

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03C 3/00

G03C 5/08 G03C 1/42

G03C 7/407

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136617.3

[43] 公开日 2001 年 6 月 27 日

[11] 公开号 CN 1300962A

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00136617.3

[30] 优先权

[32] 1999.12.17 [33] JP [31] 358973/1999

[32] 2000.3.10 [33] JP [31] 066784/2000

[32] 2000.5.30 [33] JP [31] 160129/2000

[32] 2000.10.12 [33] JP [31] 312253/2000

[71] 申请人 柯尼卡株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 苔口典之 水上裕道 须田美彦

[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 李 勇

权利要求书 7 页 说明书 147 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 照相处理元件和使用它的成象方法

[57] 摘要

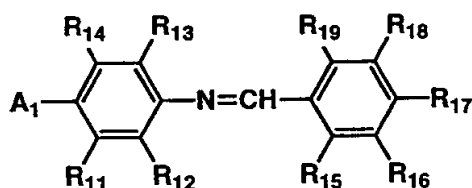
公开了一种照相处理元件,它包括彩色显影剂或它的前体。该元件进一步包括碱或碱的前体。还公开了成象方法,它包括将包含彩色显影剂或它的前体的处理元件叠合在曝光的卤化银照相材料上以进行照相材料的显影而形成图象。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

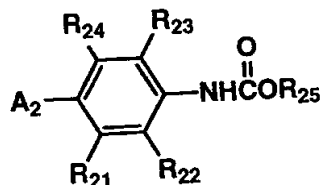
1. 一种照相处理元件，它包括彩色显影剂或彩色显影剂前体。
2. 权利要求1的处理元件，其中该元件包括彩色显影剂的前体。
3. 权利要求2的处理元件，其中该前体由下面通式(1)至(6)表示：

通式(1)



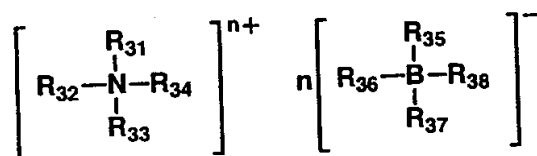
其中 R_{11} 至 R_{19} 各自表示氢原子或取代基，条件是 R_{11} 和 R_{12} ， R_{13} 和 R_{14} ， R_{15} 和 R_{16} ， R_{16} 和 R_{17} ， R_{17} 和 R_{18} ，或 R_{18} 和 R_{19} 可相互结合形成环； A_1 表示羟基或取代氨基，条件是 A_1 的取代氨基可与 R_{11} 或 R_{14} 结合形成环；

通式(2)



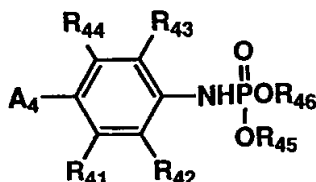
其中 R_{21} 至 R_{25} 各自表示氢原子或取代基，条件是 R_{21} 和 R_{22} ，或 R_{23} 和 R_{24} 可相互结合形成环； A_2 表示羟基或取代氨基，条件是 A_2 的取代氨基可与 R_{21} 或 R_{24} 结合形成环；

通式(3)



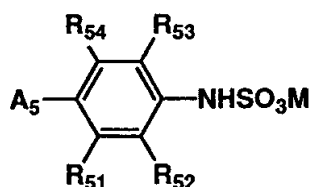
其中 R_{31} 至 R_{38} 各自表示氢原子或取代基，和 n 为1-5的整数；

通式(4)



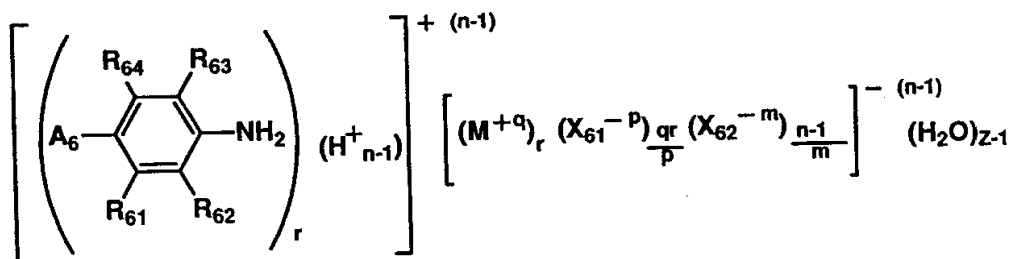
其中 R_{41} 至 R_{44} 各自表示氢原子或取代基,条件是 R_{41} 和 R_{42} ,或 R_{43} 和 R_{44} 可相互结合形成环; A_4 表示羟基或取代氨基,条件是 A_4 的取代氨基可与 R_{41} 或 R_{44} 结合形成环;及 R_{45} 和 R_{46} 各自表示具有1-12个碳原子的烷基或芳基;

通式(5)



其中 R_{51} 至 R_{54} 各自表示氢原子或取代基,条件是 R_{51} 和 R_{52} ,或 R_{53} 和 R_{54} 可相互结合形成环; A_5 表示羟基或取代氨基,条件是 A_5 的取代氨基可与 R_{51} 或 R_{54} 结合形成环;和 M 表示氢原子,碱金属,铵,含氮有机碱或含季氮化合物;

通式 (6)

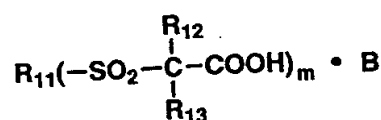


其中 R_{61} 至 R_{64} 各自表示氢原子或取代基,条件是 R_{61} 和 R_{62} ,或 R_{63} 和 R_{64} 可相互结合形成环; A_6 表示羟基或取代氨基,条件是 A_6 的取代氨基可与 R_{61} 或 R_{64} 结合形成环; M^{+q} 是金属离子; q 是2或3的整数; r 是1或2的整数; X_{61}^{-} 和 X_{62}^{-} 各自表示阴离子; p 是1或2的整数; m 是1或2的整数; n 是1-3的整数;和 z 是1-5的整数。

4. 权利要求2的处理元件,其中处理元件包括碱或碱前体。

5. 权利要求1的处理元件,其中处理元件包括由下面通式(I)或(II)表示的化合物:

通式(I)



其中m是1或2的整数；当m是1时， R_{11} 表示烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂环残基，和当m是2时， R_{11} 表示亚烷基、亚芳基和杂环残基； R_{12} 和 R_{13} 各自表示氢原子，烷基、链烯基、环烷基、芳烷基、芳基和杂环基团；和B表示有机碱，碱金属或碱土金属氢氧化物；

通式(II)



其中n是1或2的整数；当n是1时， R_{21} 表示烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳烷基、羧基、芳基和杂环残基，和当n是2时， R_{21} 表示亚烷基、亚芳基和杂环残基；以及B表示有机碱，碱金属或碱土金属氢氧化物。

6. 权利要求1的处理元件，其中处理元件包括邻苯二甲酸铵盐或草酸铵盐。

7. 权利要求1的处理元件，其中处理元件包括由通式(III)表示的化合物：



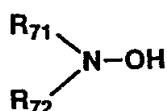
其中Z表示除碱金属之外的金属；X表示氧负离子，氢氧根离子，碳酸根离子，磷酸根离子，硼酸根离子或铝酸根离子；m和n各自是为了让Z的价态数与X的价态数保持对等平衡所需要的整数。

8. 权利要求7的处理元件，其中处理元件包括含有由通式(III)表示的化合物的组分层和含有能够在与通式(III)化合物反应时形成配合物的化合物的组分层。

9. 权利要求8的处理元件，其中该处理元件包括热水可溶解的层，它被提供在含有由通式(III)表示的化合物的组分层和含有能够在与通式(III)化合物反应时形成配合物的化合物的组分层之间。

10. 权利要求1的处理元件，其中处理元件包括由通式(7)表示的化合物：

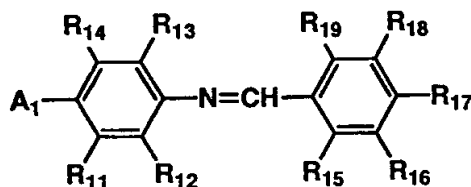
通式(7)



其中 R_{71} 和 R_{72} 各自表示氢原子或烷基。

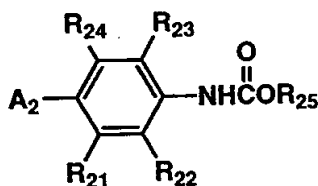
11. 权利要求2的处理元件，其中处理元件包括1 - 50 mmol/m²的亚硫酸根离子。
12. 权利要求2的处理元件，其中处理元件包括1 - 50 mmol/m²的卤素离子。
13. 权利要求2的处理元件，其中该处理元件包括卤化银溶剂。
14. 权利要求2的处理元件，其中该处理元件包括显影抑制剂。
15. 权利要求1的处理元件，其中处理元件由选自水溶性层和透水性层的至少一种组成。
16. 权利要求1的处理元件，其中处理元件包括水不溶性载体，在载体上至少提供了组分层，和在载体和组分层之间提供剥离层。
17. 权利要求1的处理元件，其中该处理元件包括热水可溶解的层。
18. 权利要求17的处理元件，其中该处理元件包括含有彩色显影剂或彩色显影剂前体的层、含有碱或碱前体的层和热水可溶解的层，后者处在含有彩色显影剂或彩色显影剂前体的层和含有碱或碱前体的层之间。
19. 权利要求1的处理元件，其中该处理元件包括可热封的、水可渗透的粘结剂层。
20. 权利要求1的处理元件，其中该处理元件包括含有水溶性粘合剂的层。
21. 一种成象方法，包括将包含彩色显影剂或彩色显影剂前体的处理元件叠合在一种在载体上有卤化银乳剂层的已曝光卤化银照相材料上，进行照相材料的显影，以形成图象。
22. 权利要求21的成象方法，其中该处理元件包括彩色显影剂的前体。
23. 权利要求22的成象方法，其中处理元件进一步包括碱或碱前体。
24. 权利要求22的成象方法，其中彩色显影剂的前体由以上所述的通式(1)至(6)表示：

通式(1)



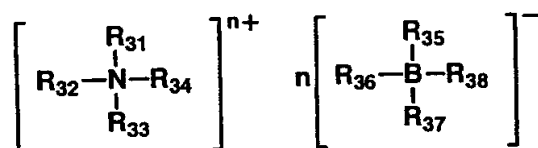
其中 R_{11} 至 R_{19} 各自表示氢原子或取代基, 条件是 R_{11} 和 R_{12} , R_{13} 和 R_{14} , R_{15} 和 R_{16} , R_{16} 和 R_{17} , R_{17} 和 R_{18} , 或 R_{18} 和 R_{19} 可相互结合形成环; 和 A_1 表示羟基或取代氨基, 条件是 A_1 的取代氨基可与 R_{11} 或 R_{14} 结合形成环;

通式 (2)



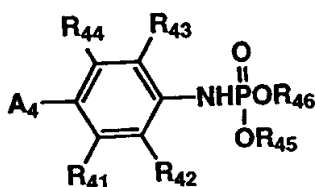
其中 R_{21} 至 R_{25} 各自表示氢原子或取代基, 条件是 R_{21} 和 R_{22} , 或 R_{23} 和 R_{24} 可相互结合形成环; 和 A_2 表示羟基或取代氨基, 条件是 A_2 的取代氨基可与 R_{21} 或 R_{24} 结合形成环;

通式(3)



其中 R_{31} 至 R_{38} 各自表示氢原子或取代基, 和 n 是1-5的整数;

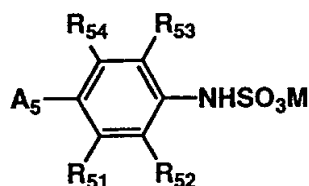
通式(4)



其中 R_{41} 至 R_{44} 各自表示氢原子或取代基, 条件是 R_{41} 和 R_{42} , 或 R_{43} 和 R_{44} 可相互结合形成环; A_4 表示羟基或取代氨基, 条件是 A_4 的取代氨基可与 R_{41} 或 R_{44} 结合形成环; 及 R_{45} 和 R_{46} 各自表示具有1-12个碳原子的

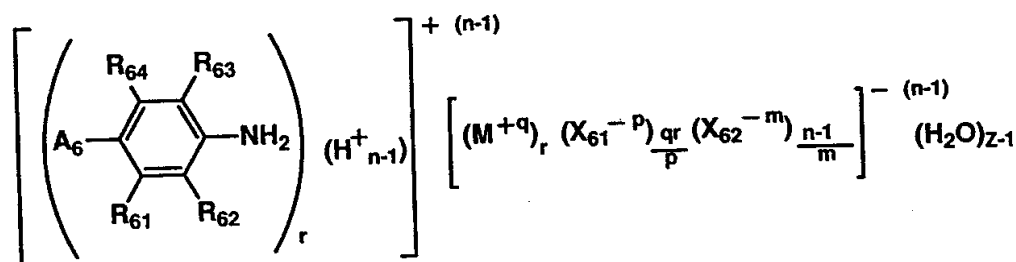
烷基或芳基;

通式(5)



其中R₅₁至R₅₄各自表示氢原子或取代基,条件是R₅₁和R₅₂,或R₅₃和R₅₄可相互结合形成环; A₅表示羟基或取代氨基,条件是A₅的取代氨基可与R₅₁或R₅₄结合形成环; 和M表示氢原子,碱金属,铵,含氮有机碱或含季氮化合物;

通式 (6)



其中R₆₁至R₆₄各自表示氢原子或取代基,条件是R₆₁和R₆₂,或R₆₃和R₆₄可相互结合形成环; A₆表示羟基或取代氨基,条件是A₆的取代氨基可与R₆₁或R₆₄结合形成环; M^{+q}是金属离子; q是2或3的整数; r是1或2的整数; X₆₁⁻和X₆₂⁻各自表示阴离子; p是1或2的整数; m是1或2的整数; n是1-3的整数; 和z是1-5的整数。

25. 权利要求22的成象方法,其中显影是在水存在下进行的。

26. 权利要求21的方法,其中包括彩色显影剂或彩色显影剂的前体的处理元件是处理膜。

27. 权利要求26的成象方法,其中该方法进一步包括将包含碱或碱前体的处理片叠合在处理膜上。

28. 权利要求21的成象方法,其中该方法包括将包含碱或碱前体的处理元件叠合在照相材料上和进一步将包含彩色显影剂或彩色显影剂前体的处理元件叠合在包含碱或碱前体的处理元件上。

29. 权利要求28的成象方法,其中包括碱或碱前体的处理元件是处理膜,

和包含彩色显影剂或彩色显影剂前体的处理元件是处理片。

30. 权利要求21的成象方法，其中该方法包括将包含彩色显影剂或彩色显影剂前体的处理元件和一种处理元件叠合在照相材料上，至少一种处理元件包括水不溶性载体。

31. 权利要求22的成象方法，其中显影是在43℃或43℃以上的温度下进行的。

32. 权利要求31的成象方法，其中显影是在55℃至95℃的温度下进行的。

33. 权利要求21的成象方法，其中处理元件包括热水可溶解的层。

34. 权利要求33的成象方法，其中处理元件包括含有彩色显影剂或彩色显影剂前体的组分层(1)和含有碱或碱前体的组分层(2)，和处理元件进一步包括热水可溶解的层，后者处在组分层(1)和组分层(2)之间。

35. 权利要求34的成象方法，其中显影是在水存在下在55-95℃的温度下进行的。

36. 权利要求21的成象方法，其中该处理元件是在水不溶性载体上有剥离层和还有含有彩色显影剂或彩色显影剂前体的组分层的处理片，剥离层位于载体和组分层之间，该方法进一步包括，在处理片叠合在照相材料上之后，从处理片上剥离下包括载体的部分，但保留包括组分层的另一部分。

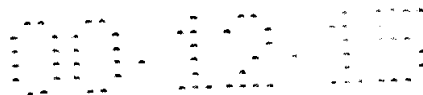
37. 权利要求36的成象方法，其中该方法进一步包括，在剥离包括载体的部分之后，在43℃或43℃以上的温度下进行显影。

38. 权利要求36的成象方法，其中该方法进一步包括，在剥离包括载体的部分之后，在其上面叠合处理元件。

39. 权利要求21的成象方法，其中该处理元件进一步包括由通式(III)表示的化合物，该方法进一步包括叠合含有能够在与通式(III)表示的化合物反应时形成配合物的化合物的处理元件：



其中Z表示除碱金属之外的金属；X表示氧负离子，氢氧根离子，碳酸根离子，磷酸根离子，硼酸根离子或铝酸根离子；m和n各自是为了让Z的价态数与X的价态数保持对等平衡所需要的整数。



说明书

照相处理元件和使用它的成象方法

本发明的领域

本发明涉及用于将卤化银照相光敏材料显影的照相处理元件和利用该处理元件的成象方法和图像信息制备方法。

本发明的背景

卤化银照相光敏材料(下文也表示为照相光敏材料或照相材料)现已广泛使用,这是因为它们与其它光敏材料相比具有高感光度、优异的层次和优异的特性。具体地说,卤化银照相光敏材料在市场上被认为是在图像信息的记录、欣赏和贮存中表现优异的记录材料,这归因于它的低成本、优质的影像质量和优异的影像存放稳定性。

最近,制作彩色版画的流行方法是将所拍摄的彩色胶片在照片洗印工作室中进行处理,其中在彩色胶片中获得的图象被转印到有色纸上获得彩色版画。

在有相对紧凑的处理机的微型工作室中,自工作室从顾客手中接收所拍摄的彩色胶片的时间到彩色版画提供给顾客的时间为止的照片洗印时间是大约1小时。然而,这一时间对于要求显影和洗印和同时在店内等候的顾客来说显得太长。很难进一步将该完成时间缩短到在顾客滞留店内的典型时间中照片洗印就完成的程度,但同时完成时间的缩短也是强烈要求的。在生产最终的照片的时间当中,彩色胶片的处理时间占了总工作时间的一大部分,因此缩短彩色胶片的处理时间是强烈要求的。

最近,所谓的内装透镜的胶片装置很受人们喜爱地用于拍照,它们能够以在装有固定的聚焦透镜的塑料树脂照相机内装入卤化银照相材料的形式的商购。这为用户省去了比较麻烦的在照相机中装胶片的过程和由于装胶片失误所造成的损失,使得由于其简单性而增加光拍摄(photo-shooting)机会

内装透镜的胶片装置是照相机专用装置,在该装置中已经由制造商

装载了照相材料。用户使用装载的照相材料进行拍照，在拍照之后该内装透镜的胶片装置以仍然装载照相材料的形式被送至胶片处理室，这样以较低价格获得了极简单结构的照相机。

前述系统是目前比较受欢迎的一种，但进一步增强其方便性的呼声仍然很强烈。所需的改进包括，例如(1)在照相材料的显影、漂白和定影中减少胶片加工溶液的用量，和空间的节省，(2)在胶片处理溶液中化合物如彩色显影剂或铁-螯合物的减少或弃用，这些化合物被限制排放到自然环境中，以及(3)处理速度的加快。

作为克服上述问题的一种方法，在JP-A 11-52526 (下文中术语JP-A是指尚未审查的、已出版的日本专利申请)建议了一种彩色图像成型方法，其中彩色胶片的一些冲洗步骤被省掉了，使得图像信息直接从显影的图象中读出并转化成光学或电子数字信息，它进一步转化成通过彩色照相材料的标准洗印处理方法形成彩色图像所获得的图象特征值。这一技术就缩短时间而言获得了改进。

然而，该洗印处理装置，虽然相对紧致，仍然在典型较小的店面中占据空间以及在胶片处理溶液的更换中的装载对于小型洗印工作室仍然是一个负担，因此节约空间的装置或更容易维护的系统的开发是强烈要求的。

JP-A 10-260518公开了一种成象方法，其中含有卤化银、偶合剂和彩色显影剂的光敏基元被叠合到含有碱或其前体的洗印处理元件上，和然后加热形成图象。虽然这样的技术预计可以满足前面所述的要求，但是问题在于所公开的卤化银照相材料在层强度方面和经过长时间后工作性能的储藏稳定性上则不太好。这一特征被认为是由于在卤化银照相基元中含有显影剂。

Pictrography系统是由Fuji Photo Film Co.,Ltd.提供的，其中在光敏基元上提供少量的水，光敏基元与含有碱前体的图象接收基元层压在一起并通过加热引起显影反应。在这一系统中，不使用溶液的胶片处理对于环境是理想的，释放的染料扩散-转移至染料固定层中被固定而形成染料图象。然而，由于在这一系统中使用的彩色照相材料含有提供着色染

料的原料,使得很难获得足够的速度以用作相机材料。而且,用于放大的照相材料所要求的图像质量则由于在扩散转移中引起的染料图象的渗色而能够实现,不会在视觉上有任何缺陷。因此,能够用作所用照相机的记录材料的系统的开发是人们所希望的。

在JP-A 10-260518中建议的一系列处理系统和Pictorography系统(不含显影剂的市场上可买到的普通卤化银彩色照相材料不能适用于它们)缺乏普遍适用性。

为了最大程度地减少前述缺陷，有效的是除去对碱不稳定的显影剂或除去碱性试剂。它的实例包括将显影剂封闭在卤化银照相材料中的技术。然而，包含在照相材料中的对苯二胺将发生空气氧化，引起棕褐色变或引起卤化银的翳化，在与照相材料中存在的耦合剂反应之后形成染料，导致总体劣化的照相功能。另外，相对于显影剂来说更稳定的显影剂前体的包含也是已知的。对苯二胺前体的实例包括描述在JP-A 6-347963, 58-192031和56-6235和US专利No.4,060,418中的化合物。然而，即使使用这样的化合物，在贮存期间照相功能的劣化能够避免，但仍导致照相材料的翳影化。

这类照相材料常常含有微溶于水的金属化合物如氢氧化锌。虽然通过使用前述碱产生体系能够理想地从显影液除去碱，这种金属氧化物或金属氢氧化物常常显示出两性现象和稳定沉淀区域是在中性区的附近。从沉淀平衡的关系入手，一般很难将照相材料的层内PH值降低至7或7以下，这样照相材料不得不设计在较高PH值，导致例如在贮存期间卤化银容易翳化的缺陷。JP-A 8-179458和9-106057公开了使用银图象的单色光热照相材料，但甚至在这种情况下，仍遇到类似问题。还有，大量金属氧化物或氢氧化物的引入导致雾度增加，导致照相功能如图象清晰度变劣。

考虑到前面描述的问题，希望开发一种成色体系，其中显影剂或碱能够从照相材料或显影液中除去，结果显示出高的成色性能和优异的贮存稳定性。

本发明概述

本发明是为了解决前述问题而完成的，所以，本发明的目的是提供一种成象方法，据此，包括市场上可买到的照相底片如135胶片和APS胶片的卤化银照相材料能够简单和快速地在较小空间中进行处理，确保了卤化银照相材料的稳定处理和提供性能优异的照片；通过使用该成象方法的图像信息制备方法，和在其中使用的处理元件。

具体地说，本发明实现了下列目的中的至少一个。

本发明的第一目的是提供能够快速显影但无需在显影液中包含显影剂或根本无需使用显影液并获得低雾度和高感光度的一种成象方法，和提供在长时间中有优良贮存稳定性的处理元件。

本发明的第二个目的是提供用于卤化银照相材料的处理元件，它是空间节省型装置的系统 and 提供容易的维护性以及顾客停留在店内的同一时间完成洗印且普遍适用的系统，它很少劣化照相材料的贮存稳定性和很少在处理之后由于显影剂的作用而带杂色，和使用该处理元件的成象方法。

本发明的第三个目的是提供一种成象方法，它是空间节省型装置的系统 and 它提供容易的维护性以及是在顾客停留在店内的同一时间完成洗

印且在处理图象的不均匀性上有改进的系统。

本发明的第四个目的是提供一种成象方法，它是空间节省型装置的系统 and 它提供容易的维护性以及是在顾客停留在店内的同一时间完成洗印且在连续处理过程中密度有较少处理波动的系统。

本发明的第五个目的是提供处理元件，它是空间节省型装置的系统 and 提供容易的维护性以及是在顾客停留在店内的同一时间完成洗印且在原料稳定性、感光度和辨别力上有改进的系统，该处理元件的制备方法和使用该处理元件的新型成象方法。

本发明的第六个目的是提供一种简单、快速和安全的成象方法，无需直接处理化学品就可使卤化银照相材料显影，这些化学品对环境有害和其中一些并不总是对人体安全。

本发明的第八个目的是提供简单和快速可行的图像信息制备方法。

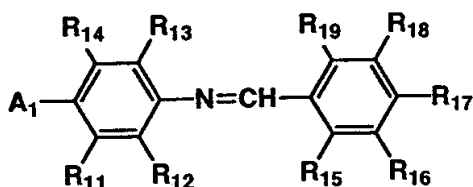
本发明的前述目的能够通过下列多个项目来完成：

1. 用于处理卤化银照相材料的照相处理元件，它包括彩色显影剂或彩色显影剂前体；

2. 根据项目1中所述的处理元件，其中该元件包括彩色显影剂的前体；

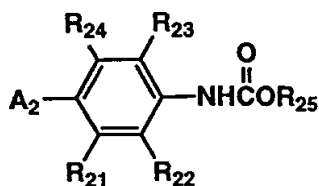
3. 根据项目2中所述的处理元件，其中该前体是由下面通式(1)至(6)表示：

通式(1)



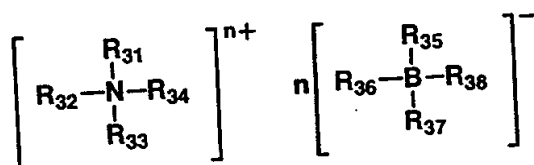
其中 R_{11} 至 R_{19} 各自表示氢原子或取代基，条件是 R_{11} 和 R_{12} ， R_{13} 和 R_{14} ， R_{15} 和 R_{16} ， R_{16} 和 R_{17} ， R_{17} 和 R_{18} ，或 R_{18} 和 R_{19} 可相互结合形成环；和 A_1 表示羟基或取代氨基，条件是 A_1 的取代氨基可与 R_{11} 或 R_{14} 结合形成环；

通式 (2)



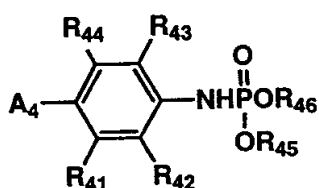
其中R₂₁至R₂₅各自表示氢原子或取代基, 条件是 R₂₁和R₂₂, 或R₂₃和R₂₄可相互结合形成环; 和A₂表示羟基或取代氨基, 条件是A₂的取代氨基可与R₂₁或R₂₄结合形成环;

通式(3)



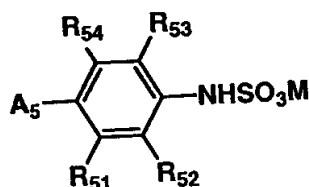
其中R₃₁至R₃₈各自表示氢原子或取代基,

通式(4)



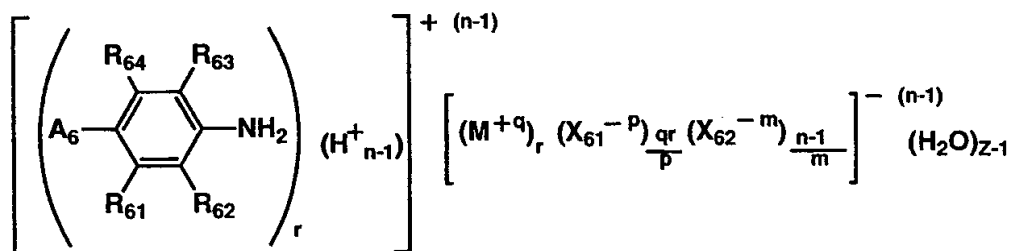
其中R₄₁至R₄₄各自表示氢原子或取代基, 条件是 R₄₁和R₄₂, 或R₄₃和R₄₄可相互结合形成环; A₄表示羟基或取代氨基, 条件是A₄的取代氨基可与R₄₁或R₄₄结合形成环; 及R₄₅和R₄₆各自表示具有1-12个碳原子的烷基或芳基;

通式(5)



其中R₅₁至R₅₄各自表示氢原子或取代基, 条件是 R₅₁和R₅₂, 或R₅₃和R₅₄可相互结合形成环; A₅表示羟基或取代氨基, 条件是A₅的取代氨基可与R₅₁或R₅₄结合形成环; 和M表示氢原子, 碱金属, 铵, 含氮有机碱或含季氮化合物;

通式 (6)

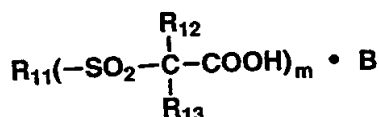


其中 R_{61} 至 R_{64} 各自表示氢原子或取代基,条件是 R_{61} 和 R_{62} ,或 R_{63} 和 R_{64} 可相互结合形成环; A_6 表示羟基或取代氨基,条件是 A_6 的取代氨基可与 R_{61} 或 R_{64} 结合形成环; M^+ 是金属离子; q 是2或3的整数; r 是1或2的整数; X_{61}^- 和 X_{62}^- 各自表示可以相同或不同的阴离子; p 是1或2的整数; m 是1或2的整数; n 是1-3的整数;和 z 是1-5的整数;

4. 根据项目2中所述的处理元件,其中处理元件进一步包括碱或碱前体;

5. 根据项目1中所述的处理元件,其中处理元件包括由下面通式(I)或(II)表示的化合物:

通式(I)



其中 m 是1或2的整数;当 m 是1时, R_{11} 表示选自烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂环残基的一价基团,和当 m 是2时, R_{11} 表示选自亚烷基、亚芳基和杂环残基的二价基团,其中的每一个可被取代; R_{12} 和 R_{13} 各自表示氢原子或选自烷基、链烯基、环烷基、芳烷基、芳基和杂环结构部分的一价基团,其中每一个可被取代;和 B 表示有机碱,碱金属或碱土金属氢氧化物;

通式(II)



其中 n 是1或2的整数;当 n 是1时, R_{21} 表示选自烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳烷基、羧基、芳基和杂环残基的一价基团,和当 n 是2时, R_{21} 表示选自亚烷基、亚芳基和杂环残基的二价基团,其中每一个可被取代;以及 B 表示有机碱,碱金属或碱土金属氢氧化物;

6. 根据项目1中所述的处理元件, 其中处理元件包括邻苯二甲酸季铵盐或草酸铵盐;

7. 根据项目1中所述的处理元件, 其中处理元件包括由通式(III)表示的化合物:

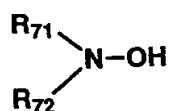


其中Z表示除碱金属之外的金属; X表示氧负离子, 氢氧离子, 碳酸根离子, 磷酸根离子, 硼酸根离子或铝酸根离子; m和n各自是为了让Z的价态数与X的价态数保持对等平衡所需要的整数;

8. 根据项目7中所述的处理元件, 其中处理元件包括含有由通式(III)表示的化合物的组分层和含有能够与通式(III)的化合物反应形成配合物的化合物的组分层;

9. 根据项目8中所述的处理元件, 其中该处理元件包括热水可溶解的层, 它被提供在含有由通式(III)表示的化合物的组分层和含有能够与通式(III)化合物反应形成配合物的化合物的组分层之间。

10. 根据项目1中所述的处理元件, 其中处理元件包括由通式(7)表示的化合物:



其中 R_{71} 和 R_{72} 各自表示氢原子或烷基, 它可以被取代;

11. 根据项目2中所述的处理元件, 其中处理元件包括1-50 mmol/m²的亚硫酸根离子;

12. 根据项目2中所述的处理元件, 其中处理元件包括1-50 mmol/m²的卤素离子;

13. 根据项目2中所述的处理元件, 其中该处理元件包括卤化银溶剂;

14. 根据项目2中所述的处理元件, 其中该处理元件包括显影抑制剂;

15. 根据项目1中所述的处理元件, 其中处理元件由选自水溶性层和

透水性层的至少一种组成;

16. 根据项目1中所述的处理元件, 其中处理元件包括水不溶性载体, 在载体上至少提供了组分层, 和在载体和组分层之间提供剥离层;

17. 根据项目1中所述的处理元件, 其中该处理元件包括热水可溶解的层;

18. 根据项目17中所述的处理元件, 其中该处理元件包括含有彩色显影剂或彩色显影剂前体的层和含有碱或碱前体的层, 和进一步包括热水可溶解的层, 后者处在含有彩色显影剂或彩色显影剂前体的层和含有碱或碱前体的层之间;

19. 根据项目1中所述的处理元件, 其中该处理元件包括可热封的、水可渗透的粘结剂层;

20. 根据项目1中所述的处理元件, 其中该处理元件包括含有水溶性粘合剂的层;

21. 成象方法, 包括将包含彩色显影剂或彩色显影剂前体的处理元件叠合在一种在载体上有卤化银乳剂层的已曝光卤化银照相材料上, 以进行照相材料的显影形成图象;

22. 根据项目21中所述的成象方法, 其中该处理元件包括彩色显影剂的前体;

23. 根据项目22中所述的成象方法, 其中处理元件进一步包括碱或碱前体;

24. 根据项目22中所述的成象方法, 其中彩色显影剂的前体是由以上所述的通式(1)至(6)表示;

25. 根据项目22中所述的成象方法, 其中显影是在水存在下进行的;

26. 根据项目21中所述的方法, 其中包括彩色显影剂或彩色显影剂的前体的处理元件是处理膜;

27. 根据项目26中所述的成象方法, 其中该方法进一步包括将包含碱或碱前体的处理片叠合在处理膜上;

28. 根据项目21中所述的成象方法, 其中该方法包括将包含碱或碱前体的处理元件叠合在照相材料上和进一步将包含彩色显影剂或彩色显影

现在详细描述本发明。

在本发明中使用的照相材料没有特别的限制，其中包括市场上可买到的单色(或黑白)底片，彩色胶片和彩色反转片。这些胶片的尺寸例如是135尺寸，APS和Brownie尺寸(或120尺寸)。市场上可买到的胶片的举例性实例包括Konica Color Centuria 100, Konica Color Centuria 200, Konica Color Centuria 400, Konica Color Centuria 800, Konica Chrome SINRA 100 High Grade, Fuji Color SUPERIA Zoom Master Master 800, Fuji Color Nexia Zoom Master 800, 和Kodak GOLD MAX胶片。

优选的是，在本发明中使用的照相材料基本上不含显影剂或显影剂的前体(或显影剂前体)，或碱或碱前体。在此处，表达短语“基本上不含”是指不含或可以忽略的含量或含量对成象没有影响。

在根据本发明的成象方法中，优选在照相材料中形成基于非扩散性染料的彩色图像。非扩散性染料优选是由含在照相材料中的化合物(偶合剂)与通过卤化银被显影剂还原所产生的显影剂的氧化产物进行反应所形成的染料。在本发明中可用的偶合剂的实例包括在Research Disclosure(也表示为RD)17643, 25页 VII-C至-G和RD308119, 1001页 VII-C至-G中描述的那些。

根据本发明所使用的处理元件是指不含光敏材料和在被叠合在照相材料上后发生显影的片形处理元件。除非另有说明，在本发明中使用的该处理元件可含有或不含有彩色显影剂或它的前体以及可包括或不包括在下文中将描述的载体。在本发明中，有水不溶性载体的处理元件也称作处理片，而没有水不溶性载体和水溶性或透水性层的处理元件被称作处理膜。除非另有说明，该处理片或处理膜可含有或不含有彩色显影剂或它的前体。在处理片当中，含有彩色显影剂或它的前体的处理片也被称作显影片；和处理膜当中，含有彩色显影剂或它的前体的处理膜也称作显影膜。

显影是指曝光后形成的潜像被还原后经过放大转变成图象的操作但不包括诸如漂白或定影的操作。显影通常是通过将照相材料浸入化学品溶液中来进行的。但是在本发明中，显影是通过将处理元件叠合在照相

材料上，而不是将它浸入化学溶液中来进行的，因此无需使用任何化学溶液或还原该化学溶液就能够显影。另外，盛装化学溶液的浴缸所占据的空间现在不需要了，显影时间也可以缩短。

本发明的处理元件可具有多层结构，与在市场上可买到的彩色底片一样。在这种情况下，每一层也简单地称作层或组分层。对于组分层，可以使用亲水性粘结剂和任选的是根据层的功能来选择粘结剂组合物。在本发明中，将处理元件叠合在照相材料上是指将处理元件的组分层一侧与照相材料的乳剂层一侧接触。此外，对于两个或更多个处理元件的情况，第一处理元件被叠合在照相材料上和然后第二处理元件被叠合在第一处理元件上。

有载体的处理元件能够提供在显影过程中阻断空气的功能，阻止物质从照相材料中挥发出来或除去照相材料在显影之后的不需要的组分物质或除去在显影过程中形成的不需要的物质。在本发明中使用的优选载体的实例包括塑料树脂膜如聚烯烃(如聚乙烯和聚丙烯)，聚碳酸酯类，醋酸纤维素，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚萘二甲酸乙二醇酯，和聚氯乙烯。这些能够根据JP-A 62-117708， 1-46912和1-178505中描述的方法通过聚合反应获得。此外，在照相材料中使用的载体包括，例如，纸质载体如相纸，制版印刷纸，钨涂纸，和涂塑相纸；前述树脂膜上有反射层；和载体，如JP-A 62-253195 (29-31页)中所述。在RD No. 17643的28页，RD18716的647页的右栏到48页的左栏；和RD 307105的879页中描述的载体也是优选使用的。具有间同立构型结构的聚苯乙烯也优选的，它能够根据在JP-A 62-117708， 1-46912和1-178505中描述的方法通过聚合反应获得。按照US专利No.4,141,735中所述，通过在低于玻璃化转变点(Tg)的温度下让载体进行热处理能够最大程度地减少导辊定形(Roll-set)的卷曲。载体表面能够进行表面处理以增强载体和各小层之间的附着力。在本发明中，辉光放电，紫外线照射，电晕放电和火焰处理被用作表面处理方法。在Kochigijutsu (公开技术) No. 5 (1991年3月22日，由Aztec Corp. 出版)中描述的载体也是可用的。还能够使用透明载体如聚萘二羧酸乙二醇酯和其表面上有透明磁粉末的透明载体。

可用于本发明的照相材料中的载体已在RD17643的28页，和RD308119的109页；和Product Licensing Index第92卷108页项目“载体”中进行了描述。对于照相材料在较高温度下显影的情况(早已描述)，必须使用能够承受该高温的载体。

对于本发明的处理元件具有载体的情况，能使用与有关照相材料所描述的载体相同的载体。

没有载体的处理元件是优选的水溶性处理元件或水可渗透的处理元件。现在详细描述这样的处理元件(以下表示为处理膜)。

本发明的水溶性处理膜是指片形膜，它没有水不溶性载体并且由水溶性基质(它在形式或功能上迥然不同于有载体的图象接收元件，如JP-A 10-293388中所述)和有载体的处理元件(如JP-A 11-184052中所述)组成。表达短语“水溶性”定义如下。切成2×2cm方形的样品在两只片夹之间层压并放入温度为10-200℃和PH为2-12的水中，同时加以搅拌，并且测量膜样品完全溶解的时间(即溶解时间)。在这种情况下，溶解时间不超过1200秒的处理膜被定义为水溶性。

使用水溶性处理膜的技术已经用于农业化学品, 水处理剂, 去垢剂和防腐剂, 如JP-A 2-155999, 62-4800, 63-12466和61-57700中所述。当这一水溶性处理膜用于照相处理时, 用于包装照相化学药品(用作显影液再生剂)的水溶性处理膜是现有技术中唯一已知的。

片形水溶性处理膜可含有照相用途的化合物。该照相用途的化合物是指在照相工艺中使用的化合物，其实例包括偶合剂，高沸点有机溶剂，表面活性剂，显影剂，彩色显影剂，氧化还原化合物，辅助显影剂，染料，抗氧化剂，显影抑制剂，银溶剂，显影促进剂，漂白剂，漂白促进剂，定影剂，产生碱的剂和微溶于水的金属化合物和它们的配位化合物。

作为水溶性处理元件的基质，优选使用聚乙烯醇型，聚氧化乙烯型，淀粉型，聚乙烯基吡咯烷酮型，羟丙基纤维素型，支链淀粉型，藻酸型，phaselan型，caragienan型，琼脂型，果胶型，罗望子胶型，苍耳烷胶型，瓜耳胶型，他拉胶型，烘烤豆胶型，阿拉伯半乳聚糖型，jelan胶型，cardlan胶型，淀粉型，葡聚糖型，金合欢胶型，明胶型，聚醋酸乙烯酯型，羟

乙基纤维素型，羧甲基纤维素型，羧甲基羟乙基纤维素型，聚(烷基)恶唑啉型和聚乙二醇型基质。就这些而言，聚乙烯醇型和明胶型基质是更优选的。不低于30wt%(基于全部固体)的固含量是特别优选的。优选使用的明胶包括照相用明胶如碱处理明胶和酸处理明胶中的任何一种。明胶分子的至少一部分氨基被改性的明胶衍生物也是可以使用的。其平均分子量优选是10,000到200,000。特别优选的是数均分子量为500,000或500,000以上的明胶以不超过总明胶的10%的量存在。明胶衍生物当中，改性明胶是优选的，其中明胶的氨基是通过异氰酸酯加成、酰化或脱氨基作用来改性的。改性明胶的优选实例包括加合了苯基异氰酸酯和烷基异氰酸酯的明胶和与酸酐如邻苯二甲酸酐或酰氯如邻苯二甲酰氯反应的明胶。在明胶中改性氨基的比例优选是至少70%，更优选至少80%和更优选至少90%。通过控制硬化剂的类型或量和反应时间，使用前述明胶的膜可在满足水溶性的范围内被硬化。

优选的聚乙烯醇是极其优异的成膜物质，在几乎所有条件下显示出优异的强度和柔性。被制成膜的市场上可买到的各种聚乙烯醇组合物在分子量和水解度上是不同的，分子量优选是10,000到100,000。水解度是指聚乙烯醇的乙酸酯基被羟基取代的比例，它与皂化度相同。为了用于膜，水解度范围通常是70-98%。术语聚乙烯醇通常包括聚醋酸乙烯酯化合物。水溶性处理膜要求最佳的强度和柔韧性，并且优选含有多元醇如山梨糖醇或甘油，聚醚，苯酚衍生物或酰胺化合物。

水溶性处理膜能够根据通常已知的方法制备，如在JP-A 2-124945，61-97348，60-158245，2-86638，57-117867，59-226018，63-218741和54-13565中所述。它的实例包括：流延方法，其中含有5-50%固体并具有粘度1500-50000 mPs.S(由B-型粘度计测量)的溶液流延到已加热至大约70℃的辊上；连续流延到不锈钢带上利用热空气实施干燥的方法；利用刀涂法进行涂敷，然后冷却使之固化和干燥除去任何湿分的方法；以及将溶液流延到沿着制造流水线运行的载体(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯)上，同时冷却固化、干燥和卷绕或热压缩到另一张上。

水溶性处理膜在其制备过程中优选含有照相用途的化合物。就照相

用途的化合物而言，它优选含有选自显影剂，碱或碱前体，卤化银溶剂和显影抑制剂的化合物。也优选引入增塑剂如高沸点溶剂分散体以便为膜提供塑性。

聚乙烯醇膜7-000系列是优选使用的，它是从Chris Craft Industries Inc., MONO-SOL分公司获得的，可溶于温度在1.1℃到93.3℃的水中，是无毒的，并且显示高的耐化学性。市场上可买到的其它膜的实例包括淀粉型膜的Nobon(可从Lambert Corp.获得)，玉米淀粉和改性PVA的Matervy(可从Novermont Corp.获得)，聚氧化烯型Paogen或Furekishinu(可从DAIICHIKOGYO SEIYALU Co., Ltd.获得)，PVA型Soruburon(可从AISERO Chemicals Co., Ltd.获得)，Kuralia(可从KURARAY Co., Ltd.获得)，Tosuron(可从TOCELO Co., Ltd.获得)，Haiseron(可从NICHIGO Film Co.,Ltd.获得)，Gosenol(可从NIHON GOSEIKAGAKU Co. Ltd.获得)，和多糖型PULLULAN(可从HAYASHIBARA Lab.获得)，Soageena(可从MRC Polysaccharide Corp.获得)和Carrageenan(可从TAITO Co.,Ltd.获得)。

水溶性处理膜的厚度优选是10-200微米和更优选25-100微米。对于小于10微米的情况，不能获得足够的强度和对于超过200微米的情况，需要花费太多时间来溶解处理膜并且对于本发明的目的来说是不适合的。水溶性处理膜优选是热塑性的，不仅使热封或超声波密封更容易，而且增强了本发明的效果。在本发明中使用的处理膜的抗张强度优选是 0.5×10^6 到 50×10^6 kg/m²，更优选 1×10^6 到 10×10^6 kg/m²，和再更优选 1.5×10^6 到 10×10^6 kg/m²。根据在JIS Z-1521中描述的方法测定抗张强度。

在本发明中使用的水可渗透的处理膜是指以下的膜：当水被提供给膜的一侧时，该膜允许所提供的水渗透并将水转移到另一侧。水可渗透的处理膜的实例包括：有很多预先打穿的穿透孔的膜，填充了大量无机材料或高沸点溶剂(所谓填料)的细粒分散体的膜，和通过发泡法形成的泡沫形式的有大量细泡孔的膜。其它实例包括有接合纤维结构的合成纤维以及由天然纤维组成的无纺织物纸或日本纸。作为市场上可买到的基质的实例，Ceolas SC-N42，Ceolas Cream FP-03或Abicel(可从ASAHI

Chemicals Ind. Co.,Ltd.获得)能够作为纤维材料进行混合。这些是合成树脂膜和优选的合成树脂包括,例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯,拉伸聚丙烯,聚酰胺,人造丝和乙酸酯。代替具有物理透水空隙的形式,另一种形式是具有能够交换界面上或膜内游离水的性能的硬化明胶膜。水可渗透的处理膜的基质是在水溶性处理膜中所引用的可用物质。水可渗透的处理膜的厚度优选是10-200微米和更优选25-100微米。

根据本发明的处理元件具有热水可溶的层。热水可溶的层是指在前述水溶解试验中在1200秒不溶于温度在0-40℃的冷水中但在30秒内溶于温度为50-95℃的热水中的组分层。该热水可溶解的层能用作在卤化银照相材料的乳液侧上提供的组分层和/或处理元件的组分层当中的任何一种。对于用于处理元件中的情况,含有显影剂的层优选与含有碱或碱前体的层分离(跨过热水可溶的层)。

在本发明的实施方案中,其中同时使用前述水溶性处理膜,水可渗透的处理膜和热水可溶解层的处理系统是优选的。构成热水可溶解层的粘结剂优选是聚乙烯醇或明胶,其优选的含量是组分层总固体含量的至少30%固体。在热水可溶解的层中的聚乙烯醇的皂化度优选是80-97%和它的聚合度优选是500到2000。500到1000的聚合度和85-90%的皂化度是特别优选的。就聚乙烯醇而言,硼酸或硼砂优选以不低于聚乙烯醇固体含量的20%的量结合使用。

对于明胶用于热水可溶解的层中的情况,能够使用前述明胶,其中平均分子量不超过50000和更优选不超过20000的低分子量明胶是优选的。该明胶优选含有5-40mg/每g明胶的硬化剂,后者在JP-A 10-153833中表示为VS和具有至少10个碳原子。在JP-A 10-291377, 10-76621和10-35127中描述的水性聚氨酯或Polyacryl也是优选使用的。在前面水溶性处理膜中使用的物质也是可用的。热水可溶性层的厚度优选是0.2-10微米和更优选1-3微米。该热水可溶解的层优选是通过将具有1-30%固含量和粘度为6-100 mPa.S(由B型粘度计测量)的溶液涂敷在卤化银照相材料的组分层和/或处理元件上来形成的,与这些其它组分层同时。这些其它组分层是不可溶的,即使当在较高温度下进行显影时也是如此,而在本

发明中使用的水可溶解的层可在300秒内在50 - 95℃下溶解。

在本发明的一个优选实施方案中，该处理元件具有剥离层。现在描述处理元件的剥离层。在载体和含有处理元件的照相用途化合物的组分层之间提供剥离层以便除去载体，以使含有照相用途化合物的组分层保留在照相材料上。在保留在照相材料上的含在组分层中的照相用途化合物当中，显影剂或显影剂前体，碱或碱前体和微溶于水的金属化合物或它的配合物形成剂是优选的。可以提供含有照相用途的化合物的多个组分层。另外，多种照相用途化合物可含在单个组分层中。也可以在剥离层和载体之间提供组分层。

在剥离层中使用的合适物质包括，例如，金合欢胶，乙酸邻苯二甲酸纤维素，聚甲基丙烯酸，聚乙烯醇，羟乙基纤维素，羟丙基纤维素，羟丙基甲基纤维素，甲基纤维素，乙基纤维素，海藻酸钠，藻酸纤维素，果胶，如US专利2,759,825中所述；直链烷基全氟烷基化物.磺酰胺基酯，和聚氧化乙烯-全氟烷基化物.磺酰胺基酯，如US专利 4,459,346中所述；丙烯酸型化合物，在二烷基巴比土酸和甲醛之间的缩合化合物，如JP-A 60-214357中所述；描述在JP-B No.45-24075(在下文中术语JP-B是指出版的日本专利)中描述的纤维素衍生物；在JP-B 50-35820中描述的淀粉醚；在英国专利No. 869,190中描述的gallactomannan；在JP-A 4-208940中描述的水溶性尼龙和聚乙二醇；在JP-A 5-257253中描述的己二酸聚酯和邻苯二甲酸氢纤维素；硝化纤维，醋酸纤维素，醋酸邻苯二甲酸氢纤维素，羧甲基纤维素，和邻苯二甲酸酯化明胶。此外，水不溶性合成聚合物如在JP-B 45-15902中描述的乙酸乙烯酯-无水马来酸共聚物和甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物，描述在JP-B 49-4333中的巴比土酸和甲醛的缩合产物，描述在JP-B 49-4334中的乙内酰脲-甲醛缩合化合物，在已与二羧酸如邻苯二甲酸酐充分反应的明胶与单体乙烯基酯、乙烯基醚或丙烯酸酯或其混合物之间的接枝聚合物的使用；由苯乙烯、丙烯酸(或甲基丙烯酸)和甲基丙烯酸甲酯(或丙烯酸甲酯)构成的三维聚合物并分散在水溶性聚合物如乙基纤维素中的分散体的使用也是优选的。另外，在US专利中描述的全氟除去剂也适合使用。己二酸和邻苯二甲酸氢纤维素的聚酯优选用作

在剥离层中使用的材料。在剥离层中使用的材料的量没有特别的限制，但优选是 $0.01 - 10 \text{ g/m}^2$ ，和更优选 $0.05 - 2.0 \text{ g/m}^2$ 。太厚或太薄的剥离层将降低可剥离性，使得很难均匀地剥离和导致剥离的不均匀性。

在有剥离层的处理元件叠合在本发明的照相材料上之后，包括载体的处理元件的一部分从剥离层上除去，同时留下不包括载体的处理元件的另一部分，和另一处理元件可叠合在仍叠合在照相材料上的处理元件的剩余部分上。

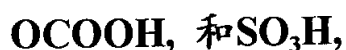
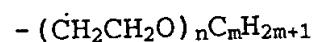
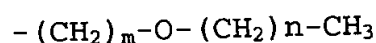
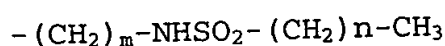
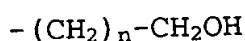
作为处理元件的优选实例，该处理元件优选具有热封、水可渗透的粘结剂层。热封树脂的实例包括低密度聚乙烯，中等密度聚乙烯，高密度聚乙烯，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，乙烯-丙烯酸共聚物，乙烯-丙烯酸烷基酯的共聚物，乙烯-丙烯酸共聚物，聚丙烯型树脂(描述在JP-A 6-316047和6-340042中)，描述在JP-A 5-222275和6-190996中的聚酯型树脂，描述在JP-A 5-131596中的聚酰亚胺树脂，和描述在JP-A 10-510487中的聚乙烯醇型树脂。这些树脂当中优选的是乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和聚乙烯醇型树脂。市场上可买到的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物包括，例如，EVA#87, EVA#81, EVA#63, EVA#60, EVA#56, EVA#55, EVA#39, and EVA#30 (任何这些可从DENKI KAGAKU KOGYO Co., Ltd.获得)；和市场上可买到的聚乙烯醇包括，例如，Hi-celon C-200 (可从NICHIGO Film Co., Ltd.获得)，Kralya H (可从KURARE Co., Ltd.获得)和Solbron KL (可从Aicero Chemicals Co., Ltd.获得)。

作为本发明的处理元件的一个优选实例，该处理元件优选具有含水溶性粘合剂的层。水溶性粘合剂包括满足以下要求的任何类型的粘合剂：当提供至少20%的水(基于粘合剂的重量)时，该粘合剂在 80°C 下在剥离试验中显示出至少 $180\text{g}/15\text{mm}$ 的剥离强度(JIS Z-1522)。无机胶粘剂包括，例如，碱性硅酸盐；和有机粘合剂包括，例如，明胶，胶水，淀粉，聚乙烯醇，水性乙烯基脲烷，丙烯酸型树脂如丙烯酸或丙烯酰胺树脂， α -烯烃-马来酸树脂，和水溶性纤维衍生物如甲基纤维素，羟乙基纤维素和羧甲基纤维素。

该处理元件可进一步含有照相用途物质。照相用途物质是指可用于

成象的化合物，包括偶合剂，高沸点溶剂，表面活性剂，显影剂，显影剂前体，氧化还原化合物，辅助显影剂，染料，抗氧化剂，显影抑制剂，卤化银溶剂，显影促进剂，漂白剂，漂白促进剂，定影剂，碱，和碱前体。

接着描述显影剂和显影剂的前体。在本发明中使用的显影剂是指能够还原卤化银形成图象的化合物，包括黑白显影剂，彩色显影剂，辅助显影剂和它们的前体。在本发明中使用的显影剂的举例性实例包括对苯二胺和对-氨基苯酚型显影剂，磷酸酰胺基苯酚型显影剂，磺酰胺基苯胺型显影剂，脞型显影剂，酚类，磺酰胺基酚类，多羟基苯，萘酚，羟基联萘，亚甲基双酚类，抗坏血酸，1-芳基-3-吡唑烷酮，脞和前述还原剂的前体，如US专利 3,351,286, 3,761,270, 3,764,328, 3,342,5993,719,492; RD Nos.12146, 15108和15127; JP-A 56-27132, 53-135628, 和57-79035中所述。就这些而言，对苯二胺型化合物优选用作彩色显影剂，而含亲水基的对-苯二胺化合物是特别优选的。与不含亲水性基团的对苯二胺化合物如N,N-二乙基-对苯二胺相比，含有亲水性基团的对苯二胺化合物显示出引起较少染色和较少接触性皮炎的优点。该亲水基是取代氨基的或在对苯二胺化合物的苯环上的基团，优选的亲水基的例子包括：



其中m和n表示0或0以上的整数。优选的彩色显影剂的举例性实例包括在日本专利申请No. 2-203169, 26-31页中描述的化合物(C-1)至(C-16); 描述在JP-A 61-289350, 29-31页中的化合物(1)至(8); 描述在JP-A 3-246543, 5-9页中的化合物(1)至(62); 而描述在日本专利申请No.2-203169中的化合物(C-1)至(C-3), 描述在JP-A 61-289350中的化合物(2)和描述在JP-A 3-246543中的化合物是特别优选的。

此外，在JP-A 11-249275的通式I至IX中描述的含有磺酰胺基苯酚、

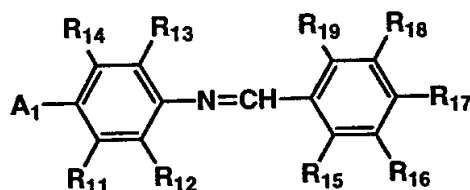
磺酰胺基苯胺或肼的化合物也是优选使用的。描述在JP-A 5-241305, 11-167185和11-249275中的对苯二胺的前体也是优选的。

以上所述的显影剂优选以 $0.001 - 100 \text{ mmol/m}^2$, 和更优选 $1 - 50 \text{ mmol/m}^2$ 的量引入。在本发明中使用的显影剂不仅包括显影剂, 而且包括从显影剂前体产生的显影剂。一旦处理开始, 该显影剂需要最佳的扩散性。该显影剂在 25°C 下在PH为10或10以上的碱性溶液中显示出溶解度不低于 $1 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$, 更优选不低于 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 。当溶于在 25°C 下的PH值为10或10以上的碱性溶液中时, 扩散常数优选是不低于 $1 \times 10^{-8} \text{ 米}^2/\text{秒}$, 和更优选不低于 $1 \times 10^{-6} \text{ 米}^2/\text{秒}$ 。

在本发明中可用的彩色显影剂的前体(下文表示为彩色显影剂前体)是由下面通式(1)至(6)表示的。

首先, 描述由通式(1)表示的化合物:

通式 (1)



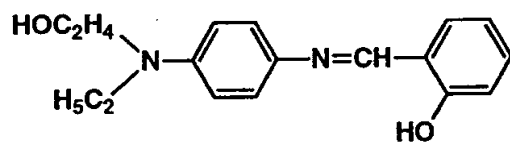
其中 R_{11} 至 R_{19} 各自表示氢原子或取代基, 条件是 R_{11} 和 R_{12} , R_{13} 和 R_{14} , R_{15} 和 R_{16} , R_{16} 和 R_{17} , R_{17} 和 R_{18} , 或 R_{16} 和 R_{19} 可相互结合形成环; 和 A_1 表示羟基或取代氨基, 条件是 A_1 的取代氨基可与 R_{11} 或 R_{14} 结合形成环。 R_{11} 至 R_{19} 各自表示氢原子或取代基; 取代基的实例包括卤素原子(例如, 氯, 溴), 烷基(例如, 甲基, 乙基, 异丙基, 正丁基, 叔丁基), 芳基(例如, 苯基, 甲苯基, 二甲苯基), 酰胺基(例如, 乙酰胺基, 丙酰胺基, 丁酰胺基, 苯甲酰胺基), 磺酰胺基(例如, 甲烷磺酰胺基, 乙烷磺酰胺基, 苯磺酰胺基, 甲苯磺酰胺基), 烷氧基(例如, 甲氧基, 乙氧基), 芳氧基(例如, 苯氧基), 烷硫基(例如, 甲硫基, 乙硫基, 丁硫基), 芳硫基(例如, 苯硫基, 甲苯硫基), 氨基甲酰基(例如, 甲基氨基甲酰基, 二甲基氨基甲酰基, 乙基氨基甲酰基, 二乙基氨基甲酰基, 二丁基氨基甲酰基, 吡啶

基氨基甲酰基, 吗啉基氨基甲酰基, 苯基氨基甲酰基, 甲基苯基氨基甲酰基, 乙基苯基氨基甲酰基, 苄基苯基氨基甲酰基), 氨基磺酰基(例如, 甲基氨基磺酰基, 二甲基氨基磺酰基, 乙基氨基磺酰基, 二乙基氨基磺酰基, 二丁基氨基磺酰基, 哌啶基氨基磺酰基, 吗啉基氨基磺酰基, 苯基氨基磺酰基, 甲基苯基氨基磺酰基, 乙基苯基氨基磺酰基, 苄基苯基氨基磺酰基), 氰基, 磺酰基(例如, 甲烷磺酰基, 乙烷磺酰基, 苯基亚磺酰基, 4-氯苯基磺酰基, 对-甲苯磺酰基), 烷氧基羰基(例如, 甲氧基羰基, 乙氧基羰基, 丁氧基羰基), 芳氧基羰基(例如, 苯氧基羰基), 酰基(例如, 乙酰基, 丙酰基, 丁酰基, 苯甲酰基, 烷基苯甲酰基), 脲基(例如, 甲基氨基甲酰胺基, 二乙基氨基甲酰胺基), 脲烷基(例如, 甲氧基甲酰胺基, 丁氧基甲酰胺基), 酰氧基(例如, 乙酰氧基, 丙酰氧基, 丁酰氧基), 和羟基。

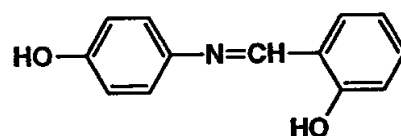
就A1的取代氨基而言, 取代基包括, 例如, 烷基, 芳基, 和杂环基, 而且这些取代基可相互结合形成环或可进一步被取代。

由通式(1)表示的示例性化合物在以下给出, 但不限于这些。

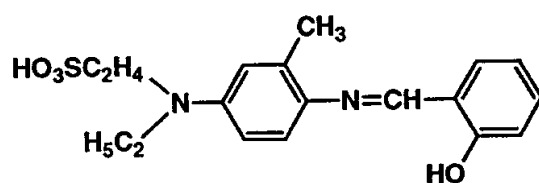
1-1



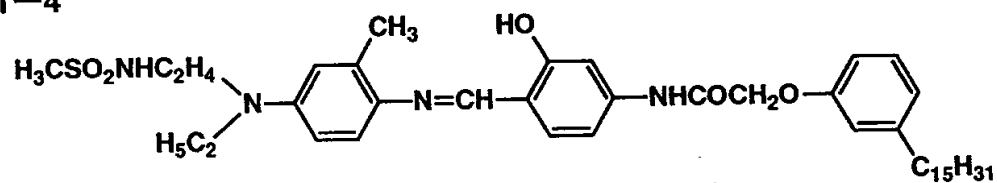
1-2



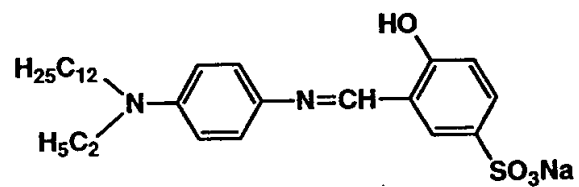
1-3



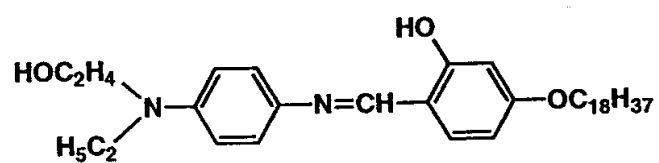
1-4



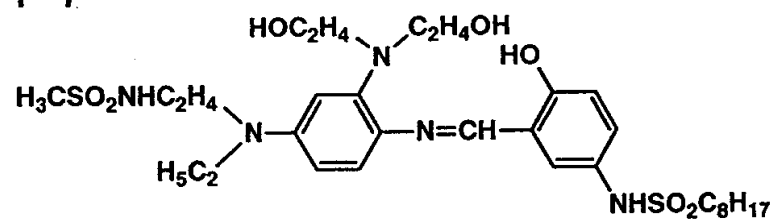
1-5



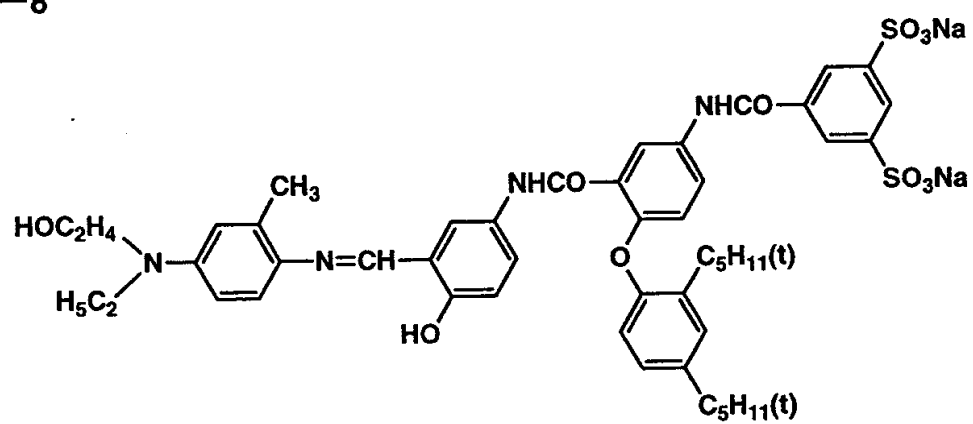
1-6



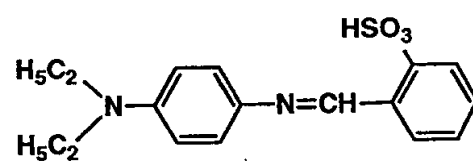
1-7



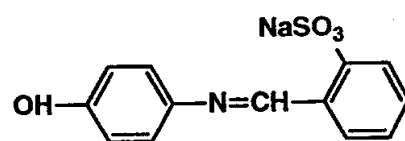
1-8



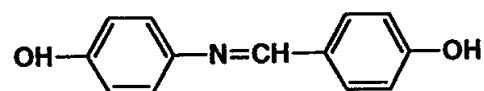
1-9



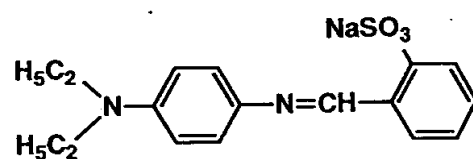
1-10



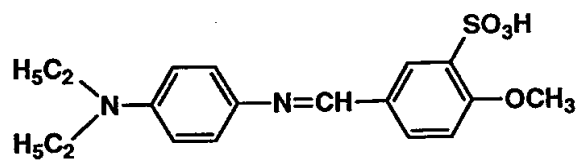
1-11



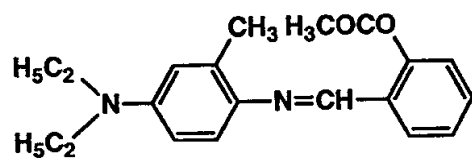
1-12



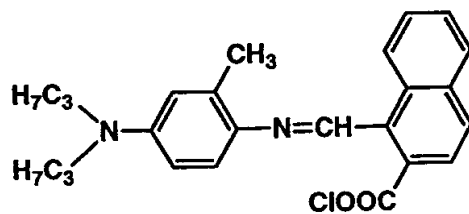
1-13



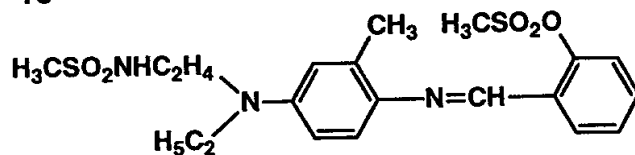
1-14



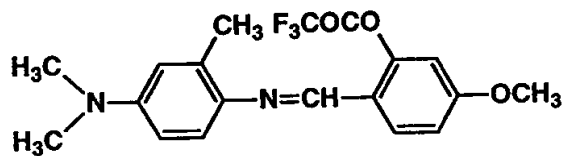
1-15



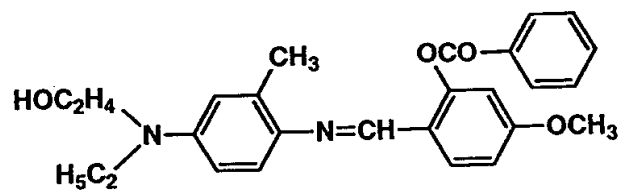
1-16



1-17



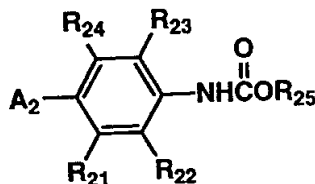
1-18



前面所列举的化合物当中，化合物1-1，1-4，和1-18是尤其优选的。

接下来描述由通式(2)表示的化合物：

通式(2)

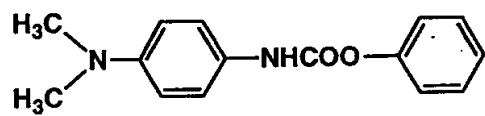


0123

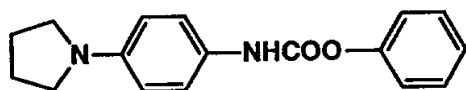
其中 R_{21} 至 R_{25} 各自表示氢原子或取代基，附加条件是 R_{21} 和 R_{22} ，或 R_{23} 和 R_{24} 可相互结合形成环；和 A_2 表示羟基或取代氨基，附加条件是 A_2 的取代氨基可与 R_{21} 或 R_{24} 结合形成环。

由通式(2)表示的示例性化合物在以下给出，但不限于这些。

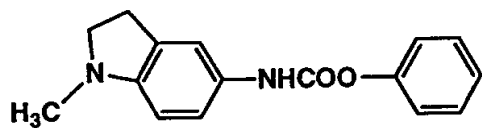
2-1



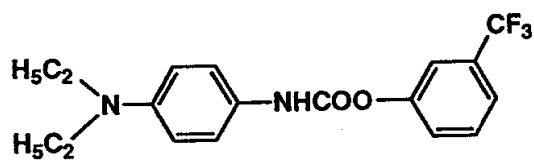
2-2



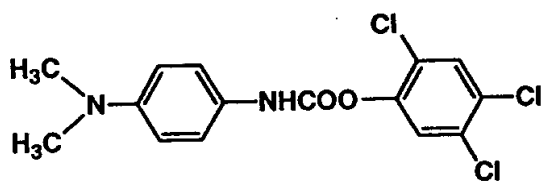
2-3



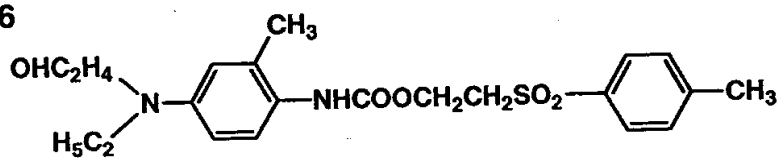
2-4



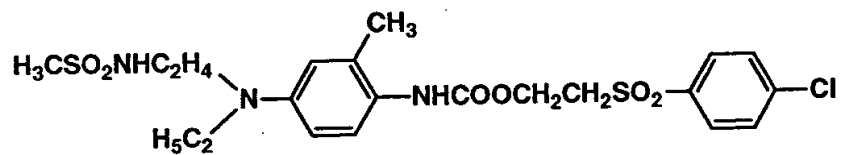
2-5



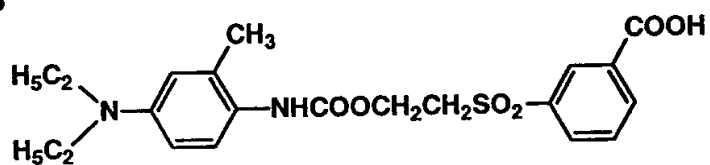
2-6



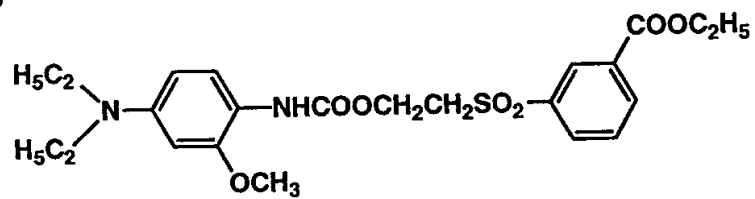
2-7



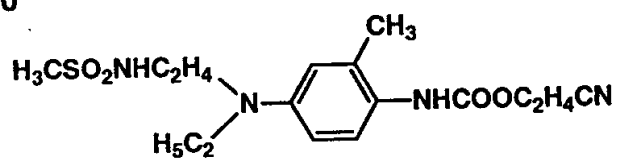
2-8



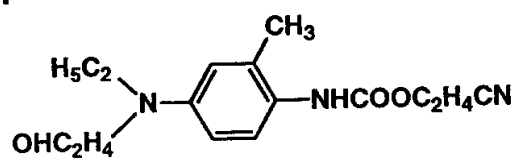
2-9



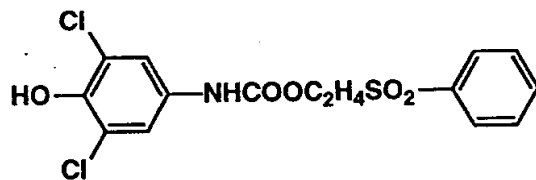
2-10



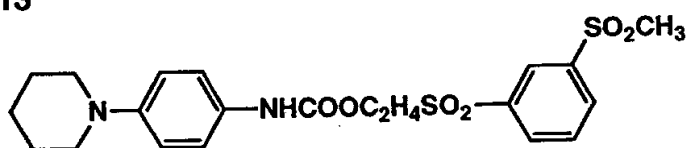
2-11



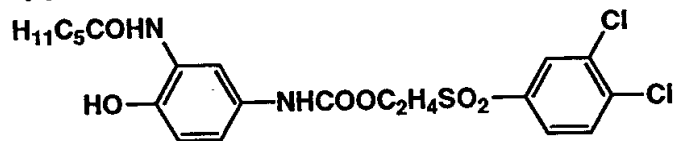
2-12



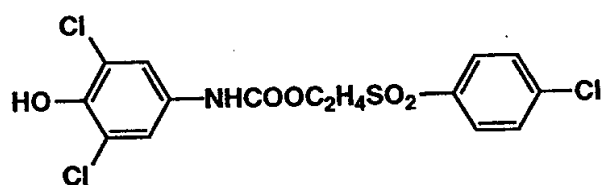
2-13



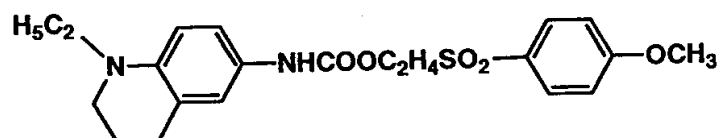
2-14



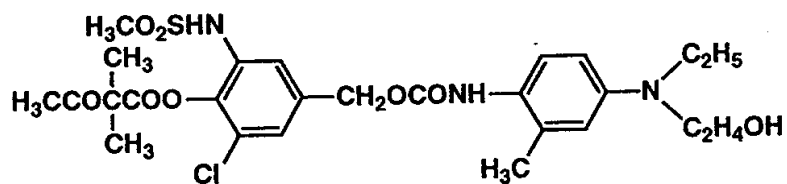
2-15



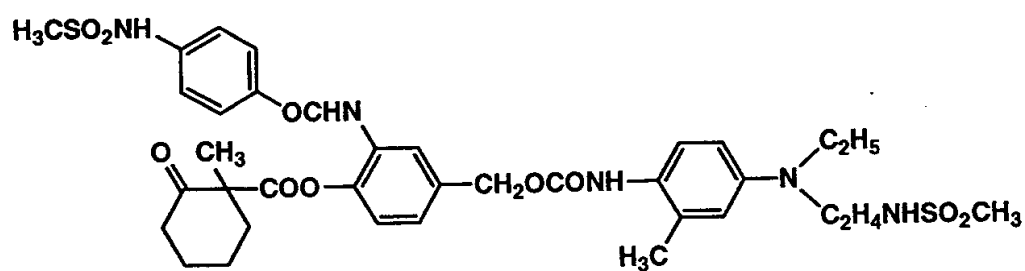
2-16



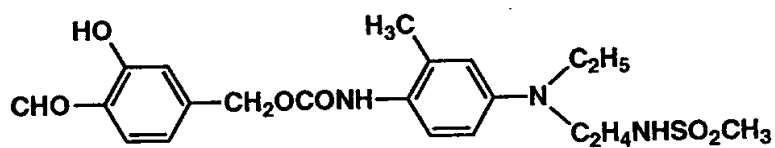
2-17



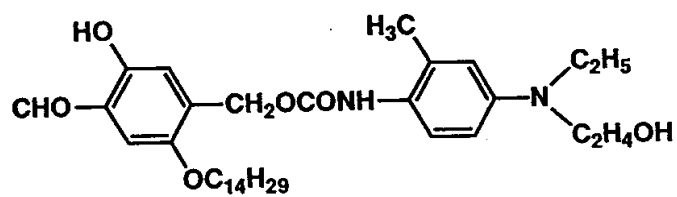
2-18



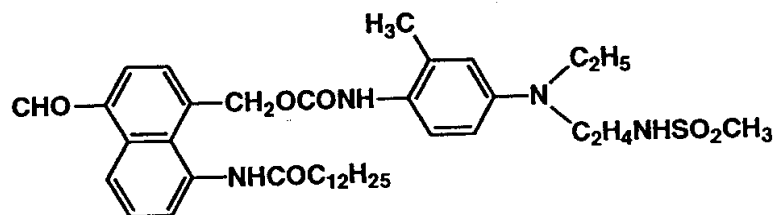
2-19



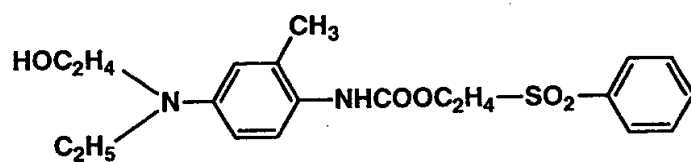
2-20



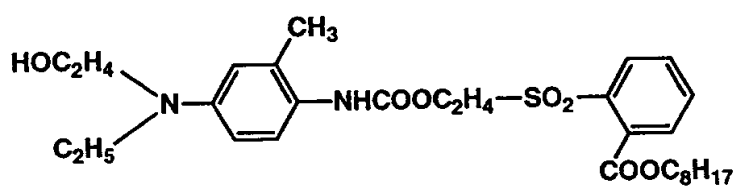
2-21



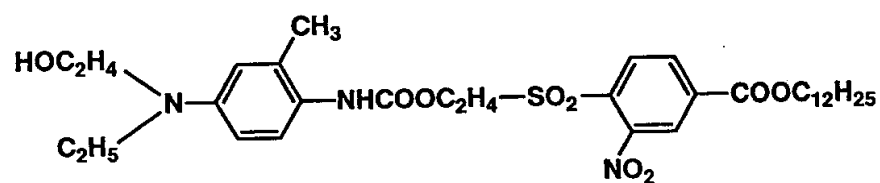
2-22



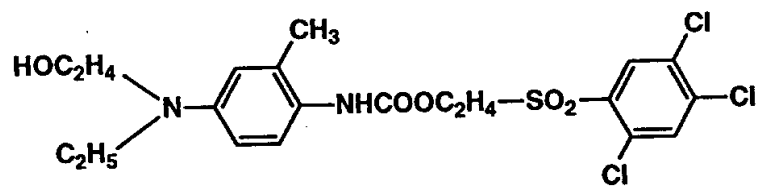
2-23



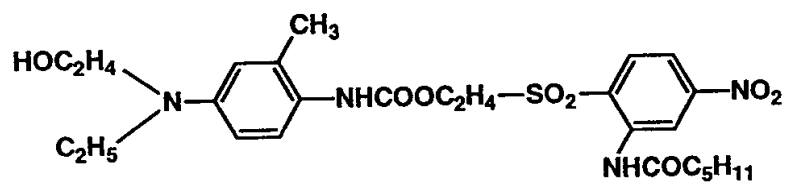
2-24



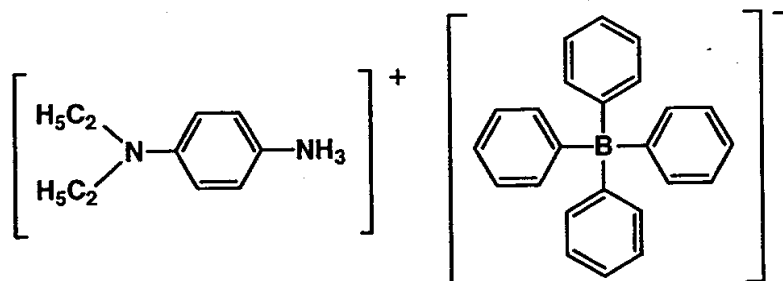
2-25



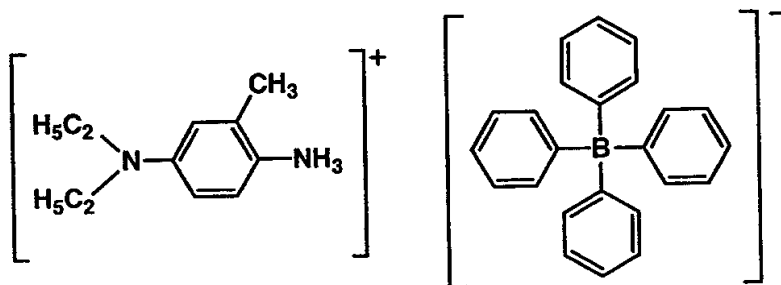
2-26



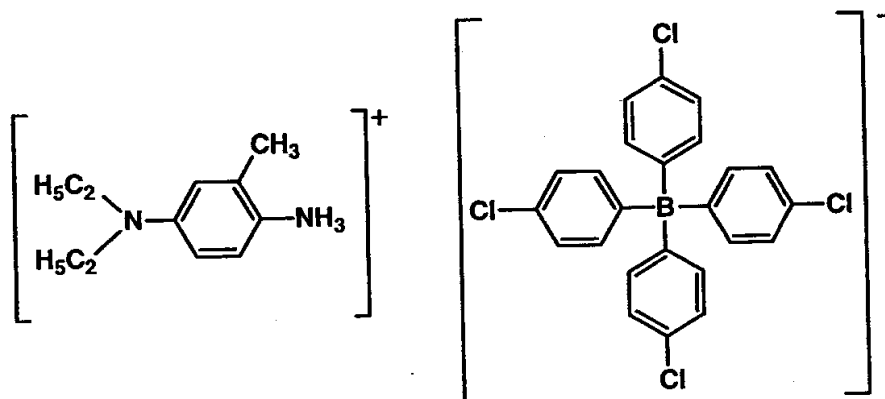
3-1



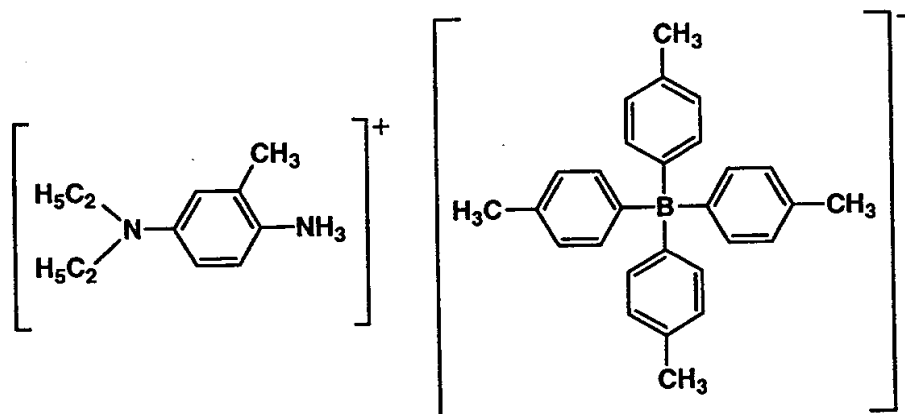
3-2



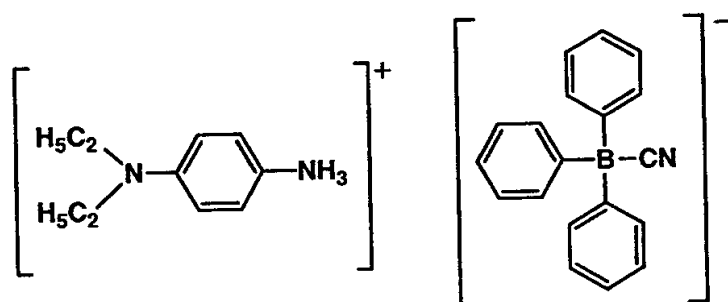
3-3



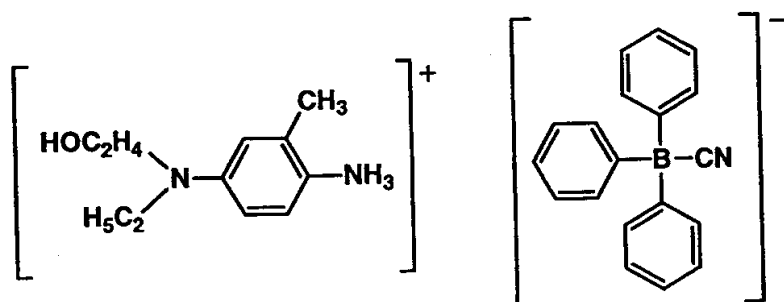
3-4



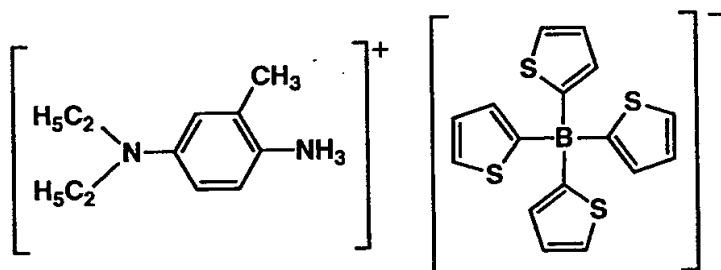
3-5



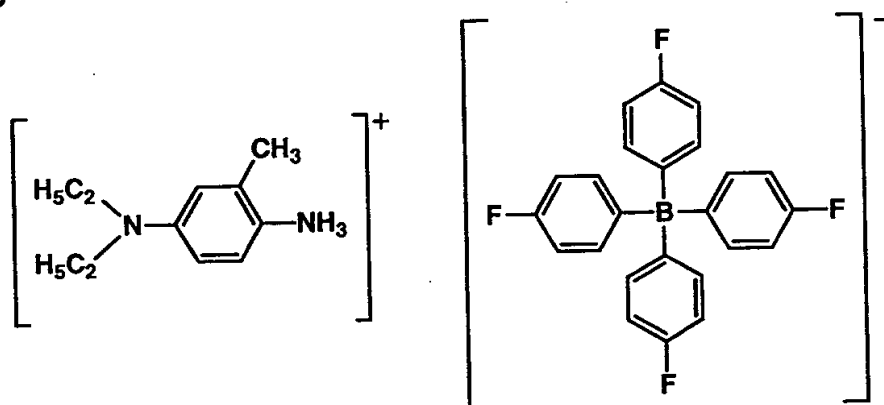
3-6



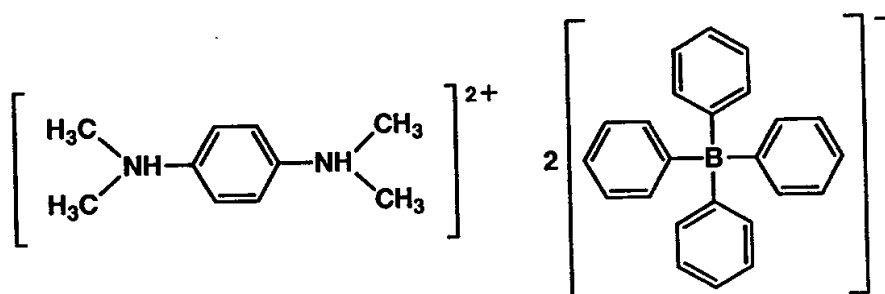
3-7



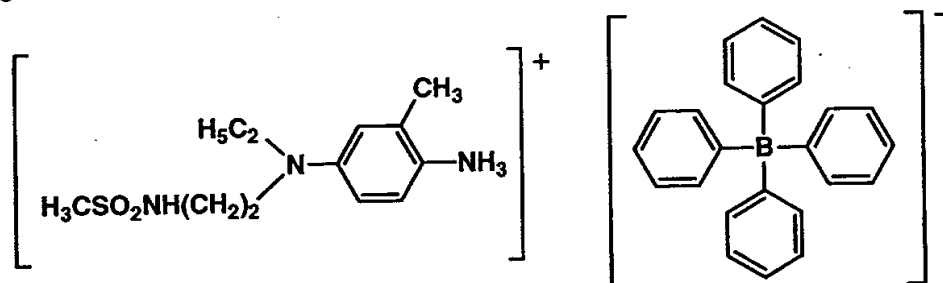
3-8



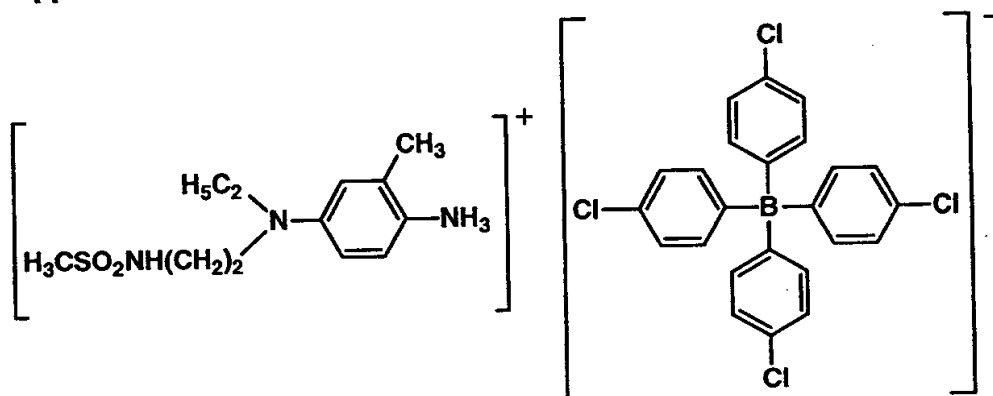
3-9



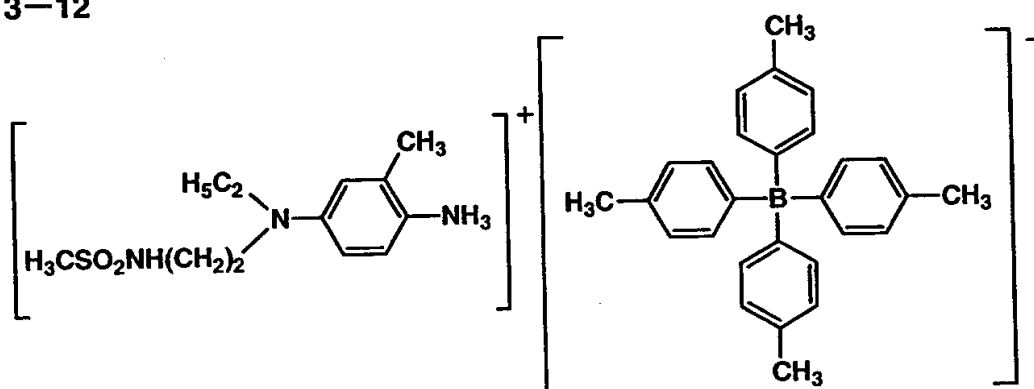
3-10



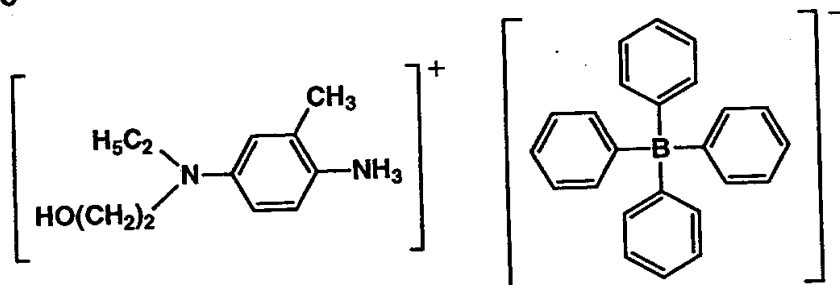
3-11



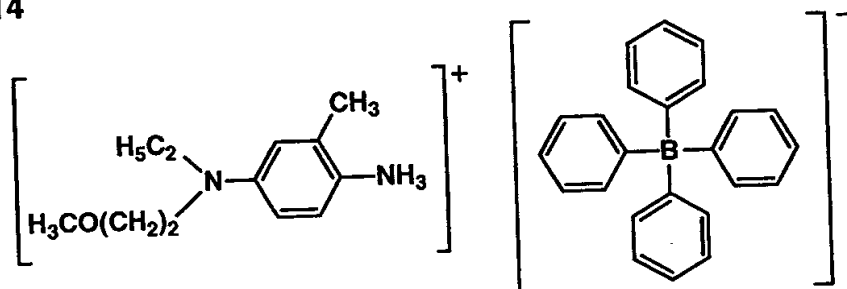
3-12



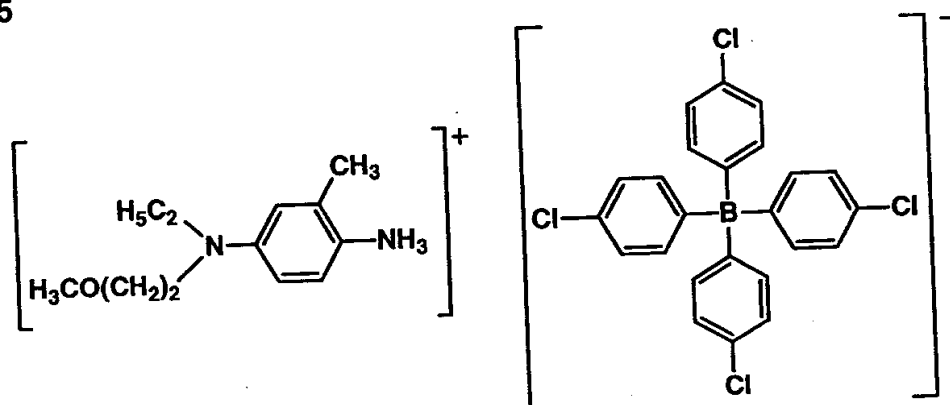
3-13



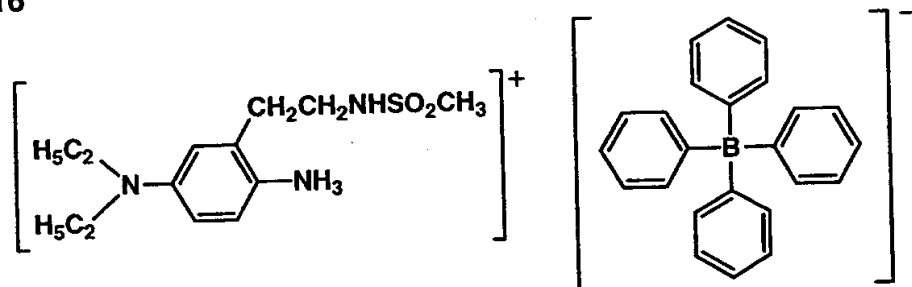
3-14



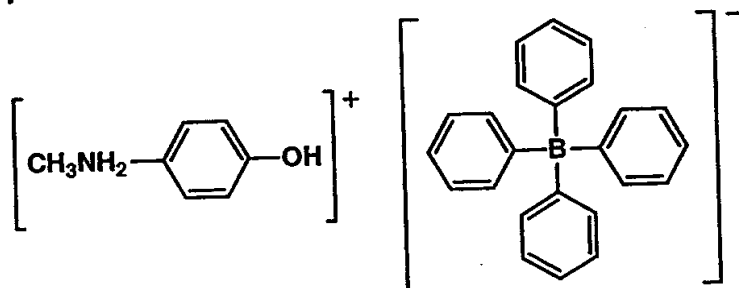
3-15



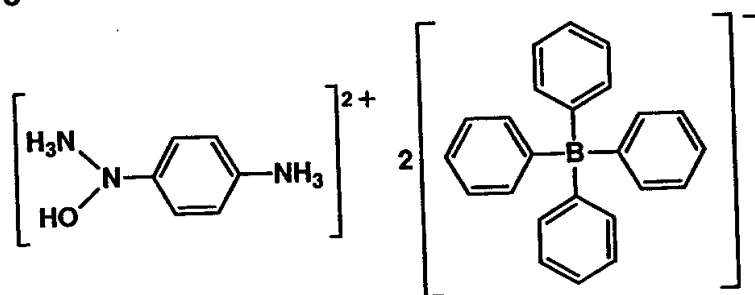
3-16



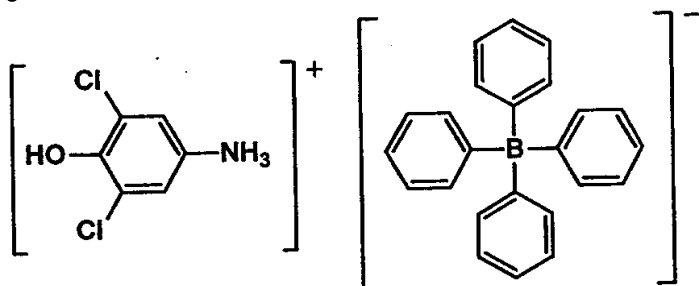
3-17



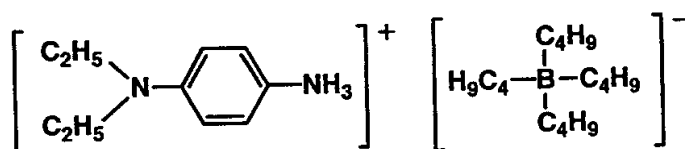
3-18



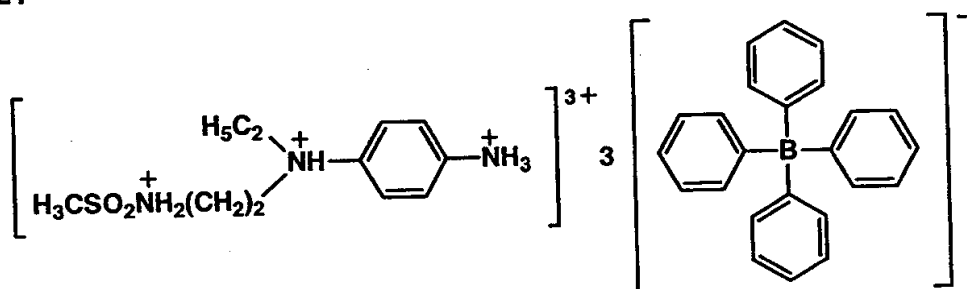
3-19



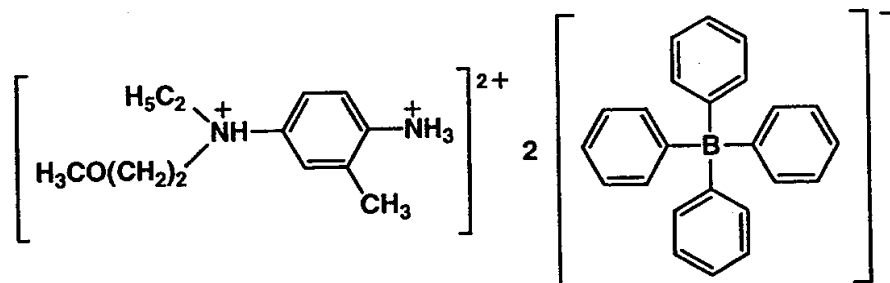
3-20



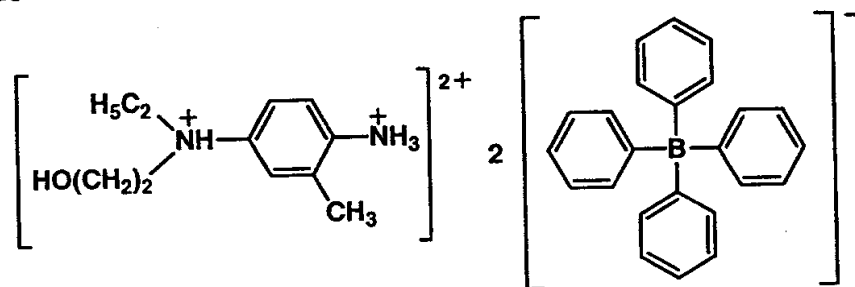
3-21



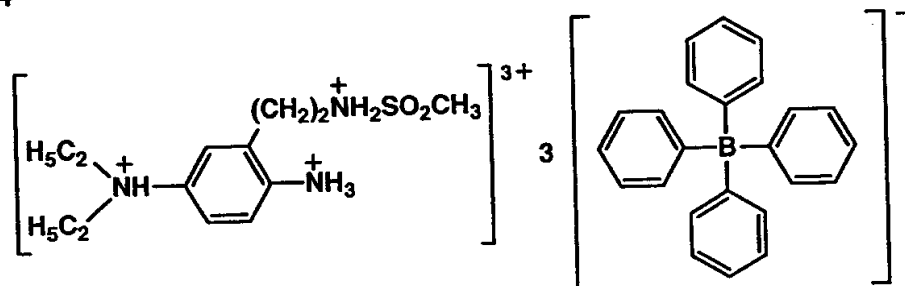
3-22



3-23



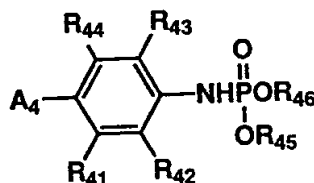
3-24



前面所列举的化合物当中，化合物3-13，3-15和3-31是尤其优选的。

接下来描述由通式(4)表示的化合物：

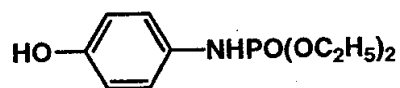
通式(4)



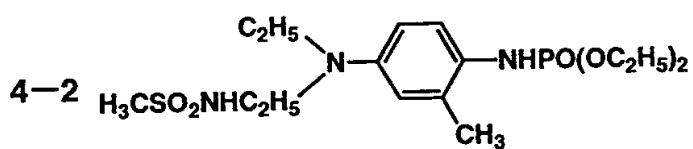
其中 R_{41} 至 R_{44} 各自表示氢原子或取代基，由 R_{41} 至 R_{44} 表示的取代基与在通式(1)的 R_{11} 至 R_{19} 的定义相同。 A_4 与通式(1)的 A_1 定义相同。 A_4 表示羟基或取代氨基，和 A_4 的取代氨基可与 R_{41} 或 R_{44} 结合形成环。 R_{45} 和 R_{46} 各自表示具有1-12个碳原子的可被取代的烷基，或芳基。

由通式(4)表示的化合物的示例性实例在以下给出，但不限于这些。

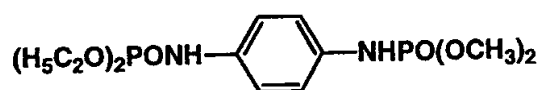
4-1



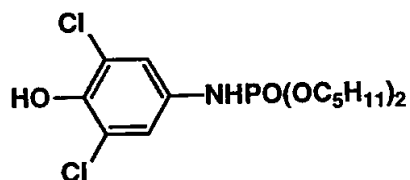
4-2



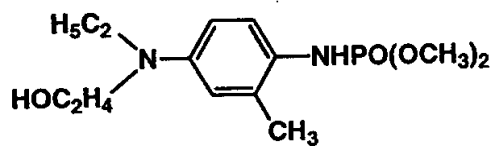
4-3



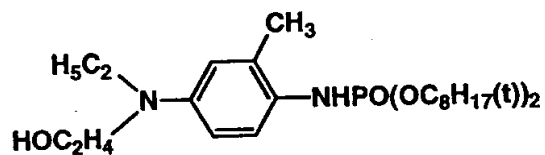
4-4



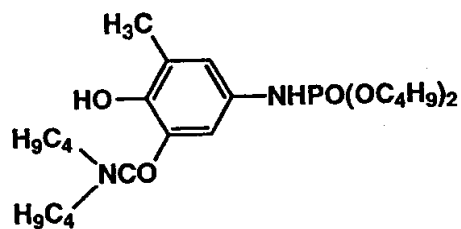
4-5



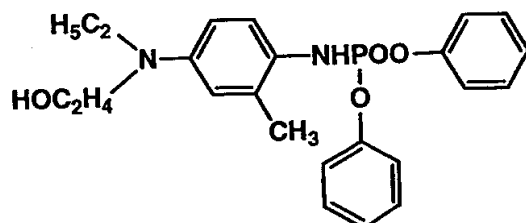
4-6



4-7



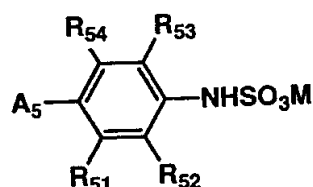
4-8



在前面例举的这些化合物当中，化合物4-2，4-4，4-5和4-6是特别优选的。

接下来描述由通式(5)表示的化合物：

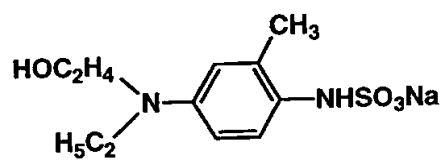
通式(5)



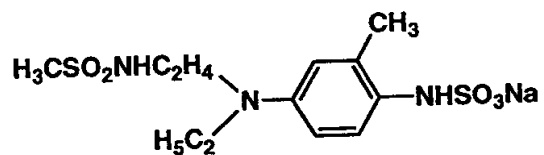
其中 R_{51} 至 R_{54} 各自表示氢原子或取代基，和由 R_{51} 至 R_{54} 表示的取代基与在通式(1)的 R_{11} 至 R_{19} 的定义相同。 A_5 与通式(1)的 A_1 定义相同。 R_{51} 和 R_{52} ，或 R_{53} 和 R_{54} 可相互结合形成环。 A_5 的取代氨基可与 R_{51} 或 R_{54} 结合形成环；和 M 表示氢原子，碱金属，含氮有机碱或含季氮化合物。

由通式(5)表示的化合物的示例性实例在以下给出，但不限于这些。

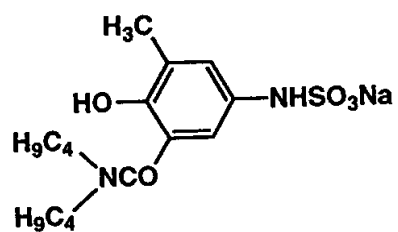
5-1



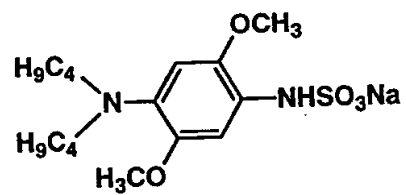
5-2



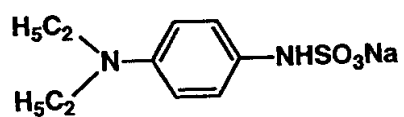
5-3



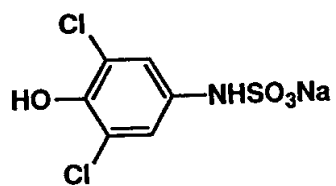
5-4



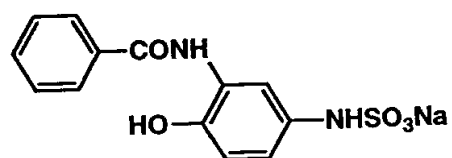
5-5



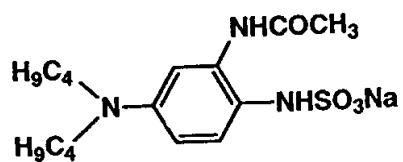
5-6



5-7

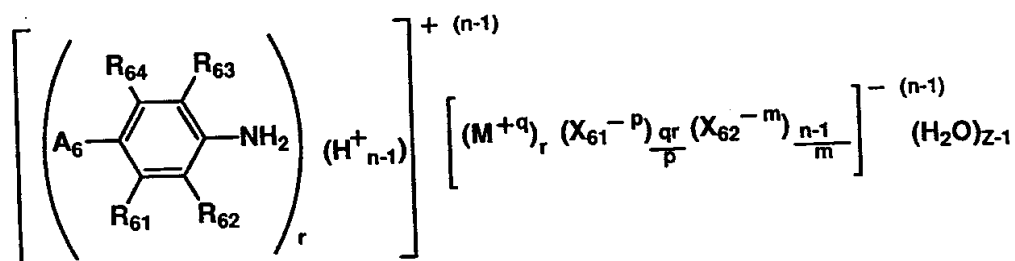


5-8



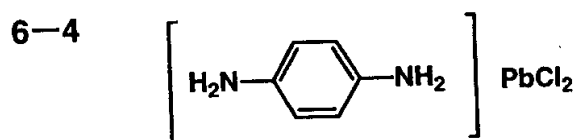
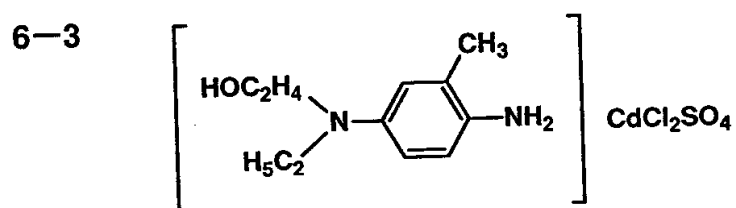
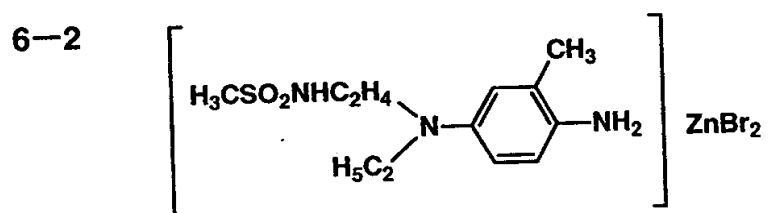
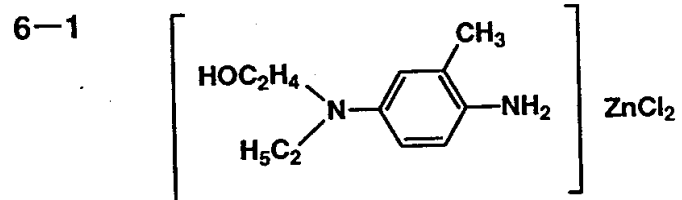
前面所列举的化合物当中, 化合物5-1, 5-2和 5-8是尤其优选的。
接下来描述由通式(6)表示的化合物:

通式(6)

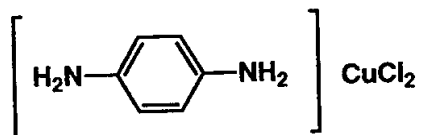


其中 R_{61} 至 R_{64} 各自表示氢原子或取代基以及由 R_{61} 至 R_{64} 表示的取代基与通式(1)的 R_{11} 至 R_{19} 定义相同。 A_6 与通式(1)的 A_1 定义相同。 R_{61} 和 R_{62} , 或 R_{63} 和 R_{64} 可相互结合形成环。 A_6 的取代氨基可与 R_{61} 或 R_{64} 结合形成环; M^{+} 是金属离子, 其中包括例如锌, 铜, 镉或铅。就这些而言, 锌和氯或溴的使用是优选的; q 是整数2或3; r 是整数1或2; X_{61}^{-} 和 X_{62}^{-} 各自表示阴离子, 两者可以相同或不同, 和由 X_{61}^{-} 和 X_{62}^{-} 表示的优选阴离子是 Cl^{-} , Br^{-} , ClO_3^{-} , BrO_3^{-} , $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$, I^{-} , SO_4^{2-} 或 NO_3^{-} ; p 是整数1或2; m 是整数1或2; n 是整数1-3; 和 z 是整数1-5。

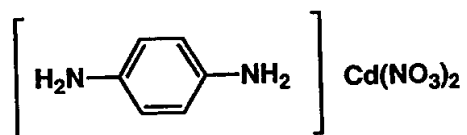
由通式(6)表示的化合物的示例性实例在以下给出, 但不限于这些。



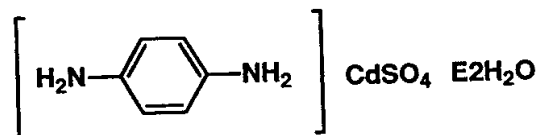
6-5



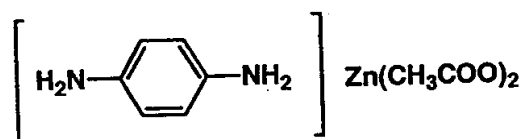
6-6



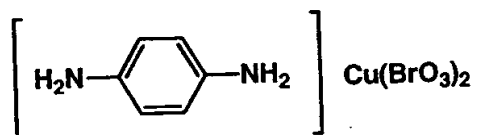
6-7



6-8



6-9



在前面例举的这些化合物当中，化合物6-1，6-2，6-5和6-8是特别优选的。

由通式(1)至(6)表示的化合物能够根据现有技术中已知的方法合成。

由通式(1)至(4)表示的化合物以这样一种方式被引入处理元件中，在该方式中显影剂和高沸点溶剂(例如，磷酸烷基酯，邻苯二甲酸烷基酯)被混合和溶解在低沸点溶剂(例如，乙酸乙酯，丁酮)中和在通过现有技术中已知的方法将该化合物分散于水中之后，引入该分散体。由通式(1)至(6)表示的化合物可通过使用在JP-A 63-271339中描述的分散方法被引入。通式(1)至(6)的化合物的引入量是在一个宽的范围内，但优选0.001 - 1000 mmol/m²，和优选0.01 - 50 mmol/m²。

在本发明中使用的碱是指在水存在下能够产生氢氧根离子的化合物或在水存在下在用酸中和之后形成盐的化合物。该碱包括有机碱和无机碱。无机碱的实例包括碱金属或碱土金属氢氧化物(例如，氢氧化钾，氢氧化钠，氢氧化锂，氢氧化钙，氢氧化镁)，磷酸盐(例如，磷酸氢二钾，磷酸氢二钠，磷酸氢钠铵，磷酸氢钙的二级或三级磷酸盐)，碳酸盐(例如，碳酸钾，碳酸钠，碳酸氢钠，碳酸镁)，硼酸盐(例如，硼酸钾，四硼酸钠，偏硼酸钠)，有机酸盐(例如，乙酸钾，乙酸钠，草酸钾，草酸钠，酒石酸钾，苹果酸钠，棕榈酸钠，硬脂酸钠，等等)，如JP-A 62 - 209448中所述；和描述在JP -A 63 - 25208中的碱土金属乙炔化合物。有机碱的离子包括氨，脂肪族或芳族胺如伯胺(例如，甲胺，乙胺，丁胺，正己胺，环己胺，2 - 乙基己胺，烯丙基胺，乙二胺，1,4 - 二氨基丁烷，六亚甲基二胺，苯胺，对-联甲苯胺，-萘胺，间苯二胺，1,8 - 二氨基萘，苄胺，苯乙胺，乙醇胺，等等)，仲胺(例如，二甲胺，二乙胺，二丁胺，二烯丙基胺，N-甲基苯胺，N-甲基苄基胺，N-甲基乙醇胺，二乙醇胺，等等)，叔胺(例如，N-甲基吗啉，N-羟乙基吗啉，N-甲基哌啶，N-羟乙基哌啶，N,N - 二甲基哌啶，N,N - 二羟乙基哌啶，二氮杂双环[2,2,2]辛烷，N,N - 二甲基乙醇胺，N,N - 二甲基丙醇胺，N-甲基二乙醇胺，N-甲基丙醇胺，三乙醇胺，N,N,N',N' - 四甲基乙二胺，N,N,N',N' - 四羟乙基乙二胺，N,N,N',N' - 四甲基三亚甲基二胺，N-甲基吡咯烷酮，如JP -A 62-170954中

所述), 多胺(例如, 二乙撑三胺, 三乙烯四胺, 聚乙烯亚胺, 聚烯丙基胺, 聚乙烯基苄基胺, 聚(甲基丙烯酸N,N-二乙基氨基乙基酯), 聚(N,N-二甲基乙烯基苄基胺, 等等), 羟基胺(例如, 羟胺, N-羟基-N-甲基苄胺, 等等), 杂环胺(例如, 吡啶, 二甲基吡啶, 咪唑, 氨基吡啶, N,N-二甲基氨基吡啶, 吡啶, 喹啉, 异喹啉, 聚4-乙烯基吡啶, 聚2-乙烯基吡啶, 等等), 脒类(例如, 单脒如乙酰脒, 咪唑, 2-甲基咪唑, 1,4,5,6-四氢嘧啶, 2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶, 2-苯基-1,4,5,6-四氢嘧啶, 亚氨基脒, 二氮杂环壬烯, 二氮杂双环十一碳烯(DBU), 等等), 双-, 三-或四脒, 胍(例如, 水溶性的胍如胍, 二甲基胍, 四甲基胍, 2-氨基咪唑啉, 2-氨基-1,3,4,5-四氢嘧啶; 描述在JP-A 63-70,845中的水不溶性单-或双胍; 双-, 三-或四胍)以及氢氧化季铵(例如, 氢氧化四甲铵, 氢氧化四乙铵, 氢氧化三乙基丁基铵, 氢氧化三甲基苄基铵, 氢氧化三辛基甲基铵, 氢氧化甲基哌啶翁, 等等。)

碱的前体(碱前体)是指能够释放出碱的化合物, 属于用于保持为显影的反应体系所需要的高PH值的化合物。US专利No.3,260,598和JP-A No. 62-129848例如公开了使用微溶于水的金属化合物和能够与该金属化合物的金属配位的配位体(即络合剂)的钠或钾盐并由它们的反应提高PH值的一种技术。在这种情况下, 微溶于水的金属化合物和该络合剂都是碱前体。此外, 能够使用在JP-A Nos. 56-13745和57-132332中描述的生成碱的试剂, 和描述在英国专利No. 998,949; US专利Nos. 3,220,846, 3,523,795; JP-A No. 50-22625, 59-168440, 59-168441, 59-180537, 60-237443, 61-32844, 61-36743, 61-52639, 61-51139, 61-51140, 61-52638, 61-53631, 61-53634, 61-53635, 61-53636, 61-53637, 61-53638, 61-53639, 61-53640, 61-55644, 61-55645, 61-55646, 61-219950 和61-251840中的释放或形成碱组分(碱前体)的化合物。

微溶于水的金属化合物的例子包括金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐和铝酸盐, 各在20℃的水中具有溶解度为0.5或更低(以g / 100 g水表示)。尤其, 由下面化学式(III)表示的金属化合物是优选的:

式 (III) Z_mX_n

其中Z表示除碱金属之外的金属；X表示氧负离子，氢氧根离子，碳酸根离子，磷酸根离子，硼酸根离子或铝酸根离子；m和n各自是为了让Z的价态数与X的价态数保持对等平衡所需要的整数。式(III)的金属化合物可含有结晶水或可形成复盐。优选的Z包括，例如，过渡金属离子如 Zn^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Fe^{2+} ， Mn^{2+} ， Cu^{2+} ，和 Hg^{2+} 和碱土金属离子如 Ba^{2+} ， Sr^{2+} 和 Ca^{2+} ，其中 Zn^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Mn^{2+} ，和 Cu^{2+} 是更优选的。优选的X包括，例如，氧负离子，氢氧根离子和碳酸根离子。微溶于水的金属化合物的示例性实例包括 $Zn(OH)_2$ ， ZnO ， $Co(OH)_2$ ， CoO ， $Ni(OH)_2$ ， $Cu(OH)_2$ ， $Fe(OH)_2$ ， $Mn(OH)_2$ ， $BaCO_3$ ， $SrCO_3$ ， $CaCO_3$ ，碱性碳酸锌，碱性碳酸钴，碱性碳酸镍，和碱性碳酸铋。就这些当中，当分散在含水介质中时不使分散体着色的化合物是优选的，而 ZnO 和 $Zn(OH)_2$ 是特别优选的。

在水存在下能够与构成微溶于水的金属化合物的如上所述的金属离子形成配合物的络合剂的例子包括与构成该微溶于水的金属化合物的金属离子形成螯合稳定性常数($\log K$)为1或1以上的配合物的那些络合剂。该络合剂描述在例如“Mukikagaku”(Comprehensive Inorganic Chemistry Series, 1959, 由Maruzen出版)；“金属螯合物”(1976, 由Nanko-do出版)；和A.E. Martell & R.M. Smith, 临界稳定性常数(Critical Stability Constants), 1-5卷(Plenum Press)中。它的示例性的实例包括氨基酸，氨基多羧酸，脂族羧酸(包括单-，二-，三-，和四羧酸类)，芳族羧酸和其衍生物，吡啶衍生物， β -二酮，多磷酸，聚丙烯酸酯类和异羟肟酸。该微溶于水的金属化合物或形成配合物的化合物(或络合剂)以0.1 - 100 mmol/m²和更优选1 - 50 mmol/m²的量引入。

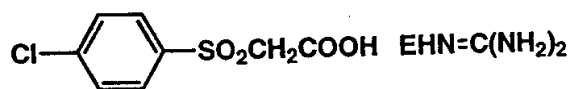
可在本发明中使用的优选的碱前体是由以上所述结构式(I)或(II)表示。

在通式(I)中，当m是1时 R_{11} 优选是芳基，当m是2时则是亚芳基。 R_{12} 和 R_{13} 各自是烷基，芳基或氢原子，而A氢原子是特别优选的。由B表示的有机碱优选是pKa值为9或9以上和沸点为145℃或145以上并具有9或9个以上碳原子的化合物；它的示例性实例包括二甲胺，胍，甲基胍，二

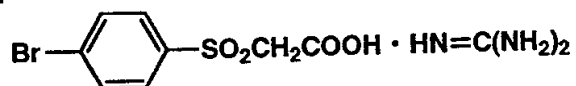
甲基胍, 2-氨基吡啶, 2-甲基咪唑, 2-氨基咪唑, 哌啶, 哌嗪, 和乙二胺。
优选的碱金属或碱土金属氢氧化物的实例包括氢氧化钠, 氢氧化钾, 氢氧化锂和氢氧化铯。

由通式(I)表示的化合物的示例性实例在以下给出, 但不限于这些。

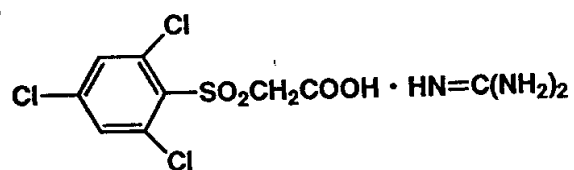
I-1



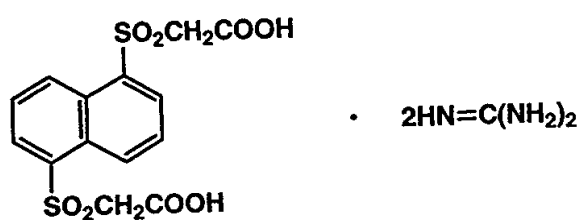
I-2



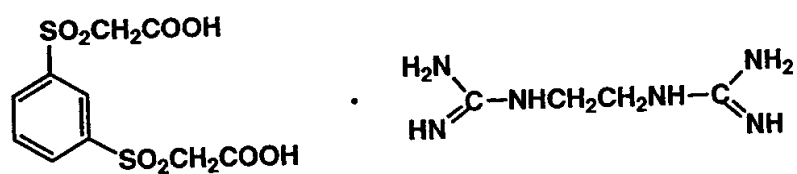
I-3



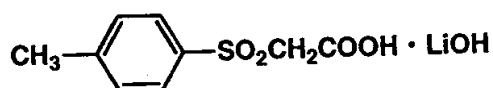
I-4



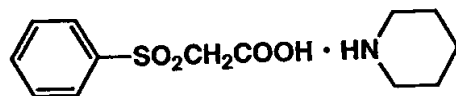
I-5



I-6



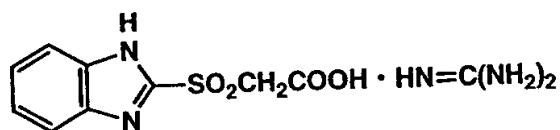
I-7



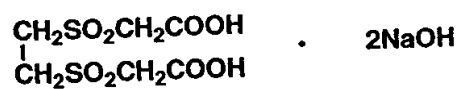
I-8



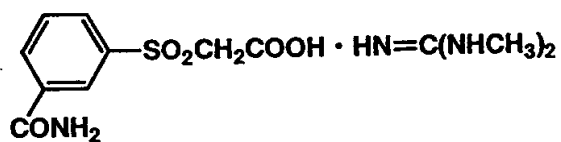
I-9



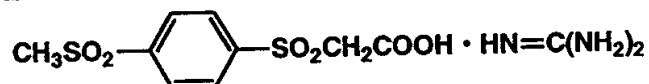
I-10



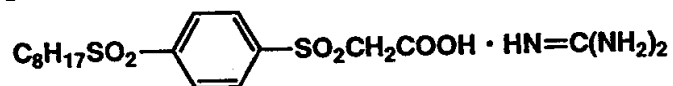
I-11



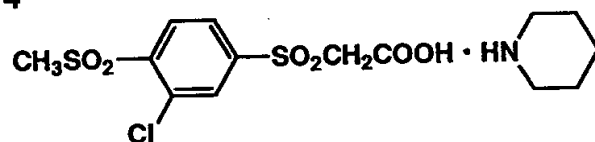
I-12



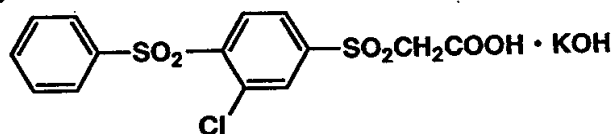
I-13



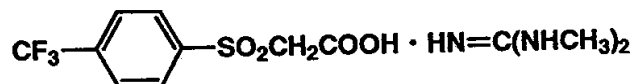
I-14



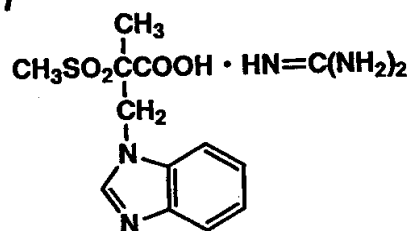
I-15



I-16



I-17

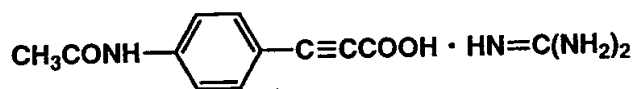


就这些化合物而言优选的是化合物(I-1), (I-2)和(I-12)。

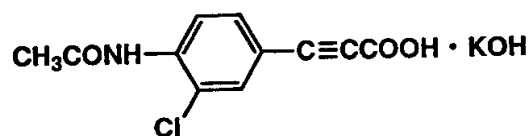
在通式(II)中, 当m是1时 R_{21} 优选是芳基, 当m是2时则是芳基。由B表示的有机碱优选是pKa值为9或9以上和沸点为145℃或145℃以上并具有9或9个以上碳原子的化合物; 它的示例性实例包括二甲胺, 胍, 甲基胍, 二甲基胍, 2-氨基吡啶, 2-甲基咪唑, 2-氨基咪唑, 哌啶, 哌嗪, 和乙二胺。优选的碱金属或碱土金属氢氧化物的实例包括氢氧化钠, 氢氧化钾, 氢氧化锂和氢氧化铯。

由通式(II)表示的化合物的示例性实例在以下给出, 但不限于这些。

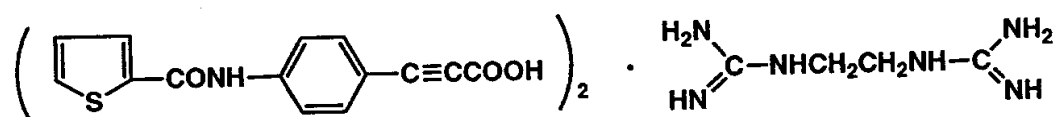
II-1



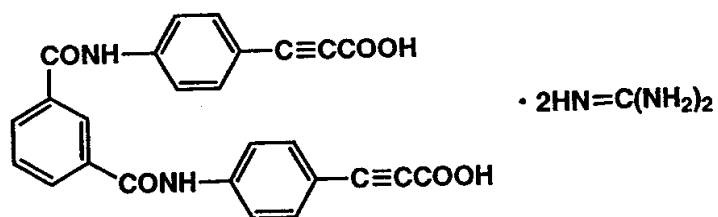
II-2



II-3



II-4



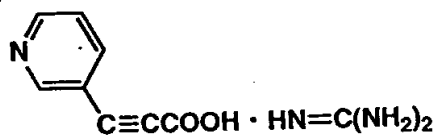
II-5



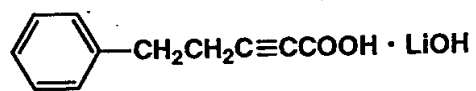
II-6



II-7



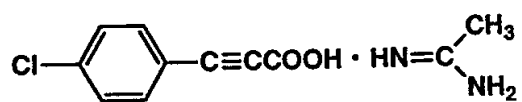
II-8



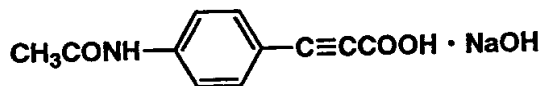
II-9



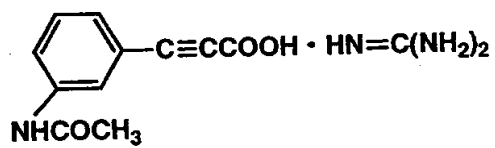
II-10



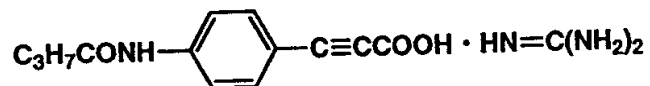
II-11



II-12



II-13



这些化合物中优选的是化合物(II-1), (II-10)和(II-12)。

在本发明中使用的优选碱前体包括邻苯二甲酸铵盐和草酸铵盐。铵盐的实例包括含季氮原子的各种化合物。具体地说, 胍, 甲基胍和二甲基胍是优选使用的(即, 以铵盐形式)和胍是特别优选的。优选的邻苯二甲酸铵盐或草酸铵盐的例子包括邻苯二甲酸胍盐和草酸胍盐。

显影剂, 由通式(I)或(II)表示的化合物, 和邻苯二甲酸或草酸的铵盐能够根据通常已知的方法引入, 其中包括将它以水溶液形式添加的方法和通过在亲水性有机溶剂如甲醇或丙酮中的溶液引入。此外, 显示出高疏水性的化合物被溶解在高沸点溶剂如邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 磷酸三甲苯酯或癸二酸二丁酯中和并以在水包油型分散体中的形式引入。

碱或碱前体优选以 $0.1 - 20\text{g/m}^2$, 和优选 $0.5 - 10\text{g/m}^2$ 的量引入。

在本发明中使用的处理元件优选含有卤化银溶剂或显影抑制剂。这些化合物能够以它们的结合物形式被包含在其中, 或数种此类化合物包含在其中。

为了在成像之后除去不需要的卤化银, 要求在处理元件中包含能够固定的化合物。在此类体系的一个实例中, 物理显影核和卤化银溶剂包含在处理元件中和照相材料的卤化银利用加热溶解并固定在处理层中。从照相材料中扩散出的已溶解的银盐在物理显影核上还原并转化成物理显影的银而固定在处理层中。能够使用通常已知的物理显影核如包括锌、镉、铁、铬、镍、锡、钴、铜和钨在内的重金属和包括钨、铂、银和金在内的贵金属以及这些金属的硫属(例如硫, 硒, 碲)化物的胶体微粒。这类物理显影核能够通过用还原剂如抗坏血酸, 硼氢化钠或氢醌还原相应的金属离子形成金属胶体分散体或通过混合可溶性硫化物、硒化物或碲化物溶液形成水不溶性金属硫化物、金属硒化物或金属碲化物的胶体分散体而获得。这样的分散体优选在亲水性粘结剂如明胶中形成。胶体状银颗粒的制备描述在US 2,688,601中。还可任选进行脱盐操作以除去可溶性盐, 而这在卤化银乳液的制备中是已知的。物理显影核的尺寸优选是 $2 - 200$ 纳米。物理显影核通常以 10^{-3} 到 100 mg/m^2 , 和优选 10^{-2} 到 10 mg/m^2 的量引入。在含有亲水性粘结剂的涂料溶液中, 例如, 硝酸银和硫化钠,

或氯金酸和还原剂可相互反应引起成核。银，硫化银或硫化钯优选用作物理显影的核。

为了将卤化银固定在该体系中，能够引起物理显影的还原剂需要存在于含有物理显影核的层中。非扩散性的还原剂被引入该层中；和可扩散的还原剂可包含在该照相材料或处理元件中。作为具有该功能的还原剂，通常已知的辅助显影剂是优选使用的。

无需使用物理显影核或还原剂就可固定卤化银。在这种情况下，银离子的所谓盐取代由卤化银溶剂引起，形成对光不敏感的银盐。

在任一种情况下，在照相现有技术中已知的卤化银溶剂都可以使用。因此，硫代硫酸酯(盐)，硫代亚硫酸酯(盐)，硫氰酸酯(盐)，硫醚化合物如1,8-二-3,6-二硫杂辛烷，2,2'-硫代二乙醇和6,9-二氧杂-3,12-二硫杂十四烷-1,14-二醇描述在JP-B No.47-11386中，含有5-或6-元酰亚胺环的化合物如尿嘧啶和乙内酰脲描述在日本专利申请No.6-325350，巯基化合物，硫尿嘧啶化合物，含有巯基团的含氮杂环化合物描述在JP-A 4-365037的11-21页和5-66540的1088-1092页中，通式(I)的化合物描述在JP-A 53-144319。描述在Analytica Chimica Acta第248卷，604-614(1991)中的三甲基三唑鎓硫醇盐的Meso-离子硫醇盐化合物也是优选的。描述在日本专利申请6-206331中的用于将卤化银固定以稳定它的化合物也是可以使用的。这些卤化银溶剂可结合使用。在前述化合物当中，亚硫酸酯(盐)和5-或6-元酰亚胺环化合物如尿嘧啶和乙内酰脲更是优选的。特别是，尿嘧啶或乙内酰脲以钾盐形式的引入导致在贮存过程中恶化光泽度的改善。

在处理层中卤化银溶剂的总含量优选是0.01 - 100 mmol/m²，更优选0.1 - 50 mmol/m²，和更优选1 - 30 mmol/m²。照相材料的卤化银溶剂与银覆盖层的摩尔比优选是1/20到20，更优选1/10到10，和再更优选1/3到3。卤化银溶剂可加入到溶剂如水，甲醇；乙醇，丙酮，二甲基甲酰胺或甲基丙二醇，或含水的碱性或酸性溶液。另外，它能够以固体颗粒分散体形式加入到涂敷溶液中。

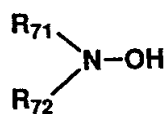
优选的银溶剂和/或显影抑制剂包括，例如，描述在JP-A 55-28099中

的二醇；具有氨基桥接基团的巯基抑制剂；巯基苯并唑类(mercaptobenzoazoles)，巯基二唑类(mercaptodiazoles)和巯基四唑类(mercaptotetrazoles)；含疏水性基团的巯基四唑，巯基苯并唑和巯基唑描述在JP-A 1-167750；和1,3- 硫-氮化合物描述在JP-A 6-51474中。该银溶剂和/或显影抑制剂优选以0.0001 - 100 mmol/m²，和更优选0.01 - 20 mmol/m²的量使用。

该处理元件优选含有1 - 50 mmol/m²的卤素离子。卤素离子以低于1 mmol/m²的卤素离子含量使用将导致增加的染色和增加的雾化，而且超过50 mmol/m²的含量将延迟显影，使得很难获得最大密度。对于卤素离子直接加入到该处理元件中的情况，提供氯离子的原料包括例如氯化钠，氯化钾，氯化铵，氯化镍，氯化镁，氯化锰，氯化钙，和氯化镉。这些当中优选的是氯化钠和氯化钾。溴离子供应源包括例如溴化钠，溴化钾，溴化铵，溴化锂，溴化钙，溴化镁，溴化锰，溴化镍，溴化镉，溴化铈，和溴化铈。这些当中优选的是溴化钾和溴化钠。该卤素离子能以其它添加剂的抗衡离子形式引入。

在本发明中使用的该处理元件优选含有由下面通式(7)表示的化合物：

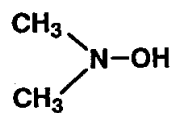
通式 (7)



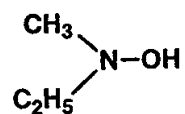
其中R₇₁和R₇₂各自表示氢原子或取代烷基。烷基的取代基包括，例如，磺酸基，羟基，烷氧基如甲氧基、乙氧基或丙氧基，羧基，氨基，膦酸基团，次膦酸基团和亚磺酸基团。通式(7)化合物的优选含量是1 - 50 mmol/m²，和优选3 - 25 mmol/m²。不足的含量将导致显影剂劣化，而过多的含量将导致降低的染料形成速率和降低的最大密度。

由通式(7)表示的化合物的示例性实例在以下给出，但不限于这些。

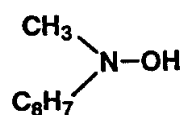
7-1



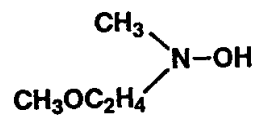
7-2



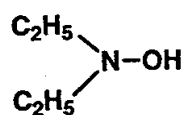
7-3



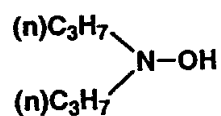
7-4



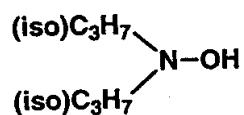
7-5



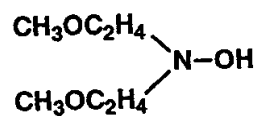
7-6



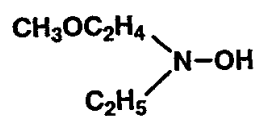
7-7



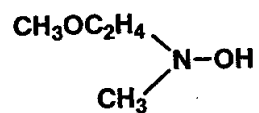
7-8



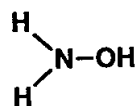
7-9



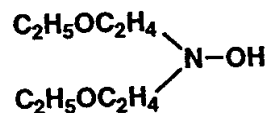
7-10



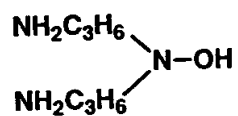
7-11



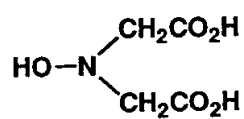
7-12



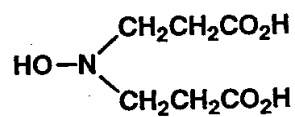
7-13



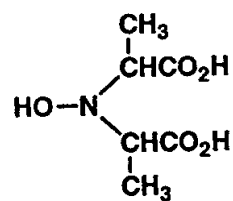
7-14



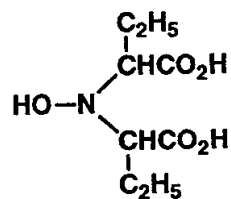
7-15



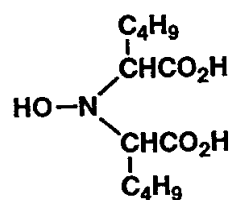
7-16



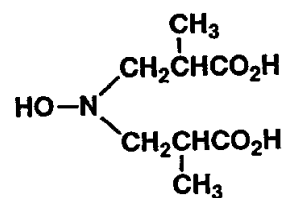
7-17



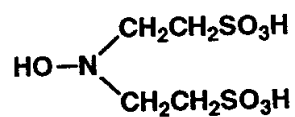
7-18



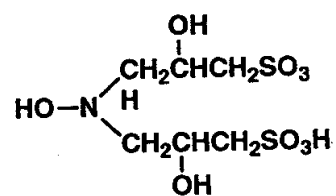
7-19



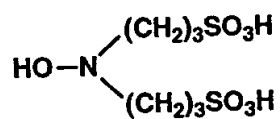
7-20



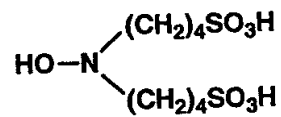
7-21



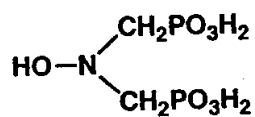
7-22



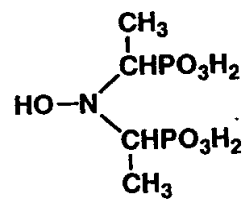
7-23

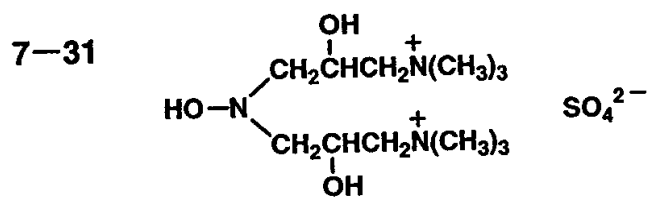
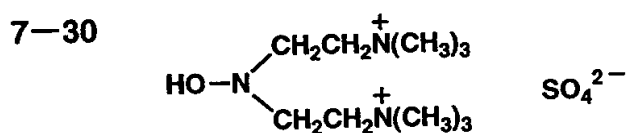
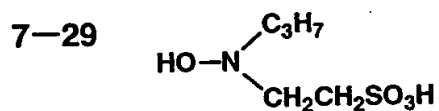
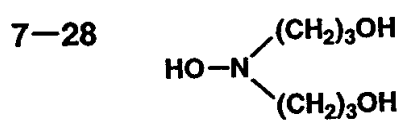
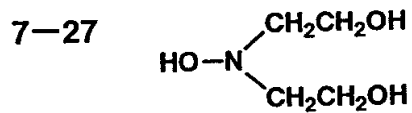
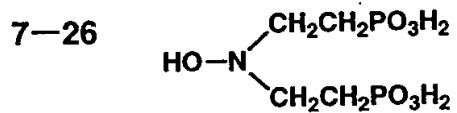


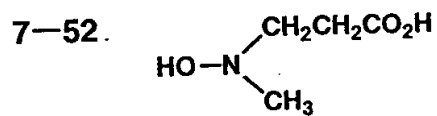
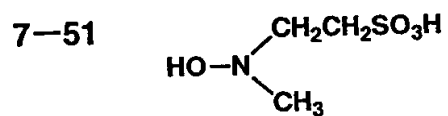
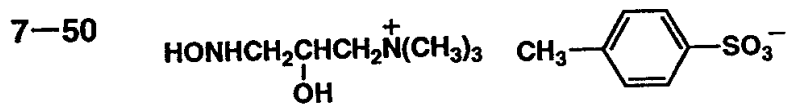
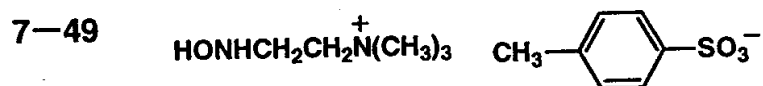
7-24



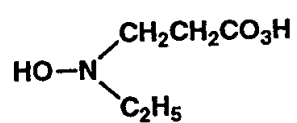
7-25



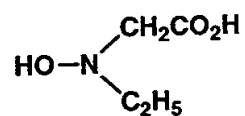




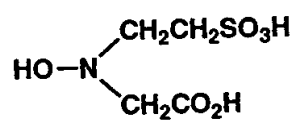
7-53



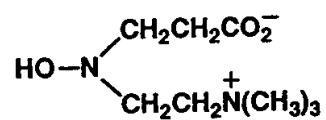
7-54



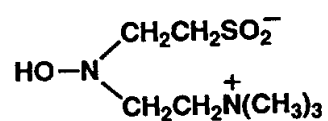
7-55



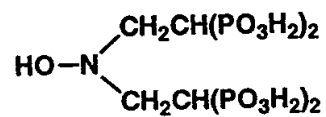
7-56



7-57



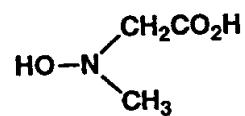
7-58



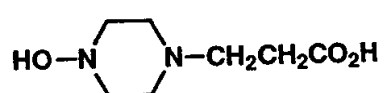
7-59



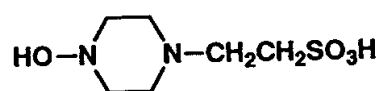
7-60



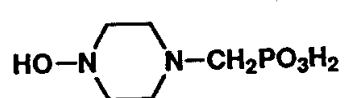
7-61



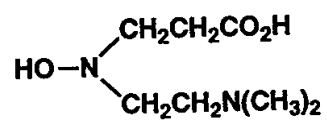
7-62



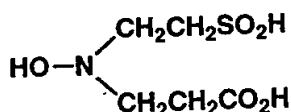
7-63



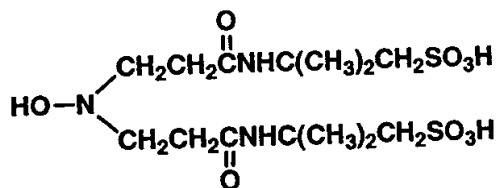
7-64



7-65



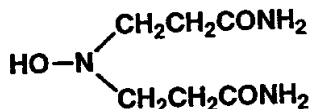
7-66



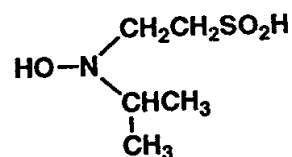
7-67



7-68



7-69



例举的化合物中特别优选的是化合物7-5, 7-12和7-20。通式(79)的化合物能够容易地根据现有技术中已知的方法合成。

在本发明中, 高温显影是优选的。因此, 在本发明中的高温显影是指在比常规显影更高的温度下进行的显影, 优选在43℃或更高, 更优选在55℃到95℃的温度下。当使用本发明的处理元件进行该高温显影时, 优选的是使用少量的含水介质(包括水)以加速显影, 促进处理物质的转移或促进不需要的物质的浸出。特别地, 在通过使用微溶于水的碱性金属化合物和能够与构成该碱性金属化合物的金属离子形成配合物的化合物的结合物产生碱的方法中, 含水介质的使用是不可缺少的。该水介质可含有无机碱金属盐或有机碱, 低沸点溶剂, 表面活性剂, 防阴翳剂, 与微溶于水的金属化合物形成配合物的化合物, 杀菌剂, 或防腐剂。在本

发明中，含有前述添加剂的溶液也包括在本发明中所使用的“水”中。用作分散介质的水或任何含水介质是可以使用的。它的例子包括蒸馏水，自来水，井水，和矿泉水。在通过使用照相材料和处理元件进行高温显影的装置中，水或含水介质可使用一次或通过再循环反复使用。对于后一种情况，含有洗出的组分的水是可以使用的。可以使用在JP-A 63-144354，63-144355，62-38460和3-210555中描述的装置或水(含水介质)。水或含水介质可提供到照相材料和处理元件两者中。其用量是与为了让整个涂敷层(底层除外)溶胀到其最高程度所需要的量的1/10到1对应的量。描述在JP-A 62-253159和63-85544中的水提供方法是优选使用的。让溶剂包含在微胶囊中或者以水合物形式封闭在照相材料和处理元件之一或两者中是适宜的。所提供的水或含水介质的温度优选是30 - 60℃，如JP-A 63-85544中所述。

表达短语“在水或含水介质的存在下”是指水存在于在照相材料的乳液侧上提供的组分层和处理元件的组分层两者的至少一个中。

在较高温度下显影的装置

当在较高温度下对照相材料显影时，通常已知的加热设备是可使用的，其中包括将它与加热模块或面板加热器接触的系统，将它与加热滚筒或加热鼓接触的系统，将它与红外线或远红外线灯加热器接触的系统，让它通过保持在高温下的气氛的系统，以及使用高频加热系统的方法。除了这些外，另一种系统也可使用，其中在照相材料或图象接收元件的背侧上提供放热的传导材料和使用电致生热的焦耳热(Joule heat)。在这种情况下，描述在JP-A 61-145544中的放热元件能够使用。可以使用以光敏层面对处理层的形式将处理元件叠合在照相材料上的方法，按照JP - A 62 - 253159和61 - 147244中所述。此外，优选的是在叠合之前，在80 - 150℃的温度下将处理元件预热10 - 300秒的时间。

用于在较高温度下处理包括本发明的处理元件的照相材料的各种类型的装置能够采用，以及描述在JP-A 59-75247、59-177547、59 - 181353、60 - 18951，接受公众检查的日本实用新型出版物No.62-25944，日本专利申请号4-277517、4 - 243072、4 - 244693、6 - 164421和6 - 164422中的装

置是优选使用的。商购装置的实例包括Picrostat100, Picrostat200, Picrostat300, Picrostat330, Picrostat50, Picrography300 和 Picrography2000 (全部出自Fuji Photo Film Co., Ltd.)。

作为包含在照相材料中的微溶于水的金属化合物, 能够使用前面所述的化合物。含有络合剂的水溶液或具有PH值9.5的溶液能够通过溶解上述化合物来获得。

在本发明的一个实施方案中, 通过涂层系统或经由气相供给液滴的系统可将水提供到照相材料或处理元件中。各种器具适用于此类系统, 其实例包括将水涂敷到需要提供水的材料上的水涂敷器具, 如幕涂机; 和利用加压装置对水施加压力以喷射水的喷水器具, 如喷墨打印机的喷墨头或喷管。

表达短语“经由气相供给液滴”是指液体供给部件将水的液滴通过气体空间供给但不与待供给的材料表面接触。在通过气相供给液体的器具当中, 由加压器具引起喷射水的喷水器具是特别优选的, 水供给器具配有通往水压腔室的水供应线路, 在该腔室中水是通过加压器具实施加压的。加压器具优选是使用压缩空气, 螺线管, 液体沸腾或通过电-机械转化手段的变形的一种加压方式。通过电-机械转化手段的变形的实例包括压电基元。在本发明中使用的水供给器具优选是导致水通过喷嘴喷射出来的类型。考虑到喷射稳定性, 喷射孔板的单个孔的面积优选是 $500 - 10000 \mu\text{m}^2$, 和更优选 $1000 - 8000 \mu\text{m}^2$ 。孔可以是圆形, 方形或椭圆形。在喷射孔板和需要供给水的材料之间的距离优选是50微米-5毫米, 和更优选100微米到1毫米。为了由水供给器具将足够的水供给到材料上, 水优选以每次30-500mg和更优选40-300mg的量, 每秒500-20000次和更优选1000-1500次供给。在本发明中, 液体供给量是指每只喷嘴一次的喷射量或单个液滴的量。考虑到水供给量和水供给器具的寿命, 喷射孔的数目优选是1到100个。通过气相供给液体能够使用现有技术中已知的方法来进行, 如US专利5,698,382和WO98/19216中所述。

通过涂层系统供给水是通过让水供给器具与材料表面接触或通过在水供给器具和材料表面之间提供与所供给水厚度相当的间隔, 来将水通

过涂敷供给到材料表面上。在这种情况下，排除了让材料浸入装有水的水槽中以便使组分从本体溶液中通过扩散渗透入材料内的方法。这样的水供给器具包括，例如，气刀涂布器，刮刀涂布器，棒式涂布器，刀涂器，挤压涂布器，浸渍涂布器，反向涂布器，转移涂布器，幕涂器，贴合辊涂布器，滑槽涂布器，凹槽辊涂布器，辊式吻涂器，液滴涂布器，涂铸器，喷雾涂布器，压延涂布器和挤压涂层器。

供给的水量优选是 $35 - 200 \text{ ml/m}^2$ ，和更优选 $60 - 120 \text{ ml/m}^2$ 。对于水的量不足的情况，从处理元件提供的水溶性化合物的溶解是不充分的，使显影放慢。过多的水供给量会冲稀水溶性化合物的浓度，还使显影失效。所供给水的温度优选是 15°C 到 50°C 。层的溶胀(或吸水)速率在低于 15°C 下是不够的，在高于 50°C 的温度下该层容易发生不均匀的溶胀。

水或含水介质的表面张力优选是 15×10^{-3} 到 $60 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ，和更优选 18×10^{-3} 到 $45 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。对于低于下限的情况，所供给水的量是不稳定的和对于超过上限的情况，所供给的水不会均匀的铺展开，导致处理的不均匀性。表面张力能够通过选择表面活性剂或溶剂的类型，或通过调节表面活性剂或溶剂的量来加以控制。表面张力能够通过任何通常已知的方法来测量，例如按照F.Kitahara, S.Hayano & I.Hara (1938年3月1日，由Kodan - sha出版)在“Analysis and Test of Surfactant(表面活性剂的分析 and 试验)”中所述。在本发明中，表面张力是在 25°C 下通过任何常规方法测量的。水溶性的表面活性剂优选用于在本发明中控制表面张力。它的示例性实例描述在RD308119，1005页，XI。

水或含水介质的粘度优选是1.5到10cp，更优选1.6到8cp，和再更优选1.8到5cp。对于低于1.5 cp的情况，所供给水的量是不稳定的和对于超过10 cp的情况，所供给的水不会均匀的铺展开，导致处理的不均匀性。该粘度例如能够通过如下手段来控制：将水溶性聚合物的含量保持在不影响处理性能的范围内，控制盐浓度在不影响处理性能的范围内，或允许包含亲水性溶剂，但是不局限于这些。水溶性聚合物的实例包括乙烯基聚合物和它们的衍生物，如聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯基吡啶翁卤化物，和各种改性聚乙烯醇；含丙烯酰基的聚合物如聚丙烯酰胺，

聚二甲基丙烯酰胺, 聚二甲基氨基丙烯酸酯, 聚(丙烯酸钠), 丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物, 聚(甲基丙烯酸钠), 丙烯酸/乙烯醇共聚物; 天然聚合物材料和它们的衍生物如淀粉, 氧化淀粉, 羧基淀粉, 双醛淀粉, 阳离子淀粉, 糊精, 海藻酸钠, 金合欢胶, 酪蛋白, 普鲁兰(pulullan), 葡聚糖, 甲基纤维素, 乙基纤维素, 羧甲基纤维素, 和羟甲基纤维素; 和合成的聚合物如聚乙二醇, 聚丙二醇, 聚乙烯醚, 聚甘油, 马来酸/烷基乙烯基醚共聚物, 马来酸/N-乙烯基吡咯共聚物, 苯乙烯/马来酸酐共聚物和聚乙烯亚胺。这些聚合物当中, 聚乙烯基吡咯烷酮, 聚乙烯醇和聚亚烷基二醇是优选的。

在本发明中使用的水或含水介质的电导率优选是 $0.01 - 1000 \mu\text{s/cm}(25^\circ\text{C})$ 。该电导率能够容易地通过在JIS K 0400-13-10(1999)中所定义的方法测量。对于使用显示出过高电导率的水或含水介质的情况, 其中所存在的电解质会影响显影性能, 当反复使用时导致密度太不均匀。该电导率更优选是 $0.01 - 600 \mu\text{s/m}$ 。对于水供给装置装有电导率检测器的情况, 通常已知的欧姆计能够使用和例如, 使用两个铂电极的传感器能够使用。自动用新鲜水交换水或含水介质的系统或当检测的电导率超过前述上限时通过鸣笛警告这一交换的系统可与电导率检测器一起一起安装。

残余的游离氯浓度优选是 $0.1 - 200 \text{ ppm}$ 。残余的游离氯浓度能够容易地通过在JIS K 0400-3(1999)中所定义的方法测量。对于使用显示出过高残余游离氯浓度的水或含水介质的情况, 其中所存在的电解质会影响显影性能, 当反复使用时导致密度太不均匀。当浓度低于 0.1 ppm 时, 杀菌作用降低和水不溶性物质释放出来, 引起图象缺陷。残余的游离氯浓度更优选是 $0.2 - 150 \text{ ppm}$ 。

用过滤直径为 $0.015 - 10$ 微米的过滤器过滤的水或含水介质是优选的。在本发明中可用的过滤器的实例包括市场上可买到的聚砜膜滤器, 具有滤网直径为 $0.02, 0.025, 0.1, 0.22, 0.33, 0.65, 1.2, 3.0, 5.0$ 或 8.0 微米。经过过滤的水或含水介质的使用可以除去大于除去限度的不溶性物质, 防止了图象缺陷和在叠合材料时增强了紧密度, 从而可获得不会

在密度上有不均匀性的图象。

优选的是在提供水或含水介质之后，叠合在照相材料上的处理元件在 $4-200\text{N/m}^2$ 的压力下压缩至少一次。据此，压缩会除去过剩的水或含水介质，均匀地提供水或含水介质，在叠合之后进一步增强了在照相材料和处理元件之间的紧密度。对于压力小于 4N/m^2 的情况，这样的效果不能实现和对于超过 200N/m^2 的情况，过大的负荷常常引起材料受损或当从照相材料上剥离处理元件时会遇到剥离麻烦。压缩优选是将叠合材料在挤压双辊之间通过来进行。

在显影之前或过程中，优选的是在 $20-150^\circ\text{C}$ 的温度下加热照相材料或处理元件。可以想到，加热增强了水的渗透和其均匀性，导致减少了在处理中的不均匀性和减少了在反复处理中的密度变化。加热能够按照通常已知的方式来进行，要求：材料在已加热至给定温度的双辊之间通过，材料通过已加热至给定温度的容器或在与加热至给定温度的输送带接触的同时输送该材料。这些当中，优选的是让材料在加热的双辊之间通过。加热温度优选是 40°C 到 90°C 。

在本发明中，从将水或含水介质提供到照相材料或处理元件中到开始显影为止的时间优选是15到300秒。对于短于15秒的情况，水或含水介质的渗透进行得不均匀，导致包含在材料中的水溶性化合物的不均匀扩散。对于超过300秒的情况，现已证明，水部分地蒸发，在材料的周边引起不均匀性或引起二级反应而影响显影。

根据本发明获得的图象是通过使用图像传感器如扫描仪或CCD摄像头来获取并转化成电子影象信息。在本发明中使用的扫描仪是通过对处理过的照相材料进行光学扫描所获得的反射或透射密度转化成图像信息的装置。扫描该处理过的照相材料一般或优选是以扫描仪的光学部分的运动方向不同于处理过的照相材料的运动方向的方式进行的。然而，该处理的照相材料可以固定和扫描仪的光学部分单独运动；另外，扫描仪的光学部分可以固定和处理过的照相材料单独运动。它们的结合方式也可以进行。处理过的照相材料的图像信息优选以这样一种方式读入：具有不同波长的至少三束光(每一束是在染料吸收的波长范围内)进行全面照

射或通过狭缝扫描以测量反射或透射的光。在这种情况下，漫射光在除去由于消光剂或裂纹所产生的信息上是更优选，优于反射光。在接收区域中优选使用半导体图象传感器(例如，区域型CCD，CCD线-传感器，等等)。该处理元件可存在或不存在于图象读数中。

如此获得的图象能够使用各种类型的图像显示装置来浏览。它们的例子包括彩色或黑白CRT，液晶显示器，等离子体发射显示器和Et显示器。

此外，如此读取的图象信号可输出到记录材料中以形成图象。除了卤化银照相材料之外，通过使用各种类型的硬复制装置还能够使用各种记录材料，这些装置包括喷墨系统，升华型热转移系统，熔化型热转移系统，电子照相系统，Cycolor系统，热彩色照相(thermoautochrome)系统，卤化银彩色相纸系统和卤化银光热照相系统。

在本发明的一个实施方案中，没有经过漂白和定影处理的已显影照相材料的图像信息是用图像传感器如扫描仪读取的并转化成数字图象消息。因此，漂白和定影液能够节省，处理时间也缩短。在将卤化银照相材料显影之后，已显影的图象被转化成数字图象消息，这样没有必要贮存卤化银照相材料本身的图象和这样的方法也被淘汰。漂白和定影处理描述在“Shashin Kogaku no Kiso”(照相工程基础)，由日本照相科学和工程协会编辑(1979年第一版)，4.2.3.和4.3.3节。

在图像传感器如扫描仪中，优选使用红外线。由于显影的卤化银照相材料没有固定或漂白，当用图像传感器如扫描仪读取照相材料照相材料的图象时，由已显影的银和保留在照相材料中的卤化银引起的电子噪音也存在。然而，当使用红外线读取该噪音的图象数据时，噪音能够通过数字图象消息校正以获得优异的数字图象消息。

实施例

下面根据实施例来描述本发明，但本发明的实施方案并不限于这些实施例。

实施例1

种子乳液T-1的制备

根据以下操作程序制备由具有两个平行双平面的种子母粒组成的种子乳液T-1。

A-1溶液

骨胶原明胶	38.0g
溴化钾	11.7g
水量补偿到	34 升

B-1溶液

硝酸银	810g
水量补偿到	3815ml

C-1 溶液

溴化钾	567.3g
水量补偿到	3815ml

D-1 溶液

骨胶原明胶	163.4g
$\text{CH}_3 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CHCH}_3\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	5.5ml
(m+n = 9.77, 10%乙醇溶液)	
水量补偿到	3961ml

E-1 溶液

硫酸(10%)	91.1ml
---------	--------

F-1 溶液

56%乙酸水溶液	必要量
----------	-----

G-1溶液

氨水 (28%)	105.7ml
----------	---------

H-1 溶液

氢氧化钾水溶液 (10%)	必要量
---------------	-----

向通过使用在JP-A 62-160128中描述的搅拌器在30℃下剧烈搅拌的溶液A-1中添加溶液E-1, 然后, 通过双喷嘴加料器以恒定流速经过1分钟时间添加溶液B-1和C-1各279ml, 形成卤化银核母粒。

后来, 向其添加溶液D-1, 在温度经过31分钟升高至60℃之后, 进

一步添加溶液G-1, 在用溶液H-1调节PH值到9.3之后, 熟化进行6.5分钟。然后, 在用溶液F-1将PH值调节至5.8之后, 通过双喷嘴喷射法经过37分钟添加残留的B-1和C-1溶液, 然后乳液立即脱盐。从所得到的种子乳液的电子显微镜观察得到证实, 乳液是由具有两个平行双平面的、平均粒径(等同圆周直径)为0.72微米和粒径分布为16%的单分散卤化银种子母粒组成。

扁平母粒乳液Em-1的制备

使用种子乳液T-1和下列溶液, 制备乳液(Em-1)。

A-2 溶液

骨胶原明胶	519.9g
$\text{CH}_3 \cdot \text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CHCH}_3\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($m+n=9.77$, 10% 乙醇溶液)	4.5ml
种子乳液 (T-1)	5.3mol当量
水量补偿到	18.0 升

B-2 溶液

3.5N 硝酸银水溶液	2787ml
-------------	--------

C-2 溶液

溴化钾	1020g
碘化钾	29.1g
水量补偿到	2500ml

D-2 溶液

溴化钾	618.5g
碘化钾	8.7g
水量补偿到	1500ml

E-2 溶液

溴化钾	208.3g
水量补偿到	1000ml

F-2 溶液

56 wt.%乙酸水溶液

必要量

G-2 溶液

溴化钾

624.8g

水量补偿到

1500ml

H-2 溶液

由3.0wt.%明胶和细碘化银颗粒(平均直径0.05微米)组成的微粒乳剂*

0.672 mol当量

*制备

向9942mL的含有0.254摩尔碘化钾的5.0 wt.%明胶水溶液中以恒定流速经过35分钟加入3092 mL的含有10.59摩尔硝酸银的水溶液和3092 ml的含有10.59摩尔碘化钾的水溶液。在加料期间, 温度保持在40℃, pH和和EAg没有特意控制。

I-2 溶液

含 1.4×10^{-6} mol/mol Ag的硫脲二氧化物的水溶液

10 ml

J-2 溶液

含 1.4×10^{-6} mol/mol Ag的乙基硫代磺酸钠的水溶液

100 ml

K-2 溶液

10%氢氧化钾水溶液

必要量

向反应器中加入溶液A-2和在添加溶液I-2之后, 在75℃下剧烈搅拌下通过双喷嘴加料器添加溶液B-2, C-2和D-2, 如下所示, 这样让种子母粒生长以制备对比卤化银颗粒乳液Em-1。这里考虑到临界生长速率, 以加速的流速添加溶液B-2、C-2和D-2以生产除了正在生长的种子母粒以外的细颗粒并且由于在正在生长的颗粒之间没有发生奥斯特瓦尔德熟化而增宽粒径分布。母粒生长是以这样的方式进行的: 进行第一次加料, 同时, 在反应器内溶液的温度、pAg和pH分别被控制在75℃, 8.9和5.8。在第一次加料中, 添加65.8%的溶液B-2。其后, 温度经过15分钟升高至60℃, 以恒定流速经过2分钟时间添加溶液H-2, 然后在控制温度

在60℃、pAg在9.4和pH在5.0的同时进行第二次加料，其中添加剩余的B-2。pAg和pH各自通过添加溶液E-2、F-2和K-2来控制。在完成颗粒形成之后，根据在JP-A 5-72658中描述的操作程序将乳液脱盐，然后通过添加明胶进行再分散而获得了pAg为8.06和pH为5.8的乳液。从卤化银乳剂颗粒的电子显微镜观察得到证实，所获得的乳液是由具有平均直径1.50微米、粒径分布14%和平均纵横比7.0的一种单分散的、六角形扁平的卤化银颗粒组成。

添加的溶液	添加时间 (min)	添加的银量 (%)	碘含量 (mol%)	附注
B-2 C-2	0.00	0.0	2.0	第一次添加
	5.26	11.7	2.0	
	8.63	21.2	2.0	
	12.65	34.8	2.0	
	12.81	47.3	2.0	
	19.85	65.8	2.0	
B-2 D-2	0.00	65.8	1.0	第二次添加
	6.23	73.8	1.0	
	12.62	82.5	1.0	
	18.67	91.1	1.0	
	24.42	100.0	1.0	

化学增感光谱增感

乳液Em-1被分成较少量的数份，向其中每一份中添加光谱增感染料，添加最佳量的硫氰酸钠、硫代硫酸钠、三乙基硫脲、氯金酸和1-(3-乙酰胺基苯基)-5-巯基四唑(AF-5)，所得到的乳液在50℃下经过最佳的一段时间进行熟化。在熟化结束后，将乳液冷却和向其添加稳定剂ST-1和防阴翳剂AF-5获得了红敏的卤化银乳剂-1，绿敏的卤化银乳剂-1，和感蓝的卤化银乳剂-1。按如下方式向各乳液中添加增感染料，其中用量是对于每摩尔的卤化银来说的：

红敏的卤化银乳剂-1

增感染料 (SD-1)	0.04 mmol
增感染料 (SD-2)	0.08 mmol
增感染料 (SD-3)	0.04mmol
增感染料 (SD-4)	0.13mmol

绿敏的卤化银乳剂-1

增感染料 (SD-5)	0.04mmol
增感染料 (SD-6)	0.03mmol
增感染料 (SD-7)	0.17mmol
增感染料 (SD-8)	0.02mmol
增感染料 (SD-9)	0.02mmol
增感染料 (SD-10)	0.02mmol

感蓝的卤化银乳剂-1

增感染料 (SD-11)	0.19mmol
增感染料 (SD-12)	0.06mmol

处理元件P-1的制备

在透明埋入式(subbed)PEN基材(85微米厚)上, 将下列组合物各自涂敷以制备处理元件P-1。各添加剂的量用 mg/m^2 表达。

第一层 (mg/m^2)

明胶	280
水溶性聚合物 (PS-2)	12
表面活性剂(SU-3)	14
硬化剂 (H-S)	185

第二层

明胶	2400
水溶性聚合物(PS-3)	360
水溶性聚合物(PS-1)	700
水溶性聚合物 (PS-4)	600

高沸点溶剂(OIL-3)	2000
吡啶甲酸胍	2800
喹啉酸钾	225
喹啉酸钠	180
表面活性剂(SU-3)	24
第三层	
明胶	240
水溶性聚合物(PS-1)	24
硬化剂(H-5)	180
表面活性剂 (SU-3)	9
第四层	
明胶	220
水溶性聚合物 (PS-2)	60
水溶性聚合物(PS-3)	200
硝酸钾	12
消光剂 (PM-2)	10
表面活性剂(SU-3)	7
表面活性剂(SU-5)	7
表面活性剂(SU-6)	10

另外，按照与P-1同样的方式制备照相元件P-1(A)，只是在第二层中使用的吡啶甲酸胍(胍的吡啶甲酸盐)不使用但包含显影剂A-1 ($1560\text{mg}/\text{m}^2$)。按照与P-1同样的方式制备照相元件P-1(B)，只是在第二层中使用的吡啶甲酸胍被 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 的对苯二甲酸胍代替。按照与P-1同样的方式制备照相元件P-1(C)，只是在第三和第四层之间提供热水可溶的层而且在第四层中含有显影剂(A-1)。按照与P-1同样的方式制备照相元件P-1(D)，只是在第三和第四层之间提供热水可溶的层而且在第一层中含有 $2\text{g}/\text{m}^2$ 的2-二乙基氨基乙基-1-巯基四唑和 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的明胶。

卤化银乳剂的制备

由含有3 mol%碘和显示ECD(圆当量直径)为0.59微米、平均纵横比

为3.4和粒径变化系数为16%的单分散扁平碘溴化银颗粒组成的卤化银乳剂与乳液Em-1类似地进行化学增感和光谱增感以获得红敏的卤化银乳剂-2, 绿敏的卤化银乳剂-2和感蓝的卤化银乳剂-2。按如下方式向各乳液中添加增感染料, 其中用量是对于每摩尔的卤化银来说的:

红敏的卤化银乳剂-2

增感染料 (SD-1)	0.08 mmol
增感染料 (SD-3)	0.08 mmol
增感染料 (SD-4)	0.42 mmol

绿敏的卤化银乳剂-2

增感染料 (SD-S)	0.04 mmol
增感染料 (SD-6)	0.15 mmol
增感染料 (SD-7)	0.35 mmol
增感染料 (SD-9)	0.05 mmol

蓝敏的卤化银乳剂-2

增感染料 (SD-11)	0.38 mmol
增感染料 (SD-12)	0.11 mmol

照相材料101的制备

使用所获得的卤化银乳剂, 下列感光层组合物各自接连涂敷在透明埋入式PEN基材(85微米厚)上, 制备处理元件P-1。各添加剂的量用mg/m²表示, 卤化银由换算为银的当量表示。

第一层(防光晕层)

明胶	800
UV吸收剂(UV-1)	200
高沸点溶剂 (OIL-2)	200
氢氧化锌	500
染料 (AI-1)	280
染料 (AI-2)	240
染料(AI-3)	400

第二层(青色染料形成层)

明胶	1000
红敏的卤化银乳剂-1	350
红敏的卤化银乳剂-2	290
彩色显影剂 (A-1)	520
青色偶合剂 (C-1)	230
青色偶合剂 (C-2)	160
高沸点溶剂(OIL-1)	460
高沸点溶剂(OIL-2)	130
防阴翳剂 (AF-6)	1

第三层 (中间层)

明胶	800
染料 (AI-2)	160
添加剂(HQ-2)	20
高沸点溶剂(OIL-2)	60
水溶性聚合物 (PS-1)	60
氢氧化锌	500

第四层(品红色染料形成层)

明胶	1800
绿敏的卤化银乳剂-1	350
绿敏的卤化银乳剂-2	290
彩色显影剂 (A-1)	520
品红色偶合剂 (M-I)	400
高沸点溶剂(OIL-1)	460
高沸点溶剂(OIL-2)	90
防阴翳剂 (AF-6)	1
水溶性聚合物 (PS-1)	20

第五层 (中间层)

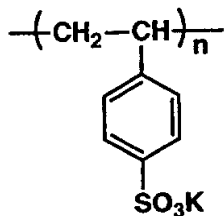
明胶	800
----	-----

染料 (AI-1)	320
添加剂(HQ-1)	6
添加剂 (HQ-2)	20
高沸点溶剂(OIL-1)	75
氢氧化锌	300
第六层(黄色染料形成层)	
明胶	3200
蓝敏的卤化银乳剂-1	670
蓝敏的卤化银乳剂-2	550
彩色显影剂 (A-1)	520
黄色偶合剂 (Y-1)	1060
高沸点溶剂	450
高沸点溶剂	300
防阴翳剂 (AF-6)	2
水溶性聚合物(PS-1)	40
第七层(中间层)	
明胶	1500
水溶性聚合物(PS-1)	60
氢氧化锌	700
第八层(保护层)	
明胶	1000
消光剂(WAX-1)	200
水溶性聚合物(PS-1)	120

除了上述组成外, 另外添加涂敷助剂SU-1, SU-2和SU-3; 分散助剂SU-4; 粘度调节剂V-1; 稳定剂ST-1和ST-2; 防阴翳剂 AF-1, AF-2, AF-3, AF-4和AF-5; 硬化剂H-1, H-2, H-3和H-4; 和防腐剂 Ase-1. F-2, F-3, F-4和F-5各自分别以15.0 mg/m², 60.01 mg/m², 50.0 mg/m²和10.0mg/m²的量添加。

此外，按照与照相材料101类似的方式制备照相材料101(A)，只是不使用显影剂A - 1。按照与照相材料101类似的方式制备照相材料101(B)，只是不使用显影剂A-1和氢氧化锌。

PS-1



M.W. 100,000

PS-2

K-鹿角菜胶 (购自 Wako Junyaku)

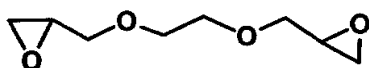
PS-3

葡聚糖 (M.W. 700,000)

PS-4

MP 聚合物 MP102 (购自 Kuraray Co. Ltd.)

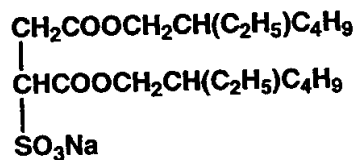
H-5



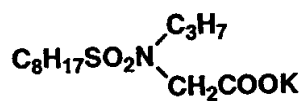
OIL-3

液体石蜡 (购自 KANTO KAGAKU)

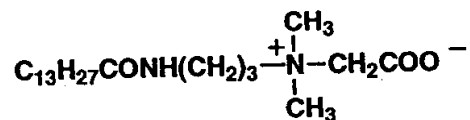
SU-3



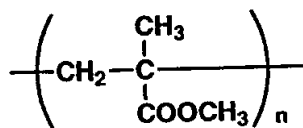
SU-5



SU-6



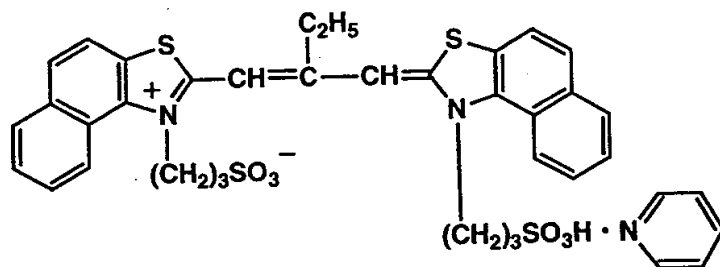
PM-2



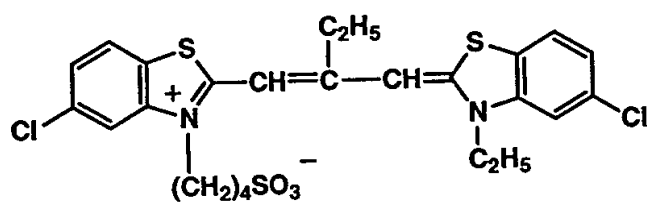
n: 聚合度

重均 M.W. 50,000

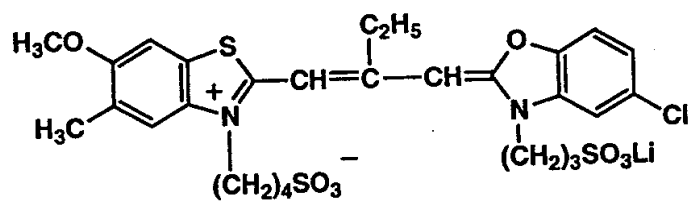
SD-1



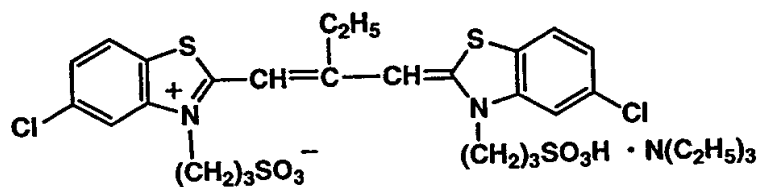
SD-2



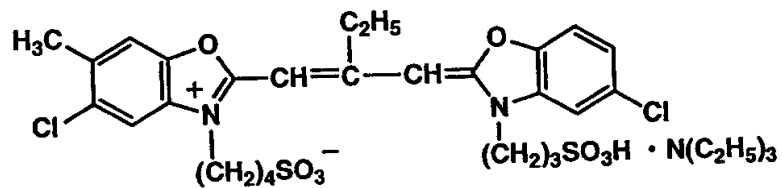
SD-3



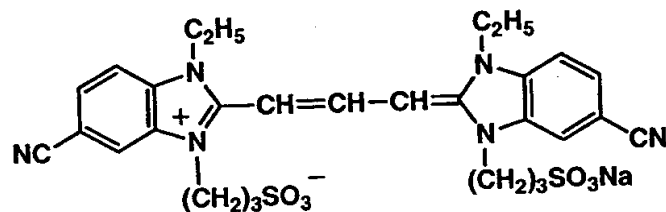
SD-4



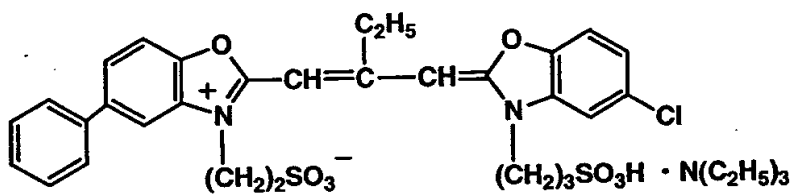
SD-5



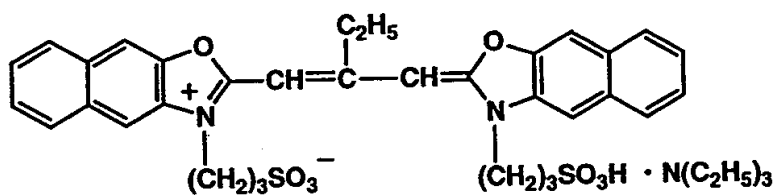
SD-6



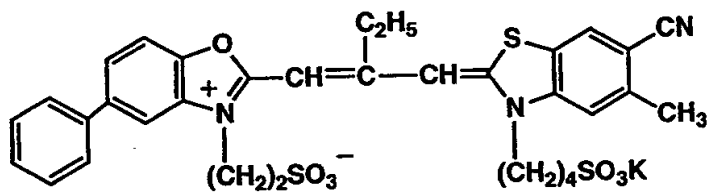
SD-7



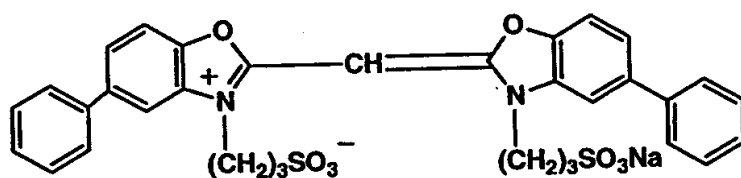
SD-8



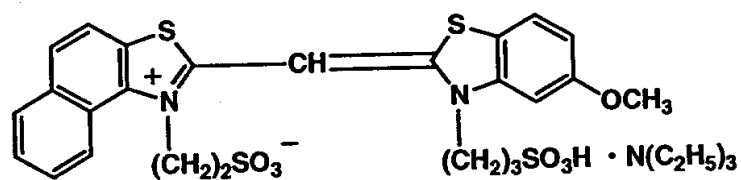
SD-9



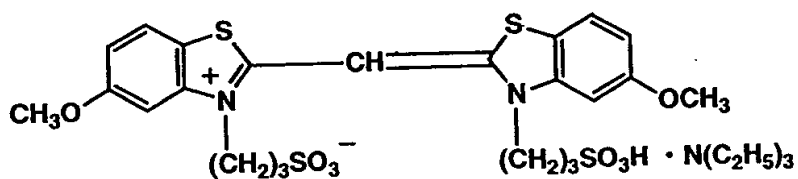
SD-10



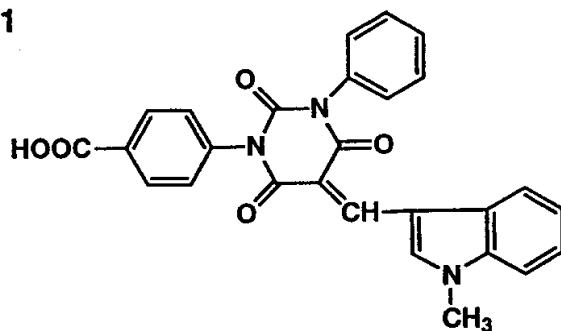
SD-11



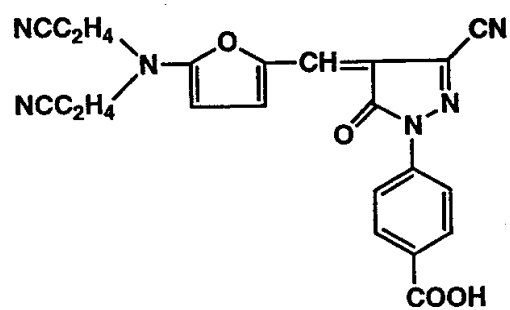
SD-12



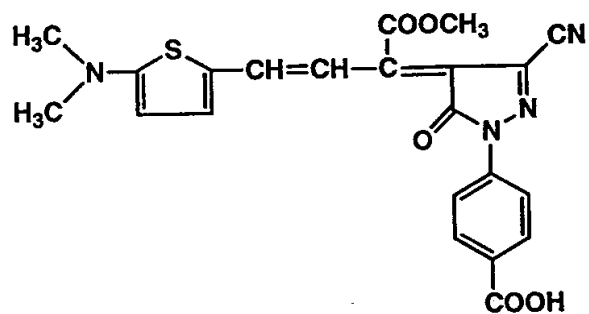
AI-1



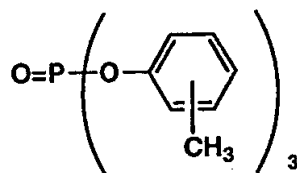
AI-2



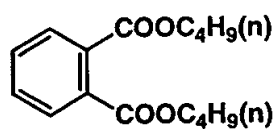
AI-3



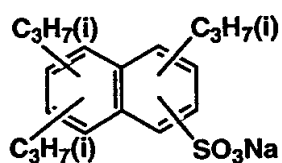
OIL-1



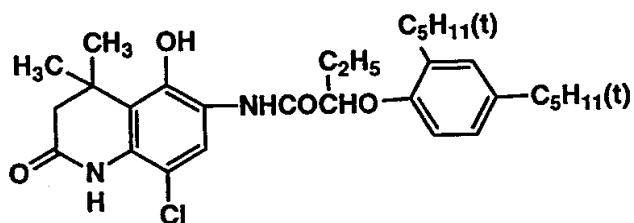
OIL-2



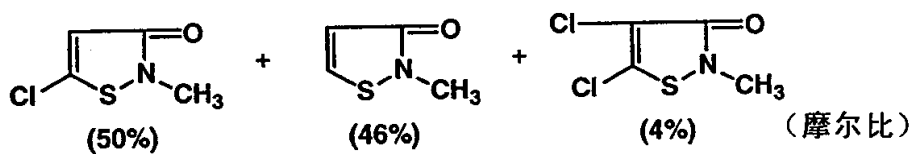
SU-4



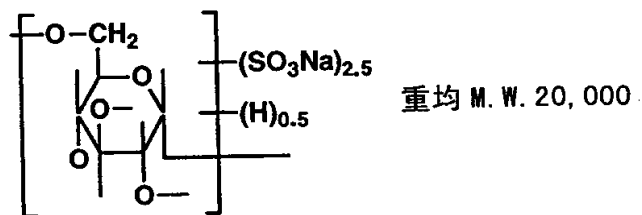
M-1



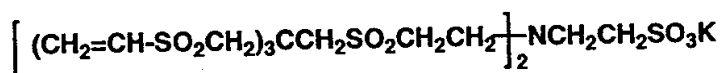
F-1



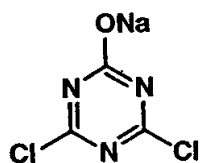
V-2



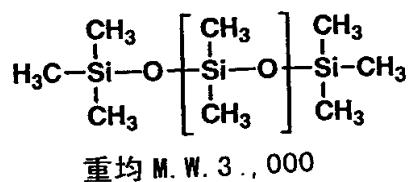
H-1



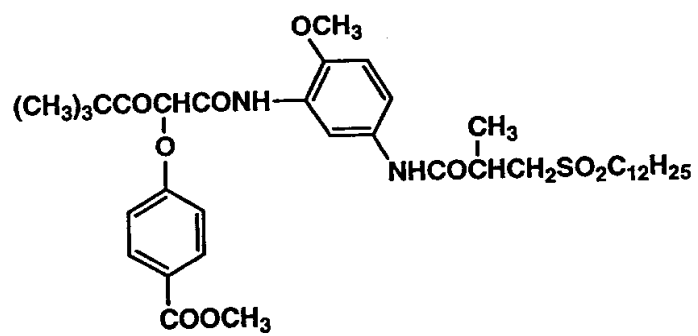
H-2



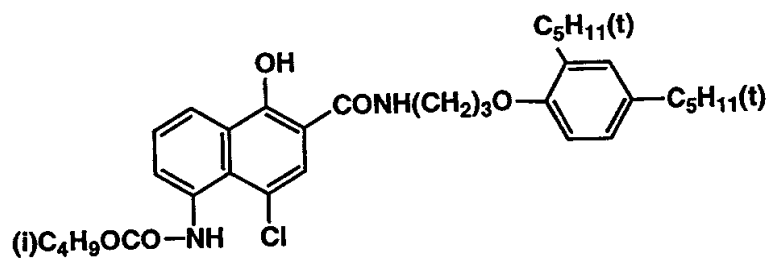
WAX-1



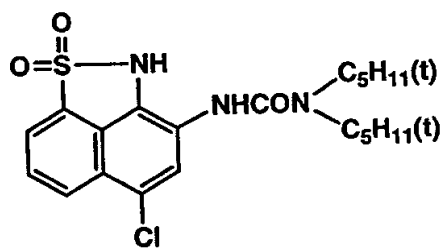
Y-1 (黄色偶合剂)



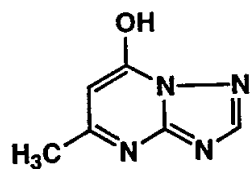
C-1 (青色偶合剂)



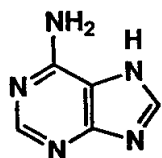
C-2 (青色偶合剂)



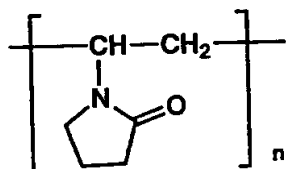
ST-1



ST-2



AF-1,2

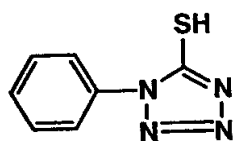


AF-1 M.W. ca.10,000

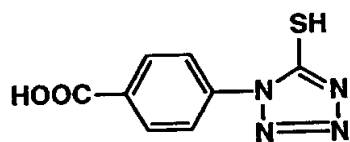
AF-2 M.W. ca.100,000

N: 聚合度

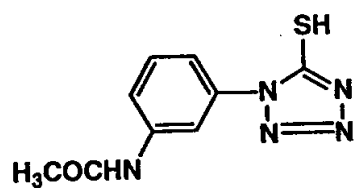
AF-3



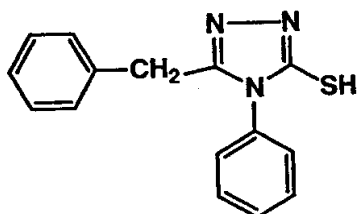
AF-4



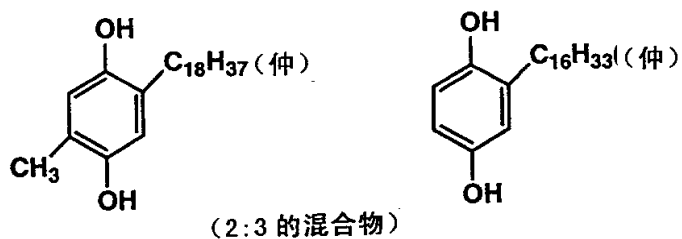
AF-5



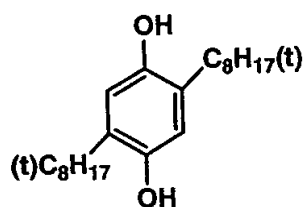
A-6



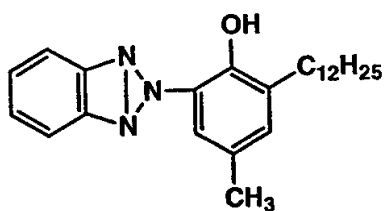
HQ-1



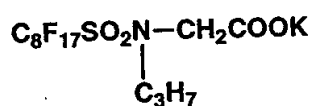
HQ-2



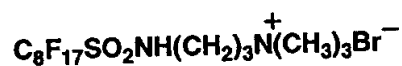
UV-1



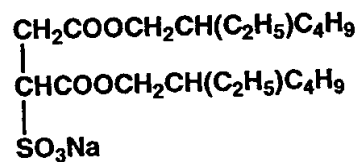
SU-1



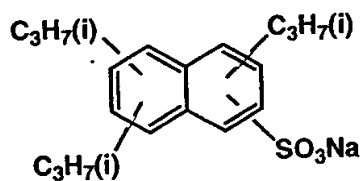
SU-2

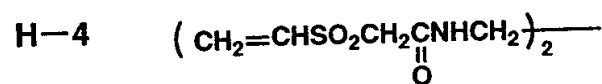
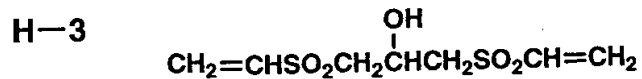


SU-3

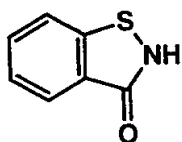


SU-4

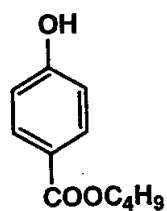




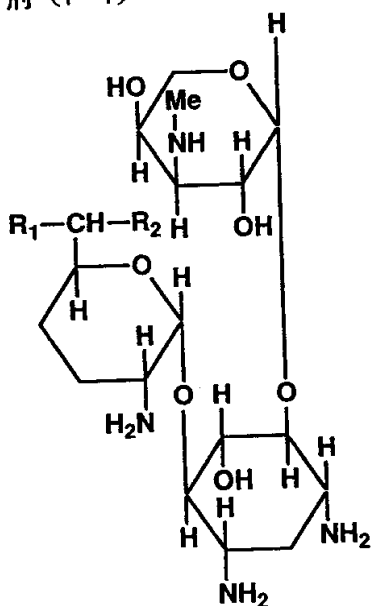
杀菌剂 (F-2)



杀菌剂 (F-3)



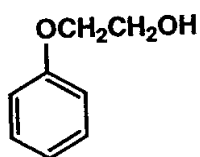
杀菌剂 (F-4)



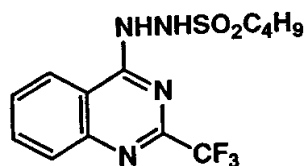
	R ₁	R ₂
a	—Me	—NHMe
b	—Me	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHMe

(混合物, a:b:c:d=1:1:1:1)

杀菌剂 (F-5)



彩色显影剂 (A-1)



水溶性处理膜的制备

微细状PVA KURARIA HM(可从Kuraray Co., Ltd.获得)被分散在水中并添加3%甘油, 悬浮液在60℃下经过30分钟后溶解。溶液被调节至在25℃下的2000 mP.s粘度(使用B型粘度计), 然后将PH值调节至6.5。将溶液流延到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上, 在60℃的温度下放置4小时, 然后从PET上剥离获得45微米厚的水溶性水溶性处理膜P-2。

此外, 与P-2类似地制备处理膜P-2(A), 附加条件是, 在形成溶液之后, 添加显影剂A-1(1560mg/m²)和氢氧化锌(2000 mg/m²)。与P-2类似地制备处理膜P-2(B), 附加条件是, 在形成溶液之后, 添加显影剂A-1(1560mg/m²)。与P-2类似地制备处理膜P-2(C), 附加条件是, 在形成溶液之后, 添加氢氧化锌(2000mg/m²)。与P-2类似地制备处理膜P-2(D), 附加条件是, 在形成溶液之后, 添加吡啶甲酸脲(2800mg/m²)。

水可渗透的处理膜的制备

向纤维素的晶体粉末(Avicel, 可从ASAHI Chemical Ind. Co., Ltd.获得)的30%固含量溶液中添加平均粒度为0.2微米的磷酸三甲苯酯的精细分散体的30%固含量溶液。溶液被调节至在25℃下的2000 mP.s粘度(使用B型粘度计), 然后将PH值调节至6.5。该溶液被流延到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上, 让其在60℃的温度下放置10小时, 然后从PET上剥离获得70微米厚的水可渗透的处理膜P-3。

此外, 与P-3类似地制备处理膜P-3(A), 附加条件是, 在形成溶液之后, 添加显影剂A-1(1560mg/m²)和氢氧化锌(2000 mg/m²)。与P-3类似地制备处理膜P-3(B), 附加条件是, 在形成溶液之后, 添加显影剂A-1(1560mg/m²)。此外, 与P-3类似地制备处理膜P-3(C), 附加条件是, 在形成溶液之后, 添加显影剂A-1(1560mg/m²)和1-苯基-5-巯基四唑(10

mg/m²)。类似地制备处理膜P-3(D)，它包括含吡啶甲酸脲的层(2800 mg/m²)/热水可溶层/含氢氧化锌层(2000 mg/m²)。与P-3类似地制备处理膜P-3(E)，附加条件是，在形成溶液之后，进一步添加吡啶甲酸脲(2800mg/m²)。

热水可溶层的涂敷

在所述照相材料和处理元件中，由1.5g/m²明胶和PVA 203(可从Kuraray Co., Ltd.获得)组成的热水可溶层与其它组分层一起提供，如表1中所示。为了调节溶解时间或溶解温度，任选以5 - 30 mg/每g明胶的用量范围添加在JP-A 10-153833中描述的化合物VS-44。

样品的评价

照相材料No.101通过光楔暴露于1000勒克司的光达1/100秒。向曝光的照相材料的表面提供量为15ml/m²的40℃热水，照相材料的乳液一侧叠合在处理元件P-1的处理层一层上并使用加热鼓在40℃下显影120秒。对于使用水溶性的处理膜或水可渗透的处理膜的情况，水溶性或水可渗透的膜是插入在照相材料和该处理元件之间并在40℃温度下显影120秒。处理元件的结合或变化示于表1中。在表中，插入照相材料和处理元件之间的第一水溶性或水可渗透的处理膜被表示为第二处理元件，而插入照相材料和处理元件之间的第二水溶性或水可渗透的处理膜被表示为第三处理元件。在处理完成后，该照相材料被剥离开，获得多级楔形图象。这样处理的照相材料样品各自用蓝，绿和红色光测量，以测定透射密度。校准残余的银，对于每一样品获得了所谓的特性曲线。感光度由为了得到雾密度加上0.30的密度所需要的曝光相对值，以样品101的感光度值为100为基础计。照相材料在40℃和80%RH的氛围中经过7天时间进行老化并类似地评价。

结果显示在表1中。在表中，给出了品红色影像的感光度和雾密度，它们分别被表示为Fog和S。

从表1中可以看出，本发明的样品显示出低的雾化和增强的感光度，并且甚至在老化之后雾化和感光度的变化也很小。对于黄色和青色密度而言，获得类似的结果。

表 1

样品号	照相材料	处理元件	第 2 处理元件	第 3 处理元件	新制 (品红色)		老化 (品红色)	
					Fog	S	Fog	S
101	101	P-1	-	-	0.71	100	1.02	88
102	101(A)	P-1	P-2(A)	-	0.81	110	0.71	98
103	101(B)	P-1	P-2(B)	-	0.39	109	0.50	102
104	101(A)	P-1	P-3(A)	-	0.27	104	0.34	105
105	101(A)	P-1	P-2(B)	P-2(C)	0.20	105	0.39	103
106	101(A)	P-1(A)	P-2(C)	P-3(E)	0.18	120	0.23	104
107	101(A)	P-1(B)	P-3(B)	-	0.31	107	0.43	99
108	101(B)	P-1	P-3(C)	-	0.31	120	0.50	101
109	101(B)	P-1(C)	-	-	0.39	111	0.48	98
110	101(B)	P-1(D)	P-3(B)	-	0.23	115	0.35	101
111	101(A)	P-1(A)	P-3(D)	-	0.15	125	0.20	100
112	101(A)	P-1	P-2(A)	P-2(D)	0.20	106	0.44	103

实施例2

按照与本发明地实施例1的样品号104、105、107、108或119类似的方式来显影在JP-A 11-212200的实施例1中描述的卤化银照相材料，只是彩色显影剂被4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(3-羟乙基)-苯胺硫酸盐(5g/m²)替代。分别地，根据JP-A 11-212200的实施例1来显影该照相材料，随后漂白，定影并分别稳定45秒，1分钟30秒和60秒。由两处理方法获得的样品就感光度、雾密度和最大密度进行对比。结果，根据本发明的样品在120秒的显影时间获得了与在3分钟15秒的常规显影时间中获得的相同性能。此外，用描述在JP-A 11-218867中的彩色显影液根据各种所进行的处理

条件获得的感光度、雾密度和最大密度的变化与通过本发明的前述处理的实施所获得的那些对比。结果证明，本发明的这些变化明显小得多。

就48℃和90秒，及60℃和70秒的显影温度和时间进行评价。结果证明，显影温度越高，本发明的效果更加得到增强。进一步证明，显影剂CD 4被显影剂前体2-22代替将获得类似的结果。

实施例3

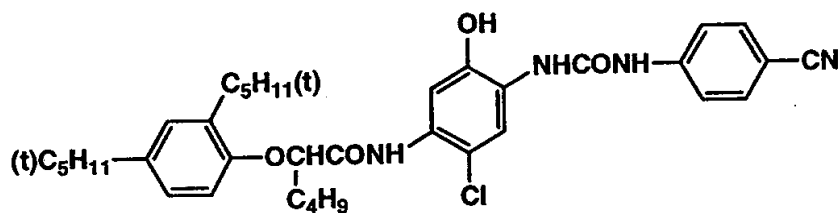
在实施例1中制备的照相材料样品按照与下面将要描述的本发明实施例13中同样的方式进行评价。结果，获得优异的结果。

实施例4

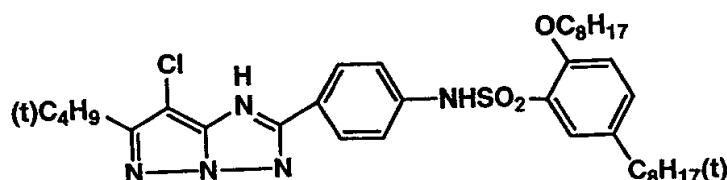
照相材料102的制备

按照与照相材料101同样的方式制备照相材料102，只是在第二层中使用的230mg/m²的青色偶合剂(C-1)和160mg/m²的青色偶合剂(C-2)分别改变为240 mg/m²的青色偶合剂(C-3)和240 mg/m²的青色偶合剂(C-1)；在第四层中使用的400mg/m²的品红色偶合剂(M-1)被改变为420mg/m²的品红偶合剂(M-2)；和在第六层中使用的1060 mg/m²的黄色偶合剂(Y-1)被改变为1300 mg/m²。

青色偶合剂 (C-3)



品红偶合剂 (M-2)

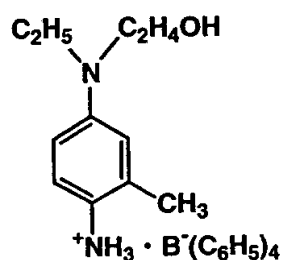


照相材料103的制备

按照与照相材料102类似的方式制备照相材料103，只是在第二、第四和第六层中使用的520 mg/m²的彩色显影剂(A-1)被改变为580 mg/m²的

彩色显影剂(A-2).

A-2



照相材料104的制备

按照与照相材料102类似的方式制备照相材料104, 只是在第二、第四和第六层中使用的彩色显影剂(A-1)在这里不使用。

照相材料106的制备

按照与照相材料104类似的方式制备照相材料106, 只是在第一、第三、第五和第七层中使用的氢氧化锌在这里不使用。

处理元件P-2的制备

在透明的埋入式PEN基材(85微米厚)上, 下列组合物各自接连涂敷以制备处理元件P-2。各添加剂的量以 mg/m^2 表示。

第一层

明胶	280
水溶性聚合物(PS-2)	12
表面活性剂 (SU-3)	14
硬化剂(H-S)	185

第二层

剥离聚合物 (PA-1)	150
除去剂(remover) (PA-2)	90

第三层

明胶	2400
水溶性聚合物 (PS-3)	360
水溶性聚合物(PS-1)	700
水溶性聚合物 (PS-4)	600

高沸点溶剂(OIL-3)	2000
彩色显影剂 (A-2)	1740
表面活性剂(SU-3)	24
第四层	
明胶	240
水溶性聚合物(PS-1)	24
硬化剂(H-S)	180
第五层	
明胶	220
水溶性聚合物 (PS-2)	60
水溶性聚合物(PS-3)	200
硝酸钾	12
聚乙二醇(#2000, 可从Wako Junyaku Co., Ltd获得)	30
表面活性剂 (SU-3)	10

处理元件P-3的制备

按照与处理元件P-2类似的方式制备处理元件P-3, 只是在第三层中使用的1740 mg/m² 彩色显影剂(A-2)改变为790 mg/m²的彩色显影剂(A-3)。

处理元件P-4的制备

在透明的埋入式PEN基材(85微米厚)上, 下列组合物各自接连涂敷以制备处理元件P-4。各添加剂的量以mg/m²表示。

第一层	(mg/m ²)
明胶	280
水溶性聚合物(PS-2)	12
表面活性剂(SU-3)	14
硬化剂(H-S)	185
第二层	
剥离聚合物 (PA-1)	150
除去剂 (PA-2)	90

第三层

明胶	2400
水溶性聚合物(PS-3)	360
水溶性聚合物 (PS-1)	700
水溶性聚合物(PS-4)	600
氢氧化锌	2000
表面活性剂(SU-3)	24

第四层

明胶	240
水溶性聚合物 (PS-1)	24
硬化剂 (H-S)	180
表面活性剂(SU-3)	9

第五层

明胶	220
水溶性聚合物(PS-2)	60
水溶性聚合物(PS-3)	200
硝酸钾	12
消光剂(PM-2)	10
表面活性剂(SU-3)	7
表面活性剂 (SU-5)	7
表面活性剂(SU-6)	10

处理元件P-5的制备

在透明的埋入式PEN基材(85微米厚)上, 下列组合物各自接连涂敷以制备处理元件P-5。各添加剂的量以 mg/m^2 表示。

第一层	(mg/m^2)
明胶	280
水溶性聚合物(PS-2)	12
表面活性剂 (SU-3)	14
硬化剂(H-S)	185

第二层

剥离聚合物 (PA-1)	150
--------------	-----

除去剂 (PA-2)	90
------------	----

第三层

明胶	2400
----	------

水溶性聚合物(PS-3)	360
--------------	-----

水溶性聚合物 (PS-1)	700
---------------	-----

水溶性聚合物(PS-4)	600
--------------	-----

彩色显影剂 (A-2)	1740
-------------	------

氢氧化锌	2000
------	------

表面活性剂(SU-3)	24
-------------	----

第四层

明胶	240
----	-----

水溶性聚合物 (PS-I)	24
---------------	----

硬化剂(H-5)	180
----------	-----

表面活性剂(SU-3)	9
-------------	---

第五层

明胶	220
----	-----

水溶性聚合物(PS-2)	60
--------------	----

水溶性聚合物 (PS-3)	200
---------------	-----

硝酸钾	12
-----	----

消光剂 (PM-2)	10
------------	----

表面活性剂(SU-3)	7
-------------	---

表面活性剂(SU-S)	7
-------------	---

表面活性剂(SU-6)	10
-------------	----

剥离聚合物(PA-1)	
-------------	--

$$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{SO}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left(\text{O}-\left(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\right)_{40}\right)-\text{H}$$
Cc1cc(N)cc(N2CCOCC2)n1.S(=O)(=O)O

层一侧上, 然后让其通过已加热至 50°C 的一对压合辊(压力为 19.6Pa)。在相互紧密接触之后, 将处理元件P-2的载体剥离下来。此外, 将 40°C 热水提供到曝光的照相材料的表面上, 然后让其通过挤压双辊除去多余的水。随后, 照相材料的乳液侧被叠合在第二处理元件P-1的处理层一侧上, 然后让其通过一对压合辊(压力为 19.6Pa)。在相互紧密接触之后, 使用加热鼓在 80°C 显影30秒。

按照与前面所述类似的方式, 分别使用P-3、P-4和P-5作为第一处理元件和使用P1作为第二处理元件, 对照相材料104和106各自进行显影, 如表2中所示。

处理7和8

将照相材料No.106通过光楔暴露于100勒的光达 $1/100$ 秒。在曝照后, 将 20°C 的水提供到曝光的照相材料的表面上, 然后通过挤压双辊除去多余的水。照相材料的乳液侧在第一处理元件P-4的处理层侧上叠合, 并使其通过加热在 50°C 的压合双辊(在 19.6Pa 的压力下)。在使其相互紧密接触之后, 剥离处理元件P-4的载体。另外, 将 20°C 的水提供到曝光照相材料的表面上, 然后通过挤压双辊除去多余的水。随后, 照相材料的乳液侧在第二处理元件P-2的处理层侧上叠合, 并使其通过压合双辊(在 19.6Pa 的压力下)。在使其相互紧密接触后, 剥离处理元件P-2的载体。此外将 40°C 的水提供到照相材料的表面上, 然后通过挤压双辊除去多余的水。此后, 照相材料的乳液侧在第三处理元件P-1的处理层侧上叠合(在 19.6Pa 的压力下)。在使其相互紧密接触后, 显影使用加热鼓在 80°C 下进行30秒。

与上述相似的方式处理照相材料106, 前提条件是第二处理元件改为P-3, 如表2所示那样。

在完成处理1-8后, 剥离照相材料和获得了多级楔形图象。如此处理的照相材料各用蓝, 绿和红光就透射密度进行测量。校正残余的银, 获得了各样品的所谓的特征曲线。感光度由为了得到雾密度加上0.30的密度所需要的曝光相对值, 以处理1中获得的样品的感光度值100为基础计。

最低密度（也表示为Dmin），最高密度（也表示Dmax）和感光度（也表示为S）表示在表2中。

从表2可清楚看出，其中使用有剥离层的处理元件来进行处理的本发明样品有更低的最低密度，更高的最高密度和增强的感光度。

含有彩色显影剂（A-2）的照相材料103的处理3得到了相对高的最低密度。另一方面，当从照相材料除去彩色显影剂（A-2）和进行处理4时，导致了相对低的最低密度。

问题是，含有双倍当量偶合剂和彩色显影剂的照相材料102表现相对低的最高密度，以及其中彩色显影剂被另一种替换的照相材料103表现相对高的最低密度（在处理3中）。然而，根据在较高温度下的简单处理，根据本发明的处理和照相材料（104，106）的结合表现了优越的彩色形成。

实施例5

照相材料的贮存稳定性的评价

在40℃和80% RH的氛围下将照相材料101-106老化7天的时间，此后以类似于实施例4的方式处理。如此获得的最低密度，最高密度和感光度表示在表3中。感光度由相对值表示，基于在处理1中得到的样品的感光度100。

表 3

处理编号	照相材料	处理元件			最低密度			最高密度			感光度		
		1st	2nd	3rd	蓝	绿	红	蓝	绿	红	蓝	绿	红
1	101	P-1	-	-	0.31	0.28	0.26	1.65	1.86	1.74	88	83	85
2	102	P-1	-	-	0.10	0.09	0.05	0.19	0.26	0.16	-	-	-
3	103	P-1	-	-	0.91	0.83	0.75	1.98	2.06	2.00	54	43	59
4	104	P-2	P-1	-	0.23	0.19	0.16	1.70	1.81	1.85	100	105	105
5	104	P-3	P-1	-	0.16	0.13	0.13	1.56	1.64	1.65	102	100	99
6	106	P-5	P-1	-	0.21	0.17	0.16	1.65	1.73	1.78	104	102	105
7	106	P-4	P-2	P-1	0.17	0.17	0.16	1.68	1.83	1.90	108	105	110
8	106	P-4	P-3	P-1	0.12	0.11	0.10	1.62	1.68	1.72	104	100	103

从表3中可以清楚看出, 使用有剥离层的处理元件处理的本发明样品即使在高温和高湿度条件下老化之后, 仍有更低的最低密度, 更高的最高密度和变化很小的感光度。

含有彩色显影剂(A-2)的照相材料103在高温和高湿度下老化之后在最低密度和感光度上表现了明显的变化(处理3)。当用含有彩色显影剂和剥离层(P-4)的处理元件处理时, 在最低密度和感光度中的变化减少了(处理4)。从其他结果证实了通过使用有剥离层的处理元件的处理增强了照相材料的贮存稳定性, 并仍是简单的高温处理。

实施例6

用与处理元件P-2至P-5的同样方式来分别制备处理元件P-2b至P-2d, P-3b至P-3d, P-4b至P-4d和P-5b至P-5d, 只是在第二层中所使用的 $150\text{mg}/\text{m}^2$ 的剥离聚合物(PA-1)和 $90\text{mg}/\text{m}^2$ 的除去剂(PA-2)被如下替换。

各个P-2b, P-3b, P-4b和P-5b的制备

水溶性尼龙(A-90, 可由Toray Co., Ltd. 商购)	800
	mg/m^2

各个P-2c, P-3c, P-4c和P-5c的制备

聚乙烯醇(PVA205, 可从Kuraray Co., Ltd. 商购)	$500\text{mg}/\text{m}^2$
--------------------------------------	---------------------------

聚乙二醇(PEO # 2000, 可从Wako Junyaku Co., Ltd. 商购)	$200\text{mg}/\text{m}^2$
---	---------------------------

各个P-2d, P-3d, P-4d和P-5d的制备

己二酸聚酯	$130\text{mg}/\text{m}^2$
-------	---------------------------

酸式氢苯二甲酸纤维素	$120\text{mg}/\text{m}^2$
------------	---------------------------

使用这些处理元件, 与实施例4相似作出评价, 并得到了类似的结果。因此, 即使当剥离层的构成改变时, 也获得了本发明的效果。

实施例7

将照相材料106切成135胶片大小, 放入patrone, 再装到装有35mm 焦距透镜和F=2透镜的Nikkon F4上。使用这种装置, 分别拍摄人, Macbeth图片, 单色图片和清晰图片。在完成拍照后, 使用根据实施例4

的处理7的处理元件P-4, P-2和P-1来处理照相材料。在完成处理后,从照相材料剥离处理元件,根据在日本专利申请No.11-324496中描述的方法来读取照相材料的影象,然后,进行图象的合成,银图象的去除和制作洗印照片。与通过对使用普通处理溶液和商购彩色胶片的处理方法获得的彩色底片模拟曝光,再在彩色相纸上印片得到的彩色照片相比,以上获得的彩色照片在彩色再现和清晰度上是稍差的,但得到了充分可欣赏的彩色硬复制件。因此,表明本处理方法和图像信息制作方法有通过简单处理方法获得优异彩色硬复制件的能力。

实施例8

与实施例7相似制作彩色照片,只是用彩色胶片CENTURIA 100(可从Konica Corp.商购)代替照相材料106。在这种情况下,结合使用在日本专利申请No.11-7747中所述的影像处理获得了优异的彩色硬复制件。与对普通处理方法获得的彩色底片模拟曝光,再在彩色相纸上印片得到的彩色照片相比,这样获得的彩色照片是稍差的,但对于彩色再现和清晰度有充分可欣赏性。如此,表明本处理方法和图像信息制作方法有通过简单处理方法获得优异彩色硬复制件的能力。

实施例9

活化剂处理

处理11

将照相材料106通过光楔曝露于100勒的光达1/100秒,并通过浸没在38℃的下列处理溶液(彩色显影溶液)中3分钟来处理。

处理溶液1

碳酸钾脱水物	37.5g
溴化钠	1.3g
氢氧化钾	1.0g
二亚硫酸钠	4.25g
4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β-羟乙基)苯胺硫酸盐	4.75g

加入水到1升,用氢氧化钾或硫酸调节pH到10.1。

处理12

照相材料106通过光楔暴露于100勒的光达1/100秒。将20℃的水提供到曝光照相材料的表面上，并通过挤压双辊除去多余的水。然后将照相材料的乳液侧叠合在第一处理元件P-2的处理层侧上并让其通过一对压合辊，然后在相互紧密接触之后，通过浸没在38℃的下述处理溶液(活化剂溶液)达3分钟来进行处理。

处理溶液2

碳酸钾无水物	37.5g
溴化钾	1.3g
氢氧化钾	1.0g
二亚硫酸钠	4.25g

将水添加至1升，用氢氧化钾或硫酸调节PH值至10.1。

评价

将在处理11和12中获得的照相材料各用蓝，绿和红光就透射密度进行测量。校正残余的银，获得了各样品的所谓的特征曲线。感光度由为了得到雾密度加上0.30的密度所需要的曝光相对值，以处理11中获得的样品的感光度值100为基础计。最低密度，最高密度和感光度表示在表4中。在让处理溶液1和2在室温下静置3天后，进行前述处理11和12，与前述方法相似作出评价。它的结果表示在表4中。

表 4

处理溶液	处理编号	照相材料	处理元件	最低密度			最高密度			感光度		
				蓝	绿	红	蓝	绿	红	蓝	绿	红
新制	11	106	-	0.31	0.26	0.22	1.55	2.03	1.84	100	100	100
	12	106	P-2	0.23	0.20	0.18	1.49	1.86	1.72	94	98	95
老化	11	106	-	0.52	0.40	0.31	1.20	1.69	1.33	80	76	82
	12	106	P-2	0.23	0.19	0.17	1.48	1.82	1.70	92	95	95

与对比处理11相比，根据本发明的处理12在最高密度和感光度上是稍差的，但在处理溶液的稳定性上是明显优异的，以及在静置后的结果几乎与静置前的那些相同。因此涉及到本发明的处理方法（处理12）提供了达到本发明目的的手段，即提供了就优异的贮存稳定性和处理溶液的方便处理而言的简化处理方法。

此外，处理溶液2不含有显影剂和无需害怕显影剂接触人体，以致它在处理上是优选的处理溶液。

实施例10

滤色器的制备

在85um厚的透明埋入式聚苯二甲酸乙二醇酯载体（下文也称PEN），同时涂敷与在日本专利申请No.10-326017中实施例1的样品No.110的组成相当涂敷溶液。这样涂敷的胶片通过掩蔽滤器曝露，以便形成20微米² R.G.R Bayer 布置模式，并根据描述在日本专利申请No.10-32607中的方法来加工以获得滤色器。

随后，按照以下工序来制备照相材料和处理元件。

照相材料a的制备

在有上述滤器的载体的滤器侧上，涂敷了有以下组成的照相组分层以制备多层照相材料a。各添加剂的用量以mg/m²表示，增感染料以mol/每mol在同一层中含有的卤化银表示。

第一层（底层）

明胶	0.8
UV吸收剂(UV-1)	0.2
高沸点溶剂（OIL-2）	0.2

第二层（高灵敏成色层）

明胶	1.7
碘溴化银乳剂c	2.5
增感染料(SD-1)	1.12×10^{-4}
增感染料(SD-3)	1.08×10^{-4}
增感染料(SD-4)	1.93×10^{-4}

增感染料(SD-7)	1.05×10^{-4}
青色偶合剂(C-4)	0.16
品红偶合剂(M-3)	0.09
黄色偶合剂(Y-2)	0.21
高沸点溶剂(OIL-1)	0.35
高沸点溶剂(OIL-2)	0.09
防翳剂(AF-9)	0.002
水溶性聚合物(PS-1)	0.04

第三层（低灵敏成色层）

明胶	3.30
碘溴化银乳剂a	0.5
碘溴化银乳剂b	1.0
增感染料(SD-1)	1.46×10^{-4}
增感染料(SD-3)	1.60×10^{-4}
增感染料(SD-4)	1.85×10^{-4}
增感染料(SD-7)	1.34×10^{-4}
青色偶合剂(C-4)	0.32
品红偶合剂(M-3)	0.18
黄色偶合剂(Y-2)	0.42
高沸点溶剂(OIL-1)	0.70
高沸点溶剂(OIL-2)	0.17
防翳剂(AF-6)	0.002
水溶性聚合物(PS-1)	0.02

第四层（防光晕层）

明胶	0.80
染料(AI-1)	0.28
染料(AI-2)	0.24
染料(AI-3)	0.40

第五层（碱产生层）

明胶	1.20
添加剂(HQ-2)	0.02
高沸点溶剂(OIL-2)	0.06
水溶性聚合物(PS-2)	0.06
氧化锌	1.63
氢氧化锌	0.40

第六层(保护层)

明胶	0.50
消光剂(WAX-1)	0.20
水溶性聚合物(PS-1)	0.12

除了上述组成外, 还添加涂敷助剂SU-1, SU-2和SU-3; 分散助剂SU-4; 粘度调节剂V-1; 稳定剂ST-1和ST-2; 防阴翳剂AF-1, AF-2, AF-3, AF-4和AF-5; 硬化剂H-1, H-2, H-3和H-5; 以及杀菌剂F-2, F-3, F-4和F-5各以15.0 mg/m², 60.0 mg/m², 50.0 mg/m²和10.0 mg/m²的量加入。

用于前述样品的乳剂是如下这些, 其中它们的粒度是立体等边长。

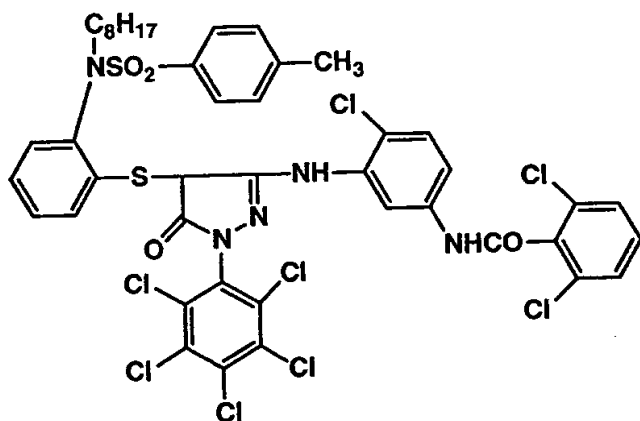
表 5

乳剂	平均粒径 (μm)	平均碘含量 (mol%)	粒径/厚度之比
a	0.27	2.0	1.0
b	0.48	2.6	3.7
c	0.68	7.6	6.5

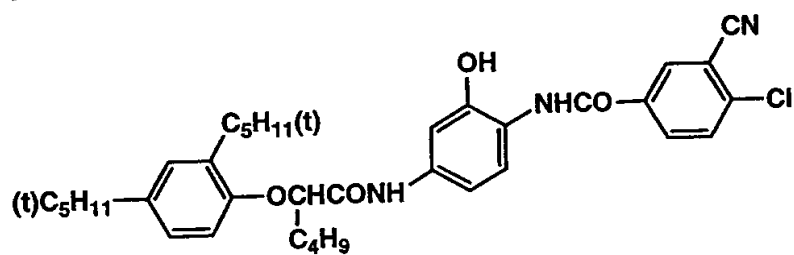
碘溴化银颗粒乳剂b由含有 $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$ mol 依/Ag mol的碘溴化银颗粒组成。在碘溴化银颗粒乳剂a和b中加入上述增感染料, 此后用硫代硫酸钠, 氯金酸和硫氰酸钾化学增感到在感光度和起雾之间的关系达到最佳的水平。在碘溴化银颗粒乳剂c中加入上述的增感染料, 此后用硫代硫酸钠, 硒化三苯膦, 氯金酸和硫氰酸钾化学增感到在感光度和成雾之间的关系达到最佳水平。

用于照相材料的化合物如下所示。

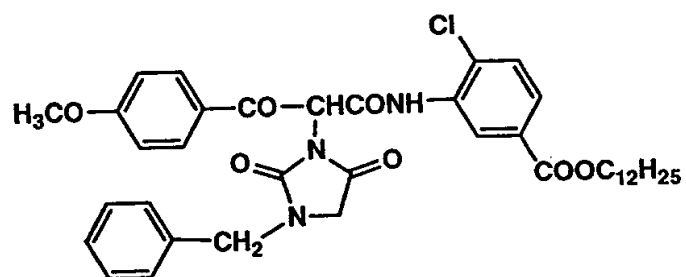
M-3



C-4



Y-2



处理元件a的制备

在透明埋入式PEN基材上（85um厚），各依次涂敷以下组分以制备处理元件a。各添加剂的用量以 g/m^2 表示。除了先前描述的化合物以外，使用如下所示的化合物。在第二层中，关于吡啶甲酸与胍的比率，吡啶甲酸以过量使用，以及用硫酸调节pH值，这样处理元件层具有5.5的pH。

第一层 (mg/m^2)

明胶	0.46
水溶性聚合物(PS-1)	0.02
表面活性剂(SU-3)	0.023

第二层

明胶	2.4
水溶性聚合物(PS-3)	0.36
水溶性聚合物(PS-1)	0.7
水溶性聚合物(PS-4)	0.6
高沸点溶剂(OIL-3)	2.0
吡啶甲酸·胍	3.2
吡啶甲酸	0.5
表面活性剂(SU-3)	0.024

第三层

明胶	0.24
水溶性聚合物(PS-1)	0.7
水溶性聚合物(PS-3)	0.36
水溶性聚合物(PS-4)	0.6
表面活性剂(SU-3)	0.024

第四层

4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(-羟基)-苯胺	2.0
硫酸盐(CD-4)	
明胶	3.0

第五层

明胶	0.22
水溶性聚合物(PS-2)	0.06
水溶性聚合物(PS-3)	0.20
防翳剂(AF-7)	0.02
消光剂(PM-2)	0.01
表面活性剂(SU-3)	0.007
表面活性剂(SU-5)	0.007
表面活性剂(SU-6)	0.01
硬化剂	0.37

使用如此制备的照相材料a和处理元件a, 进行以下处理P-1来获得显影样品。这表示为结合处理1。

处理P-1

将40℃的热水以15ml/m²的量提供到照相材料a的表面上。在处理元件a的处理层侧上叠合照相材料的乳液侧, 并使用加热鼓在40℃下显影150秒。在完成处理后, 剥离处理元件以获得处理样品。

此外, 如表6所示那样, 处理No.2-17各使用处理元件a-1至a-16来类似地进行。处理元件a-1至a-16与处理元件a类似地制备, 条件是: 如下所示那样, 在处理元件a中的CD-4被其它显影剂代替和卤化物的含量改变:

- a-1: CD-4用等摩尔的(1-1)代替,
- a-2: CD-4用等摩尔的(1-8)代替,
- a-3: CD-4用等摩尔的(1-6)代替,
- a-4: CD-4用等摩尔的(2-20)代替,
- a-5: CD-4用等摩尔的(2-19)代替,
- a-6: CD-4用等摩尔的(2-21)代替,
- a-7: CD-4用等摩尔的(3-16)代替,
- a-8: CD-4用等摩尔的(3-13)代替,
- a-10: 将5mmol/m²(3-27)加到第四层,
- a-11: CD-4用等摩尔的(4-8)代替,
- a-12: CD-4用等摩尔的(4-5)代替,

- a-13: CD-4用等摩尔的(5-1)代替,
- a-14: CD-4用等摩尔的(6-1)代替,
- a-15: 将 2mmol/m^2 KBr加到第一层中,
- a-16: 将 0.3mmol/m^2 KI加到第一层中。

而且, 处理18以相似方式进行, 条件是照相材料a用下述的照相材料b代替, 处理元件a用下述处理元件b代替, 以及处理P-1改变为P-2。处理19-25各使用处理元件b-1至b-7来进行。处理元件b-1至b-7以类似于处理元件b的方式制备, 条件是: 如下所示那样, 在处理元件b中的CD-4用其它显影剂代替或卤化物的含量改变:

- b-1: CD-4用等摩尔的(1-8)代替,
- b-2: CD-4用等摩尔的(2-19)代替,
- b-3: CD-4用等摩尔的(3-16)代替,
- b-4: CD-4用等摩尔的(4-5)代替,
- b-5: CD-4用等摩尔的(5-1)代替,
- b-6: CD-4用等摩尔的(6-1)代替,
- b-7: 将 2mmol/m^2 KBr加到第一层中。

而且, 处理26以类似方式进行, 条件是照相材料a用下述的照相材料b代替, 处理元件a用处理元件c代替, 以及处理P-1改为P-3。处理27-33各使用处理元件c-1至c-7进行, 处理元件c-1至c-7与处理元件c相似来制备, 条件是: 如下所示那样, 在处理元件c中的CD-4用其它显影剂代替或卤化物的含量改变:

- c-1: CD-4用等摩尔的(1-1)代替,
- c-2: CD-4用等摩尔的(2-20)代替,
- c-3: CD-4用等摩尔的(3-16)代替,
- c-4: CD-4用等摩尔的(4-8)代替,
- c-5: CD-4用等摩尔的(5-1)代替,
- c-6: CD-4用等摩尔的(6-1)代替,
- c-7: 将 0.3mmol/m^2 的KI加到第一层中。

照相材料b的制备

照相材料b用与照相材料a相同的方式制备，只是第五层或第六层组成按照以下变化：

省去第五层，以及在第六层中仅由1.70g的明胶构成。

处理元件b的制备

用与处理元件a相同的方式制备处理元件b，只是第二层的组成如下变化：

第二层：吡啶甲酸·胍和吡啶甲酸用1.63g的氧化锌和0.40g的氢氧化锌代替。

处理元件c的制备

处理元件c用与处理元件b相似的方式制备，只是从第二层中省去氧化锌和氢氧化锌。

处理P-2

处理P-2用与处理P-1相同的方式进行，条件是用以下溶液a代替水。

溶液a

吡啶甲酸·甲酸	200g
5-硝基吡啶	0.35g
1-苯基-5-巯基四唑	0.06g
5-甲基苯并三唑	0.06g
2-巯基苯并咪唑-5-磺酸	0.3g
溴化钾	0.3g
亚硫酸钠	50g
硼酸	10g
N-叔丁基乙醇胺	15g
乙二胺二琥珀酸二乙酸	1.0g

加入水到1升，并将pH调节到9.0。

处理P-3

处理P-3用与处理P-1相似的方式制备，条件是水被下述溶液b代替。

溶液b

溶液b用与溶液a相同的方式制备，只是吡啶甲酸·胍（吡啶甲酸胍）

用氢氧化钠代替，以及将pH调节到12。

使用如此制备的照相材料和处理元件，进行处理，并按如下评价各处理1-33。

贮存稳定性的评价

让照相材料以气密包装形式在25℃和50% RH的条件下静置10天的时间。分别地，让照相材料类似地在40℃和55% RH的条件下静置10天。此后，将照相材料曝露到1000勒的白光达1/100秒，然后如表6和7所示那样，根据处理1-33结合照相材料和处理元件来处理。使用由X-rite Corp生产的光密度计，如此处理的照相材料对可见光透射密度进行测量，以白光为基准。校正由滤器和基线密度引起的感光度的下降，获得了各样品的所谓特征曲线，D（密度纵坐标）-LogE（曝露横坐标）。感光度由得到最低密度加上0.1的密度所必需的曝露相对值表示，基于在25℃和50% RH老化和根据处理1处理的样品的感光度100。

着色的评价

由处理1-33得到的处理过的照相材料用与以上相似的方式对可见光透射密度进行测量。校正由于残留银引起的基线，获得了各个处理照相材料的校正透射密度 D_1 。这些处理的照相材料进一步经受漂白，定影和稳定化处理，并测定透射密度 D_2 。基于下列等式测定着色：

$$D_{\text{着色}} = D_1 - D_2$$

在本发明中， $D_{\text{着色}}$ 值定义为由显影剂引起的着色的程度。因此， $D_{\text{着色}}$ 越高，显影后着色越显著。

结果表示在表6和7中。

表 6

处理编号	照相材料	处理单元	处理	贮存稳定性 (感光度)		着色
				25°C 50%RH	40°C 55%RH	
1	a	a	P-1	100	63	0.55
2	a	a-1	P-1	103	90	0.31
3	a	a-2	P-1	105	78	0.38
4	a	a-3	P-1	110	90	0.29
5	a	a-4	P-1	108	88	0.24
6	a	a-5	P-1	113	85	0.26
7	a	a-6	P-1	118	90	0.39
8	a	a-7	P-1	109	83	0.39

9	a	a-8	P-1	121	97	0.35
11	a	a-10	P-1	108	81	0.21
12	a	a-11	P-1	113	86	0.37
13	a	a-12	P-1	110	83	0.31
14	a	a-13	P-1	107	79	0.29
15	a	a-14	P-1	110	84	0.18
16	a	a-15	P-1	111	83	0.30
17	a	a-16	P-1	108	80	0.33

表 7

处理编号	照相材料	处理单元	处理	贮存稳定性 (感光度)		着色
				25°C 50%RH	40°C 55%RH	
18	b	b	P-2	99	61	0.58
19	b	b-1	P-2	111	100	0.23
20	b	b-2	P-2	115	102	0.19
21	b	b-3	P-2	110	111	0.30
22	b	b-4	P-2	120	105	0.25
23	b	b-5	P-2	119	108	0.21
24	b	b-6	P-2	122	99	0.31
25	b	b-7	P-2	121	101	0.22
26	b	c	P-3	97	60	0.60
27	b	c-1	P-3	108	103	0.22
28	b	c-2	P-3	105	100	0.19
29	b	c-3	P-3	110	108	0.15
30	b	c-4	P-3	120	113	0.14
31	b	c-5	P-3	112	111	0.20
32	b	c-6	P-3	104	100	0.18
33	b	c-7	P-3	109	115	0.22

从表6和7可以看出, 根据本发明的结合处理在感光度上即使在老化后表现了较小的下降, 和显影后有轻微着色。

实施例11

根据以下工序, 制备照相材料c和d, 以及处理元件d-f.

照相材料c的制备

在三乙酰基纤维素胶片载体上形成了含有如下所示组成的下列层, 从而制备了多层彩色照相材料样品101-105。各化合物的添加量以 g/m^2 表示, 条件是卤化银或胶体银的量换算为银量, 以及增感染料以 mol/Ag

mol表示。

第一层（防光晕层）

黑色胶体银	0.24
UV吸收剂(UV-1)	0.3
明胶	1.5

第二层（中间层）

明胶	0.7
----	-----

第三层（低速红敏层）

碘溴化银乳剂a	0.34
碘溴化银乳剂b	0.09
增感染料(SD-1)	1.62×10^{-5}
增感染料(SD-3)	7.93×10^{-5}
增感染料(SD-4)	1.84×10^{-4}
青色偶合剂(C-1)	0.3
着色的青色偶合剂(CC-1)	0.054
DIR化合物（DI-1）	0.02
高沸点溶剂（OIL-2）	0.3
化合物（AS-2）	0.001
明胶	0.8

第四层（中速红敏层）

碘溴化银乳剂b	
增感染料(SD-1)	2.20×10^{-5}
增感染料(SD-3)	1.03×10^{-4}
增感染料(SD-4)	2.42×10^{-4}
青色偶合剂(C-1)	0.18
着色的青色偶合剂(CC-1)	0.038
DIR化合物（DI-1）	0.01
高沸点溶剂（OIL-2）	0.23
化合物（AS-2）	0.001

明胶	0.8
第五层 (高速红敏层)	
碘溴化银乳剂a	0.044
碘溴化银乳剂b	0.21
碘溴化银乳剂c	0.56
增感染料(SD-1)	1.91×10^{-5}
增感染料(SD-3)	8.81×10^{-5}
增感染料(SD-4)	2.06×10^{-4}
青色偶合剂(C-1)	0.17
着色的青色偶合剂(CC-1)	0.03
DIR化合物 (DI-1)	0.004
高沸点溶剂 (OIL-2)	0.19
化合物 (AS-2)	0.002
明胶	0.7
第六层 (中间层)	
高沸点溶剂 (OIL-1)	0.10
化合物(AS-1)	0.08
明胶	0.9
第七层 (低速绿敏层)	
碘溴化银乳剂a	0.25
碘溴化银乳剂d	0.10
增感染料	2.20×10^{-4}
增感染料	5.50×10^{-5}
品红偶合剂	0.31
着色的品红偶合剂	0.12
DIR化合物	0.017
化合物(AS-2)	0.0015
高沸点溶剂(OIL-1)	0.44
明胶	1.2

第八层（中速绿敏层）

碘溴化银乳剂d	0.51
增感染料(SD-6)	3.08×10^{-5}
增感染料(SD-7)	2.36×10^{-4}
增感染料(SD-13)	3.53×10^{-5}
品红偶合剂(M-1)	0.10
着色的青色偶合剂(CC-1)	0.05
高沸点溶剂（OIL-1）	0.15
化合物（AS-2）	0.001
明胶	0.9

第九层（高速绿敏层）

碘溴化银乳剂a	0.03
碘溴化银乳剂e	0.53
增感染料(SD-6)	2.79×10^{-5}
增感染料(SD-7)	2.10×10^{-4}
增感染料(SD-13)	3.08×10^{-5}
品红偶合剂(M-1)	0.033
品红偶合剂(M-4)	0.023
着色的品红偶合剂(CM-1)	0.023
DIR化合物(DI-2)	0.009
DIR化合物(DI-3)	0.001
高沸点溶剂（OIL-1）	0.08
化合物（AS-2）	0.002
明胶	0.7

第十层（滤黄光层）

黄色胶体银	0.06
高沸点溶剂（OIL-1）	0.06
化合物（AS-1）	0.07
化合物（FS-1）	0.056

明胶	0.9
第十一层：低速蓝敏层	
碘溴化银乳剂a	0.21
碘溴化银乳剂f	0.16
碘溴化银乳剂g	0.09
增感染料(SD-11)	1.69×10^{-4}
增感染料(SD-14)	8.23×10^{-5}
增感染料(SD-10)	3.76×10^{-4}
黄色偶合剂 (Y-1)	1.0
高沸点溶剂 (OIL-1)	0.4
化合物 (AS-2)	0.002
化合物 (FS-1)	0.11
明胶	1.7
第十二层 (高速蓝敏层)	
碘溴化银乳剂g	0.34
碘溴化银乳剂h	0.34
增感染料(SD-11)	1.05×10^{-4}
增感染料(SD-10)	3.51×10^{-5}
黄色偶合剂 (Y-1)	0.08
高沸点溶剂 (OIL-1)	0.03
化合物 (AS-2)	0.002
化合物 (FS-1)	0.03
明胶	0.63
第十三层 (第一保护层)	
碘溴化银乳剂i	0.2
UV吸收剂 (UV-2)	0.53
化合物 (FS-1)	0.057
明胶	0.9
第十四层 (产碱层)	

氧化锌	2.5
明胶	1.3
第十五层（第二保护层）	
消光剂（PM-1）	0.15
消光剂（PM-2）	0.04
润滑剂（WAX-1）	0.02
明胶	0.55

除了上述组成外，可任选将化合物SU-1和SU-2，硬化剂H-1和H-2，稳定剂ST-1和ST-2，防翳剂AF-3，AF-4和AF-7，染料AI-4，AI-5和AI-6，粘度调节剂V-1和防腐剂DA-1加到各层中以增强可涂敷性，贮存稳定性和杀菌性能。

上述碘溴化银乳剂的特征表示在表8中，其中平均粒度是指将有相同体积的立方体的边长当作颗粒的粒度。碘溴化银乳剂a，b和c与在实施例12中使用的那些相同。

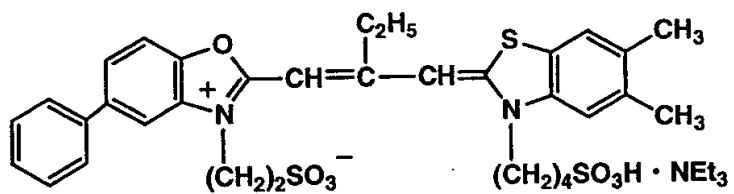
表 8

乳剂	平均粒径 (μm)	平均碘含量 (mol%)	粒径/厚度之比
d	0.45	2.7	3.7
e	0.70	2.6	7.0
f	0.38	8.0	1.0
g	0.65	8.0	1.5
h	0.80	8.0	2.0
i	0.03	2.0	1.0

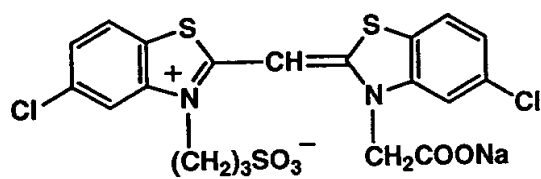
碘溴化银颗粒乳剂e，g和h由含有 $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6} \text{mol}$ 铈/Ag mol的碘溴化银组成。除了e和i外的碘溴化银乳剂中加入上述增感染料，此后用硫代硫酸钠，氯金酸和硫氰酸钾化学增感到在感光度和成雾之间的关系达到最佳水平。碘溴化银乳剂e和i中加入上述增感染料，此后用硫代硫酸钠，硒化三苯膦，氯金酸和硫氰酸钾化学增感到在感光度和成雾之间的关系达到最佳水平。

用于照相材料的化合物如下所示。

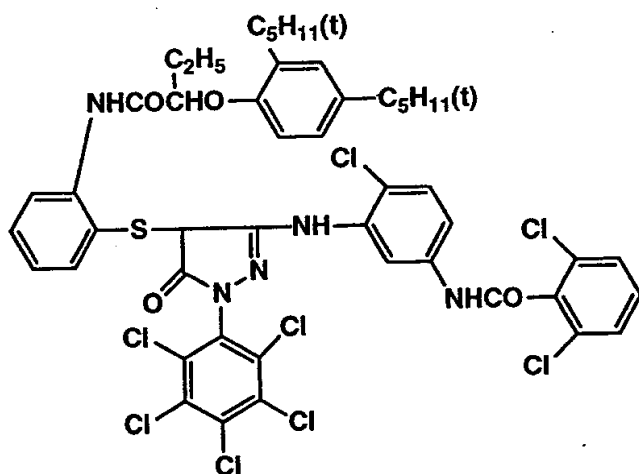
SD-13



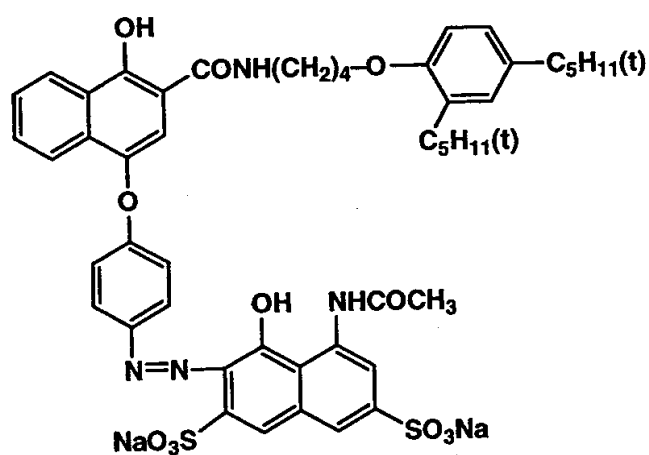
SD-14



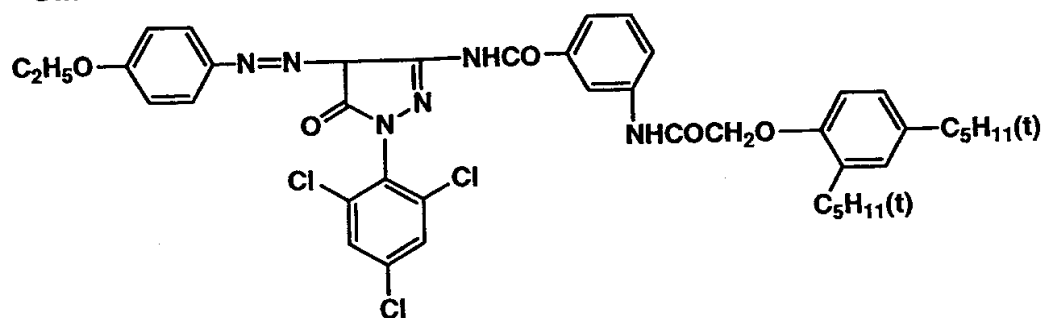
M-2



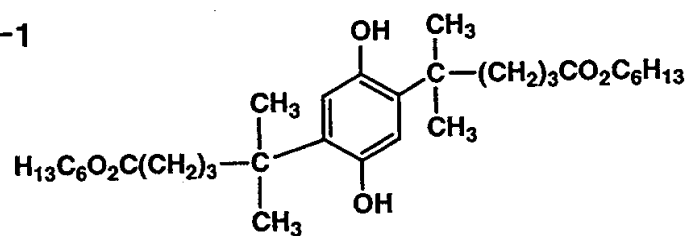
CC-1



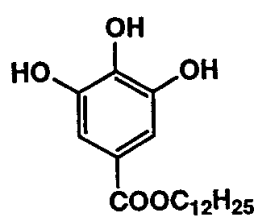
CM-1



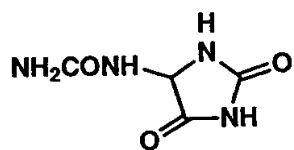
AS-1

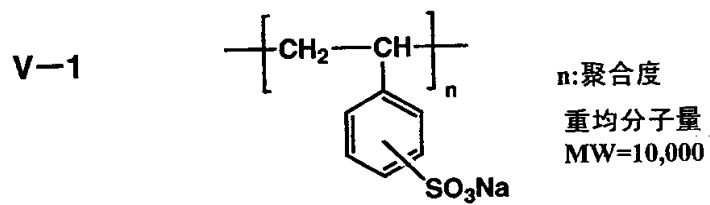
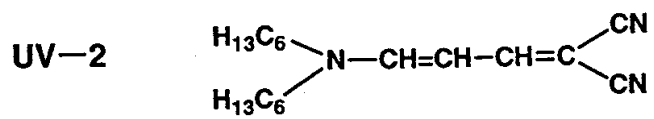


AS-2

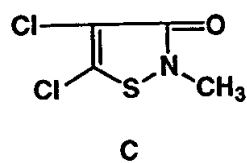
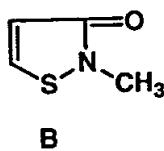
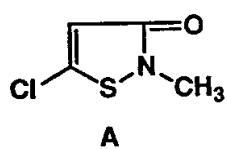


FS-1



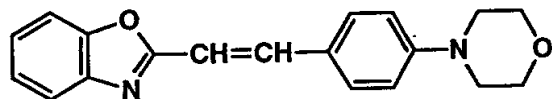


DA-1 (下列组分的混合物)

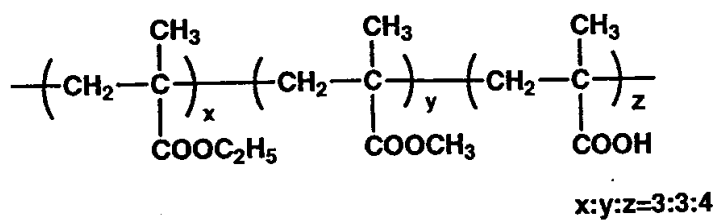


A:B:C=50:46:4(摩尔比)

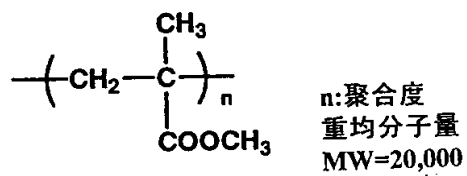
AF-7



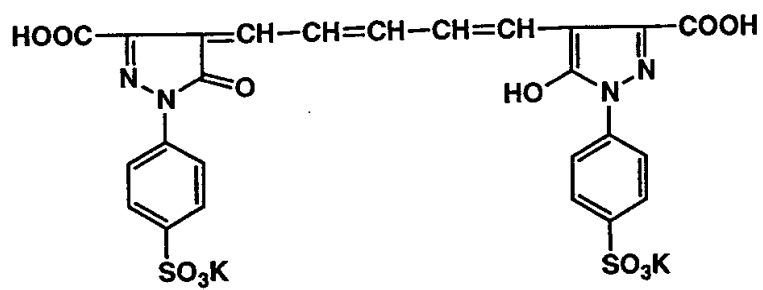
PM-3



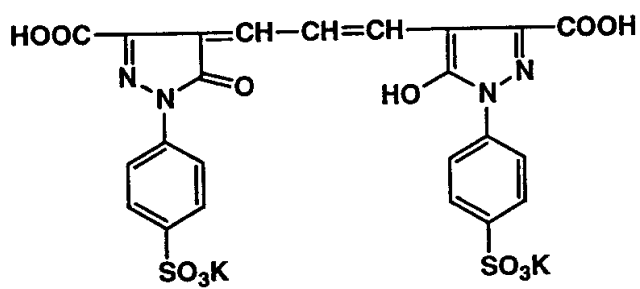
PM-4



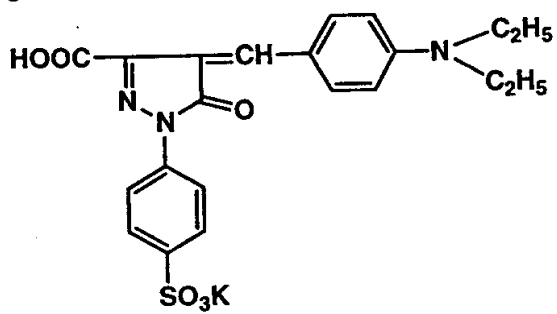
Al-4



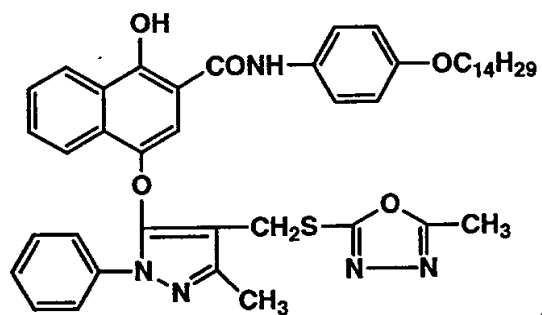
Al-5



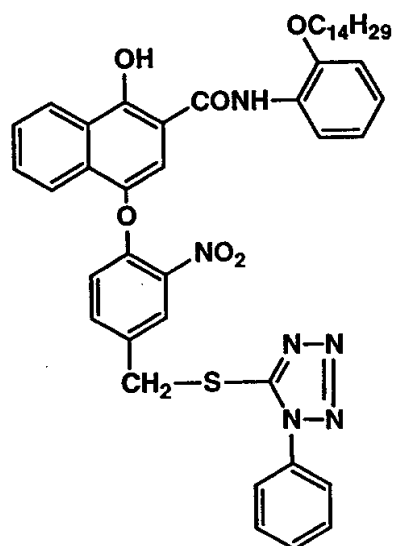
Al-6



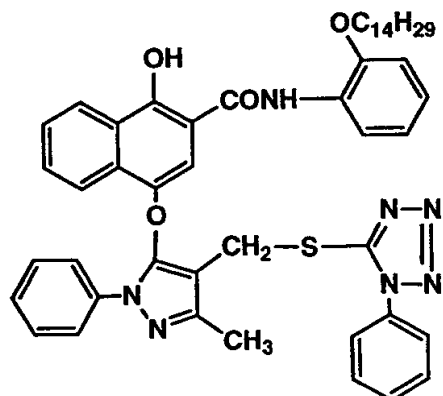
DI-1



DI-2



DI-3



照相材料d的制备

照相材料d用与照相材料c相同的方式制备，只是省去第十四层碱产生层。

处理元件的制备（可透水的处理膜）

将Avicel(可从ASAHI Chemical Ind.Co.,Ltd商购)的5%固体溶液，20mg/g明胶的硬化剂H-5和5%固体的用OIL-1乳化的分散体加入到20%的明胶水溶液中，然后进一步将显影剂CD-4加入其中。将溶液调节到在25℃下2000mP.s的粘度(使用B型粘度计)，然后将pH调节到6.5。将溶液流延在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)胶片上，在23℃和50% RH下放置10小时，然后在40℃下干燥3小时，以及从PET上剥离而获得了70um厚的透水性处理膜d。

此外，与处理元件a相似的方式制备处理元件d-1至d-14，条件是：如下所示，CD-4用其它显影剂代替或加入其它添加剂：

- d-1: CD-4用等摩尔的(1-1)代替，
- d-2: CD-4用等摩尔的(1-8)代替，
- d-3: CD-4用等摩尔的(2-20)代替，
- d-4: CD-4用等摩尔的(2-22)代替，
- d-5: CD-4用等摩尔的(3-16)代替，
- d-6: CD-4用等摩尔的(4-5)代替，
- d-7: 加入5mmol/m²的(3-27)，
- d-8: 加入5mmol/m²的(7-23)，
- d-9: 加入5mmol/m²的(7-23)，
- d-10: CD-4用等摩尔的(5-2)代替，
- d-11: CD-4用等摩尔的(6-1)代替，
- d-12: 加入6 mmol/m²的KBr，
- d-13: 加入5mmol/m²亚硫酸钠，
- d-14: CD-4用等摩尔的(2-19)代替。

处理元件的制备（水溶性处理膜）

将细粉状PVA KURARIA HM（可从Kuraray Co.,Ltd.商购）分散在

水中，再加入3%的甘油，将分散体在60℃下溶解30分钟。将2.5g/m²的显影剂CD-4加到该溶液中，将pH调节到6.5，以及在加入1.5g/m²的氧化锌之后，将溶液调节到在25℃下2000mP.s的粘度(使用B型粘度计)，以及将pH再次调节到6.5。将溶液流延在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜上，在23℃和50% RH下放置8小时，然后在40℃下干燥4小时，以及从PET上剥离而获得了45um厚的水溶性处理膜e。

用与处理元件a相似的方式制备处理元件e-1至e-12，条件是：如下所示，CD-4用其它显影剂代替或加入其它添加剂：

- e-1: CD-4用等摩尔的(1-1)的代替，
- e-2: CD-4用等摩尔的(2-11)的代替，
- e-3: CD-4用等摩尔的(3-13)的代替，
- e-4: 加入8mmol/m²的(3-27)，
- e-5: 加入8mmol/m²的(7-23)，
- e-6: 加入8mmol/m²的(7-47)，
- e-7: CD-4用等摩尔的(5-1)代替，
- e-8: CD-4用等摩尔的(6-1)代替，
- e-9: CD-4用等摩尔的(4-8)代替，
- e-10: 加入1mmol/m²的KI，
- e-11: 加入5mmol/m²亚硫酸钠，
- e-12: e-11的CD-4用等摩尔的(1-4)代替。

处理元件f的制备

处理元件f用与实施例12中制备的处理元件相同的方式来制备，只是省去用于第四层的显影剂CD-4。

使用如此制备的照相材料c或d，以及处理元件d-f，并处理这些元件，其中用于处理元件d或e的显影剂或卤素离子如表9和10所示改变，处理的照相材料结合以下处理P-4或P-5来制备。因此，处理34-61按表9和10所示那样进行。

处理P-4

在照相材料的乳液侧上叠合处理元件d或其中用于处理元件e的显影剂

或另一种已改变的处理元件（这些指第二处理元件），再提供15ml/m²的40℃水到其上面。此外在其上叠合处理元件f（指第一处理元件），并使用加热鼓在40℃下显影120秒。在完成显影后，剥离处理元件。

处理P-5

在照相材料的乳液侧上叠合处理元件e或其中用于处理元件e的显影剂或另一种已改变的处理元件（这些指第二处理元件），再提供15ml/m²的40℃水到其上。此外在其上叠合处理元件f（指第一处理元件），并使用加热鼓在40℃下显影120秒。在完成显影后，剥离处理元件。

用与实施例10的相同方式对如此获得的处理元件的贮存稳定性和着色进行评价，它的结果表示在表9和10中。

表 9

处理编号	照相材料	处理单元	处理	贮存稳定性 (感光度)		着色
				25℃ 50%RH	40℃ 55%RH	
34	c	d	P-4	100	58	0.67
35	c	d-1	P-4	104	83	0.35
36	c	d-2	P-4	103	78	0.42
37	c	d-3	P-4	108	79	0.41
38	c	d-4	P-4	110	84	0.39
39	c	d-5	P-4	103	78	0.42
40	c	d-6	P-4	111	83	0.41
41	c	d-7	P-4	109	86	0.39
42	c	d-8	P-4	105	79	0.29
43	c	d-9	P-4	104	83	0.33
44	c	d-10	P-4	103	80	0.40
45	c	d-11	P-4	112	83	0.37
46	c	d-12	P-4	107	80	0.35
47	c	d-13	P-4	108	81	0.41
48	c	d-14	P-4	115	95	0.26

表 10

处理 编号	照相材料	处理单元		处理	贮存稳定性 (感光度)		着色
		1st	2nd		25°C 50%RH	40°C 55%RH	
49	d	f	e	P-5	100	58	0.62
50	d	f	e-1	P-5	115	103	0.15
51	d	f	e-2	P-5	117	115	0.23
52	d	f	e-3	P-5	118	110	0.29
53	d	f	e-4	P-5	121	113	0.18
54	d	f	e-5	P-5	125	109	0.15
55	d	f	e-6	P-5	113	105	0.22
56	d	f	e-7	P-5	109	99	0.24
57	d	f	e-8	P-5	117	104	0.17
58	d	f	e-9	P-5	116	109	0.19
59	d	f	e-10	P-5	122	110	0.24
60	d	f	e-11	P-5	111	104	0.22
61	d	f	e-12	P-5	130	115	0.14

从表9和10可以看出，证实了与实施例10相似，根据本发明的结合处理即使在老化后在感光度上仍表现了更小的下降，和在显影后轻微着色。

实施例12

如表10所示，将用于第二处理的等摩尔量的显影剂前体替换实施例1中透水性处理膜的A-1，实施例4中处理元件P-2的A-2，或实施例14和17的处理元件11-13的CD-4，进行评价测试，并作为结果，获得了本发明的有利效果。

此外，在用于实施例1中的含吡啶甲酸的透水性处理膜（样品107），实施例4的处理元件P-2和后来所述的实施例14-17的处理元件11-13中，进一步加入5mmol/m²的KBr，再进行测试。结果是，获得了本发明的效果。

此外，在用于实施例1中的含吡啶甲酸的透水性处理膜（样品107），实施例4的处理元件P-2和后来所述的实施例14-17的处理元件11-13中，进一步加入10mmol/m²的亚硫酸钠，再进行评价测试。

实施例13

将实施例10和11中制备的照相材料分别做成135尺寸胶片，装入patrone中，再装到装有35mm焦距和F=2透镜的Nikon单镜头反射照相机F4上（可从Nikon Corp.商购）；此后，设置胶片运速到ISO 800，拍摄五种风景包括人，花，绿树，远山和蓝天。在拍照后，照相材料根据在实施例10和11中所述的结合来处理。从处理的照相材料，使用2048×2048像素，KX4单色CCD照相机（可从Eastman Kodak Corp.商购）获得了R，G和B的分色底片图像，其中红色分色滤光器（胶质滤光片No.W26，可从Eastman Kodak Corp.商购），绿色分色滤光器(No.W99)或蓝色分色滤光器(No.W98)被安排在样品和光源之间。

使用LED印刷机（产自Konika Corp.），以300dpi的精度，将如此获得的RGB图像数据在A4尺寸（210×297mm）的Konika QAA7型相纸上印片。本文中“dpi”指点数/英寸（或2.54cm）。这样获得的照片通过10位实验照相师对再现的真实度，尤其关于绿树的颜色和鲜艳度及关于高山的深度感觉进行感官检验。结果，证实了根据本发明的结合处理制作的彩色照片几乎与通过普通照相系统获得的图像在同一水平。

实施例14

处理元件1的制备

在透明埋入式PEN基材（85um厚）上，分别依次涂敷下列组分以制备处理元件1。各添加剂的量以mg/m²表示。

第一层	(mg/m ²)
明胶	0.46
水溶性聚合物（PS-2）	0.02
表面活性剂（SU-3）	0.023
第二层	
明胶	2.4
水溶性聚合物（P-3）	0.36
水溶性聚合物（P-1）	0.7
水溶性聚合物（P-4）	0.6
高沸点溶剂（OIL-3）	2.0

吡啶甲酸·胍	3.2
吡啶甲酸	0.5
表面活性剂 (SU-3)	0.024

第三层

明胶	2.4
水溶性聚合物 (PS-1)	0.7
水溶性聚合物 (PS-3)	0.36
水溶性聚合物 (PS-4)	0.6
表面活性剂 (SU-3)	0.024

第四层

明胶	0.22
水溶性聚合物 (PS-2)	0.06
水溶性聚合物 (PS-3)	0.20
防翳剂 (AF-7)	0.02
消光剂 (PM-2)	0.01
表面活性剂 (SU-3)	0.007
表面活性剂 (SU-5)	0.007
表面活性剂 (SU-6)	0.01
硬化剂 (H-5)	0.37

处理元件11的制备

将水包油形式分散的磷酸三甲苯酯(TCP)的30%固体分散体和20mg/g明胶的硬化剂加入到20%的明胶水溶液中, 再进一步将显影剂4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(β-羟乙基)苯胺硫酸盐加入到其中。使用B型粘度计将该溶液调节到在25℃下2000mP.s的粘度, 然后用1/2M的硫酸或1M的氢氧化钠水溶液将pH调节到6.5。然后, 加入3g/m²的平均粒度为200nm的氧化锌(ZnO), 并用搅拌混合。将该溶液流延到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)胶片上, 使其在23℃和50% RH下放置10小时, 然后在40℃和80% RH下干燥14小时, 以及从PET剥离来获得70um厚处理元件11。

处理1

代替:

- 1-1: Gu-Pi被30mmol/m²的化合物II-1代替,
 1-2: Gu-Pi被省去,
 1-3: Gu-Pi被30mmol/m²的化合物I-2代替, 并另外加入4.5g/m²的CD-4,
 1-4: Gu-Pi被30mmol/m²的化合物II-10代替, 并另外加入4.5g/m²的CD-4,

表 11

处理编号	处理	处理元件		贮存稳定性					
		1st	2nd	新制			老化		
				Dmin	Dmax	S	Dmin	Dmax	S
1	1	11	1	0.52	1.57	100	0.77	1.40	85
2	1	11-1	1	0.43	1.75	103	0.42	1.76	99
3	1	11-2	1	0.38	1.85	108	0.35	1.84	110
4	1	11-3	1	0.39	1.80	105	0.37	1.80	107
5	1	11-4	1	0.40	1.81	104	0.39	1.79	103
6	1	11-5	1	0.35	1.95	103	0.36	1.93	105
7	1	11-6	1	0.41	1.83	107	0.40	1.79	106
8	1	11-7	1	0.43	1.65	102	0.41	1.66	104

表 12

处理编号	处理	处理元件		贮存稳定性					
		1st	2nd	新制			老化		
				Dmin	Dmax	S	Dmin	Dmax	S
9	1	11-1	-	0.37	1.81	110	0.35	1.80	111
10	1	11-8	1-1	0.35	1.95	115	0.38	1.93	114
11	1	11-7	-	0.39	1.79	108	0.41	1.80	109
12	1	11-4	1-2	0.38	1.80	110	0.39	1.81	112
13	1	-	1-3	0.43	1.85	111	0.41	1.83	113
14	1	-	1-4	0.39	1.81	108	0.41	1.79	105

在表中，给出了红敏层的贮存稳定性。对绿敏层和蓝敏层也获得了相似结果。从结果明显可以看出，根据本发明的结合处理No.2-14表现了增强的彩色形成和降低的成雾，以及在老化前和后之间感光度或密度变化的改进。

使用实施例1中样品No.107的含吡啶甲酸-胍(或吡啶甲酸胍)的透水性胶片，实施例4的处理元件P-2和其中吡啶甲酸-胍被等摩尔量的邻苯二甲酸铵、草酸铵、I-1或II-1替换的实施例11的处理元件f，以相似方式进行评价测试。结果，获得了本发明的效果。

实施例15

处理2

与处理1相似，将照相材料曝露到白光下。在将 15ml/m^2 的 40°C 热水提供到处理元件11上之后，处理元件11和处理元件1的处理层侧在照相材料的乳液侧上叠合，以及使用加热鼓在 80°C 下显影60秒。在完成处理后，剥离处理元件1和处理元件11，获得了处理的照相材料。

处理3

与处理1相似，将照相材料曝露到白光下。在将 15ml/m^2 的 40°C 热水提供到处理元件1上之后，处理元件11和处理元件1的处理层侧在照相材料的乳液侧上叠合，以及使用加热鼓在 80°C 下显影60秒。在完成处理后，剥离处理元件1和处理元件11，获得了处理的照相材料。

处理4

与处理1相似，将照相材料曝露到白光下，以及处理元件11在照相材料的乳液侧上叠合，将 15ml/m^2 的 40°C 热水提供到层压材料上，此外，处理元件1的处理层侧在其上叠合，以及使用加热鼓在 80°C 下显影60秒。在完成处理后，剥离处理元件1和处理元件11，获得了处理的照相材料。

处理5

与处理1相似，将照相材料曝露到白光下，以及处理元件11和处理元件1的处理层侧在照相材料的乳液侧上叠合。将15ml/m²的40℃热水提供到该层压材料上，并使用加热鼓在80℃下显影60秒。在完成处理后，剥离处理元件1和处理元件11，获得了处理的照相材料。

与实施例14相似，对这样获得的照相材料样品的最高密度(Dmax)，最低密度(Dmin)和感光度(S)进行评价，以及结果表示在表13中。

表 13

处理 编号	处理	处理元件 (1 st /2 nd)	贮存稳定性 (60" Dev.)		
			Dmin	Dmax	S
1	1	11/1	0.52	1.57	100
15	2	11/1	0.20	1.99	115
16	3	11/1	0.15	2.00	118
17	4	11/1	0.18	2.03	120
18	5	11/1	0.17	1.95	113

在表中，给出了红敏层的贮存稳定性，对于绿敏层和蓝敏层也获得了相似的结果。从结果可明显看出，根据本发明的结合处理No.15-18表现了快照的能力（60秒）和进一步表现了增强的彩色形成和降低的雾化。

实施例16

处理6

与处理1相似，将照相材料曝露到白光下，以及在照相材料的乳液侧提供15ml/m²的40℃热水。此外处理元件11或者处理元件1的处理层侧在其上叠合，它们各在120℃下被预热30秒。使用加热鼓，该层压材料在80℃下显影40秒。在完成处理后，剥离处理元件1和处理元件11以获得处理的照相材料。与实施例14相似，对如此获得的照相材料的Dmax，Dmin和感光度进行评价。结果表示在表14中。

表 14

处理 编号	处理	处理元件 (1 st /2 nd)	贮存稳定性 (60" Dev.)		
			Dmin	Dmax	S
13	1	-/1-3	0.43	1.85	111
19	6	-/1-3	0.21	1.99	120
20	6	-/1-4	0.23	2.05	119
21	6	11-1/-	0.19	1.90	115

在表中，给出了红敏层的贮存稳定性，对于绿敏层和蓝敏层也获得了相似的结果。从结果可明显看出，根据本发明的结合处理No.19-2表现了快照的能力（60秒）和进一步表现了增强的彩色形成和降低的雾化。

实施例17

处理元件12的制备

将EVA#86胶乳（可从Denkikagaku Co.,Ltd.商购）涂敷到前述处理元件11的侧边，致使有0.5g固体/m²，并干燥以获得有热封、透水性层的处理元件12。

处理7

与处理1相似，将15ml/m²的40℃水提供到已曝露到白光下的照相材料的乳液侧。前述处理元件12的乳液涂敷侧是在前述处理元件1的处理层侧上叠合。并在120℃下经受层压15秒。这样的层压材料在照相材料的乳液侧叠合，并使用加热鼓在90℃下显影80秒。

处理元件13的制备

在前述处理元件11的侧边上涂敷商购淀粉，致使有0.3g固体/m²，并干燥以获得有水溶性粘合剂层的处理元件13。

处理8

与处理1相似，将15ml/m²的40℃水提供到已曝露到白光下的照相材料的乳液侧。前述处理元件13的水溶性粘合剂侧是在前述处理元件1的处理层侧上叠合。这样的层压材料在照相材料的乳液侧上叠合，并使用加热鼓在90℃下显影80秒。

从这样处理的照相材料样品，抽取有1×1cm尺寸和含有形成的染料的

五个部分，通过光学显微镜计算每一个部分中的直径为2mm或2mm以下的针孔的数目。测定它们的平均数。低值表示由处理引起的图象不均匀性越小，因此是优异的结果。评价结果表示在表15中。

表 15

处理 编号	处理	处理元件 (1 st /2 nd)	针孔数
1	1	11/1	35
22	7	11-6/1	5
23	8	11-7/1	3

从表15可以看出，在根据本发明的结合处理No.22和23中，处理引起的图象不均匀性降低了。

实施例18

处理元件2的制备

在透明埋入式PEN基材（85um厚）上，各依次涂敷下列组分以制备处理元件2-1。各添加剂的量以mg/m²表示。

第一层

(mg/m²)

明胶	0.46
水溶性聚合物（PS-2）	0.02
表面活性剂（SU-3）	0.023
硬化剂（H-5）	0.60

第二层

明胶	2.4
水溶性聚合物（PS-3）	0.36
水溶性聚合物（PS-1）	0.7
水溶性聚合物（PS-4）	0.6
高沸点溶剂（OIL-3）	2.0
吡啶甲酸·胍	3.2
吡啶甲酸	0.5

表面活性剂 (SU-3)

0.024

在透明非底层PEN基材(85um厚)上, 各依次涂敷下列组分以制备处理元件2-2。

第一层		(mg/m ²)
硬化剂 (H-5)	0.01	
明胶	0.5	
表面活性剂 (SU-3)	0.024	
第二层		
EVA #86	1.0	
表面活性剂 (SU-3)	0.04	

将处理元件2-1的涂层侧在处理元件2-2的涂敷侧上叠合, 并在120℃下热封30秒。然后, 剥离处理元件2-2的PEN载体, 获得了处理元件2。

处理元件3的制备

用与处理元件2-2相同的方式制备处理元件3-1, 只是EVA # 86被羧甲基纤维素 (可从Wako Junyaku Co.商购) 代替。处理3-2的涂层侧提供有0.2ml/m²的水, 然后在施加压力的同时在处理元件2-1的涂层侧上叠合。然后, 剥离处理元件3-2的PEN载体, 获得了处理元件3。

处理元件4的制备

用与处理元件2相同的方式制备处理元件4, 只是在处理元件2-2的第一层和第二层之间提供含有2.0g/m²明胶和3.0g/m²氧化锌的一层。

处理元件5的制备

用与处理元件3相同的方式制备处理元件5, 只是在处理元件3-3的第一层和第二层之间提供含2.0g/m²明胶和3.0g/m²氧化锌的一层。

使用各种这样获得的处理元件, 如表16所示那样进行处理, 并与实施例14相似进行评价。结果, 根据本发明的结合处理的效果被证实了。在表中, 表示出了红敏层的贮存稳定性, 对绿敏层和蓝敏层也获得了相似结果。

表 16

处理 编号	处理	处理元件		贮存稳定性					
		1st	2nd	新制			老化		
				Dmin	Dmax	S	Dmin	Dmax	S
1	1	11	1	0.52	1.57	100	0.77	1.40	85
24	1	11	2	0.18	1.95	123	0.15	1.95	121
25	1	11	3	0.17	1.99	119	0.14	1.98	118
26	1	11-8	4	0.20	1.96	121	0.21	1.94	123
27	1	11-8	5	0.21	1.88	120	0.23	1.90	121

实施例19

处理1

将实施例11的照相材料C（下文指照相材料C）曝露到1000勒的白光达1/100秒，并浸没在12℃的水中30秒。然后，实施例16的处理元件11和实施例16的处理元件1的处理层侧在照相材料的乳液侧上叠合，并使用加热鼓在80℃下60秒。在这种情况下，提供23ml/m²量的水，以及所提供的水是这样一种水，其中照相材料以3m²/l速度处理，并有1500μs/cm的导电率和230ppm的残留卤化物浓度。供水和显影之间的时间是20秒，以及在14℃的温度下进行非显影处理。在完成处理后，剥离处理元件1和处理元件11以获得处理的照相材料。使用产自X-rite Corp.的光密度计，对这样处理的照相材料的RGB透射密度进行测量，基于白光。校正基线密度，获得了各样品的所谓特征曲线，D（密度纵坐标）-Log E（曝光度横坐标）。感光度是以为得到最低密度加上0.1的密度所必需的曝光度相对值来表示，基于根据处理1处理的样品的感光度100。

图象不均匀性的评价

从处理的照相材料样品抽取成色区的5个1×1cm部分，计算直径2mm或2mm以下的针孔的数目，对5个部分取平均值。低的平均值表明图象的处理不均匀性小和因此是优异的。

在连续处理中处理变化的评价

处理1连续试验100次，以及对它的结果就最高密度，最低密度和感光度的变化进行评价。因此，评价变化的宽度，基于1-5的五个等级。高值表示变化小和在处理变化上是优异的。

处理2-15

也对处理2-15进行试验和用与处理1相同的方式评价。处理2-15与处理1相似进行，条件是水按下述方式提供：

处理2：将23ml/m²的水通过凹版辊筒提供到照相材料上；

处理3：将23ml/m²的水通过喷涂机提供到照相材料上；

处理4：将38ml/m²的水提供到照相材料上；

处理5：将35℃的水提供到照相材料上；

处理6：将全氟辛烷磺酸钠溶解在水中以便调节表面张力到 18×10^{-3} N/m；

处理7：在水含有PVA 203（可从Kurare Co.,Ltd.商购）以便将粘度调节到16cps；

处理8：将水用microacilyzer（cartridge AC110-10，可从Asahi Kasei Co.,Ltd.商购）脱盐，其中导电率和残留氯浓度分别为100μs/cm和220ppm。

处理9：用活性炭除去残留氯，其中导电率和残留氯浓度分别为100uS/cm和220ppm；

处理10：水用0.20um的膜过滤器过滤；

处理11：在提供水后，照相材料通过压辊在15N/m²的压力下挤压；

处理12：处理膜在照相材料上叠合，并通过压辊在15N/m²的压力下挤压；

处理13：使用加热辊筒将照相材料，处理膜和处理薄板加热到45℃，然后提供水；

处理14：在维持在45℃和60% RH下的密闭容器中提供水；

处理15：显影在较高温度下在提供水后45秒时开始。

结果表示在表17中。

表 17

处理编号	针孔数	方法变化形式
1	25	2
2	10	4
3	8	5
4	13	3
5	11	4
6	14	4
7	9	4
8	14	3
9	15	4
10	10	3
11	9	5
12	6	5
13	17	4
14	15	4
15	8	4

实施例20

以处理1进行处理的照片材料C进一步经受45秒的漂白和60秒的稳定，如在JP-A11-212200中所述那样。类似地作出评价，并获得了与实施例19相似的结果。

实施例21

与实施例19相似，进行处理和评价，条件是在实施例19中所用的处理元件11的CD-4用等摩尔量的在JP-A53-135628中所述的化合物21代替。证实获得了类似于实施例19的结果。

实施例22

与实施例19相似，进行处理和评价，条件是省去在实施例19中所用的处理元件11的硬化剂H-5。证实获得了与实施例19相似的结果。

实施例23

与实施例19相似，进行处理和评价，条件是照相材料C被描述在JP-

A11-178566的照相材料1代替和省去处理元件11。证实获得了与实施例19相似的结果。

实施例24

与实施例19相似，进行处理和评价，条件是描述在JP-A6-28468中的图像校正处理用于照相材料C。证实获得了与实施例19相似的结果。