最近のカラー写真用有機素材の合成化学

木村 士朗*・吉田 真*

Synthetic Chemistry of the Recent Organic Material for
Colour Photography.

Shirō KIMURA* and Makoto YOSHIDA*

カラー感光材料が、実用価値のある商品として世に出
てから、すでに約30年になるが、ようやく大衆の生活
の中に深く根を降ろしてきたようである。1861年に
Maxwell が最初のカラー写真を加色法で作り、1861年
に Hauron は減色法を案出した。減色法は色再現の正
確さの点では加色法に劣るが、現在、実用されているカ
ラー写真のほとんどは、この減色法である。加色法では
画像そのものに色がなく、減色法では画像そのものに色
があることが、大きな違いである。このために、減色法
には化学的過程の利用される割合が加色法よりも大き
く、それだけ有機化学的にも興味深い分野である。

I. 色像を作る方法

減色法で色像を作るには、つぎのような種々の方法が
ある。

1. 顔料を含むコロイド層を、作用した光量に比例し
て硬化し、末感光部分を洗い去ってリリーフ像を作る方
法（カーボン印画法、ゴム印画法）。

2. コロイド層を、作用した光量に比例して硬化し、
リリーフ像を作り、その上に顔料をのせたり、染料で染
めたりする方法（オイル印画法、プロモイル印画法）。

3. コロイド層を、作用した光量に比例して硬化し、
末感光部分を洗い去ってリリーフ像を作り、それを染料
で染めてから他の層に転染する方法（転染法印画、テク
ニカラー）。

4. ハロゲン化銀乳剤中に色素を入れておき、画像を
焼付けてできる銀量に比例して、色素を漂白する方法
（ガスパーカラー、シルクローム）。

* 富士写真フィルム株式会社足柄研究所（神奈川県足
柄上郡南足柄町）

* Ashigara Research Laboratory, Fuji Photo Film
Co., Ltd. (Minami Ashigara-machi, Ashigaraka-
mi-gun, Kanagawa-ken, Japan)

5. ハロゲン化銀乳剤に画像を焼付け、現像するとき
生成する銀量に比例して、色素を生成させる方法（発色
現像法）。

6. 染料現像薬を含む層とハロゲン化銀乳剤層とを隣
接させ、現像するとき生成する銀量に比例して、色素を
拡散させる方法（ボーラーカラー）¹⁾。

7. 光導電性金属板に画像を焼付け、染料のオニウム
イオンを含む液中で電気分解により、作用した光量に比
例して、金属板上に染料を析出させる方法（3M法）²⁾。

8. 光導電性金属板に画像を焼付け、染料で着色した
トナーを、作用した光量に比例して、金属板上に固着さ
せるか、または、これを他の層に転染する方法（カラー
電子写真法）³⁾ 等がある。

この中で、発色現像法は、他の方法に比べて印刷類似
の物理的な操作過程がなく、主として化学的な過程でカ
ラー写真が得られる利点がある。また、最初から、顔料
・染料等の着色化合物を使用せず、現像過程で色素を生
成する点から、有機反応論的にもおもしろい研究分野で
ある。

よって、発色現像法カラー写真に使用する有機素材に
焦点をしばって、最近の約10年間における発展の中か
ら、代表的なものをあげて、大方諸賢の御参考に供した
い。

II. 発色現像の機構

発色現像法では、感光したハロゲン化銀が酸化剤とな
って、ジアルキルアミノアニリン系の発色現像薬を酸化
し、生じた酸化生成物が、発色剤 (coupler または col-
our-former と呼ぶ) とカップリングして色素となる。
したがって、発色剤が酸化生成物と容易に結合反応を起
すためにも、発色剤の種類は自ら制限される。使用され
ている化合物は、主として、分子中に活性メチレン基
か、フェノール性水酸基を持っている物が多いので、生

成する色素も、アゾメチン系、およびキノンイミン系の染料である。

色素生成の反応をつぎに例示する。この反応機構についても、種々の研究がなされているが、省略する。

III. カップラー

1. 黄色を与えるカップラー 黄色は可視域の450m μ 付近に吸収極大をもち、500 m μ 以上を完全に透過するものであることが望ましい。使用されているものの多くは、ベンゾイルアセトアニリド誘導体である。X,Y,R,R'の置換基の変化による、発色反応速度、生成色素の吸

収極大の位置発色濃度、吸収曲線の長波長部の切れなどが研究の焦点となっている。

i. 新しい合成法 一般にはベンゾイル酢酸エステル類とアニリン誘導体との縮合で合成するが、General Aniline 社⁹⁾ はつぎの方法を発表した。強塩基性の縮合剤のもとで、メチルアリアルケトンとアリアルイソシアナートあるいは、それらのウレタン誘導体とを反応させる方法で、RとR'は芳香族でも複素環化合物でもよい。その反応機構を次のように推定している。

ii. ビバロイルアセトアニリド誘導体 これは、Eastman Kodak 社 (略 E.K.)¹⁰⁾ が開発したカップラーであって、最近の黄色カップラーの研究の中では、特記すべきものであろう。

このビバロイルアセトアニリド系のカップラー(7)は前記のベンゾイルアセトアニリド系に比べて、発色力が弱い。しかし、ジ-*n*-ブチルフタレート等のカップラー溶剤に対する溶解度がよく、特に吸収曲線の長波長部の切れが鋭く、鮮明な黄色を与える。また、今までのベンゾイルアセトアニリド系では得られなかった、高い耐光堅牢度を示し、同類のカップラー(8)および(9)に比べても、退色率は 1/4~1/6 である。

最近の特許や報文⁹⁾の中に、*t*-ブチル基をもつ染料は、耐光堅牢度がよく、有機溶剤にとけ易くなると報告されているが、このビバロイルアセトアニリド系のカップラーにも、その特徴が現われている。

原料のビバロイル酢酸エステルの合成には、ピナコリンを使用¹¹⁾してもよい。

iii. その他 変った型のものとして代表的なカップ

ラーを次にあげる。使用されているカップラーは、分子中にカップリング官能基を1個有するのみであるが、色素生成率を高め、フィルムの発色濃度を高めるために、分子中に2個のカップリング官能基を導入したもの⁹⁾がある。

また、アニリド基にかわるものとして、複素環を置換したものがあり、アニリド基を有するものにくらべて、深色的になる⁹⁾。

他のアシルアセトアニリド型よりも活性が大きく、生成した色素が不溶性になるものとして、アニリド核にフェニルキナゾロンを置換したものがある¹⁰⁾。

シアンアセトアニリド型のカップラーは、通常の *p*-フェニレンジアミン系発色現像薬で現像すると、生成色素の吸収が長波長側に延びて、マゼンタに近くなる。しかし、つぎのものは、4-アミノ-5-ピラゾロンなどの複素環化合物を現像薬として現像すると、長波長部の切れのよい黄色を与える色素を生成する¹¹⁾。

特異なものとして、活性なイミノ基を有するものがある。インダゾロンなどは、後記のように、カルボニル基の *o*-位にある窒素原子に、発色現像薬の酸化生成物がカップリングして、色素を生成するのが通例であるが、この窒素原子 (2-位) に置換基のあるものは、特異な反応を示す。すなわち、インダゾロン環が開いて、1-位の窒素原子にカップリングが起り、アゾ色素ができる。2-

位にカルボニル基があるものは、オレンジに発色し、さらに 5-位にスルホンアミド基があるものは、マゼンタに発色する。4-位に置換基があるものは、つぎのように黄色を与え、しかも、アゾ色素となるので、酸や光に対してきわめて安定である。また、カップラーの発色力も強い¹²⁾。

2. マゼンタを与えるカップラー マゼンタ色素は可視域の 550 mμ 付近に吸収極大をもち、500 mμ 以下および 600 mμ 以上を、完全に透過するものであることが望ましい。使用されているものは、ほとんど 1-フェニル-5-ピラゾロン誘導体である。置換基 X, R, R' の変化による生成色素の第二吸収極大の減少、発色速度、発色濃度、吸収曲線の長波長部の切れなどが研究の重要な分野となっている。

特に、強い主吸収 (x 帯) と、それよりも短波長側に現われる弱い第二吸収 (y 帯) との関係については、多くの物理有機化学的研究がなされている¹³⁾。

i. 置換基 X, R の工夫 これらの置換基は、カップラーの溶解性、発色速度、生成色素の吸収曲線の長波長部の切れなどに、主な影響を与える因子であって、つぎのような研究がある。

塩素原子以外に、新しくメチル基あるいはメトキシル基などの陽性基を、ピラゾロン核の 1-位のフェニル基に導入したのが特徴である¹⁴⁾。このカップラーは、カップラー溶剤によくとけ、吸収極大が少し短波長側によった、よい吸収特性をもった色素を生成し、熱や光に安定で黄変しにくい。

とを、無溶媒またはピリジン、*o*-ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミドなどと共に、加熱する。前記の脱アンモニア法よりも、収率がよい。

(4) 脱オキシ酢酸法²⁷⁾ この方法は、E.K. 社が、カップラー(22)を発色現像に使用したところ、すべて(23)に変化することを発見した結果によるものである。これは、フェノキシ基に置換している電子吸引性の強いニトロ基の影響で、オキシ酢酸が離脱し易くなるものと考えられる。カップラー(22)を、カセイソーダを溶解した含水アルコールにとかし、室温でかきまぜると、ほとんど定量的にオキシ酢酸のナトリウム塩が析出してくる。このように、複雑な分子中から、オキシ酢酸が極めて容易に離脱することは、興味深く、他の合成反応にも利用し得るであろう。また、アニリノ基の-NH-に対して、*o*-位に置換基を有するものも、この方法で合成でき、生成色素は、長波長部の切れのよい吸収を示す²⁸⁾。

(5) β -アリールアゾ- β -メチルチオプロピオン酸エステルを使用する方法²⁹⁾ 3-アミノ-5-ピラゾロン類を合成するには、シアン酢酸エステル、または β -イミノ- β -エトキシプロピオン酸エステルを使用する。この合成法は、これらの代りに、 β -アリールアゾ- β -メチルチオプロピオネートを使用して、一気に目的物を得る方法である。 β -アリールアゾ基の変化によって、種々の3-アニリノ-5-ピラゾロンを合成し得る利点がある。

iv. その他 黄色カップラーとシアンカップラーに使用する化合物の構造は、ほとんど限定されており、余り変わったものはない。しかし、マゼンタ色素の分光吸収領域は、両色素の中間にあるためか、この領域に吸収をもつ色素を与える化合物は沢山あるので、5-ピラゾロン誘導体以外の化合物で、実用性をもったものが多くある³⁰⁾。

中でも、シアン酢酸誘導体は前記のように、黄色カップラーのみならず、マゼンタカップラーとしても使用可能である。この系統のものとしてつぎのようなものがある。いずれも、生成色素の保存性のよいのが特徴である³¹⁾。

つぎに実用性の大きい化合物に、インダゾロン誘導体がある。これは、活性なイミノ基を有するものであるが、置換基の種類、使用する発色現像薬の種類などによって、発色が不十分となることがある。また、生成色素の吸収が巾広くなり、黄色色素を副生することもある。発色はつぎのようにして起る³²⁾。

前記のピラゾロ (1,5-a) ベンゾイミダゾールの同族として、オルト縮合ピラゾロ化合物¹⁷⁾である、ピラゾロ (5,1-b) キナゾロン³³⁾ (30) および、ピラゾロ (3,4-b) キノリン誘導体 (32) がある。しかし、いずれも実用性の点では、ピラゾロ (1,5-a) ベンゾイミダゾール系にくらべて劣る。

また、3-アミノ・5-ピラズロンと、1,3-ジカルボニル化合物との縮合によって得られる 2-オキシピラゾロ (1,5-a) ピリミジン類 (33) からは、青ないし青紫色の発色が見られるが、キノンイミン色素としては単離できない³⁴⁾。

また、キノンイミン色素を生成して、マゼンタを与えるカップラーに、8-オキシ-6-N-置換キノリンがある。これはさらに、酸化されてアジン色素となる。これに使用するカップラー、および、色素の生成機構をつぎに示す³⁵⁾。

3. シアンを与えるカップラー シアン色素は可視

域の 650 mμ 付近に吸収極大をもち、600 mμ 以下を完全に透過するものであることが望ましい。実用されているものは、すべて、フェノール性水酸基を有する化合物に限られている。すなわち、フェノールおよび、ナフトールの誘導体であって、置換基の種類と位置の変化による、発色速度、発色濃度、生成色素の吸収極大の位置、吸収曲線の短波長部の切れ、色素の堅ろう性などが、研究の焦点となっている。

古い特許には、4,6-ジケトテトラヒドロピリミジン誘導体 (35) や 6-オキシ-α-ピリドン³⁷⁾誘導体 (36) などの、複素環化合物を使用する例があるが、最近では、この種のものは、あまり発表されていない。

i. 置換基の工夫 フェノールあるいは、ナフトールの水素基に対して、o-位に複素環化合物を導入すると、一般には、生成色素の吸収極大が長波長側に移動する。ところが、つぎのカップラーから得られた色素は、吸収極大が移動せず、また堅ろう性がよいという³⁸⁾。

約 60 m μ も短波長側に大きく移動することである。この吸収極大の移動は、写真フィルム中でのことなので、ゼラチンなどの基質の影響があるとはいえ、余りにも大きい。また、図2に示すように、吸収の巾も狭く、理想的な吸収特性をもった色素である、この差違は、生成する色素結晶が、*p*-体は無定形であるのにくらべて、*o*-体は微細結晶形をとるためである。

このように、*o*-体は特異な吸収を示す色素だけに、不純物の影響を受けやすいので、カップラーの合成法も複雑となり、純粋な *o*-ニトロトルエンを出発原料とする、(D)の経路をとる。*p*-体の合成経路(A)と同じように、芳香族アミンと、脂肪族アミンとの反応性の差を利用して⁴⁶⁾、まず、1-オキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステルと、脂肪族アミンとを優先的に反応させたのち、芳香族アミンをアセチル化して、目的物を得るところの、(C)の経路をとることはできない。↗

↙(1) 酸塩化物または酸無水物を使用する方法 これらの可溶化基を有し、かつ、耐拡散基ともなり得る化合物を、酸塩化物または酸無水物に導き、カップラー母核中のアミノ基と反応させる方法である。これは、もっとも一般的で、また実用性の高い方法であり、カップラー母

↘4. 可溶化基、耐拡散基の工夫 カップラーをゼラチン乳剤中に分散し、フィルムベースに塗布・乾燥して、カラー写真感光材料を得るのに使用するとき、いわゆる、内型カップラーは、カップラーが添加された乳剤層から、他の層へ拡散滲出するのを防ぐ必要がある。そのため、カップラー分子中に、炭素数が14以上の脂肪鎖、あるいはアリール基を導入する。これを、耐拡散基 (ballast group) と言う。さらに、カップラーのアルカリあるいはカップラー溶剤への溶解度をよくするためにも、同時に、いろいろな工夫が必要であり、多くの研究がなされている。

i. 水溶性カップラー カップラーを、水またはアルカリ溶液にとかしてから、ゼラチン乳剤中に分散する型では、可溶化基として、-OH、-COOH、-SO₃H基などを導入する必要がある。これらの導入法としては、つぎの3通りがある。↙

核と耐拡散基(可溶化基)とを別々に合成し得るなどの、便利さがある。酸塩化物としては、カルボニルクロリドを、酸無水物としては、マレイン酸またはグルタミン酸を使用するのが、一般的である。しかし、酸無水物の場合には、開環する位置の違いによって、2種の異性体が

生成する。すなわち、マレイン酸の場合には、 α -と β -異性体、グルタミン酸の場合には、 α -と γ -異性体の混合物となり、どちらの含量の方が多いかは明らかでない。酸無水物の誘導体として、S または SO_2 を含有するもの⁵²⁾、あるいは、 $-\text{NHCO}-$ を有するもの⁵³⁾などがある。

(2) カップラー母核に直接導入する方法 前記の可溶化基を、カップラー母核に直接導入することはむずかしく、特に $-\text{SO}_3\text{H}$ 基の場合には困難であり、いろいろの工夫がなされている。 $-\text{COOH}$ 基の場合には、 $-\text{CN}$ 基を加水分解する方法がある⁵⁵⁾。

SO_3H -基の場合には、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を加水分解する方法⁵⁶⁾、濃硫酸、または、クロルスルホン酸でスルホン化する方法⁵⁷⁾などがある。また、スルホン酸化合物を、トリエチルアミン塩にしてから反応させる方法⁵⁸⁾について、富士写真社が発表している⁵⁹⁾。

また、-OH 基の導入については、つぎの例がある⁶⁰⁾。

(3) その他 フタリイミド誘導体を耐拡散基としたものは、そのままカップラー溶剤にとかして使用し得るし、アルカリにとかせば、環が開いて遊離の-COOH 基ができるので、アルカリ可溶性にもなる⁶¹⁾。

ii. 油溶性カップラー カップラーを、有機溶剤あるいは可塑剤などにとからしてから、ゼラチン乳剤中に分散する型では、カップラー溶剤への溶解度をよくし、また分散したカップラーが、乳剤中で析出しないようにするために、耐拡散基に苦心がはらわれている。それらの中に、つぎのようなものがある。

(1) エーテル結合を有するもの 耐拡散基中にエーテ

ル結合を導入して、分子内部回転の自由度をまし、エントロピーの増大による、溶解度の上昇をねらったものである。

(2) その他 また、第三アミン⁶⁵⁾や塩素原子⁶⁶⁾を、耐拡散基中に有するものがある。

5. カップリング位置に置換基を有するカップラー

発色現像薬の酸化生成物がカップリングするところの、炭素原子上の水素原子が置換されたカップラーは、その置換基の種類、置換された水素原子の数によって、いろいろの性質と用途をもっている。すなわち、発色効率のよいカップラー、カラードカップラー、無呈色カップラー、スプリタブルカップラーなどが得られる。

i. 発色効率のよいカップラー カップラーと発色現象の酸化生成物とがカップリングして、色素となるた

めには、 4Ag^+ が必要である。ところがこのカップラーは 2Ag^+ で色素 1 mol を生成するので、発色に必要なハロゲン化銀の量が半分でよい。したがって、カラー感光材料の乳剤コストが安くなり、また、乳剤膜層を薄くできるなどの利点がある。

置換基は、発色現像薬の酸化生成物と容易に交換反応し、離脱したのちも、乳剤に悪影響を与えないものであることが望ましい。これに適するものには、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基⁽⁴⁰⁾ ハロゲン原子^{(59), (60), (69)} などがあるが⁽⁶⁷⁾, 最近、 $-\text{SCN}$ 基⁽⁶⁸⁾, アシルオキシ基⁽⁶⁹⁾などが報告されている。

ii. カラードカップラー マゼンタ色素とシアン色素とは、ともに、理想的な分光吸収特性をもったものがほとんどないで、これらの不用部分の吸収を補正するために、アゾ色素であるカラードカップラーを使用する。したがって、カラードカップラーは、色補正に適した分光吸収特性を示すと同時に、アゾ置換部は、発色

現像薬の酸化生成物と容易に交換反応を起し、しかも、離脱・分解生成物が、乳剤に悪影響を与えないものであることが必要である。

使用されているものは、発色現像の前後ともに、有色の色素⁽⁸²⁾である⁽⁷⁰⁾。しかし、中には、黄ないし橙色の色素で、発色現像後、無色化合物となるもの⁽⁷¹⁾の⁽⁸⁴⁾, また、無色カップラーから、発色現像後、マゼンタなどの色素となるもの⁽⁷²⁾ ⁽⁸⁶⁾ および、無色ないし黄色の色素で、発色現像後、マゼンタ色素にかわるもの⁽⁷³⁾ ⁽⁸⁹⁾ などがある。

iii. 無呈色カップラー カップリング位置にある置換基を離脱することなく、発色現像薬の酸化生成物とカップリングして、無色化合物となるカップラー(83)である⁷⁴⁾。発色現像薬の酸化生成物は、自己カップリングして、茶カッ色の色素(90)となり、カラーフィルムの色再現に悪影響を与える。よって、これをカップリングして、無害な無色化合物(91)にしてしまうわけである。

iv. スプリタブルカップラー カップラーのカップリング位置に、-SR 基が置換したものである。発色現像薬の酸化生成物とカップリングして、色素を生じると同時に、Rの種類によっては、現像抑制剤⁷⁷⁾を離脱し(95)、またケイ光化合物を離脱する⁷⁸⁾など、広い応用面をもったカップラーである。

あとがき

カップラーが、分子中に有する反応性基で、反応性染料のように、ゼラチンあるいは高分子化合物と結合して、耐拡散性となりうるカップラー(反応性カップラー)について最近、発表された⁷⁹⁾。

この他、発色現像法カラー写真には、青色光を吸収するフィルター染料⁸⁰⁾、色分離用染料、ハレーション防止用染料、増感色素、汚染防止剤(酸化防止剤)⁸¹⁾、紫外線吸収剤⁸²⁾、安定剤、発色現像薬⁸³⁾、また、カップラーとポリマーからなる高分子カップラー⁸⁴⁾、などの、数多くの有機素材が使用されている。

さらに、他の方法に使用する素材としては、色素漂白法用染料、ゼラチン染色用の反応性染料⁸⁵⁾、染料現像薬、3M 法用の染料・顔料などがある。

これらの素材についても、新しい発展が見られる。特に、CIBA 社からは、多数の銀色素漂白法用染料が特許として発表されており、今後の進展と実用化が期待されている。

しかし、与えられた紙面の都合で、総説の内容を、発色現像法用カップラーにしぼったので、他の有機素材については、残念ながら割愛せざるを得なかった。

カラー感光材料の発展には、常に、新しい有機合成化合物を要求しており、これからも、有機素材の役割は、ますます大

きくなるであろう。この時に、この小文が、諸賢のカラー写真への興味を深める一助ともなれば、幸である。

(昭和40年7月15日受理)

文 献

- 1) Popular, *Photography* **3** 114 (1963); *Brit. J. Phot.* **1** 76 (1963)
- 2) M.M.M. 日特公 昭 38-15,444
- 3) T.J. Kvcera, *Perspective* **4** No. 3133 (1962)
- 4) *Belg. P* 616,867 (1962)
- 5) *DBP* 1,124,356 (1961)
- 6) 永井, 松尾, 有化合 **23** 4 (1965)
- 7) E. Wahlberg, *Ber.* **44** 2072 (1911)
- 8) VEB (Wolfen), *DBP* 1,187,479 (1964)
- 9) Gevaert, *BP* 873,125 (1961)
- 10) Gevaert, *BP* 856,158 (1960)
- 11) General Aniline, *USP* 3,034,891 (1962)
- 12) I.C.I., *BP* 875,470 (1961)
- 13) 小野, 谷崎, 田中, 写真学会誌 **21** 115 (1958); W.F. Smith, *J. Phys. Chem.* **68** 1501 (1964)
- 14) Eastman Kodak, *USP* 3,062,653 (1962)
- 15) *BP* 892,886 (1958)
- 16) *BP* 918,128 (1959); *Belg. P* 643,802 (1964)
- 17) K.H. Menzel, R. Pütter, G. Wolfrum, *Angew. Chem.* **74** 839 (1962)
- 18) 小西六, 日特公 昭 39-14439
- 19) Adox, *DBP* 1,103,761 (1960)
- 20) Ilford, *BP* 890,305 (1960)
- 21) Gevaert, *Belg. P* 644,330 (1964)

- 22) Gevaert, *Belg. P* 643, 146~643, 149 (1964)
23) 富士写真, 日特公 昭 40-6031
24) Eastman Kodak, *USP* 2, 311, 082 (1943)
25) Gevaert, *USP* 2, 619, 419 (1952)
26) General Aniline, *DBP* 1, 101, 429 (1961)
27) Eastman Kodak, *USP* 2, 983, 608 (1961)
28) Ilford, *BP* 956, 261 (1962)
29) Eastman Kodak, *DBP* 1, 176, 478 (1964)
30) W. Pelz, *Mitteilung aus Agfa Gesellschaft* **3** 126 (1961)
31) Ferrania, *DBP* 1, 187, 478 (1963); CIBA, *Belg. P* 642, 525 (1964); 日特公 昭 39-27, 565
32) Gevaert, *USP* 2, 964, 402 (1960); Agfa, *Belg. P* 613, 328 (1961)
33) Agfa, *DBP* 1, 111, 505 (1960)
34) W. Ried, K.P. Peuchert, *Ann.* **660** 104 (1962); Adox, *DBP* 1, 150, 872 (1962)
35) General Aniline, *BP* 837, 360 (1958)
36) Eastman Kodak, *USP* 2, 350, 812 (1944)
37) General Aniline, *USP* 2, 293, 004 (1942)
38) Eastman Kodak, *USP* 2, 976, 146 (1961)
39) Ferrania, *Fr. P* 1, 323, 977 (1962)
40) 富士写真, 日特公 昭 34-4085
41) Agfa, *DBP* 1, 163, 144 (1962)
42) Gevaert, *DBP* 1, 109, 522 (1961)
43) Agfa, *DBP* 1, 137, 311 (1961)
44) C. R. Barr, G. H. Brown, J. R. Thirtle, A. Weissberger, *Phot. Sci. Eng.* **5** 195 (1961)
45) Eastman Kodak, *USP* 3, 002, 836 (1961)
46) Eastman Kodak, *USP* 2, 589, 004 (1948)
47) 富士写真, 日特公 昭 35-18, 333
48) General Aniline, *BP* 833, 596 (1956)
49) Agfa, *Belg. P* 613, 328 (1961)
50) 富士写真, 日特公 昭 38-18, 145
51) General Aniline, *Belg. P* 590, 403 (1960)
52) I.C.I., *BP* 858, 482 (1959)
53) I.C.I., *DBP* 1, 115, 129 (1961)
54) I.C.I., *BP* 858, 564 (1959)
55) General Aniline, *USP* 3, 056, 674 (1962)
56) Gevaert, *BP* 808, 276 (1956)
57) CIBA, *Belg. P* 636, 700 (1963)
58) 富士写真, 日特公 昭 36-21, 711
58) 富士写真, 日特公 昭 40-6030
60) Agfa, *Belg. P* 611, 885 (1960)
61) Ilford, *BP* 944, 838 (1960)
62) Eastman Kodak, *BP* 865, 492 (1961)
63) Perutz, *DBP* 1, 176, 479 (1963)
64) 富士写真, 日特公 昭 39-27, 563
65) 富士写真, 日特公 昭 39-2; 837, 2, 839
65) Perutz, *DBP* 1, 171, 742 (1963)
67) Eastman Kodak, *USP* 3, 006, 759 (1961); *BP* 944, 490 (1961)
68) Eastman Kodak, *Fr. P* 1, 287, 280 (1961)
69) Eastman Kodak, *DBP* 1, 181, 057; 1, 187, 477 (1963)
70) Eastman Kodak, *USP* 2, 983, 608; 3, 005, 712 (1961); 3, 034, 892 (1962)
71) Agfa, *DBP* 1, 150, 275 (1957)
72) I.C.I., *USP* 2, 998, 312 (1961), Ilford, *Belg. P* 622, 365 (1962)
73) Eastman Kodak, *USP* 2, 860, 974 (1958)
74) Agfa, *BP* 861, 138 (1961)
75) Agfa, *DBP* 1, 099, 350 (1959)
76) Ferrania, *Fr. P* 1, 340, 552 (1962)
77) Eastman Kodak, *Fr. P* 1, 257, 887 (1960)
78) Eastman Kodak, *BP* 945, 542 (1960)
79) 富士写真 *Belg. P* 656, 456 (1965)
80) Perutz, *DBP* 1, 104, 335 (1961); CIBA, *BP* 888, 527 (1962)
81) Eastman Kodak, *BP* 891, 158 (1958)
82) Eastman Kodak, *USP* 2, 739, 888 (1956)
83) Du Pont, *USP* 3, 047, 388 (1962); Agfa, *BP* 918, 129 (1959)
84) Du Pont, *USP* 3, 073, 699 (1963); M.M.M. *USP* Re. 25, 586 (1964)
85) CIBA, 日特公 昭 39-8369