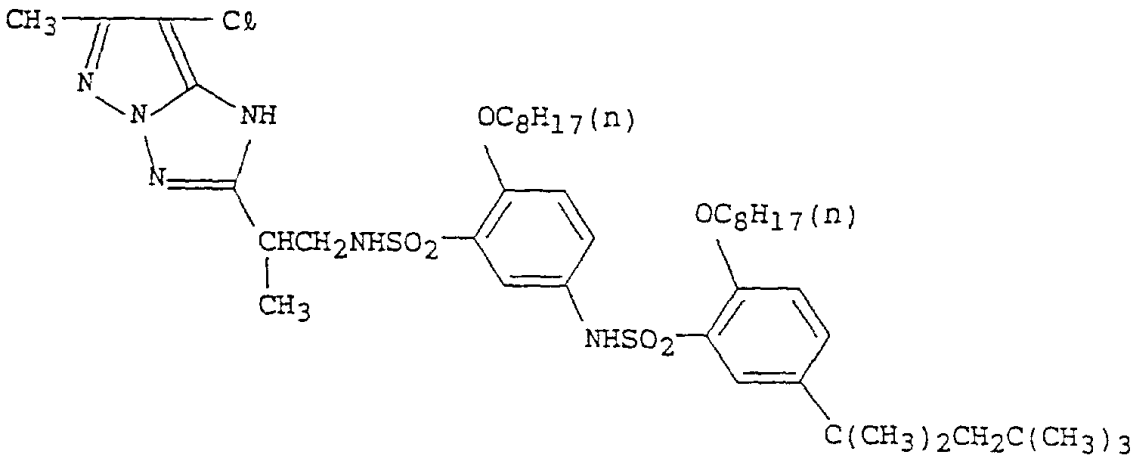
重量%

平均分子量约30,000

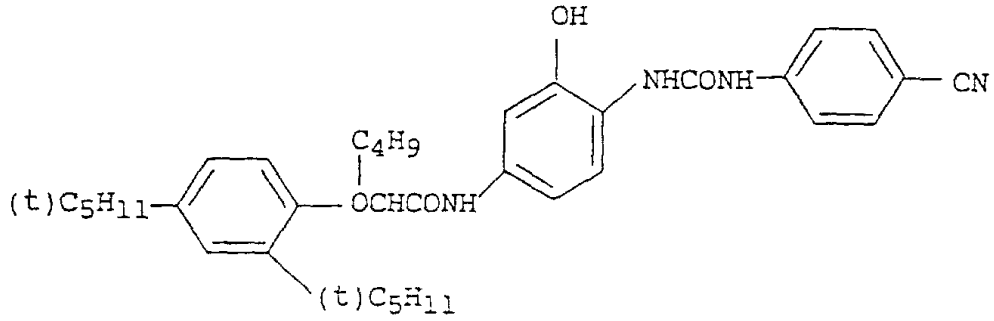
C-(8)



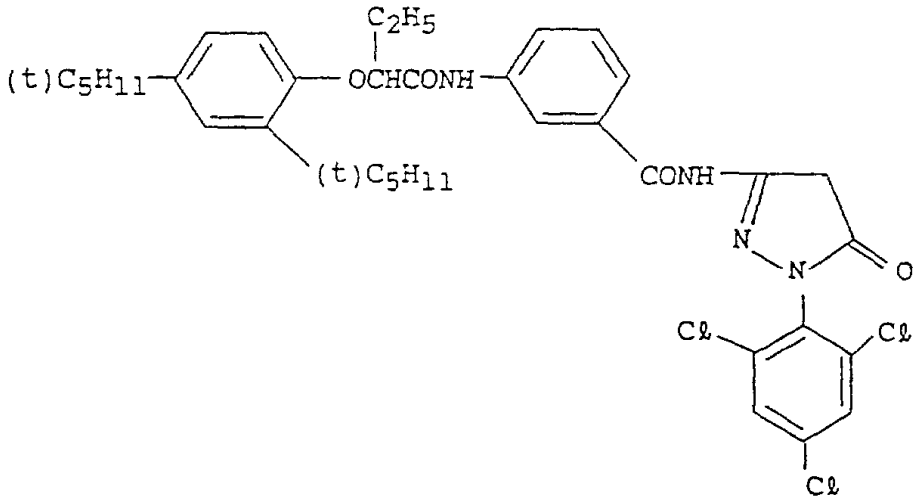
C-(9)



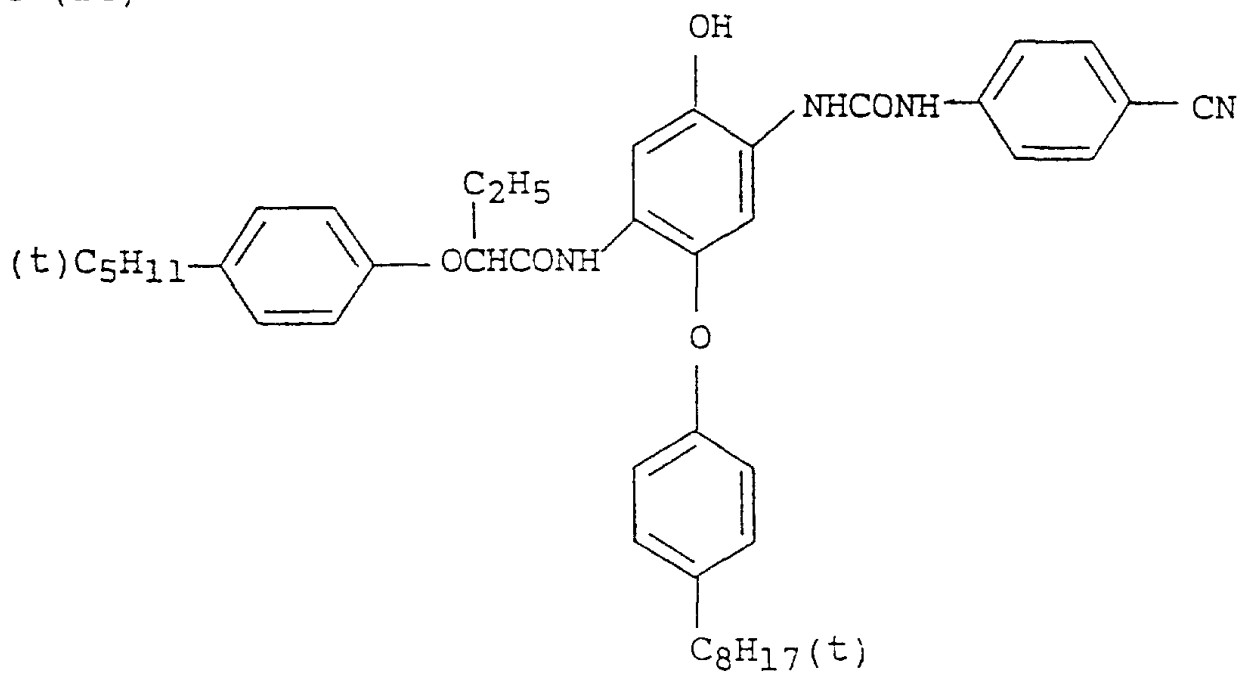
C-(10)



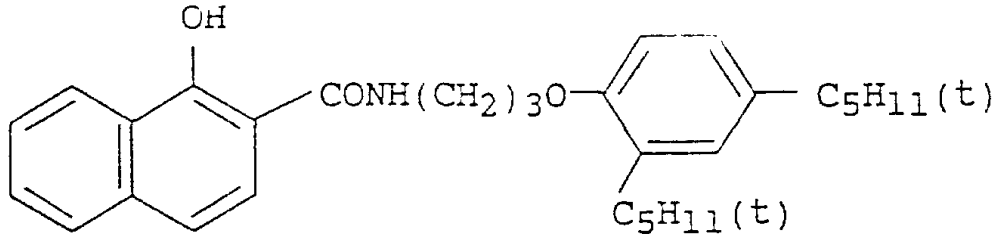
C-(11)



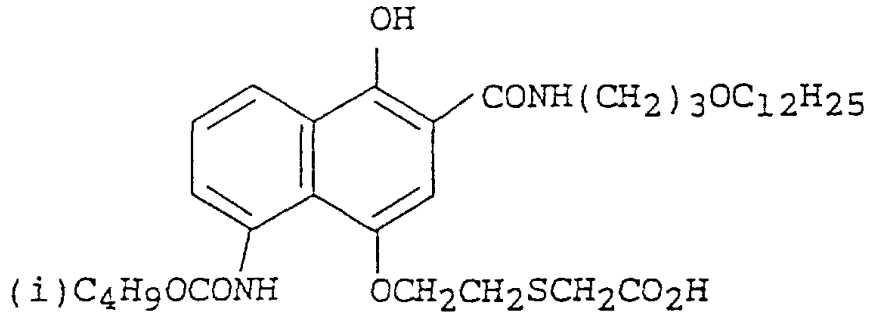
C-(12)


OH
NHCONH
CN
C2H5
(t)C5H11
OCHCONH
O
C8H17(t)

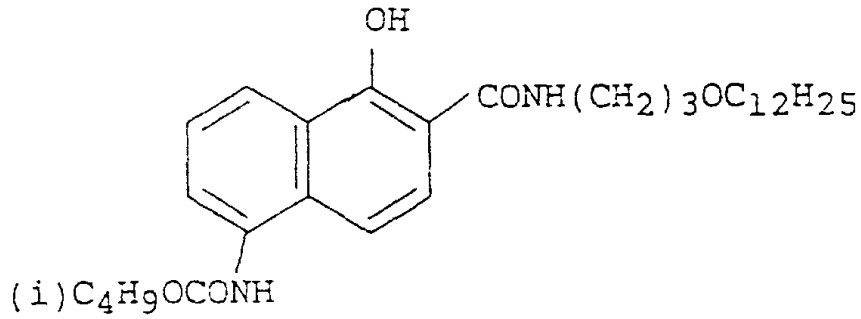
C-(13)


OH
CONH(CH2)3O
C5H11(t)
C5H11(t)

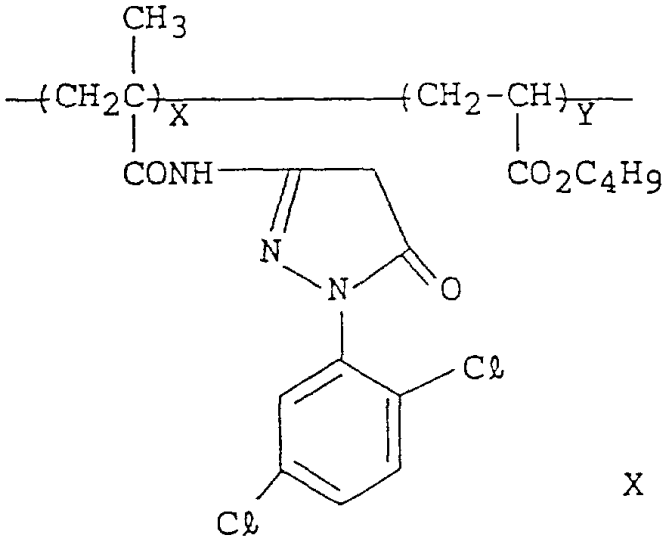
C-(14)


OH
CONH(CH2)3OC12H25
(i)C4H9OCONH
OCH2CH2SCH2CO2H

C-(15)

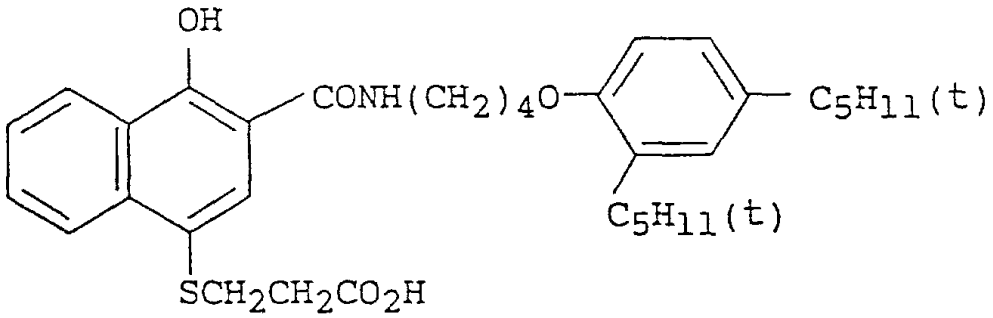


C-(16)

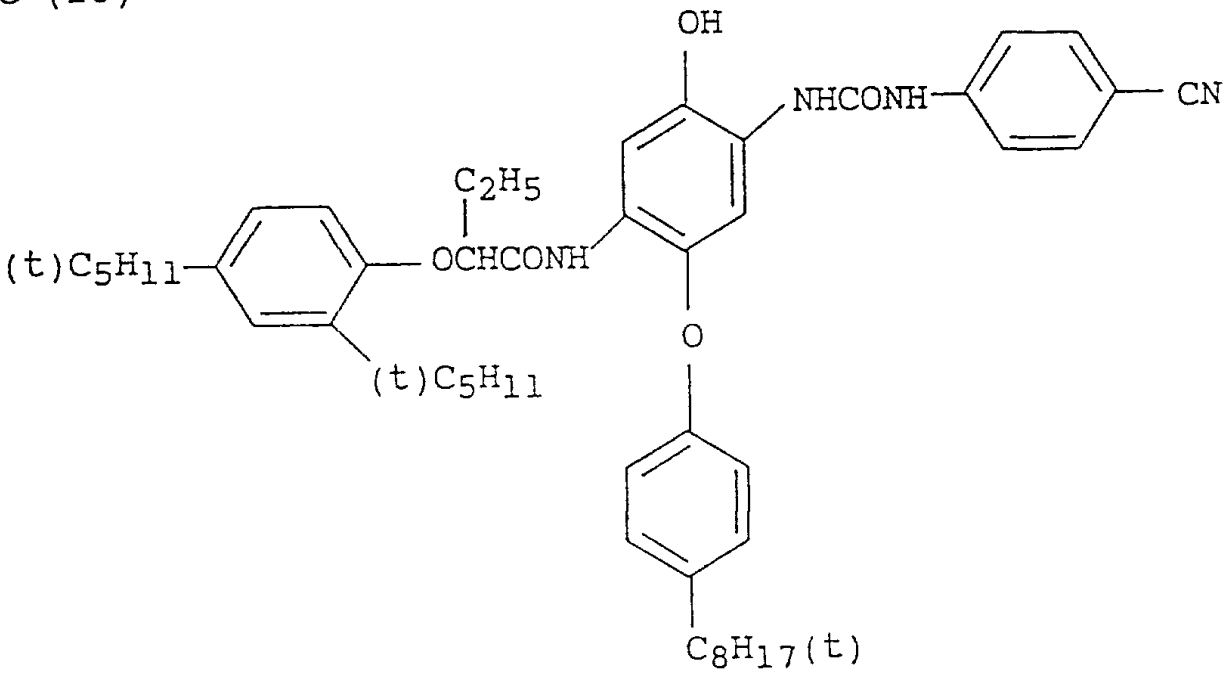


X : Y = 1 : 1 （重量比）

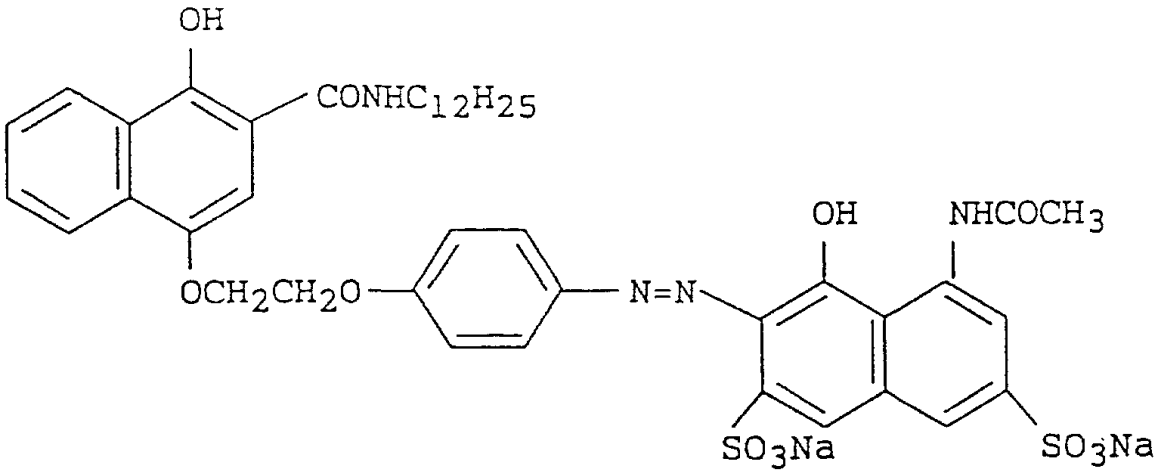
C-(17)



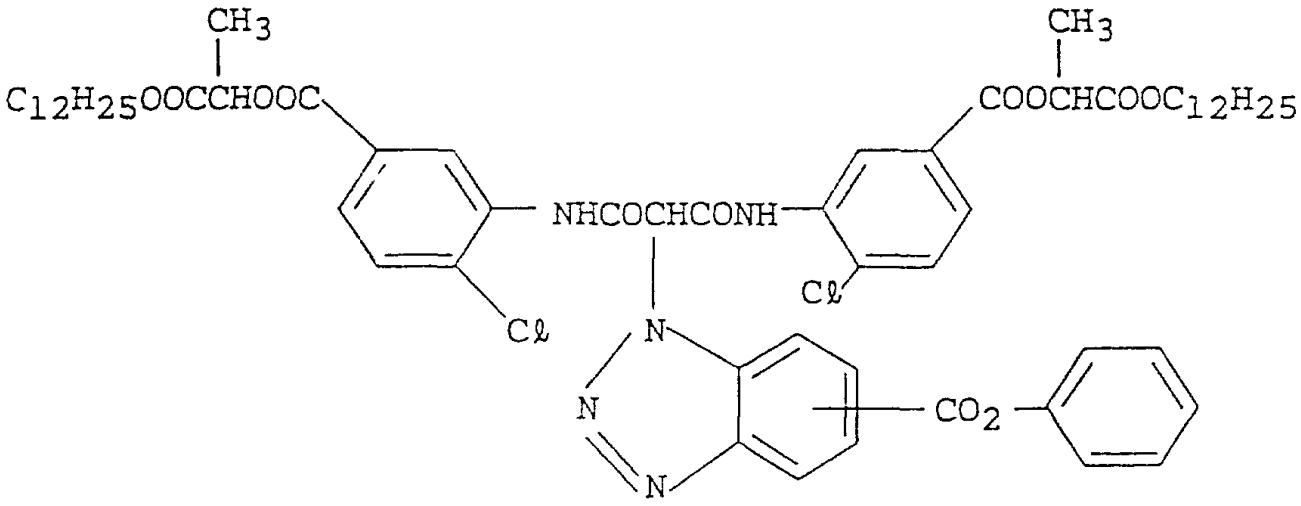
C-(18)


OH
NHCONH
CN
C2H5
(t)C5H11
OCHCONH
O
(t)C5H11
C8H17(t)

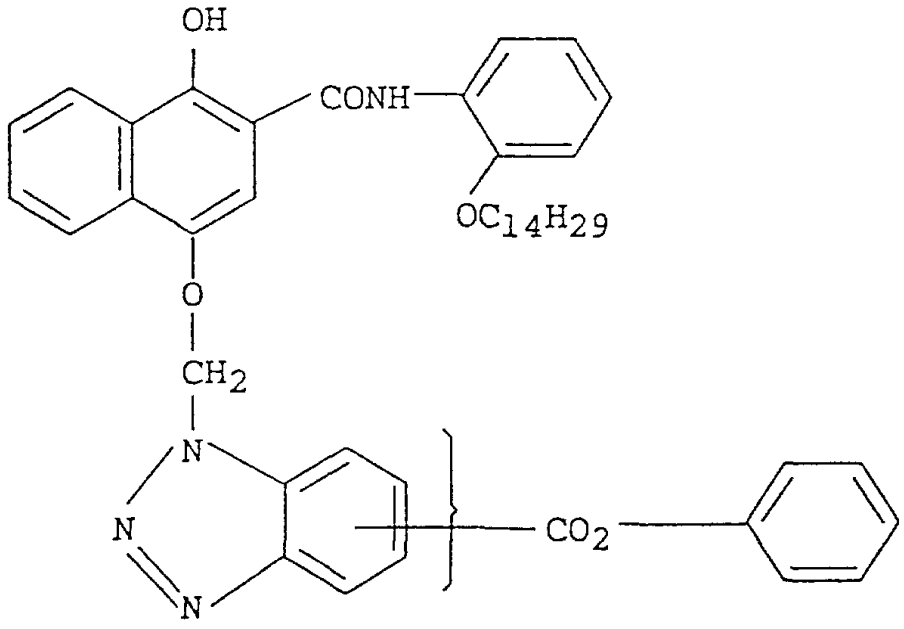
C-(19)


OH
CONHC12H25
OH
NHCOCH3
OCH2CH2O
N=N
SO3Na
SO3Na

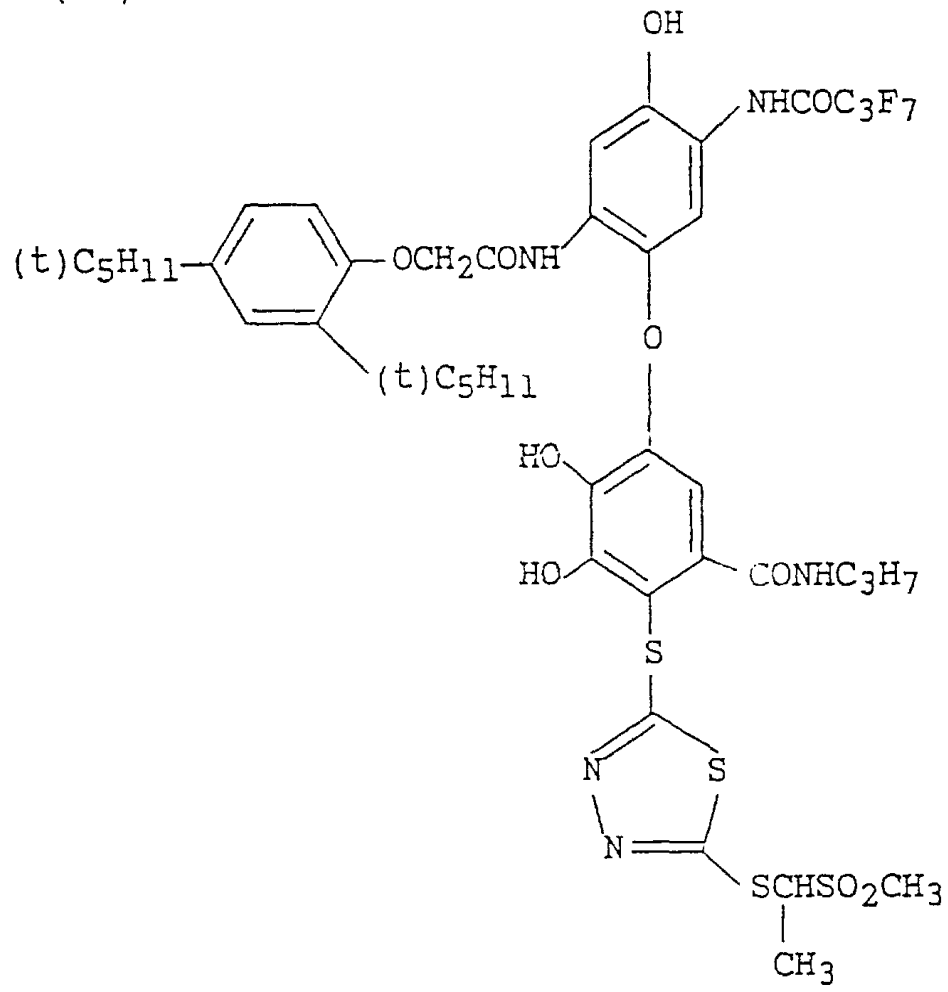
C-(20)


CH3
C12H25OOCCHOOC
CH3
COOCHCOOC12H25
NHCOCHCONH
Cℓ
Cℓ
N
N
N
CO2

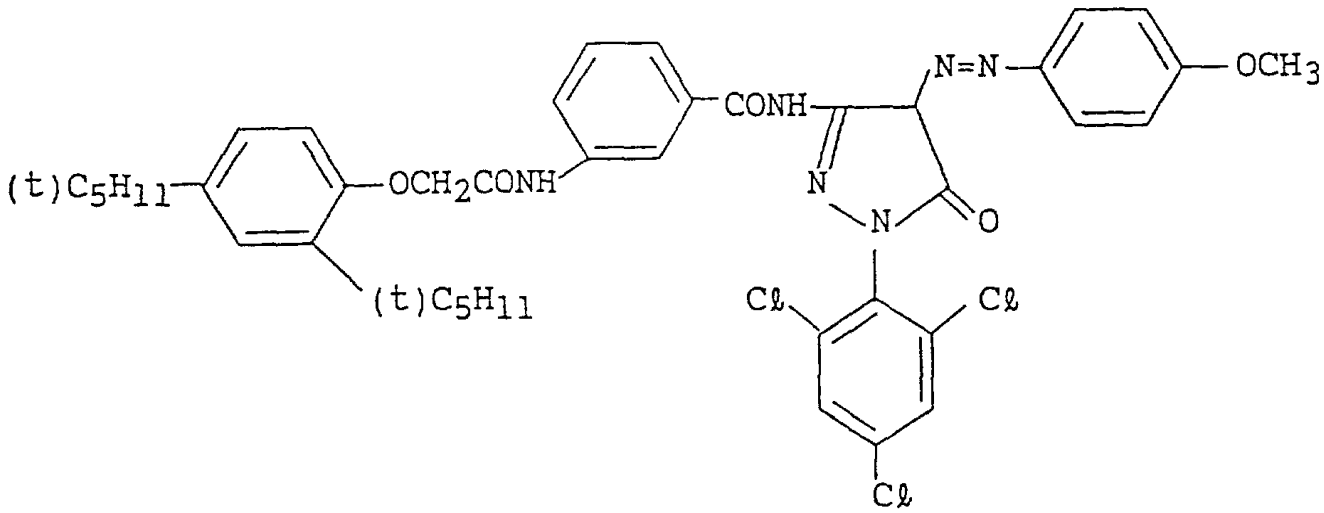
C-(21)


OH
CONH
OC14H29
O
CH2
N
N
N
CO2

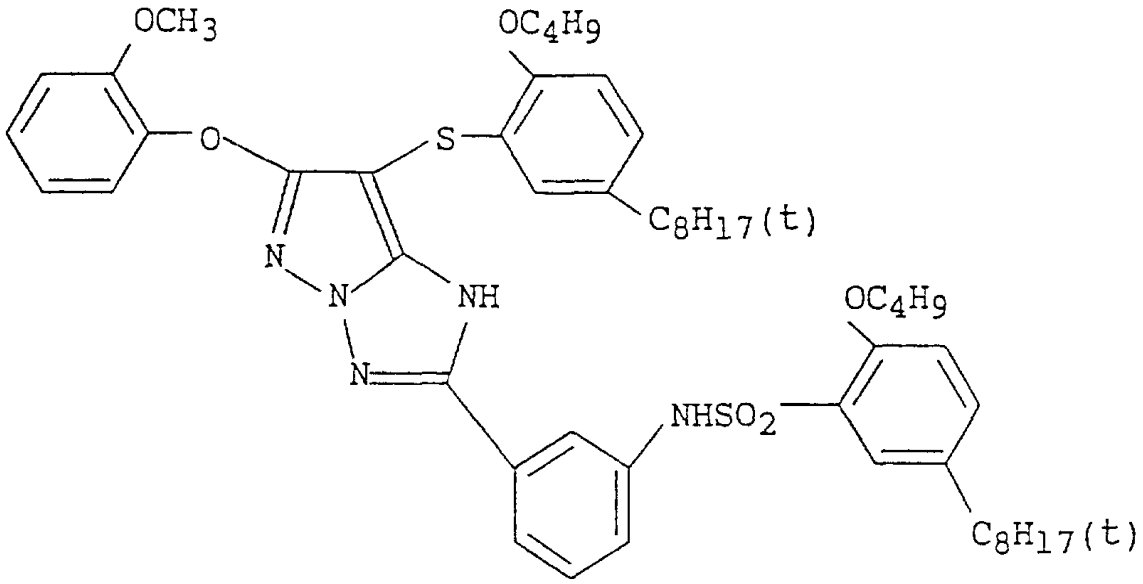
C-(22)


OH
NHCOC3F7
(t)C5H11
OCH2CONH
(t)C5H11
O
HO
HO
CONHC3H7
S
N
S
N
SCHSO2CH3
CH3

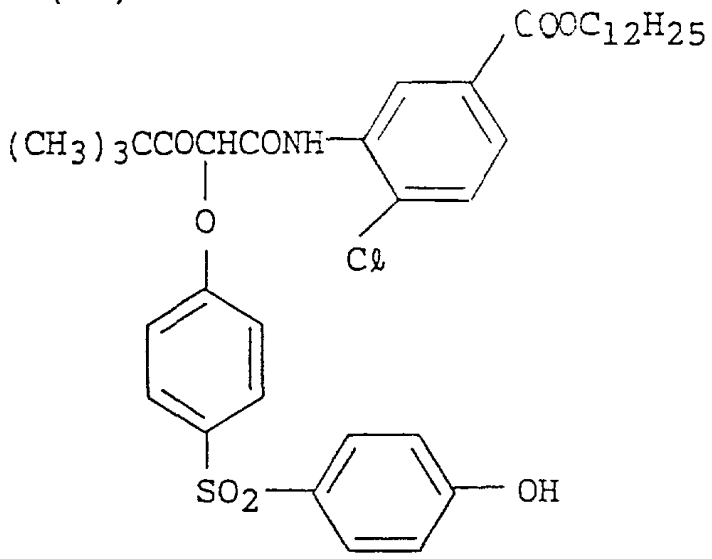
C-(23)


CONH
N=N
OCH3
(t)C5H11
OCH2CONH
(t)C5H11
N
N
O
Cl
Cl
Cl

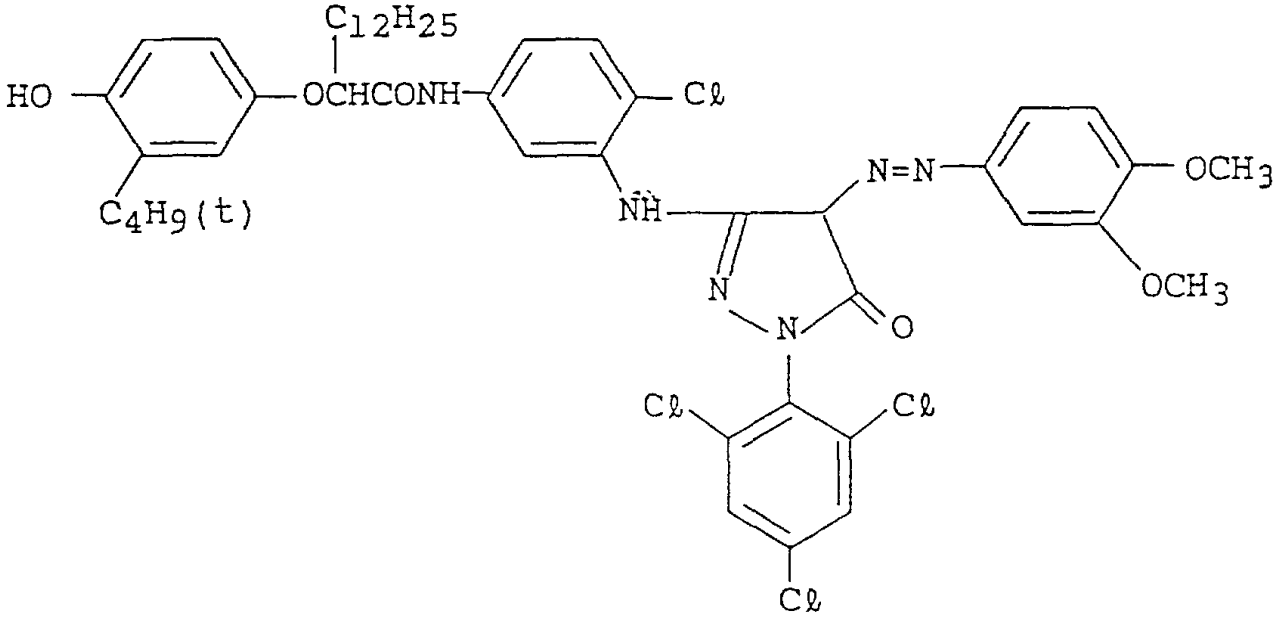
C-(24)


OCH3
OC4H9
O
S
C8H17(t)
N
N
NH
N
OC4H9
NHSO2
C8H17(t)

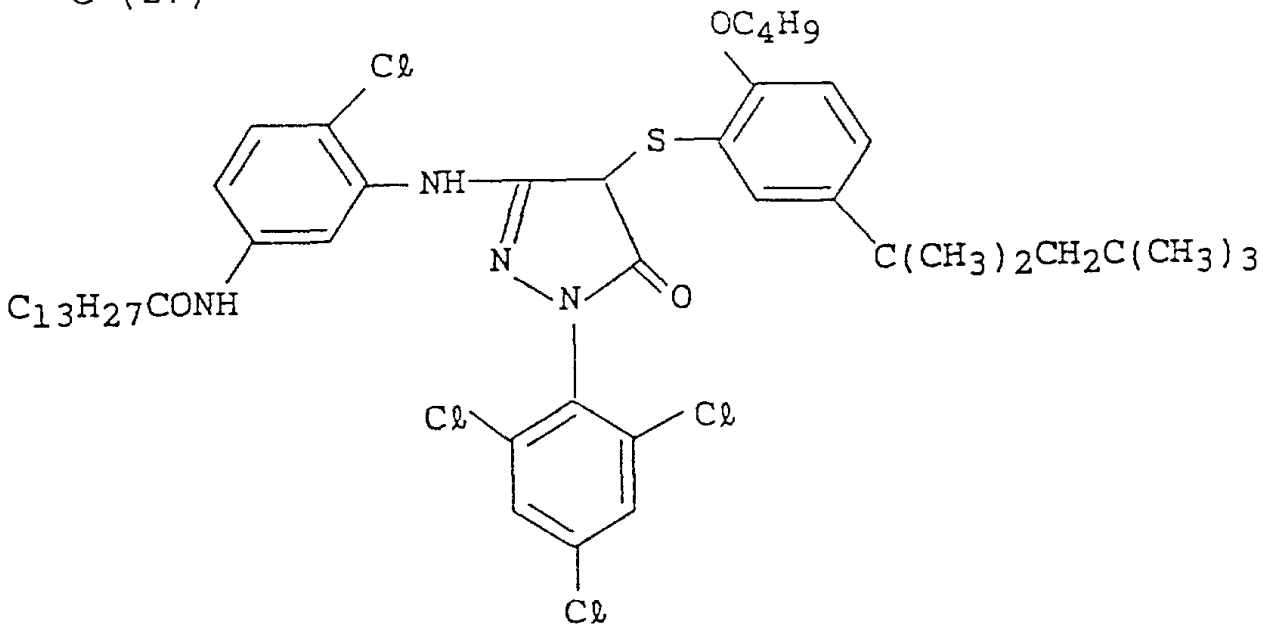
C-(25)


COOC12H25
(CH3)3CCOCHCONH
O
Cℓ
SO2
OH

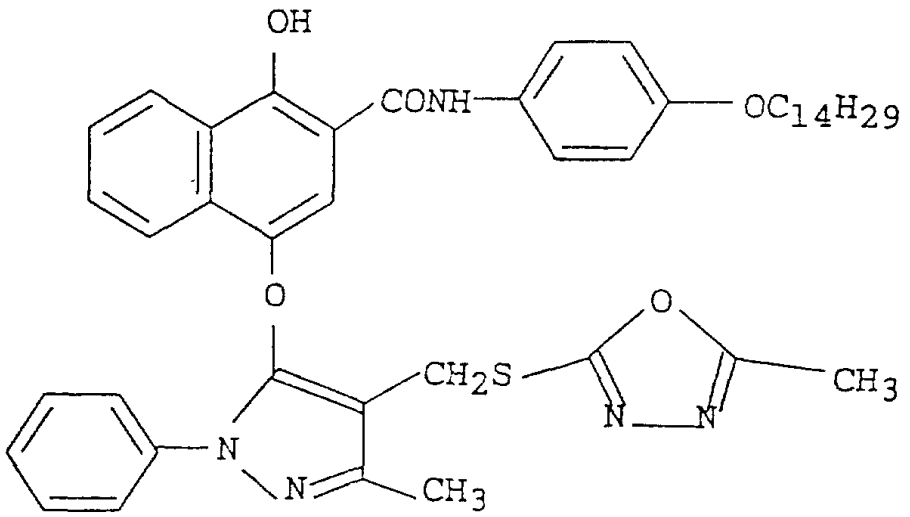
C-(26)



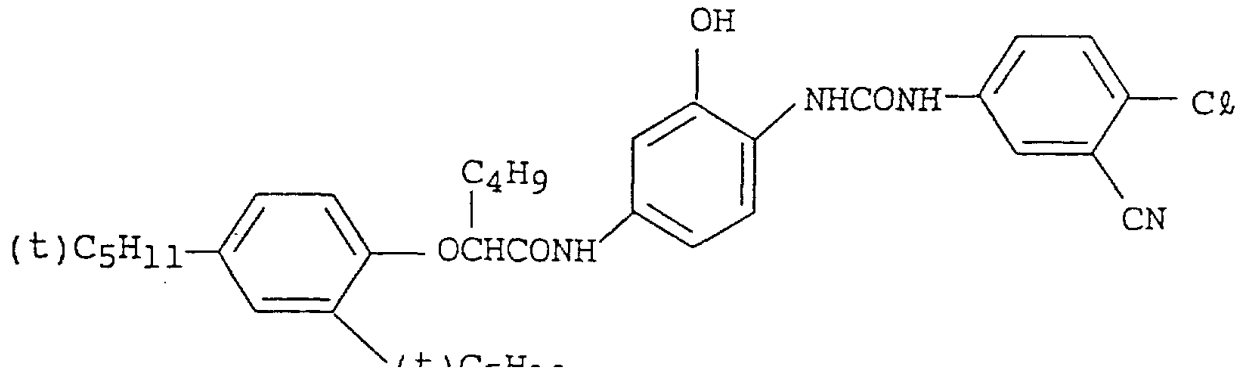
C-(27)



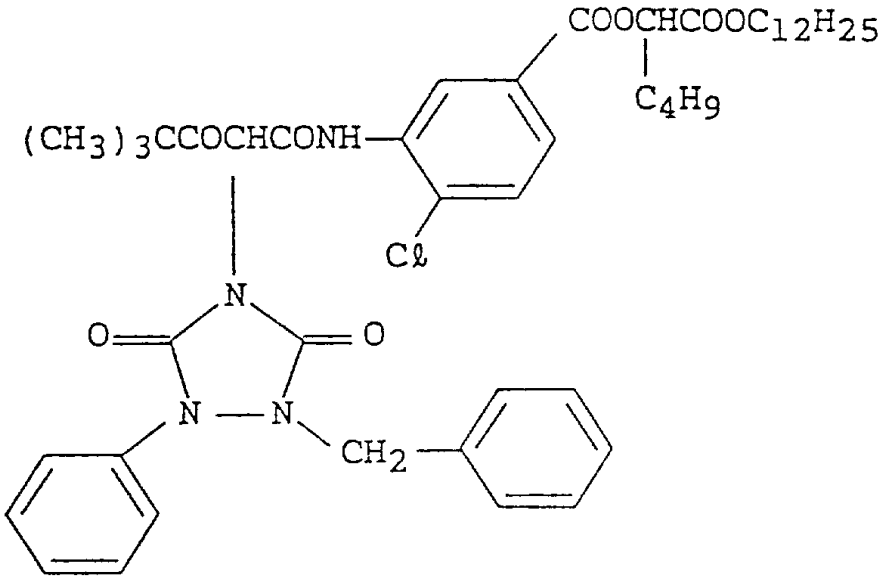
C-(28)



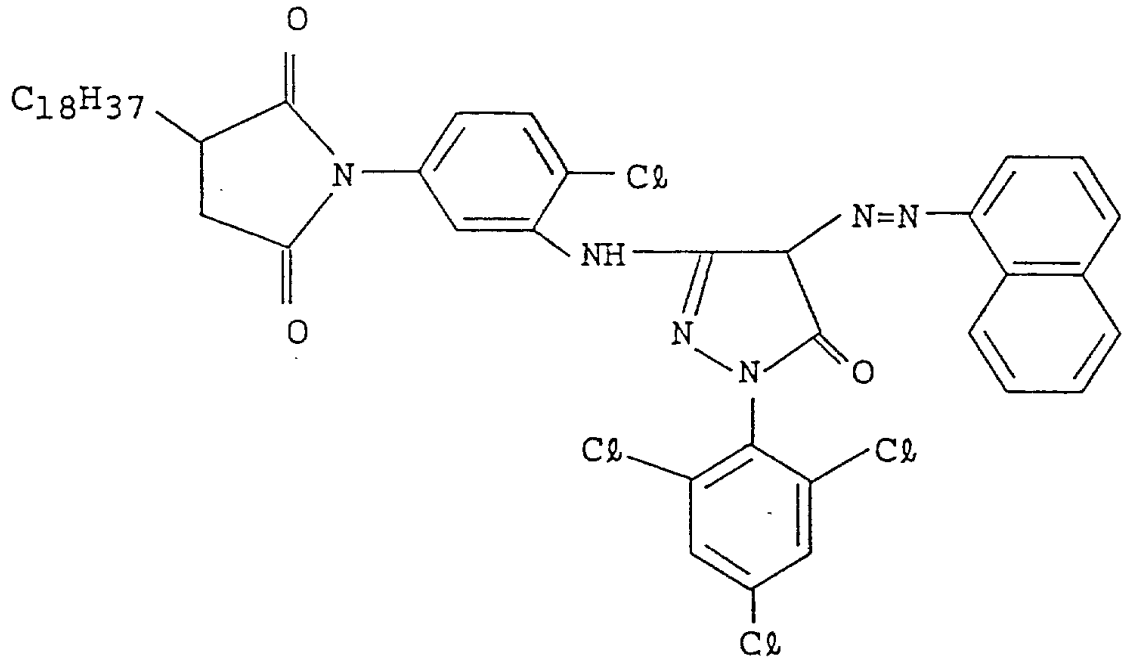
C-(29)



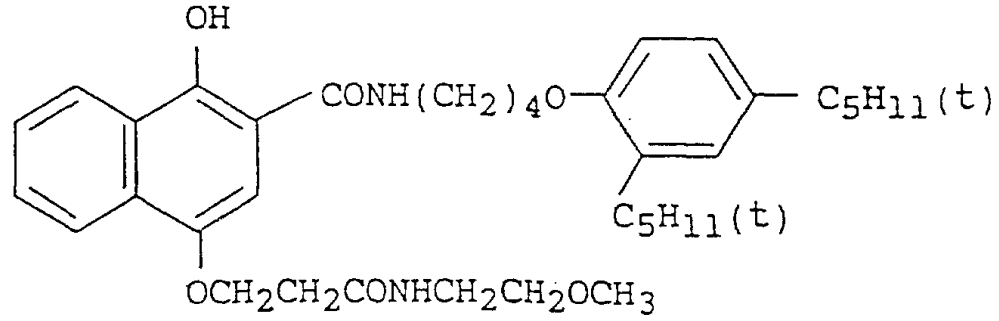
C-(30)



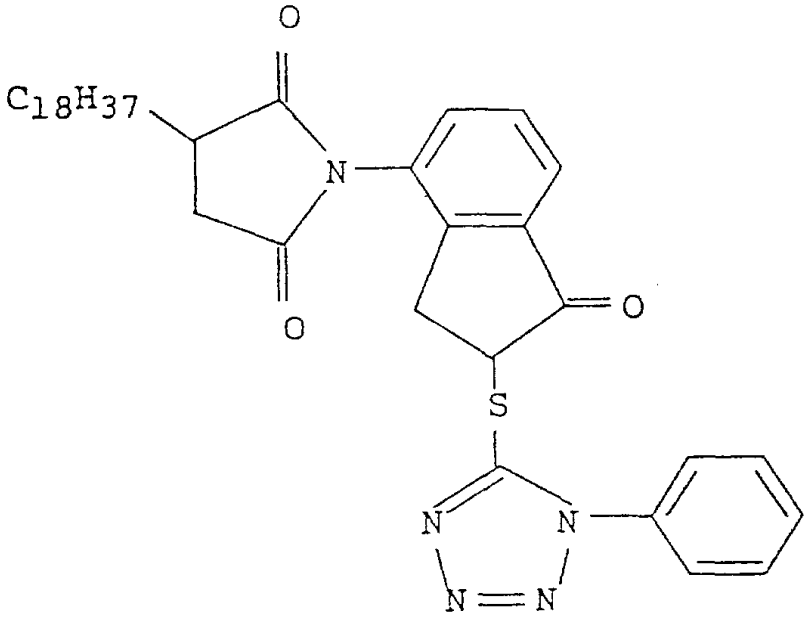
C-(31)



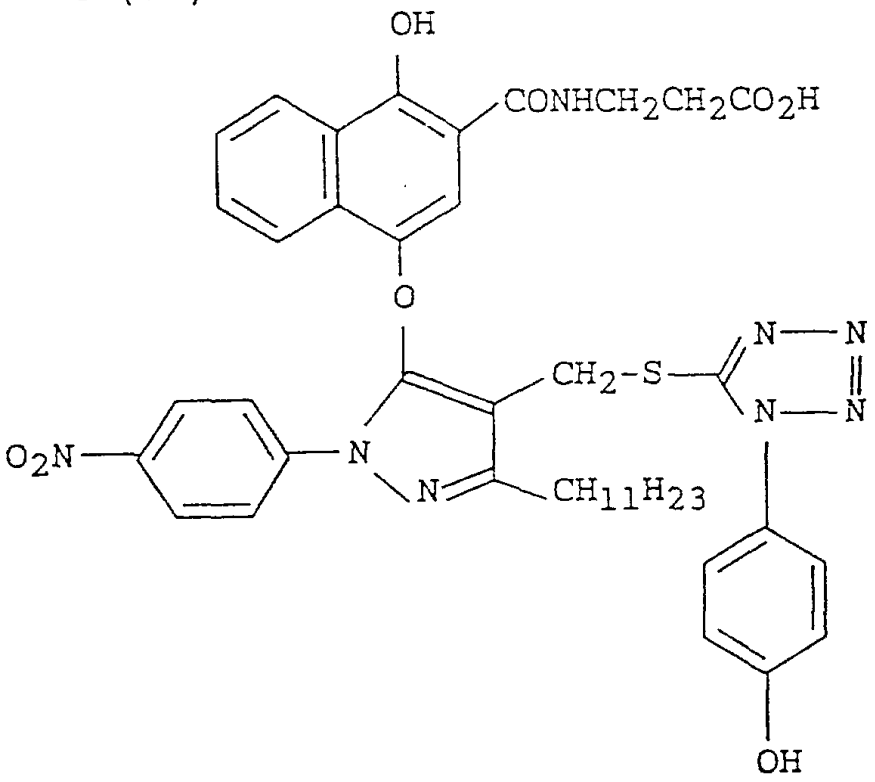
C-(32)


OH
CONH(CH2)4O
C5H11(t)
C5H11(t)
OCH2CH2CONHCH2CH2OCH3

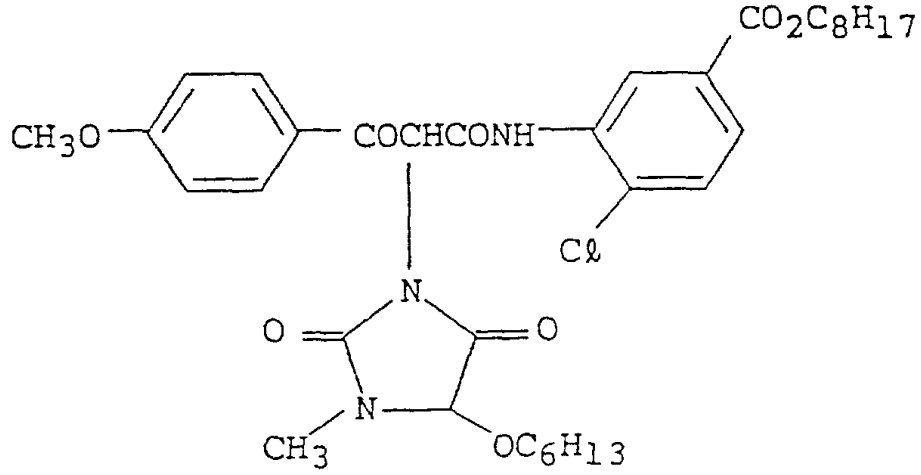
C-(33)


O
C18H37
N
O
O
S
N
N
N
N

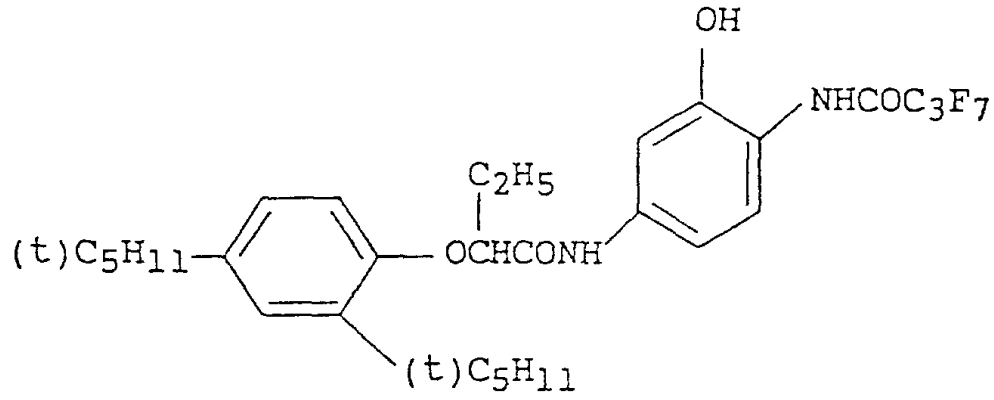
C-(34)


OH
CONHCH2CH2CO2H
O
N
N
CH2-S
N
N
O2N
N
N
CH11H23
OH

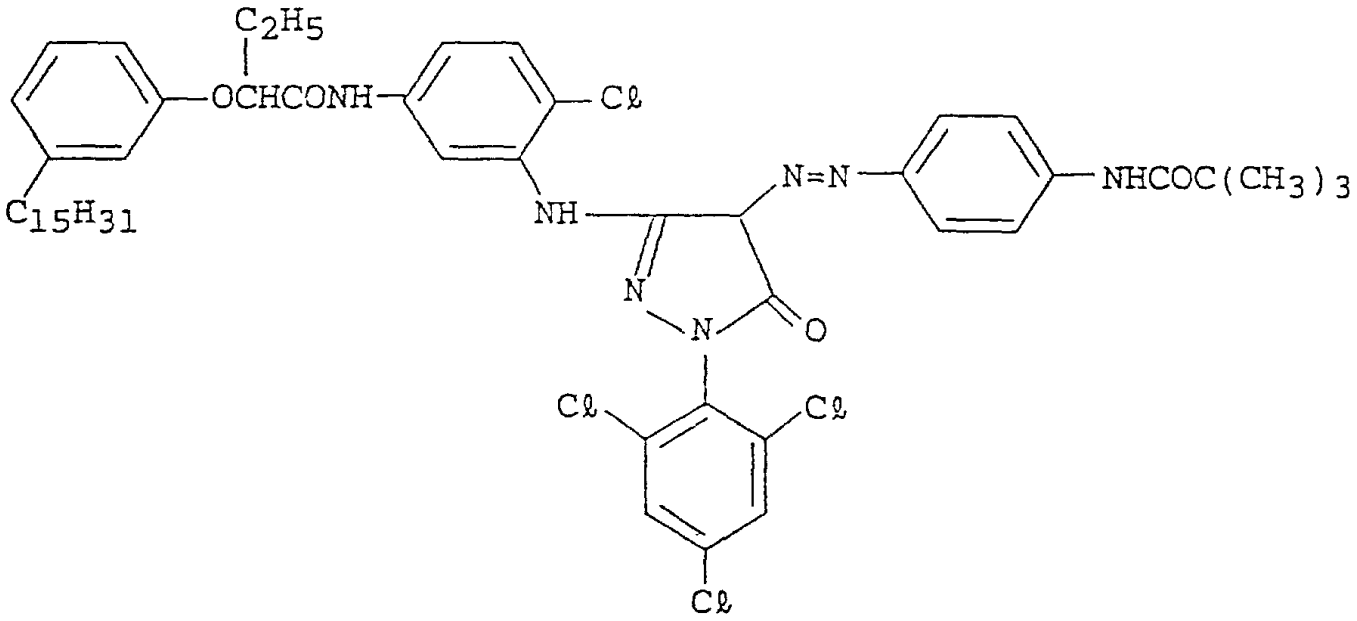
C-(35)



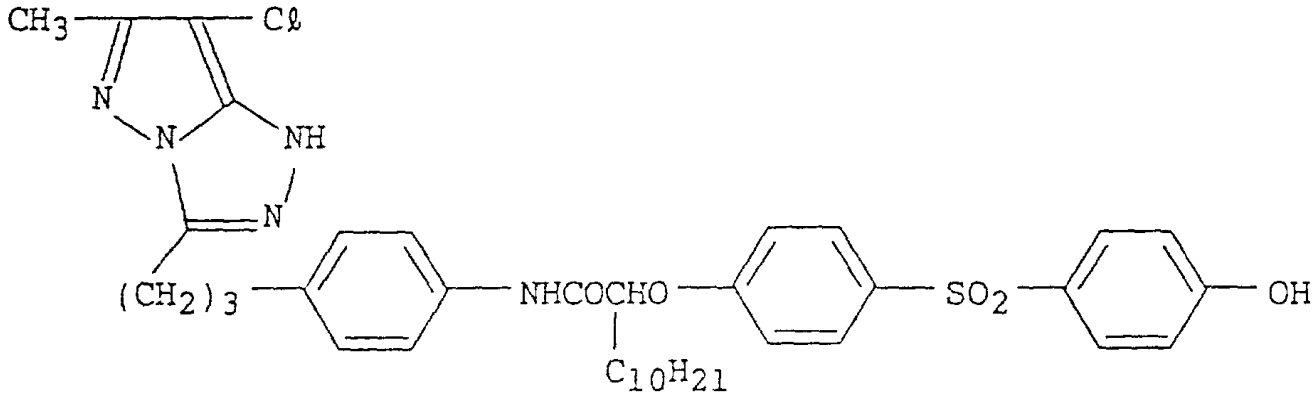
C-(36)



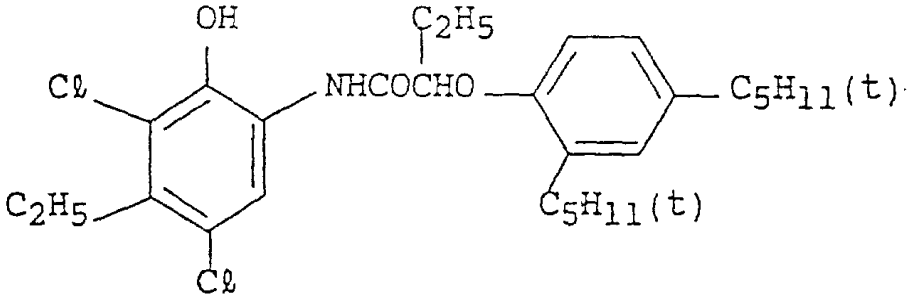
C-(37)



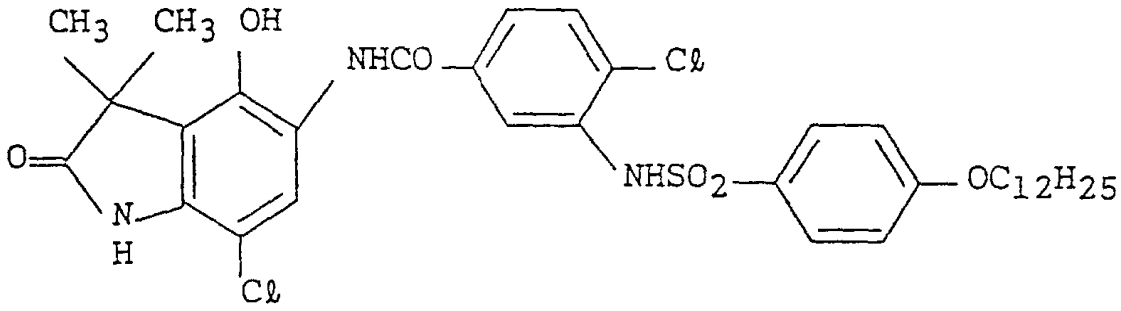
C-(38)



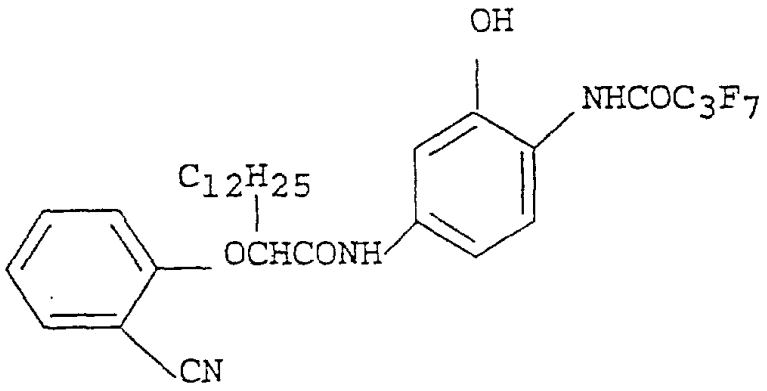
C-(39)



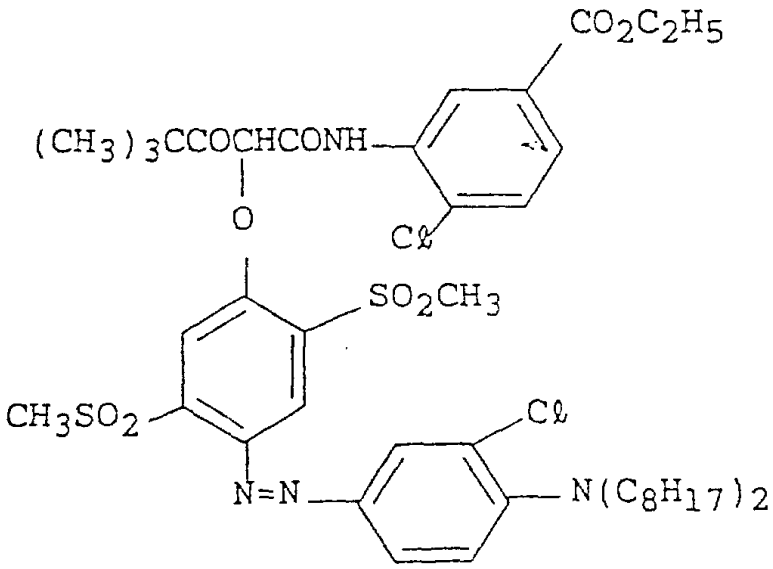
C-(40)



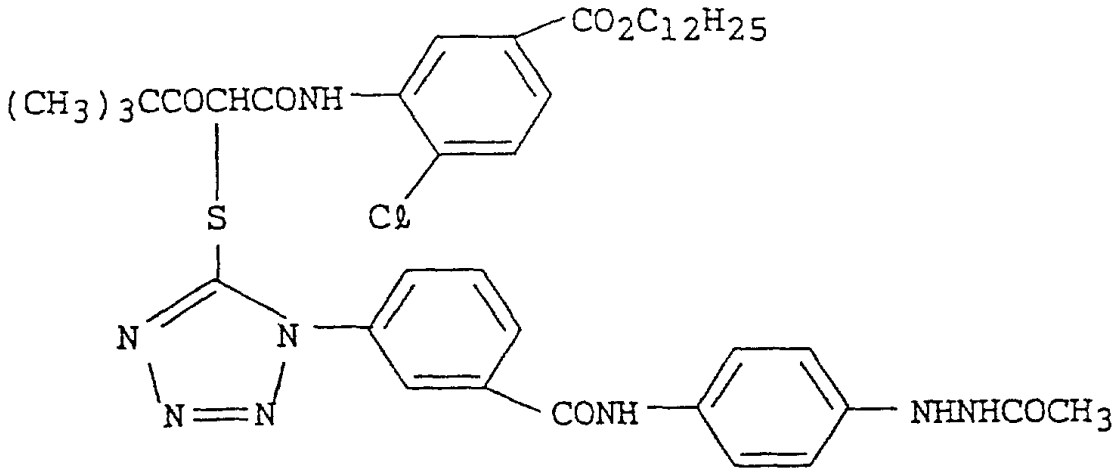
C-(41)


OH
NHCOC3F7
C12H25
OCHCONH
CN

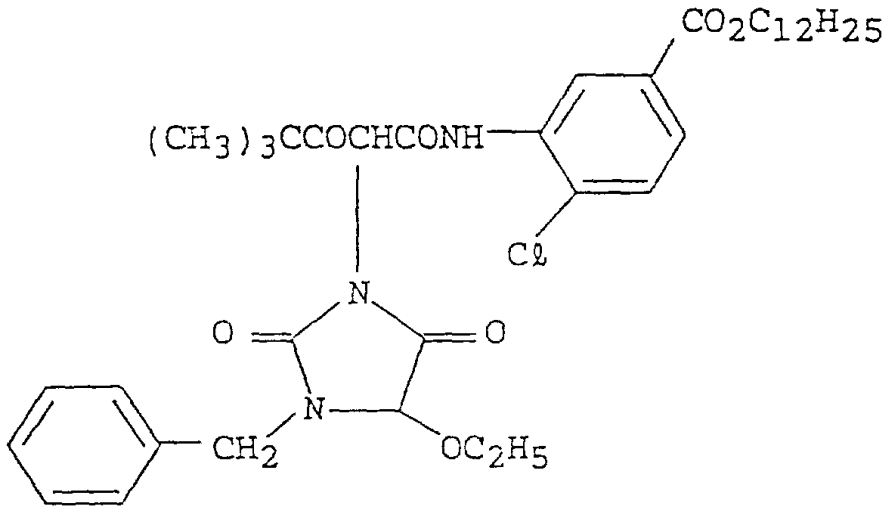
C-(42)


CO2C2H5
(CH3)3CCOCHCONH
O
Cℓ
SO2CH3
CH3SO2
Cℓ
N=N
N(C8H17)2

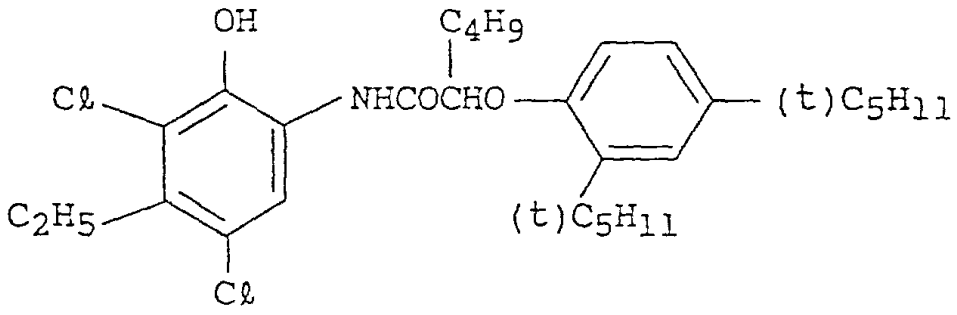
C-(43)


CO2C12H25
(CH3)3CCOCHCONH
S
Cℓ
N
N
N
N
CONH
NHNHCOCH3

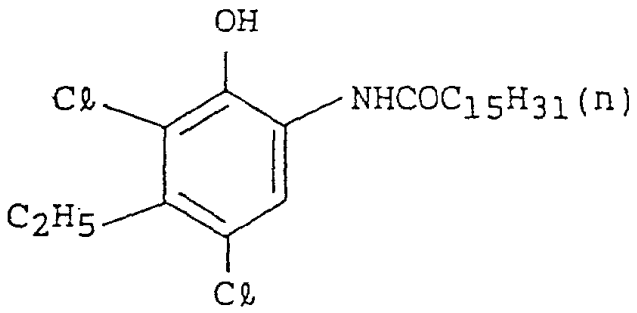
C-(44)


$CO_2C_{12}H_{25}$
$(CH_3)_3CCOCHCONH$
Cℓ
N
O
O
N
CH_2
OC_2H_5

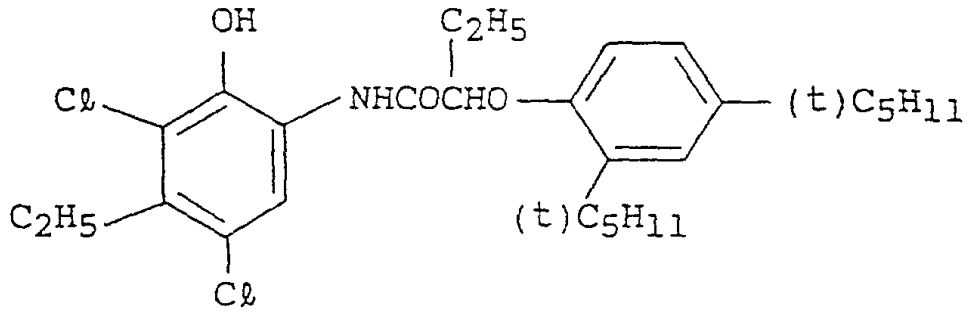
C-(45)


OH
C_4H_9
Cℓ
NHCOCHO
$(t)C_5H_{11}$
C_2H_5
$(t)C_5H_{11}$
Cℓ

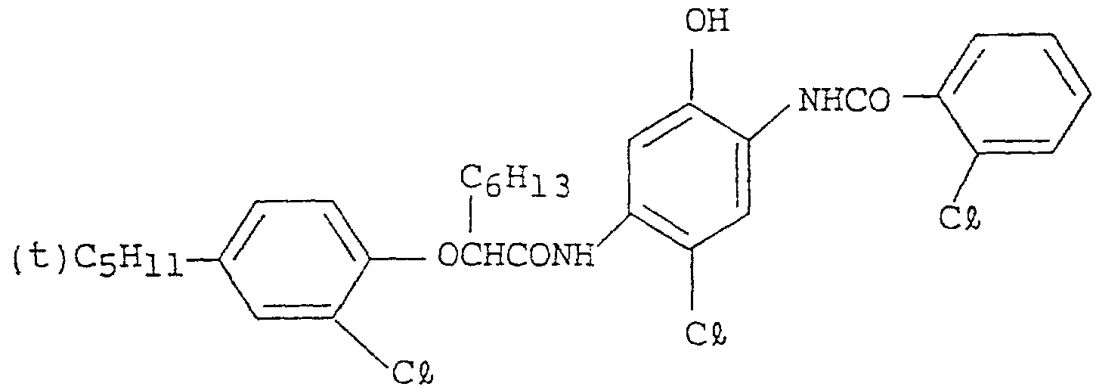
C-(46)


OH
Cℓ
$NHCOC_{15}H_{31}(n)$
C_2H_5
Cℓ

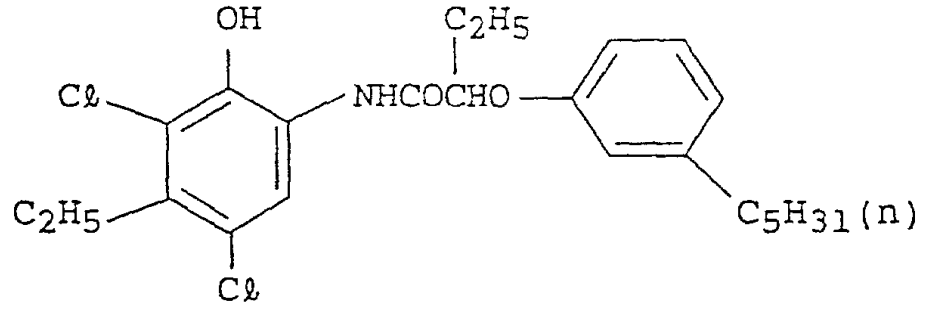
C-(47)


OH
C2H5
Cℓ
NHCOCHO
(t)C5H11
C2H5
(t)C5H11
Cℓ

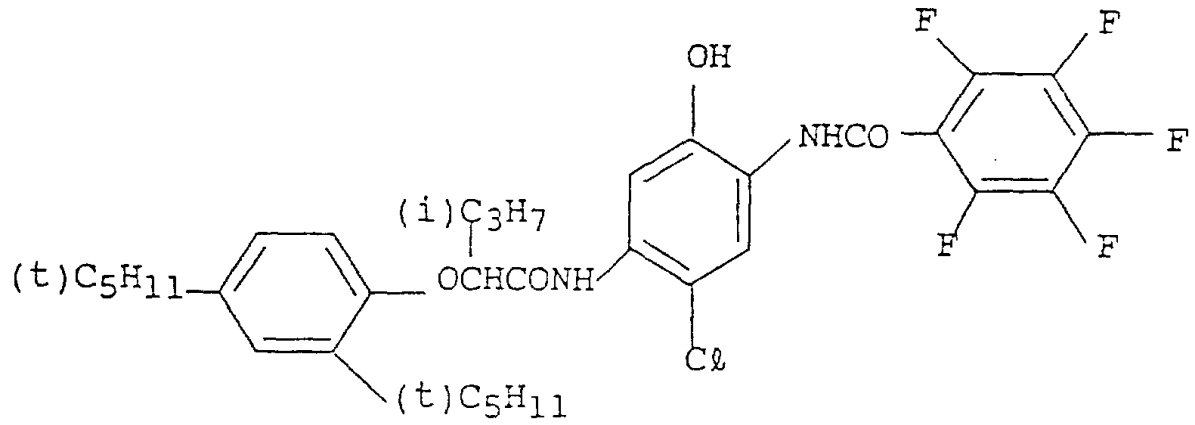
C-(48)


OH
NHCO
C6H13
(t)C5H11
OCHCONH
Cℓ
Cℓ
Cℓ

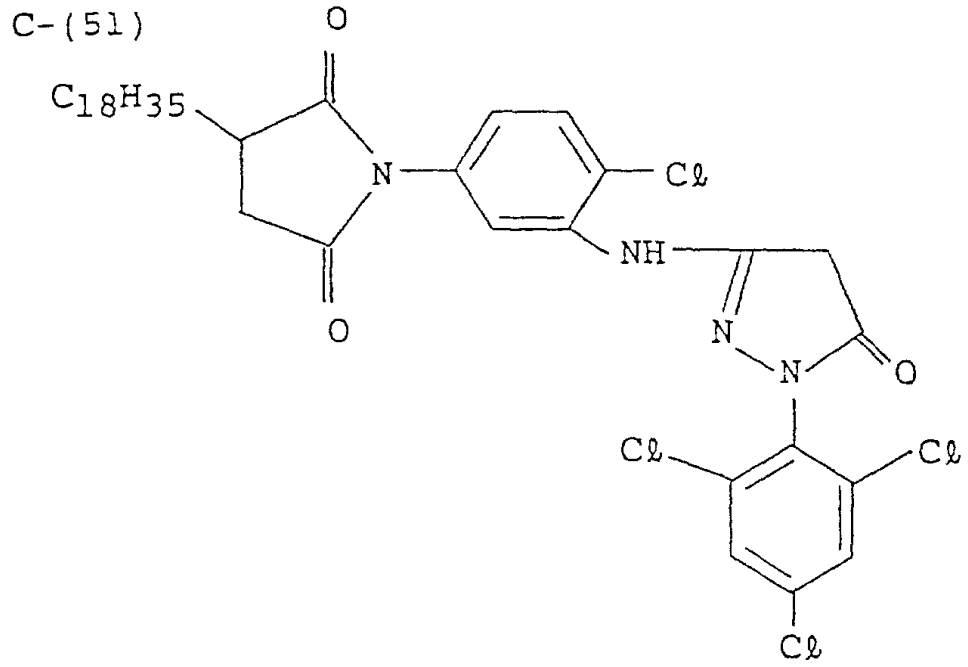
C-(49)


OH
C2H5
Cℓ
NHCOCHO
C2H5
C5H31(n)
Cℓ

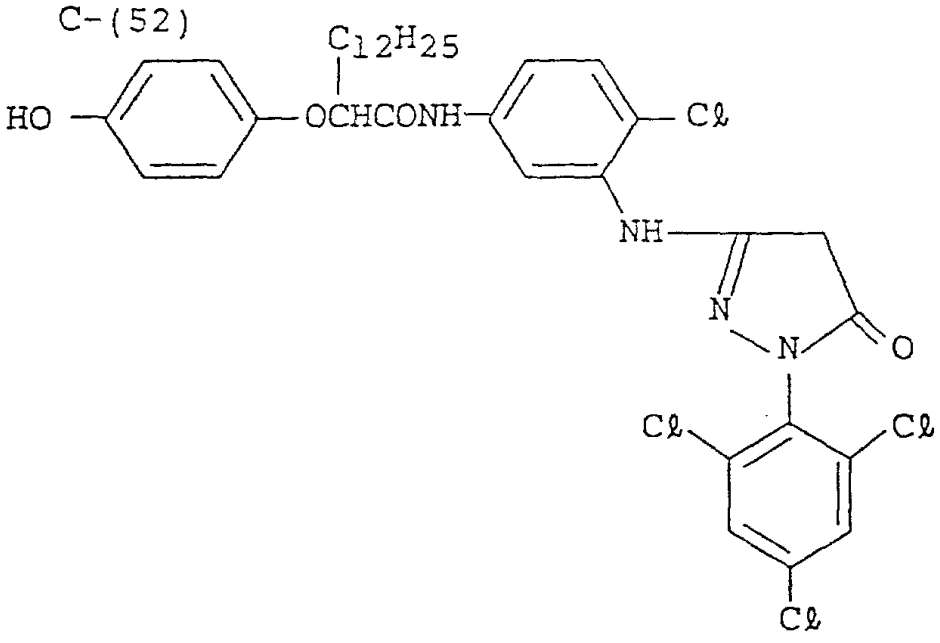
C-(50)



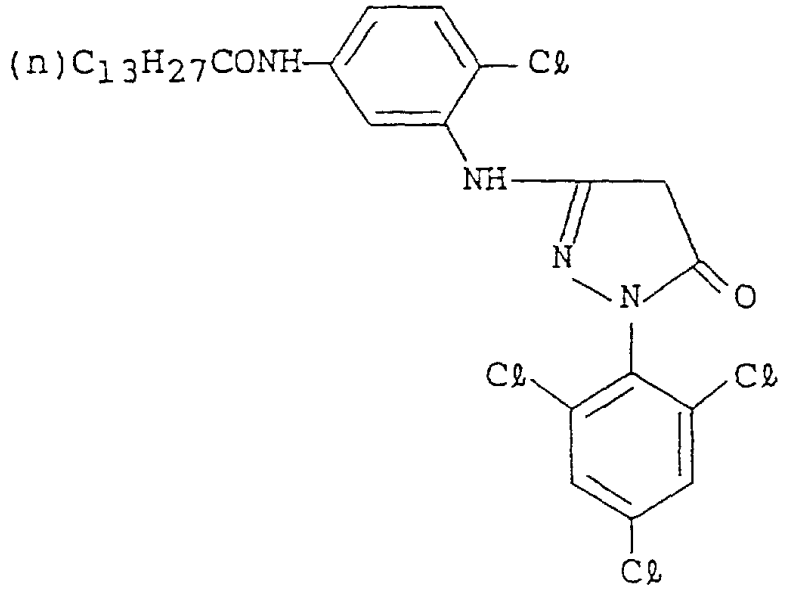
C-(51)



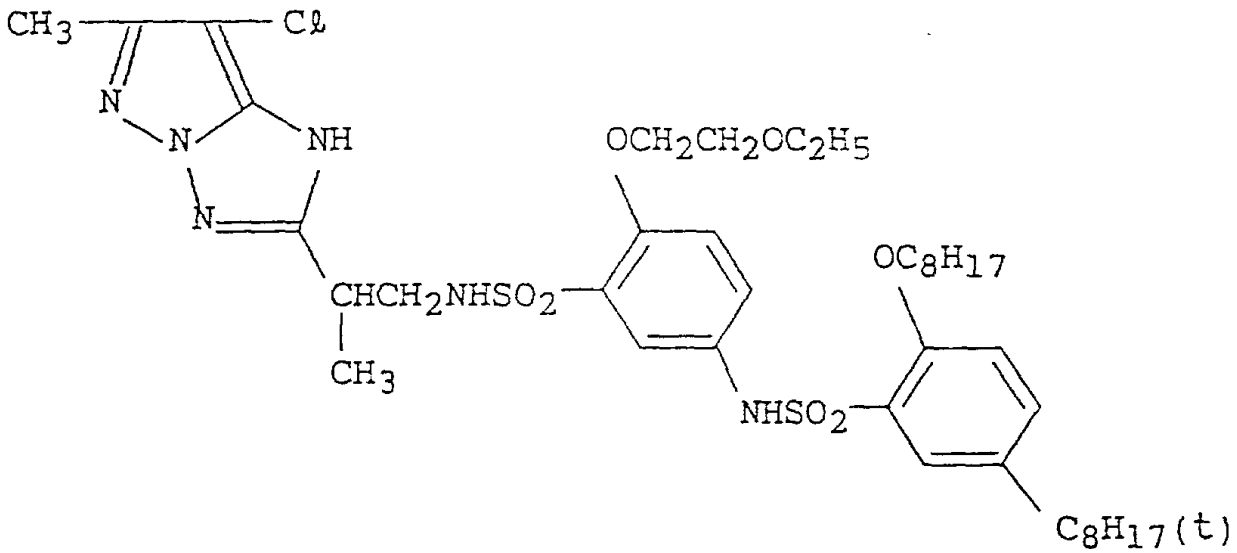
C-(52)



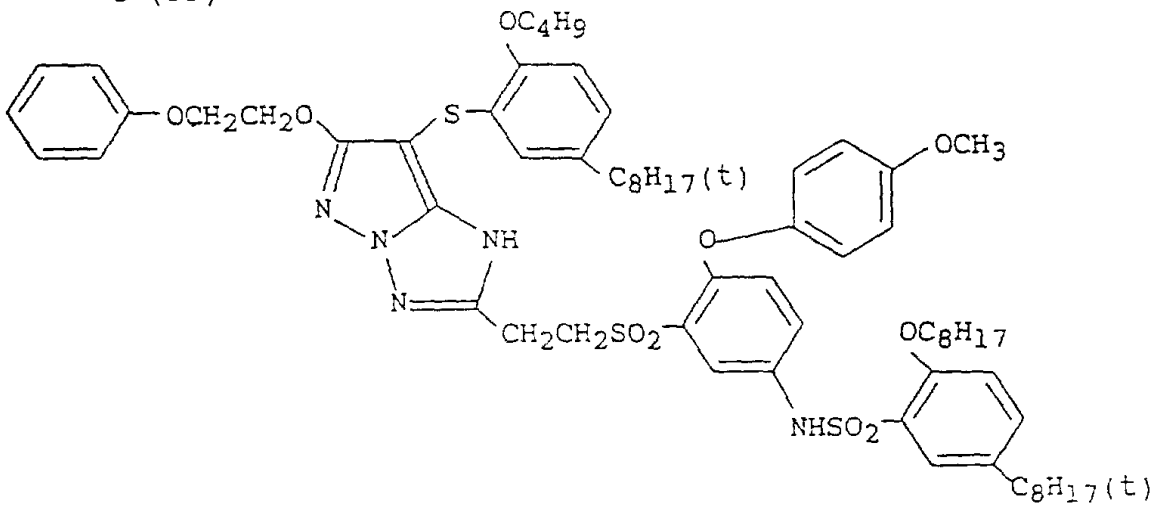
C-(53)



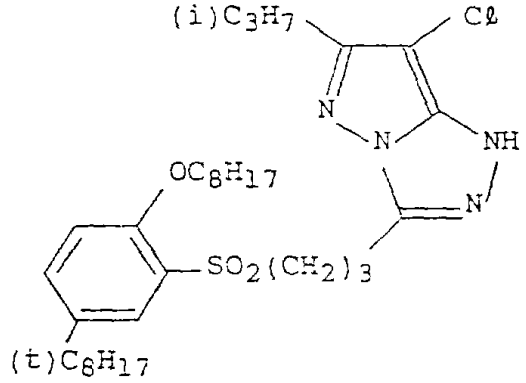
C-(54)



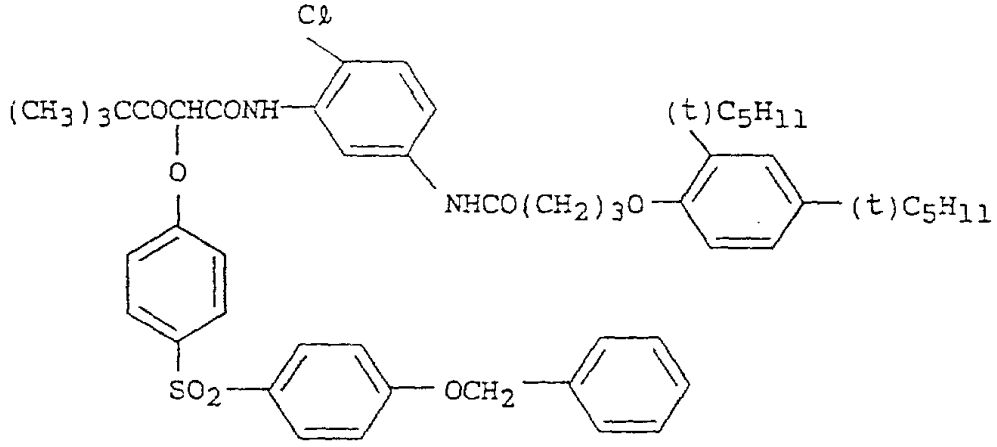
C-(55)



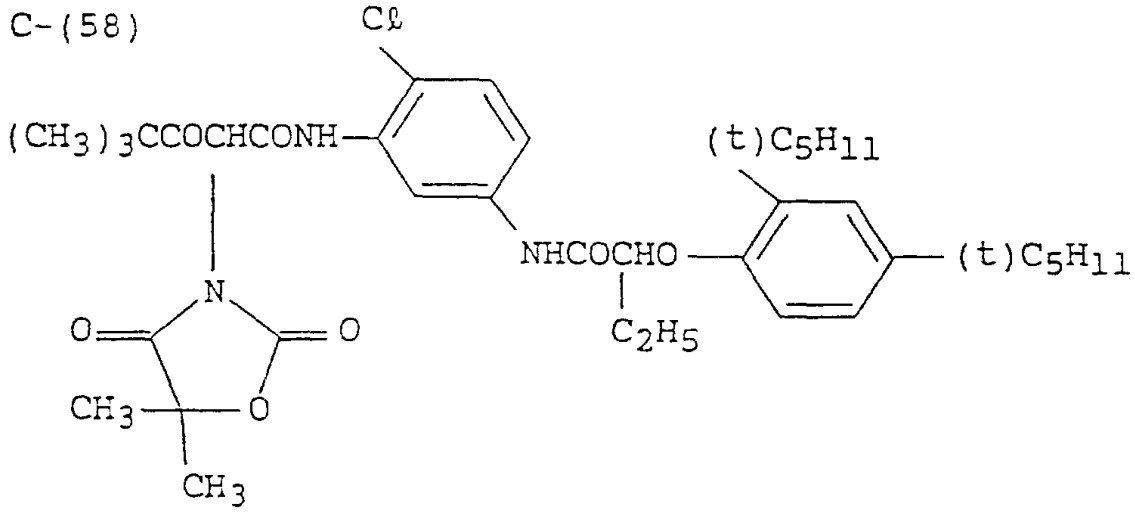
C-(56)



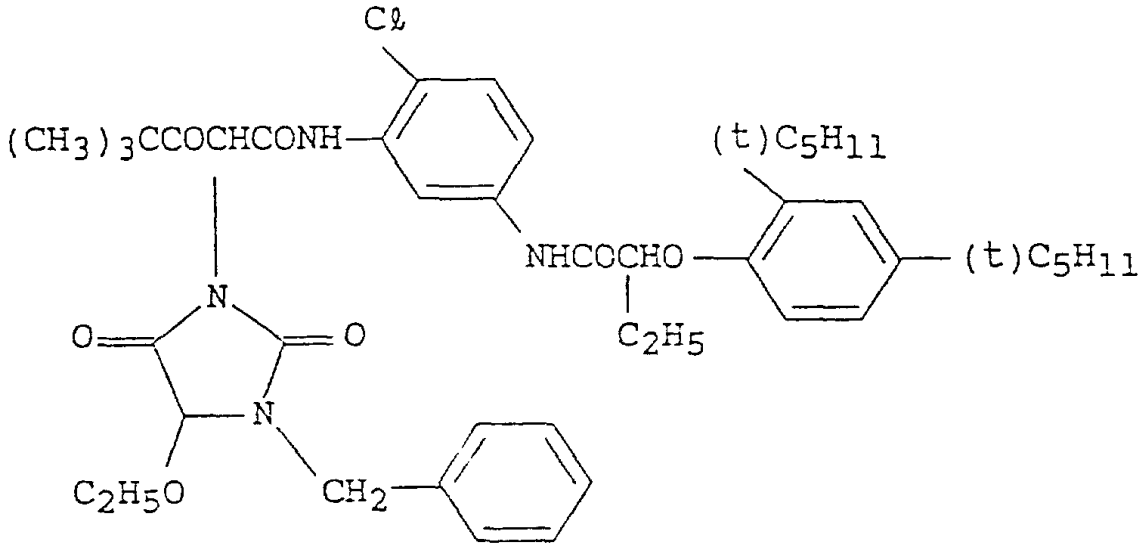
C-(57)



C-(58)



C-(59)



C-(60)

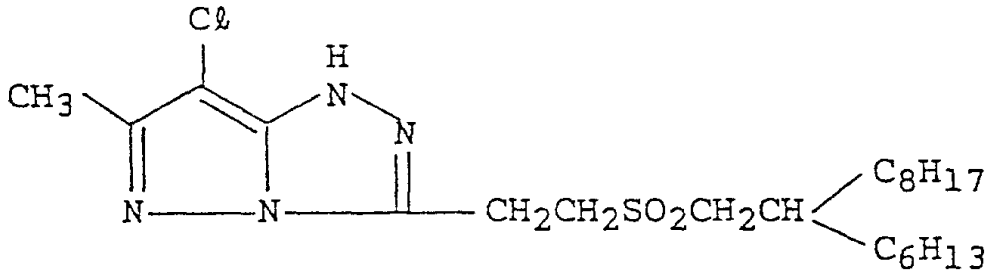
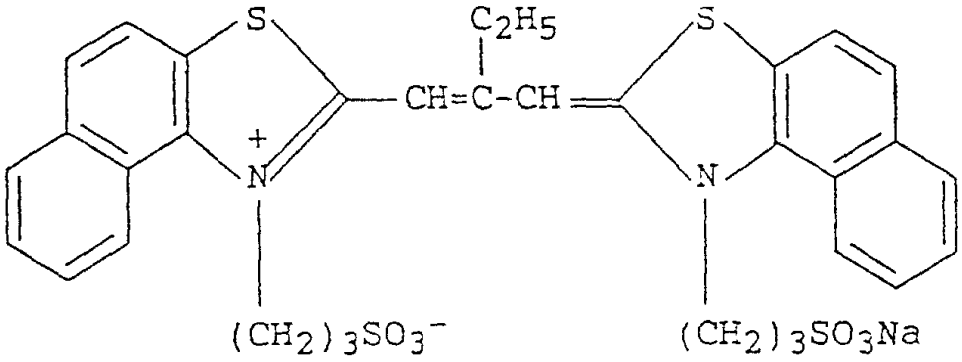
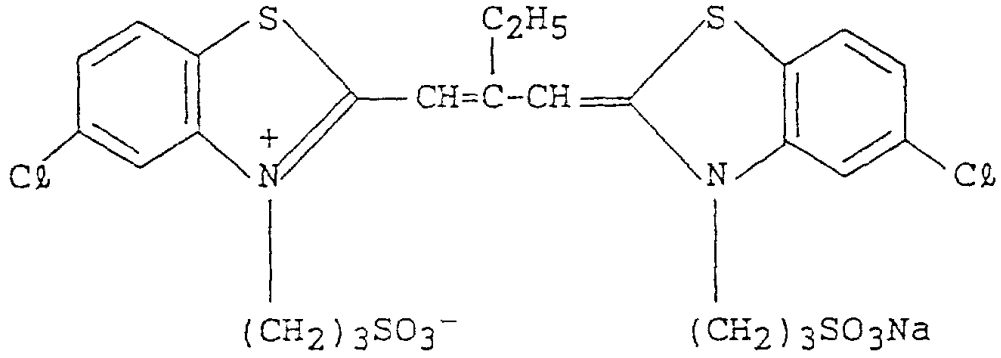


表　C

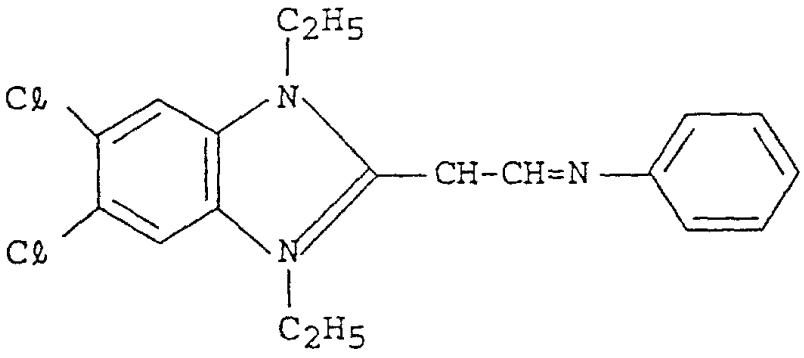
II


S
C2H5
S
CH=C-CH
+
N
N
(CH2)3SO3−
(CH2)3SO3Na

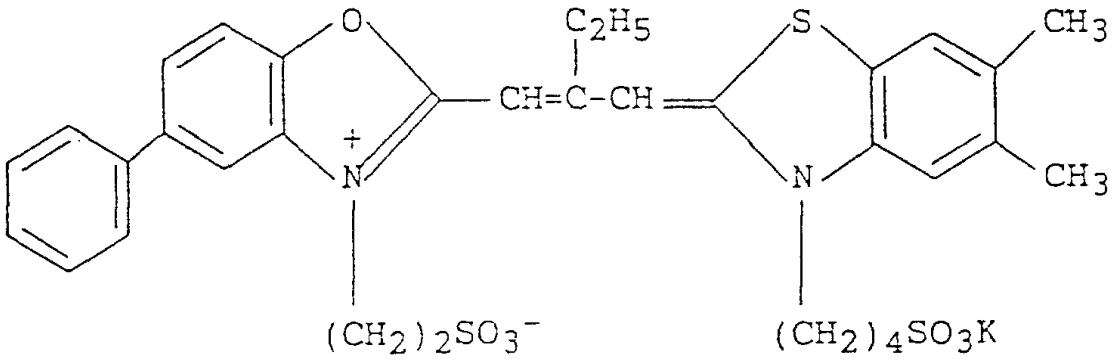
III


S
C2H5
S
CH=C-CH
+
Cℓ
N
N
Cℓ
(CH2)3SO3−
(CH2)3SO3Na

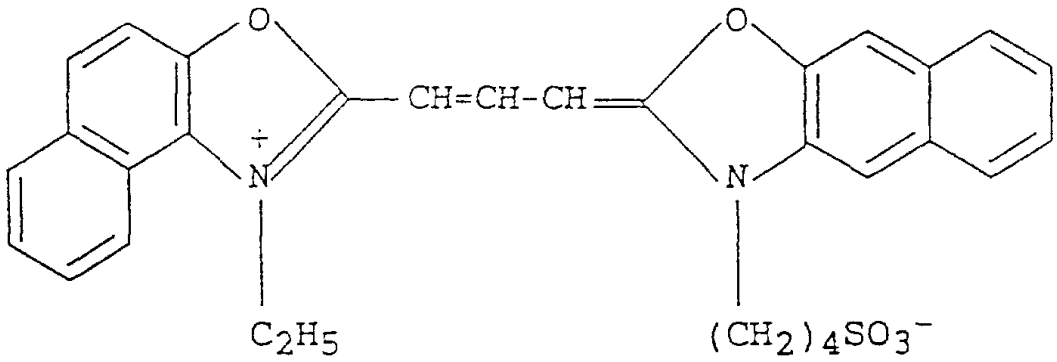
IV


C2H5
N
Cℓ
CH-CH=N
Cℓ
N
C2H5

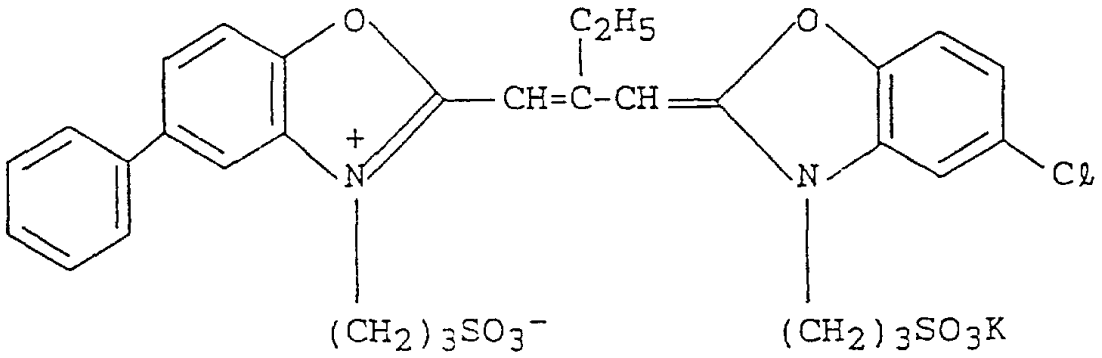
V


O
C2H5
S
CH3
CH=C-CH
+
N
N
CH3
(CH2)2SO3−
(CH2)4SO3K

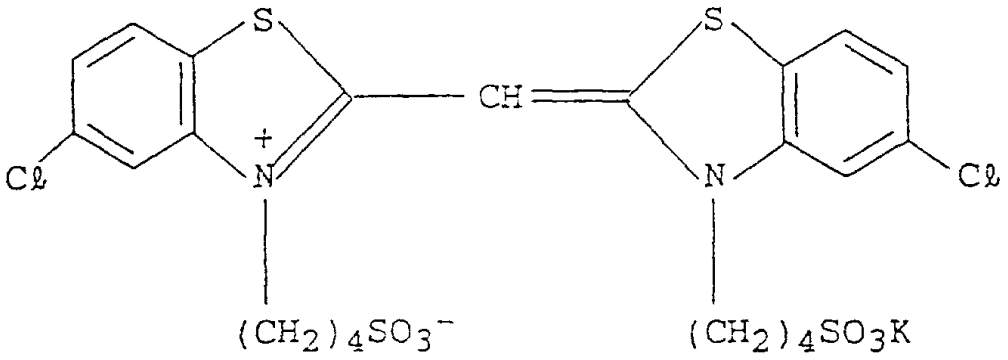
VI


O
O
CH=CH-CH
+
N
N
C2H5
(CH2)4SO3−

VII


O
C2H5
O
CH=C-CH
+
N
N
Cℓ
(CH2)3SO3−
(CH2)3SO3K

VIII


S
CH
S
+
N
N
Cℓ
Cℓ
(CH2)4SO3−
(CH2)4SO3K

IX

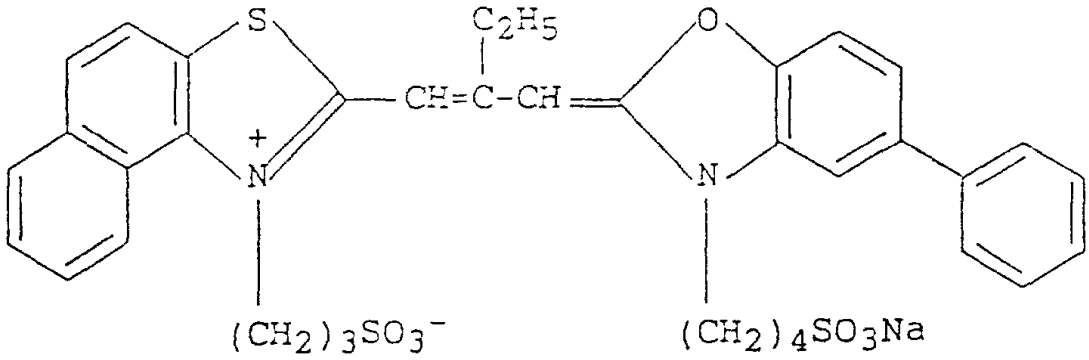
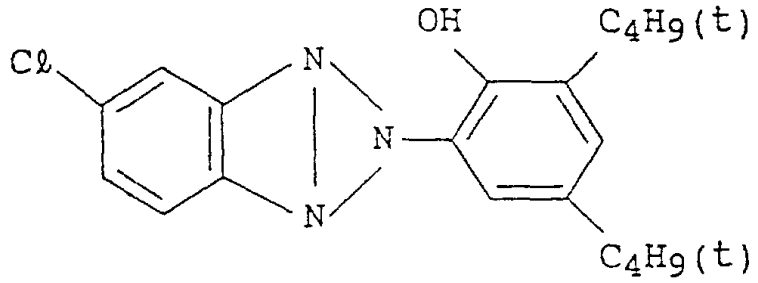
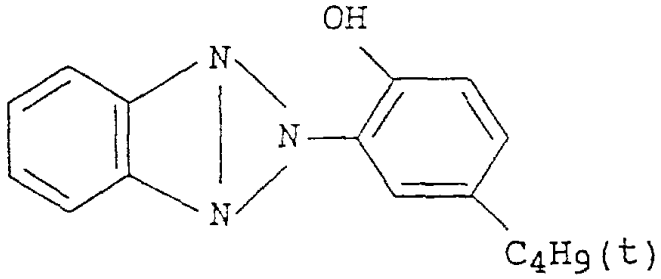

S
C2H5
O
CH=C-CH
+
N
N
(CH2)3SO3−
(CH2)4SO3Na

表 D

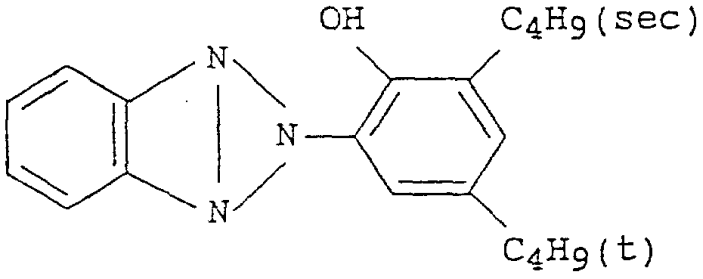
U-1



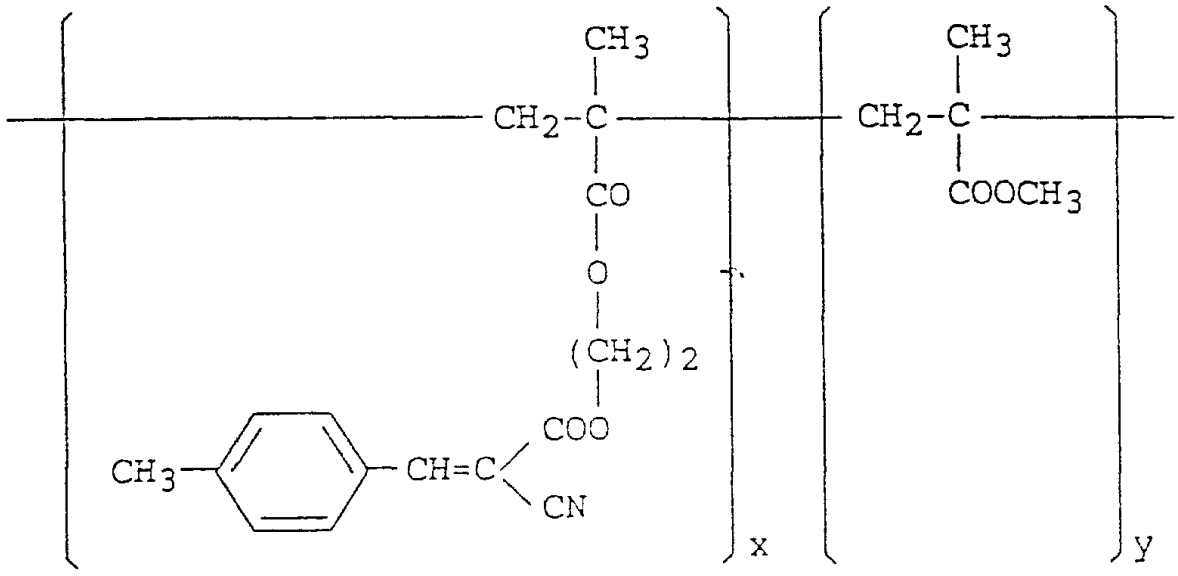
U-2



U-3

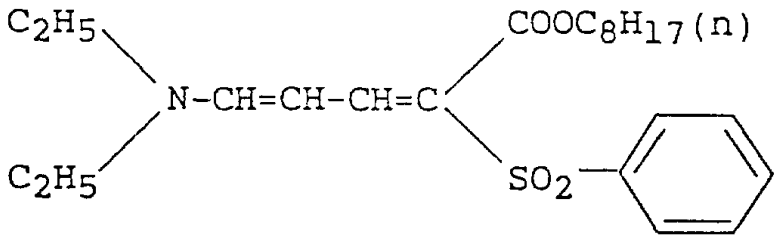


U-4

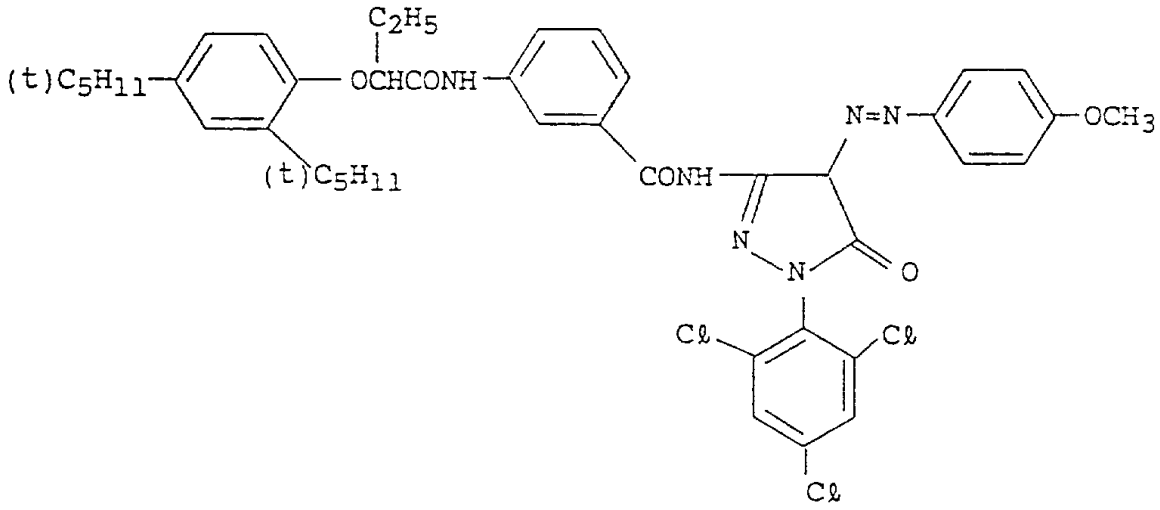


x : y = 7 : 3 （重量比）

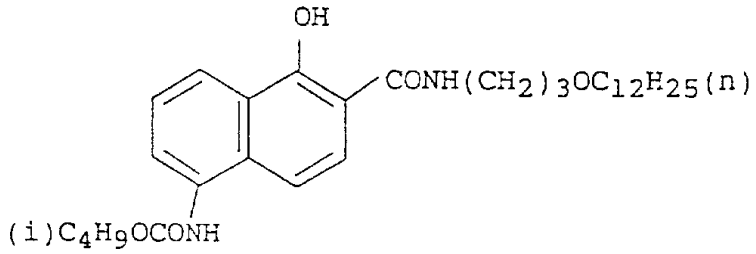
U-5



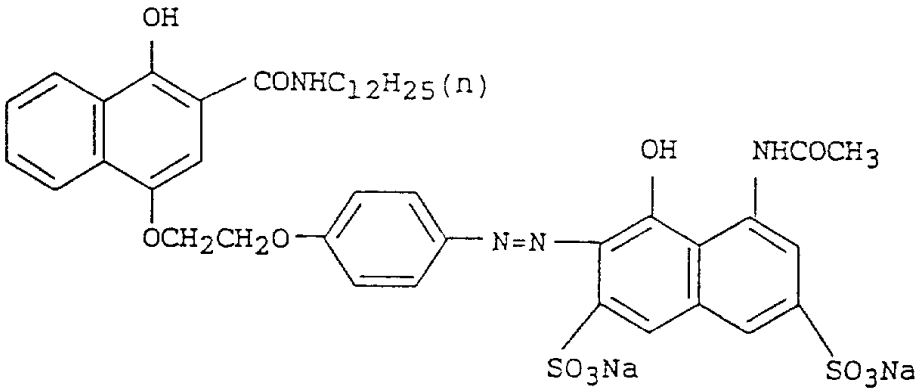
EX-1



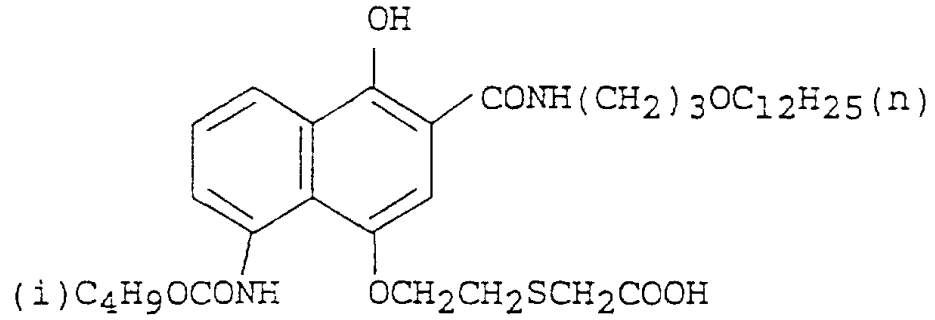
EX-2



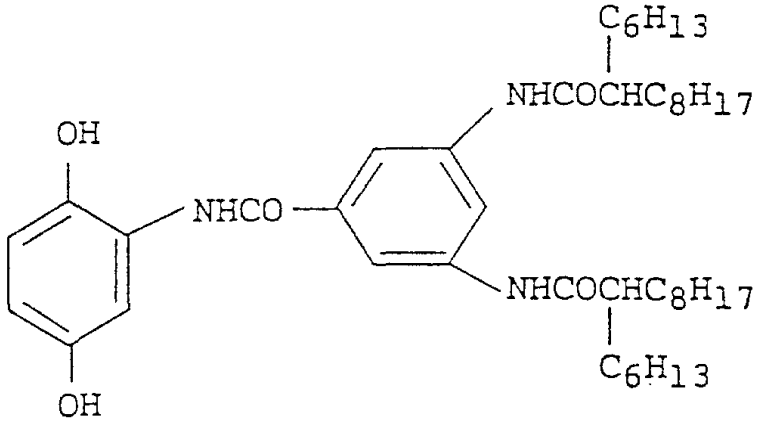
EX-3



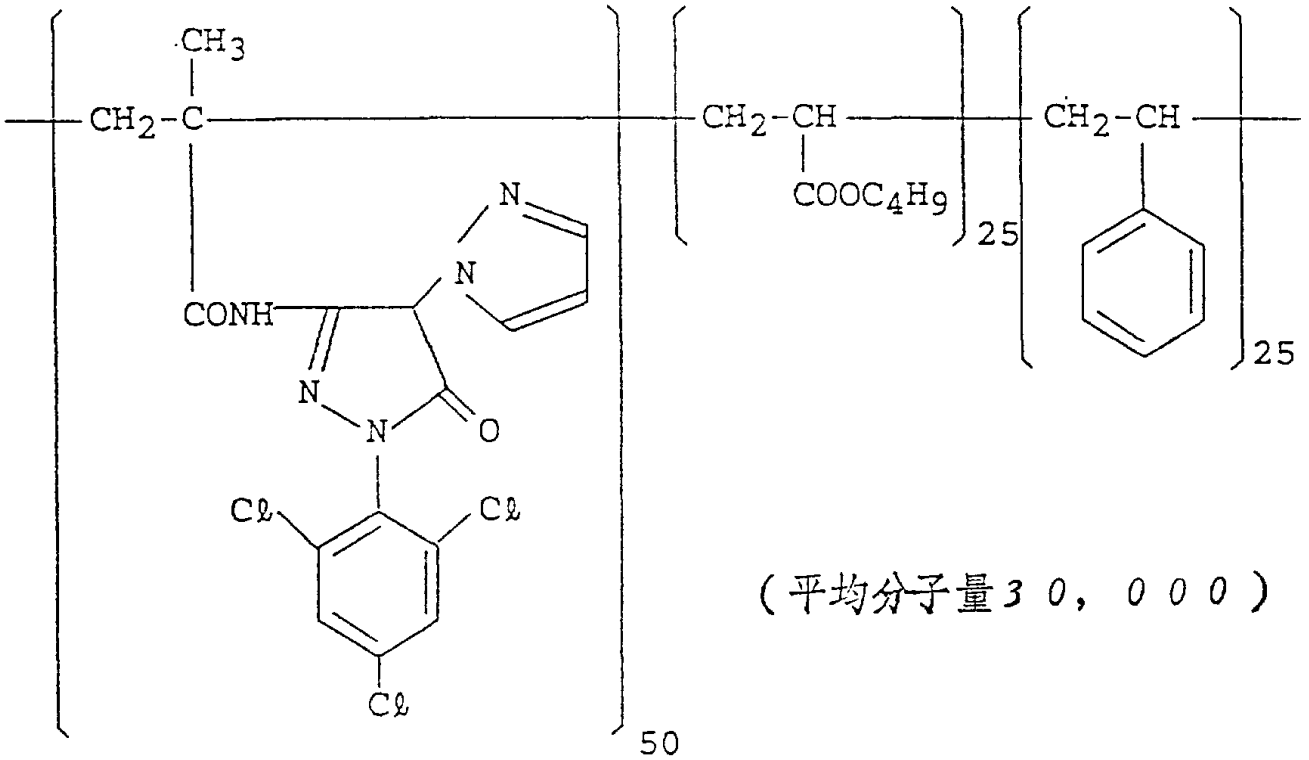
EX-4



EX-5

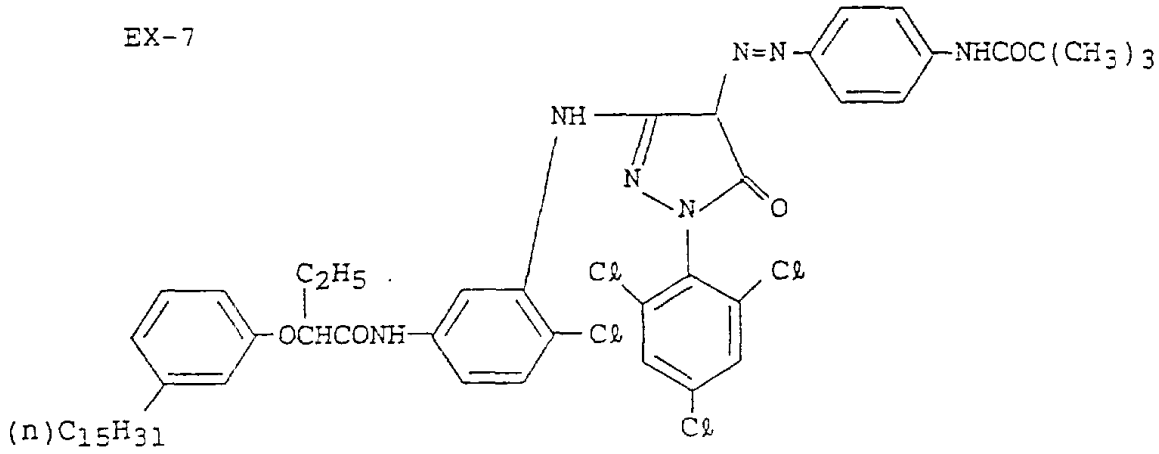


EX-6

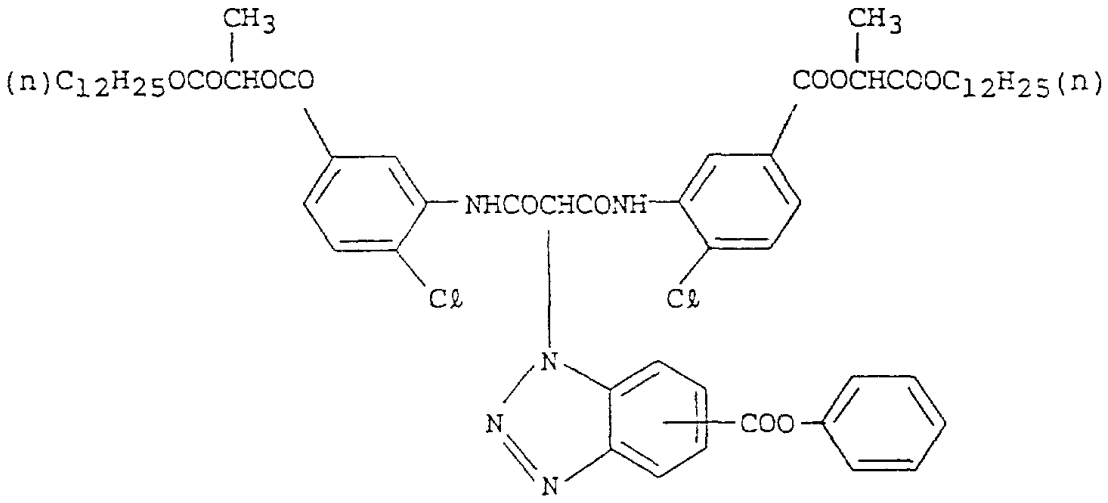


（平均分子量３０，０００）

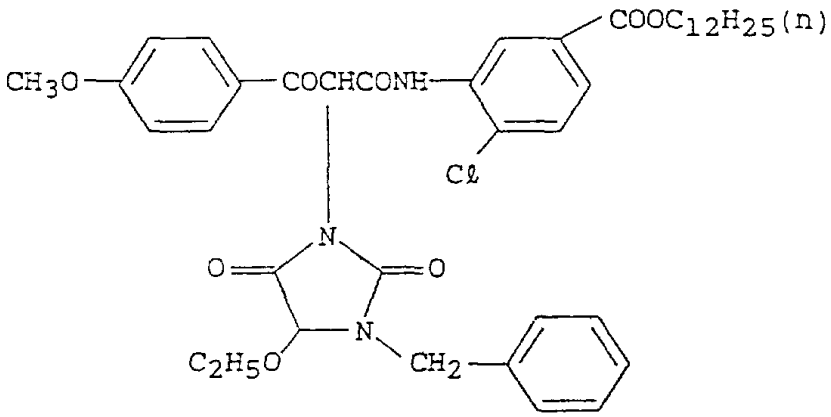
EX-7



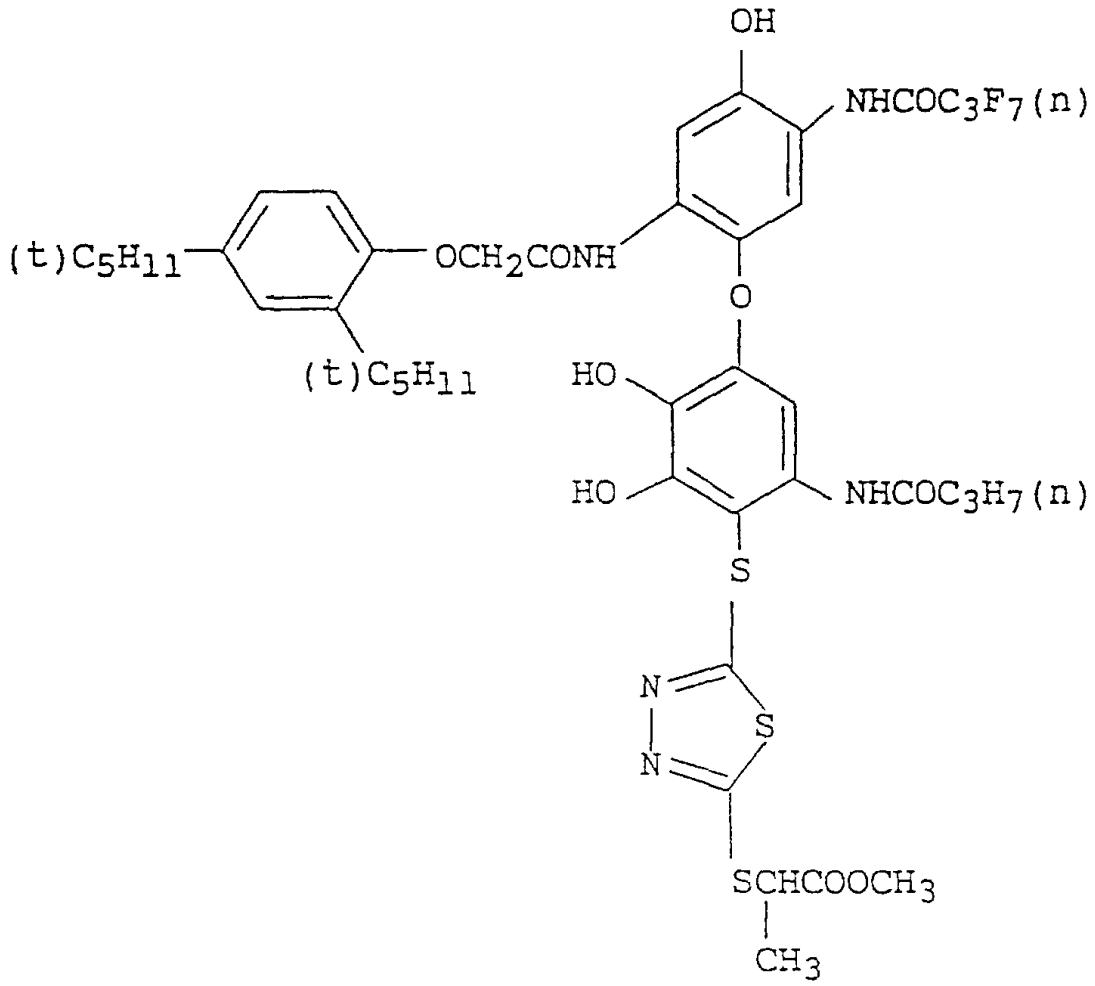
EX-8



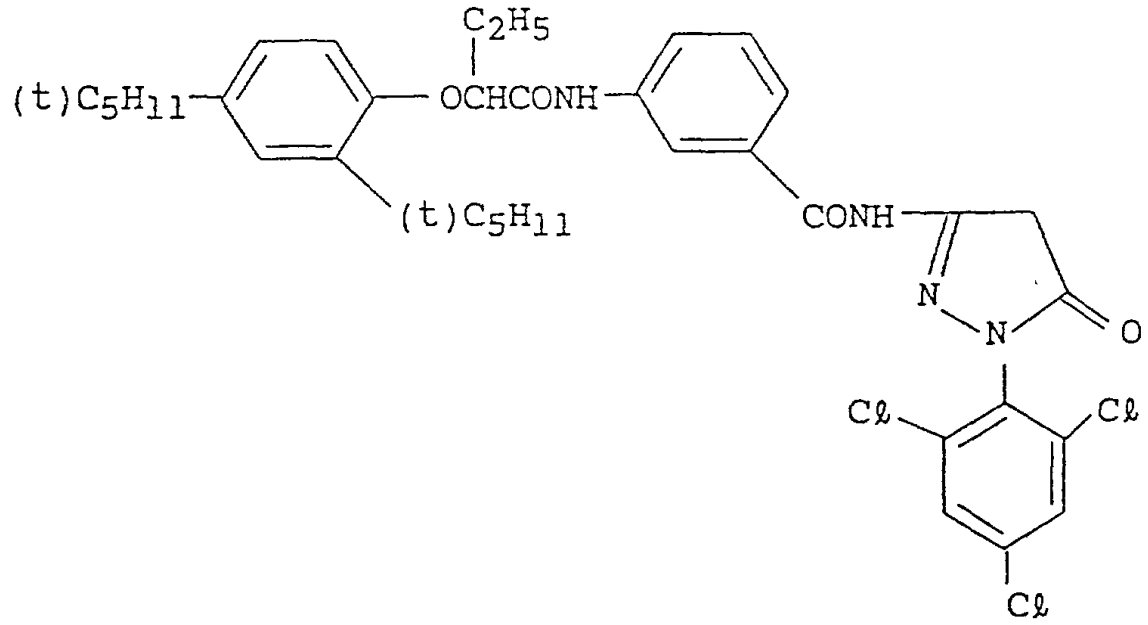
EX-9



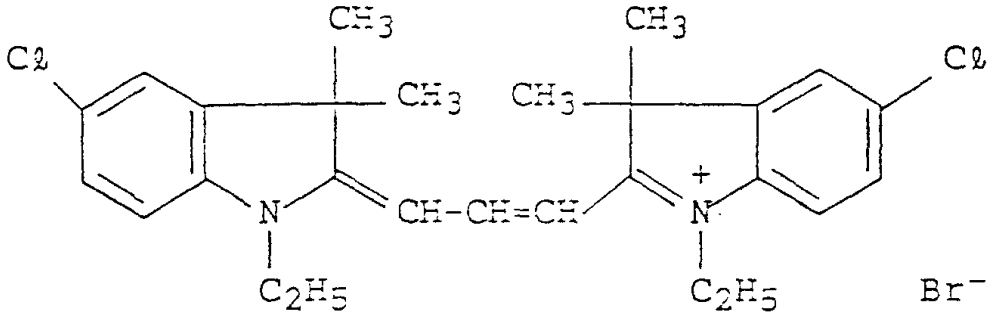
EX-10


OH
NHCOC3F7(n)
(t)C5H11
OCH2CONH
(t)C5H11
O
HO
HO
NHCOC3H7(n)
S
N
S
N
SCHCOOCH3
CH3

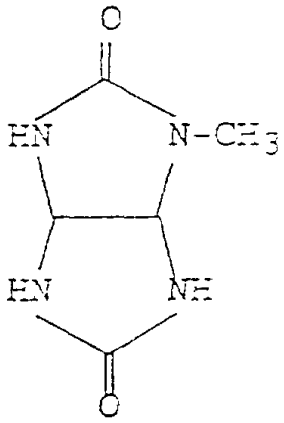
EX-11


C2H5
(t)C5H11
OCHCONH
(t)C5H11
CONH
N
N
O
Cl
Cl
Cl

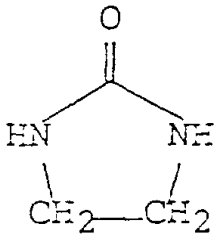
EX-12



S-1



S-2

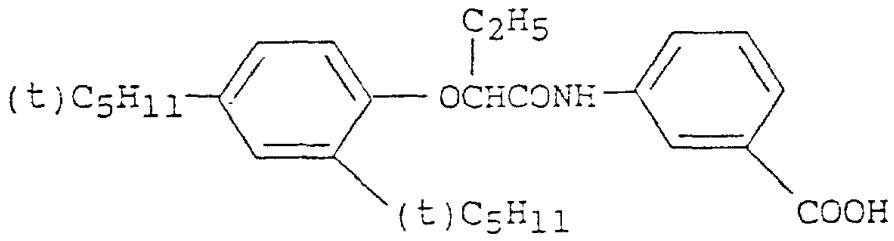


HBS-1　磷酸三（甲苯酯）

HBS-2　邻苯二甲酸二丁酯

HBS-3　邻苯二甲酸二（2—乙基己酯）

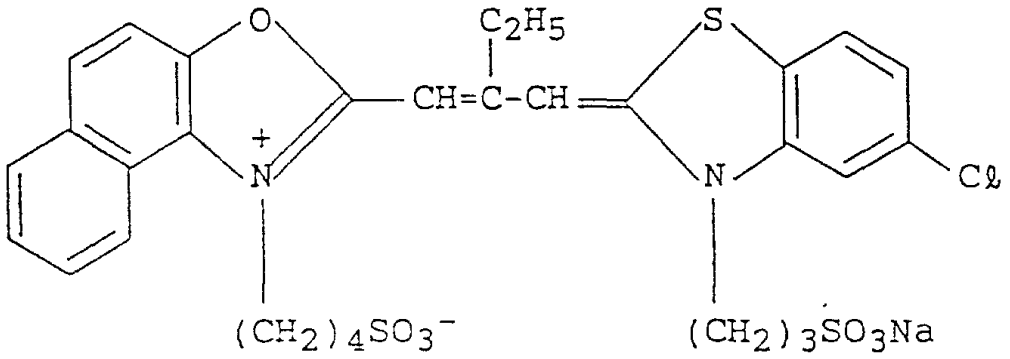
HBS-4



H-1 $CH_2=CHSO_2CH_2CONHCH_2$

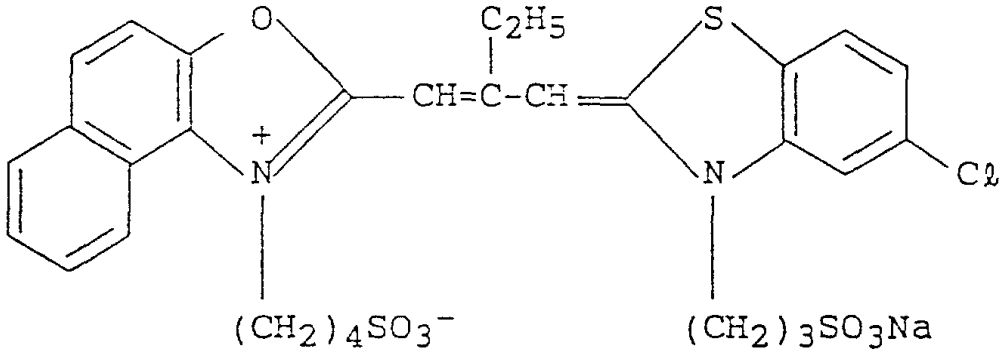
$CH_2=CHSO_2CH_2CONHCH_2$

光谱增感染料 I

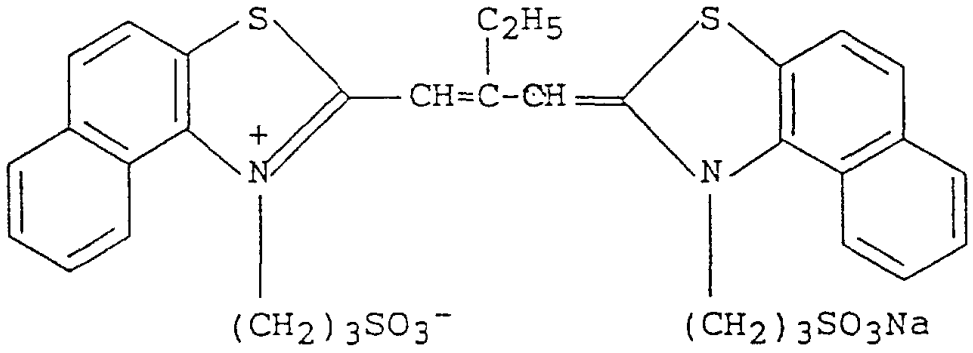


增感染料

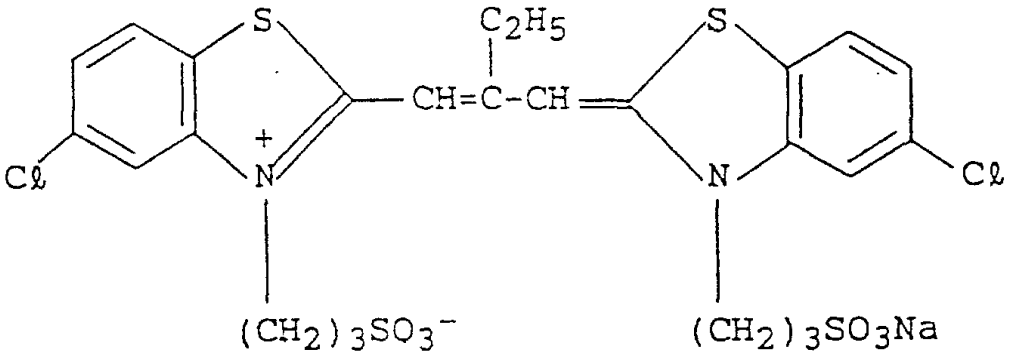
I



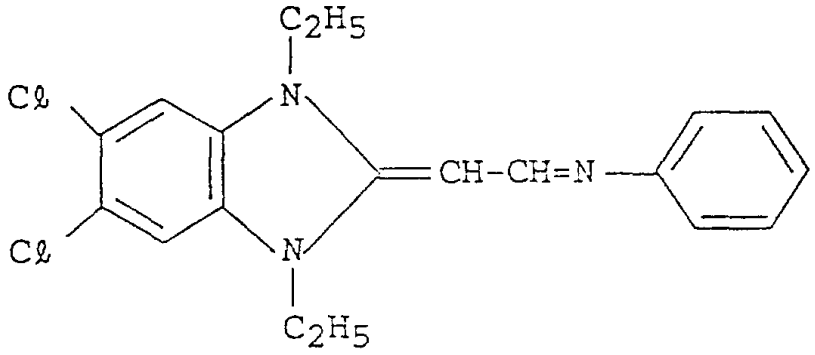
II



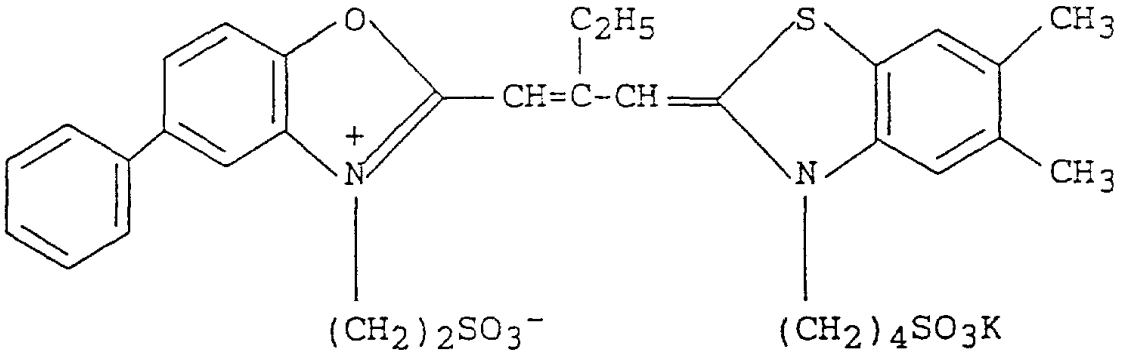
III


S
C2H5
S
CH=C-CH
+
N
N
Cℓ
Cℓ
(CH2)3SO3−
(CH2)3SO3Na

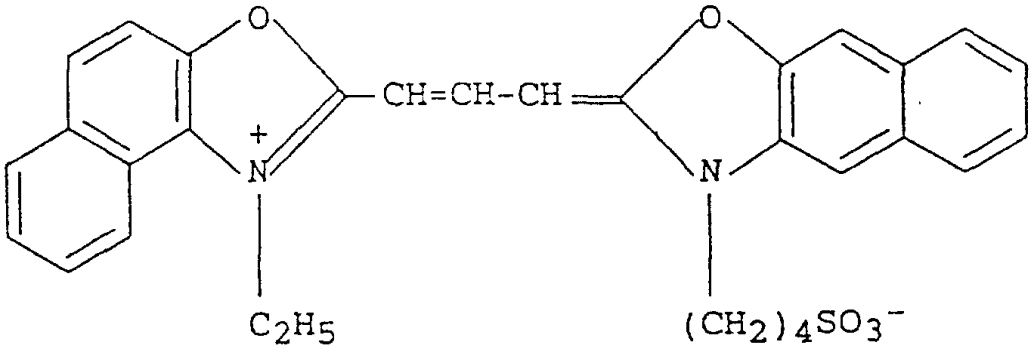
IV


C2H5
N
Cℓ
CH-CH=N
Cℓ
N
C2H5

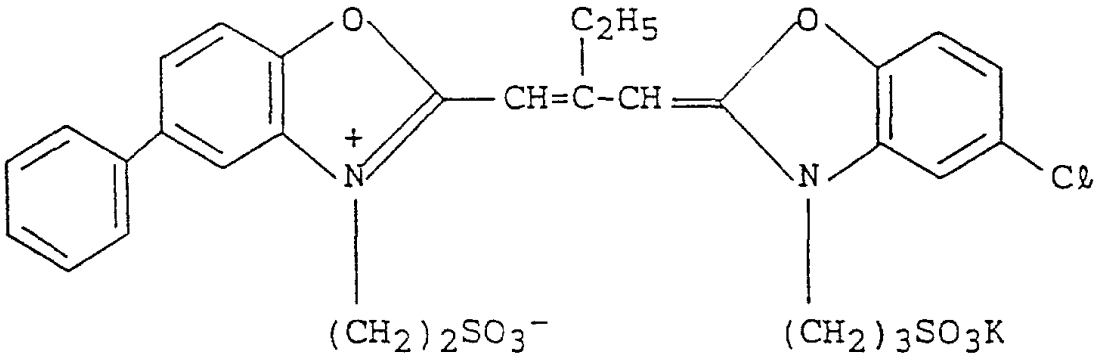
V


O
C2H5
S
CH3
CH=C-CH
+
N
N
CH3
(CH2)2SO3−
(CH2)4SO3K

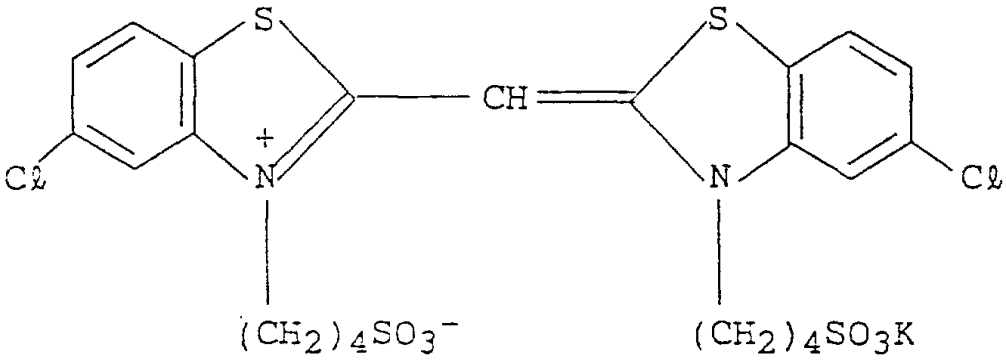
VI


O
O
CH=CH-CH
+
N
N
C2H5
(CH2)4SO3−

VII


O
C2H5
O
CH=C-CH
+
N
N
Cℓ
(CH2)2SO3−
(CH2)3SO3K

VIII


S
S
CH
+
N
N
Cℓ
Cℓ
(CH2)4SO3−
(CH2)4SO3K

IX

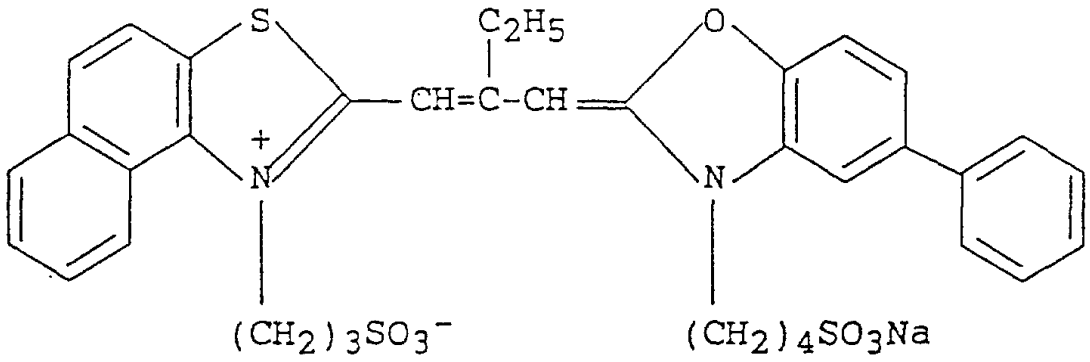
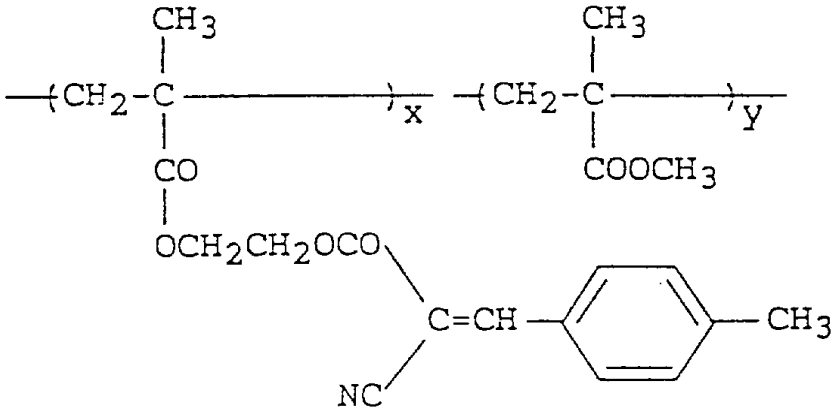

S
C2H5
O
CH=C-CH
+
N
N
(CH2)3SO3−
(CH2)4SO3Na

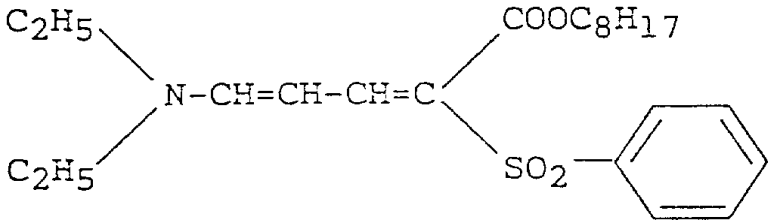
表 II

UV-1

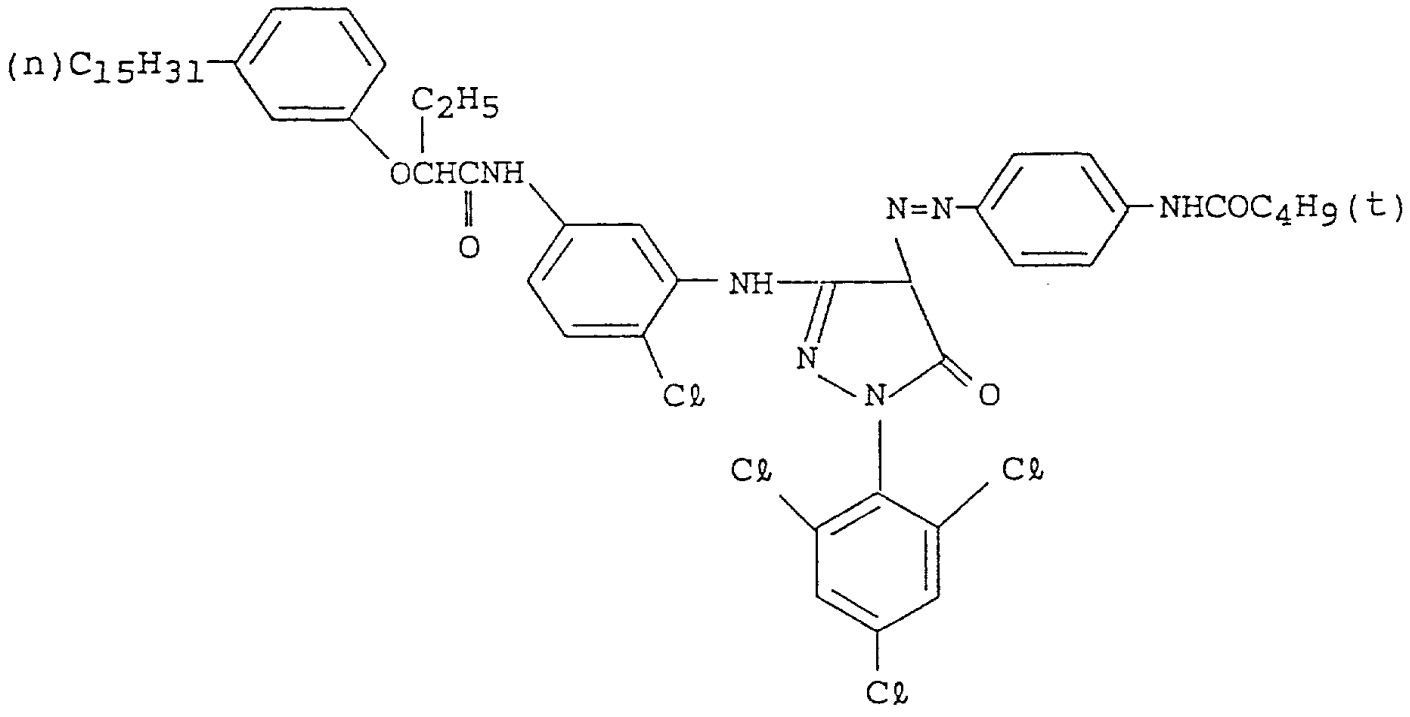


x/y = 7/3 （重量比）

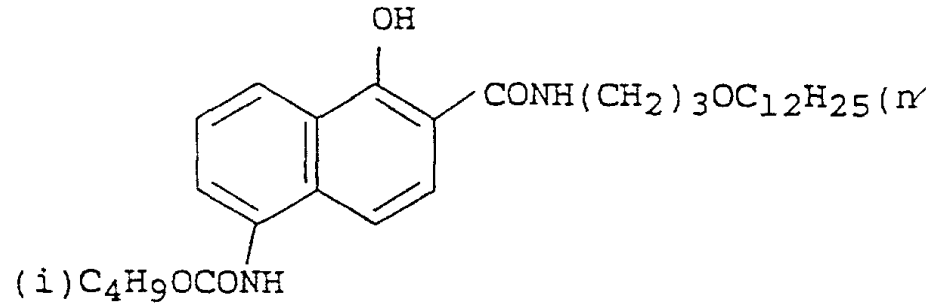
UV-2



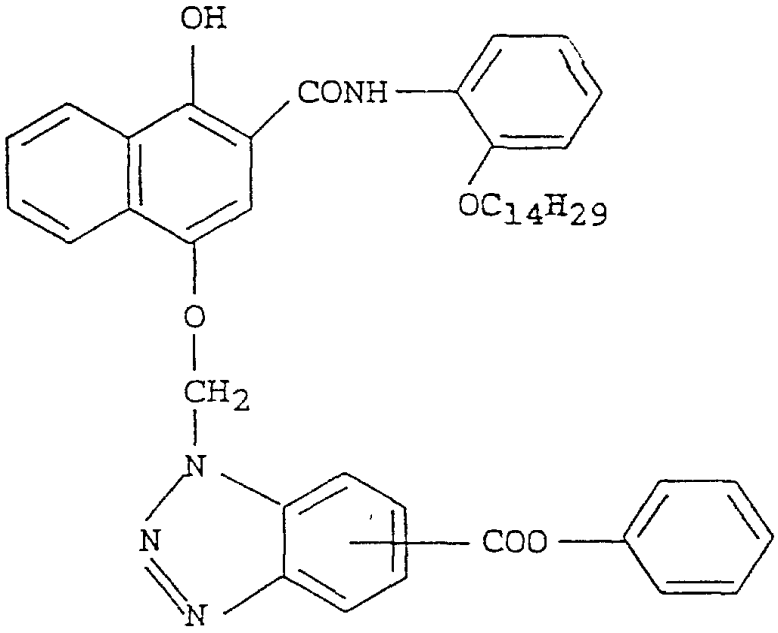
ExM-3



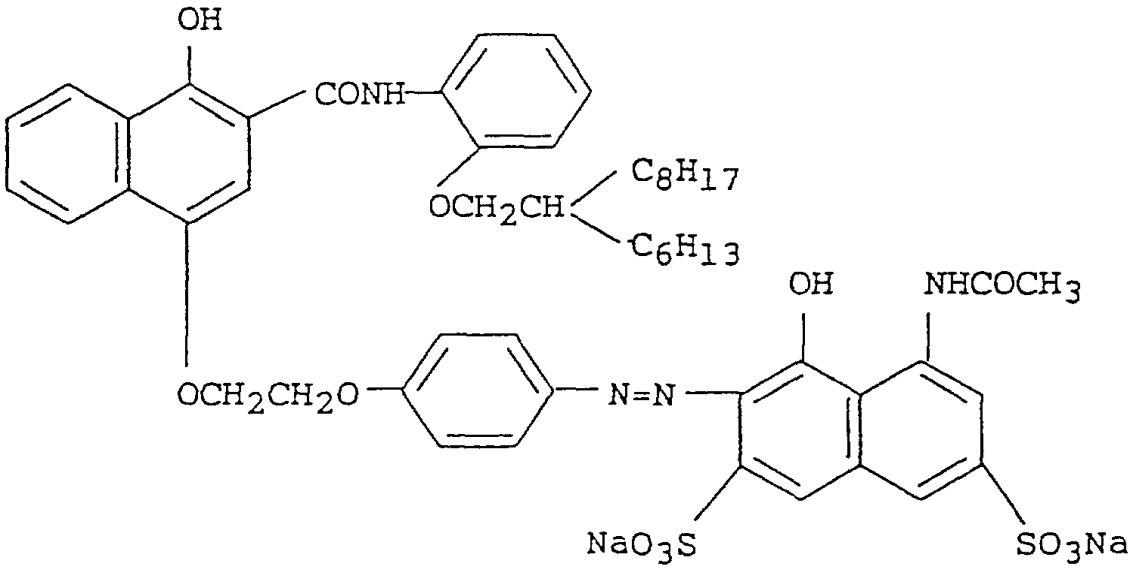
ExC-1



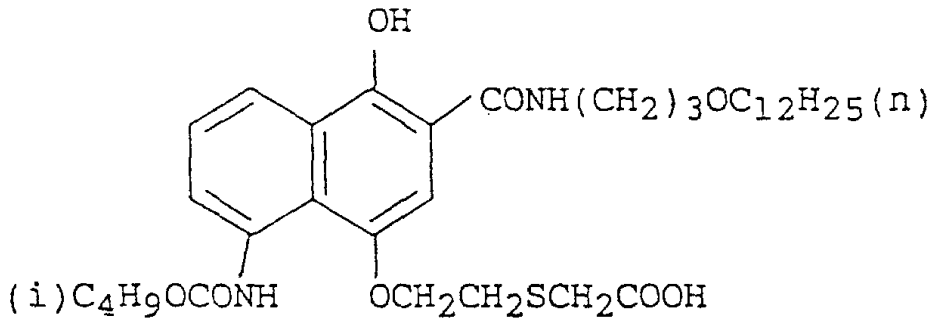
ExC-2



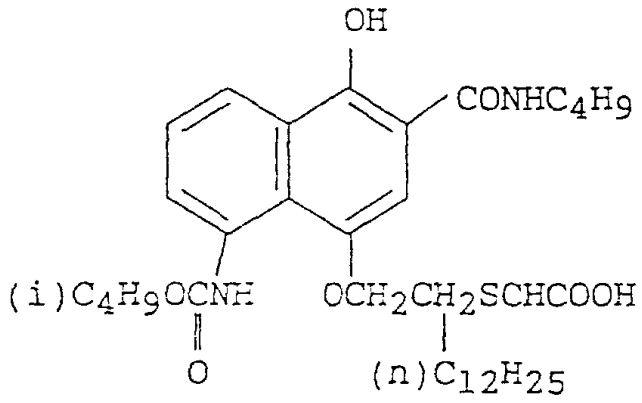
ExC-3



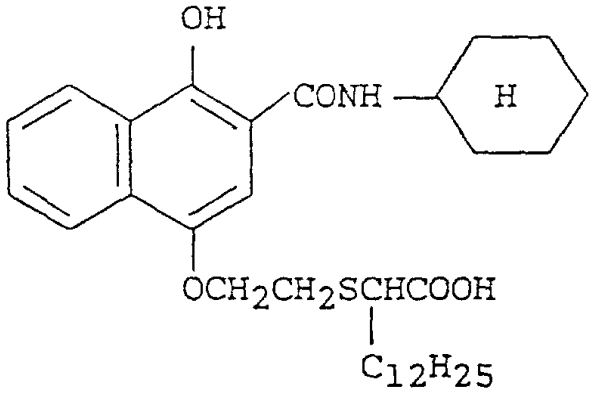
ExC-6



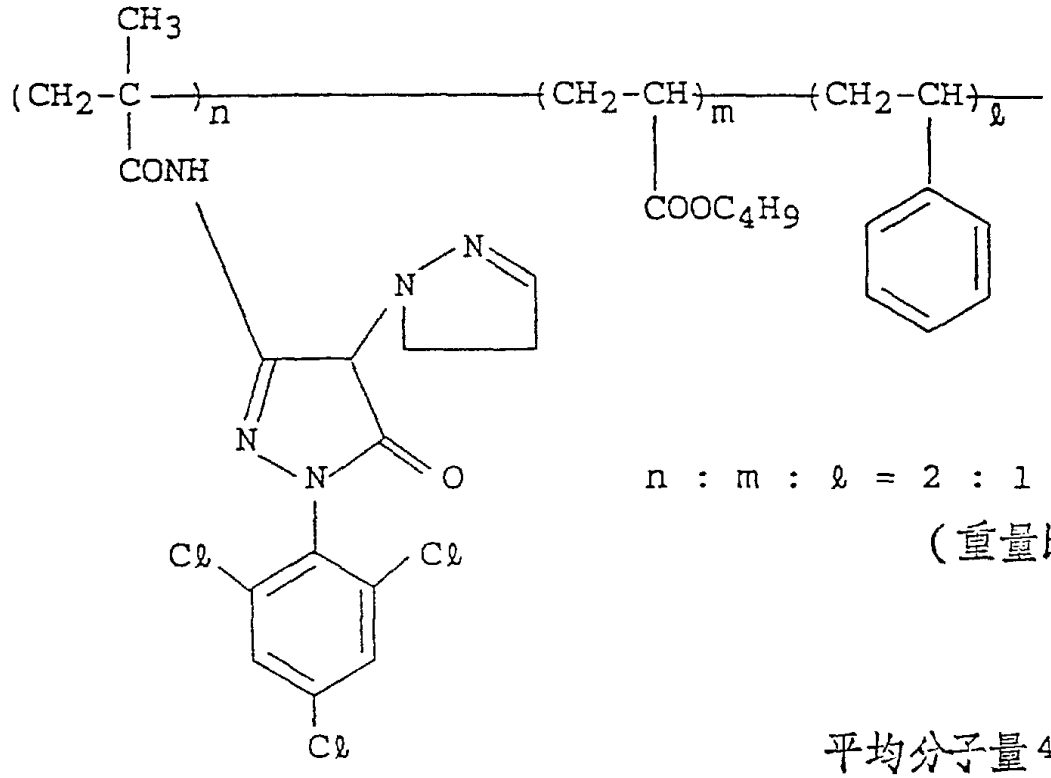
ExC-4



ExC-5



ExM-1

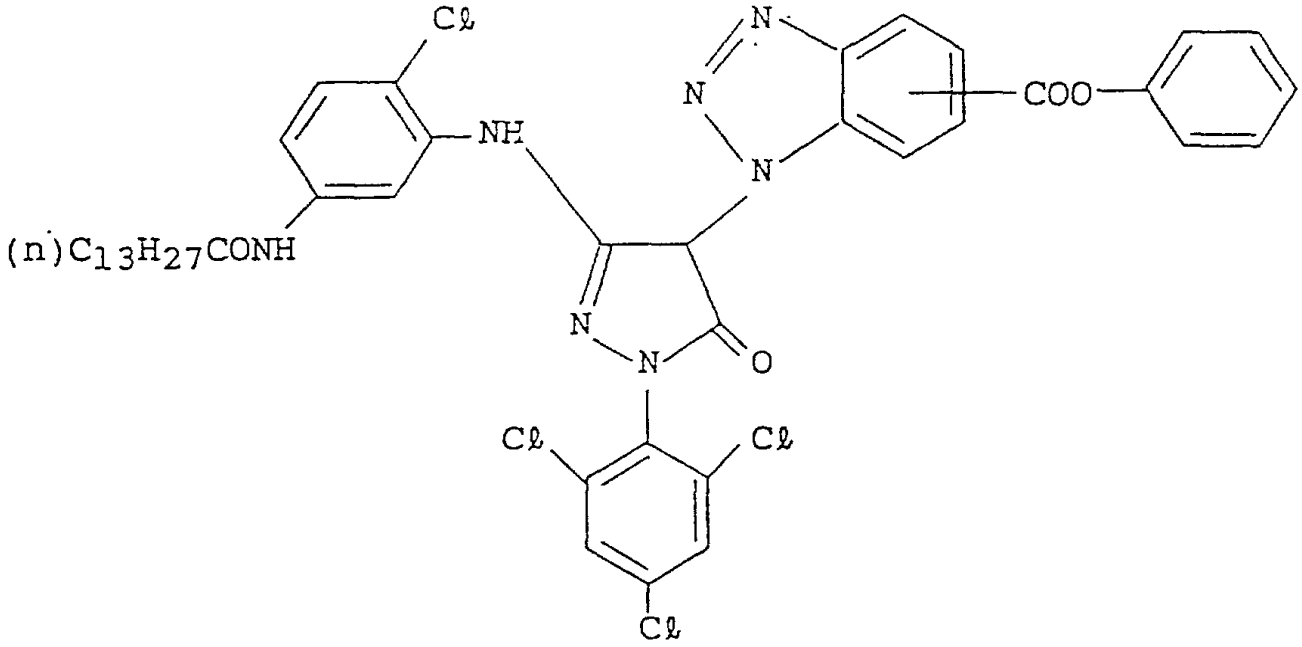


n : m : ℓ = 2 : 1 : 1

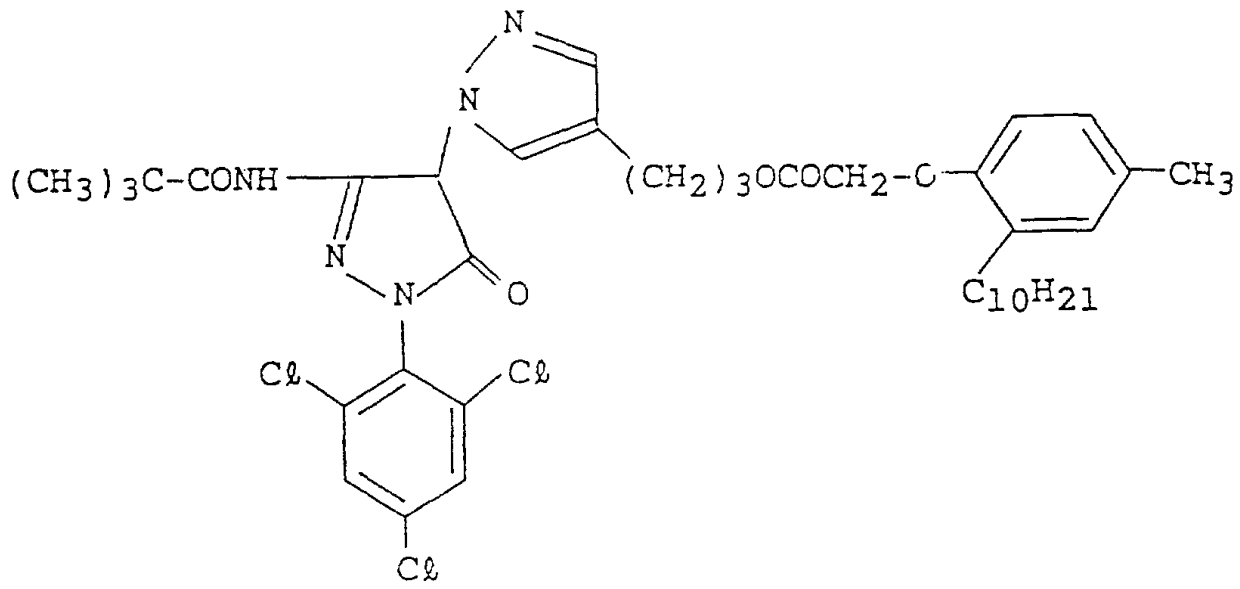
（重量比）

平均分子量40,000

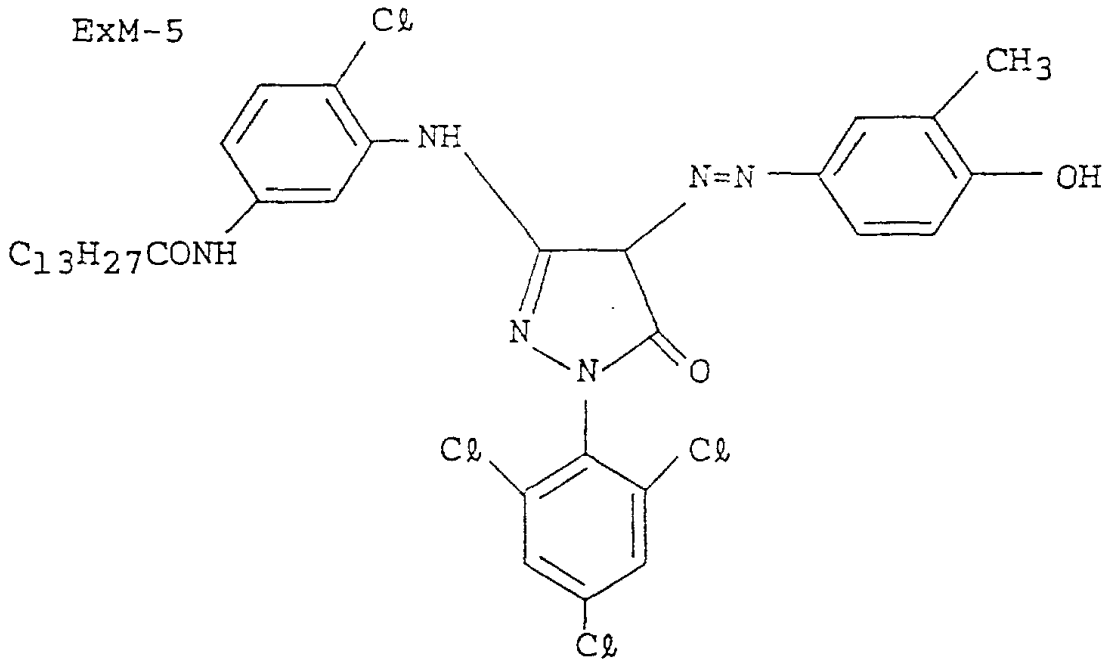
ExM-2



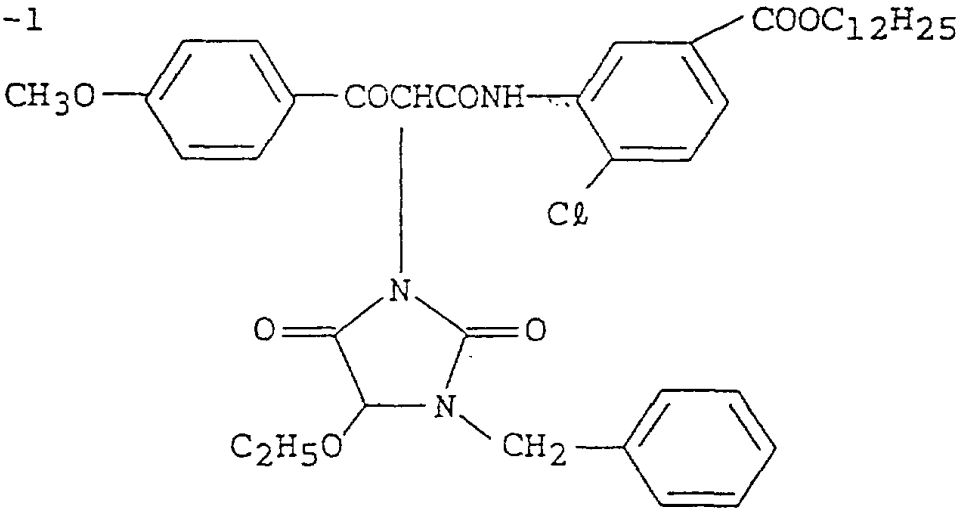
ExM-4



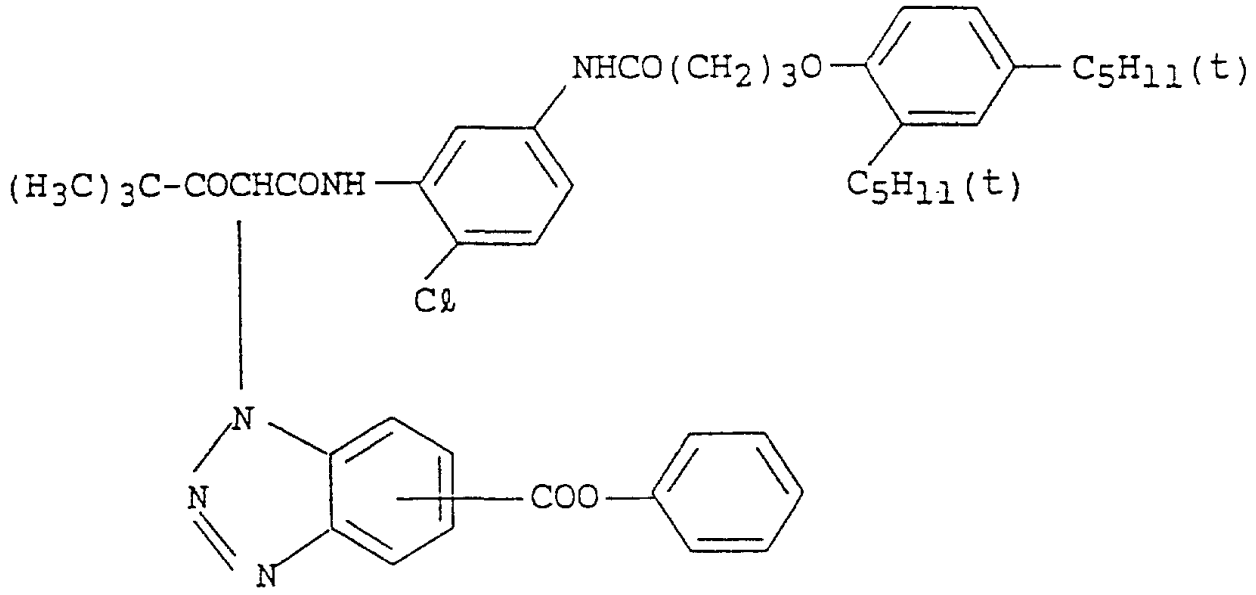
ExM-5



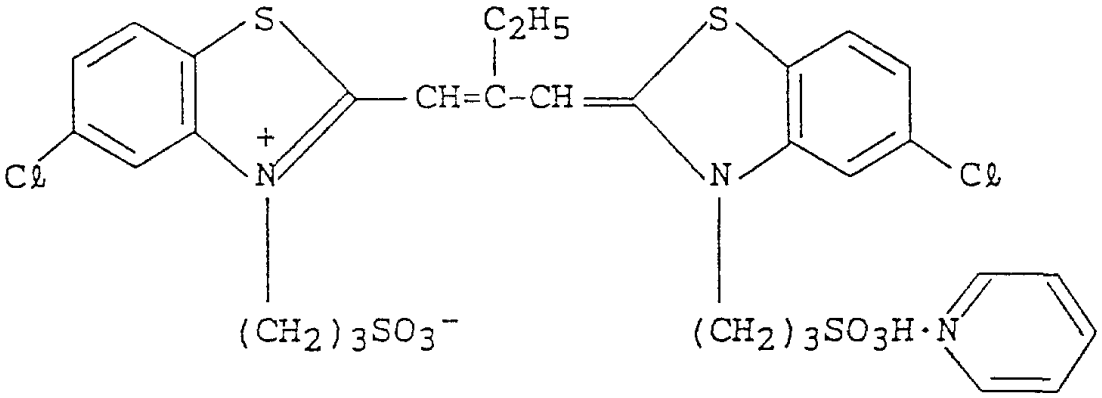
ExY-1



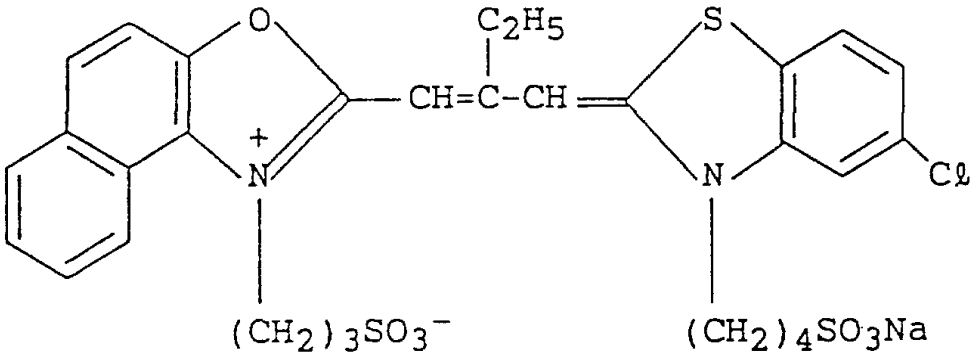
ExY-2



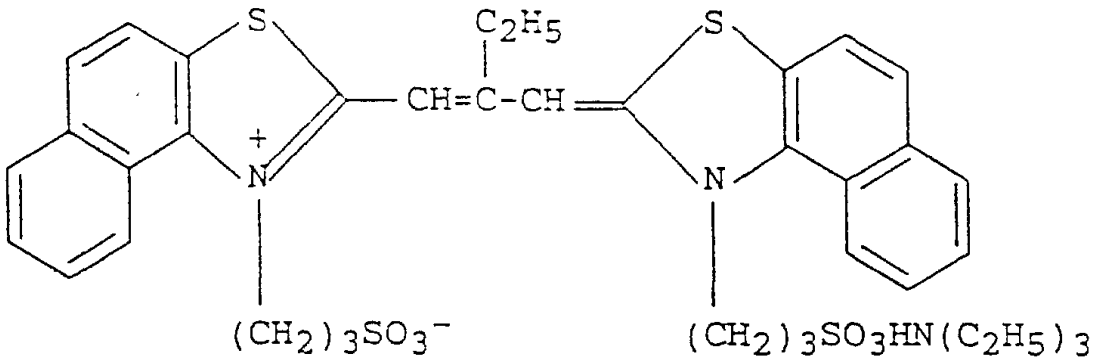
ExS-1



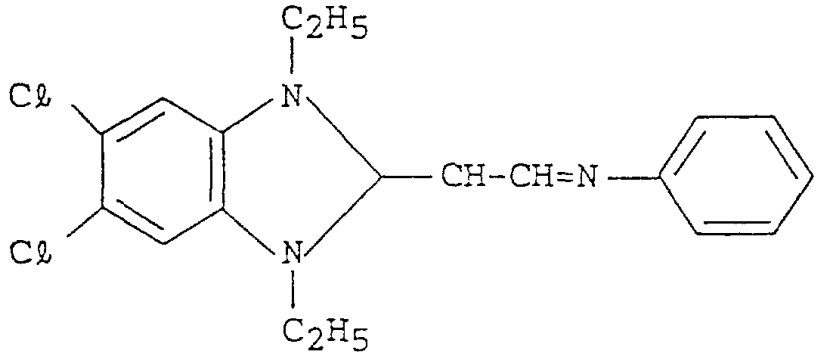
ExS-2



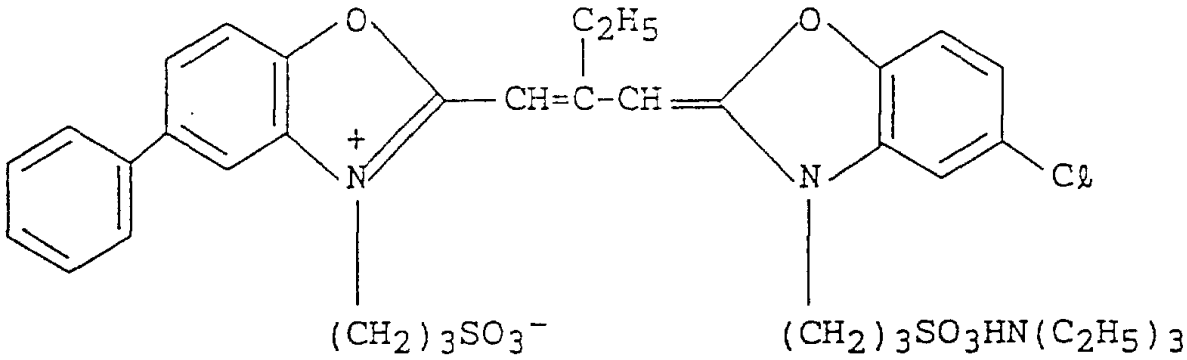
ExS-3



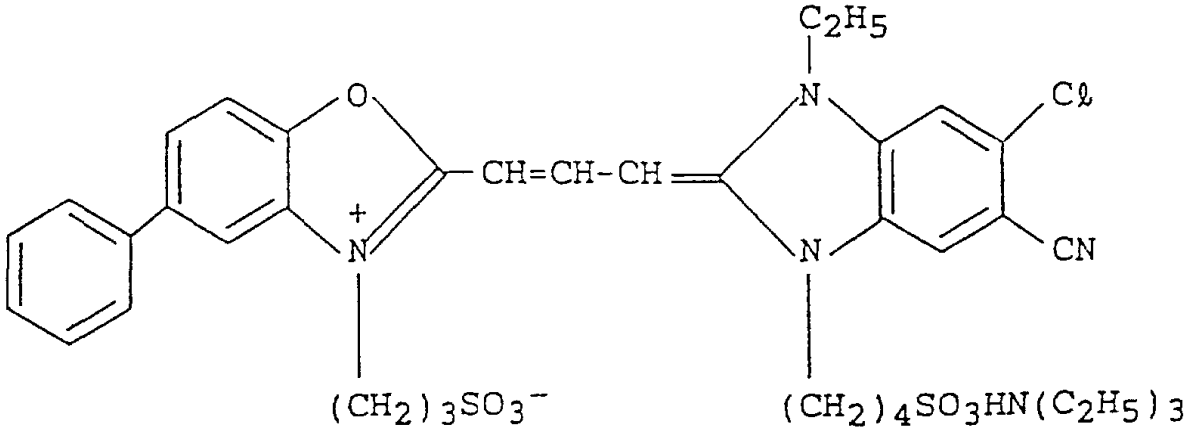
ExS-4



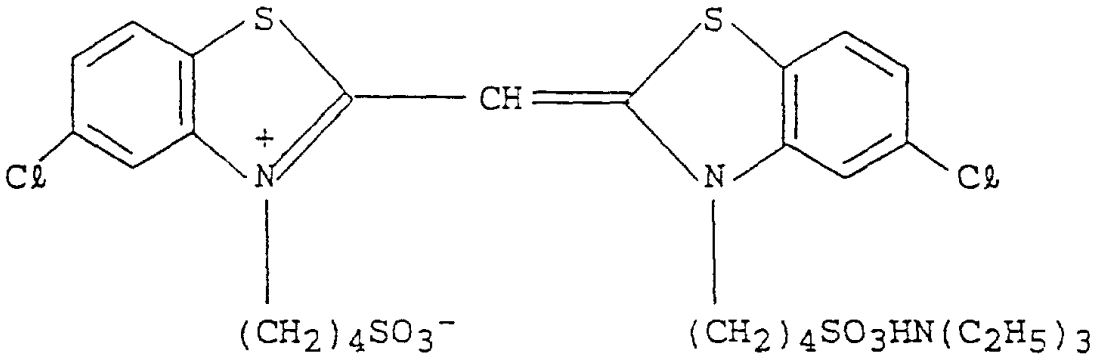
ExS-5



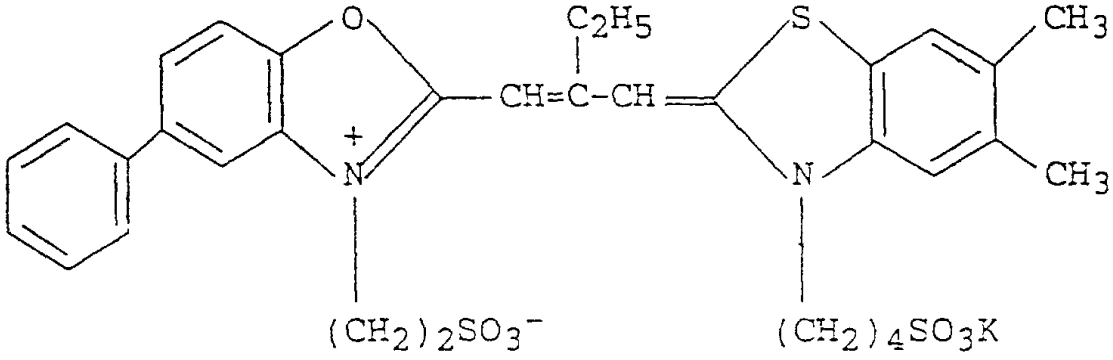
ExS-6



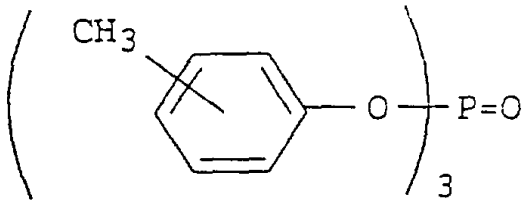
ExS-8



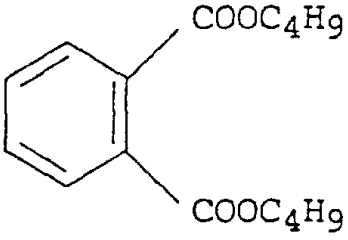
ExS-7



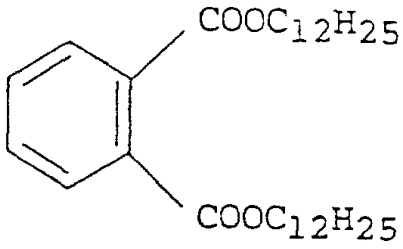
Solv-1



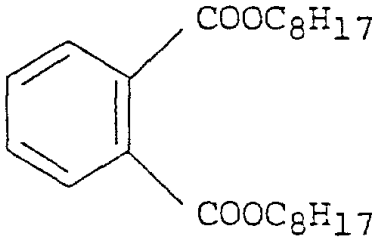
Solv-2



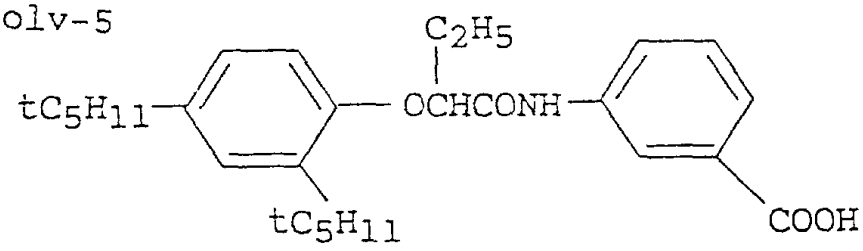
Solv-3



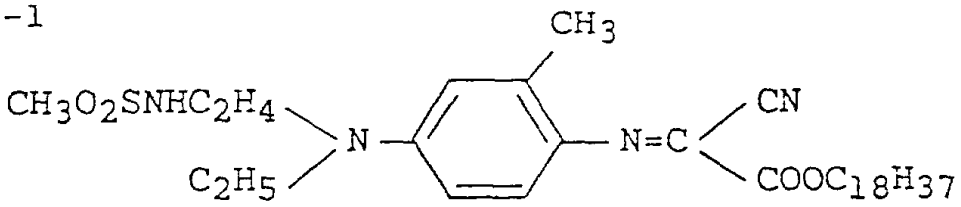
Solv-4



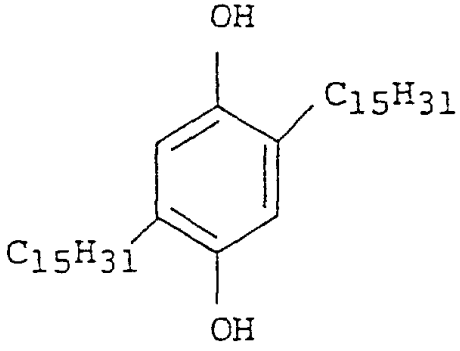
Solv-5



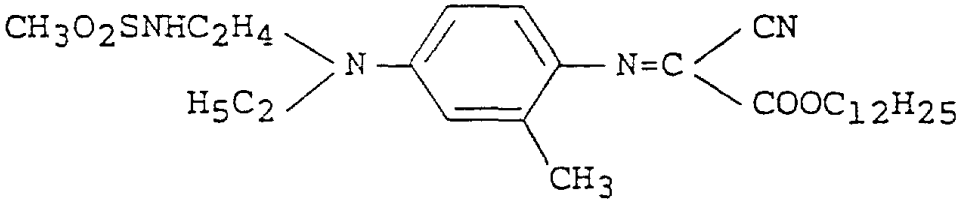
Cpd-1



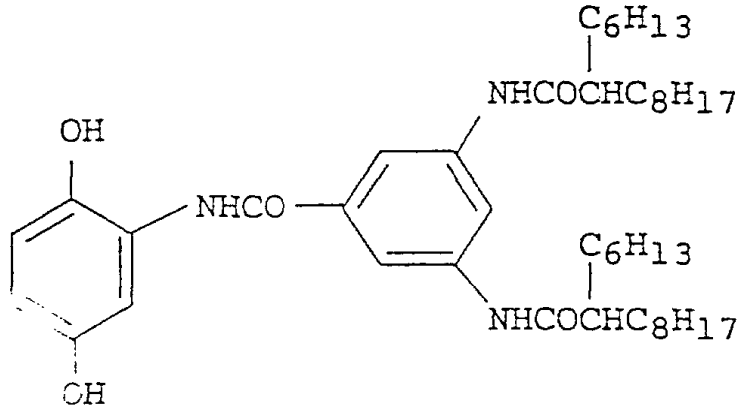
Cpd-2



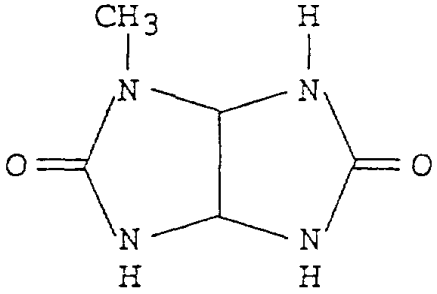
Cpd-3



Cpd-4

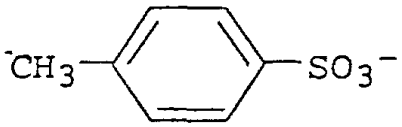


Cpd-5

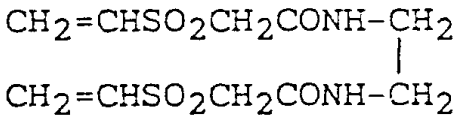


W-1

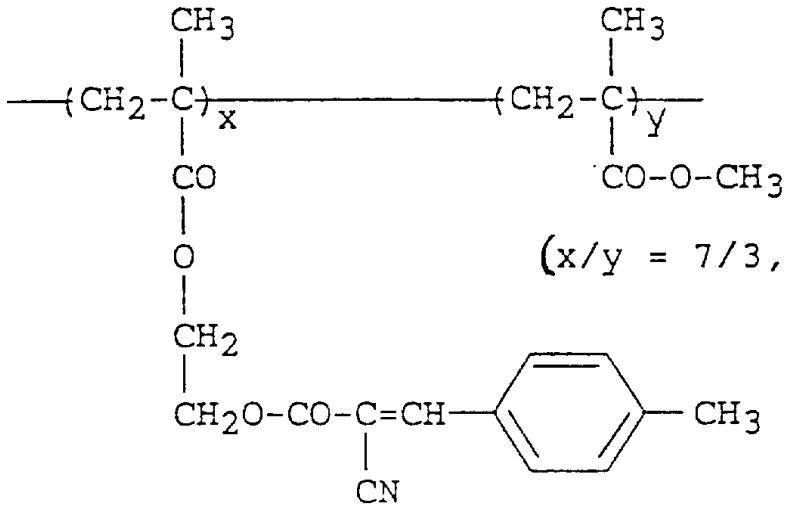
$C_8F_{17}SO_2NHCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$



H-1

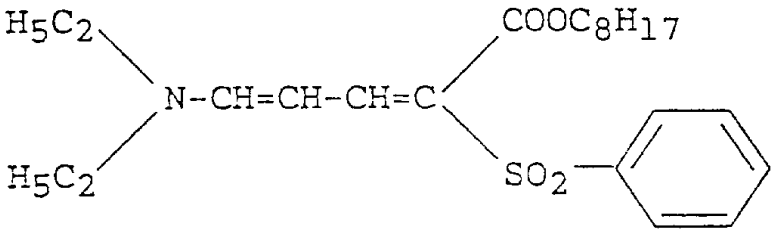


UV-4



(x/y = 7/3，重量比)

UV-5



Solv-1

磷酸三(甲苯酯)

Solv-2

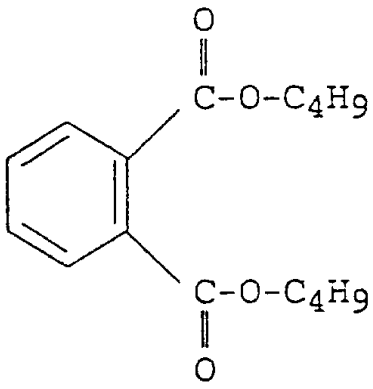
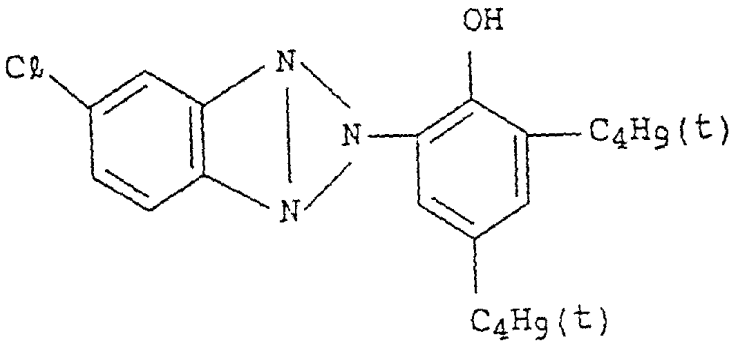
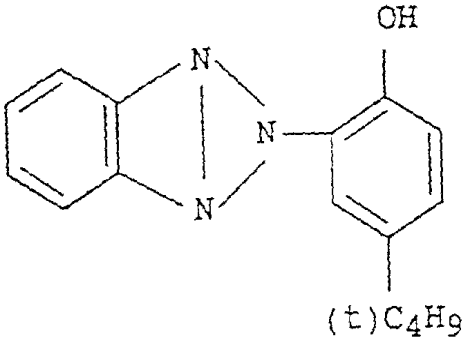


表　F

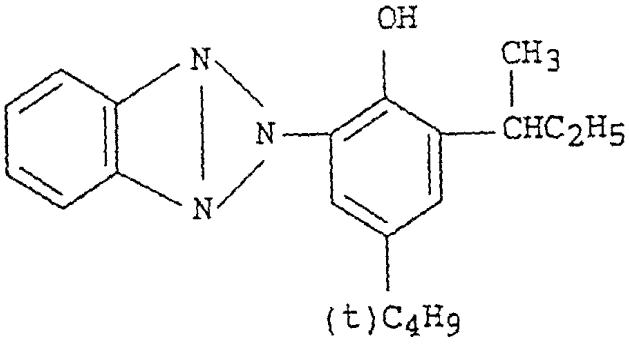
UV-1



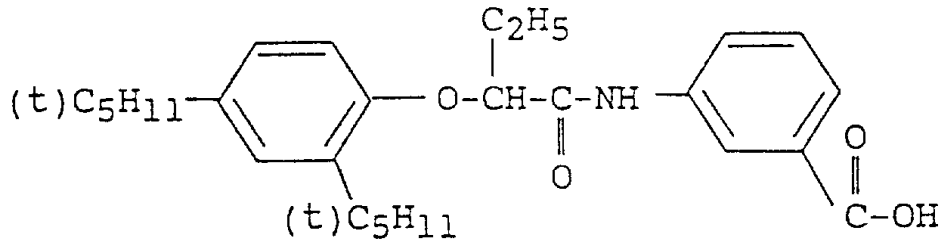
UV-2



UV-3



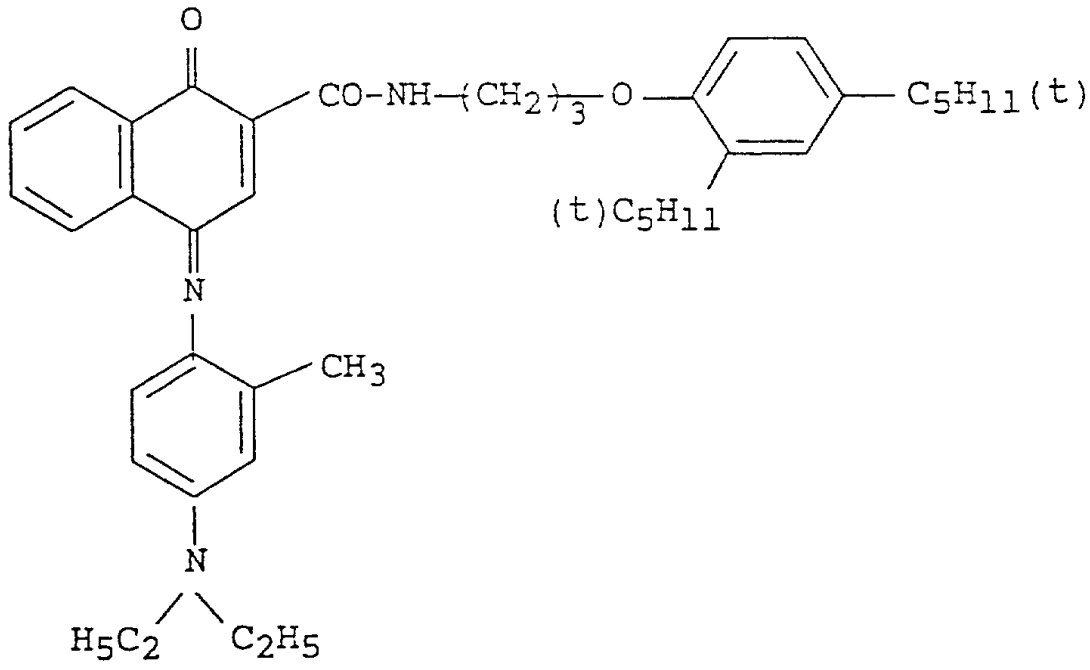
Solv-4



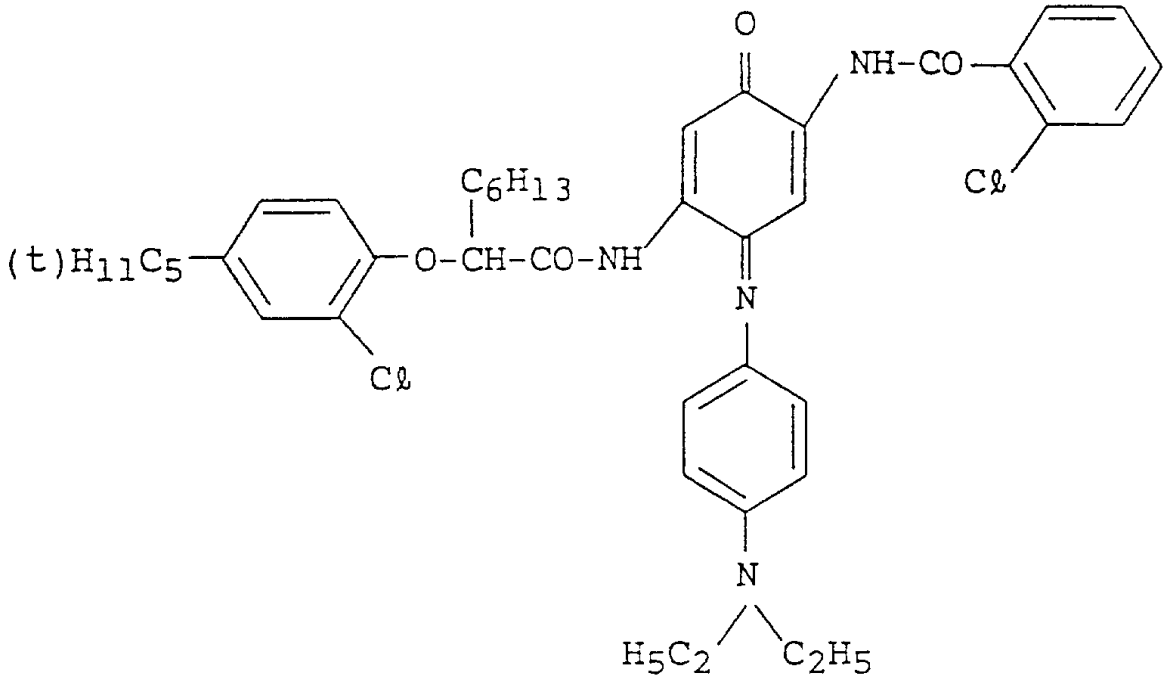
Solv-5

磷酸三己酯

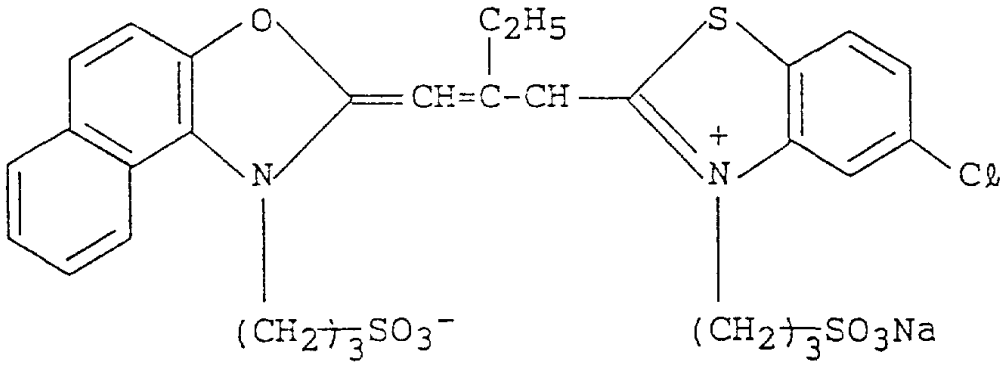
ExF-1



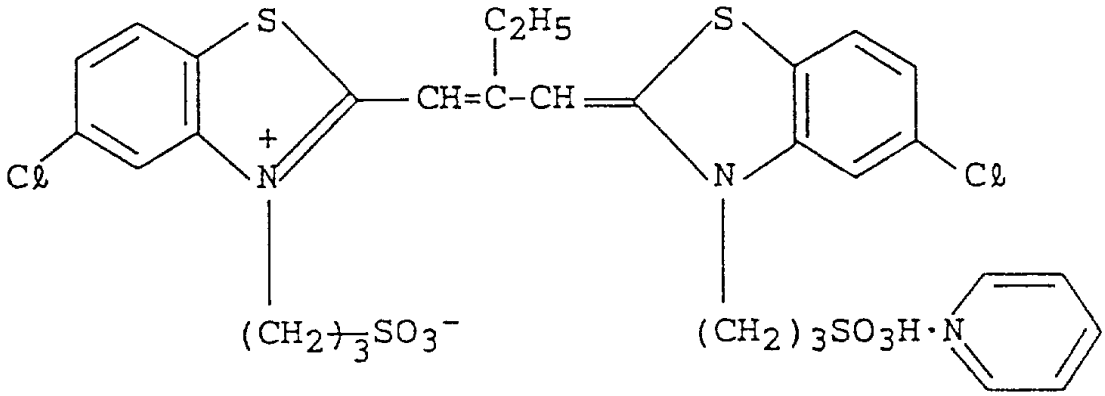
ExF-2



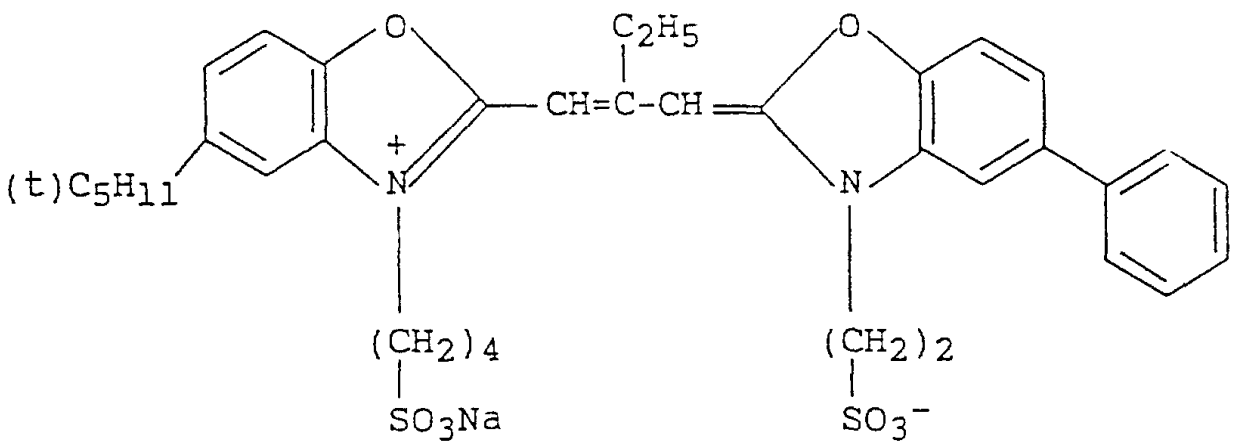
ExS-1



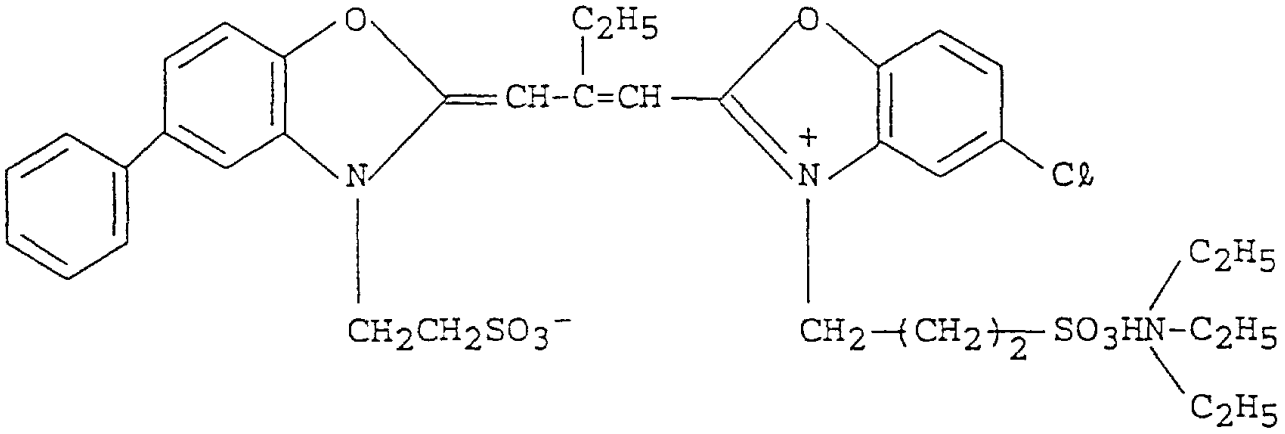
ExS-2



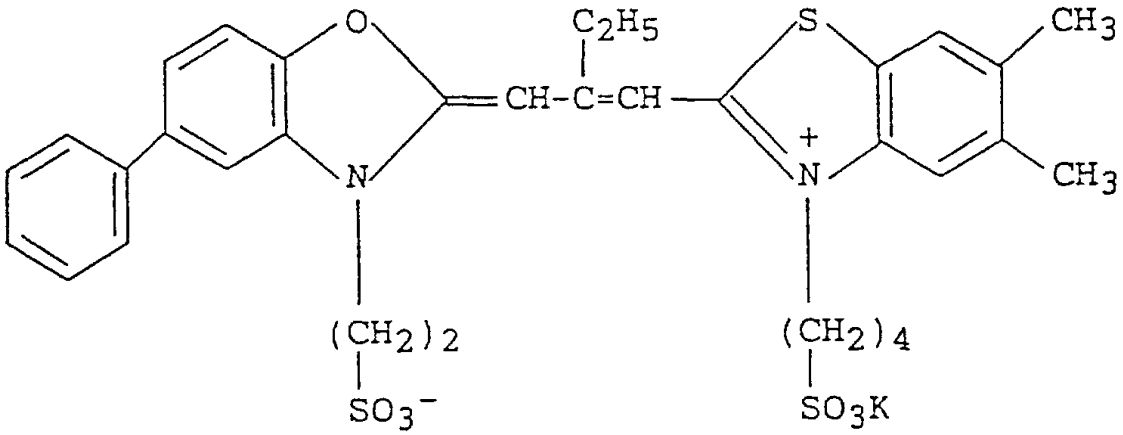
ExS-3



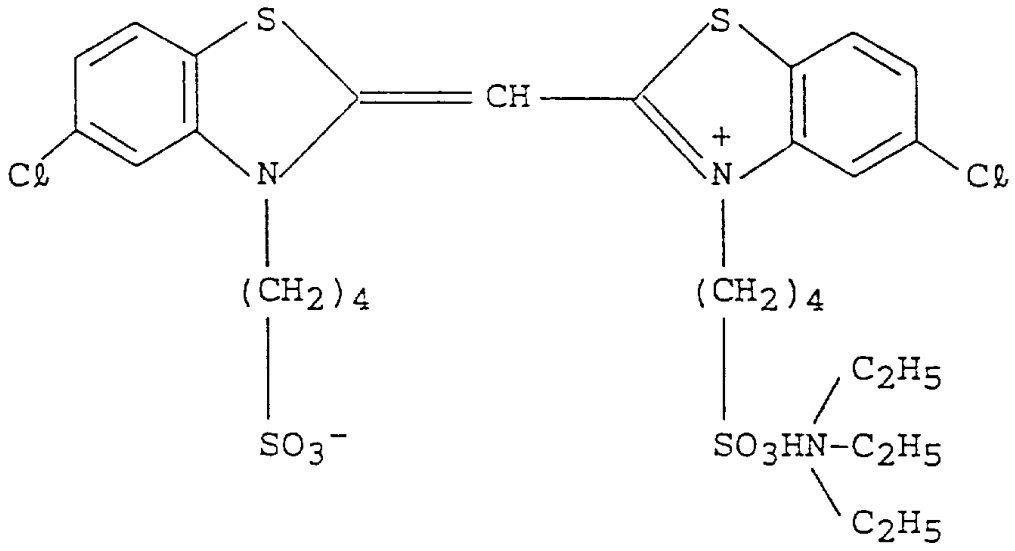
ExS-4



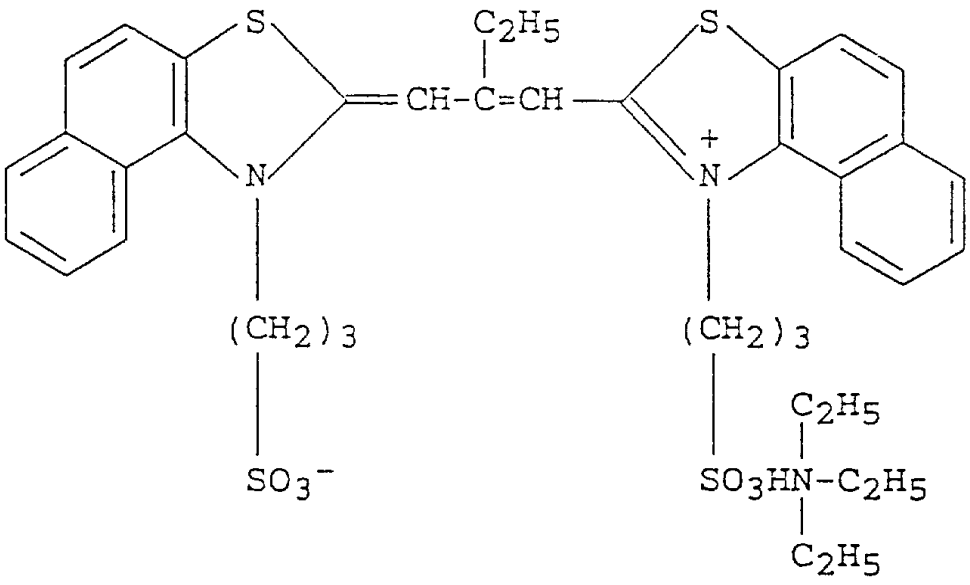
ExS-5



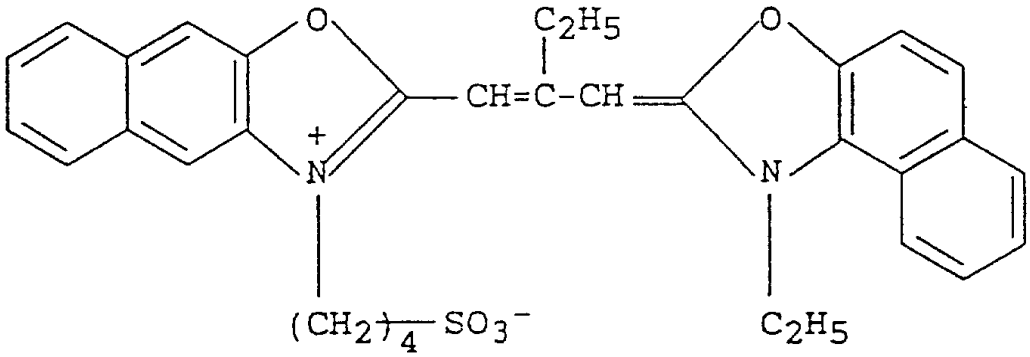
ExS-6



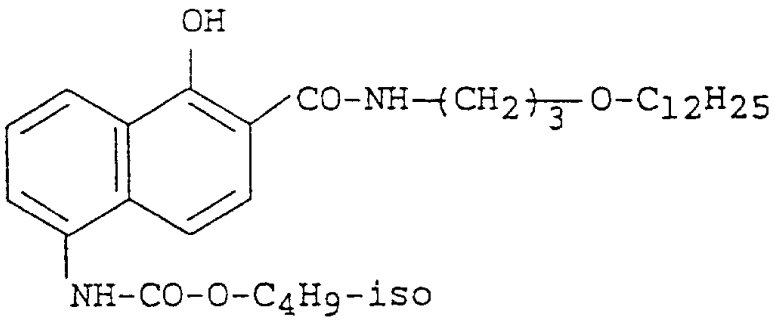
ExS-7



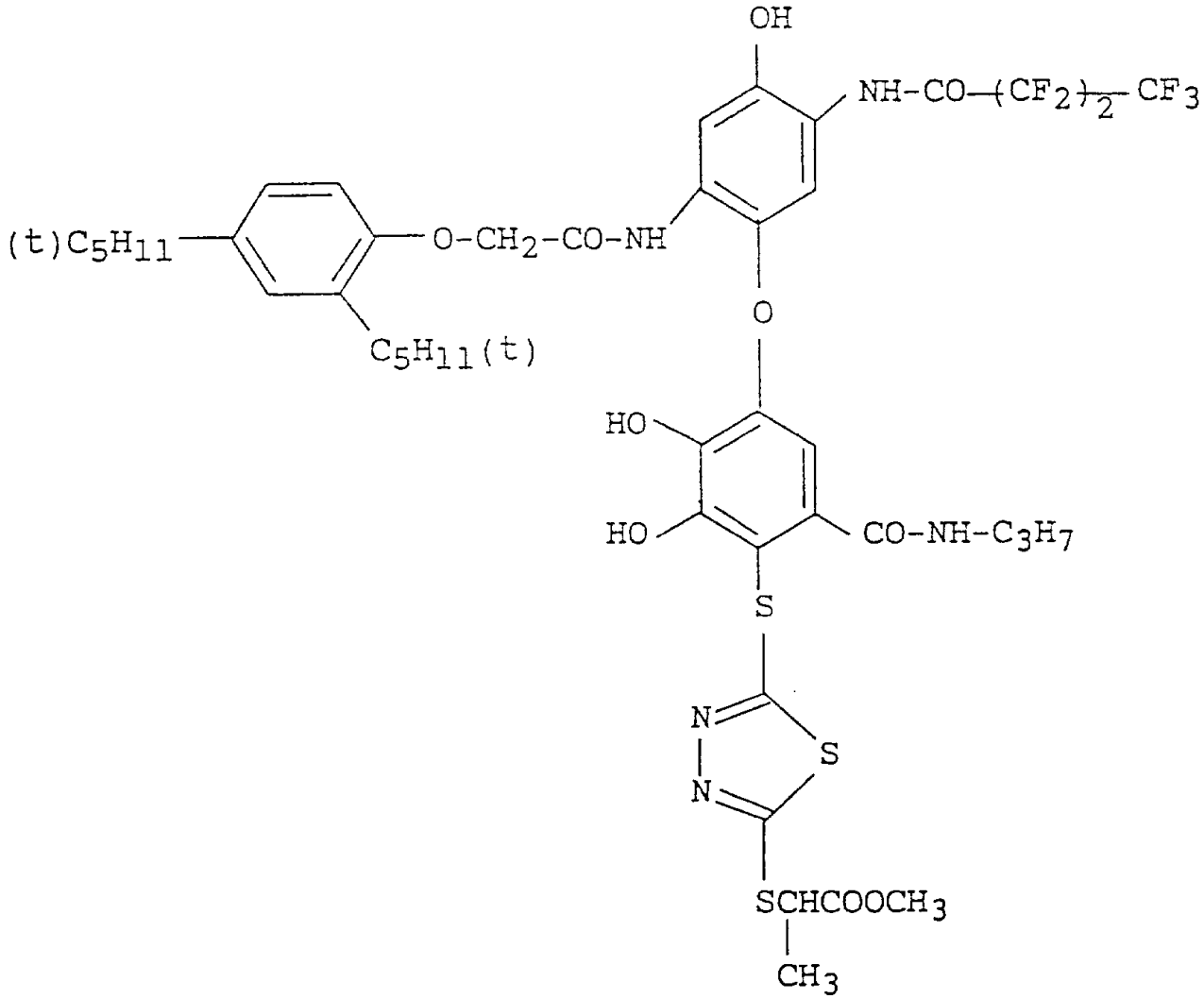
ExS-8



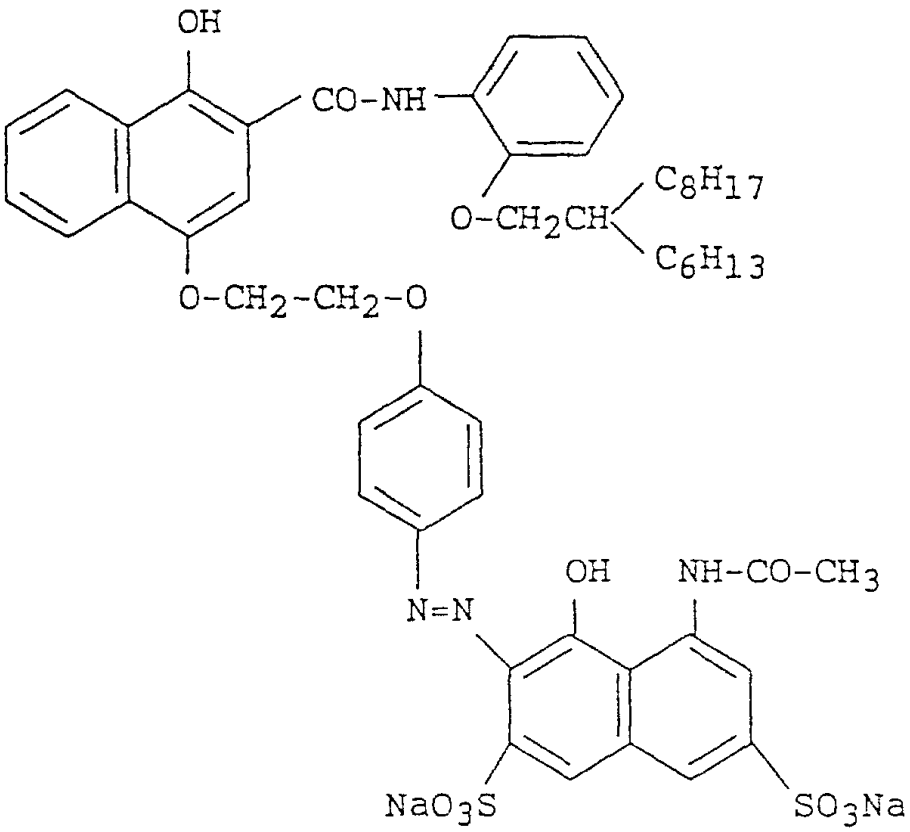
ExC-1


OH
CO-NH-(CH2)3-O-C12H25
NH-CO-O-C4H9-iso

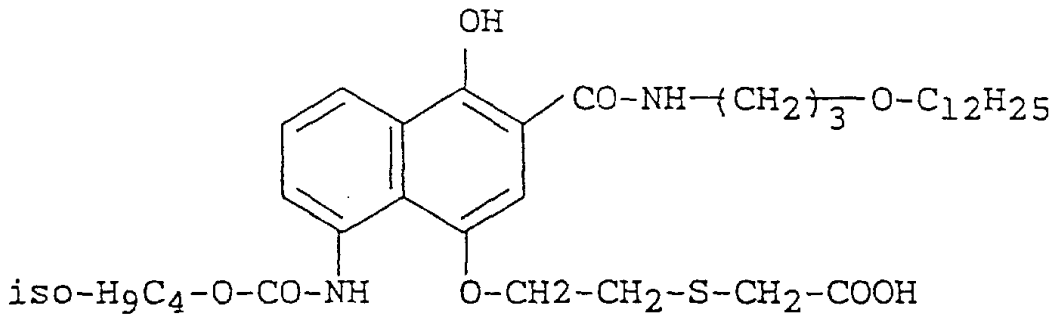
ExC-2


OH
NH-CO-(CF2)2-CF3
(t)C5H11
O-CH2-CO-NH
C5H11(t)
O
HO
HO
CO-NH-C3H7
S
N
S
N
SCHCOOCH3
CH3

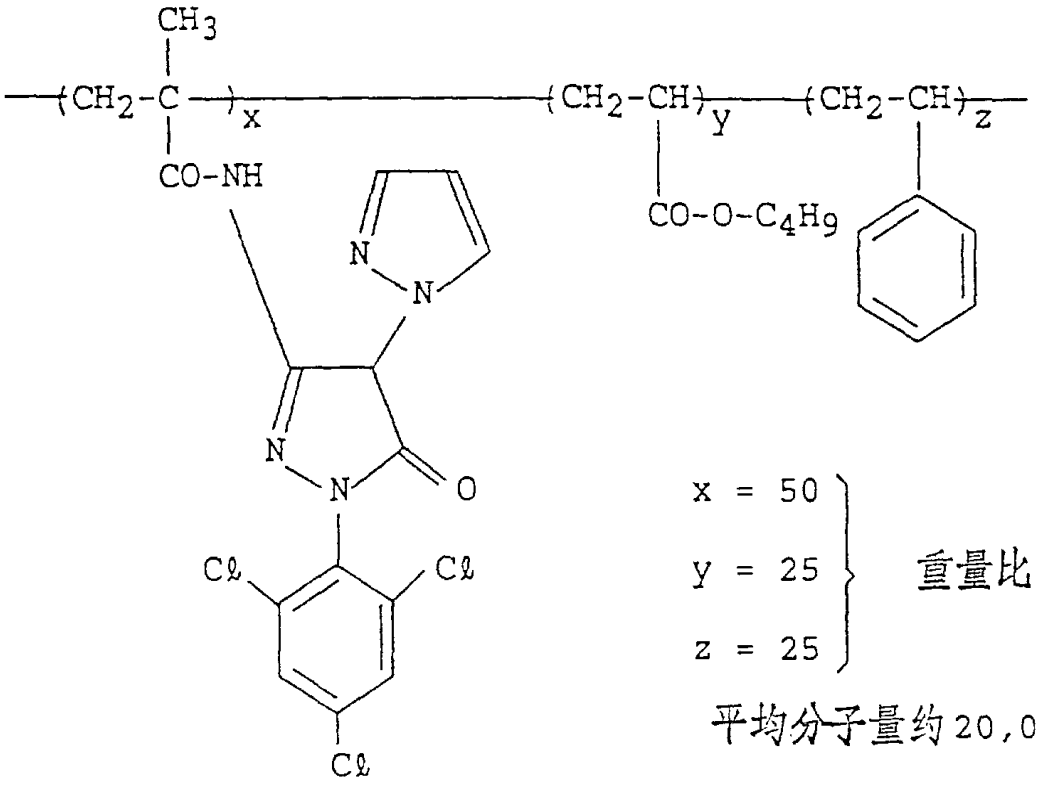
ExC-3


OH
CO-NH
C8H17
O-CH2CH
C6H13
O-CH2-CH2-O
OH
NH-CO-CH3
N=N
NaO3S
SO3Na

ExC-4


OH
CO-NH-(CH2)3-O-C12H25
iso-H9C4-O-CO-NH
O-CH2-CH2-S-CH2-COOH

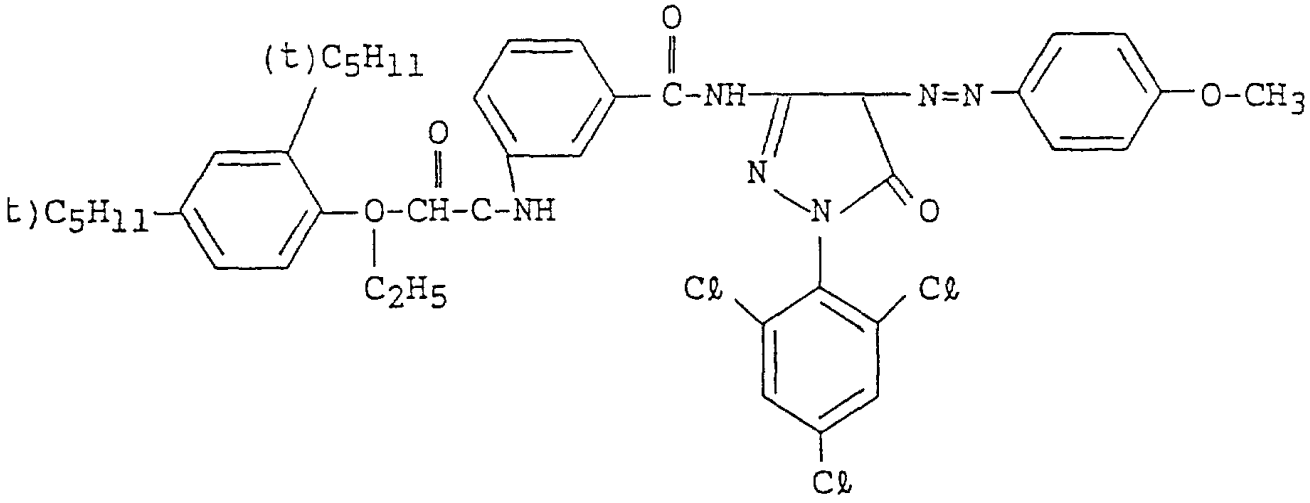
ExM-5



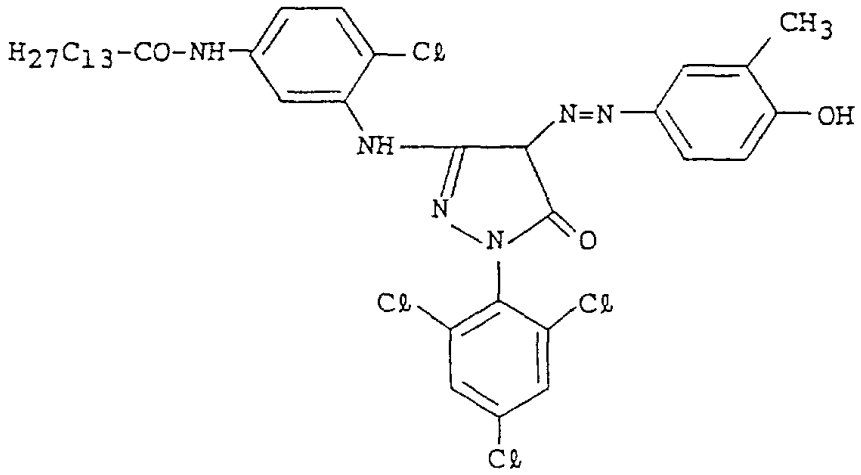
x = 50
y = 25
z = 25
重量比

平均分子量约20,000

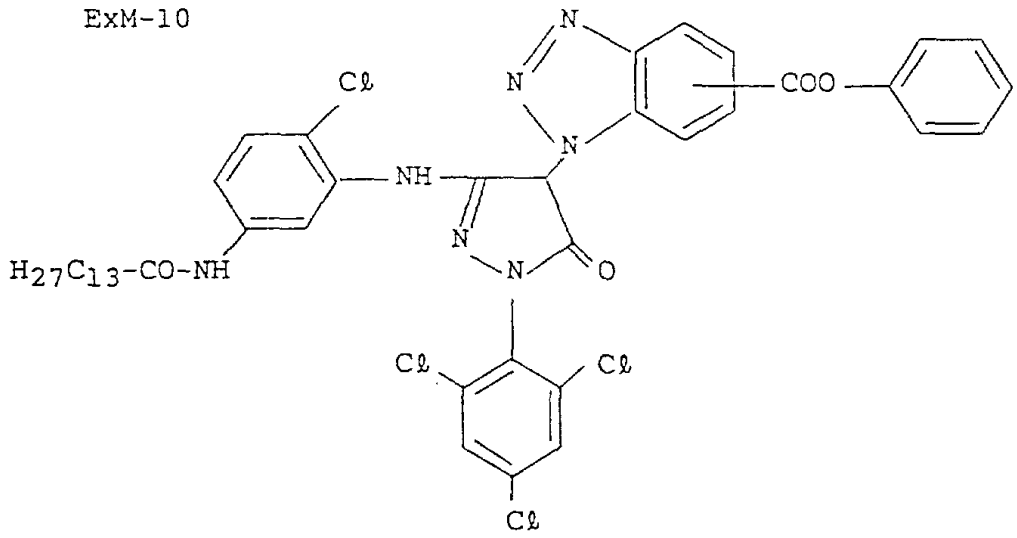
ExM-6



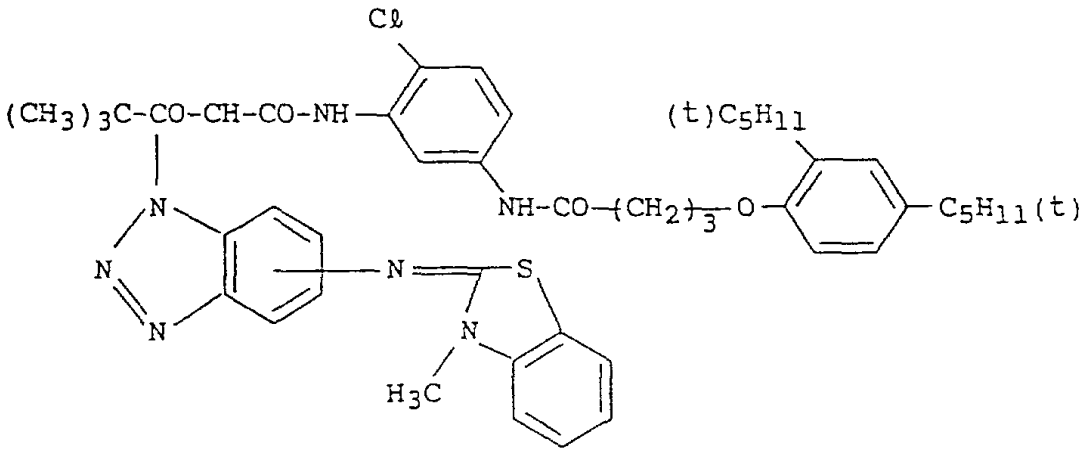
ExM-7



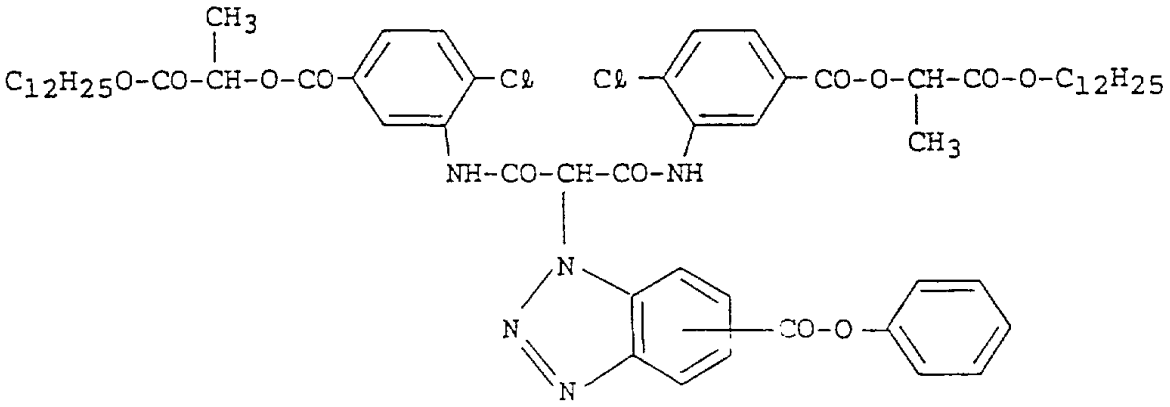
ExM-10



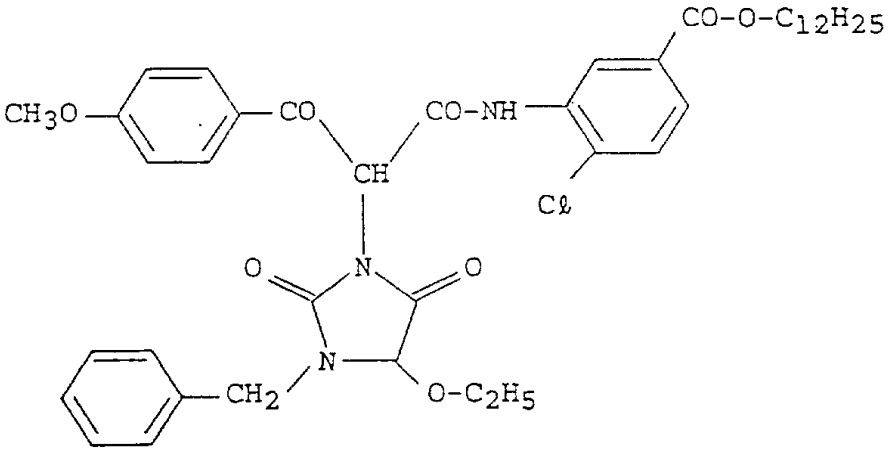
ExY-8



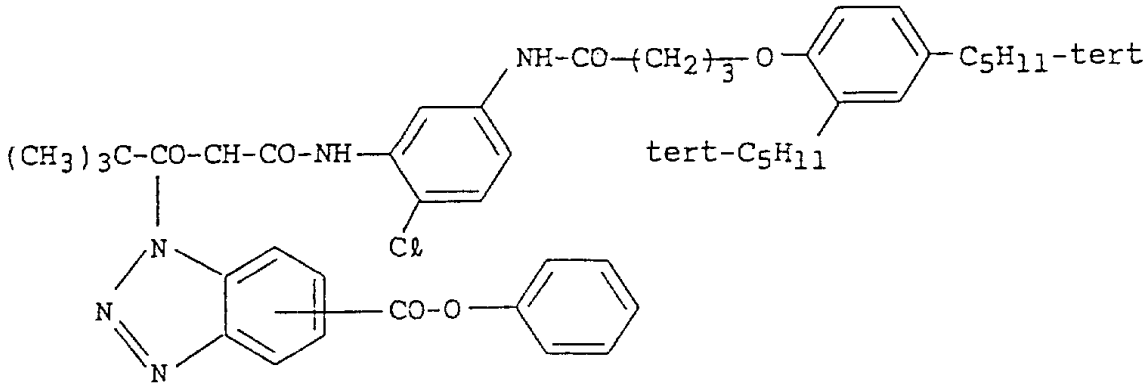
ExY-9



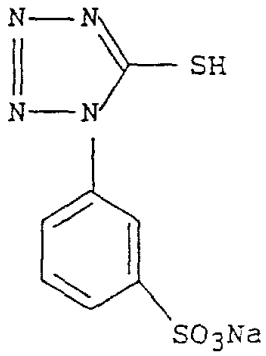
ExY-11



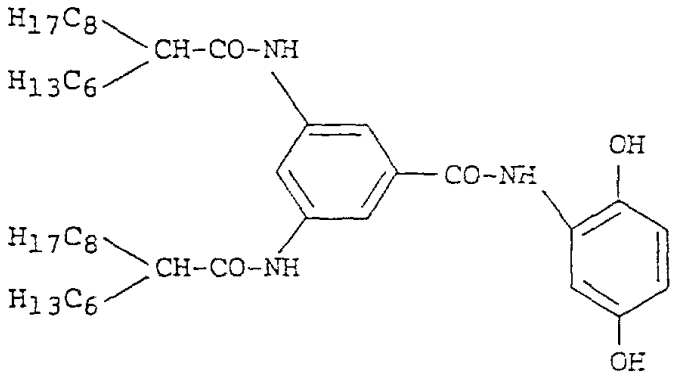
ExY-12



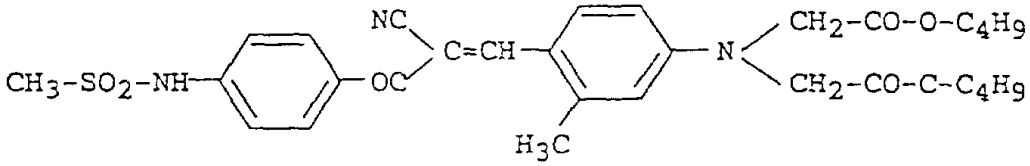
Cpd-7



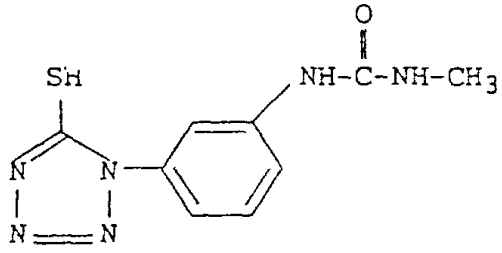
Cpd-1



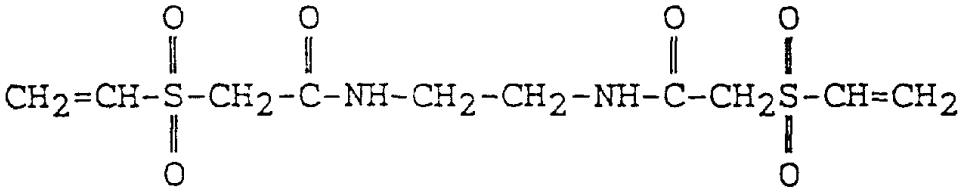
Cpd-2



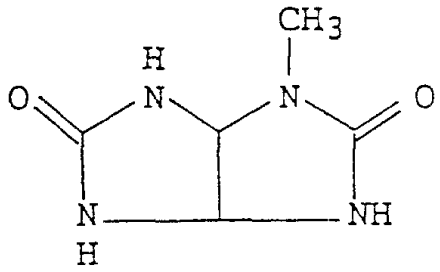
Cpd-6



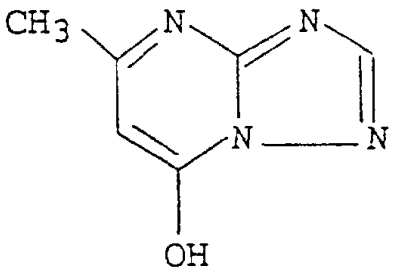
H-1



Cpd-5



Cpd-3



Cpd-4

