(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3590694号
(P3590694)
(45)発行日　平成16年11月17日(2004.11.17)　(24)登録日　平成16年8月27日(2004.8.27)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C09B 57/00	C09B 57/00 V
C07D 239/70	C07D 239/70
G03C 1/498	G03C 1/498
G03C 1/83	G03C 1/83

請求項の数 2　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願平8-189817
(22)出願日　平成8年7月18日(1996.7.18)
(65)公開番号　特開平10-36695
(43)公開日　平成10年2月10日(1998.2.10)
審査請求日　平成13年5月31日(2001.5.31)

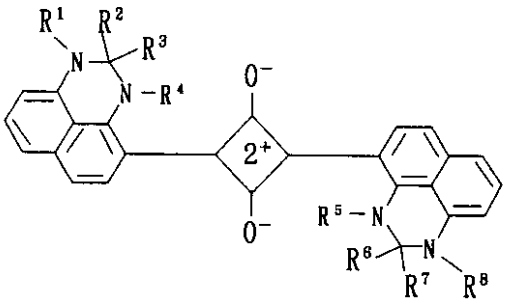
(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　100074675
弁理士　柳川　泰男
(72)発明者　原田　徹
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　峯尾　泰
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　小川　恵三
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジヒドロペリミジンスクアリリウム染料とそれを含む記録材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表されるジヒドロペリミジンスクアリリウム染料。
【化１】

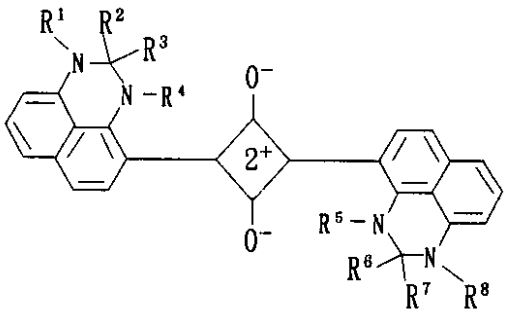
一般式（１）



式中、R^1　、R^2　、R^3　、R^4　、R^5　、R^6　、R^7　およびR^8　は、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、R^1　とR^2　そして、またはR^3　とR^4　そして、またはR^5　とR^6　そして、またはR^7　とR^8　またはR^2　とR^3　そして、またはR^6　とR^7　がお互いに結合し５または６員環を形成してもよい。
【請求項２】
前記一般式（１）で表される染料を少なくとも一種含有することを特徴とする記録材料。

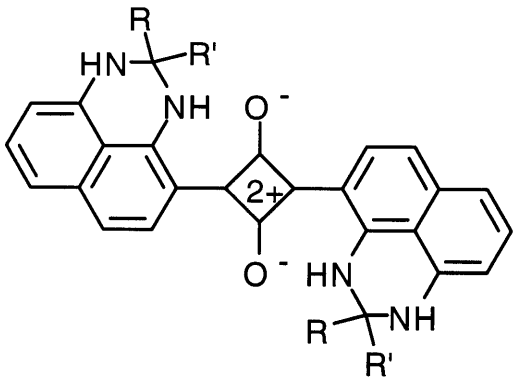
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は新規なジヒドロペリミジンスクアリリウム染料及びそれを含む記録材料に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
ジヒドロペリミジンスクアリリウム染料は、Ｊ．ＣＨＥＭ．ＳＯＣ．，ＣＨＥＭ．ＣＯＭＭＵＮ．，　４５２－４５４（１９９３）に記載されている。そこには、スクアリック酸がジヒドロペリミジン核のパラ位で結合したジヒドロペリミジンスクアリリウム染料が記載されている。また、ＵＳ５，３８０，６３５号にはパラ位で結合したジヒドロペリミジンスクアリリウム染料を含む熱現像感光材料が記載されている。いずれもオルト位に結合したジヒドロペリミジンスクアリリウム染料は知られていない。
一方、写真感光材料（熱現像感光材料も含む）のハレーション防止及びイラジエーション防止染料として種々の化合物が知られている。特に、赤外波長に増感された記録材料、例えば近赤外レーザーの出力を記録する記録材料としての写真感光材料（熱現像感光材料も含む）用にはスペクトルの赤外領域で吸収するハレーション防止及びイラジエーション防止染料が必要である。その例としては、特願平７－１１１８４号明細書のシアニン染料及び前記ＵＳ５，３８０，６３５号記載の染料が知られている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、新規なジヒドロペリミジンスクアリリウム染料を提供することであり、さらにはハレーション防止及びイラジエーション防止用染料を含む記録材料を提供することである。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明の課題は、下記一般式（１）で表されるジヒドロペリミジンスクアリリウム染料によって達成できた。
【０００５】
【化２】

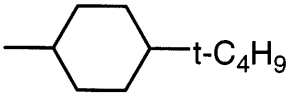
一般式（１）



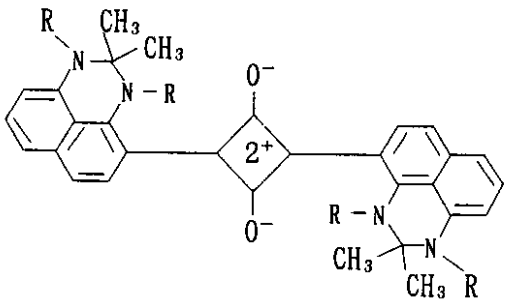
【０００６】
式中、R^1　、R^2　、R^3　、R^4　、R^5　、R^6　、R^7　およびR^8　は、それぞれ水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、R^1　とR^2　そして、またはR^3　とR^4　そして、またはR^5　とR^6　そして、またはR^7　とR^8　またはR^2　とR^3　そして、またはR^6　とR^7　がお互いに結合し５または６員環を形成してもよい。
【０００７】

【発明の実施の形態】
一般式（１）において、R^1 からR^8 で表されるアルキル基は、炭素数１から２０、より好ましくは１から１２のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ウンデシル）である。また、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ）、アルコキシカルボニル（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、ヒドロキシ、アルコキシ（例えば、メトキシ、エトキシ、イソブトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ）またはアシルオキシ（例えば、アセチルオキシ、ブチリルオキシ、ペンチリルオキシ、ヘキシリルオキシ、ベンゾイルオキシ）等で置換されていてもよい。
R^1 からR^8 で表されるシクロアルキル基は、シクロペンチル、シクロヘキシルを挙げることが出来る。
R^1 からR^8 で表されるアリール基は、６から１２の炭素数のものが好ましく、フェニル基またはナフチル基が挙げられる。アリール基は、置換していてもよい。置換基としては、炭素数１から８のアルキル基（例えば、メチル、エチル、ブチル）、炭素原子数１から６のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ｐ－クロロフェノキシ）、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ）、アルコキシカルボニル（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、シアノ基、ニトロ基およびカルボキシル基が含まれる。
好ましくは、R^1 、R^4 、R^5 及びR^8 は水素原子である。
本発明の具体例を以下に示す。
【０００８】
【化３】



化合物	R	R'
1.	CH_3	n-$C_{11}H_{23}$
2.	C_2H_5	C_2H_5
3.	C_3H_7	C_3H_7
4.	C_4H_9	C_4H_9
5.	C_5H_{11}	C_5H_{11}
6.	ＲとＲ’とが連結して	
10.	t-$C_5H_{11}COOCH_2$	t-$C_5H_{11}COOCH_2$

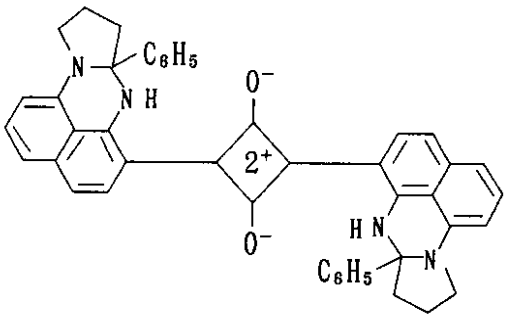
【０００９】
【化４】



化合物	R
7.	CH_3
8.	C_3H_7

【００１０】
【化５】

化合物９.



【００１１】
本発明の染料は、記録材料、例えばハロゲン化銀感光材料、熱現像感光材料におけるアンチハレーション及びイラジエーション染料として用いるほかに、近赤外光による記録、特に半導体レーザーを用いた記録材料用としてあるいは、近赤外光のフィルター用として、あるいは光／熱変換用色素として利用することが出来る。
該染料は有機溶剤に溶かして添加することが好ましい。
染料は、０．１～１０００ｍｇ／ｍ^2、好ましくは１～２００ｍｇ／ｍ^{2}添加するとよい。
バインダーを使用するときは、バインダーに対し０．１～６０重量％、好ましくは０．２～３０重量％、更に好ましくは０．５～１０重量％である。
【００１２】
地球へのやさしさから、該染料が観察される画像シートに実質的に残る熱現像感光材料であることが好ましい。さらに好ましくはモノシート型（画像形成するために供与した材料は全て観察される画像シートとして完成される型）熱現像感光材料である。
また、目的を達成するために赤外レーザー露光用熱現像感光材料であることが好ましい。さらに赤外レーザー露光の波長が７５０ｎｍ以上、さらにさらに好ましくは８００ｎｍ以上であるとよい。
【００１３】
本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理法を用いて写真画像を形成するものである。このような熱現像感光材料としては例えば米国特許第３１５２９０４号、３４５７０７５号、

及びＤ．モーガン（Ｍｏｒｇａｎ）とＢ．シェリー（Ｓｈｅｌｙ）による「熱によって処理される銀システム（Ｔｈｅｒｍａｌｌｙ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｄ Ｓｉｌｖｅｒ Ｓｙｓｔｅｍｓ）」（イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ（Ｉｍａｇｉｎｇ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ ａｎｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）Ｎｅｂｌｅｔｔｅ 第8版、スタージ（Ｓｔｕｒｇｅ）、Ｖ．ウォールワース（Ｗａｌｗｏｒｔｈ）、Ａ．シェップ（Ｓｈｅｐｐ）編集、第２頁、１９６９年）等に開示されている。

【００１４】

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理を用いて写真画像を形成するものであればよいが、還元可能な銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、銀の色調を制御する色調剤及び還元剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している熱現像感光材料であることが好ましい。本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、８０℃以上）に加熱することで現像される。加熱することで還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【００１５】

本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも１層の非感光層を形成することが好ましい。

感光層に通過する光の量または波長分布を制御するために感光層と同じ側または反対側にフィルター層を形成しても良いし、感光層に本願一般式（１）で表される染料、その他の染料または顔料を含ませても良い。

感光層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層または低感層／高感層にしても良い。

各種の添加剤は感光層、非感光層、またはその他の形成層のいずれに添加しても良い。

【００１６】

本発明の熱現像感光材料に適用できる支持体には、例えば紙、ポリエチレンを被覆した紙、ポリプロピレンを被覆した紙、羊皮紙、布等の材料；例えば、アルミニウム、銅、マグネシウム、亜鉛のような金属のシート又は薄膜；ガラス又は、クロム合金、スチール、銀、金、白金のような金属で被覆したガラス；ポリ（アルキルメタクリレート類）（例えば、ポリ（メチルメタクリレート））、ポリ（エステル類）（例えば、ポリ（エチレンテレフタレート））、ポリ（ビニルアセタール類）、ポリ（アミド類）（例えば、ナイロン）、セルロースエステル類（例えば、セルロースニトレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート）等の合成ポリマー状材料がある。

本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

【００１７】

本発明の熱現像感光材料中の化学薬品と共にそれぞれのバインダー層（例えば、合成ポリマー）は自己支持フィルムを形成してもよい。

支持体を、公知の補助材料、例えば、塩化ビニリデン、アクリル酸モノマー（例えば、アクリロニトリルやメチルアクリレート）及び不飽和ジカルボン酸（例えば、イタコン酸、アクリル酸）、カルボキシメチルセルロース、ポリ（アクリルアミド）のコポリマー及びターポリマー；及び類似のポリマー状材料で補助的に被覆してもよい。

【００１８】

好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ

（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン－無水マレイン酸）、コポリ（スチレン－アクリロニトリル）、コポリ（スチレン－ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

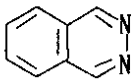
【００１９】

色調剤の添加は非常に望ましい。好適な色調剤の例は調査報告第１７０２９号に開示されており、次のものがある：イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン－５－オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、３－フェニル－２－ピラゾリン－５－オン、１－フェニルウラゾール、キナゾリン及び２，４－チアゾリジンジオン）；ナフタールイミド類（例えば、Ｎ－ヒドロキシ－１，８－ナフタールイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール）；Ｎ－（アミノメチル）アリールジカルボキシイミド類（例えば、Ｎ－（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（ｉｓｏｔｈｉｕｒｏｎｉｕｍ）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、Ｎ，Ｎ’ヘキサメチレン（１－カルバモイル－３，５－ジメチルピラゾール）、１，８－（３，６－ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）、及び２－（トリブロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾールの組み合わせ）；メロシアニン染料（例えば、３－エチル－５－（（３－エチル－２－ベンゾチアゾリニリデン（ｂｅｎｚｏｔｈｉａｚｏｌｉｎｙｌｉｄｅｎｅ））　－１－メチルエチリデン）－２－チオ－２，４－オキサゾリジンジオン（ｏｘａｚｏｌｉｄｉｎｅｄｉｏｎｅ））；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（例えば、４－（１－ナフチル）フタラジノン、６－クロロフタラジノン、５，７－ジメチルオキシフタラジノン、及び２，３－ジヒドロ－１，４－フタラジンジオン）；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ（例えば、６－クロロフタラジノン＋ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は８－メチルフタラジノン＋ｐ－トリスルホン酸ナトリウム）；フタラジン＋フタル酸の組み合わせ；フタラジン（フタラジンの付加物を含む）とマレイン酸無水物、及びフタル酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸又はｏ－フェニレン酸誘導体及びその無水物（例えば、フタル酸、４－メチルフタル酸、４－ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物）から選択される少なくとも１つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン－２，４－ジオン類（例えば、１，３－ベンズオキサジン－２，４－ジオン）；ピリミジン類及び不斉－トリアジン類（例えば、２，４－ジヒドロキシピリミジン）、及びテトラアザペンタレン誘導体（例えば、３，６－ジメロカプト－１，４－ジフェニル－１Ｈ、４Ｈ－２，３ａ，５，６ａ－テトラアザペンタレン。

好ましい色調剤としてはフタラジン：

【００２０】

【化６】

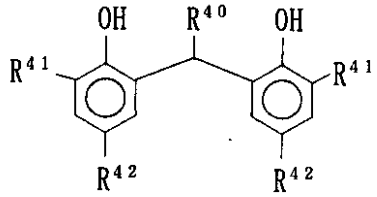


【００２１】

である。

還元剤としては、いわゆる写真現像剤、例えばフェニドン、ヒドロキノン類、カテコール等を含有してもよいが、ヒンダードフェノールが好ましい。米国特許第４４６０６８１号に開示されているようなカラー感光材料も、本発明の実現では考えられる。

【００２２】
好適な還元剤の例は、米国特許第３７７０４４８号、３７７３５１２号、３５９３８６３号、及び調査報告（Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｄｉｓｃｌｏｓｕｒｅ）第１７０２９及び２９９６３に記載されており、次のものがある：アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物（例えば、２－ヒドロキシ－ピペリジノ－２－シクロヘキセノン）；現像剤の前駆体としてアミノリダクトン類（ｒｅｄｕｃｔｏｎｅｓ）　エステル（例えば、ピペリジノヘキソースリダクトンモノアセテート）；Ｎ－ヒドロキシ尿素誘導体（例えば、Ｎ－ｐ－メチルフェニル－Ｎ－ヒドロキシ尿素）；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類（例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン）；ホスファーアミドフェノール類；ホスファーアミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類（例えば、ヒドロキノン、ｔ－ブチル－ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び（２，５－ジヒドロキシ－フェニル）メチルスルホン）；スルホヒドロキサム酸類（例えば、ベンゼンスルホヒドロキサム酸）；スルホンアミドアニリン類（例えば、４－（Ｎ－メタンスルホンアミド）アニリン）；２－テトラゾリルチオヒドロキノン類（例えば、２－メチル－５－（１－フェニル－５－テトラゾリルチオ）ヒドロキノン）；テトラヒドロキノキサリン類（例えば、１，２，３，４－テトラヒドロキノキサリン）；アミドオキシン類；アジン類（例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ）；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び／又はヒドラジン；ヒドロキサン酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ；α－シアノフェニル酢酸誘導体；ビス－β－ナフトールと１，３－ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；５－ピラゾロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；２－フェニリンダン（ｐｈｅｎｙｌｉｎｄａｎｅ）　－１，３－ジオン等；クロマン；１，４－ジヒドロピリジン類（例えば、２，６－ジメトキシ－３，５－ジカルボエトキシ－１，４－ジヒドロピリジン）；ビスフェノール類（例えば、ビス（２－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）メタン、ビス（６－ヒドロキシ－ｍ－トリ）メシトール（ｍｅｓｉｔｏｌ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、４，４－エチリデン－ビス（２－ｔ－ブチル－６－メチル）フェノール）、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び３－ピラゾリドン類。
好ましい現像剤は一般式（Ａ）のヒンダードフェノールである：
【００２３】
【化７】



【００２４】
ここで；R^{40}は水素原子、又は炭素原子数１～１０のアルキル基（例えば、－C_4H_9、２，４，４－トリメチルペンチル）を表し、R^{41}及びR^{42}は炭素原子数１～５のアルキル基（例えば、メチル、エチル、ｔ－ブチル）を表す。
【００２５】

触媒活性量の光触媒として有用なハロゲン化銀は感光性のいかなるハロゲン化銀（例えば、臭化銀、ヨウ化銀、銀化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀等）であってもよいがヨウ素イオンを含むことが好ましい。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。ハロゲン化銀の含有量は、０．６～０．０３ｇ／ｍ^2、さらに好ましくは、０．４～０．１ｇ／ｍ^{2}である。ハロゲン化銀は、ハロゲンイオンとの反応による銀石鹸部の変換によって調製してもよく、予備形成して石鹸の発生時にこれを添加してもよく、またはこれらの方法の組み合わせも可能である。後者が好ましい。

【００２６】

還元可能な銀源は還元可能な銀イオン源を含有するいかなる材料でもよい。有機及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（１０～３０、好ましくは１５～２５の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸が好ましい。配位子が、４．０～１０．０の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、調査報告（Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｄｉｓｃｌｏｓｕｒｅ）第１７０２９及び２９９６３に記載されており、次のものがある：有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、１－（３－カルボキシプロピル）チオ尿素、１－（３－カルボキシプロピル）－３，３－ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド）、ヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、３，５－ジヒドロキシ安息香酸、５，５－チオジサリチル酸）、チオエン類の銀塩又は錯体（例えば、３－（２－カルボキシエチル）－４－ヒドロキシメチル－４－チアゾリン－２－チオエン、及び３－カルボキシメチル－４－チアゾリン－２－チオエン）、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、１，２，４－チアゾール及び１Ｈ－テトラゾール、３－アミノ－５－ベンジルチオ－１，２，４－トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩；サッカリン、５－クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩。好ましい銀源はベヘン酸銀である。還元可能な銀源は好ましくは銀量として３ｇ／ｍ^{2}以下である。さらに好ましくは２ｇ／ｍ^{2}以下である。

【００２７】

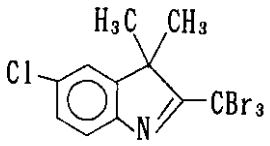
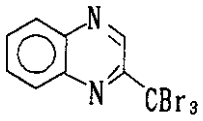
このような感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。最も有効なかぶり防止剤は水銀イオンであった。感光材料中にかぶり防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第３５８９９０３号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀かぶり防止剤としては例えば米国特許第４５４６０７５号及び４４５２８８５号及び日本特許公開第５９－５７２３４に開示されているようなかぶり防止剤が好ましい。

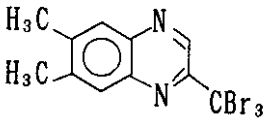
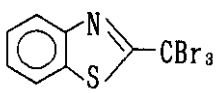
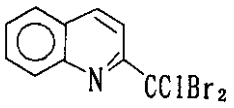
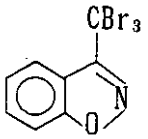
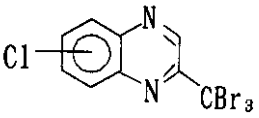
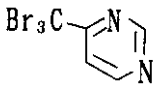
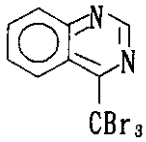
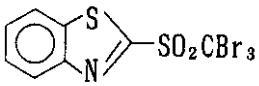
【００２８】

特に好ましい非水銀かぶり防止剤は、米国特許第３８７４９４６号及び４７５６９９９号に開示さているような化合物、－Ｃ（Ｘ^1）（Ｘ^2）（Ｘ^3）（ここでＸ^1　及びＸ^{2}はハロゲン（例えば、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ及びＩ）でＸ^3　は水素又はハロゲン）で表される１以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なかぶり防止剤の例としては次のものがある。

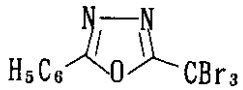
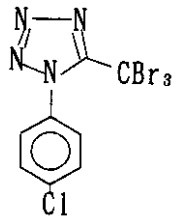
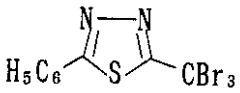
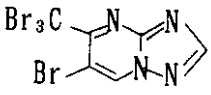
【００２９】

【化８】

【００３０】
【化９】

【００３１】
更により好適なかぶり防止剤は米国特許第５０２８５２３号及び我々の英国特許出願第９２２２１３８３．４号、９３００１４７．７号、９３１１７９０．１号に開示されている。

【００３２】
本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭６３－１５９８４１号、同６０－１４０３３５号、同６３－２３１４３７号、同６３－２５９６５１号、同６３－３０４２４２号、同

６３－１５２４５号、米国特許４６３９４１４号、同４７４０４５５号、同４７４１９６６号、同４７５１１７５号、同４８３５０９６号に記載された増感色素が使用できる。

【００３３】

本発明の化合物は、ハロゲン化銀感光材料にも用いることが出来る。ハロゲン化銀感光材料に用いられる分光増感剤、ハロゲン化銀乳剤などについては、特開平６－４３５８３号公報等を参考にすることができる。

【００３４】

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明を更に詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、それらに限定されるものではない。

実施例１（合成と結晶構造解析）

（化合物２の合成）

１，８－ジアミノナフタレン１５．８ｇ、ジエチルケトン１０．８ｇ及びｐ－トルエンスルホン酸１水和物２５ｍｇをスチームバスで５時間加熱攪拌し、酢酸エチルエステル１００ｍｌ及び飽和重曹水５０ｍｌで抽出し、溶媒を留去し２，２－ジエチル－２，３－ジヒドロペリミジン２０ｇを得た。

上記で得た２，２－ジエチル－２，３－ジヒドロペリミジン５．４ｇ、スクアリック酸１．１４ｇ、ｎ－ブチルアルコール５０ｍｌおよびトルエン５０ｍｌの混合物を外温１３０度で５時間加熱した。メチルアルコール２０ｍｌを加え、析出した結晶を濾別した。その後、シリカゲルとクロロホルムを用いてカラムクロマトグラフィーで化合物（２）を分散した。

収量　１．２　ｇ、λｍａｘ　８０８．２ｎｍ（アセトン）　ε　１．６８×10^5（M^{-1}　cm^{-1}）

得られた結果をテトラヒドロフランを用いて単結晶を作成した。単結晶を自動４軸型回折計ＡＦＣ－５Ｒ　線源；ＣｕＫα線（λ＝１．５４１８Å）を用いてＸ線結晶構造解析を行った。その結果を図１に示す。図１は、スクアリック酸が２，２－ジエチル－２，３－ジヒドロペリミジンのオルト位に結合していることを示している。

その他の化合物も同様に合成できる。合成した化合物のλｍａｘ　を表１に示す。

【００３５】

【表１】

表１

化合物	吸収波長　λmax（アセトン）	融　点（℃）
1	８０８．２　ｎｍ	１５５－１６０℃
2	８０８．２	２６２－２６５℃
3	８０８．５	
4	８０９．０	
5	８０９．０	
6	８１２．２	３００℃以上
7	７５５．０	〃
8	８１０．８	〃
9	８２６．０	

【００３６】

実施例２（熱現像感光材料）

感光性乳剤Ａの調製

溶液①

ステアリン酸	１３１ｇ
ベヘン酸	６３５ｇ
蒸留水	１３リットル
８５℃　１５分で混合	

溶液②

ＮａＯＨ	８９ｇ
蒸留水	１５００ml

溶液③

濃　HNO_3	１９ml
蒸留水	５０ml

溶液④

$AgNO_3$	３６５ｇ
蒸留水	２５００ml

溶液⑤

ポリビニルブチラール	８６ｇ
酢酸エチル	４３００ml

溶液⑥

ポリビニルブチラール	２９０ｇ
イソプロパノール	３５８０ml

溶液⑦

Ｎ－ブロモサクシンイミド	１７ｇ
アセトン	６９０ml

【００３７】

溶液▲１▼を８５℃に保温した状態で激しく撹拌しながら溶液▲２▼を５分かけて添加しその後溶液▲３▼を２５分かけて添加する。そのまま２０分撹拌した後、３５℃に降温する。３５℃でより激しく撹拌しながら溶液▲４▼を５分かけて添加し、そのまま９０分間撹拌し続ける。その後、溶液▲５▼を加え、撹拌をとめて放置し、水相を含まれる塩とともに抜き、油相を得、脱溶媒して痕跡の水を抜いた後、溶液▲６▼を添加して５０℃で激しく撹拌した後、溶液▲７▼を２０分かけて添加し、１０５分撹拌して乳剤Ａを得た。

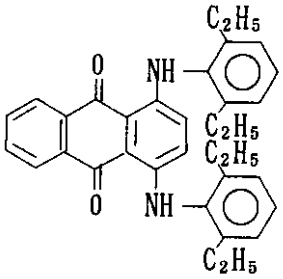
【００３８】

染料－Ａによって青色に着色されたポリエチレンテレフタレートの支持体の上に以下の各層を順次形成していった。乾燥は各々７５℃５分間で行った。

【００３９】

【化１０】

染料－Ａ



【００４０】

バック面側塗布

アンチハレーション層（湿潤厚さ　８０ミクロン）

ポリビニルブチラール（１０％イソプロパノール溶液）とセルロース

アセテートブチレート（１０％イソプロパノール溶液）の１：１混合物

150ml

染料（溶媒はＤＭＦ、アセトンまたはメチレンクロライドを使用）

表２に記載

【００４１】

感光層面側塗布

感光層（湿潤厚さ　１４０ミクロン）

感光性乳剤Ａ	７３ｇ
増感色素－１（０．１％ＤＭＦ溶液）	２ｍｌ
カブリ防止剤－１（０．０１％　メタノール溶液）	３ｍｌ
カブリ防止剤－２（０．８５％　メタノール溶液）	１０ｍｌ
カブリ防止剤－３（０．８５％　メタノール溶液）	１０ｍｌ
フタラゾン（４．５％　ＤＭＦ溶液）	８ｍｌ
還元剤－１（１０％　アセトン溶液）	１３ｍｌ

【００４２】

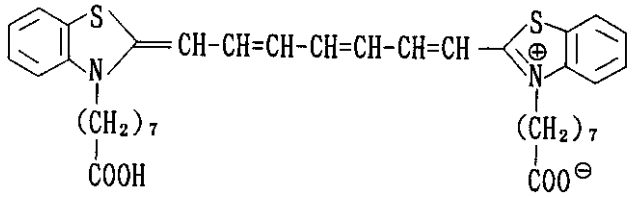
表面保護層（湿潤厚さ　１００ミクロン）

アセトン	１７５ｍｌ
２－プロパノール	４０ｍｌ
メタノール	１５ｍｌ
セルロースアセテート	８．０ｇ
フタラジン	１．０ｇ
４－メチルフタル酸	０．７２ｇ
テトラクロロフタル酸	０．２２ｇ
テトラクロロフタル酸無水物	０．５ｇ

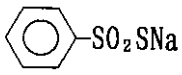
【００４３】

【化１１】

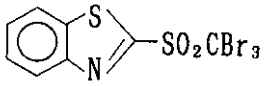
増感色素－１



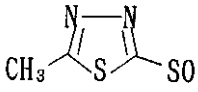
カブリ防止剤－１



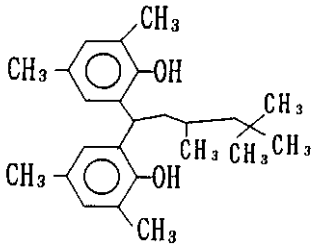
カブリ防止剤－２


（US 3874946に記載の化合物）

カブリ防止剤－３


（EP 605981に記載の化合物）

還元剤－１



【００４４】
センシトメトリー
上記で作成した熱現像感光材料を半切サイズに加工し、８３０ｎｍのレーザーダイオードを垂直面より１３°傾いたビームで露光した。その後ヒートドラムを用いて１２０℃×５秒熱現像処理した。
鮮鋭度の評価
２８５６Ｋの白色光に８３０ｎｍの干渉フィルターを用いて分光した光で露光し、上記の条件で処理し、鮮鋭度を光学濃度１．０で１５本／ｍｍでのＭＴＦ値を用いて評価した。
【００４５】
色味の評価
露光を与えないで熱現像処理した試料を目視評価した。
○：良い
△：色味が気になる
×：色味が悪い
【００４６】
【表２】

表２

No.	染　料（添加量mg）	色　味	鮮鋭度 $MTF_{15}^{1.0}$ 本
1（比較例）	——	○	０．５６
2（本発明）	化合物２(50)	○	０．９３
3（本発明）	化合物２(100)	○	０．９８
4（本発明）	化合物５(50)	○	０．９６
5（本発明）	化合物５(100)	○	０．９８
6（本発明）	化合物８(50)	○	０．８５
7（本発明）	化合物８(100)	○	０．８７

【００４７】
表２より本発明の試料は残色に問題がなく鮮鋭度も良い。特に、ＮＨ基を有する化合物（化合物２、５）の鮮鋭度がよい。
【００４８】
実施例３（熱現像感光材料）

感光性乳剤Ｂの調製

溶液①

ステアリン酸	１３１ｇ
ベヘン酸	６３５ｇ
蒸留水	１３リットル

８５℃　１５分で混合

溶液Ａ

前もって作られた立方体ＡｇＢｒＩ（Ｉ＝４モル%）	
０．０６μ（Ａｇとして０．１４モル）	
蒸留水	１２５０ml

溶液②

ＮａＯＨ	８９ｇ
蒸留水	１５００ml

溶液③

濃　HNO_3	１９ml
蒸留水	５０ml

溶液④

$AgNO_3$	３６５ｇ
蒸留水	２５００ml

溶液⑤

ポリビニルブチラール	８６ｇ
酢酸エチル	４３００ml

溶液⑥

ポリビニルブチラール	２９０ｇ
イソプロパノール	３５８０ml

【００４９】

溶液▲１▼を８５℃に保温した状態で激しく攪拌しながら溶液Ａを１０分かけて添加し、続いて溶液▲２▼を５分かけて添加し、その後、溶液▲３▼を２５分かけて添加する。そのまま２０分攪拌した後、３５℃に降温する。３５℃でより激しく攪拌しながら溶液▲４▼を５分かけて添加し、そのまま９０分間攪拌し続ける。その後、溶液▲５▼を加え、攪拌をとめて放置し、水相を含まれる塩とともに抜き、油相を得、脱溶媒して痕跡の水を抜いた後、溶液▲６▼を添加して５０℃で激しく攪拌した後、１０５分攪拌して乳剤Ｂを得た。

【００５０】

実施例２と同様に（但しアンチハレーション層を感光層面側の感光層の下に設けた。）テストを行なった。

本発明の染料を用いた試料は実施例２と同様に色味もよく、鮮鋭度が高かった。

【００５１】

実施例４（ハロゲン化銀感光材料）
１．ハロゲン化銀乳剤の調製
H_2O　８５０ｍｌにゼラチン３４ｇを溶解し、６５℃に加温された容器に塩化ナトリウム１．７ｇ、臭化カリウム０．１ｇ、および
下記化合物（Ａ）
【００５２】
【化１２】

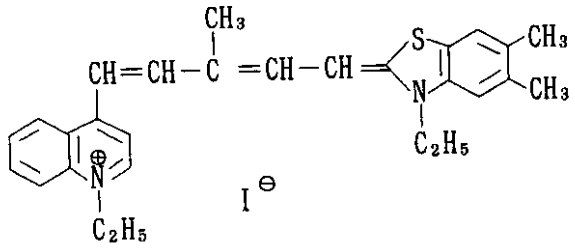
$$HO-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-OH$$

【００５３】
を７０ｍｇ入れた後、１７０ｇの硝酸銀を含む水溶液５００ｍｌと、イリジウムと完成ハロゲン化銀モル比が5×10^{-7}となるようなヘキサクロロイリジウム（ＩＩＩ）　酸カリウムさらに塩化ナトリウム１２ｇ及び臭化カリウム９８ｇを含む水溶液５００ｍｌとをダブルジェット法により添加して、平均粒子サイズが０．３５μｍの立方体単分散塩臭化銀粒子を調製した。この乳剤を脱塩処理後、ゼラチン５０ｇを加え、ｐＨ６．５、ｐＡｇ８．１に合わせてチオ硫酸ナトリウム２．５ｍｇと塩化金酸５ｍｇを加えて、６５℃で化学増感を施した後、４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン０．２ｇを加え、急冷固化した（乳剤Ａ）。
次に上記ゼラチン溶液の加温を４０℃とした以外は乳剤Ａと同様にして０．３μｍの立方体単分散塩臭化銀粒子を調製し、脱塩処理後、ゼラチン５０ｇを加え、ｐＨ６．５、ｐＡｇ８．１に合わせた。この乳剤にチオ硫酸ナトリウム２．５ｍｇと塩化金酸５ｍｇを加えて、６５℃で化学増感後、４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン０．２ｇを加え、急冷固化し乳剤Ｂを調整した。
【００５４】
２．乳剤塗布液の調製
乳剤（Ａ）と（Ｂ）を重量比１：１で混合し、ハロゲン化銀１モル当り下記添加剤を加え乳剤塗布液とした。
【００５５】
（乳剤塗布液処方）

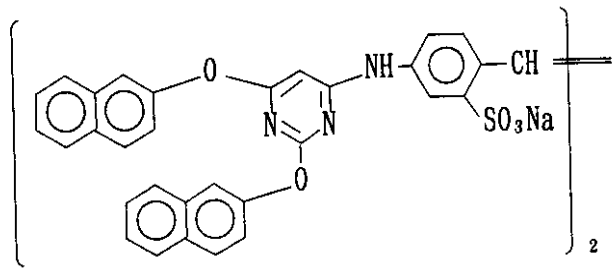
イ．分光増感色素〔２〕	1.0×10^{-4}モル
ロ．強色増感剤〔３〕	0.7×10^{-3}モル
ハ．保存性改良剤〔４〕	1×10^{-3}モル
ニ．ポリアクリルアミド（分子量４万）	7.5 g
ホ．デキストラン	7.5 g
ヘ．トリメチロールプロパン	1.6 g
ト．ポリスチレンスルホン酸Ｎａ	1.2 g
チ．ポリ（エチルアクリレート／メタクリル酸）のラテックス	12 g
リ．Ｎ，Ｎ′－エチレンビス－（ビニルスルフォンアセトアミド）	3.0 g
ヌ．１－フェニル－５－メルカプト－テトラゾール	50 mg

【００５６】
分光増感色素〔２〕

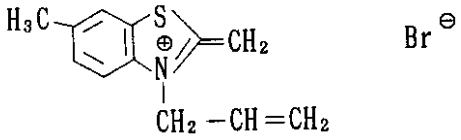
【００５７】
【化１３】



【００５８】
強色増感剤〔３〕
【００５９】
【化１４】



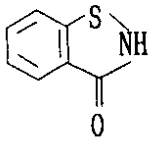
【００６０】
保存性改良剤〔４〕
【００６１】
【化１５】



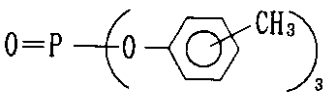
【００６２】
３．乳剤層の表面保護層塗布液の調製
【００６３】
容器を４０℃に加温し、下記に示す処方で添加剤を加えて塗布液とした。
【００６４】
（乳剤層の表面保護層塗布液処方）
【００６５】

イ．ゼラチン	100 g
ロ．ポリアクリルアミド（分子量４万）	12 g
ハ．ポリスチレンスルホン酸ソーダ（分子量６０万）	0.6 g
ニ．N，N′－エチレンビス－（ビニルスルフォンアセトアミド）	2.2 g
ホ．ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ２．０μm）	2.7 g
ヘ．ｔ－オクチルフェノキシエトキシエタンスルフォン酸ナトリウム	1.8 g
ト．$C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{10}-H$	4.0 g
チ．ポリアクリル酸ソーダ	6.0 g
リ．$C_8F_{17}SO_3K$	70 mg
ヌ．$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$	70 mg
ル．ＮａＯＨ（１Ｎ）	6 ml
ヲ．メタノール	90 ml
ワ．化合物〔５ａ〕	0.06g

【００６６】
【化１６】



【００６７】
４．バック層塗布液の調製
容器を４０℃に加温し、下記に示す処方で添加剤を加えてバック層塗布液とした。但し、本発明の染料は、化合物（６ａ）に溶解し、常法により界面活性剤を適当量使用し、乳化分散した。
【００６８】
【化１７】



【００６９】

（バック層塗布液処方）

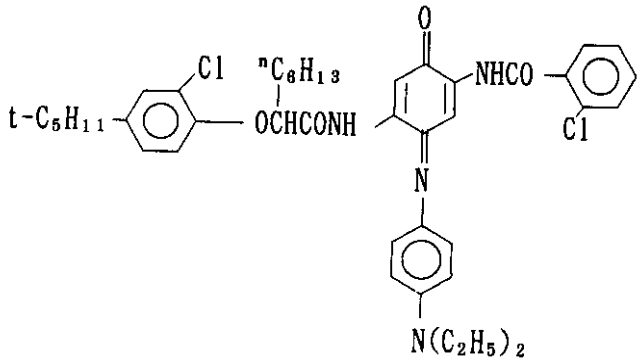
イ．ゼラチン	100 g
ロ．染料〔表３に記載〕	4.2 g
ハ．ポリスチレンスルフォン酸ソーダ	1.2 g
ニ．ポリ（エチルアクリレート／メタクリル酸）ラテックス	5 g
ホ．N，N′－エチレンビス－（ビニルスルフォンアセトアミド）	4.8 g
ヘ．化合物〔５ａ〕	0.06g
ト．染料〔B〕	0.3 g
チ．染料〔C〕	0.05g
リ．コロイダルシリカ	15 g

【００７０】

染料〔Ｂ〕

【００７１】

【化１８】

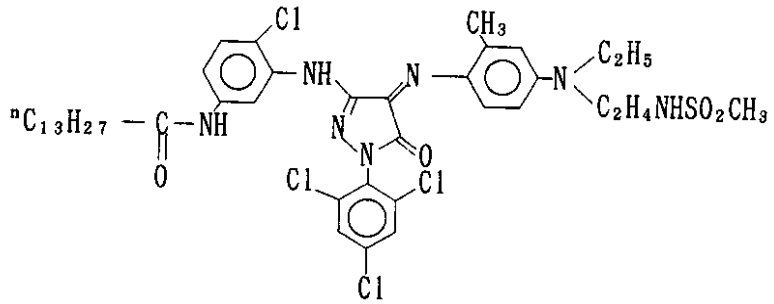


【００７２】

染料〔Ｃ〕

【００７３】

【化１９】



【００７４】

５．バックの表面保護層塗布液の調製

容器を４０℃に加温し、下記に示す処方で添加剤を加えて塗布液とした。

（バックの表面保護層塗布液処方）

【００７５】

イ．ゼラチン	100 g
ロ．ポリスチレンスルフォン酸ソーダ	0.5 g
ハ．N，N′－エチレンビス－（ビニルスルフォンアセトアミド）	1.9 g
ニ．ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ４．０μm）	4 g
ホ．ｔ－オクチルフェノキシエトキシエタンスルフォン酸ナトリウム	2.0 g
ヘ．ＮａＯＨ（１Ｎ）	6 ml
ト．ポリアクリル酸ソーダ	2.4 g
チ．$C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{10}-H$	4.0 g
リ．$C_8F_{17}SO_3K$	70 mg
ヌ．$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$	70 mg
ル．メタノール	150 ml
ヲ．化合物〔５ａ〕	0.06g

【００７６】

６．写真材料の作成

【００７７】

前述のバック層塗布液をバック層の表面保護層塗布液とともにポリエチレンテレフタレート支持体の側に、ゼラチン総塗布量が３ｇ／m^2となるように塗布した。これに続いて支持体の反対の側に前述の乳剤塗布液と表面保護層塗布液とを、塗布Ａｇ量が２．３ｇ／m^2でかつ表面保護層のゼラチン塗布量が１ｇ／m^2となるように塗布した（写真材料１）。

【００７８】

写真材料１～４を２５℃６０％の温湿度に保って塗布後７日放置し、実施例２のセンシトメトリーと同様に露光を行いローラー搬送型自動現像機を用いて、下記現像液〔Ｉ〕、定着液〔Ｉ〕にて現像処理した。現像時間は７秒、定着は７秒、水洗は４秒、水切り・乾燥は１１秒である。この時、搬送スピードは３００ｍｍ／分であった。

【００７９】

現像液〔Ｉ〕組成

【００８０】

水酸化カリウム		29 g
亜硫酸ナトリウム		31 g
亜硫酸カリウム		44 g
エチレントリアミン四酢酸		1.7 g
硼酸		1 g
ハイドロキノン		30 g
ジエチレングリコール		29 g
１－フェニル－３－ピラゾリドン		1.5 g
グルタールアルデヒド		4.9 g
５－メチルベンゾトリアゾール		60 mg
５－ニトロインダゾール		0.25g
臭化カリウム		7.9 g
酢酸		18 g
	upto	1000 ml
	pH	10.3

定着液〔Ｉ〕組成

【００８１】

チオ硫酸アンモニウム		140 g
亜硫酸ナトリウム		15 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム・二水塩		20 mg
水酸化ナトリウム		7 g
硫酸アルミニウム		10 g
硼酸		10 g
硫酸		3.9 g
酢酸		15 g
H_2O にて	upto	1000 ml
	pH	4.30

鮮鋭度および色味の評価を実施例２と同様に行った。但し、現像は上記の現像方法によって行った。

得られた結果を表３に示す。

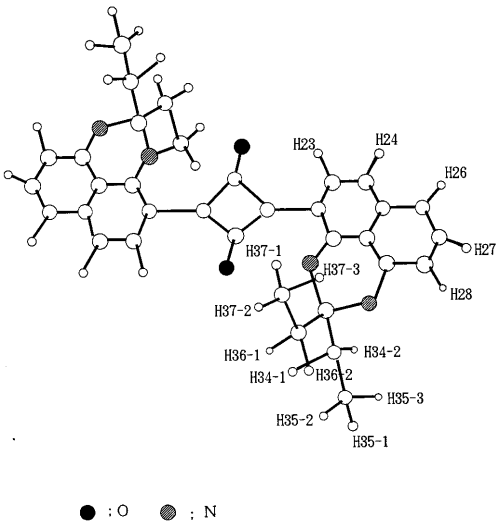
【００８２】

【表３】

表３

写真材料	染　料	色　味	鮮　鋭　度 $MTF_{15}^{1.0}$　本
1（比較例）	―	○	0．60
2（本発明）	化合物２	○	0．99
3（本発明）	〃　5	○	0．98
4	〃　8	○	0．88

【００８３】
表３の結果より、本発明の染料は、残色に問題がなく鮮鋭度もよい。特にＮＨ基を有する化合物（２、５）の鮮鋭度がよい。
【図面の簡単な説明】
【図１】化合物２のＸ線解析による構造を示す。
【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　藤原　逸夫
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

審査官　近藤　政克

(56)参考文献　特開平０９－０９０５４７（ＪＰ，Ａ）
特表平０９－５０９５０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09B 57/00
C07D239/70
G03C　1/498
G03C　1/83
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)