

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03C 7/392

G03C 1/34

G03C 1/04

G03C 1/74

G03C 1/06

G03C 1/035



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02829878.0

[43] 公开日 2005 年 11 月 9 日

[11] 公开号 CN 1695092A

[22] 申请日 2002.11.15 [21] 申请号 02829878.0

[86] 国际申请 PCT/JP2002/011908 2002.11.15

[87] 国际公布 WO2004/046821 日 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.12

[71] 申请人 柯尼卡美能达影像株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 岩垣贤

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 陈 昕

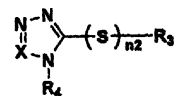
权利要求书 2 页 说明书 36 页

[54] 发明名称 卤化银彩色照相感光材料

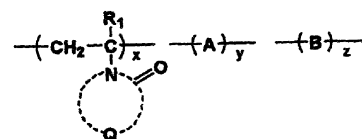
[57] 摘要

本发明提供一种卤化银彩色照相感光材料，其具有高感度，同时粒状性能优异，在涂布时，即使卤化银乳剂涂布液被停滞，也可减小照相性能的变动，即使在长期保存时，性能稳定性优异。该卤化银彩色照相感光材料为在支持体的一侧上各具有至少 1 层的感红层、感绿层、感蓝层以及非感光性层的卤化银彩色照相感光材料，其特征为该感红层、感绿层和感蓝层的至少 1 层感光性层含有以下通式 (1) 所示的化合物和以下通式 (2) 所示的化合物，并且在配制该感光性层的涂布液时，将该通式 (1) 所示的化合物比该通式 (2) 所示的化合物先添加至涂布液中。

通式 (1)

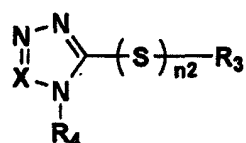


通式 (2)



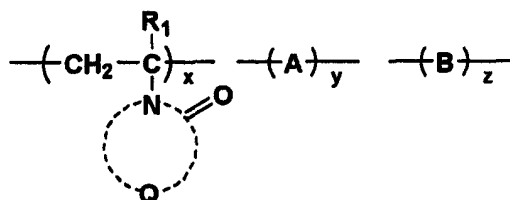
1、一种卤化银彩色照相感光材料，其是在支持体的一侧上各具有至少1层的感红层、感绿层、感蓝层以及非感光性层的卤化银彩色照相感光材料，其特征为该感红层、感绿层和感蓝层的至少1层的感光性层含有以下通式(1)所示的化合物和以下通式(2)所示的化合物，并且在配制该感光性层的涂布液时，将该通式(1)所示的化合物比该通式(2)所示的化合物先添加至涂布液中：

通式(1)



[式中，X表示N或CR'，R'表示氢原子、取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基；R₃和R₄分别表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂环基；n₂表示0或1；R₃和R₄直接或间接地具有至少1个选自-SO₃H、-COOH、-OH以及这些基团的盐的基团]

通式(2)



[式中，R₁表示氢原子或烷基；Q表示与N、C=O一起形成5-7元环所需的非金属原子群；A、B分别表示可发生共聚的乙烯性不饱和化合物；x、y、z分别表示摩尔%，并且10≤x≤100、0≤y≤90、0≤z≤90；此外，数均分子量为200-200000]。

2、如权利要求1所述的卤化银彩色照相感光材料，其特征为涂膜银电位为80-130mV。

3、如权利要求1或2所述的卤化银彩色照相感光材料，其特征为上述感光性层进一步含有抑制剂，该抑制剂的ClogP为2.0以上、12.0以下并具有巯基。

4、如权利要求 1 到 3 任一项所述的卤化银彩色照相感光材料，其特征为上述感光性层含有平均碘化银含量在 4 摩尔 % 以下的卤化银乳剂。

5、如权利要求 1 到 4 任一项所述的卤化银彩色照相感光材料，其特征为特定照相感度在 200 以上。

卤化银彩色照相感光材料

技术领域

本发明涉及一种卤化银彩色照相感光材料，其具有高感度，同时粒状性能优异，在涂布时，即使卤化银乳剂涂布液被停滞，也可减小照相性能的变动，即使在长期保存时，性能稳定性优异。

背景技术

近年来，对于卤化银彩色照相感光材料在性能方面的要求日益严格，对于感度、灰雾、粒状性能等的各种照相特性以及保存性产生了更加高水准的要求。

特别是在最近，随着小型变焦距相机、带有透镜的胶卷的普及和先进的光系统造成的小型化，以及照相所需的底边扩大，提高上述各种性能成为卤化银彩色照相感光材料的必须条件。

一般在制造卤化银彩色照相感光材料的过程中，在该制造中使用的感光性层用涂布液中，与感光性卤化银一起，根据需要还使用偶合剂、DIR 化合物、紫外线吸收剂、防氧化剂、色污染防止剂等的各种功能性化合物，但是由于这些化合物大多相对于水具有难溶性，因此主要在表面活性剂的存在下进行乳化，作为水包油型的乳化剂添加至涂布液中。因此，现已了解在该含有感光性卤化银的涂布液中共存着的大量表面活性剂，在配制该涂布液并经过较长时间时，使对感光性卤化银的照相性能变差。

此外，上述表面活性剂不仅作为乳化剂使用，而且为了形成如卤化银彩色照相感光材料的多个构成层，为了对各个构成层的表面张力进行调整也是必要的。

作为解决上述课题的方法，例如已公开了通过组合不同种类的表面活性剂，对涂布液的停滞稳定性进行改善的配制方法（例如，参照专利

文献 1)。但是,在该方法中,在卤化银彩色照相感光材料中所要求的其他照相性能中,特别是在与粒状性能以及保存稳定性相关的改进效果方面还决不能说充分。

另外,还提出了通过使得具有特定结构的品红色偶合剂,以及聚乙烯吡咯烷酮类、亲水性抑制剂或者涂膜的银电位处于特定条件,来改进粒状性能和保存稳定性(有害气体的耐受性能)的方法(例如参照专利文献 2),但是在所有的记载中对与涂布液的停滞稳定性相关的方面均无教导。

(专利文献 1)

特开平 8-69082 号公报(专利的权利要求书)

(专利文献 2)

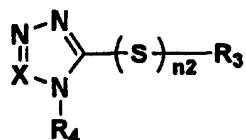
特开平 10-20463 号公报(专利的权利要求书)

发明内容

本发明的上述目的通过以下各个构成达到。

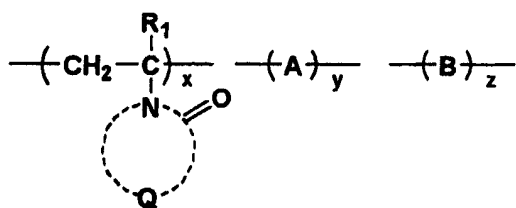
(1) 一种卤化银彩色照相感光材料,其是在支持体的一侧上各具至少 1 层感红层、感绿层、感蓝层以及非感光性层的卤化银彩色照相感光材料,其特征为该感红层、感绿层和感蓝层的至少 1 层感光性层含有以下通式(1)所示的化合物和以下通式(2)所示的化合物,并且在配制该感光性层的涂布液时,将该通式(1)所示的化合物比该通式(2)所示的化合物先添加至涂布液中。

通式(1)



[式中, X 表示 N 或 CR', R' 表示氢原子、取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基。R₃和 R₄分别表示氢原子、烷基、链烯基、炔基、芳基或杂环基。n₂表示 0 或 1。R₃和 R₄直接或间接地具有至少 1 个选自-SO₃H、-COOH、-OH 以及这些基团的盐的基团]。

通式(2)



[式中, R_1 表示氢原子或烷基。Q 表示与 N、C=O 一起形成 5-7 元环所需的非金属原子群。A、B 分别表示可发生共聚的乙烯性不饱和化合物。x、y、z 分别表示摩尔%, 并且 $10 \leq x \leq 100$ 、 $0 \leq y \leq 90$ 、 $0 \leq z \leq 90$ 。此外, 数均分子量为 200-200000]。

(2) 如上述 (1) 所述的卤化银彩色照相感光材料, 其特征为涂膜银电位为 80-130mV。

(3) 如上述 (1) 或 (2) 所述的卤化银彩色照相感光材料, 其特征为上述感光性层进一步含有抑制剂, 该抑制剂的 ClogP 为 2.0 以上、12.0 以下并具有巯基。

(4) 如上述 (1) 到 (3) 任一项所述的卤化银彩色照相感光材料, 其特征为上述感光性层含有平均碘化银含量在 4 摩尔%以下的卤化银乳剂。

(5) 如上述 (1) 到 (4) 任一项所述的卤化银彩色照相感光材料, 其特征为特定照相感度在 200 以上。

具体实施方式

本发明的卤化银彩色照相感光材料是一种在支持体的一侧上各具有至少 1 层感红层、感绿层、感蓝层以及非感光性层的卤化银彩色照相感光材料, 其特征为该感红层、感绿层和感蓝层的至少 1 层感光性层含有以上通式 (1) 所示的化合物和以上通式 (2) 所示的化合物, 并且在配制该感光性层的涂布液时, 将该通式 (1) 所示的化合物比该通式 (2) 所示的化合物先添加至涂布液中。

以下对本发明上述通式 (1) 所示的化合物进行详细说明。

在上述通式 (1) 中, X 表示 N 或 CR' , R' 表示氢原子、取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基。 R_3 和 R_4 分别表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂环基。 n_2 表示 0 或 1。 R_3 和 R_4 直接或间接地具有至

少 1 个选自 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 以及这些基团的盐的基团。

在通式 (1) 中, 作为 R_3 和 R_4 表示的烷基, 可例举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、环戊基、己基、环己基、辛基、癸基等的各种基团。这些烷基还可进一步被卤原子(例如氯、溴、氟等)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、1, 1-二甲基乙氧基、己氧基、癸氧基等的各种基团)、芳氧基(例如苯氧基、萘氧基等的各种基团)、芳基(例如苯基、萘基等的各种基团)、烷氧基羰基(例如为甲氧基羰基、乙氧基羰基、丁氧基羰基、2-乙基己基羰基等的各种基团)、芳氧基羰基(例如为苯氧基羰基、萘氧基羰基等的各种基团)、链烯基(例如乙烯基、丙烯基等的各种基团)、杂环基(例如 2-吡啶、3-吡啶、4-吡啶、吗啉基、哌啶基、哌嗪基、噻唑基、环丁砜基、ピペリジニル、四唑基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、噻吩基、吡咯基、吡嗪基、嘧啶

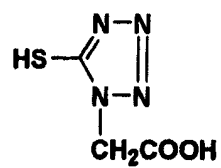
基、哒嗪基、吡啶基、吡唑基、呋喃基等的各种基团)、炔基(例如丙炔基的各种基团)、氨基(例如为氨基、N,N-二甲基氨基、苯胺等的各种基团)、羟基、氰基、磺基、羧基、磺酰氨基(例如甲基磺酰胺、乙基磺酰胺、丁基磺酰胺、辛基磺酰胺、苯基磺酰胺等的各种基团)等取代。

作为 R_3 和 R_4 表示的烯基, 可例举出乙烯基、烯丙基等, 作为炔基, 可例举出丙炔基, 而作为芳基可例举出苯基、萘基等; 此外作为杂环基可例举出吡啶基(例如 2-吡啶基、3-吡啶基、2-吡啶基等的各种基团)、噻唑基、噁唑基、咪唑基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、呋喃基、哌啶基、吡唑基、四唑基等。

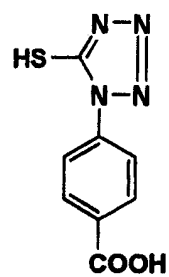
上述烯基、炔基、芳基和杂环基均可被任一种以上所述 R_3 和 R_4 所示的烷基和作为烷基取代基示出的基团一样的基团所取代。

以下示出了通式 (1) 所示化合物的具体实例, 但是本发明不限于这些实例。

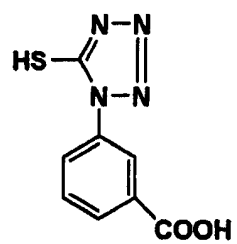
1-1



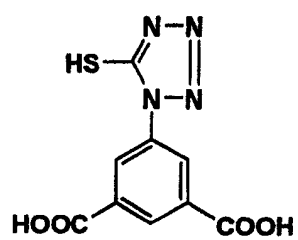
1-2



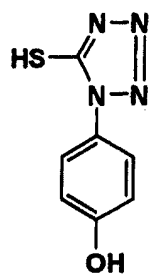
1-3



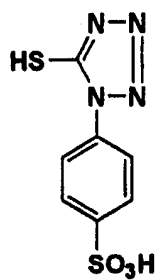
1-4



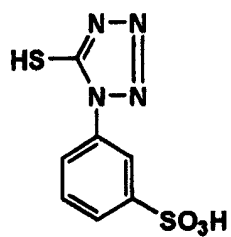
1-5



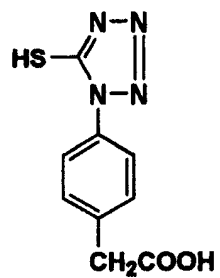
1-6



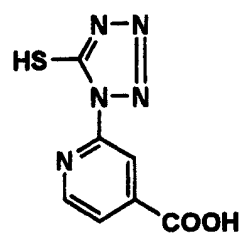
1-7



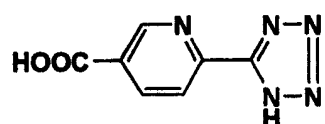
1-8



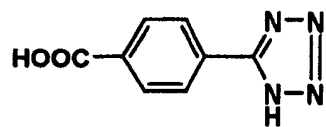
1-9



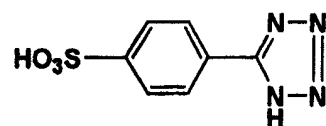
1-10



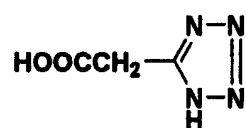
1-11



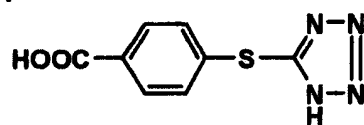
1-12



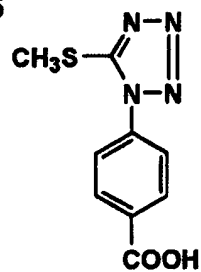
1-13



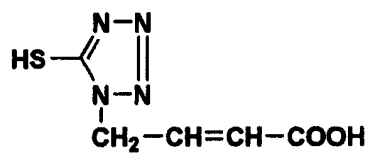
1-14



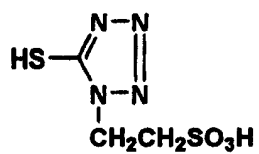
1-15



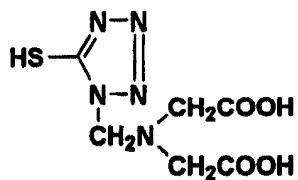
1-16



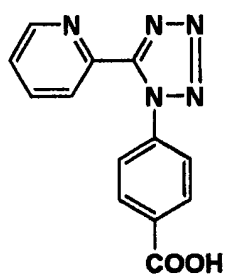
1-17



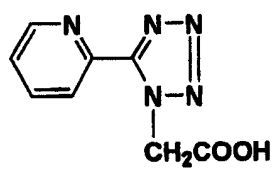
1-18



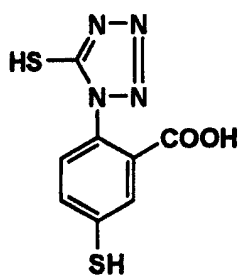
1-19



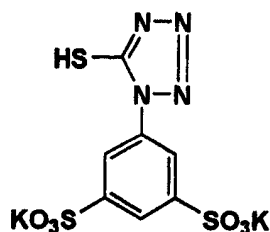
1-20



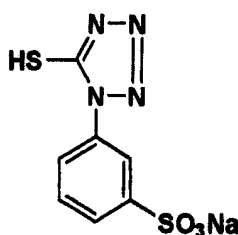
1-21



1-22



1-23



以下对本发明上述通式(2)所示的化合物进行详细说明。

在上述通式(2)中, R_1 表示氢原子或烷基。 Q 表示与 N 、 $C=O$ 一起形成5-7元环所需的非金属原子群。 A 、 B 分别表示可发生共聚的乙烯性不饱和化合物。 x 、 y 、 z 分别表示摩尔%, 并且 $10 \leq x \leq 100$ 、 $0 \leq y \leq 90$ 、 $0 \leq z \leq 90$ 。此外, 数均分子量为200-200000。

作为通式(2)的 A 、 B 表示的乙烯性不饱和化合物, 可例举出丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、丙烯化合物、乙烯基醚类、乙烯基酯类、乙烯基异节环化合物、苯乙烯类、马来酸酯类、富马酸酯类、衣康酸酯类、巴豆酸酯类、烯炔类。

具体地, 包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-氯代乙基酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸 N -(β -二甲基氨基乙基)酯、丙烯酸苄基酯、丙烯酸环己基酯、丙烯酸苯酯; 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸3-硫代丙基酯; 丙烯基丁基醚、丙烯酸苯基醚; 甲基乙烯基醚、丁基乙烯基醚; 甲氧基乙基乙烯基醚、2-羟基乙基乙烯基醚、(2-二甲基氨基醚)乙烯基醚、乙烯基苯基醚、乙烯基氯代苯基醚、丙烯基酰胺、甲基丙烯酰胺、 N -甲基丙烯酰胺、 N -(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯酰胺、 N -(1,1-二甲基-3-羟基丁基)丙烯酰胺、 N,N -二甲基丙烯酰胺、丙烯酰氧

基胍、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-(1,1-二甲基-3-羟基丁基)甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基丙烯酰胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基呋唑、乙烯基噻吩；苯乙烯、氯代甲基苯乙烯、对乙酰氧基苯乙烯、对甲基苯乙烯；对乙烯基安息香酸、对乙烯基安息香酸甲酯；巴豆酰胺、巴豆酸丁酯；甘油单巴豆酸酯；甲基乙烯基酮、苯基乙烯基酮；乙烯、丙烯、1-丁烯、二环戊二烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯；衣康酸甲酯、衣康酸乙酯、衣康酸二乙酯；脱水山梨糖醇酸甲酯、马来酸乙酯、马来酸丁酯、马来酸二丁酯、马来酸辛酯；富马酸乙酯、富马酸二丁酯、富马酸辛酯；氯乙烯、偏二氯乙烯、异丙烯等的卤素化烯烃类；丙烯腈、甲基丙烯腈等的饱和腈类。

作为通式(2)所示化合物的优选实例，可举出以下化合物，但是不限于这些实例。其中各共聚物括号内的数值为摩尔构成比。

P-1: 聚(N-乙烯基吡咯烷酮)

P-2: N-乙烯基吡咯烷酮/乙烯醇共聚物(80/20)

P-3: N-乙烯基吡咯烷酮/乙烯醇共聚物(70/30)

P-4: N-乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯共聚物(70/30)

P-5: N-乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸共聚物(90/10)

P-6: N-乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸2-羟基乙酯共聚物(70/30)

P-7: N-乙烯基吡咯烷酮/丙烯酰胺共聚物(80/20)

P-8: N-乙烯基吡咯烷酮/丙烯酰胺共聚物(60/40)

P-9: N-乙烯基吡咯烷酮/二甲基丙烯酰胺共聚物(70/30)

P-10: N-乙烯基吡咯烷酮/乙烯基乙酰胺(70/30)

P-11: N-乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯/乙烯醇共聚物(60/30/10)

P-12: N-乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸2-羟基乙酯/醋酸乙烯酯共聚物(70/20/10)

P-13: 聚(N-乙烯基噁唑酮)

P-14: 聚(N-乙烯基哌啶酮)

P-15: 聚(N-乙烯基琥珀酰亚胺)

P-16: 聚(N-乙烯基戊二酰亚胺)

P-17: N-乙基吡咯烷酮/丙烯酸 2-甲氧基乙酯共聚物 (70/30)

P-18: N-乙基吡咯烷酮/甲基乙烯基醚共聚物 (80/20)

P-19: N-乙基吡咯烷酮/N-乙基哌啶酮/丙烯酸 2-羟基乙酯共聚物 (50/30/20)

P-20: N-乙基- ϵ -己内酯/丙烯酰胺共聚物 (60/40)

在本发明中, 通式(2)所示的化合物的数均分子量为 200-200000。

作为添加量无特别限制, 优选感光性层中含有 $1.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上通式(2)所示的化合物, 更优选为 $1.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $500\text{mg}/\text{m}^2$ 以下, 特别优选为 $1.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $500\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。当添加量超过 $500\text{mg}/\text{m}^2$ 时, 可期待达到本发明目的, 即获得提高停滞稳定性的效果, 但是保存稳定性效果不充分。

在本发明的卤化银彩色照相感光材料中, 优选涂膜银电位为 80-130mV。

在本发明中所谓的涂膜银电位指的是涂膜整体的银电位, 可通过例如将 500cm^2 的卤化银彩色照相感光材料裁剪成短条带状, 在暗室中在 100ml 的纯水中浸渍 6 小时后, 使用以市售的饱和银-氯化银电极作为比较电极的银离子电极对其进行测定而求出。此时, 在夹持着支持体的、与感光性层的涂覆面侧相对的面上具有底层等的非感光性层时, 预先将这些非感光性层除去后再进行测定。

在本发明中, 涂膜银电位优选为 80-130mV, 更优选为 90-120 mV, 特别优选为 95-110 mV。

针对上述涂膜银电位的调整, 可通过对构成卤化银彩色照相感光材料的各层的形成用涂布液中适当添加具有调整银电位功能的化合物例如 AgNO_3 、 KBr 、 NaBr 、 KCl 等的水溶液, 由此获得所希望的涂膜银电位。

添加了调整涂膜银电位用的水溶液的涂布液可以是形成距离支持体最远的非感光性层的涂布液, 也可以是构成其邻接层或其他层的涂布液, 在构成该邻接层或其他层的涂布液中进行添加的情况下, 可通过涂布时以及干燥过程中的扩散, 对表面层的涂膜银电位进行调整。此外, 还可向构成感光性层涂覆面侧的所有层的涂布液中分别添加调整银电

位用的水溶液。

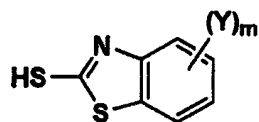
在本发明的卤化银彩色照相感光材料中，在含有上述通式(1)和通式(2)所示化合物的感光性层中优选进一步含有疏水性抑制剂，并且该抑制剂的ClogP为3.5以上、12.0以下并具有巯基。

在本发明中所谓的 ClogP 指的是抑制剂的油/水分配系数, 油/水分配系数可采用 MedChem 1.01 软件程序进行计算。MedChem 软件程序是 Medicinal Chemistry Project, Pomona College, Pomona California 开发出的软件程序。

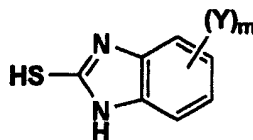
在本发明中作为疏水性抑制剂的 ClogP, 优选在 2.0 以上和不足 12.0, 更优选在 2.2 以上并且不足 10.0。

作为可在本发明中使用的 ClogP 在 2.0 以上和 12.0 以下的、具有巯基的疏水性抑制剂，优选为从以下通式 (3) - (12) 中选出的化合物。

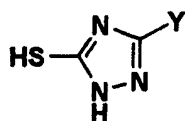
通式 (3)



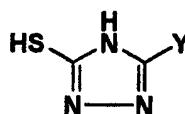
通式(4)



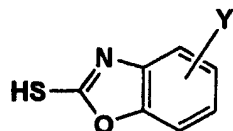
通式 (5)



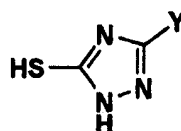
通式(6)



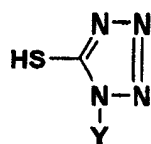
通式(7)



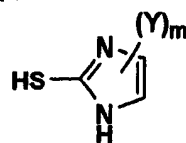
通式(8)



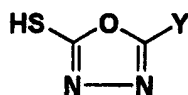
通式(9)



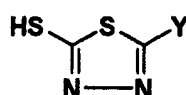
通式(10)



通式(11)



通式(12)



在上述通式(3) - (12)中, Y为取代基, 表示可在苯环或杂环上取代的任意基团。作为代表性的基团, 可举出烷基(例如甲基、异丙基、环丙基等)、芳基(例如苯基、甲苯基等)、杂环基(例如2-四氢呋喃基、4-咪唑基、吡啶-1-基和2-吡啶基等)、羰基(例如乙酰基、三氟代乙酰特戊酰基等的烷基羰基、苯甲酰基、五氟代苯甲酰基、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酰基等的芳基羰基等)、氧代羰基(例如甲氧基羰基、环己基氧代羰基、正十二烷基羰基等的烷氧基羰基、苯氧基羰基、2, 4-叔戊基苯氧基羰基、1-萘基氧基羰基等的芳氧基羰基和2-吡啶氧基羰基、1-苯基吡啶-5-氧基羰基等的杂环氧基羰基等)、氨基甲酰基(例如二甲基氨基甲酰基、4-(2, 4-二叔戊基苯氧基)丁基氨基甲酰基等的烷基氨基甲酰基、苯基氨基甲酰基、1-萘基氨基甲酰基等的芳基氨基甲酰基)、磺酰基(例如甲烷磺酰基、三氟代甲烷磺酰基等的烷基磺酰基和对甲苯基磺酰基等的芳基磺酰基)、氨磺酰基(例如二甲基氨磺酰基、4-(2, 4-二叔戊基苯氧基)丁基氨磺酰基等的烷基氨磺酰基、苯基氨磺酰基等的芳基氨磺酰基)、卤原子(例如氟原子、溴原子等)、羟基、烷氧基(例如甲氧基、2-乙氧基乙氧基等)、芳基氧基(例如苯氧基、2, 4-二叔戊基苯氧基、4-(4-羟基苯基磺酰)苯氧基等)、杂环氧基(例如4-吡啶氧基、2-六氢吡喃氧基等)、羧氧基(例如乙酰氧基、三氟代乙酰氧基、特戊基氧基等的烷基羰基氧基、苯甲酰氧基、五氟代苯甲酰氧基等的芳基羰基氧基等)、氨基甲酸酯基(例如N, N-二甲基氨基甲酸酯基等的烷基氨基甲酸酯基、

N-苯基氨基甲酸酯基、N-(p-氰基苯基)氨基甲酸酯基等的芳基氨基甲酸酯基)、磺酰氧基(例如甲烷磺酰氧基、三氟代甲烷磺酰氧基、正十二烷基磺酰氧基等的烷基磺酰氧基、苯磺酰氧基、对甲苯磺酰氧基等的芳基磺酰氧基)、氨基(例如二甲基氨基、环己基氨基、正十二烷基氨基等的烷基氨基、苯胺基、对叔辛基苯胺基等的芳基氨基等)、磺酰氨基(例如甲烷磺酰氨基、七氟代丙烷磺酰氨基、正十六烷基磺酰氨基等的烷基磺酰氨基、对甲苯基磺酰氨基、五氟代苯基磺酰氨基等的芳基磺酰氨基)、氮磺酰氨基(例如N,N-二甲基氮磺酰氨基等的烷基氮磺酰氨基、N-苯基氮磺酰氨基等的芳基氮磺酰氨基)、酰基氨基(例如乙酰氨基、十四酰氨基等的烷基酰基氨基、苯甲酰基氨基等的芳基酰基氨基等)、脲基(例如N,N-二甲基脲基等的烷基脲基、N-苯基脲基、N-(对羟基苯基)脲基等的芳基脲基)、烷基硫基(例如甲基硫基、叔辛基硫基等)、芳基硫基(例如苯基硫基等)等。 m 表示0-4的整数。

在本发明的卤化银彩色照相感光材料中,感光性层优选包含平均碘化银含量在4摩尔%以下的卤化银乳剂。

通过使感光性层中卤化银乳剂的平均碘化银含量在4摩尔%以下,可达到本发明的目的。在本发明中,由至少1层构成的感光性层的卤化银乳剂的平均碘化银含量在4摩尔%以下,更优选为1-3摩尔%。由本发明所限定的平均碘化银含量形成的卤化银乳剂可通过以下所述的公知方法获得。

在本发明中,各卤化银颗粒的碘化银含量和平均碘化银含量可通过使用EPMA法(Electron Probe Micro Analyzer法)求出。该方法是这样实施的,制作乳剂颗粒互相不接触的分散良好的试样,照射电子束,通过对电子线激发产生的X线分析,对极微小的部分进行元素分析。通过该方法,通过从各颗粒放射的银和碘的特性X线强度,确定各个颗粒的卤素组成。如果对至少50个颗粒由EPMA法求出碘化银含量的话,对这些值进行平均,可求出平均碘化银含量。此外,平均碘化银含量的测定还可由荧光X线分析法、ICP(诱导等离子体)发光分析法、ICP质量分析法等公知的其他方法,通过对全部乳剂的碘化银含量进行测定来求出。

本发明卤化银彩色照相感光材料优选其特定照相感度在 200 以上，更优选为 200 - 5000，特别优选为 200 - 3200。

本发明中所谓的卤化银彩色照相感光材料的特定照相感度指的是根据基于 ISO 感度测定方法制定的 JIS K 7614 - 1981 所规定的试验方法进行确定的值。

(1) 试验条件：在试验温度为 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $60 \pm 10\%$ 的室内进行，试验用的感光材料在该状态下放置 1 小时以上的时间后再使用。

(2) 曝光：在曝光面上基准光的相对分光能量分布形成以下所示的分布。

波长 nm	相对分光能量 (1*)	波长 nm	相对分光能量 (1*)
360	2	370	8
380	1.4	390	2.3
400	4.5	410	5.7
420	6.3	430	6.2
440	8.1	450	9.3
460	9.7	470	9.8
480	10.1	490	9.7
500	10.0	540	10.2
550	10.3	560	10.0
570	9.7	580	9.8
590	9.0	600	9.3
610	9.4	620	9.2
630	8.8	640	8.9
650	8.6	660	8.6
670	8.9	680	8.5
690	7.5	700	7.7

注(1*) 将 560nm 的值基准化为 100, 由此确定的值

使用光楔使得曝光面上发生照度变化, 所用光楔在任何部分上的分光透过浓度变动在 360 - 700nm 的波长范围内中不足 400nm 的区域在 10 % 以内, 在 400nm 以上的区域在 5 % 以内。曝光时间为 1/100 秒。

(3) 显影处理

从曝光至显影处理的时间将试验用感光材料保持在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度、 $60 \pm 10\%$ 的相对湿度的状态下

显影处理在曝光后 30 分钟以上 6 小时以内的时间完成

显影处理 按照 British Journal of Photography Annual 1988, 第 196 - 198 页记载的 EASTMAN KODAK 公司制造的 C-41 进行处理。

(4) 浓度测定

浓度用 $\text{Log}_{10}(\phi_0/\phi)$ 表示。 ϕ_0 为测定浓度用的照明光束、 ϕ 为被测定部的透过光束。作为浓度测定的几何条件的基准, 照明光束为法线方向的平行光束, 作为透过光束使用透过并扩散至半空间中的全光束, 在使用除此以外的测定方法时, 根据标准浓度片进行补正。此外, 在测定时, 乳剂膜面与受光装置侧相对。浓度测定采用蓝、绿、红的 Status M 浓度, 该分光特性作为温度计使用的光源、光学系统、光学滤光器、受光装置的总和特性, 形成如特开平 6 - 67350 号公报第 0036 段记载的值。

(5) 特定照相感度的确定

在 (1) - (4) 所示条件下进行处理, 并使用浓度测定的结果, 按照以下顺序确定特定照相感度。相对蓝、绿、红各自的最小浓度, 与 0.15 的高浓度对应的曝光量用勒克斯 · 秒表示, 分别作为 HB、H0、HR。HB、HR 中值较大的一方(感度低的一方)作为 HS。

特定照相感度 S 根据以下公式进行计算。

$$S = (2/HG \times HS)^{1/2}$$

以下对本发明卤化银彩色照相感光材料的感光性层的其他构成要素进行说明。

对于本发明卤化银乳剂的配制，可使用 Research Disclosure (以下简称 RD) No. 308119 中记载的各个项目中所述的物质。

以下示出了记载位置。

项目	RD308119 的页码
碘度组成	993 I-A 项
制造方法	993 I-A 项和 994 E 项
晶体瑕疵 正常晶体	993 I-A 项
晶体瑕疵 双晶	993 I-A 项
外延	993 I-A 项
卤素组成相同	993 I-B 项
卤素组成不同	993 I-B 项
卤素反转	994 I-C 项
卤素取代	994 I-C 项
含金属	994 I-D 项
单分散	995 I-F 项
添加溶剂	995 I-F 项
潜像形成位置 表面	995 I-G 项
潜像形成位置 内部	995 I-G 项
适用卤化银照相感光材料 底片	995 I-H 项
正性 (含内部灰雾颗粒)	995 I-H 项
混合有乳剂	995 I-J 项
脱盐	995 II-A 项

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

以下示出了记载位置。

项目	RD308119 的页码	RD17643	RD18716
化学增感剂	996 III-A 项	23	648
分光增感剂	996 IV-A-A、		

	B、C、D	23-24	648-649
	H、I、J 项		
强色增感剂	996 IV-A-E、J 项	23-24	648-649
灰雾抑制剂	998 VI	24-25	649
稳定剂	998 VI	24-25	649

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

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

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

项目	RD308119 的页码	RD17643
黄色成色剂	1001VII-D 项	VIIC-G 项

品红色成色剂	1001VII-D 项	VIIC-G 项
青色成色剂	1001VII-D 项	VIIC-G 项
彩色成色剂	1002VII-G 项	VIIG 项
DIR 成色剂	1001VII-F 项	VIIF 项
BAR 成色剂	1002VII-F 项	
其他有用残基的释放	1001VII-F 项	
偶合剂		
碱可溶偶合剂	1001VII-E 项	

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

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

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

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

以下根据实施例对本发明作更具体的说明,但是本发明的实施形式不限于这些实例。

[试样 101 的制作]

在施加有底层的、厚度为 125 μ m 的三乙酰纤维素膜支持体上依次从支持体侧形成具有以下所示组成的各层,制作出作为卤化银彩色照相感光材料的试样 101。

以下各种材料的添加量以每 1m² 的克数表示,但是,卤化银和胶体银通过换算为银的量,增感色素(用 SD 表示)用相对于每 1 摩尔银的摩尔数表示。

(第1层: 防晕层)	(g/m ²)
黑色胶态银	0.13
UV-1	0.30
CM-1	0.11
OIL-1	0.23
明胶	1.20
(第2层: 中间层)	
OIL-3	0.267
明胶	0.89
(第3层: 低感度感红层)	
碘溴化银乳剂 a	0.31
碘溴化银乳剂 c	0.22
SD-1	1.28×10^{-4}
SD-2	1.78×10^{-5}
SD-3	8.40×10^{-5}
C-1	0.324
CC-1	0.056
D-1	0.014
AS-2	0.002
OIL-2	0.320
明胶	1.06
(第4层: 中感度感红层)	
碘溴化银乳剂 b	0.08
碘溴化银乳剂 d	0.40
SD-1	2.56×10^{-4}
SD-2	3.50×10^{-5}
SD-3	1.72×10^{-4}
C-1	0.219

CC-1	0.044
D-1	0.024
D-3	0.002
AS-2	0.002
OIL-2	0.001
明胶	0.84
(第5层: 高感度感红层)	
碘溴化银乳剂 d	0.10
碘溴化银乳剂 g	0.38
SD-1	7.11×10^{-5}
SD-2	9.78×10^{-6}
SD-3	4.72×10^{-5}
C-1	0.046
C-2	0.041
CC-1	0.019
D-3	0.003
AS-2	0.001
OIL-2	0.088
明胶	0.84
(第6层: 中间层)	
AS-1	0.20
OIL-1	0.25
明胶	0.91
(第7层: 低感度感绿层)	
碘溴化银乳剂 b	0.23
碘溴化银乳剂 c	0.10
SD-4	1.17×10^{-4}
SD-5	1.28×10^{-5}
SD-6	1.61×10^{-5}

M-1	0.275
CM-1	0.085
D-2	0.003
D-3	0.001
AS-2	0.001
X-2	0.069
AS-3	0.033
OIL-1	0.410
明胶	1.14
(第8层: 中感度感绿层)	
碘溴化银乳剂 c	0.09
碘溴化银乳剂 d	0.33
SD-4	3.83×10^{-4}
SD-5	4.00×10^{-5}
SD-6	5.00×10^{-5}
M-1	0.101
CM-1	0.039
D-2	0.001
D-3	0.012
AS-2	0.001
X-2	0.014
AS-3	0.007
OIL-1	0.280
明胶	1.06
(第9层: 高感度感绿层)	
碘溴化银乳剂 f	0.50
SD-4	1.01×10^{-4}
SD-5	3.78×10^{-5}
SD-6	6.33×10^{-6}

化合物 A (1-2)	0.0036
化合物 C (3-1)	0.0014
M-1	0.058
CM-1	0.029
AS-2	0.001
X-2	0.015
AS-3	0.007
OIL-1	0.141
明胶	1.11
(第 10 层: 黄色滤色层)	
黄色胶态银	0.06
AS-1	0.07
OIL-1	0.09
明胶	0.90
(第 11 层: 低感度感蓝层)	
碘溴化银乳剂 b	0.11
碘溴化银乳剂 d	0.17
碘溴化银乳剂 e	0.17
SD-7	2.78×10^{-4}
SD-8	7.17×10^{-5}
Y-1	0.925
AS-2	0.003
OIL-1	0.371
明胶	1.91
(第 12 层: 高感度感蓝层)	
碘溴化银乳剂 e	0.03
碘溴化银乳剂 h	0.25
SD-7	2.78×10^{-5}
SD-8	1.83×10^{-5}

Y-1	0.078
AS-2	0.001
D-4	0.038
OIL-1	0.047
明胶	0.61
(第 13 层: 第 1 保护层)	
碘溴化银乳剂 i	0.22
UV-1	0.10
UV-2	0.06
X-1	0.04
明胶	0.70
(第 14 层: 第 2 保护层)	
PM-1	0.10
PM-2	0.018
WAX-1	0.02
SU-1	0.003
明胶	0.55

另外,除了上述组合物以外,还可以适当地添加涂布助剂 SU-2、SU-3、分散助剂 SU-4、粘度调节剂 V-1、稳定剂 ST-1、氯化钙、坚膜剂 H-1、H-2 和防腐剂 Ase-1。

在上述试样 101 的制作中使用的各种碘溴化银乳剂的特征表示在下表中。其中对于碘溴化银乳剂 c、d、e、f、g、h, 平均粒径用与投影面积相同的圆的相当直径(平均值)表示,对于碘溴化银乳剂 a、b、i 使用立方体的一个边长(平均值)表示。

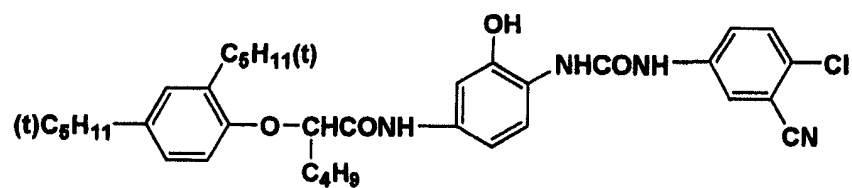
碘溴化银乳剂	平均粒径 (μm)	平均碘度含量 (摩尔 %)	平均纵横比 (平均粒径/厚度)
碘溴化银乳剂 a	0.27	2.0	—
碘溴化银乳剂 b	0.28	2.0	—
碘溴化银乳剂 c	0.61	3.1	5.43
碘溴化银乳剂 d	0.89	3.7	6.10
碘溴化银乳剂 e	0.95	8.0	3.07
碘溴化银乳剂 f	1.43	5.0	6.76
碘溴化银乳剂 g	1.50	3.1	6.60
碘溴化银乳剂 h	1.23	7.9	2.85
碘溴化银乳剂 i	0.043	1.9	—

除了碘溴化银乳剂 i 以外的各种乳剂,在添加了上述记载的各种增感色素后,添加三苯基膦亚硒酸盐、硫代硫酸钠、氯化金酸、硫代氰酸钾等,进行最适于偶合剂感度关系的化学增感。

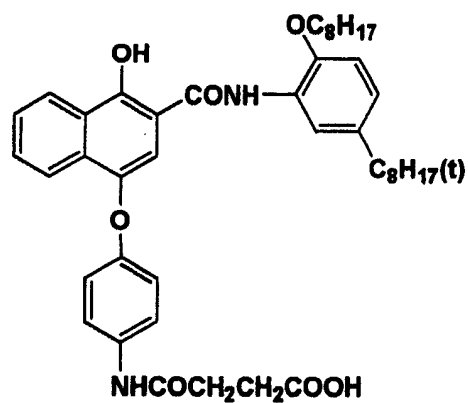
其中在配制第 9 层高感度感绿层用涂布液时,在添加施加了上述化学增感的碘溴化银乳剂 f 以后,向涂布液中添加通式 (1) 表示的化合物 A (1-2)。另外,使用以市售的饱和银-氯化银电极作为比较电极的银离子电极,所测定出的试样 101 的涂膜银电位为 140mV,特定照相感度是按照日本工业规格 JIS K7614-1981 规定的方法进行测定的,该规格是以上述作为国际规格的 ISO 感度为基准制定的,结果测得为 200。

以下详细示出了在制作上述试样 101 时所用的化合物。

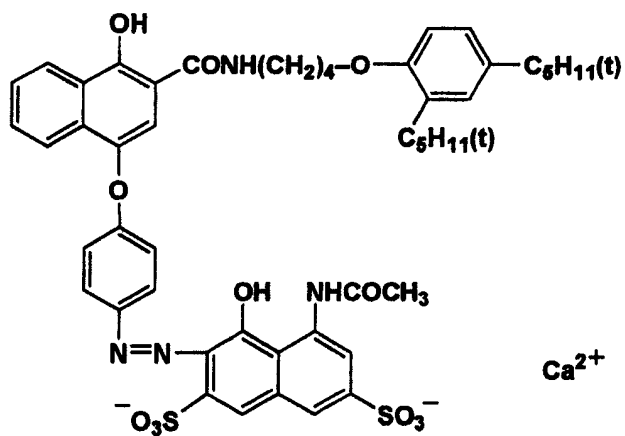
C-1



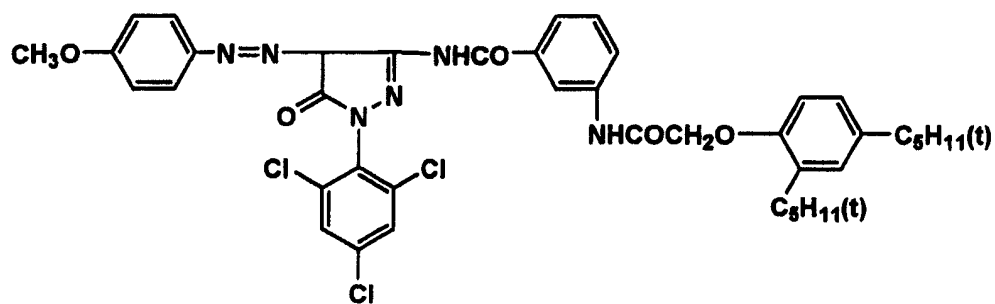
C-2



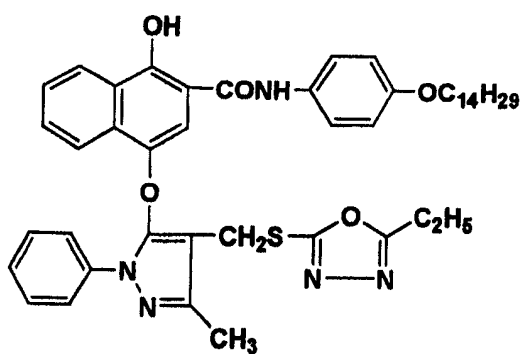
CC-1



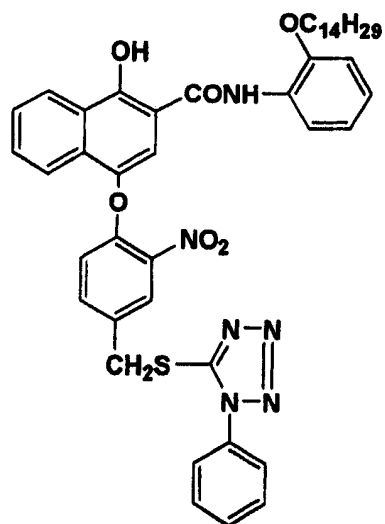
CM-1



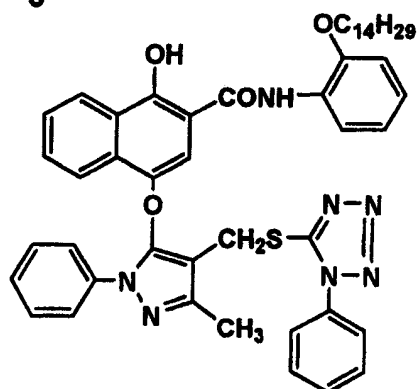
D-1



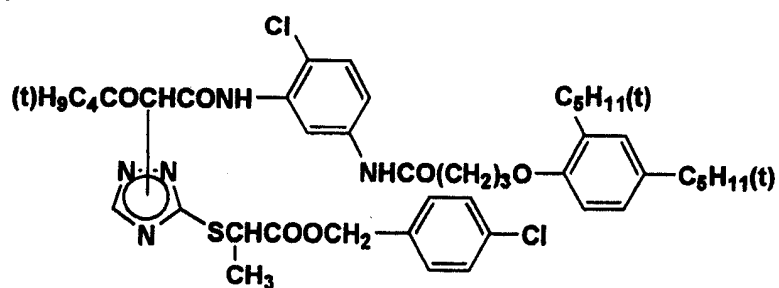
D-2



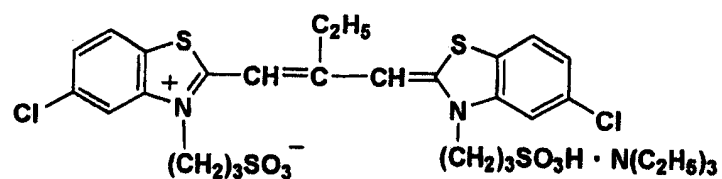
D-3



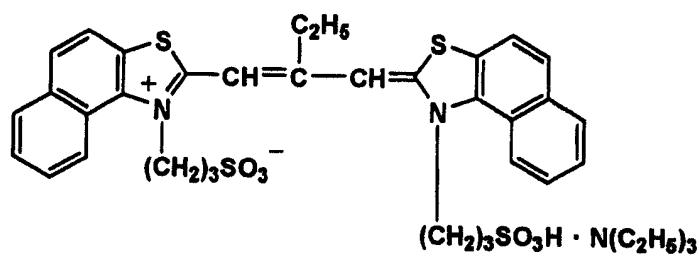
D-4



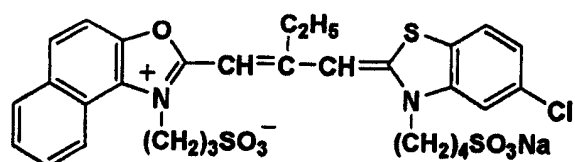
SD-1



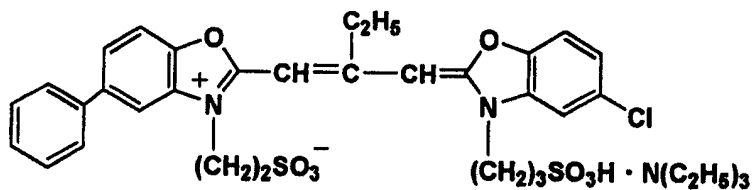
SD-2



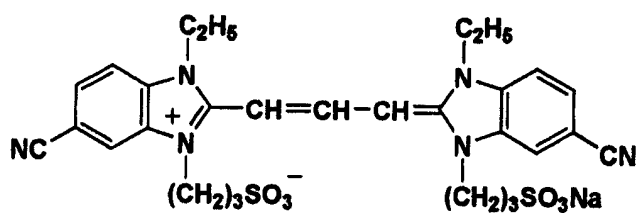
SD-3



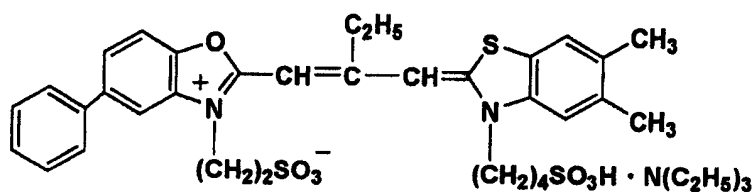
SD-4



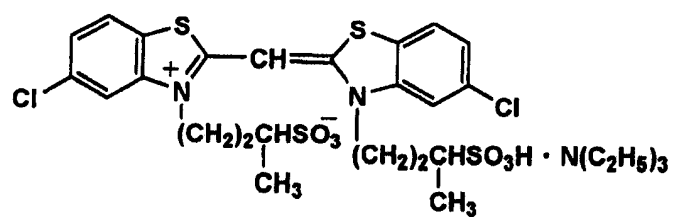
SD-5



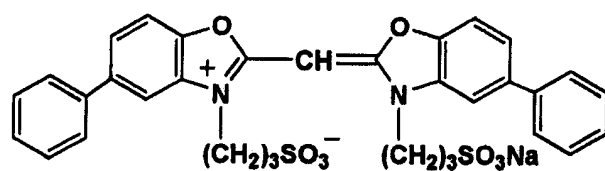
SD-6



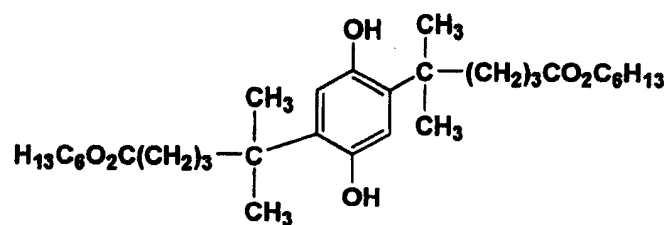
SD-7



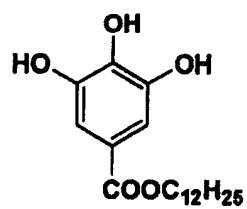
SD-8



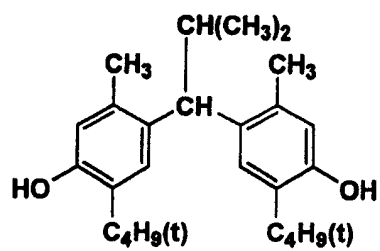
AS-1



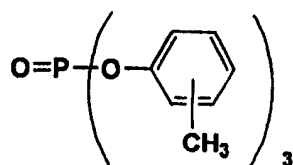
AS-2



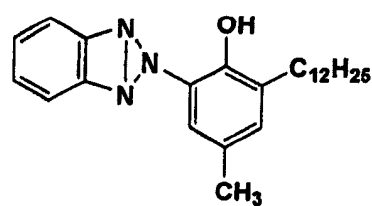
AS-3



OIL-1



UV-1



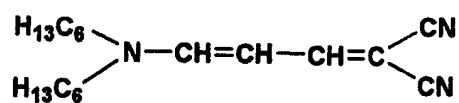
OIL-2



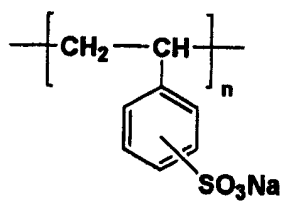
OIL-3

液体石蜡

UV-2

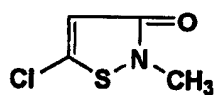


V-1

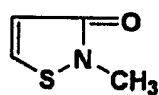


n: 聚合度

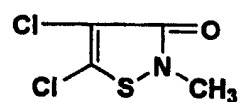
Ase-1(以下3成分的混合物)



(成分A)



(成分B)



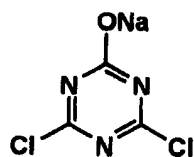
(成分C)

成分A:成分B:成分C=50:46:4(摩尔比)

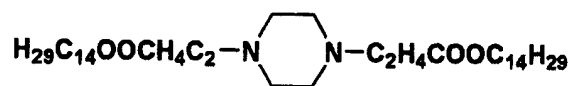
H-1



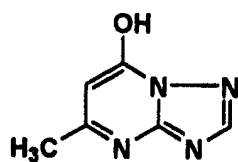
H-2



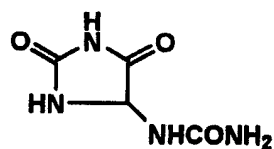
X-2



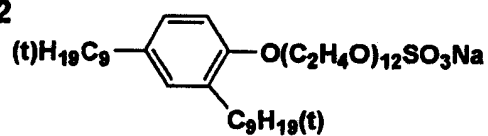
ST-1



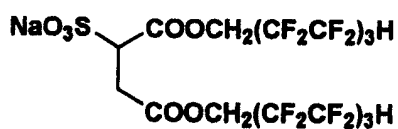
X-1



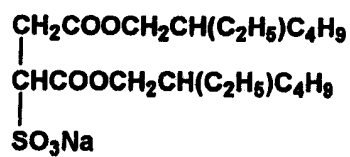
SU-2



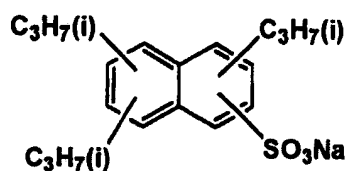
SU-1



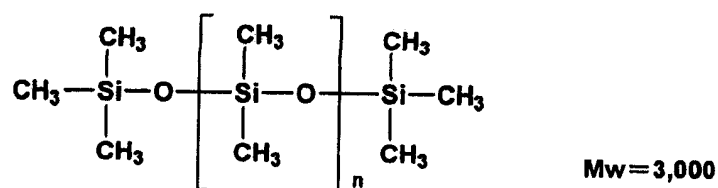
SU-3



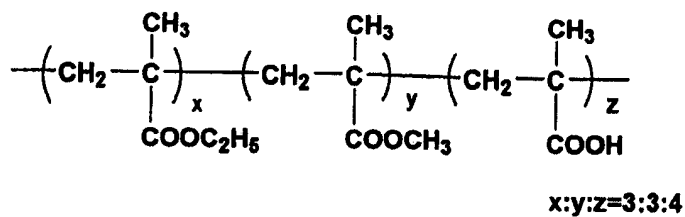
SU-4



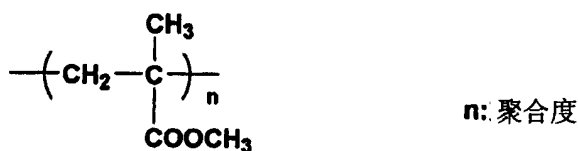
WAX-1



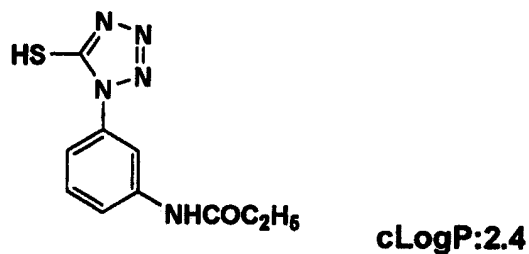
PM-1



PM-2



化合物C(3-1)



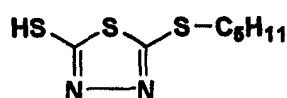
[试样 102 - 110 的制作]

在上述试样 101 的制作过程中,除了将作为第 9 层的高感度感绿层的结构变更为下表所示的构成以外,按照同样的方式制作试样 102 - 110。

试样编号	通式 (1) 化合物 A	通式 (2) 化合物 B	化合物 C	平均碘度含 量	涂膜电位 (mV)
101	1-2	-	3-1	5.0 摩尔 %	140
102	1-2	P-5*	3-1	5.0 摩尔 %	140
103	1-2	P-5*	3-1	5.0 摩尔 %	110
104	1-2*	P-5	3-1	5.0 摩尔 %	110
105	1-2*	P-5	-	5.0 摩尔 %	110
106	1-2*	P-5	3-1	3.0 摩尔 %	110
107	1-2*	P-7	3-1	3.0 摩尔 %	110
108	1-2*	P-7	3-1	3.0 摩尔 %	90
109	1-2*	P-7	3-2	3.0 摩尔 %	90
110	1-23	P-1	3-2	3.0 摩尔 %	90

在表中记载的带有* 的各种化合物是在配制第9层高感度感绿层用涂布液时,在添加了施加化学增感的碘溴化银乳剂 f 之后,直接添加在涂布液中的。另外,上述各化合物 B 的添加量分别为 0.002g/m²。

化合物 C (3-2)



cLogP:2.9

[各试样的曝光、显影和特性评价]

(曝光和显影)

将按照上述方式制作的各试样基于 JIS K 7614-1981 通过光楔进行曝光,此后根据特开平 10-123652 号公报的第 0220-0227 段记载的显影处理方法进行彩色发色显影处理。

(特性评价)

对于按照上述方法进行了彩色发色显影处理的各试样,采用作为透过型浓度计的 X-rite 公司制作的浓度计进行黄色、品红色、青色的各透过 STATUS M 浓度的测定,制作出各照相用 D-LogE 特性曲线。

<感绿层感度的测定>

在上述制作出的照相用 D-LogE 特性曲线中，将一曝光量的倒数定义为感度，该曝光量是为了获得品红色浓度特性曲线中最小浓度 + 0.10 的浓度所需的曝光量，将试样 101 的感度作为 100，求出相对感度。

<保存性的评价>

准备 2 份上述制作出的各试样，1 份在 23℃、50% RH 的环境下保存 7 天，将其作为标准试样，另一份在 40℃、80% RH 的环境下保存相同的时间，进行 1 周的强制变劣处理，将其作为强制变劣试样。

将进行了上述各种处理的试样按照与上述一样的方式进行曝光和显影处理，分别求出最小品红色浓度 (Dmin) 的差值 $\Delta D_{\min}$ (强制变劣试样的 Dmin - 基准试样的 Dmin)，将其作为保存性尺度。

<粒状性能的评价>

对于采用上述感度进行测定的、显影后的各试样的品红色图像的粒状性能，测定其 RMS 值 (该值为对于灰雾浓度 + 0.30 的品红色浓度，采用开口扫描面积为 $250\mu\text{m}^2$ 的显微光密度计量器通过绿色滤色器进行扫描时，所产生的浓度值变动的 1000 倍的值)。粒状性能是以试样 101 的 RMS 值作为 100 的相对值表示的，数值越小，表示粒状性能越优异。

<涂布液停滞稳定性的评价>

在向上述试样 101 - 110 制作中使用的、作为第 9 层的高感度感绿层涂布液中添加全部的添加剂进行配制后，在 30 分钟以内的时间进行涂布，作为各基准试样，另外在添加全部添加剂配制后，在 40℃ 下进行 10 小时的涂布液停滞，此后进行涂布，作为各停滞过的试样，按照与上述同样的方法进行曝光、显影和感绿层感度的测定，根据以下公式求出感绿层感度的变化率 ΔS_0 ，将其作为涂布液停滞性稳定性的尺度。

感绿层感度的变化率 $\Delta S_0 = [(\text{基准试样的感绿层感度} - \text{停滞过的试样的感绿层感度}) / \text{基准试样的感绿层感度}] \times 100 (\%)$

根据以上方式获得的各评价结果示于下表。

试样 编号	相对 感度	保存性 $\Delta D_{\min}$	粒状性能	涂布液停 滞稳定性	备注
101	100	+ 0.28	100	- 24 %	比较例
102	101	+ 0.21	104	- 21 %	比较例
103	103	+ 0.19	101	- 19 %	比较例
104	127	+ 0.10	92	- 11 %	本发明
105	121	+ 0.11	93	- 12 %	本发明
106	143	+ 0.08	87	- 9 %	本发明
107	141	+ 0.07	86	- 9 %	本发明
108	152	+ 0.02	81	- 3 %	本发明
109	149	+ 0.03	80	- 3 %	本发明
110	150	+ 0.02	82	- 4 %	本发明

产业上的可利用性

如上所述,通过以本发明规定的构成,可提供一种卤化银彩色照相感光材料,其具有高感度,同时粒状性能优异,在涂布时,即使卤化银乳剂涂布液被停滞,也可减小照相性能的变动,即使在长期保存时,性能稳定性优异。