[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
G03C 1/295

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99127520.9

[43]公开日 2000年7月5日

[11]公开号 CN 1258859A

[22]申请日 1999.12.30 [21]申请号 99127520.9
[30]优先权
[32]1998.12.30US [33]US[31]09/224,224
[71]申请人 伊斯曼柯达公司
地址 美国纽约州
[72]发明人 S·R·伦特 S·C·萨顿
L·E·弗里德里希
D·T·索思比

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 王其灏

权利要求书4页 说明书49页 附图页数0页

[54]发明名称 可促进显影的照相记录材料

[57]摘要

本发明涉及一种照相元件,包括支持体和至少二个卤化银乳剂层,其中至少一个乳剂层含有释出电子传递剂的化合物,以下式表示:

$CAR-(L)_n-ETA$

式中:

CAR是载体部分,它在与已氧化的显影剂反应时能释出$-(L)_n-ETA$;

L是二价键接基,n=1,0或2;

ETA是可释出的1-芳基-3-吡唑烷酮电子传递剂,它有≥2.40的分配系数对数计算(c log P)值,通过其2-位上的氮原子或连在吡唑烷酮环3-位上的氧,键接到L或CAR上。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 一种照相元件，包括支持体和至少二层卤化银乳剂层，其中至少一个乳剂层含有释出电子传递剂的化合物，以下式表示：

$$CAR-(L)_n-ETA$$

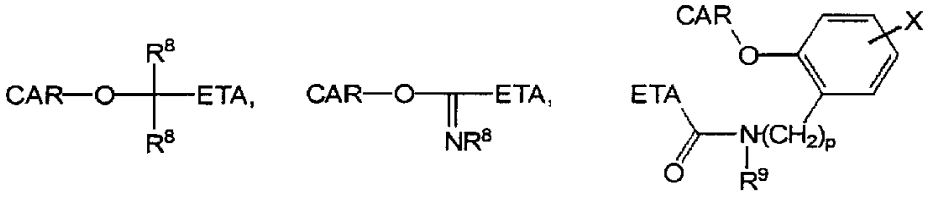
式中：

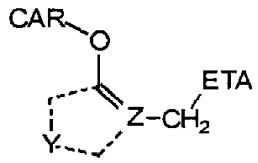
CAR 是载体部份，它在与已氧化的显影剂反应时能释出-$(L)_n$-ETA；

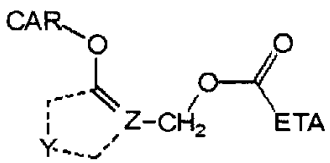
L 是二价键接基，n= 0，1 或 2；

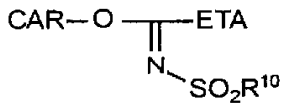
ETA 是可释出的 1-芳基-3-吡唑烷酮电子传递剂，它有≥2.40 的分配系数对数（c log P）计算值，通过在其 2-位上的氮原子或连在吡唑烷酮环 3-位上的氧，键接到 L 或 CAR 上。

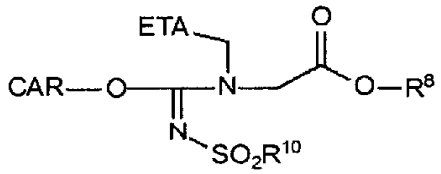
2. 权利要求 1 的照相元件，其中 n= 1 或 2，CAR-$(L)_n$-ETA 以下式表示：











式中：

R^8 各自是氢，或是有 1—12 个碳原子的取代或未取代的烷基，或是有 6—10 个碳原子的取代或未取代的芳基；

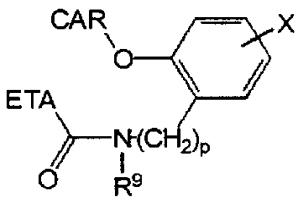
R^9是有1—20个碳原子的取代或未取代的烷基，或是有6—20个碳原子的取代或未取代的芳基；

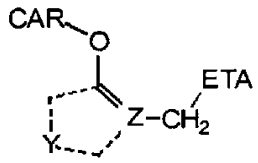
X是$-NO_2$，-CN，砜，氨磺酰基，卤素或烷氧羰基，而p = 0或1；

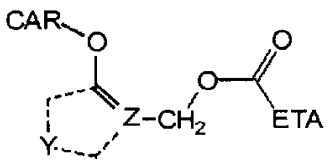
R^{10}是取代或未取代的烷基或芳基；

Y表示形成取代或未取代的碳芳环，或形成取代或未取代的杂芳环所需的原子，其中双键作为芳环的部分结合于环内，而Z是碳或氮原子。

3.权利要求2的照相元件，其中L以下式表示：

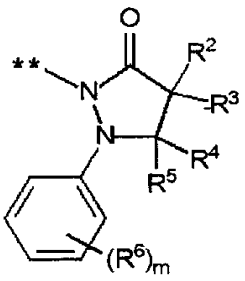




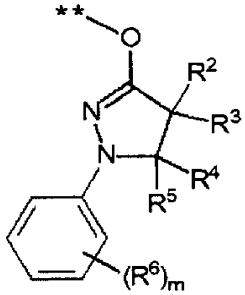


式中Z是碳原子，Y表示形成取代或未取代的苯环所需要的原子。

4.权利要求1—3的照相元件，其中ETA以下式表示：



I



II

**表示连接到CAR-$(L)_n$-的连接点；

式中：

R^2和R^3各自代表氢，具有1—12个碳原子的取代或未取代的烷基，CH_2OR^7或$CH_2OC(O)R^7$，其中R^7是取代或未取代的烷基，芳基或含杂原子的基团；

R^4和R^5各自代表氢，具有1—8个碳原子的取代或未取代的烷基，或具有6—10个碳原子的取代或未取代的芳基；

R^6是取代基，m= 0到5；其中当m>1时，R^6取代基可形成碳环或杂环。

5. 权利要求4的照相元件，其中R^2和R^3是烷基，CH_2OR^7或$CH_2OC(O)R^7$基团，其中含3—8个碳原子；R^4和R^5是氢，R^6各自是卤素，具有1—8个碳原子的取代或未取代的烷基，具有1—8个碳原子的取代或未取代的烷氧基，酰氨基，亚磺酰氨基，酯，氰基，砜，氨基甲酰基，脲基，或含杂原子的基团或环。

6. 权利要求4的照相元件，其中R^4和R^5是氢；R^2，R^3和R^6如下表所示：

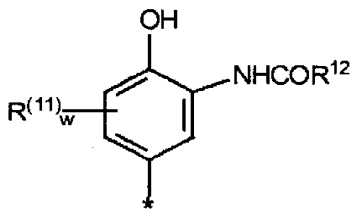
表

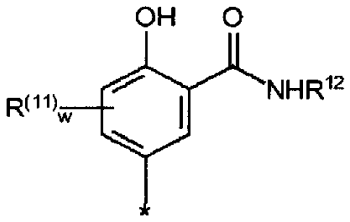
ETA 序号	R^2	R^3	R^6
1	CH_3	$CH_2OC(O)iPr$	H
2	CH_3	$CH_2OC(O)tBu$	H
3	CH_3	$CH_2OC(O)Et$	p- CH_3
4	CH_3	$CH_2OC(O)Et$	3,4-二甲基
5	H	$CH_2OC_4H_9$-n	p-OCH_3
6	CH_3	$CH_2OC(O)CH_2$-O-$(CH_2)_2S(CH_2)_2SMe$	H

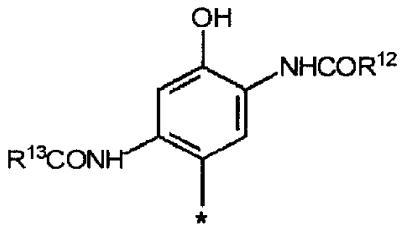
7. 权利要求1—6的照相元件，其中CAR是偶合剂部份。

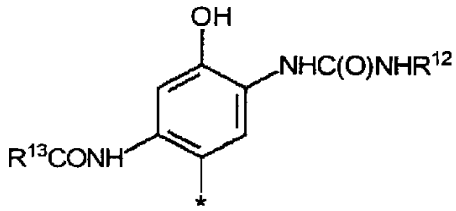
8. 权利要求1—7的照相元件，其中载体部份是酚或萘酚偶合剂部份。

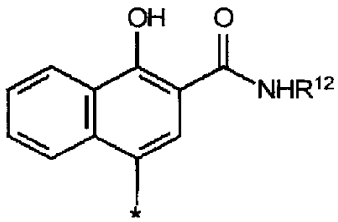
9. 权利要求1—8的照相元件，其中偶合剂部份以下列结构表示：











*表示键接到-(L)$_n$-ETA

式中R^{12}和R^{13}是固定基团，氢，或取代或未取代的烷基或芳基，R^{11}是卤原子，具有1—4个碳原子的烷基或具有1—4个碳原子的烷氧基，w = 1或2。

10.权利要求1—9的照相元件，其中ETA的分配系数对数（c log P）计算值为2.40至3.50。

说　明　书

可促进显影的照相记录材料

本发明涉及一种卤化银照相元件，元件中含有一种能释出电子传递剂的化合物(ETARC)，这种电子传递剂能选择性地促进显影而改善照相影像。电子传递剂(ETA)在ETARC与已氧化的显影剂反应时释出。

一些广为使用的卤化银感光材料的感光度在这几年中已由ISO 100增加到>ISO 1000。含有能给出较高感光度的大颗粒卤化银的乳剂，可用于增加感光速度，但这样的乳剂也会增加颗粒度。另外，某些卤化银乳剂由于它们特定的物理与化学性质比较难以显影。例如，有大颗粒的或具有较高碘化物含量的卤化银乳剂，与具有较小颗粒或低碘化物含量的相比，一般显影速率较低。

因此，要求发明一种技术，能获得较高的感光速度而卤化银颗粒又较小。已获得了一些方法能促进曝光的卤化银颗粒显影。例如，专利US 4,912,025描述了一些促进显影的电子传递剂(ETA)的释出，但并不增加颗粒度和灰雾。通常称这些类型的化合物为电子传递剂释出偶合剂或(ETARC)s。另一个例子是，专利US 5,605,786描述了一种ETA成影像释出的方法，其中一个-O-CO-$(T)_n$-(ETA)基团连在ETARC中偶合离去位置上。

本发明人发现了以前那些ETARC化合物的不利之处，即释出的ETA碎片迁移出它涂布的那一层。ETA的这种不希望的运动在邻接层中产生了不希望有的染料密度，此密度作为原有层的显影作用的函数，此种情况通常称之为层间效应不正确方式。如果ETA的促进效应被局限在放置ETARC的那一层，则影像间的层间效应不正确方式会大大减少。因此，对于显影加工有一个需求，即将这一促进效应定位的方法。

本发明提供了一种照相材料，此材料包括一种支持体和至少两层卤化银乳剂层，其中至少一层乳剂层含有一种释放电子传递剂化合物，以下式表示：

$$CAR-(L)_n-ETA$$

式中：

CAR是载体部份，它在与已氧化的显影剂反应时能释出-$(L)_n$-ETA；

L 是二价键接基，n= 0，1 或 2;

ETA 是可释出的 1-芳基-3-吡唑烷酮电子传递剂，它有≥2.40 的分配系数对数计算值(c log P)，该 ETA 通过其 2-位上的氮原子或连在吡唑烷酮环 3-位上的氧键接到 L 或 CAR 上。

本发明的照相材料由于减少了 ETARC 释出的 ETA 的迁移而降低了层间效应不正确方式。本文用的这些 ETARCS 降低了影像间歧途效应但不损及照相材料的性能。

本发明的照相材料中使用的 ETARCS 以下式表示:

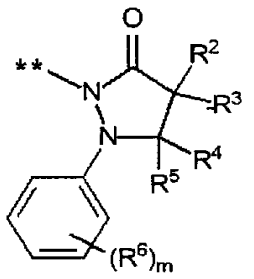
$$CAR-(L)_n-ETA$$

ETA 是 1-芳基-3-吡唑烷酮衍生物，具有＞2.40 的用 MedChem v3.54(医药化学计划，Pomona 学院，Claremont，CA，1987)计算得到的分配系数对数(c log P)值。ETA 由$-(L)_n-$释出，成为活性的电子传递剂，在所用的冲洗条件下能促进显影，获得所要求的染料影像。

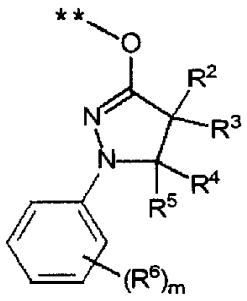
在冲洗过程中与已氧化的显影剂反应时，CAR 部份会释出$-(L)_n-$ETA 碎片，此碎片能释出电子传递剂。电子传递剂参与彩色显影过程，提高卤化银还原和彩色显影剂氧化的速率，导致增强已曝光卤化银颗粒的检出作用，并最终改善影像的染料密度。本发明人发现，问题之一是 ETARC 技术与在照相涂层中释出的 ETA 的移动性相连系。ETA 必须移出它由之释出的疏水环境，并与卤化银乳剂结合以促进已曝光的卤化银颗粒显影。另一方面，ETA 移入邻接的光敏层必须缓慢，因为作为原来那一层释出作用的函数，ETA 在邻接层中将促进显影。借助于如上所述的利用一种分配系数对数计算(c log P)值≥2.40 的 ETA，便能达到使其移入邻接层缓慢的要求。优选值为 2.40≤c log P ≤3.50 (包括 2.40 和 3.50 在内)。

已发现有助于提供显影加速的电子传递剂吡唑烷酮类一般可由一些化合物衍生出来，这类化合物在专利 US 4,209,508; 4,463,081; 4,471,045 和 4,481,287 中，以及已公开的日本专利申请 Ser. No. 62-123,172 中都有描述。这些化合物包括在 1-位上没有取代基或有一个芳基取代的 3-吡唑烷酮结构。这些化合物在吡唑烷酮环上 4-或 5-位优选地带有一个或多个烷基基团。

适合于本发明使用的优选的电子传递剂以结构式 I 和 II 表示:



I



II

**表示与 CAR-$(L)_n$-相互键接处；

R^2和R^3各自代表氢，具有1—12个碳原子的取代或未取代的烷基，CH_2OR^7或$CH_2OC(O)R^7$中的R^7可以是取代或未取代的烷基，芳基或含杂原子的基团。当R^2和R^3是烷基，CH_2OR^7或$CH_2OC(O)R^7$基团中R^7是取代或未取代烷基或芳基时，优选R^2和R^3包含3—8个碳原子。当R^7是一个含杂原子基团时，优选R^2和R^3包含4—12个碳原子。R^7可以包括，吗啉代（限指4-位），咪唑，三唑或四唑基团，或硫醚或醚键。

R^4和R^5各自代表氢，1—8个碳原子的取代或未取代烷基，或6—10个碳原子的取代或未取代芳基。优选R^4和R^5都是氢。

R^6可以在芳环的邻，间或对位，是任何不影响所要求的分配系数对数值或ETARC功能的基团。在一个实施方案中，R^6各自代表氢，卤素，1—8个碳原子的取代或未取代烷基，1—8个碳原子的取代或未取代烷氧基，或酰氨基，亚磺酰氨基，酯，氰基，砜，氨基甲酰基，脲基基团，或含杂原子的基团或环。R^6优选氢，卤素，1—8个碳原子的取代或未取代烷基，或1—8个碳原子的取代或未取代烷氧基。m为0—5。当m>1时，R^6取代基可以相同或不同，或连在一起形成碳环或杂环，

适合于本发明使用，特别优选的可释出电子传递剂的是R^4和R^5为氢，如表I所列的化合物：

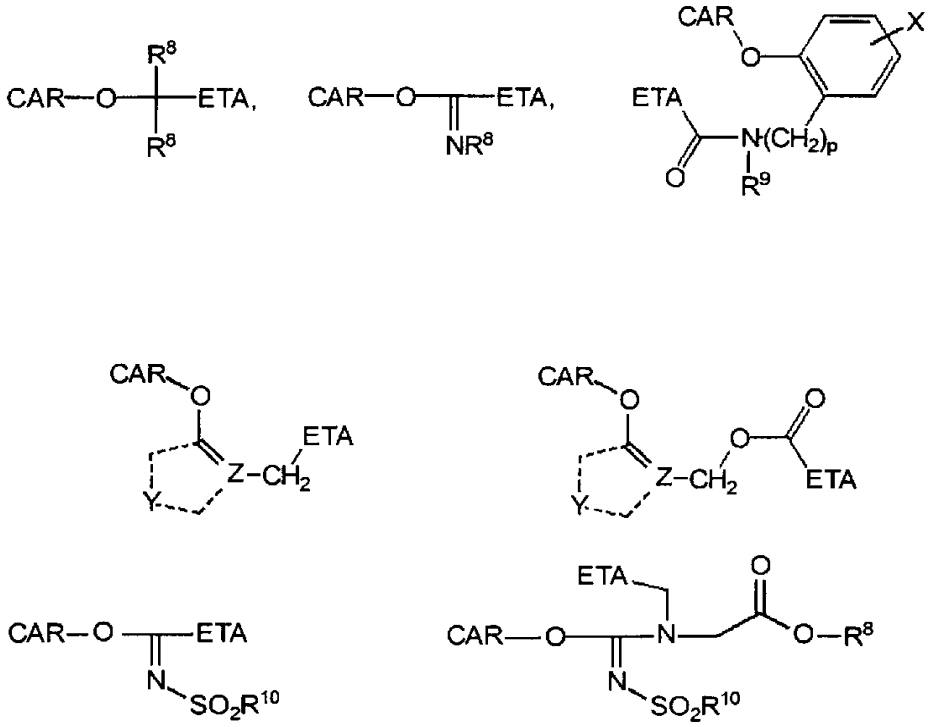
表 I

ETA 序号	R^2	R^3	R^6
1	CH_3	$CH_2OC(O)iPr$	H
2	CH_3	$CH_2OC(O)tBu$	H
3	CH_3	$CH_2OC(O)Et$	p- CH_3
4	CH_3	$CH_2OC(O)Et$	3,4- 二甲基
5	H	$CH_2OC_4H_9$-n	p-OCH_3
6	CH_3	$CH_2OC(O)CH_2$-O-$(CH_2)_2S(CH_2)_2SMe$	H

本发明可使用的 ETARC 的量可以是欲达到有效目的的任何浓度。所用化合物的一个可能的浓度范围是 6 微摩/米^2—500 微摩/米^2。优选的浓度范围是 20 微摩/米^2—140 微摩/米^2。

ETA 连在偶合体的这样一个位置上，这个位置将使 ETA 至释出前一直无活性。ETA 与 CAR 或与 CAR-$(L)_n$-键的连接位点是通过吡唑烷酮环的 2-位氮原子或连于环的 3-位上的氧原子形成，如结构 I 或 II 所示。这样的连接使 ETA 无活性，于是在照相材料存贮期间就不致于引起不希望的反应。然而，在成像方式中，作为卤化银显影的结果而形成的已氧化的显影剂，将与 CAR 部份起反应导致 CAR 和 L 之间的键断裂。L 经过进一步反应释出活性 ETA 部份。

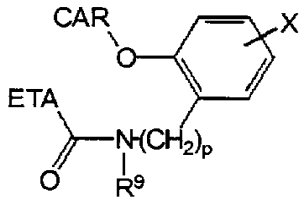
键接基团-$(L)_n$-用于使 ETA 部分从偶合体部份控制释出，以使促进卤化银显影的效应能迅速获得。L 代表一个二价键接基团，它既是一种性能好的离去基团，又允许 ETA 不经长时间延迟便释出。n 为 0，1 或 2。L 不是一个-O-CO-基。多种类型的已知键接基团都可使用。它们包括如专利 US 4,409,323 中已公开的甲基化醌键接基团，US 4,421,845 中已公开的甲基化吡唑啉酮键接基团；以及 US 4,248,962 中已公开的分子内亲核置换类型键接基团。在一个适用实施方案中，L 是如下的基团：

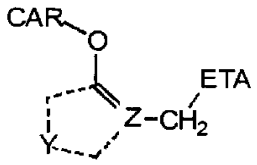


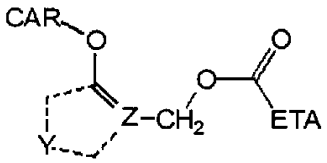
式中每个 R^8 各自可以是氢，1—12 碳原子的取代或未取代烷基，或 6—10 碳原子的取代或未取代芳基。R^8 更优选 1—4 碳原子的取代或未取代烷基。R^9 是 1—20 碳原子的取代或未取代烷基，优选 1—4 碳原子的烷基，或 6—20 碳原子的取代或未取代芳基，优选 6—10 碳原子的芳基。X 是 $-NO_2$，-CN，砜，氨磺酰，卤素或烷氧基羰基，p 为 0 或 1。

Y 代表形成一个取代或未取代的碳环芳环，或一个取代或未取代的杂环芳环所需要的原子。优选 Y 形成一个 6—10 碳原子的碳环芳环或形成一个 5 元杂环芳环。适用的杂环包括吡唑类，咪唑类，三唑类，吡唑并三唑类等。R^{10} 是取代或未取代烷基或芳基。Z 是碳或氮原子。

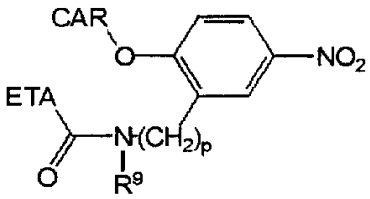
特别适用的键接基团如下式所示：

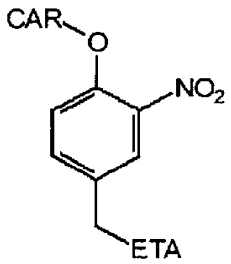


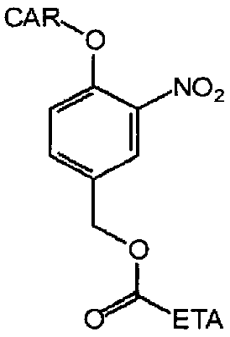


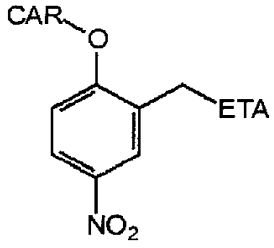


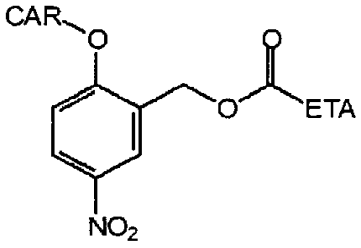
式中 Y 代表形成取代或未取代的苯环所需要的原子，Z 是碳原子，R^9 和 p 的定义同上述。典型的有用键接基团包括:











式中 R^9 的定义同上，p 为 0 或 1。

CAR 是载体部份，与已氧化的显影剂反应时能释出-(L)$_n$-ETA。在一个优选实施方案中，CAR 是在与已氧化的伯胺彩色显影剂反应中能从偶合位点释出-(L)$_n$-ETA 的偶合体部分。CAR 载体受与氧化的显影剂反应的触发，能释出一种有助于照相过程的基团（PUG），特别是在众所周知的释出显影抑制剂（DIR）技术中，PUG 是一种显影抑制剂。对于氢醌型载体，典型的参考文献是专利 US 3,379,529; 3,297,445 和 3,975,395。专利 US 4,108,663 公开了来自氨基苯酚和氨基萘酚载体的类似释出，而专利 US 4,684,604 以酰肼载体释出 PUG 为其特色。所有这些都可以被分类为释出 PUG 氧化还原-活化载体。

在这几年中已构建起一批大得多的关于载体的知识，其中成色剂与已氧化的伯胺彩色显影剂起缩合反应而释出 PUG。这些可被分类为偶合-活化载体。代表性的例子是专利 US 3,148,062; 3,227,554; 3,617,291; 3,265,506; 3,632,345 和 3,660,095。

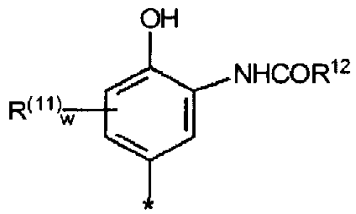
释出电子传递剂吡唑烷酮部份的成色剂，包括通常的生成彩色染料的照相加工中所用的那些成色剂，此过程基于成色剂与已氧化的彩色显影剂的反应而产生有色产物。有些成色剂与已氧化的彩色显影剂反应也能产生无色产物。还有些成色剂能形成不稳定的染料，并分解为无色产物。再者，成色剂在冲洗加工过程中能提供清洗照相记录材料的染料。那些本领域的技术人员都熟知这样一些成色剂。

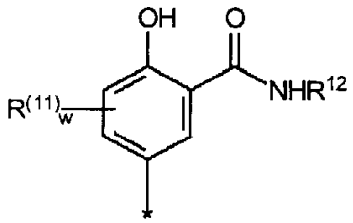
成色剂可以是不固定的或用一种油溶性的或脂肪尾基团来固定。它可以是单体，或形成部分二聚体，寡聚体或多聚体成色剂，这种情况下，在释出 ETA 的化合物中能包含多于一个的 ETA 部份或-(L)$_n$-ETA 部份。

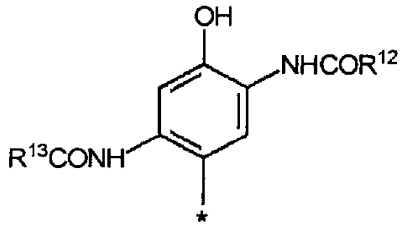
已经知道许多种类成色剂。由它们形成的染料在可见光谱的红，绿或蓝区一般有其主吸收。例如与已氧化的彩色显影剂反应形成青色染料的成色剂类在这样一些代表性的专利和出版物中有所描述：US 2,772,162； 2,895,826； 3,002,836； 3,034,892； 2,474,293； 2,423,730; 2,367,531; 3,041,236 和 4,333,999; 以及在阿克发报告，Ⅲ卷，156—175 页（1961）刊出的“染料成色剂：文献一览”。在下面列出的一些成色剂结构中，未用的键表示供-(L)$_n$-ETA 连接的偶合位置。

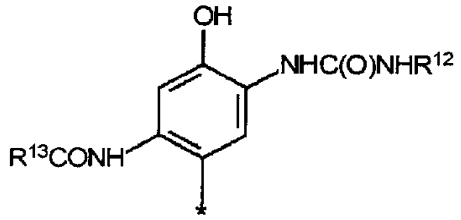
优选的这类成色剂是苯酚类和萘酚类，它们与已氧化的彩色显影

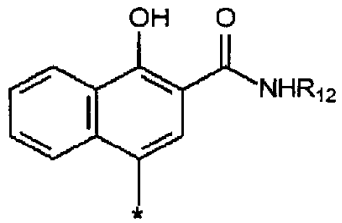
剂在偶合位置处即苯酚或萘酚中 4-位碳原子处反应，给出青色染料。这类优选的青成色剂的结构是









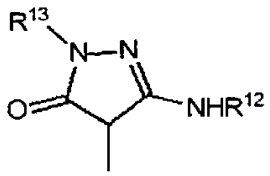


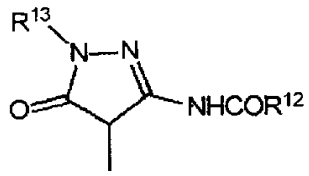
*表示键接-$(L)_n$-ETA

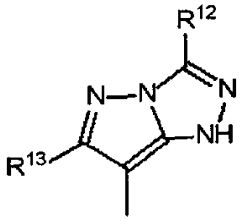
式中 R^{12} 和 R^{13} 是一种固定基团，是氢或取代或未取代的烷基或芳基基团，R^{11} 是卤素原子，1—4 个碳原子的烷基基团或 1—4 个碳原子的烷氧基基团，w 为 1 或 2。R^{12} 和 R^{13} 一般是少于 20 个碳原子的基团。

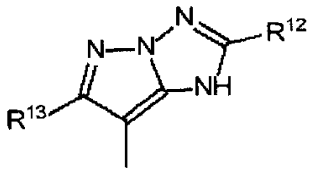
与已氧化的显影剂反应形成品红染料的成色剂，在下述一些代表性专利和出版物中有所描述，如专利 US 2,600,788； 2,369,489； 2,343,703； 2,311,082； 3,824,250； 3,612,502； 4,076,533； 3,152,896； 3,519,429； 3,062,653； 2,908,573； 4,540,654； 和在阿克发报告，Ⅲ卷，126—156 页（1961）中刊出的“染料成色剂：文献一览”。

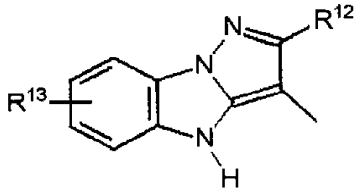
这类成色剂优选吡唑啉酮类和吡唑并三唑类，它们与已氧化的显影剂在偶合位置，即吡唑啉酮的 4-位碳原子和吡唑并三唑的 7-位碳原子处反应生成品红染料。这类优选的品红成色剂部份的结构是：







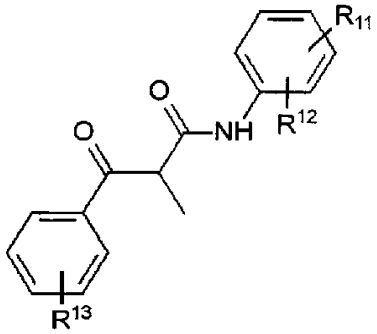
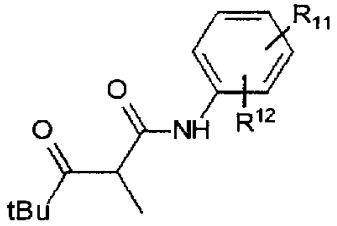




式中 R^{12} 和 R^{13} 在上文已定义。吡唑啉酮结构的 R^{13} 其典型是苯基基团，或取代或未取代的苯基基团，例如，2，4，6-三卤苯基。对于吡唑并三唑结构的 R^{13}，其典型是烷基或芳基。

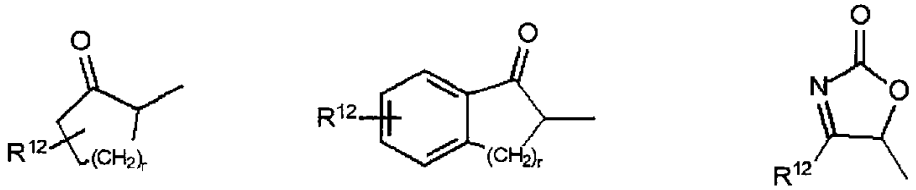
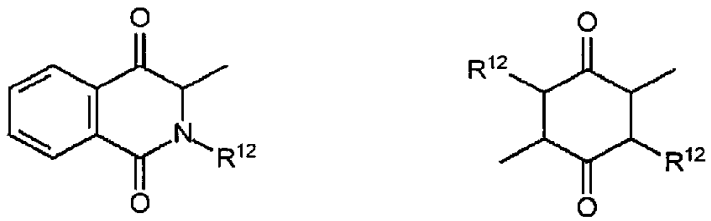
与已氧化的彩色显影剂反应形成黄染料的成色剂类，在下述一些代表性专利和出版物中有所描述，如 US 2,875,057；2,407,210；3,265,506；2,298,443；3,048,194 和 3,447,928；以及在阿克发报告，Ⅲ卷，112—126 页（1961）中刊出的“染料成色剂：文献一览”。

这类生成黄色染料的成色剂优选酰基乙酰胺类，如苯甲酰基 N-乙酰苯胺和三甲乙酰基 N-乙酰苯胺。这些成色剂与已氧化的显影剂在成色剂的偶合位置即活性亚甲基碳原子处发生反应。这类优选的黄成色剂的结构是：

式中 R^{12} 和 R^{13} 在上文已定义，它们也可以是烷氧基，烷氧基羰基，链烷磺酰基，芳烃磺酰基，芳氧基羰基，碳酰胺基，氨基甲酰基，亚磺酰胺，或氨基磺酰基。R^{11} 是氢，或是一个或多个卤素，低级烷基（即甲基，乙基），低级烷氧基（即甲氧基，乙氧基），或一种固定（即 16—20 个碳原子的烷氧基）基团。

与已氧化的彩色显影剂反应生成无色产物的成色剂在下述一些代表性专利中有所描述，如 UK 861,138 和 US 3,632,345; 3,928,041; 3,958,993 和 3,961,959。这类成色剂中优选环状含羰基化合物，它们与已氧化的彩色显影剂反应生成无色产物并具有连在羰基 α-位碳上的 L 基团。这类优选的成色剂结构是:

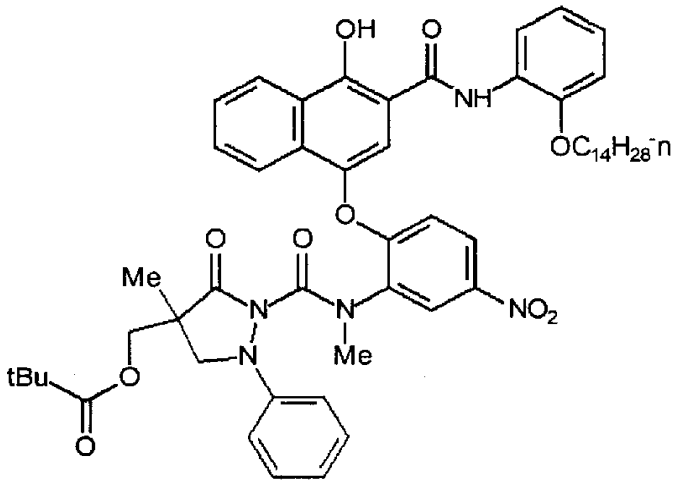
式中 R^{12} 定义同上，r 为 1 或 2。

根据特定的偶合体部份，或特定的显影剂，或冲洗加工类型，可识别出成色剂与已氧化的彩色显影剂的反应产物是: (1)有色和非扩散的; 在这种情况下反应产物在冲洗加工过程中不会由其产生处移开; (2)有色和扩散的，在这种情况下在冲洗加工过程中反应产物可以由其

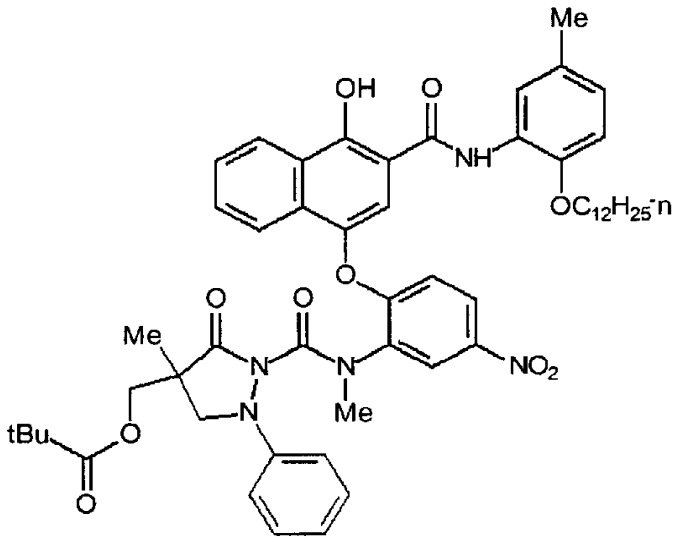
产生处移开，即可以迁移到不同的位置；或(3)无色和扩散的或非扩散的，在这种情况下反应产物对影像密度没有贡献。

特别优选的 CAR-$(L)_n$-ETA 的结构是化合物 E-1 至 E-12，E-15 和 E-17。化合物 C-1，C-2 和 C-3 是用以比较的化合物。

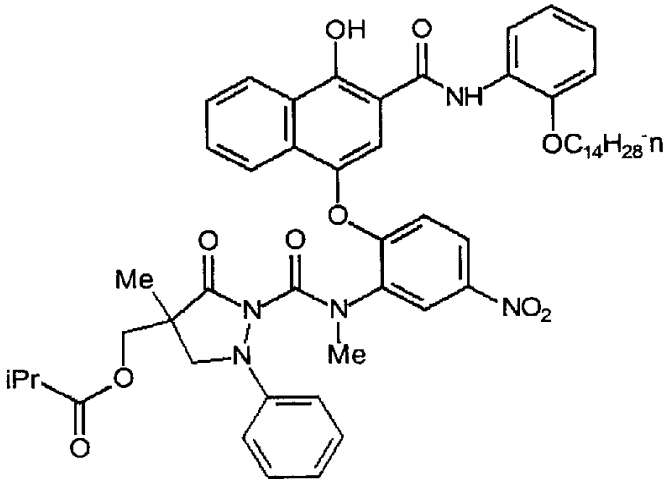
E-1



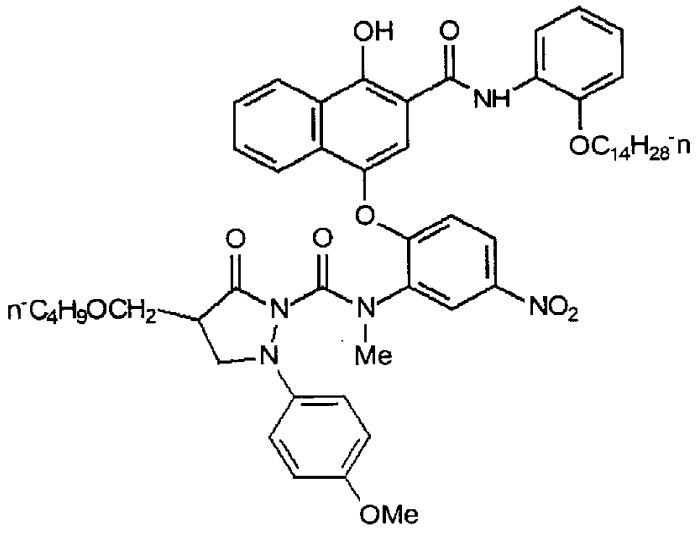
E-2



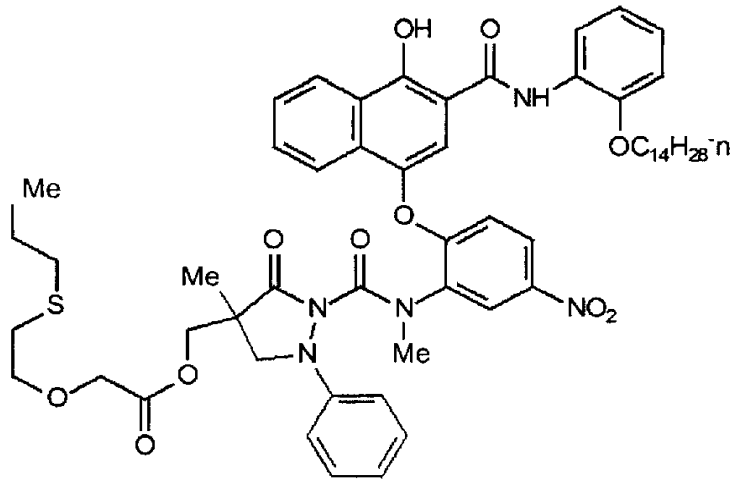
E-3


OH
O
NH
OC14H28-n
O
O
O
Me
N
N
NO2
Me
N
iPr
O
O

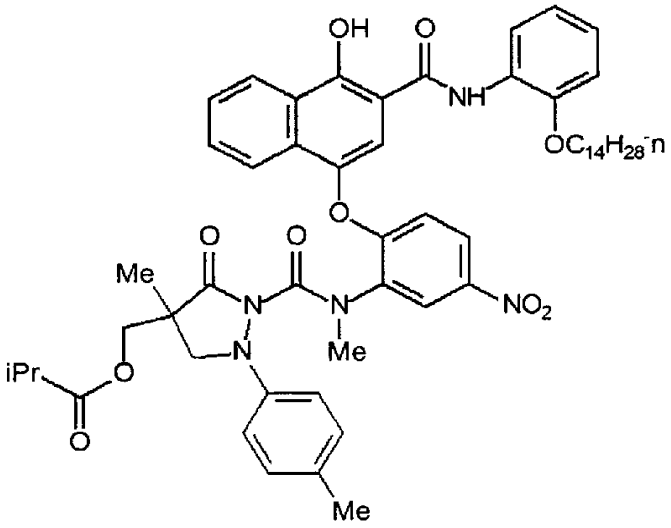
E-4


OH
O
NH
OC14H28-n
O
O
O
n-C4H9OCH2
N
N
NO2
Me
N
OMe

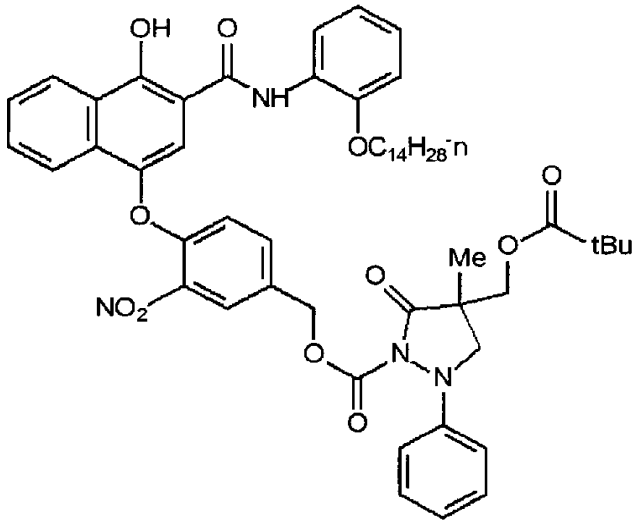
E-5



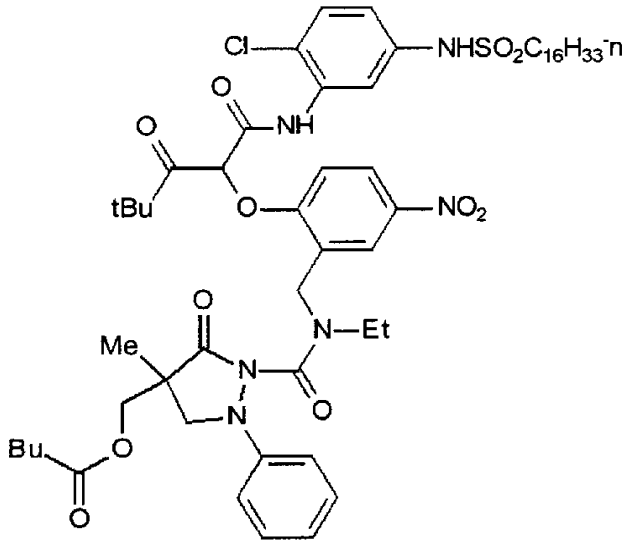
E-6



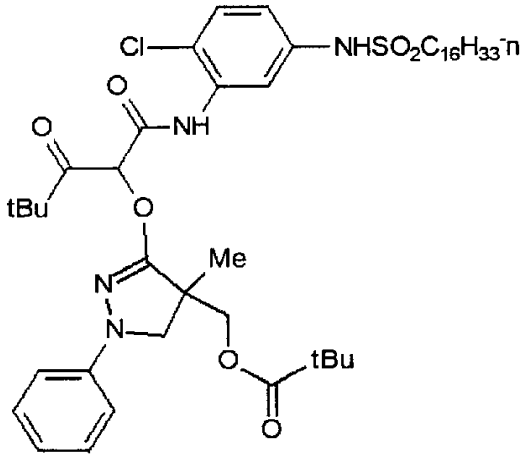
E-7



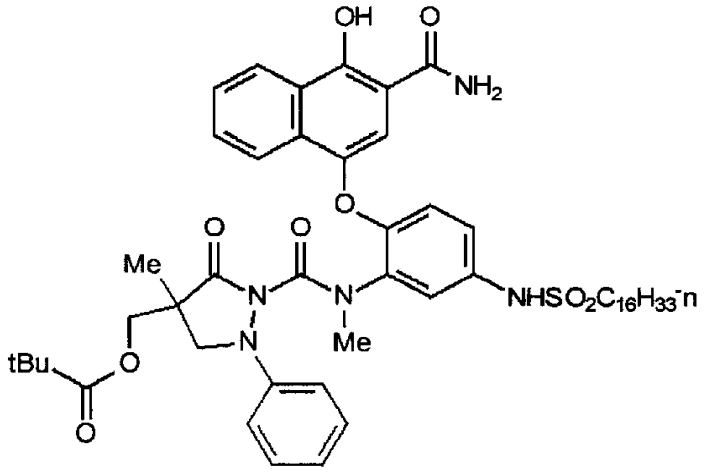
E-9



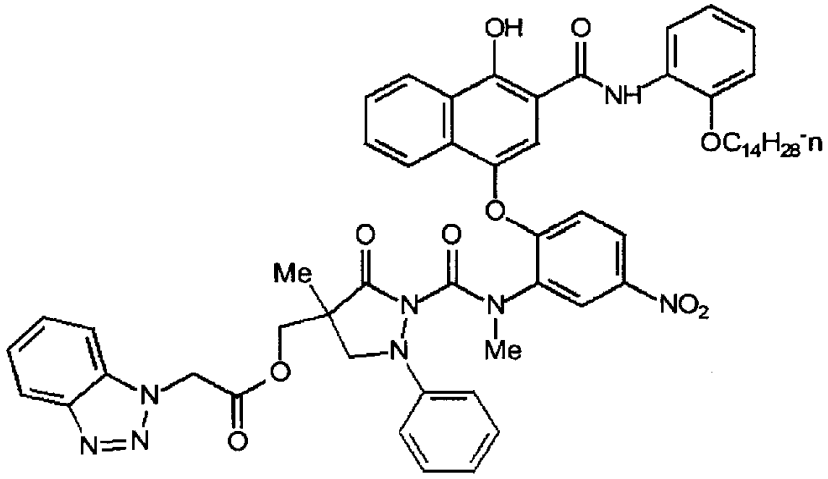
E-10



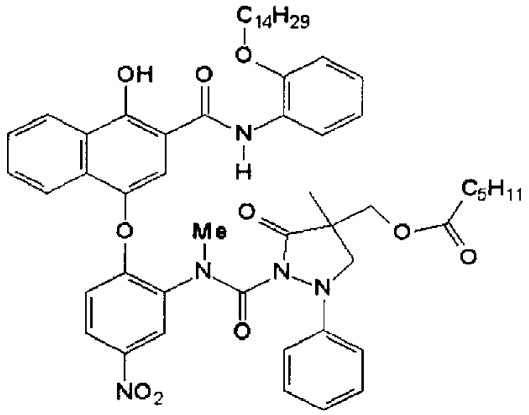
E-11


OH
O
NH2
O
Me
O
O
N
N
NHSO2C16H33-n
Me
N
tBu
O
O

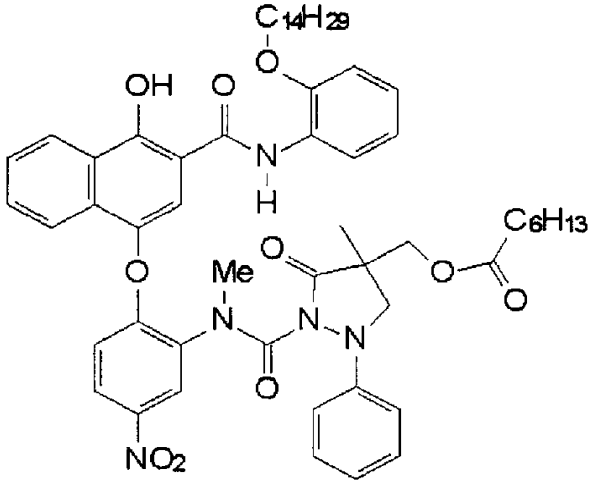
E-12


OH
O
NH
OC14H28-n
O
O
O
Me
N
N
NO2
Me
N
O
N=N
O

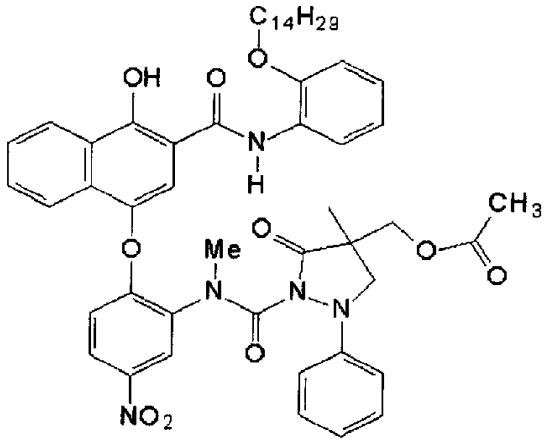
E-15



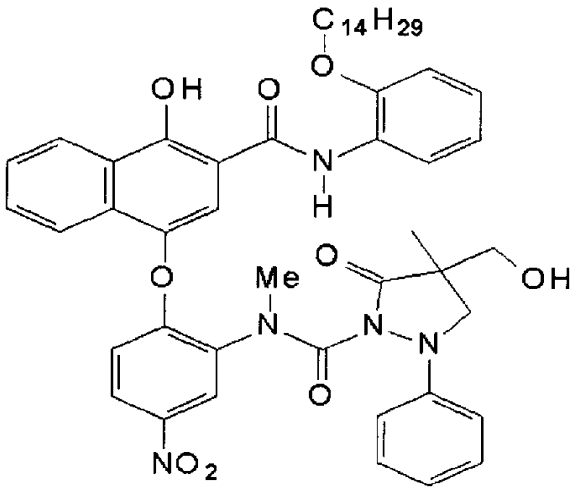
E-17



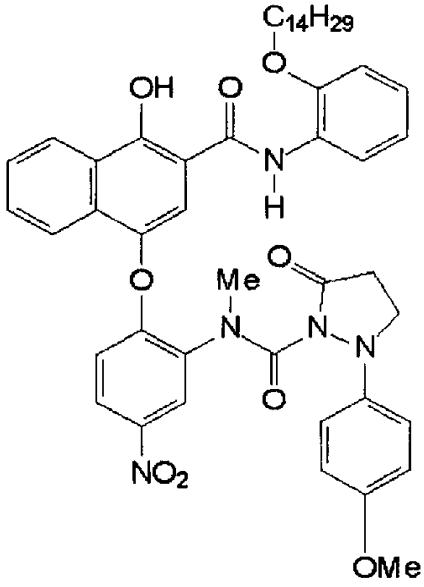
C-1



C-2



C-3



除非另有特别陈述，这里可在分子上取代的取代基团包括任何基团，无论是取代还是未取代，它们都不会破坏照相应用所需要的那些性能。当“基团”这一术语用于认定含可取代氢的取代基时，那意思是不仅包括该取代基的未取代形式，而且包括它进一步被本文所述的任一基团或一些基团取代的形式。适用的基团可以是卤素，或借碳，硅，氧，氮，磷或硫原子键连于分子其余部份。例如，取代基可以是卤素，如氯，溴或氟；硝基；羟基；氰基；羧基。或可被进一步取代的基团，如包括直链或支链烷基的烷基，如甲基，三氟甲基，乙基，叔丁基，3-(2，4-二叔戊基苯氧基)丙基，以及十四烷基；烯烃基，如乙烯，2-丁烯；烷氧基，如甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基，2-甲氧基乙氧基，仲丁氧基，己氧基，2-乙基己氧基，十四烷氧基，2-(2，4-二叔戊基苯氧基)乙氧基，和 2-十二烷氧基乙氧基；芳基，如苯基，4-叔丁基苯基，2，4，6-三甲苯基，萘基；芳氧基，如苯氧基，2-甲基苯氧基，α-或β-萘氧基，和 4-甲苯氧基；碳酰氨基如乙酰氨基，苯甲酰氨基，丁酰氨基，十四烷酰氨基，α-(2，4-二叔戊基苯氧基)乙酰氨基，α-(2，4-二叔戊基苯氧基)丁酰氨基，α-(3-十五烷基苯氧基)己酰氨基，α-(4-羟基-3-叔丁基苯氧基)十四烷酰氨基，2-氧代吡咯烷-1-基，2-氧代-5-十四烷基吡咯啉-1-基，N-甲基十四烷酰氨基，N-琥珀酰亚氨基，N-酞酰亚氨基，2，5-二氧代-1-噁唑烷基，3-十二烷基-2，5-二氧代-1-咪唑基，和 N-乙酰基-N-十二烷基氨基，乙

氧基羰基氨基，苯氧基羰基氨基，苄氧基羰基氨基，十六烷氧基羰基氨基，2，4-二叔丁基苯氧基羰基氨基，苯基羰基氨基，2，5-(二叔戊基苯基)羰基氨基，对-十二烷基-苯基羰基氨基，对-甲苯甲酰基羰基氨基，N-甲基脲基，N，N-二甲基脲基，N-甲基-N-十二烷基脲基，N-十六烷基脲基，N，N-双十八烷基脲基，N，N-二辛烷基-N′-乙基脲基，N-苯基脲基，N，N-二苯基脲基，N-苯基-N-对-甲苯甲酰基脲基，N-(间-十六烷基苯基)脲基，N，N-(2，5-二叔戊基苯基)- N′-乙基脲基，以及叔丁基碳酰氨基；亚磺酰氨基，如甲亚磺酰氨基，苯亚磺酰氨基，对-甲苯甲酰亚磺酰氨基，对-十二烷基苯亚磺酰氨基，N-甲基十四烷基亚磺酰氨基，N，N-二丙基-氨磺酰氨基，和十六烷基磺酰氨基；氨磺酰基，如 N-甲基氨磺酰基，N-乙基氨磺酰基，N，N-二丙基氨磺酰基，N-十六烷基氨磺酰基，N，N-二甲基氨磺酰基，N-[3-(十二烷氧基)丙基]氨磺酰基，N-[4-(2，4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨磺酰基，N-甲基-N-十四烷基氨磺酰基，和 N-十二烷基氨磺酰基；氨基甲酰基，如 N-甲基氨基甲酰基，N，N-二丁基氨基甲酰基，N-十八烷基氨基甲酰基，N-[4-(2，4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨基甲酰基，N-甲基-N-十四烷基氨基甲酰基，和 N，N-二辛基氨基甲酰基；酰基，如乙酰基，(2，4-二叔戊基苯氧基）乙酰基，苯氧基羰基，对-十二烷氧基苯氧基羰基甲氧基羰基，丁氧基羰基，十四烷氧基羰基，乙氧基羰基，苄氧基羰基，3-十五烷氧基羰基，和十二烷氧基羰基；磺酰基，如甲氧基磺酰基，辛氧基磺酰基，十四烷氧基磺酰基，2-乙基己氧基磺酰基，苯氧基磺酰基，2，4-二叔戊基苯氧基磺酰基，甲磺酰基，辛磺酰基，2-乙基己磺酰基，十二烷基磺酰基，十六烷基磺酰基，苯磺酰基，4-壬烷基苯磺酰基，和对-甲苯甲酰基磺酰基；磺酰氧基，如十二烷基磺酰氧基，和十六烷基磺酰氧基；亚硫酰基，如甲亚硫酰基，辛亚硫酰基，2-乙基已亚硫酰基，十二烷基亚硫酰基，十六烷基亚硫酰基，苯亚硫酰基，4-壬烷基苯亚硫酰基，和对-甲苯甲酰基亚硫酰基；硫代基，如乙硫基，辛硫基，苄硫基，十四烷基硫基，2-(2，4-二叔戊基苯氧基)乙硫基，苯硫基，2-丁氧基-5-叔辛基苯硫基，和对-甲苯硫基；酰氧基，如乙酰氧基，苯甲酰氧基，十八烷酰氧基，对-十二烷酰氨基苯甲酰氧基，N-苯基氨基甲酰氧基，N-乙基氨基甲酰氧基，和环已基甲酰氧基；胺，如苯基苯胺基，2-氯苯胺基，二乙基胺，十二胺；亚氨基，如 1-(N-

苯基亚酰氨基)乙基，N-琥珀酰亚氨基或3-苄基乙内酰脲基；磷酸酯，如磷酸二甲酯和磷酸乙酯丁酯；亚磷酸酯，如亚磷酸二乙酯和亚磷酸二己酯；杂环基团，氧杂环基团或硫杂环基团，它们中每一个都可以被取代并包括3—7元杂环，所述杂环由碳原子，和至少一个选自氧，氮和硫的杂原子组成，如2-呋喃基，2-噻吩基，2-苯并咪唑氧基或2-苯并噻唑基；季铵，如三乙基铵；以及甲硅烷氧基，如三甲基甲硅烷氧基。

如果需要，这些取代基自身可以被进一步用所描述的取代基团作一次或更多次取代。使用的特定基团可以由本领域技术人员来选择，以获得特定应用所要求的照相性能，特定基团可以包括如疏水基团，增溶基团，阻隔基团，释出或可释出基团等。一般来说，上述的基团或其取代基团可以包含多至48个碳原子，典型地是1—36个碳原子，且通常少于24个碳原子，但更多的数目是可能的，依所选的特定取代基而定。

本发明的照相元件可以是单色元件或多色元件。多色元件包含对光谱三原色区的每一区都敏感的影像染料生成单元。每个单元可以包含对给定光谱区敏感的一个单乳剂层或多个乳剂层。照相材料的各层，包括影像生成单元的那些层，如本领域中已知的那样可以以多种次序来排列。在一种选择方式中，对光谱三原色的每一种色光敏感的乳剂可作为一个单个分层来安排。

一种典型的多色照相材料包括一个支持体，其上载有三个感光层；生成青色染料影像的单元，包含至少一种感红色的卤化银乳剂层，层中含有与其相结合的至少一种生成青色染料的成色剂；生成品红染料影像的单元，包含至少一种感绿色的卤化银乳剂层，层中含有与其结合的至少一种生成品红染料的成色剂；生成黄色染料影像的单元，包含至少一种感蓝色的卤化银乳剂层，层中含有与其结合的至少一种生成黄色染料的成色剂。照相材料还可包含另一些涂层，如滤光层，隔层，保护层，底层，等等。本发明的照相材料必须包含至少二层卤化银乳剂层。ETARC含在卤化银乳剂层中，最优选放在感红色的层内。

如果需要，本照相元件能连同一种涂布的磁性层来使用，如研究揭秘（Reseasch Disclosure），1992年11月，条目34390中所描述的那样；研究揭秘 Kenneth Mason Publication，Ltd 出版，地址：

Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, ENGLAND。而且，本照相材料可以用一种增韧的聚萘二甲酸乙二醇酯片基，如在 Hatsumei KyouKai KouKai Gihou No. 94-6023——此书出版于 1994 年 3 月 15 日（日本专利局及日本国会图书馆）——中描述的那样，它可在一种小尺寸版本系统中使用，如在研究揭秘，1994 年 6 月，条目 36230 中及在高级照相系统，特别是柯达 ADVANTIX 胶片或照相机中所描述的那些。

在下表中，文献号 1，2，3，4 分别指：1—研究揭秘，1978 年 12 月，条目 17643，2—研究揭秘，1989 年 12 月，条目 308119，3—研究揭秘，1994 年 9 月，条目 36544，以及 4—研究揭秘，1996 年 9 月，条目 38957，这些均由上述那家公司出版，公司地址亦同上。此表及表中提及的文献应被理解为描述了适于在本发明材料中使用的特定化学试剂和材料。此表及其所提的文献也描述了适用于本材料及其中所含影像的方法：制备，曝光，冲洗加工和控制。研究揭秘，1995 年 2 月，条目 37038——出版的公司及其地址同上——中描述了特别适于使用本发明的一些照相材料及这些材料的冲洗加工方法。

文献	章节	主题内容
1 2 3 & 4	I, II I, II, IX, X, XI, XII, XIV, XV I, II, III, IX A & B	颗粒组成，形态和制备. 乳剂制备，包括坚膜剂，涂布助剂，附加物，等等.
1 2 3 & 4	III, IV III, IV IV, V	化学增感和光谱增感/减感
1 2 3 & 4	V V VI	紫外染料，光学增白剂，发光染料
1 2 3 & 4	VI VI VII	防灰雾剂和稳定剂
1 2 3 & 4	VIII VIII, XIII, XVI VIII, IX C & D	吸收和散射材料；抗静电层，消光剂
1 2 3 & 4	VII VII X	影像成色剂和影像调节成色剂；洗除成色剂；染料稳定剂和色调调节剂
1 2 3 & 4	XVII XVII XV	支持体
3 & 4	XI	特殊层的排列
3 & 4	XII, XIII	底片工作乳剂；直接正片乳剂
2 3 & 4	XVIII XVI	曝光
1 2 3 & 4	XIX, XX XIX, XX, XXII XVIII, XIX, XX	化学中冲洗加工；显影剂
3 & 4	XIV	扫描及数字加工方法

本照相元件可结合入打算重复使用的曝光结构物，或打算有限次使用的曝光结构物，各种应用涉及一次性使用的照相机，带胶片的镜

头，或感光材料包装单元等。

氢在偶合位点的存在提供一种四当量成色剂，而另一种偶合离去基团的存在通常提供一种二当量成色剂。这样的偶合离去基团的代表性类别包括氯，烷氧基，芳氧基，杂原子氧基，磺酰氧基，酰氧基，酰基，杂环基，亚磺酰氨基，巯基四唑，苯并噻唑，巯基丙酸，膦酰氧基，芳硫基和芳偶氮基等。这些偶合离去基团在本领域内如下述专利中有所描述，US 2,455,169，3,227,551，3,432,521，3,476,563，3,617,291，3,880,661，4,052,212 和 4,134,766；以及 UK 专利和公开申请，Nos. 1,466,728，1,531,927，1,533,039，2,006,755A 和 2,017,704A。

另一些生成影像染料的成色剂可以包含在本元件中，如那些在有关 CAR 讨论时已描述过的影像成色剂。在一个优选实施方案中，当在本发明中使用 ETARC 时，生成染料的成色剂被包含在同一乳剂层内。与已氧化的彩色显影剂反应生成黑色染料的一些成色剂在如下的代表性专利中有所描述，US 1,939,231，2,181,944，2,333,106 和 4,126,461；德国 OLS No. 2,644,194 和 2,650,764。这类成色剂的典型是间苯二酚类或间-氨基苯酚类，它们与已氧化的彩色显影剂反应生成黑色或中性产物。

除前述的成色剂以外，还可以使用所谓“通用的”或“清洗除”成色剂。这些成色剂对生成影像染料没有贡献。例如，可以使用在 2-或 3-位有未取代的氨基甲酰基或用小分子量取代基取代的萘酚。这种类型的成色剂在例如专利 US 5,026,628，5,151,343 和 5,234,800 中有所描述。

结合使用多种成色剂可能是有用的，其中任一个都可包含已知的固定或偶合离去基团，如专利 US 4,301,235；4,853,319 和 4,351,897 中描述的那些，成色剂可包含增溶基团如专利 US 4,482,629 中描述的那些。成色剂也可与一些“错误”的有色成色剂（如调节层间校正水平）联合使用，在彩色底片应用中，则与色罩成色剂联合使用，如下列专利所描述的：EP 213,490；日本公开申请 58-172,647；US 专利 Nos. 2,983,608；4,070,191 和 4,273,861；德国申请 DE 2,706,117 和 2,643,965；UK 专利 1,530,272；以及日本申请 58-113935。如果需要，色罩成色剂可以是移动的或固定的。

本发明的材料可与某些材料联合使用，这些材料能加速或以另一种方式调节冲洗加工的各步过程，如漂白或定影以改进影像质量。在以下专利中描述的一些释出漂白促进剂的偶合剂可能是有用的，EP 193,389 和 301,477; US 4,163,669, 4,865,956 和 4,923,784。也仔细考虑过与下列照相试剂联合使用的一些组合物，包括成核剂，显影促进剂或其前体（UK 专利 2,097,104 和 2,131,188）；电子传递剂（US 4,859,578 和 4,912,025）；防灰雾剂和抗彩色混合剂，如氢醌，氨基酚，胺，鞣酸等的衍生物；邻苯二酚；抗坏血酸；酰肼类；亚磺酰氨苯酚类；以及形成非彩色染料的成色剂。

本发明的材料也可与滤光染料层结合使用，滤光层包含胶体银溶胶或黄、青、和/或品红滤光染料，它们或为水包油型分散，或为胶乳分散，或作为固态粒子分散。另外，它们还可与“涂抹”成色剂一起使用（如在 US 4,366,237; EP 96,570; US 4,420,556 和 4,543,323 中所描述的）。这些组合物也能以保护的方式被遮光或复盖，如在日本申请 61/258,249 或 US 5,019,492 中所描述的。

本发明的材料还可与调节影像化合物，如“释出显影抑制剂”的化合物（DIR）类结合使用。DIR 类用于与本发明的组合物结合在本领域是众所周知的，其例子在下列专利中有所描述：3,137,578;
3,148,022; 3,148,062; 3,227,554; 3,384,657; 3,379,529; 3,615,506; 3,617,291;
3,620,746; 3,701,783; 3,733,201; 4,049,455; 4,095,984; 4,126,459; 4,149,886;
4,150,228; 4,211,562; 4,248,962; 4,259,437; 4,362,878; 4,409,323; 4,477,563;

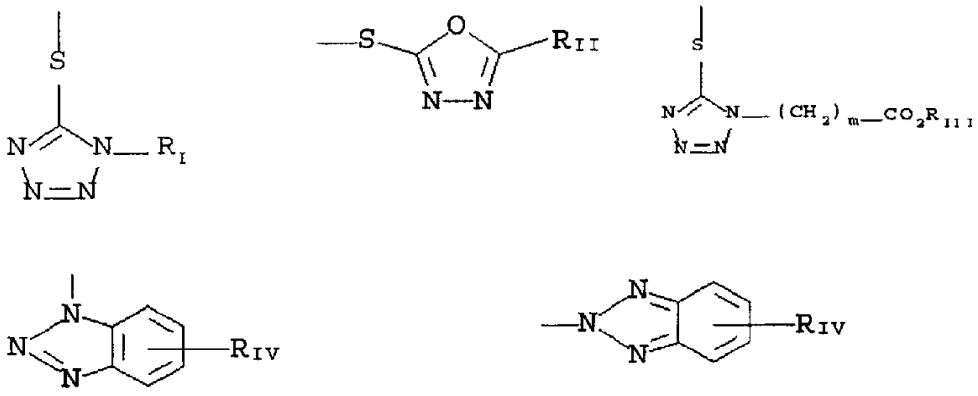
4,782,012; 4,962,018; 4,500,634; 4,579,816; 4,607,004; 4,618,571; 4,678,739;
4,746,600; 4,746,601; 4,791,049; 4,857,447; 4,865,959; 4,880,342; 4,886,736;
4,937,179; 4,946,767; 4,948,716; 4,952,485; 4,956,269; 4,959,299; 4,966,835;

4,985,336

以及专利出版物 GB 1,560,240; 2,007,662; 2,032,914 和 2,099,167; DE 2,842,063, 2,937,127; 3,636,824; 3,644,416; 以及欧洲专利公开号 272,573; 335,319; 336,411; 346,899; 362,870; 365,252; 365,346; 373,382; 376,212; 377,463; 378,236; 384,670; 396,486; 401,612; 401,613。

在“彩色照相用释出显影抑制剂（DIR）的成色剂”

（C. R. Bart, J. R. Thirtle 和 P. W. Vittum; Photographic Science and Engineering, Vol. 13, p. 174, 1969）一文中也公开了这类化合物。释出显影抑制剂（DIR）的成色剂一般包含一个成色剂部分和一个能偶合离去的抑制剂部份（IN）。释出抑制剂的成色剂可以是时间延迟型的（DIAR 成色剂），包含一个定时部份或化学开关，产生一种延迟释出的抑制剂。典型的抑制剂部份的例子是噁唑类，噻唑类，二唑类，三唑类，噁二唑类，噻二唑类，噁噻唑类，噻三唑类，苯并三唑类，四唑类，苯并咪唑类，吲唑类，异吲唑类，巯基四唑类，硒基四唑类，巯基苯并噻唑类，硒基苯并噻唑类，巯基苯并噁唑类，硒基苯并噁唑类，巯基苯并咪唑类，硒基苯并咪唑类，苯并二唑类，巯基噁唑类，巯基噻二唑类，巯基噻唑类，巯基三唑类，巯基噁二唑类，巯基二唑类，巯基噁噻唑类，碲基四唑类或苯并异二唑类。在一个优选的实施方案中，由下列结构式中选择抑制剂部份或基团：

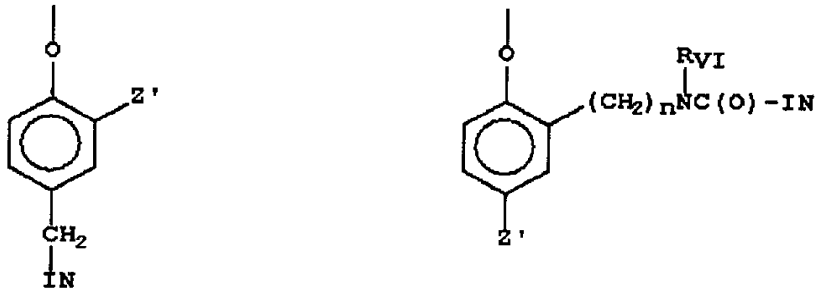


式中 R_I 选自 1—约 8 个碳原子的直链或支链烷基，苄基，苯基，和烷氧基，而且这些基团不包含或还包含一个或多个上述取代基；R_{II} 选自 R_I 和 $-SR_I$；R_{III} 是 1—约 5 个碳原子的直链或支链烷基基团，m 为 1—3；R_{IV} 选自氢，卤素和烷氧基，苯基以及碳酰氨基等基团，$-COOR_V$ 和 $-NHCOOR_V$，式中 R_V 选自取代或未取代的烷基和芳基基团。

虽然包含在 DIR 成色剂中的成色剂部份一般形成一种相应于它所处之层的影像染料，但也可形成一种不同的彩色，即与不同的胶片层相关的彩色。另一种情况也可能是有用的，即包含在 DIR 成色剂中的成色剂部份生成无色产物和/或在冲洗加工过程中清洗出照相材料的产物（所谓“通用”成色剂）。

如所说过的，释出显影抑制剂的成色剂可包含一个定时基团，产

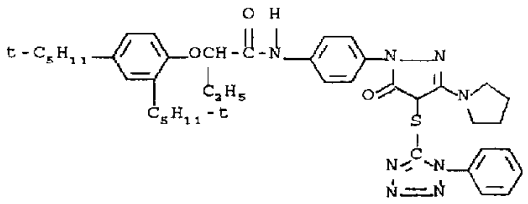
生释出时间被延迟的抑制剂，如利用半缩醛的裂解反应的一些基团（US 4,146,396，日本申请 60-249148；60-249149）；利用分子内亲核取代反应的一些基团（US 4,248,962）；利用沿共轭体系电子转移反应的一些基团（US 4,409,323；4,421,845；日本申请 57-188035；58-98728；58-209736；58-209738）；利用酯水解的一些基团（德国专利申请（OLS）No. 2,626,315）；利用亚氨基缩酮裂解的一些基团（US 4,546,073）；在成色剂反应后作为偶合剂或还原剂而起作用的一些基团（US 4,438,193；4,618,571）以及结合上述的一些特点的基团。定时基团或定时部份的典型是下列结构式之一：



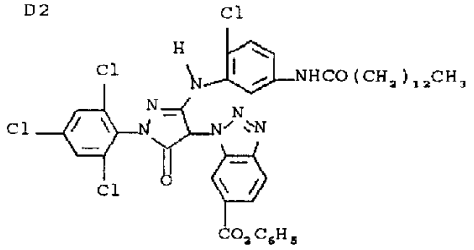
式中 IN 是抑制剂部份，Z′ 是选自硝基，氰基，烷基磺酰基，氨磺酰基（$-SO_2NR_2$）和磺酰氨基（$-NRSO_2R$）等基团；n 为 0 或 1；R_{VI} 选自取代或未取代的烷基和苯基基团。每个定时基团的氧原子都与各自的 DIAR 成色剂部份的偶合离去位置键接。

在本发明中使用的合适的释出显影抑制剂的成色剂包括下列化合物，但不限于这些：

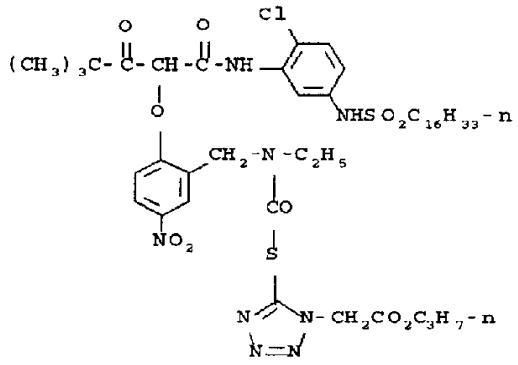
D1



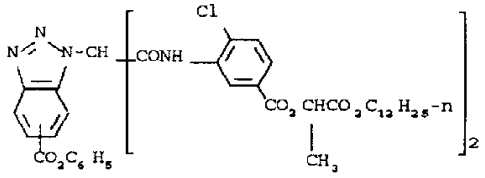
D2



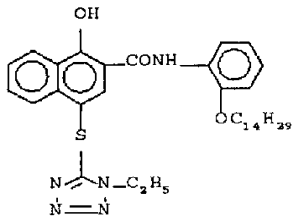
D3



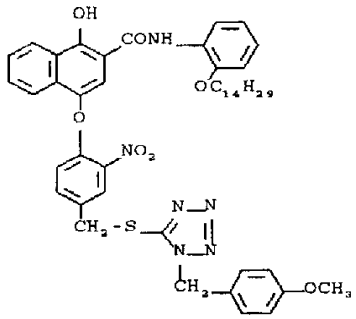
D4



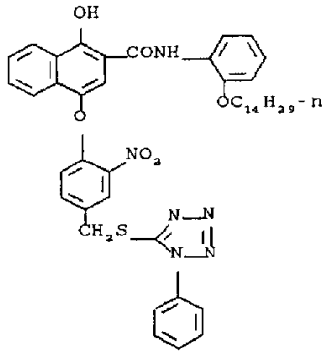
D5



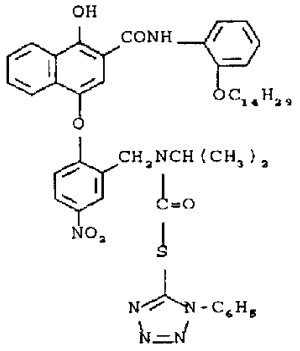
D6



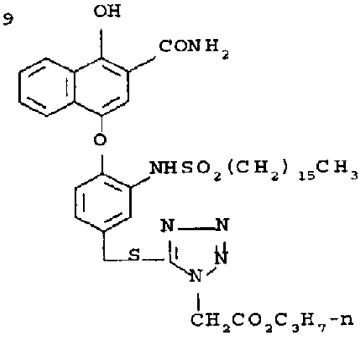
D7



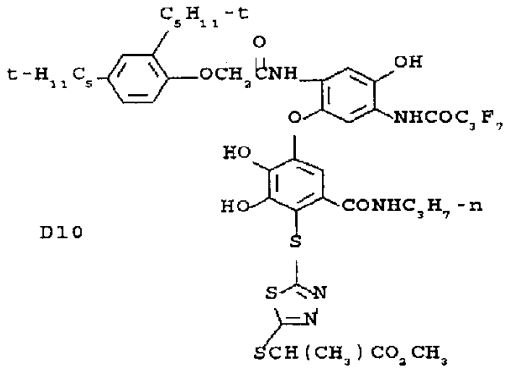
D8



D9



D10



也考虑本发明的概念可用于获得反射彩色印制像片，如研究揭秘，1979 年 11 月，条目 18716 中描述的那样，此书可从 Kenneth Mason Publications, Ltd, Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO101 TDQ, England 得到。本发明的材料可涂布在调节 pH 的支持体上，如 US 4,917,994 中描述的；涂布在降低了氧通透性的支持体上（EP 553,339）；用环氧溶剂涂布到支持体上（EP 164,961）；与镍配合物稳定剂一起涂布到支持体上（例如 US 4,346,165; 4,540,653 和 4,906,559）；与固定的螯合剂一起涂布到支持体上，如 US 4,994,359 中所述以降低对多价阳离子，如钙的敏感度的螯合剂；与减少污斑的化合物一起涂布到支持体上，如 US

5,068,171 中描述的。与本发明结合的另一些有用的化合物在日本公开申请中有所描述，这些申请载于 Derwent 文摘上，登记号如下：

90-072,629, 90-072,630; 90-072,631; 90-072,632; 90-072,633; 90-072,634; 90-077,822; 90-078,229; 90-078,230; 90-079,336; 90-079,337; 90-079,338; 90-079,690; 90-079,691; 90-080,487; 90-080,488; 90-080,489; 90-080,490; 90-080,491; 90-080,492; 90-080,494; 90-085,928; 90-086,669; 90-086,670; 90-087,360; 90-087,361; 90-087,362; 90-087,363; 90-087,364; 90-088,097; 90-093,662; 90-093,663; 90-093,664; 90-093,665; 90-093,666; 90-093,668; 90-094,055; 90-094,056; 90-103,409; 83-62,586; 83-09,959.

使用的卤化银乳剂可以是任何卤化银组合物，包括（但不限于）溴化银，溴碘化银，氯化银，氯溴化银，以及氯碘化银。在本发明中优选使用的卤化银乳剂是溴碘化银乳剂。

卤化银乳剂可包含任何尺寸和形态的颗粒。颗粒可取立方体，八面体，立方八面体，或任何其他天然出现的立方晶格型卤化银颗粒的形态。而且，颗粒可以是不规则的如球状颗粒或片状颗粒。

在本发明中特别有用的是片状颗粒的卤化银乳剂。特别考虑的片状颗粒乳剂是那些小于 0.3 微米厚度的片状颗粒占乳剂颗粒全部投影面积 50%以上的乳剂（对于感蓝色的乳剂，其片状颗粒厚度小于 0.5 微米），且平均片状度（T）大于 25（优选大于 100 的），本技术领域采用的术语“片状度”表示如下：

$$T = ECD/t^2$$

式中：

ECD 是以微米为单位的片状颗粒等效圆的平均直径，

t 是以微米为单位的片状颗粒厚度。

照相乳剂平均的可用 ECD 可达约 10 微米，但在实用乳剂中 ECD 值很少超过 4 微米左右。由于照相速度和颗粒度二者均随 ECD 值的增加而增加，所以通常优选使用能达到目标速度要求而 ECD 值最小的片状颗粒。

乳剂的 T 值随片状颗粒厚度的减少而显著地增大。通常优选的做法是，靠薄的（$t < 0.2$ 微米）片状颗粒来满足目标片状颗粒投影面积。为使颗粒度达最低水平，优选的做法是以超薄（$t < 0.06$ 微米）片状

颗粒来满足目标片状颗粒投影面积。片状颗粒厚度一般可低至 0.02 微米左右。然而，仍考虑做出更薄的片状颗粒。例如在 US 4,672,027 中，Daubendick 等报告了一种含 3% 摩尔碘化物的片状颗粒溴碘化银乳剂，其颗粒厚度为 0.017 微米。在 Maskasky 的 US 5,217,858 中公开了超薄片状颗粒的高氯化物含量乳剂。

如以上特别提到的，小于特定厚度的片状颗粒占乳剂中全部颗粒投影面积至少 50%。为使高 T 值的有利处趋于极大，一般优选的做法是，使满足所述厚度标准的片状颗粒占乳剂全部颗粒投影面积可达到的最高百分数。例如，在一些优选的乳剂中，满足上述厚度标准的片状颗粒至少占全部颗粒投影面积的 70%。在最高性能的片状颗粒乳剂中，满足上述厚度标准的片状颗粒至少占全部颗粒投影面积的 90%。

适用的片状颗粒乳剂制法可以从多种常规技术中选取，如从下列文献中选取：研究揭秘，1983 年 1 月，条目 22534，Kenneth Mason Publications，Ltb 出版，地址：Emsworth，Hampshire PO10 7DD，England；US 专利号

4,439,520; 4,414,310; 4,433,048; 4,643,966; 4,647,528; 4,665,012; 4,672,027; 4,678,745; 4,693,964; 4,713,320; 4,722,886; 4,755,456; 4,775,617; 4,797,354; 4,801,522; 4,806,461; 4,835,095; 4,853,322; 4,914,014; 4,962,015; 4,985,350; 5,061,069 和 5,061,616.

乳剂可以是表面光敏的乳剂，即首先在卤化银颗粒的表面上生成潜影的乳剂，或主要在卤化银颗粒内部生成内部潜影的乳剂。乳剂可以是底片工作乳剂，如表面光敏的乳剂或无灰雾的生成内部潜影的乳剂，或无灰雾的，生成内部潜影类型的直接正片乳剂，这种乳剂当以均匀曝光方式或在一种成核剂的存在下进行显影时是正片工作乳剂。

照相材料可以对光化辐射曝光，典型地是在光谱的可见区，生成潜影，然后冲洗加工生成可见的染料影像。所述冲洗加工生成可见的染料影像包括使照相材料与一种彩色显影剂接触以还原可显影的卤化银并氧化彩色显影剂之措施。已氧化的彩色显影剂随之与成色剂反应产生染料。

用底片工作卤化银乳剂时，上述冲洗加工步骤提供一个负像。所述的照相材料可用已知的柯达 C-41 彩色加工法来冲洗加工，这在“1988 不列颠照相学年鉴”（British Journal of Photography

Annual of 1988), 191-198 页中已有描述，还可以用其他已知的彩色底片加工法来加工。如果适用的话，本照相材料可按彩色照片加工法如 Eastman Kodak 公司的 RA-4 加工法来加工，RA-4 加工法在 British Journal of Photography Annual of1988, 198-199 页中已有描述。这样的底片工作乳剂一般是与其所采用的彩色底片加工法，如上述的 C-41 或 RA-4 加工法说明书一起销售的。为提供一个正像(或反转像)，彩色显影这一步的做法是，用一种非发色的显影剂使曝光的卤化银显影，而不生成染料，接着均匀灰化照相材料，使未曝光的卤化银变为可显影的。这样的反转乳剂一般是与其所使用的彩色反转加工法如 E-6 加工法说明书一起销售的。或用另一方法，使用一种直接正像乳剂来获得正像。

优选的彩色显影剂是对-苯二胺类如:

4-氨基-N,N-二乙基苯胺盐酸盐,

4-氨基-3-甲基-N,N-二乙基苯胺盐酸盐,

4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(2-甲亚磺酰氨基乙基)苯胺倍半硫酸盐水合物,

4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(2-羟基乙基)苯胺硫酸盐,

4-氨基-3-(2-甲亚磺酰氨基乙基)-N,N-二乙基苯胺盐酸盐和

4-氨基-N-乙基-N-(2-甲氧基乙基)-间-甲苯胺二-对-甲苯磺酸。

显影通常后接一些常规的步骤: 漂白，定影，或漂白-定影，以除去银或卤化银，水洗，和干燥。

以下的实施例用以说明本发明，但并不限于此。

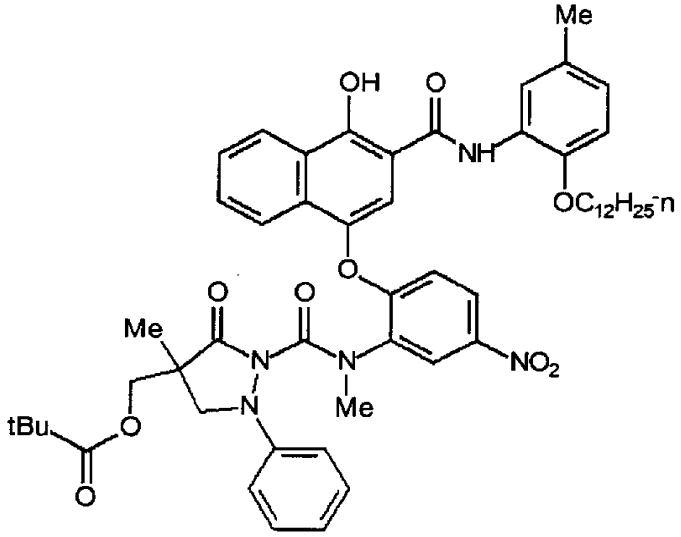
合成实施例

本发明的释出电子传递剂的成色剂化合物可以按几条合成路线来制备。本专利许多优选的 ETA 是 4-(羟甲基)-4-甲基-1-苯基-3-吡唑烷酮的脂类。在 4-(羟基甲基)-4-甲基-1-苯基-3-吡唑烷酮的 4-羟基甲基基团处选择性地生成酯类，在 UK 专利 2,073,734 中已有报告，可用一种酰氯在回流的甲苯中处理 4-(羟基甲基)-4-甲基-1-苯基-3-吡唑烷酮来完成。产生的 ETA 用光气处理可转化为相应的氨基甲酰氯，然后引起与连接在成色剂上的氨基或键接基团的反应。ETARC 化合物

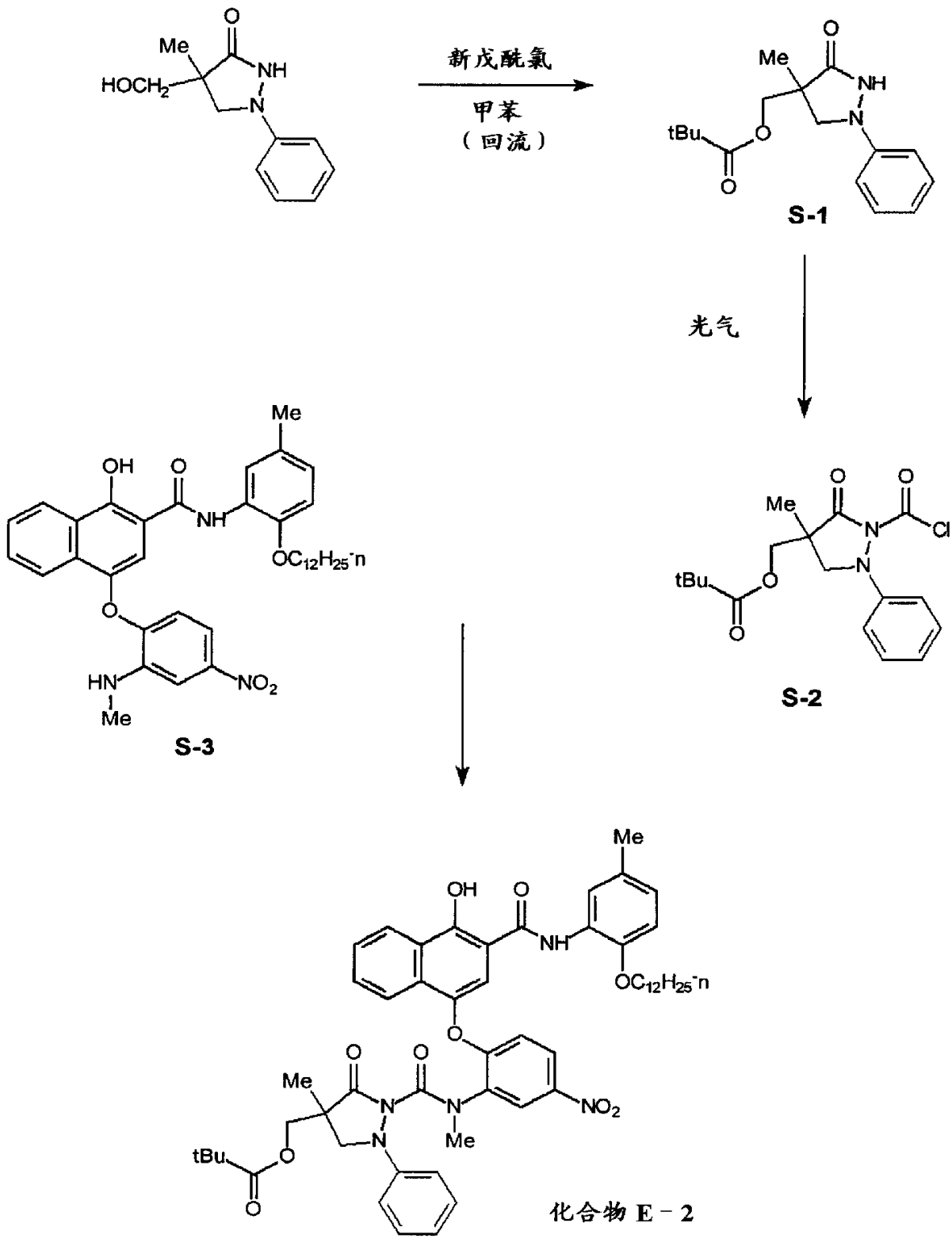
E-2 的以下合成方案便是按如上所示的步骤制备的:

合成 No. 1

释出电子传递剂的化合物 E-2 的制备:



涉及该合成的反应图式表示如下:



中间体 S-1 的合成

1 升 3 颈反应瓶中放入 4-(羟基甲基)-4-甲基-1-苯基-3-吡唑烷酮（Aldrich，90%，残留物为异丙醇，20 克，87 毫摩尔），加入甲苯

（220 毫升），将溶液温热至接近回流。将新戊酰氯（15 毫升，122 毫摩尔）的甲苯（20ml）溶液滴加入上述溶液中。此溶液加热回流 2 小时。冷却溶液至 40℃，减压下除去甲苯。产生的油状物用乙酸乙酯(EtOAc)稀释。此有机相用水，盐水洗，用 $MgSO_4$ 干燥。除去溶剂后，油状物在减压（~1 毫米汞柱）下放置~30 分钟。加入无水乙醇（50 毫升），然后除去大部分乙醇，给出一种含少量乙醇的稠油。在 25℃下将此油放置过夜，其上有晶体形成。滤出固体，用乙醇洗一次，再用 P950 石油英洗三次。干燥后，得到白色固体的中间物 S-1（20.3 克，80%）。

中间体 S-2 的合成

配备有上置的搅拌器和 500 毫升加液漏斗的 2 升三颈瓶用干燥氮气吹洗。光气（1.93M 甲苯溶液 235 毫升，451 毫摩尔）加入，随之加入 600 毫升 CH_2Cl_2。冷却溶液至-70℃。在 1 升锥形瓶中，将中间体 S-1(119 克，410 毫摩)溶于 CH_2Cl_2(500 毫升)。二异丙基乙基胺(79.0 毫升，451 毫摩尔）加入中间体 S-1 溶液生成红色溶液。此红色溶液经加液漏斗用 45 分钟时间加入-70℃的光气溶液中。反应于-70℃保持 2 小时。加入浓 HCl（10 毫升），冷的反应混合物用 CH_2Cl_2（500 毫升）稀释。冷的有机层放入 2 升的分液漏斗中，用 10% HCl(2×200 毫升)和盐水(1×200 毫升)洗。有机提出物用 $MgSO_4$ 干燥。除去 CH_2Cl_2 后，黄色油状物移入 500 毫升锥形瓶中，用最少量的温热甲苯(3×15 毫升)涮洗。加入石油英 P950(100 毫升)，溶液在 25℃下放置，一种白色固体开始生成。盖上烧瓶并在 4℃下存放过夜。滤出固体减压下放置，给出 150 克(~100%)中间体 S-2，其中含少量甲苯。

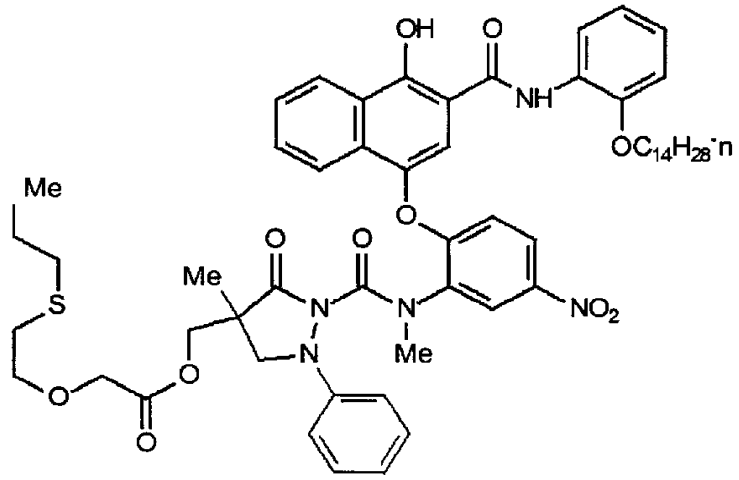
化合物 E-2 的合成

2 升三颈瓶装设上置搅拌器，氮气导入管，并放入中间体 S-3(87 克，138 毫摩尔)。加入 THF（700 毫升），随之加入二甲基苯胺（87 毫升，690 毫摩尔），混合物冷却至 0℃。中间物 S-2（59.0 克，166 毫摩）一次加入，使反应物缓慢升温至 25℃。17 小时后，将反应物倒入 200 克冰加 200 毫升 3NHCl 的混合物中，有机层提取入 EtOAc(3×200 毫升）中，用 5% HCl 以及盐水洗涤。用 $MgSO_4$ 干燥后，除去溶剂，给

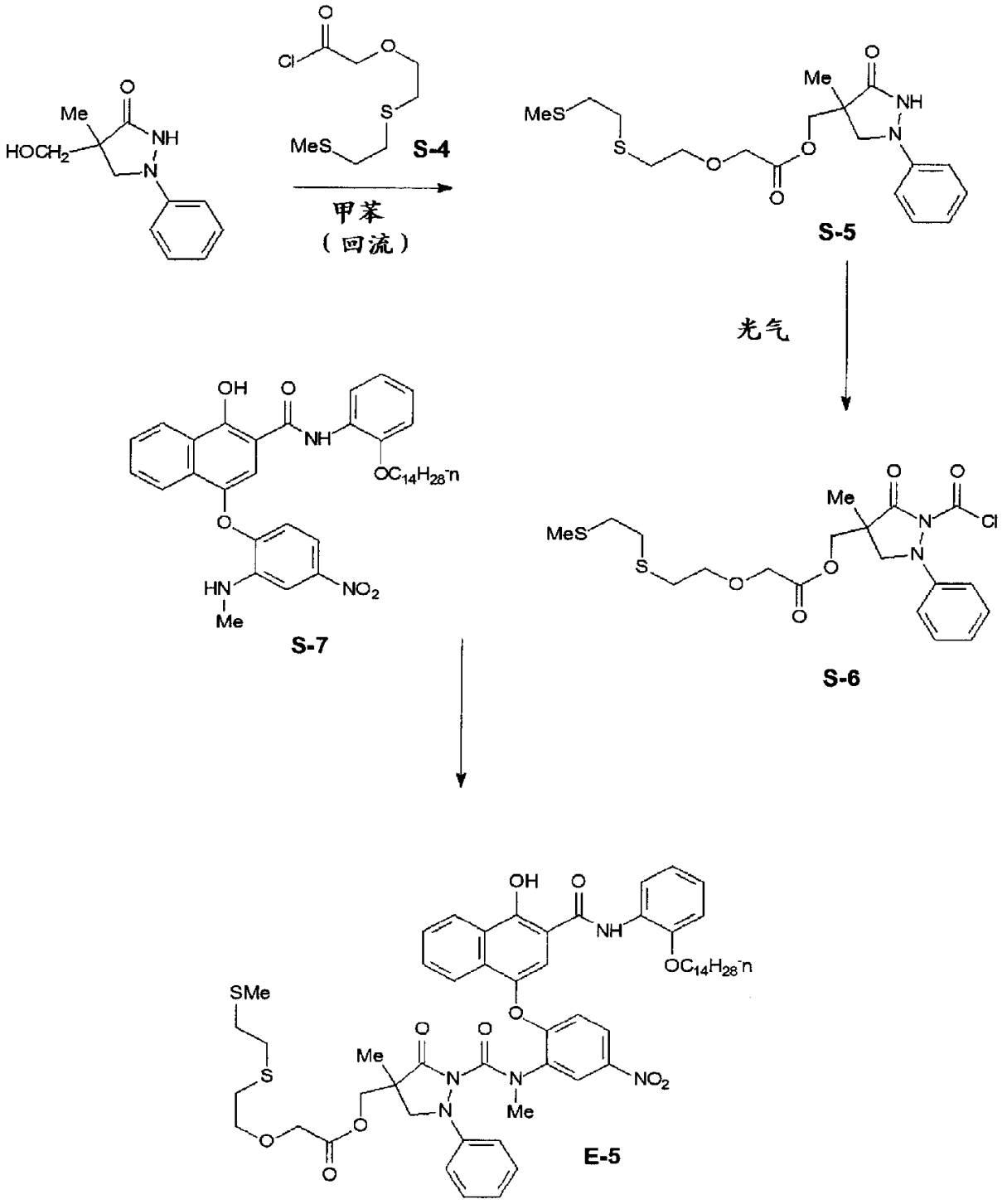
出橙色泡沫状物。此粗产物每克按 8 毫升正庚烷的比例在热的正庚烷溶液中结晶。滤出并用已烷洗涤得到的固体，获得的化合物 E-2（117 克，90%）是奶油色固体。

合成 No. 2

制备释出电子传递剂的化合物 E-5:



涉及此合成的反应图式表示如下:



中间体 S-5 的合成

500 毫升反应瓶中装入 4-(羟基甲基)-4-甲基-1-苯基-3-吡唑烷酮（9.8 克，47 毫摩尔）。加入甲苯（200 毫升），溶液加温至接近回流。中间体 S-4（47 毫摩尔）的甲苯（20 毫升）溶液滴加入瓶中。溶液加热回流 1 小时。反应物冷却至 40℃，减压下除去甲苯。结果油状物用

EtOAc 稀释。有机相用水、盐水洗涤并用 $MgSO_4$ 干燥。除去溶剂后，油状物用硅胶色层法纯化，以 1：1 的 EtOAc 与石油英混合液洗脱。得到的中间体 S-5（5.6 克，30%）为黄色油状物。

中间体 S-6 的合成

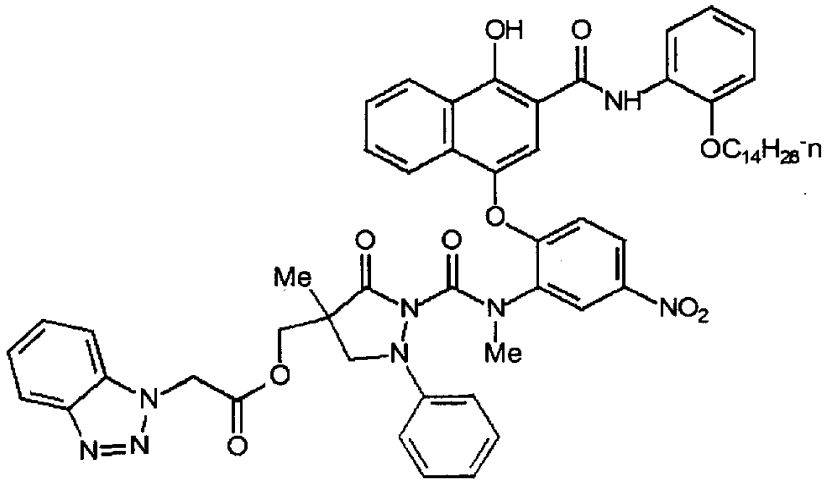
用干燥氮气吹洗 250 毫升烧瓶。加入光气（1.93M 甲苯溶液，8.6 毫升，16.6 毫摩尔），随之加入 25 毫升 CH_2Cl_2。溶液冷却至-70℃。在 125 毫升锥形烧瓶中，中间体 S-5（6.0 克，15 毫摩尔）溶于 CH_2Cl_2（25 毫升）。二异丙基乙基胺（2.9 毫升，17 毫摩尔）加到 S-5 溶液中形成红色溶液。此红色液通过加液漏斗以 15 分钟时间加入到-70℃的光气溶液中。反应物在-70℃保持 0.5 小时。加入浓 HCl（1 毫升），冷的反应混合物用 CH_2Cl_2（100 毫升）稀释。冷的有机层移入分液漏斗，用 10% HCl（2×20 毫升）和盐水（1×20ml）洗。有机提取物以 $MgSO_4$ 干燥。减压下除去溶剂，得到的中间体 S-6 为黄色油状物。

化合物 E-5 的合成

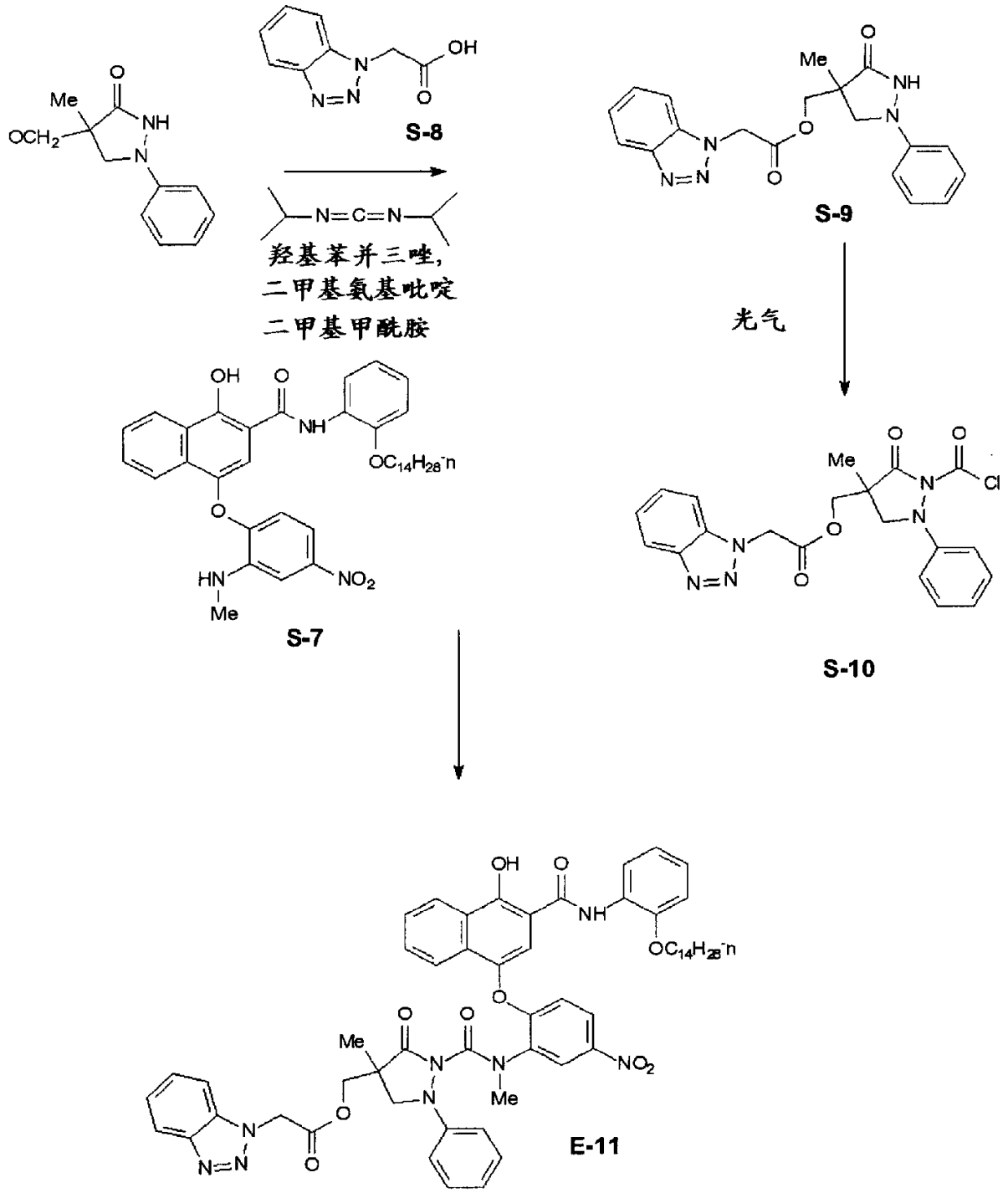
250 毫升烧瓶配以氮气导入管并放入中间体 S-7（7.5 克，11 毫摩尔）。加入四氢呋喃（THF）（60 毫升），随之加入二甲基苯胺（7.4 毫升，58 毫摩），混合物冷却至 0℃。将中间体 S-6（15 毫摩）的 THF（10 毫升）溶液加入，使反应物缓慢升温至 25℃。17 小时后，将反应物倒入冰与 3NHCl（10 毫升）混合物中。用 EtOAc（3×50 毫升）萃取水层，用 5% HCl 和盐水洗萃取物。用 $MgSO_4$ 干燥后，除去溶剂，得到橙色泡沫状物。此粗产物用硅胶色层法纯化，给出泡沫状化合物 E-5（8.5 克，69%）。

合成 No. 3

制备释出电子传递剂的化合物 E-11:



涉及此合成的反应图式表示如下:



中间体 S-9 的合成

500 毫升反应瓶中装入 4-(羟基甲基)-4-甲基-1-苯基-3-吡唑烷酮（15.4 克，74.8 毫摩尔），中间体 S-8（12.0 克，68.0 毫摩尔），羟基苯并三唑（9.2 克，68 毫摩尔），4-二甲基氨基吡啶（1.7 克，13 毫摩尔）和 DMF（220 毫升）. 溶液冷却至 0℃，滴加 1，3-二异丙基碳化二亚胺（14 毫升，88 毫摩尔），反应物在 0℃下搅拌 1 小时。移去

冰浴，反应物温升至25℃并搅拌1.5小时。反应混合物倒入冷的5% HCl中，水相用EtOAc（3×100毫升）萃取。合并的有机萃取物用水，盐水洗，用 $MgSO_4$ 干燥。除去溶剂后，产物用硅胶色层法纯化，结果的固体用乙醚：乙腈=9：1的混合液洗涤以除去二异丙基脲副产物。得到的中间体S-9（9.3克，38%）为白色固体。

中间体S-10的合成

250毫升烧瓶用干燥氮气吹洗。加入光气（1.93M甲苯溶液，4.7毫升，9.0毫摩尔），随之加入40毫升 CH_2Cl_2。溶液冷却至-70℃。在125毫升烧瓶中，中间体S-9（3.0克，8.2毫摩尔）溶于THF（20毫升）。二异丙基乙基胺（1.6毫升，9.0毫摩尔）加入S-9的溶液中。此溶液通过加液漏斗以15分钟时间加入-70℃的光气溶液中，反应物在-70℃保持1.5小时。减压下除去溶剂，混合物用冷的 CH_2Cl_2（600毫升）稀释。冷的有机层放入分液漏斗并用2NHCl（2×40毫升）和盐水（1×40毫升）洗。有机提取物用 $MgSO_4$ 干燥。减压下除去溶剂，给出3.5克中间体S-10，为橙色固体。

化合物E-11的合成

250毫升烧瓶配以氮气导管并放入中间体S-7（4.0克，5.9毫摩尔）。加入THF（60毫升），随之加入二甲基苯胺（3.7毫升，29毫摩尔）并将此混合物冷却至0℃。中间体S-10（8.8毫摩尔）一次加入，使反应物缓慢升温至25℃。17小时后，反应物倒入冰与3NHCl（20毫升）混合物中。水层用EtOAc（2×100毫升）萃取，用5%HCl和盐水洗萃取物。以 $MgSO_4$ 干燥后，除去溶剂给出橙色泡沫状物。此粗产物用硅胶色层法纯化，得化合物E-11（3.1克，51%），是泡沫状物。

实施例1

样品1：在三醋酸纤维片基上涂下列各层，制得一种多层彩色照相材料：

第1层：防光晕层

黑色胶体银　　0.15克银/米^2

明胶　　2.15 克/米^2

0xDS-1　　0.11

第 2 层：第一感红乳剂层

澳碘化银乳剂　　0.28 克/米^2

（4.1%碘化物，平均粒子尺寸 1.25×0.12 微米）

澳碘化银乳剂　　0.32

（4.1%碘化物，平均粒子尺寸 1.0×0.092 微米）

澳碘化银乳剂　　0.45

（1.5%碘化物，平均粒子尺寸 0.61×0.115 微米）

成色剂 CC-1　　0.61

成色剂 IR-6　　0.032

成色剂 B-1　　0.075

明胶　　1.88

第 3 层：第二感红乳剂层

澳碘化银乳剂　　0.97 克/米^2

（3.1%碘化物，平均粒子尺寸 2.4×0.12 微米）

成色剂 CC-2　　0.22

成色剂 CM-1　　0.022

成色剂 IR-6　　0.048

成色剂 YC-2　　0.043

明胶　　1.45

第 4 层：第三感红乳剂层

澳碘化银乳剂　　0.97 克/米^2

(1.3%碘化物，平均粒子尺寸 2.6×0.11 微米）

成色剂 CC-2　　0.20

成色剂 CM-1　　0.022

成色剂 IR-3　　0.032

明胶　　1.45

第 5 层: 隔层

明胶	0.54 克/米^2
0xDS-1	0.086

第 6 层: 第一感绿乳剂层

溴碘化银乳剂	0.44 克/米^2
(2.0%碘化物,平均粒子尺寸 1.4×0.12 微米)	
溴碘化银乳剂	0.34
(2.0%碘化物,平均粒子尺寸 0.6×0.11 微米)	
成色剂 MC-1	0.30
成色剂 MM-1	0.022
明胶	1.72

第 7 层: 第二感绿乳剂层

碘溴化银乳剂	0.81 克/米^2
(1.8%碘化物,平均粒子尺寸 2.5×0.096 微米)	
成色剂 MC-1	0.075
成色剂 MM-1	0.11
成色剂 IR-7	0.011
明胶	1.60

第 8 层: 第三感绿乳剂层

溴碘化银乳剂	0.97 克/米^2
(2.0%碘化物,平均粒子尺寸 3.8×0.12 微米)	
成色剂 MC-1	0.064
明胶	1.45

第 9 层: 黄滤光层

明胶	0.54 克/米^2
0xDS-1	0.086
染料 YFD-1	0.065

第 10 层: 第一感黄乳剂层

溴碘化银乳剂	0.54 克/米^2
(1.3%碘化物,平均粒子尺寸 0.54×0.086 微米)	
溴碘化银乳剂	0.52
(6.0%碘化物,平均粒子尺寸 0.96×0.26 微米)	
成色剂 YC-1	0.75
成色剂 IR-1	0.011
明胶	2.26

第 11 层: 第二感黄乳剂层

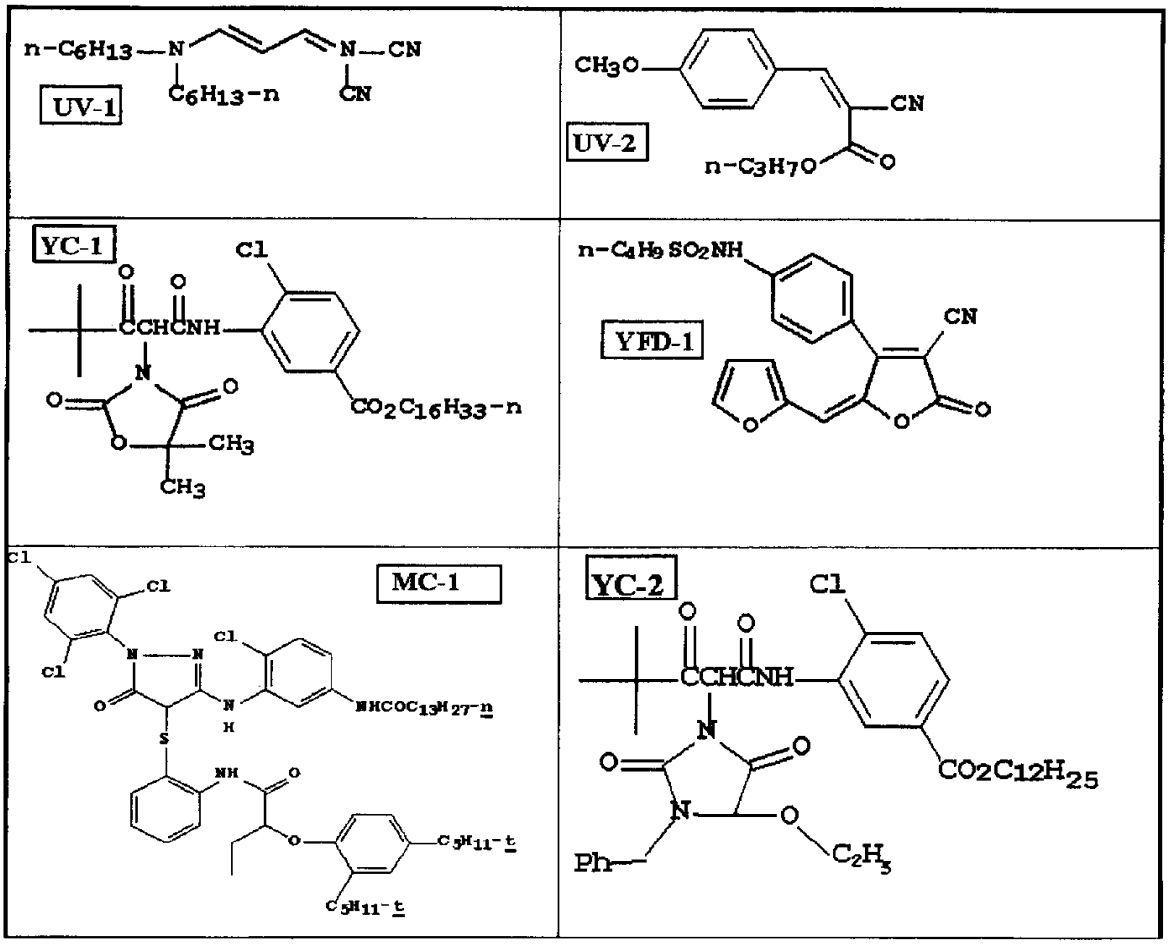
溴碘化银乳剂	1.16 克/米^2
(2.0%碘化物,平均粒子尺寸 4.6×0.12 微米)	
成色剂 YC-1	0.28
成色剂 IR-1	0.032
成色剂 B-1	0.0054
明胶	1.83

第 12 层: 第一护膜

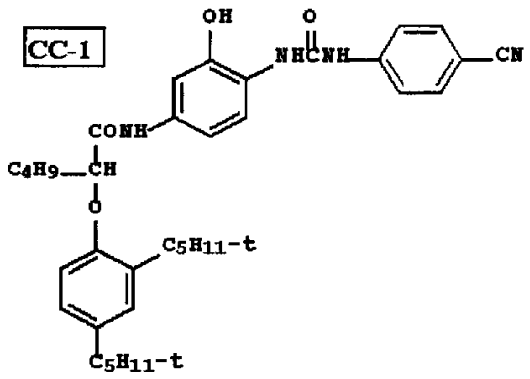
明胶	0.82 克/米^2
溴化银李普曼乳剂	0.27
染料 UV-1	0.16
染料 UV-2	0.16

第 13 层: 第二护膜

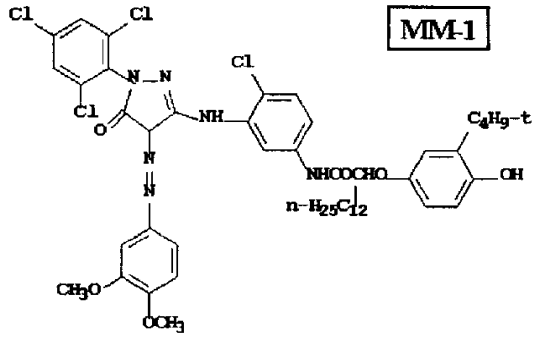
明胶	0.89 克/米^2
聚甲基丙烯酸甲酯颗粒	0.11
(直径约为微米)	


UV-1
UV-2
YC-1
YFD-1
MC-1
YC-2

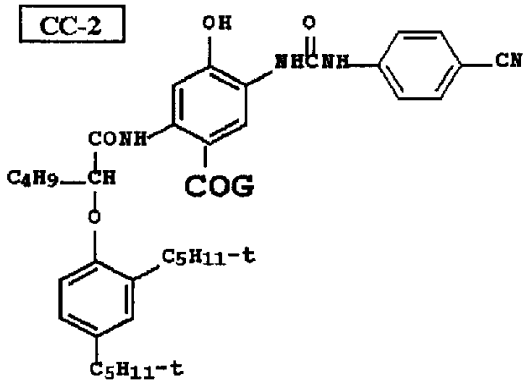
CC-1



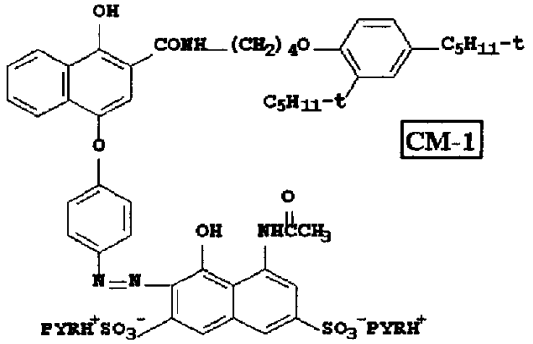
MM-1



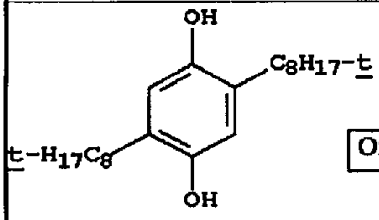
CC-2



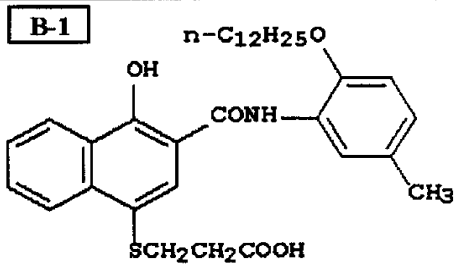
CM-1



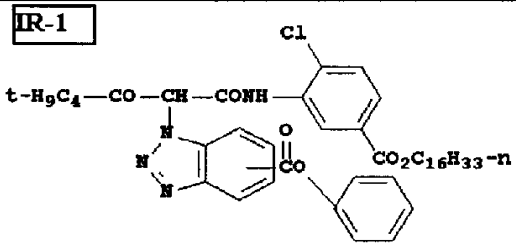
OxDS-1



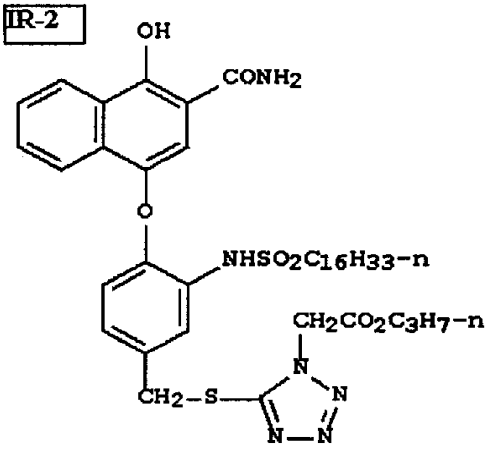
B-1



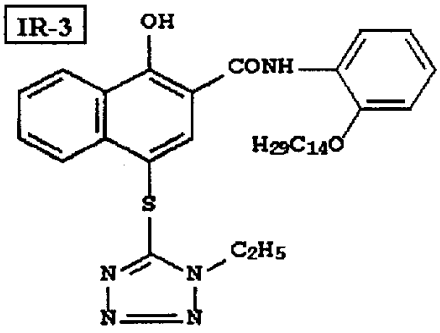
IR-1



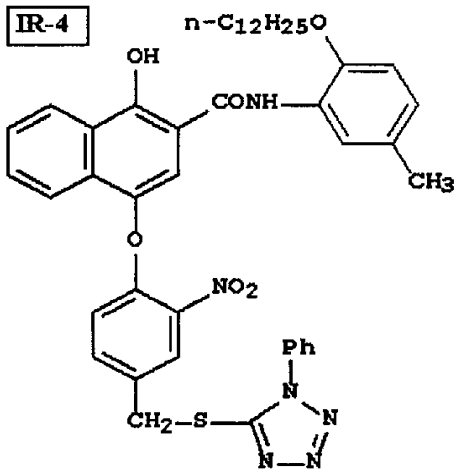
IR-2



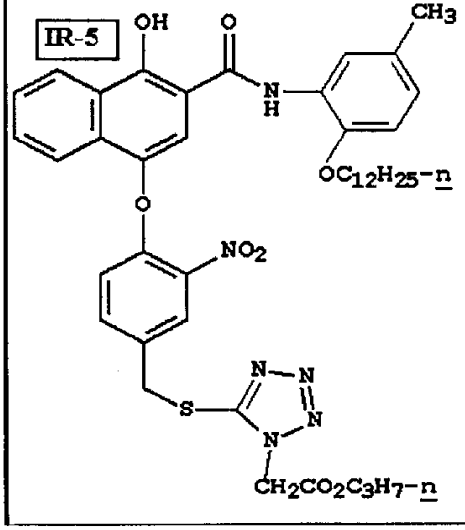
IR-3



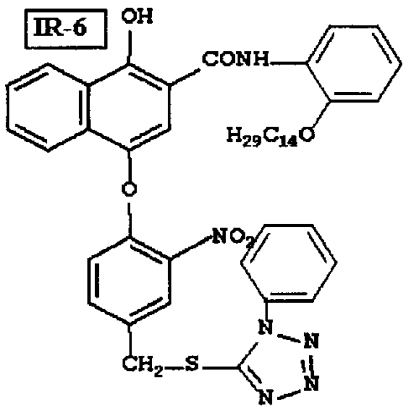
IR-4

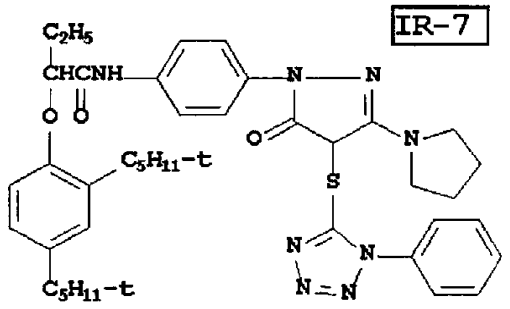


IR-5



IR-6



IR-7 	

另外，上面的那层还含表面活性剂，多层还含有占全部明胶 1.7%的二乙烯磺酰基甲基醚。

样品 2—7 制法同上，只是 ETARC 化合物 C-2 在层 4 中代替了成色剂 CC-2，用量水平为 0.064 克/米^2，而 C-1 则用 0.075 克/米^2，而 E-1，E-3，E-15 和 E-17 均用 0.086 克/米^{2}去代替。

每一例的样条都给以 5500K，1/100′的梯级曝光并以 British Journal of Photography 1982 Annul，209 页所描述的加工法来显影（其中包含用对-苯二胺类化合物来显影）。测量加工的影像对红光和绿光的响应，获得在灰雾水平以上密度中 0.15 这一点的速度。

另外，一个样条对 5500K+雷登 99，1/100′梯级曝光条件进行曝光，并如上述的那样显影。在比灰雾密度水平以上 0.02 处的曝光量还高 0.6 log E 的相应点处，即在灰雾水平+0.02+0.6LogE 处测量分色影像的密度。将此密度与中灰曝光的相应密度比较，将它们的差别列于下表中：

表 2

例	ETARC	Δ 感红速度 (Log E)	Δ 感绿速度 (Log E)	Δ 密度 (G_{sep} - G_{neut})	ClogP
1	无 ETARC	0	0	0.072	
2	C-2 （比较例）	0.17	0.17	0.031	0.79
3	C-1 （比较例）	0.098	0.057	0.087	1.7
4	E-3 （本发明）	0.071	0.017	0.063	2.7
5	E-1 （本发明）	0.056	-0.005	0.068	2.9
6	E-15（本发明）	0.005	-0.030	0.054	3.8
7	E-17（本发明）	0.012	-0.037	0.081	4.3

在样品 4—7 中，按照本发明，红与绿层间的 ETARC 在效果上有区别，而且尽管有 ETARC 的掺混，多层的层间效应仍清楚地保持。

实施例 2

样品 8—10 的制备如例 1 的样品制备法，只是以 0.075 克/米^2 用量的 E-4 和 C-3 的代替例 1 中层 4 的成色剂 CC-2。结果表示在表 3 中。

表 3

例	ETARC	Δ 感红速度 (Log E)	Δ 感绿速度 (Log E)	Δ 密度 (G_{sep} - G_{neut})	ClogP
8	无 ETARC	0	0	0.054	
9	C-3 （比较例）	0.11	0.12	0.028	0.81
10	E-4 （本发明）	0.10	-0.02	0.052	2.4

在样品 10 中，按照本发明，红与绿层间的 ETARC 在效果上有区别，而且尽管有 ETARC 的掺混，多层的层间效应仍清楚地保持。