

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01142236.X

[43] 公开日 2002 年 5 月 1 日

[11] 公开号 CN 1347008A

[22] 申请日 2001.9.25 [21] 申请号 01142236.X

[30] 优先权

[32] 2000.9.28 [33] JP [31] 2000-297200

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国神奈川县

[72] 发明人 高桥和敬 柳辉一

[74] 专利代理机构 北京北新智诚专利代理有限公司

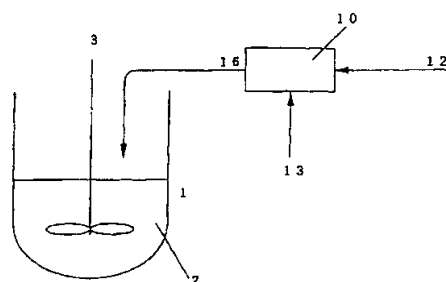
代理人 王宏伟

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 卤化银照相感光材料

[57] 摘要

公开了一种包括至少一种卤化银乳剂的卤化银照相感光材料,其特征 在于 50% 或 50% 以上的所有卤化银颗粒投影区域包括满足以下要求(i) - (iii) 的片状卤化银颗粒,而该片状卤化银颗粒厚度的变异系数小于 40%:(i) 颗粒厚度小于 $0.05\mu\text{m}$,而等效圆周直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上;(ii) 是碘含量为 70mol% 或 70mol% 以上的碘溴化银或碘溴化银;(iii) 是具有两个平行的包括(111)表面的主平面的片状卤化银颗粒。



权 利 要 求 书

1.一种包括至少一种卤化银乳剂的卤化银照相感光材料，其特征在于50%或50%以上的所有卤化银颗粒投影区域包括满足以下要求(i)-(iii)的片状卤化银颗粒，而该片状卤化银颗粒厚度的变异系数小于40%:

(i)颗粒厚度小于 $0.05\mu\text{m}$ ，而等效圆周直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上;

(ii)是碘含量为 70mol%或 70mol%以上的碘溴化银或氯溴化银;

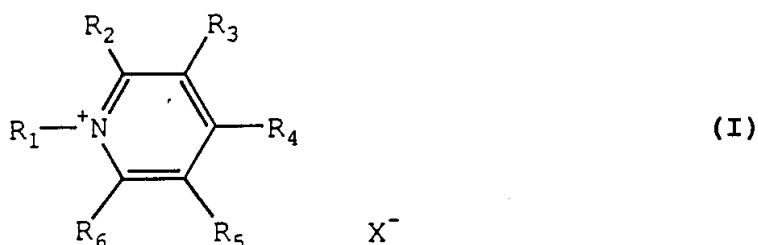
(iii)是具有两个平行的包括(111)表面的主平面的片状卤化银颗粒。

2.权利要求1所要求的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒厚度的变异系数小于30%。

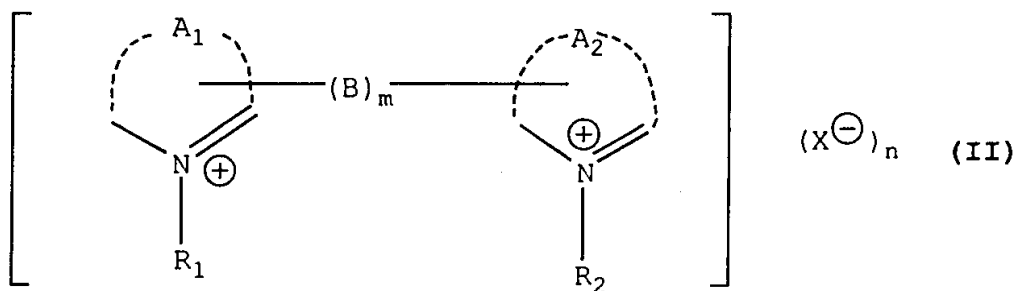
3.权利要求1所要求的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒厚度的变异系数小于20%。

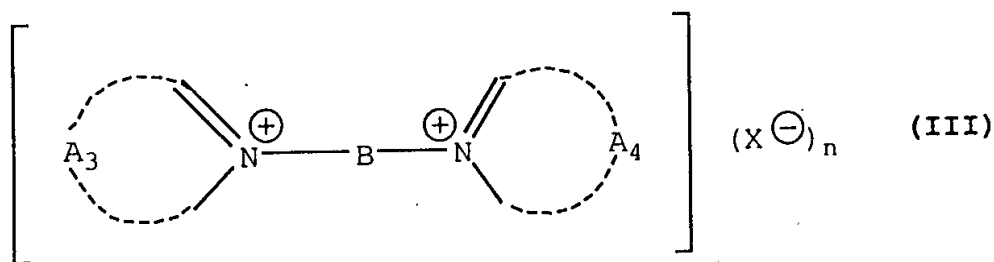
4.权利要求1所要求的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒的等效圆周直径为 $1.0\mu\text{m}$ 或 $1.0\mu\text{m}$ 以上。

5.权利要求1所要求的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒由具有以下特征的方法制造：含有选自由以下式(I)、(II)和(III)表示的化合物的晶体习性控制剂不存在于成核作用时的反应器中，而存在于物理成熟和生长时的反应器中



其中 R_1 代表烷基、链烯基或芳烷基， R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 各自代表卤原子或取代基， R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_4 和 R_5 以及 R_5 和 R_6 各对可以形成稠环，如果 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 至少一种代表芳香基，而 X^- 代表相反的阴离子；





其中， A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 可以相同或不同，各自代表完成含氮杂环所需的非金属原子基团， B 代表二价连接基团， m 代表0或1， R^1 和 R^2 各自代表烷基， X 代表阴离子，而 n 代表0、1或2，如果此时形成内盐的话， n 为0或1。

6.权利要求1所要求的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒由具有以下特征的方法制造：通过往反应器中加入卤化银细颗粒乳剂而进行成核作用和/或生长。

7.权利要求1所要求的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒是在存在满足要求(a)的石灰处理的骨胶原明胶下制造的：

(a)分子量约为280,000或280,000以上的高分子量组分占5-50%，而分子量约为100,000或100,000以下的低分子量组分占55%或55%以下。

卤化银照相感光材料

发明领域

本发明涉及一种采用卤化银（以下称为“AgX”）乳剂的卤化银照相感光材料。

发明背景

一种片状卤化银颗粒（以下称为“片状颗粒”）具有以下照相性能：

1) 表面积与体积的比率（以下称为“比表面积”）大并可以将大量的增敏染料吸附到表面上，因此其色彩增敏作用的敏感度比固有敏感度高；

2) 当含有片状颗粒的乳剂被涂层和干燥时，这些颗粒的取向平行，从而可以减小涂层的厚度，而且所得的照相感光材料具有良好的清晰度；

3) 在 X-射线照相系统中，在将增敏剂加到该片状颗粒上时，可以极大地减少穿透卤化银的光，从而可以防止图像质量受损。

4) 减少了光散射，从而可以获得高分辨率的图像；

5) 对蓝光的敏感度低，因此当片状颗粒用于绿色敏感层或红色敏感层时，可以从该乳剂中除去黄色滤光片。

由于这些良好的性能，片状颗粒已用于商购的感光材料中。

JP-B-6-44132（这里所用的术语“JP-B”意指“受审的是本专利公开”）和 JP-B-5-16015 公开了一种纵横比为 8 或 8 以上的片状颗粒乳剂。这里所用的纵横比意指片状颗粒的直径与厚度的比率。本文所用的颗粒直径指当通过显微镜或电子显微镜观测该乳剂时具有与颗粒投影面积相等区域的圆周直径。该厚度表现为构成该片状卤化银的两个平行的主平面之间的距离。

JP-B-64-36374 公开了一种色彩感光材料，它是在至少一个绿色敏感乳剂层和红色敏感乳剂层上利用厚度小于 $0.3\mu\text{m}$ 而直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上的片状颗粒来改善其清晰度、敏感度和颗粒度。

近年来，随着设计更高敏感度和更小形式卤化银感光材料的发展，非常需求具有高敏感度的和改进的图像质量的色彩感光材料。为了满足这种需求，要求具有更高敏感度和更良好颗粒度的卤化银。常规的卤化银乳剂不能符合这种需求，而且其性能需要进一步的改进。

如果片状颗粒的纵横比越大，则比表面积越大，并可以更有效地利

用上述的片状卤化银颗粒的良好性能。换句话说，更大量的增敏染料被更大的表面积吸收，且每一颗粒吸收更大数量的光，从而可以获得更高的敏感度。因此，目前已进行许多研究以制备厚度减小的片状颗粒。

JP-B-5-12696 公开了一种通过氧化而使明胶中的甲硫氨酸基无效并将这种明胶用作分散介质来制备薄片状颗粒的方法。JP-A-8-82883（这里所用的术语“JP-A”意指一种“未审公开的日本专利申请”）公开了一种将明胶中的氨基和甲硫氨酸基无效并将这种明胶用作分散介质来制备薄片状颗粒的方法，而 JP-A-10-148897 公开了一种化学修饰明胶中的氨基以引入至少两个或两个以上的羧基并将这种明胶用作分散介质制备薄片状颗粒的方法。

片状颗粒优选通过往含有保护性胶体水溶液的反应器中加入卤化银细颗粒代替加入含水银盐溶液和含水卤化物溶液而进行成核作用和/或生长的方法来制备。在美国专利 4,879,208、JP-A-1-183644、JP-A-2-44335、JP-A-2-43535 和 JP-A-2-68538 公开了这种方法的技术。在 EP-A-507701 和 JP-A-10-239787 中还公开了一种制造平均厚度小于 $0.07\mu\text{m}$ 的极薄片状颗粒乳剂。根据这种制造方法，在反应器之外提供混合容器以进行成核作用和/或卤化银颗粒生长，在该混合容器中加入含水银盐溶液和含水卤化物溶液并混合以形成卤化银细颗粒，并将形成的细颗粒立即加到反应器中以在反应器中进行成核作用和/或颗粒生长。在将混合容器中产生的过薄颗粒引入该反应器以后，通过搅拌使之分散在容器中，并且由于颗粒尺寸细小，这些颗粒容易溶解释放出银离子和卤化物离子，借此导致均匀的成核作用和/或生长。也就是说，产生了具有高均匀度和小厚度的片状颗粒。在上述的专利公开中，阐述了说明片状颗粒制备的实施例，其中平均片厚度至少为 $0.042\mu\text{m}$ ，而纵横比至多为 40。

JP-A-7-230133、JP-A-8-87087 和 JP-A-8-87088 公开了一种制造片厚度小于 $0.07\mu\text{m}$ 而 AgBr 含量为 50mol% 或 50mol% 以上的极薄片状颗粒乳剂的方法。根据这种制造方法，在片状晶体生长时加入生长控制剂（三氨基嘧啶、5,7-二碘-8-氢喹啉或具有碘取代的酚），借此使片状颗粒在生长时保持小厚度。

JP-A-10-104769 公开了一种制造片厚度为 $0.01\text{--}0.3\mu\text{m}$ 而 AgBr 含量为 60mol% 而 60mol% 以上的极薄片状颗粒乳剂的方法。根据该制造方法，在形成片状颗粒之前加入生长控制剂（在一个分子内含有一种或多种杂环氮季碱化合物的化合物）借此形成具有厚度小的片状颗粒。

获得高纵横比和利用生长控制剂的技术伴随的严重问题在于由于片状颗粒彼此结合而使片厚度变异系数增大。这种结合意指两个或更多的片状颗粒聚集以形成第二种粒子的现象。当这种结合发生时，会造成

照相性能的降低，特别是颗粒度受损、在显影后浓度降低、成雾增加和照相性能减弱。结合是在片状颗粒之间产生粘结力的现象，而且在纵横比更高和吸附的生长控制剂越多，即在主表面上吸附的生长控制剂的范围越大时，这种现象更容易发生。

发明简述

本发明的目的是采用含有极薄片状卤化银颗粒的卤化银乳剂提供卤化银照相感光材料，其中具有较小的厚度变异系数的主表面为(111)表面。

本发明的目的已通过以下的技术实现：

(1)一种包括至少一种卤化银乳剂的卤化银照相感光材料，其特征在于 50%或 50%以上的所有卤化银颗粒投影区域包括满足以下(i)-(iii)要求的片状卤化银颗粒，而该片状卤化银颗粒厚度的变异系数小于 40%：

(i)颗粒厚度小于 $0.05\mu\text{m}$ ，而等效圆周直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上；

(ii)是碘含量为 70mol%或 70mol%以上的碘溴化银或氯溴化银；

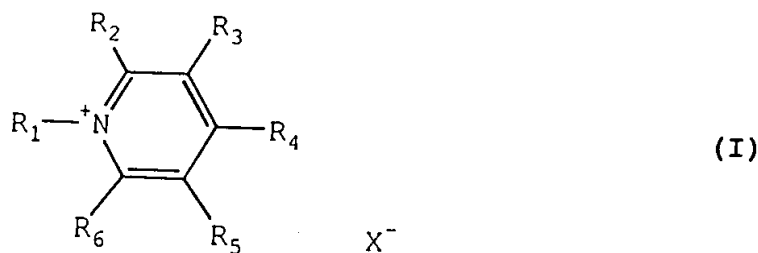
(iii)是具有两个平行的包括(111)表面的主平面的片状卤化银颗粒。

(2)如(1)中所述的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒厚度的变异系数小于 30%。

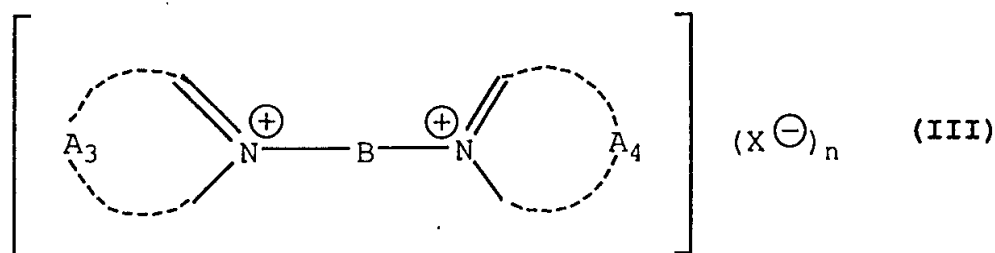
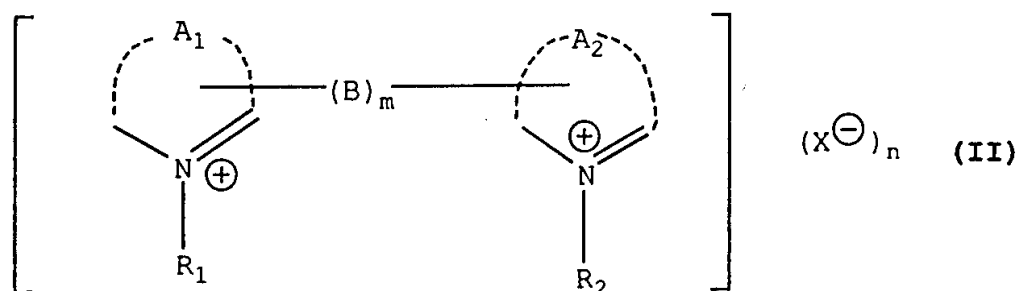
(3)如(1)中所述的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒厚度的变异系数小于 20%。

(4)如(1)-(3)中所述的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒的等效圆周直径为 $1.0\mu\text{m}$ 或 $1.0\mu\text{m}$ 以上。

(5)如(1)-(4)中所述的卤化银照相感光材料，其中该片状卤化银颗粒由具有以下特征的方法制造：含有选自由以下式(I)、(II)和(III)表示的化合物的晶体习性控制剂不存在于成核作用时的反应器中，而存在于物理成熟和生长时的反应器中



其中 R_1 代表烷基、链烯基或芳烷基, R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 各自代表卤原子或取代基, R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_4 和 R_5 以及 R_5 和 R_6 各对可以形成稠环, 如果 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 至少一种代表芳香基, 而 X^- 代表相反的阴离子;



其中, A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 可以相同或不同, 各自代表完成含氮杂环所需的非金属原子基团, B 代表二价连接基团, m 代表 0 或 1, R^1 和 R^2 各自代表烷基, X 代表阴离子, 而 n 代表 0、1 或 2, 如果此时形成内盐的话, n 为 0 或 1。

(6) 如(1)-(5)中所述的卤化银照相感光材料, 其中该片状卤化银颗粒由具有以下特征的方法制造: 通过往反应器中加入卤化银细颗粒乳剂进行成核作用和/或生长。

(7) 如(1)-(6)中所述的卤化银照相感光材料, 其中该片状卤化银颗粒是在存在满足要求(a)的石灰处理的骨胶原明胶下制造的:

(a) 分子量约为 280,000 或 280,000 以上的高分子量组分占 5-50%, 而分子量约为 100,000 或 100,000 以下的低分子量组分占 55% 以下。

附图的简要说明

图 1 为粗略表示实际实施方案的结构略图横截面。

图 2 为表示该卤化银颗粒结构的电子显微照片。

- 1 反应器
- 2 含水的保护性胶体溶液
- 3 搅拌叶片
- 10 混合容器
- 12、13 液体进料口
- 16 液体交换口

发明详述

本发明中所用的片状卤化银颗粒为满足权利要求1中的要求(i) - (iii)的颗粒。本发明中所用的该片状卤化银颗粒(以下称之为“片状颗粒”)意指具有两个相对平行的主表面的颗粒,其中该主表面的等效圆周直径(对应于具有与主表面相同投影面积的圆周的圆周直径)为两个主表面之间距离(即颗粒的厚度)的10倍。在本发明中,片状颗粒厚度的变异系数小于40%,优选小于30%,更优选小于20%,更优选小于15%。这里所用的变异系数意指将片厚度的标准偏差除以平均片厚度并将所得的值乘以100而确定的值。

含有用于本发明片状颗粒的乳剂的平均颗粒直径/晶粒厚度比率优选为30-500,更优选为50-500。可以通过算出所有片状颗粒的粒径/厚度比率的平均数而得到平均粒径/颗粒厚度比率,但是作为一种简单的方法,还可以在此采用所有片状颗粒的平均直径与所有片状颗粒的平均厚度的比率。

用于本发明的片状颗粒的(等效圆周)直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上,优选为 $0.8\mu\text{m}$ 或 $0.8\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $1.0\mu\text{m}$ 或 $1.0\mu\text{m}$ 以上。其上限没有特别的限定,但优选 $20\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 以下。颗粒厚度小于 $0.5\mu\text{m}$,优选小于 $0.04\mu\text{m}$,更优选为 $0.03\text{-}0.01\mu\text{m}$ 。

本发明所用的片状颗粒的等效圆周直径的变异系数为30%或30%以下,优选为20%或20%以下,更优选为15%或15%以下。

可以根据在美国专利4,434,226中所述的方法采用颗粒的电子显微照相来测定和确定本发明中所用的颗粒直径和颗粒厚度。更为具体地说,可以通过以下方法可以容易地确定颗粒的厚度:与乳液一起沉积某种金属以控制斜向的颗粒,测定其在电子显微照相上的阴影的长度,并根据胶乳阴影的长度计算厚度。

片状颗粒大致分为具有(111)主表面的颗粒和具有(100)主表面的颗粒。用于本发明的片状颗粒为具有至少一个孪晶平面和与该孪晶平面平行的(111)主表面。该孪晶平面意指在(111)端面的两个表面上的所有晶格点离子与镜像有关。用于本发明的片状颗粒可以是三角形颗粒或六角形

颗粒。三角形颗粒具有完整的三角形状或六角形，而在六角形的情况下，该颗粒是邻近的长短侧面长度比为 5:1 或 5:1 以上的片状颗粒，并且在六角形中未形成三重旋光不对称时，该颗粒是三对长侧面的平均长度与三对短侧面的平均长度的比率为 5:1 或 5:1 以上的片状颗粒。该六角形片状颗粒为六角形的邻近长短侧面之间的长度比率为 5:1 或 5:1 以下的片状颗粒，并且当未形成三重旋光不对称时，该六角形片状颗粒是三对长侧面的平均长度与三对短侧面的平均长度的比率为 5:1 或 5:1 以下的片状颗粒。

该片状颗粒的卤素组合物是溴化银含量为 70mol% 或 70mol% 以上的碘溴化银或氯溴化银。可以结合 X-射线衍射、EPMA（有时还称叫 XMA）方法（一种用电子束扫描卤分银颗粒以检测卤化银组合物的方法）、ESCA 方法（一种照射 X-射线并光谱分析从颗粒表面出来的光电子的方法）等等来确定与本发明所用的片状颗粒的卤素组合物相关的结构。

在本发明的卤化银乳剂中，卤化银颗粒中碘化银含量优选尽可能地一致。也就是说，卤化银乳剂的碘化银含量的变异系数优选为 30% 或 30% 以下，更优选为 20% 或 20% 以下。

本发明所用的片状颗粒优选通过往含有保护性胶体水溶液的反应器中加入卤化银细颗粒代替加入含水银盐溶液和含水卤化物溶液而进行成核作用和/或生长的方法来制备。在美国专利 4,879,208、JP-A-1-183644、JP-A-2-44335、JP-A-2-43535 和 JP-A-2-68538 中公开了这种方法的技术。在形成片状颗粒中，可以加入细颗粒碘化银乳剂（颗粒大小：0.1 μ m 或 0.1 μ m 以下，优选为 0.06 μ m 或 0.6 μ m 以下）作为加入碘化物离子的方法。此时，优选采用在美国专利 4,879,208 中公开的制造方法作为加入碘化银细颗粒的方法。在通过加入细颗粒进行成核作用和/或颗粒生长的方法中，加到反应器中以制备卤化银颗粒的卤化银细颗粒优选由以下方法制备：提供一种不具有通过搅拌槽的旋转轴的搅拌叶片，而在 JP-A-10-239787 和 JP-A-11-76783 中所公开的搅拌槽内旋转驱动该搅拌叶片。

在本发明中，可以采用以恒定速率加入各溶液的方法或者在增大或减小加入速率、加入量和加入浓度时加入含水银盐溶液的方法，往该混合容器中加入含水银盐溶液和含水卤化物溶液以形成卤化银颗粒。可以连续或间歇地加入各溶液。含水银盐溶液和/或含水卤化物溶液的浓度优选为 0.001-2.5mol/升，更优选为 0.01-1mol/升。而且各溶液的波动优选小。这种波动意指短时间内的流速波动。流速的瞬间波动(=(最大值-最小值)/平均流速)优选为 4% 或 4% 以下，更优选为 2% 或 2% 以下，更优选

为 1%或 1%以下。

在本发明中，用作卤化银细颗粒的保护性胶体的明胶可以是碱处理的明胶或酸处理的明胶，但通常使用碱处理的明胶。特别是，优选使用经去离子处理或超滤处理的碱处理明胶。除了碱处理的明胶以外，可以使用的明胶的实例包括酸处理的明胶、通过取代明胶的氨基而获得的邻苯二甲酸盐明胶、琥珀酸明胶、苯三酸明胶、苯基氨基甲酰明胶、衍生的明胶如通过取代具有 4-16 个碳原子的脂肪烃或明胶的羧基而得到的酯化的明胶、分子量为 1,000-80,000(其特定的实施例包括酶分解明胶、酸和/或碱水解明胶、热分解明胶和超声分解的明胶)的低分子量明胶，分子量为 110,000-300,000 的高分子量明胶、甲硫氨酸含量为 50 μ mol/g 或 50 μ mol/g 以下的明胶、甲状腺素的含量为 30 μ mol/g 或 30 μ mol/g 以下的明胶、氧化处理的明胶和具有被烷化灭活的甲硫氨酸的明胶。可以组合使用两种或两种以上。为了在混合容器中形成更细的卤化银细颗粒，必须将该混合容器保持低温，但是由于明胶在 35 $^{\circ}$ C 或 35 $^{\circ}$ C 以下容易凝固，因此优选使用即使在低温下也不会造成凝固的低分子量明胶。该低分子量明胶的分子量为 50,000 或 50,000 以下，优选为 30,000 或 30,000 以下，更优选为 10,000 或 10,000 以下。具有作为卤化银颗粒保护性胶体的合成聚合物即使在低温下也不凝固，因而可以用在本发明。除了明胶之外，还可以在本发明中使用天然聚合物，而这如在 JP-B-7-111550 和 Research Disclosure, Item IX, Vol. 176, No.17643(12 月,1978)所述。

以下详细描述在本发明的(111)主表面类型片状颗粒的形成时所用的式(I)、(II)和(III)代表的化合物。

在式(I)中， R_1 优选为具有 1-20 个碳原子的线性、分枝或环烷基(如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正辛基、正癸基、正十六烷基、环丙基、环戊基、环己基)、具有 2-20 个碳原子的链烯基(如丙烯基、2-丁烯基、3-戊烯基)或具有 7-20 个碳原子的芳烷基(如苄基、苯基)。由 R_1 所代表的基团可以被取代。取代基的实例包括具有与上述的 R_2 - R_6 所代表的可取代基团含义相同的取代基。

R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可以相同或不同，各自代表卤原子或其可取代的基团。这种可取代基团的实例包括卤原子、烷基、链烯基、炔基、芳烷基、芳香基、杂环基(如吡啶基、呋喃基、咪唑基、哌啶基、吗啉基)、烷氧基、芳氧基、氨基、酰氨基、脲基、尿烷基、磺酰氨基、氨磺酰基、氨基甲酰基、磺酰基、亚磺酰基、烷氧羰基、酰基、酰氧基、磷酸酰胺、烷硫基、芳硫基、氰基、磺基、羧基、羧基、膦酰基、硝基、亚磺基、铵基(如三甲基铵基)、磷翁基和胍基。这些基团可以被进一步取代。

R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_4 和 R_5 以及 R_4 和 R_6 可以稠合形成喹啉环，异喹啉环或吡啶环。取代基 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 各自具有1-20个碳原子。

X 代表相反的阴离子。这种相反的阴离子的实例包括卤化物离子(如氯离子、溴离子)、硝酸盐离子、硫酸盐离子、对甲苯磺酸盐离子和三氟甲烷磺酸盐离子。

在式(I)的优选实施方案中， R_1 代表芳烷基，而 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中至少一个为芳香基。

在式(I)的一个更为优选的实施方案中， R_1 代表芳烷基、 R_4 代表芳香基，而 X^- 代表卤化物离子。这些化合物的实例包括在EP-A-723187中所述的晶体习性控制剂1-29，但是本发明并不限于此。

本发明所用的式(II)和(III)代表的化合物如以下详述。

A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 各自代表完成含氮杂环所需的非金属元素，并可以含有氧原子、氮原子或硫原子或可以与苯环稠合。由 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 构成的杂环各自具有取代基或者可以相同或不同。取代基的实例包括烷基、芳香基、芳烷基、链烯基、卤原子、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、磺酸基、羧基、羟基、烷氧基、芳氧基、酰胺基、氨磺酰基、氨基甲酰基、脲基、氨基、磺酰基、氰基、硝基、巯基、烷硫基和芳硫基。 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 优选代表5-或6-元环(如吡啶环、咪唑环、噻唑环、恶唑环、吡唑环、嘧啶环)，更尤其是吡啶环。

B 代表二价连接基团。该二价连接基团包括单独或组合使用具有1-18个碳原子亚烷基、具有6-18个碳原子的亚芳香基、具有1-18个碳原子的链烯基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 和 $-\text{N}(\text{R}')$ -取代的基团(其中 R' 代表烷基、芳香基或氢原子)。 B 优选为亚烷基或链烯基。

R^1 和 R^2 各自代表具有1-20个碳原子的烷基，而 R^1 和 R^2 可以相同或不同。

烷基包括取代或未取代的烷基而取代基的实施例与 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 的取代基相同。

R^1 和 R^2 各自优选代表具有4-10个碳原子的烷基，优选为取代或未取代的芳香基取代的烷基。 X 代表阴离子，例如氯离子、溴离子、碘离子、硝酸盐离子、硫酸盐离子、对甲苯磺酸盐或草酸盐。 n 代表0或1，而当形成内盐时， n 为0。

式(II)和(III)代表的化合物的特定实施例包括在JP-A-2-32(化合物1-42)中所公开的化合物，但是，本发明并不限于这些化合物。

各个由式(I)、(II)和(III)代表的化合物对卤化银晶体的(111)表面的选择性吸附性能很强，它们被称为(111)晶体习性控制剂。当这种化合物在形成主表面类型的片状颗粒的期间存在时，该化合物选择性地吸附到

该片状颗粒的主表面上并防止厚度方向片状颗粒的生长，结果可以得到薄片状颗粒。JP-A-10-104769 公开了一种在成核时采用(111)表面晶体习性抑制剂来制备薄片状颗粒的技术，但是，在本发明中，(111)晶体习性抑制剂在成核时不存在而在成熟和颗粒生长时存在。更为具体地说，在完成成核作用之后或在成核作用之后的成熟时加入该(111)晶体习性控制剂。还优选(111)晶体习性控制剂在片状颗粒生长时存在，并且如果需要，优选在生长开始或在生长期间加入(111)晶体习性控制剂。更优选在片状颗粒生长期间持续地加入(111)晶体习性控制剂。

在本发明中所用的式(I)、(II)或(III)代表的化合物的加入量为 5×10^{-4} 到 10^{-1} mol，更优选为 10^{-3} 到 5×10^{-2} 每 mol 的卤化银。

在本发明中用作该片状颗粒乳剂的保护性胶体的明胶可以是碱处理的明胶或酸处理的明胶，但常用的是碱处理的明胶。该碱处理的明胶根据分子量的组成有次 α （低分子量）、 α （分子量：大约 100,000）、 β （分子量：大约 200,000）、 γ （分子量：大约 300,000）、空虚（高分子量）等类型。具体而言，优选使用经去离子处理或超滤处理以除去杂质离子或杂质的碱处理明胶。除了碱处理的明胶以外，可以使用的明胶的实例包括酸处理的明胶、通过取代明胶的氨基而获得的邻苯二甲酸盐明胶、琥珀酸明胶、苯三酸明胶、苯基氨基甲酰明胶、衍生的明胶如通过取代具有 4-16 个碳原子的脂肪烃或明胶的羧基而得到酯化的明胶、分子量为 1,000-80,000（其特定的实施例包括酶分解明胶、酸和/或碱水解明胶、热分解明胶和超声分解的明胶）的低分子量明胶、分子量为 110,000-300,000 的高分子量明胶、甲硫氨酸含量为 $50 \mu\text{mol/g}$ 或 $50 \mu\text{mol/g}$ 以下的明胶、甲状腺素的含量为 $30 \mu\text{mol/g}$ 或 $30 \mu\text{mol/g}$ 以下的明胶、氧化处理的明胶和具有被烷化灭活的甲硫氨酸明胶。可以组合使用两种或两种以上。

为了改进片状颗粒相互的结合以减小片厚度的变异系数，有必要增加吸附到片状颗粒上的明胶膜的厚度和加强明胶吸附能力。在此意义上优选使用高分子量明胶。具体而言，当使用(111)晶体习性控制剂并增大纵横比时，片状颗粒的结合严重地进行，因此采用高分子量明胶对片厚度的变异系数有效。高分子量明胶优选具有这样的构成：分子量为 280,000 或更大的高分子量组分占约 5-50%，而分子量约为 100,000 或更小的低分子量组分占 55%或 55%以下，更优选为这样的构成：分子量为 280,000 或更大的高分子量组分占约 5-40%，而分子量约为 100,000 或更小的低分子量组分占 50%或 50%以下。

按照以下测得明胶的分子量。

向 50ml 的锥形瓶中加入 0.4g 的明胶作为试样，采用测量移液管向

其加入 20ml 洗脱溶液（即 100mM 磷酸二氢钾、100mM 磷酸二氢钠等的混合物）。在膨胀 1 小时后，将该混合溶液在恒温器中加热 1 小时以溶解。而且用该洗脱溶液 10 倍量稀释所得的溶液，然后用 0.45 μ m 过滤器滤出。

如果将 Shodex Asahipak GS-620 7G 用作柱，则将所得的试样注入 100 μ L-柱以测定 GPC，并采用 UV-230nm(范围 0.04)进行检测。

在 JP-A-11-237704 和日本专利号 2000-48166 与 2000-95146 中公开了高分子量明胶的技术。在形成颗粒方法中所用的明胶的数量为 1-60g/mol-Ag，优选为 3-40 g/mol-Ag。在本发明中，在化学增敏方法中的明胶浓度优选为 1-100 g/mol-Ag，更优选为 1-70 g/mol-Ag。

明胶的一般制备方法是已知的，并在以下的文献中描述：如 T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed. Macmillan, page 55 (1977), Kagaku Shashin Binran (jo) (Handbook of Scientific Photography (first half)), pp. 72-75, Maruzen, Shinichi Kikuchi, Shashin Kagaku (Photographic Chemistry), page 213, Kyoritsu Shuppan (1976), and Shiro Akahori and Saburo Mizushima (compiler), Tanpakushitsu Kagaku (Protein Chemistry), page 453, Kyoritsu Shuppan (1955)。

例如，通过以下方法制备碱处理的明胶：除去起始原料骨或皮肤的钙，将所得的原料浸于石灰中以解开胶原结构，用热水提取，并浓缩和干燥提取物。在提取中，提取平板的数量一般为 1-7 层，而在提取平板升高时升高提取温度。

可用于本发明的明胶的提取物方法大致分为以下两组。

1. 未进行明胶交联的方法

例如，可以采用以下的方法。

制备方法[1]:

在上述的制备方法中通过提取操作进行提取之后，在随后阶段采用该明胶提取物排出提取起始阶段的明胶提取物。

制备方法[2]:

在上述的制备方法中，将从提取至干燥的制备方法中的处理温度设为小于 40 $^{\circ}$ C。

制备方法[3]:

用冷水(15 $^{\circ}$ C)透析明胶[参见 Journal of Photographic Science, Vol. 23, page 33 (1975)]。

制备方法[4]:

采用异丙醇分馏[参见 Discussions of the Faraday Society, Vol. 18, page 288(1954)]。

单独或组合采用这些制备方法，可以得到用于本发明的明胶。

2.明胶交联剂方法

优选通过交联该明胶而控制本发明所用明胶的分子量分布。交联方法包括以下两种方法，用酶使明胶分子相互交联的方法，和加入交联剂以使该交联剂在明胶分子之间形成化学键，借此交联这些明胶分子的方法。

在本发明中所用的酶方法中，典型的是通过转谷酰胺酶交联该明胶，这如以下所述。转谷酰胺酶可以利用其催化在明胶的谷酰胺残留物上作为蛋白质的 γ -羧基酰胺基和各种类型的伯氨之间的酰基转化反应而交联该明胶。转谷酰胺酶包括来源于动物、来源于植物和来源于微生物的转谷酰胺酶。例如，来源于动物的产物包括从动物的内脏或血液如天竺鼠的肝脏提取的产物，来源于植物的产物包括从豌豆提取的产物，而来源于微生物的产物包括从放线真菌上提取的产物。在本发明中，可以在表现转谷酰胺酶活性的范围内使用任何来源的转谷酰胺酶。

此外，还可以优选将通过以下文献公开的方法合成的物质用作本发明所用的转谷酰胺酶：Clark et al., Achieves of Biochemistry and Biophysics, 79, 338 (1959); Connel et al., J. Biological Chemistry, 246 (1971); JP-A-4-207149 或 JP-A-6-30770。这些转谷酰胺酶的实例包括 ACTEBA (商品名，由 Ajinomoto K.K. 生产)。可以通过苄氧基羰基 L-谷氨酸基甘氨酸与羟基氨的反应测定本发明所用的转谷酰胺酶的活性并确定生产的异羟肟酸的数量。在这种测定中，将产生 1×10^{-6} mol 异羟肟酸每分钟的转谷酰胺酶的活性设计为 1 个单元。优选加入生产 1×10^{-6} mol 或更多的异羟肟酸每 1g 明胶的本发明所用的转谷酰胺酶以控制分子量分布，虽然这种用量可能随所用的明胶而变化，

在采用交联剂交联明胶的方法中，可以使用目前已知作为明胶硬化剂的所有交联剂。其典型的化合物如下所述。

A.无机交联剂 (无机硬化剂)

阳离子铬配合物 (该配合物的配基的实例包括羟基、草酸基、柠檬酸基、丙二酸基、乳酸盐、酒石酸盐、琥珀酸盐、乙酸盐、甲酸盐、硫酸盐、氯化物和硝酸盐)；

铝盐 (尤其是硫酸盐、钾明矾和铝明矾；这些化合物交联明胶的羧基)；

B.有机交联剂 (有机硬化剂)

1. 醛型交联剂

最常用的是甲醛。二醛也可以形成有效的交联，而它的实例包括乙二醛和琥珀醛以及更为有效的戊二醛。还可以将各种二甘醇醛的芳香二

醛、二醛淀粉和植物树胶的二醛衍生物用于本发明的交联。

2.N-甲醇化合物和其它受保护的醛交联剂:

通过甲醛与各种类型的脂肪直链或环酰胺、脲或含氮杂环缩合而获得的 N-甲醇化合物。其特定的实施例包括 2,3-二羟基二氧六环、二醛的乙酸酯及其半缩醛, 和 2,5-甲氧基甲氢呋喃。

3.酮交联剂:

二酮和醌化合物。已知的二酮的实例包括 2,3-丁二酮和 $\text{H}_3\text{COCOCH}_3$, 而已知醌的实例包括对苯醌。

4.磺酸酯和磺酰卤

这些化合物的代表性实例包括双(磺酰氯)和双(磺酰氟)。

5.活性卤化合物

具有 2 或更多个卤原子的化合物。该化合物的代表性实例包括简单的双 α -氯或双- α -溴衍生物, 双(2-氯乙脲)、双(2-氯乙基)砷和氨基磷酸。

6.环氧化物:

这个化合物有代表性的例子包括丁二烯二氧化物。

7. 活性烯烃

大量的具有两个或更多双键, 尤其是被邻近的吸电子基活化的未取代烯烃的化合物是有效的明胶交联剂。该化合物实例包括二乙烯酮、间苯二酚双(乙烯基磺酸盐)、4, 6-双(乙烯基磺酸盐)、4, 6-双(乙烯基磺酰)-间二甲苯、双(乙烯基磺酰烷基)醚或胺、1, 3, 5-三丙烯酰基六氢-顺-三嗪, 二丙烯酰胺和 1,3-双(丙烯酰基)脲。

8.顺-三嗪类型化合物:

关于这种类型的化合物, JP-B-47-6151、JP-B-47-33380、JP-B-54-25411 和 JP-A-56-130740 详细描述了该氰尿酸类型的硬化剂。在 JP-B-53-2726、JP-A-50-61219 和 JP-A-56-27135 所述的具有与该氰尿酸类型的硬化剂相似结构的化合物是有用的。

9.乙烯基砷类型化合物

例如在 JP-B-47-24259、JP-B-50-35807、JP-A49-24435、JP-A-53-41221 和 JP-A-59-18944 中详细描述了该乙烯基砷类型的硬化剂。

10.甲氨酰胺盐

在 JP-B-56-12853、JP-B-58-32699、JP-A-49-51945、JP-A-51-59625 和 JP-A-61-9641 详细描述了该甲氨酰胺盐硬化剂。

11.在比利时专利 825,726 中描述的化合物。

12.脘盐类型化合物

在 JP-A-60-225148 中详细描述了该脘盐类型硬化剂。

13.碳二亚胺化合物

在 JP-A-51-126125 和 JP-A-52-48311 中详细描述了该碳二亚胺类型硬化剂。

14.吡啶翁碱类型化合物

在 JP-B-58-50699、JP-A-57-44140 和 JP-A-57-46538 中详细描述了该吡啶翁碱类型硬化剂。

15.吡啶翁盐类型的化合物

在 JP-A-52-54427 中详细描述了该吡啶翁盐类型的化合物。

除了这些化合物之外，还可以将 JP-A-50-38540、JP-A-52-93470、JP-A-56-43353、JP-A-58-113929 和 U.S Patent 3,321,313 中所述的化合物用作本发明中所用的硬化剂。

在形成和/或生长颗粒的方法中，可以将金属离子掺到卤化银颗粒中以用于本发明。掺入的部位为内部和/或表面。可以使用的金属掺杂剂的实例包括铁盐、钴盐、镍盐、镓盐、镉盐、锌盐、铅盐、铊盐、铍盐、铋盐、铕盐、铈盐及其含有作为配基的无机化合物和/或有机化合物的配合盐。该无机化合物配基优选为 CN 或卤素。

该卤化银颗粒在该颗粒内可以具有位错阵列。往卤化银颗粒中控制引入位错阵列的技术如在 JP-A-63-220238 中所述。在该公开出版物中，在平均大小/颗粒厚度比率为 2 或 2 以上的片状卤化银颗粒内提供一个特定的高碘化物相，并提供碘化物含量低于高碘化物含量的相来覆盖该高碘相的外面，借此可以引入位错。通过如此引入位错，可以获得一些效果如敏感度增大、稳定性改善、潜影稳定性改善和压力成雾减少。在该专利公开的发明中，主要往片状颗粒的边缘部分引入位错。美国专利 5,238,796 描述了一种在中心部分引入位错的片状颗粒。而且 JP-A-4-348667 公开了在颗粒内具有位错的规则的晶体颗粒，并且根据该专利公开，在规则的晶体颗粒上产生氯化银或氯溴化银的外延，而且该外延经受了物理成熟和/或卤转化，从而可以引入位错。通过这种位错引入，可以获得敏感度增加而压力成雾减小的效果。如在 J.F. Hamilton, Photo. Sci. Eng., 1967, 11, 57 或 T. Shinozawa, J. Soc. Photo. Sci. JAPAN, 1972, 35, 213 所述，可以通过直接的方法采用透射式电子显微镜在低温下观测卤化银颗粒中的位错。更为具体地说，从乳剂中取出卤化银颗粒，同时小心不要施加足以产生位错的高压，然后将该颗粒置于网眼上以通过电子显微镜进行观测，在将试样置于冷却状态以防止电子束的破坏（印出）的同时通过发射方法进行观测。此时，颗粒厚度越大，电子束越难以发射，因此优选采用高压类型的（对于 0.25 μ m 的厚度为 200keV 或更高）电子显微镜以更清楚地观测颗粒。根据如此得到的颗粒照相，可以测得从

与主平面垂直的表面上所见的各颗粒的位错阵列的数目。本发明在数量为 50% 或更多的卤化银颗粒具有一或更多位错阵列每一颗粒的情况下有效。

采用本发明制备的卤化银颗粒作为母体颗粒，可以形成外延颗粒。这种形成技术如在 JE. Masksky, J. Img. Sci., 32, 166 (1988)、JP-A-64-26837、JP-A-64-26838、JP-A-64-26840、JP-A-1-179140、U.S. Patent 4,865,962、JP-A-49-68595、JP-A-8-171162、JP-A-2000-2959 和美国专利 5,604,086 中所述。而且将上述的颗粒作为核心，可以形成内部潜影类型的颗粒或从上述的颗粒中通过层压卤素组成不同的卤化银层而可以使用所谓的核/壳颗粒。这些颗粒上的技术如在 JP-A-59-133542、JP-A-63-151618 和美国专利 3,206,313、3,317,322、3,367,778、3,761,276 和 4,269,927 中所述。

在随后的步骤中，将该卤化银颗粒乳剂经历除去由于 Ag^+ 盐和 X^- 盐的加入而产生的过量的盐的步骤。此时，可以在水洗涤之前加入明胶以促进颗粒的沉淀。可以采用常规的已知方法进行水洗涤，即[1]面条水洗方法，[2]加入沉淀剂以沉淀乳剂并用水洗该乳剂的方法，[3]采用改性的明胶如邻苯二甲酸盐明胶的方法，[4]超滤的方法（在 G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, The Focal Press, London (1966), 等中详细描述了这种方法）。

在产生本发明的卤化银乳剂中，从颗粒形成至涂层过程中可以加入的添加剂没有特别限制。可以组合使用任何已知的技术。在以下的公开中描述了上面的技术。为了促进在晶体形成过程中的生长或在颗粒形成和/或化学增敏时有效进行化学增敏，可以使用卤化银溶剂。常用的卤化银溶剂为水溶性的硫氰酸盐、氨、硫醚和硫脲。这种卤化银溶剂的实例包括硫氰酸盐（如在美国专利 2,222,264、2,448,534 和 3,320,069 所描述的）、氨、硫醚化合物（如在美国专利 3,271,157、3,574,628、3,704,130、4,297,439 和 4,276,347 中所描述的）、硫化合物（如在 JPA-53-144319、JP-A-53-82408 和 JP-A-55-77737 中所描述的）、胺化合物（如在 JP-A-54-100717 中所描述的）、硫脲衍生物（如在 JP-A-55-2982 中所描述的）、咪唑（如在 JP-A-54-100717 中所描述的）、取代的巯噻唑（如在 JP-A-57-202531 所描述的）。

可以采用任何常规的已知方法生产用于本发明的卤化银乳剂。也就是说，将含水银盐溶液和含水卤盐溶液加到含有含水明胶溶液的反应器中同时有效地搅拌。制备方法的特定实施例包括在 P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel (1967), G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, The Focal Press (1966) 和 V.L. Zelikman et al.,

Making and Coating Photographic Emulsion, The Focal Press (1964)中所述的实例。更为具体地说,可以使用任何一种酸处理、中性处理和氨处理,而可溶性银盐和可溶性卤盐的反应形式可以是任意一种单一的注射法、双注射法及其组合方法。还可以使用所谓的保持形成卤化银的液相为某一常数 pAg 的双注射法,它是双注射方法的一种形式。这些颗粒优选通过采用在英国专利 1,535,016、JP-B-48-36890 和 JP-B-52-16364 中所述根据颗粒生长速度来改变硝酸银或含水碱性卤化物溶液的加入速率,或在美国专利 4,242,445 和 JP-A-55-158124 中所述的改变含水溶液的浓度的方法,在不超过关键的过饱和程度的范围内快速生长。优选这些方法是因为不发生再成核作用且卤化银颗粒均匀生长。

可以代替往反应器中加入银盐溶液和卤盐溶液的是,往该反应器中加入先前制备的细颗粒以导致成核和/或颗粒生长并借此获得卤化银颗粒,这种方法如在 JP-A-1-193644、JP-A-1-193645、美国专利 4,979,209、JP-A-2-44335、JP-A-2-43534 和 JP-A-2-43535 中所述。根据这种方法,可以使卤离子在该乳剂明胶颗粒晶体内的分布高度均匀,并可以获得优选的照相性能。而且可以在本发明中使用各种结构的乳剂颗粒。可以使用所谓的由内部(核)和外部(壳)颗粒组成的核-壳双结构颗粒、在 JP-A-60-222844 中所公开的三重结构或更多重结构颗粒。当乳剂颗粒趋于具有内部结构时,可以制得具有上述包裹结构的颗粒和具有所谓的连接结构的颗粒。在 JP-A-59-133540、JP-A-59-109526、EP-A-199290、JP-B-58-24772 和 JP-A-59-16254 中公开了它的实例。连接的晶体可以具有不同于母体晶体的组成并可以生长成为与母体晶体的边缘或边角部分或平面部分相连。无论该母体晶体的卤素组成是一致的或具有核-壳结构,都可以形成连接的晶体。在连接结构的情况下,当然可以将一种卤化银与另一卤化银组合,但是如果可以形成卤化银的组合和连接结构,还可以使用不具有岩盐结构的化合物如硫氰酸银或碳酸盐。

在具有上述结构的碘溴化银颗粒的情况下,例如在核-壳类型的颗粒中,碘化银的含量可以在核部分的高而在壳部分低或者相反,碘化银含量在核部分低而在壳部分高。类似地,在具有连接结构的颗粒的情况下,该颗粒可以含有具有高碘化银含量的母体晶体和具有较低碘化银含量的连接晶体或者该颗粒具有相反的关系。通过利用组成的不同而形成混合的晶体,具有上述结构的颗粒的不同卤素组成部分之间的边界部分可能是清楚的和不清楚的,或者进一步可以明确地提供连续的结构变化。可以对用于本发明的卤化银乳剂进行在 EP-B-0096727 和 EP-B-0064412 中所公开的提供圆形颗粒的处理或进行如在 DE-C-2306447 和 JP-A-60-221320 所公开的表面修饰。

在本发明中，化学增敏的进行可以单独或组合采用氧族元素增敏（如硫增敏、硒增敏和碲增敏）、贵金属增敏和还原增敏。

在硫增敏中，使用不稳定的硫化合物，而可以使用的不稳定硫化合物的实例包括在 P. Glafkides, Chemie et Physique Photographique, 5th ed., Paul Montel (1987) 和 Research Disclosure, Vol. 307, No. 307105 所述的化合物。其特定的实例包括已知的硫化合物如硫代硫酸盐(如硫代硫酸钠)、硫脲(如硫脲、三乙基硫脲、N-乙基-N'-(4-甲基-2-噻唑基)硫脲、羧甲基三甲基硫脲)、硫酰胺(如硫代乙酰胺)、绕丹宁(如二乙基绕丹宁、5-亚苄基-N-乙基-绕丹宁)、硫磷(如三甲基硫磷)、海硫因、4-氧代-恶唑烷-2-硫酮、二聚硫化物(如二吗啉二硫化物、胱氨酸、六硫代烷-硫酮)、巯基化合物(半胱氨酸)、连多硫酸盐和元素硫。还可以使用活性明胶。

在硒增敏中，使用不稳定的硒化合物，而可以使用的不稳定的硒化合物的实例包括在 JP-B43-13489、JP-B-44-15748、JP-A-4-25832 和 JP-A-4-109240 所述的化合物。其特定的实施例包括胶体金属硒、硒脲(如 N,N-二甲基硒脲、三氟甲基-羰基-三甲基硒脲、乙酰基-三甲基硒脲)、硒酰胺(如硒代乙酰胺、N,N-二乙基苯基硒酰胺)、硒磷(如三苯硒磷、五氟苯基三苯基硒磷)、硒代磷酸盐(如三-对-甲苯基-硒代磷酸盐、三-正-丁基)、硒酮(如硒基二苯酮)、异硒基氰酸盐、硒代羧酸、硒代酸酯和二酰基硒化物。此外，还可以使用在 JP-B-46-4553 和 P-B-52-34492 中所述的非不稳定硒化合物如硒酸、硒代氰酸钾、硒唑和硒化物。

在碲增敏中，可以使用不稳定的碲化合物，且可以使用的不稳定的碲化合物的实例包括在加拿大专利 800,958 和英国专利 1,295,462 与 1,396,696 中所述的化合物。其特定的实例包括碲(如四甲基碲脲、N,N'-二甲基亚乙基碲脲、N,N'-二苯基亚乙基碲脲)、碲磷(如丁基二异丙基碲脲、三丁基-碲脲、三丁氧基碲脲、乙氧基-二苯基碲脲)、二酰基(二)碲化物(如二(二苯基甲氨酰基)二碲化物、二(N-苯基-N-甲基-甲氨酰基)二碲化物、双(N-苯基-N-甲基甲氨酰基)碲化物、双(乙氧基羰基)碲化物、异碲代氰酸盐、碲代酰胺、碲代酰肼、碲代酸酯(如丁基己基碲代酸酯)、碲代酮(如碲代乙苯乙酮)、胶体碲、(二)碲化物和其它碲化合物(如碲化钾、碲代五硫代硫酸钠)。

在贵金属增敏中，使用贵金属如金、铂、钯和铱，而可以使用的贵金属的实例包括在 P. Glafkides, Chemie et Physique Photographique, 5th ed., Paul Montel (1987) 和 Research Disclosure, Vol. 307, No. 307105 所述的化合物。具体而言，优选金增敏。可以使用的金盐的特定实例包括氯金酸、氯金钾、金硫氰酸钾、硫化金、硒化金和在美国专利 2,642,361、5,049,484 和 5,049,485 中所述的金化合物。在还原增敏中，使用一种还

原化合物，且已知的还原化合物的实例包括在 P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, 5th ed., Paul Montel, (1987)和 Research Disclosure, Vol. 307, No. 307105 中所述的还原化合物。其特定的实例包括氨基亚氨基-甲磺酸（还叫二氧化硫脒）、硼烷化合物（如二甲基氨基硼烷）、胂化合物（如胂、对甲苯基胂）、聚胺化合物（如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺）、氯化亚锡、硅烷化合物、还原酮（如维生素）、亚硫酸盐、醛化合物和氢气。还可以在高 PH 或过量银离子（所谓的银成熟）的气氛下进行还原增敏。

可以单独或组合使两种或两种以上的这些化学增敏处理，并且当组合使用时，优选组合氧族元素增敏和金增敏。在形成卤化银颗粒时优选还原增敏。在本发明中氧族元素增敏剂的用量约为 10^{-8} - 10^{-2} mol，优选为 10^{-7} - 5×10^{-3} mol 每 mol 卤化银，虽然其用量随所用的卤化银颗粒和化学增敏条件而变化。本发明中所用的贵金属的用量约为 10^{-7} - 10^{-2} mol 每 mol 卤化银。在本发明中，化学增敏的条件没有特别限制，但是 pAg 为 6-11，优选为 7-10，PH 优选为 4-10，而温度优选为 40-95℃，更优选为 45-85℃。

通常对卤化银乳剂进行光谱增敏。光谱增敏染料通常为次甲基染料。该次甲基染料包括花青染料、份菁染料、复合花青染料、复合份菁染料、全极花青染料、半花青染料、苯乙烯基染料和半氧蒽基染料。用于这些染料的碱性杂环可以是任何花青染料常用的杂环。可以使用的碱性杂环的实例包括吡咯啉环、恶唑啉环、噻唑啉环、吡咯环、恶唑环、噻唑环、硒唑环、咪唑环、四唑环和吡啶环。此外，可以使用通过将脂环烃环或芳香烃环稠合到杂环而获得的环。稠环的实例包括假吲哚环、苯并假吲哚环、吲哚环、苯并恶唑环、萘恶唑环、苯并噻唑环、萘噻唑环、苯并咪唑环、苯并硒唑环和喹啉环。在这些环的碳原子上可以结合取代基。份菁染料或复合份菁染料可以含有具有酮亚甲基结构的 5-元或 6-元杂环。这种杂环的实例包括吡唑烷-5-酮环、海硫因环、2-硫代恶唑烷-2,4-二酮环、噻唑烷-2,4-二酮环、绕丹宁环和硫巴比土酸环。

所加入的增敏染料的量优选约为 0.001-100mmol，更优选约为 0.01-10mmol 每 mol 的卤化银。该增敏染料优选在化学增敏期间或在化学增敏之前（如在颗粒形成或物理成熟期间）加入。可以将本身不具有光谱增敏效果的染料或基本上不吸收可见光但表现出促过敏作用的物质与该增敏剂一起加到该卤化银乳剂中。这种染料或物质的实例包括被含氮杂环基取代的 aminostil(氨基偶酰)化合物（如在美国专利 2,933,390 和 3,651,721 中所述的化合物）、有机芳香酸-甲醛缩合物（如在美国专

利 3,743,510 中所述的缩合物)，镉盐和吡烯化合物。在美国专利 3,615,613、3,615,641、3,617,295 和 3,635,721 中描述了增敏染料与上述染料或物质的组合。

该卤化银乳剂可以含有各种用于防止在生产、储藏或感光材料的照相处理过程中成雾或稳定照相性能的化合物。这些化合物实例包括唑系（如苯并噻唑翁盐、硝基咪唑、三唑、苯并三唑、苯并咪唑(特别是硝基-或卤素-取代产物)）、杂环巯基化合物(如巯噻唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并咪唑、巯基噻二唑、巯基四唑（特别是 1-苯基-5-巯基四唑）、巯基嘧啶）、上述的具有水溶性基团如羧基或磺基的杂环巯基化合物、硫酮化合物(如恶唑啉硫酮)、吡茛(如四吡茛(尤其是 4-羟基-取代的(1,3,3a,7)四吡茛))、苯硫磺酸和苯亚磺酸。这些化合物一般已知作为防翳剂或稳定剂。通常在应用化学增敏之后加入防翳剂或稳定剂，但是可以从化学增敏和开始化学增敏之前的时间选择时间。更为具体地说，在形成卤化银乳剂颗粒的方法中，可以在加入银盐溶液期间、在加入银盐溶液和开始化学增敏之间或在化学增敏期间（在化学增敏时间内，优选从开始增敏至 50%的化学增敏的时间，更优选至 20%的化学增敏时间）加入防翳剂或稳定剂。

层结构卤化银照相材料没有特殊限定。但是，在彩色照相材料的情况下，采用多层结构分别记录蓝光、绿光和红光。各卤化银乳剂层可以由高速层和低速层两层组成。层结构的实际实例包括以下的(1)-(6)。

- (1) BH/BL/GH/GL/RH/RL/S
- (2) BH/BM/BL/GH/GM/GL/RH/RM/RL/S
- (3) BH/BL/GH/RH/GL/RL/S
- (4) BH/GH/RH/BL/GL/RL/S
- (5) BH/BL/CL/GH/GL/RH/RL/S
- (6) BH/BL/GH/GL/CL/RH/RL/S

其中，B 为蓝色敏感层，G 为绿色敏感层，R 为红色敏感层，H 为最高速层，M 为中速层，L 为低速层，S 为载体而 CL 为层间作用传递层。略去了光敏感层如保护层、过滤层、中间层、防晕染料层和替代层。可以颠倒具有相同色彩敏感度的高速层和低速层。层结构(3)如在美国专利 4,184,876 所述，层结构(4)如在 RD-22534、JP-A-59-177551 和 JP-A-59-177552 中所述，而层结构(5)和 6)如在 JP-a-61-34541 中所述。其中，层结构(1)、(2)和(4)为优选。

本发明的卤化银乳剂可以用于黑白卤化银照相的感光材料（如 X-射线感光材料、锂类型感光材料、黑白照相的底片）、彩色照相感光材料（如彩色底片、彩色反转胶片、彩色相纸）、漫射传递感光材料（如彩色漫射传递成分、银盐漫射传递成分）和可热显影的感光材料（黑白、

彩色)。

本发明的卤化银乳剂优选用于多层彩色感光材料，因为可以带来更加令人满意的照相性能。本发明的卤化银乳剂可以用在任一感光层，但优选用在红色敏感层或绿色敏感层，更优选用于红色敏感层。

在 Research Disclosure (研究公开), Vol. 176, No. 17643 (RD-17643), ibid., Vol. 187, No. 18716 (RD-18716)和 ibid., Vol. 225, No. 22534 (RD-22534)中描述了各种卤化银乳剂的添加剂(如粘合剂、化学增敏剂、光谱增敏剂、稳定剂、明胶硬化剂、表面活性剂、抗静电剂、聚合物胶乳、消光剂、成色剂、紫色吸收剂、变色抑制剂、染料)，照相材料的载体和照相材料的处理方法(如涂层方法、曝光方法、显影方法)。

在这些 Research Disclosure (研究公开) 中的相关部分如下表(表 1)所示。

表 1

添加剂的类型	RD-17643	RD-18716	RD-22534
1 化学增敏剂	第 23 页	第 648 页，右栏	第 24 页
2 增敏剂	同上		
3 光谱增敏剂，超敏化剂	第 23-24 页	第 648 页，右栏至第 649 页，右栏	第 24-28 页
4 增亮剂	第 24 页		
5 防翳剂 稳定剂	第 24-25 页	第 649 页，右栏	第 24-31 页
6 光吸收剂，过滤染料，紫外吸收剂	第 25-26 页	第 649 页，右栏至第 650 页，左栏	
7 抑污剂	第 25 页，右栏	第 650 页，左至右栏	
8 染料图象稳定剂	第 25 页		第 32 页
9 硬化剂	第 26 页	第 651 页，左栏	第 28 页
10 粘合剂	第 26 页	同上	
11 增塑剂，润滑剂	第 27 页	第 650 页，右栏	
12 涂料辅剂	第 26-27 页	同上	
13 抗静电剂	第 27 页	同上	
14 成色剂	第 25 页	第 649 页	第 31 页

例如，明胶硬化剂优选活性卤素化合物(如 2,4-二氯-6-羟基-1,3,5-三嗪或其盐)或活性乙烯基化合物(如 1,3-二乙烯基磺酰基-2-丙醇、1,2-双(乙烯基磺酰基乙酰氨基)乙烷、在侧链上具有乙烯基磺酰基的乙烯聚合物)，因为亲水胶体如明胶可以容易地硬化并可以获得稳定的照相性

能。N-甲氨酰吡啶翁盐（如(1-吗啉羰基-3-吡啶并)甲磺酸盐）和卤代脒翁盐（如 1-(1-氯-1-吡啶并亚甲基)吡咯烷翁-2-萘磺酸盐）也是优良的，因为它们具有高硬化率。可以通过在 RD, No. 17643, 28 页和 29 页，和 *ibid.*, No. 19716, 第 651 页，左至右栏中所述的常规方法将该彩色照相材料显影。通常彩色照相感光材料在显影、漂白定影或定影处理之后要经过水清洗处理或稳定化处理。一般在采用两桶或两桶以上的逆流清洗系统进行水清洗以节约水。稳定化处理代替水清洗的代表性实例如在 JP-A-57-8543 中所述的多级逆流稳定化处理。

以下参考实施例更为详细地描述本发明，但不应将本发明理解为受这些实施例的限制。

实施例 1

乳剂 1-A（比较）

在图 1 所示的方法中，按照以下制备片状颗粒。在该实施例中，描述了在反应器中进行成核作用和通过往该反应器中加入在混合容器中制备的细颗粒而进行颗粒生长的方法。往反应器 1 中加入 1.0 升的水、0.5g 经氧化处理的骨胶原明胶（甲硫氨酸含量：5 μ mol/g）和 0.38g 的 KBr 并溶解，在 40 秒内向所得的在反应器 1 中保持 20 $^{\circ}$ C 的溶液中加入 20ml 0.29M 硝酸银水溶液和 20ml 0.29M KBr 水溶液（成核作用）。

在 29 分钟内将温度从 20 $^{\circ}$ C 升到 75 $^{\circ}$ C 以后，将所得的乳剂保持 2 分钟。在升高温度的过程中，加入 495ml 10wt% 含有 95% 的被苯三酸化的氨基和 KBr 的骨胶原明胶溶液以在反应器 1 中将该乳剂的 pBr 调节到 2.1（成熟）。

然后在 42 分钟内分别以恒定的速率向混合容器 10 中加入 942ml 的 0.53M 硝酸银水溶液和 942ml 0.59M 含有 5Wt% 低分子量骨胶原明胶（平均分子量：20,000）的 KBr 水溶液。将混合容器 10 中产生的细颗粒乳剂连续地加到反应器 1（生长）。

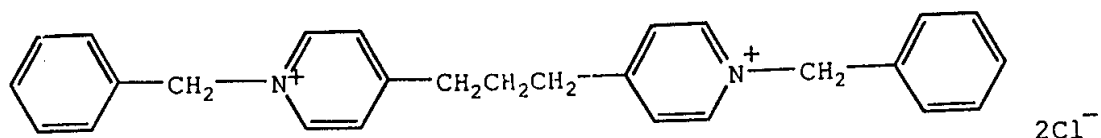
所用的混合容器 10 为在 JP-A-10-239787 中所述的混合容器，该混合容器的容积为 0.5ml，使用两个搅拌叶片，上叶片搅拌的回转数为 1,000 转，而下叶片为 2,000 转，而搅拌叶片彼此以相反的方向旋转。所得片状颗粒的性能如表 2 所示。

乳剂 1-B(比较)

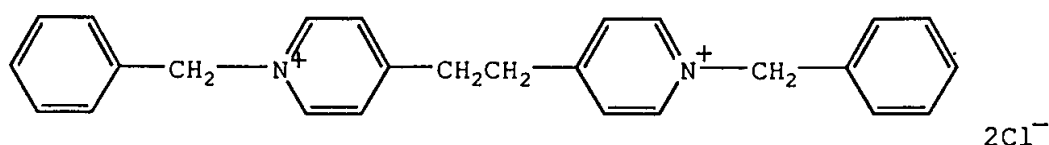
以与乳剂 1-A 相同的方式制备乳剂 1-B，除了在完成成核作用的 3 分钟以后往反应器 1 中加入 10ml 含有 0.02M 晶体习性控制剂(1)的水溶液并在颗粒生长期间在 42 分钟内往反应器 1 中加入 150ml 含有 0.02M

晶体习性控制剂(2)的水溶液。所得的片状颗粒的性能如表 2 所示。

晶体习性控制剂(1)



晶体习性控制剂(2)



乳剂 1-C (发明)

以与乳剂 1-B 相同的方式制备乳剂 1-C, 除了在片状颗粒生长之前往反应器 1 中加入 200ml 含有 10wt% 的被交联剂(1)交联的高分子量骨胶原明胶 (分子量为 280,000:22.3% 的组分) 水溶液。

图 2 为显示本发明乳剂 1-C 的卤化银颗粒结构的电子显微照相。在该图中, 球状胶乳的直径为 0.2 μ m。

交联剂(1)



乳剂 1-D (发明)

以与乳剂 1-B 相同的方式制备乳剂 1-D, 除了在片状颗粒生长之前往反应器 1 中加入 200ml 含有 10wt% 的被交联剂(1)交联的高分子量骨胶原明胶 (分子量为 280,000:37.0% 的组分) 水溶液。

乳剂 2-A (比较)

在图 1 所示的方法中, 如下制备片状颗粒。在该实施例中, 描述了在反应器中进行成核作用和通过加入在混合容中制备的细颗粒进行颗粒生长的方法。往反应器 1 中加入 1.0 升的水、0.5g 经氧化处理的骨胶原明胶 (甲硫氨酸含量:5mmol/g) 和 0.38g 的 KBr 并溶解, 在 40 秒内向所得在反应器 1 中保持 20 $^{\circ}$ C 的溶液中加入 20ml 0.29M 硝酸银水溶液和 20ml 0.29M KBr 水溶液 (成核作用)。

在 29 分钟内将温度从 20℃ 升到 75℃ 以后，将所得的乳剂保持 2 分钟。在升高温度的过程中，加入 495ml 10wt% 的含有 95% 的被苯三酸化的氨基和 KBr 的骨胶原明胶溶液以在反应器 1 中将该乳剂的 pBr 调节到 2.1（成熟）。

然后在 42 分钟内分别以恒定的速率通过双注射法加入 942ml 的 0.53M 硝酸银水溶液和 942ml 0.59M 的 KBr 水溶液。将混合容器 10 中产生的细颗粒乳剂连续地加到反应器 1（生长）。

所得片状颗粒的性能如表 2 所示。

乳剂 2-B

以与乳剂 2-A 相同的方式制备乳剂 2-B，除了在完成成核作用的 3 分钟以后往反应器 1 中加入 10ml 含有 0.02M 晶体习性控制剂(1)的水溶液并在颗粒生长期间在 42 分钟内往反应器 1 中加入 150ml 含有 0.02M 晶体习性控制剂(2)的水溶液。所得的片状颗粒的性能如表 2 所示。

乳剂 2-C（发明）

以与乳剂 2-B 相同的方式制备乳剂 2-C，除了在片状颗粒生长之前往反应器 1 中加入 200ml 含有 10wt% 的被交联剂(1)交联的高分子量骨胶原明胶（分子量为 280,000:22.3% 的组分）水溶液。

乳剂 2-D（发明）

以与乳剂 2-B 相同的方式制备乳剂 2-D，除了在片状颗粒生长之前往反应器 1 中加入 200ml 含有 10wt% 的被交联剂(1)交联的高分子量骨胶原明胶（分子量为 280,000:37.0% 的组分）水溶液。

在各乳剂 1-B、1-C、1-D、2-B、2-C 和 2-D 中，满足权利要求 1 中所述的要求(i)-(iii)的片状颗粒占 50% 或 50% 以上，而它们的平均厚度和平均等效直径如表 2 所示。

表 2

乳剂	平均片厚度 (μm)	片厚度的变异 系数(%)	等效圆周直径 (μm)	
1-A	0.051	17	1.2	比较
1-B	0.036	57	1.0	比较
1-C	0.033	22	1.3	发明
1-D	0.033	18	1.3	发明
2-A	0.072	30	1.2	比较

2-B	0.043	53	1.2	比较
2-C	0.040	33	1.3	发明
2-D	0.040	30	1.3	发明

在各乳剂中，70%或70%以上的所有卤化银颗粒的投影面积为片状颗粒所占，而该片状颗粒的平均等效圆周直径如表2所示。而其变异系数是将片厚度的标准偏差除以平均片厚度并将所得的值乘以100而确定的值。从表2的结果看出本发明的乳剂1-C和1-D与乳剂1-A、2-C、2-D和2-A相比，在通过加入晶体习性控制剂(1)或(2)的水溶液而制得的乳剂1-C、1-D、2-C和2-D中形成了本发明的片厚度减小的片状颗粒。乳剂1-C、1-D和1-B与乳剂2-C、2-D和2-B相比，在通过加入高分子量骨胶原明胶（高分子量组分:22.3%或37.0%）而制得的乳剂1-C、1-D、2-C和2-D中形成了本发明的片厚度变异系数减小的片状颗粒。

表2中所示的各核心乳剂最佳通过化学增敏和光谱增敏处理，并比较了照相性能。

乳剂1-C和1-D与乳剂2-C和2-D与各自的对比乳剂相比表现出良好的敏感度和成雾性能，改进了照相性能的软化，并因此改进了清晰度。

根据本发明，可以获得厚度更为减小，有助于厚度的单分散，和在敏感度和成雾方面表现出良好性能的片状颗粒乳剂。

虽然根据本发明的特定实施方案对其本发明进行详细描述，但对于本领域技术人员来说显然可以在不背离本发明的精神和范围的情况下进行它的各种改变和改进。

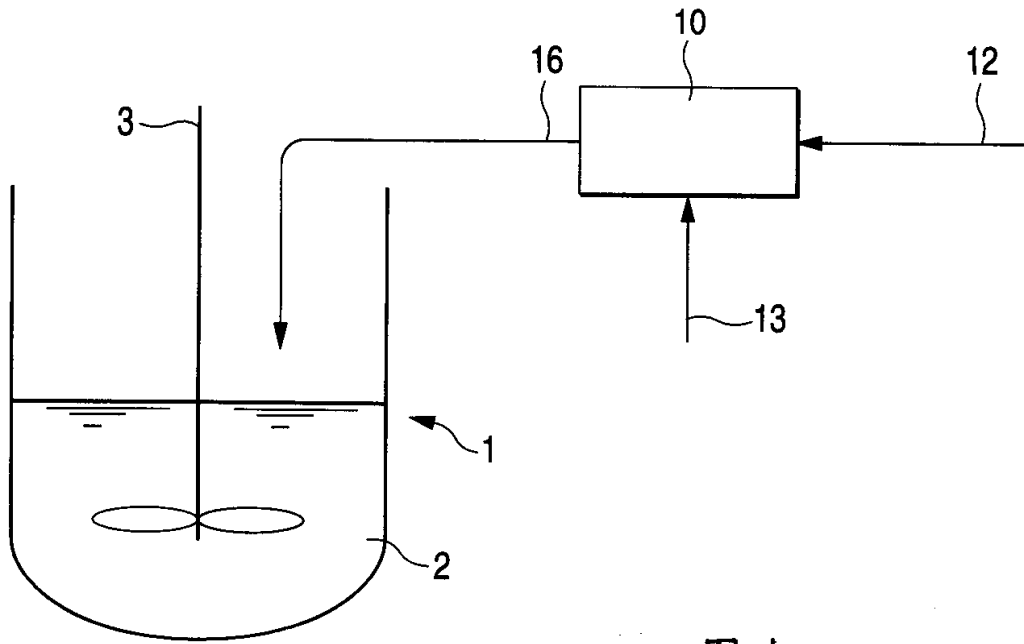


图 1



图 2