

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4053608号  
(P4053608)

(45) 発行日 平成20年2月27日(2008.2.27)

(24) 登録日 平成19年12月14日(2007.12.14)

(51) Int.Cl. F 1  
G03C 1/498 (2006.01) G03C 1/498 501

請求項の数 10 (全 23 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-504435 (86) (22) 出願日 平成10年5月26日(1998.5.26) (65) 公表番号 特表2002-505761(P2002-505761A) (43) 公表日 平成14年2月19日(2002.2.19) (86) 国際出願番号 PCT/US1998/010616 (87) 国際公開番号 W01998/059279 (87) 国際公開日 平成10年12月30日(1998.12.30) 審査請求日 平成17年4月13日(2005.4.13) (31) 優先権主張番号 08/881,407 (32) 優先日 平成9年6月24日(1997.6.24) (33) 優先権主張国 米国(US)</p>	<p>(73) 特許権者 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク 1465 O, ロチェスター, ステイト ストリート 343 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 弁理士 鶴田 準一 (74) 代理人 弁理士 竹内 浩二 (74) 代理人 弁理士 西山 雅也 (74) 代理人 弁理士 樋口 外治</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イリジウムと銅でドーピングされたハロゲン化銀粒子を有するフォトサーモグラフィ要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) イリジウムを含む第一ドーピング剤及び銅を含む第二ドーピング剤でドーピングされ、予備形成された、感光性ハロゲン化銀粒子、

(b) 非感光性で還元可能な有機銀塩、

(c) 非感光性で還元可能な有機銀塩用の還元剤並びに、

(d) バインダー

を含んでなる、少なくとも1つの熱現像可能であり、感光性で、画像形成性のフォトサーモグラフィ乳剤層を支持体上に有してなる、ネガ作用のフォトサーモグラフィ要素。

【請求項2】

温度70°F及び相対湿度50%の条件下で15ヶ月貯蔵した後の以下の式：

1日後の感度測定値 - 15ヶ月後の感度測定値

%デルタ =  $\frac{\text{1日後の感度測定値} - \text{15ヶ月後の感度測定値}}{\text{15ヶ月後の感度測定値}} \times 100$

1日後の感度測定値

で表わされる前記要素の感度特性のパーセント変化(%デルタ)が11.1%より小さい請求の範囲第1項に記載の要素。

【請求項3】

温度70°F及び相対湿度50%の条件下で15ヶ月貯蔵した後の前記要素のDminの上0.60及び2.00の濃度点間で測定した平均コントラスト - 1値が7.7%又はそれ以下だけ変化する請

求の範囲第1項に記載の要素。

【請求項4】

前記銅ドーピング剤が、1～100ppmの量で存在する、請求の範囲第1項に記載の要素。

【請求項5】

前記イリジウムが、1～100ppmの量で存在する、請求の範囲第1項に記載の要素。

【請求項6】

前記ハロゲン化銀粒子が、コア-シェル型粒子である、請求の範囲第1項に記載の要素。

【請求項7】

前記非感光性で還元可能な有機銀塩が、炭素数10～30の脂肪族カルボン酸の銀塩である、請求の範囲第1項に記載の要素。

10

【請求項8】

非感光性で還元可能な有機銀塩が、ベヘン酸銀である、請求の範囲第1項に記載の要素。

【請求項9】

前記ハロゲン化銀粒子が、0.1μmより小さな平均直径を有する、請求の範囲第1項に記載の要素。

【請求項10】

前記ハロゲン化銀粒子が、0.02～0.08μmの平均直径を有する、請求の範囲第1項に記載の要素。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

20

本発明は、予備形成され、イリジウムと銅でドーピングしたハロゲン化銀粒子を含有する、フォトサーモグラフィー要素に関する。本要素は、優れた貯蔵安定性と感度特性を有する。

発明の背景

熱で処理し、そして液体现像を必要としないハロゲン化銀含有フォトサーモグラフィー画像形成材料（即ち熱現像可能な写真要素）は、当業界で長年知られている。これらの材料は、“ドライシルバー（dry silver）”組成物又は乳剤としても知られており、一般的に、（a）照射された時に銀原子を生成する感光性化合物、（b）比較的又は完全に非感光性で、還元可能な銀源、（c）銀イオン、例えば非感光性で還元可能な銀源中の銀イオン用の還元剤（即ち現像剤）、及び（d）バインダー、を支持体上に被覆してなる。

30

フォトサーモグラフィー乳剤において、感光性化合物は一般的に、非感光性で還元可能な銀源に対して触媒的近傍に存在する必要がある、感光性ハロゲン化銀である。触媒的近傍は、銀原子（銀の小片、クラスター又は核としても知られている）が写真ハロゲン化銀の照射又は露光により生成される時に、これらの核が、銀小片の周辺の触媒作用の及ぶ範囲内で、還元可能な銀源の還元を触媒化できるように、これら2つの材料の緻密な物理的組み合わせ（association）を必要とする。銀原子（Ag<sup>0</sup>）が銀イオンの還元用触媒であり、そして、多くの異なる方法で、感光性ハロゲン化銀を、非感光性で還元可能な銀源の触媒的近傍に配置できることがずっと以前から分かっていた。ハロゲン化銀は、例えば、部分的メタセシス（metathesis）を達成するために、ハロゲン含有源を還元可能な銀源に添加する（例えば、米国特許第3,457,075号参照）、又は、ハロゲン化銀と還元可能な銀源を

40

共沈させる（例えば、米国特許第3,839,049号参照）などにより、その場で（in situ）生成させてもよい。ハロゲン化銀はまた、予備形成（つまり、“ex situ”形成）して有機銀塩に添加してもよい。フォトサーモグラフィー材料へのハロゲン化銀粒子の添加が1978年6月、Item No. 17029に述べられている。還元可能な銀源は、これらの“ex situ”予備形成されたハロゲン化銀粒子の存在下に生成させてもよい。当該技術分野には、ハロゲン化銀を“ex situ”生成すると、粒子の組成とサイズをより正確に制御でき、そのため、“in situ”技術を用いる場合よりも、フォトサーモグラフィー要素により特定の性質を、より均質に付与できるように報じられている。

50

酸の銀塩、又は類似分子量の酸の混合物が一般的に使用される。銀イミダゾレートなどの、他の有機酸の塩又は他の有機材料が提案されている。米国特許第4,260,677号には、非感光性で還元可能な銀源として、無機又は有機銀塩の錯体の使用が開示されている。

写真乳剤とフォトサーモグラフィー乳剤の両方において、写真用ハロゲン化銀を露光すると、銀原子 ( $\text{Ag}^0$ ) の小さなクラスターが生じる。これらのクラスターの画像分布は、潜像として知られている。一般的に、この潜像は、通常的手段では見えない。従って、可視画像を得るために感光性乳剤を更に現像しなければならない。これは、銀原子クラスター（即ち、潜像）を有するハロゲン化銀粒子の触媒近傍にある銀イオンを、還元することにより達成される。これにより、白黒画像を製造する。写真要素においては、ハロゲン化銀が還元されて白黒画像を形成する。フォトサーモグラフィー要素においては、非感光性の銀源を還元して可視白黒画像を形成し、一方、多くのハロゲン化銀はハロゲン化銀として残存し、還元されない。

フォトサーモグラフィー要素においては、しばしば「還元剤」と呼ばれる有機銀塩用の還元剤は、銀イオンを金属銀に還元でき、そして、好ましくは、約80 より高い温度に加熱されるまで比較的活性が低い、任意的な材料、好ましくは、任意的有機材料であってもよい。高温では、潜像の存在下、非感光性で還元可能な銀源（例えば、ペヘン酸銀）の銀イオンが、銀イオンの還元剤によって還元される。その結果、元素銀の白黒ネガ画像が生じる。

没食子酸メチル、ヒドロキノン、置換ヒドロキノン、カテコール、ピロガロール、アスコルビン酸及びアスコルビン酸誘導体などの従来の写真現像剤は有用であるが、これらは非常に反応性のフォトサーモグラフィー配合物になり、フォトサーモグラフィー要素の調製及び被覆過程でカブリを生じる傾向がある。結果として、ヒンダードフェノール還元剤が伝統的に好まれてきた。

電子的貯蔵画像データの、感光性フィルム又は紙への出力源として、発光ダイオード (LED)、ブラウン管 (CRT) 及び特に半導体レーザダイオードなどの低照射光源が、市販品として数多く入手できるようになったのに伴い、波長と光強度に対する感度においてそのような露光源にマッチする、より高感度のフォトサーモグラフィー要素を製造するための努力が払われてきた。そのような製品は、レーザースキャナーにおいて特に有用性が発揮される。

#### フォトサーモグラフィーと写真の間の相違点

画像技術においては、従来より、フォトサーモグラフィーの分野は、写真分野のそれとは明確に異なると認識されてきた。フォトサーモグラフィー要素は、湿式処理が必要な従来のハロゲン化銀写真要素と著しく異なる。

フォトサーモグラフィー画像要素においては、要素内に組込まれている現像剤の反応の結果として、可視画像を加熱によってつくる。現像には熱が必須であり、100 を越える温度が通常必要とされる。対照的に、従来の湿式処理写真画像要素は、可視画像を供するのに水系処理浴（例えば、現像浴と定着浴）中での処理が必要であり、そして、現像は、もっと中庸な温度（例えば、30 ~ 50 ）で通常、実施される。

フォトサーモグラフィー要素においては、光を捕捉するのに少量のハロゲン化銀のみを使用し、そして、熱で画像を生成させるために、別の銀形態（例えば、ペヘン酸銀）を使用する。このように、ハロゲン化銀は、非感光性で還元可能な銀源の、物理的現像のための触媒として作用する。対照的に、従来の湿式処理白黒写真要素では、一つの銀形態（例えば、ハロゲン化銀）のみを使用し：化学現像の際に、ハロゲン化銀自体が銀画像に転換されるか又は物理的現像の際に、外部からの銀源の添加を必要とする。更に、フォトサーモグラフィー要素では、単位面積あたりのハロゲン化銀が、従来の湿式処理ハロゲン化銀の僅か 1 / 100の量でよい。

フォトサーモグラフィーシステムは、ペヘン酸銀のような非感光性の銀塩を使用し、それが、潜像の現像時に、現像剤と共に関与する。化学的に現像する写真システムでは、直接、画像形成処程において非感光性の銀塩を採用しない。その結果、フォトサーモグラフィー要素における画像は、主として、非感光性の銀源（ペヘン酸銀）の還元によって生じ、

10

20

30

40

50

一方、白黒写真要素の画像では、主として、ハロゲン化銀によって生じる。

フォトサーモグラフィー要素において、システムの全ての「化学品」は要素自身の中に含まれる。たとえば、フォトサーモグラフィー要素は、現像剤（即ち、非感光性で還元可能な銀源用の還元剤）を、要素内に含有するが、他方、従来の写真要素は含有しない。フォトサーモグラフィー要素に現像剤が組込まれているため、フォトサーモグラフィー乳剤を被覆する時に、「カブリ」形成を増加するおそれがある。いわゆるインスタント写真においてさえ、現像が望まれる時まで、現像剤は、感光性ハロゲン化銀から物理的に分離される。被覆、貯蔵及び処理後のエージング時でのカブリの形成を最小にするよう、フォトサーモグラフィー要素の調製と製造に多大の努力が払われてきた。

同様に、フォトサーモグラフィー要素において、現像の後も、未露光ハロゲン化銀が固着的に残存するため、現像が更に進まないように要素を安定させる必要がある。対照的に、更なる画像形成を防ぐため、現像の後で写真要素からハロゲン化銀を除去する（即ち、定着工程）。

フォトサーモグラフィー要素において、多様なバインダーが可能であり、そして、これらの要素を調製するのに多くのバインダーが有用である。対照的に、写真要素では、ゼラチンのような親水性コロイドバインダーに、ほとんど独占的に限定される。

フォトサーモグラフィー要素は熱処理が必要なため、製造と使用において異なる配慮が要求され、そして、明確に異なる問題が生じる。更に、画像形成プロセス時における直接的な効果を持つよう意図した添加剤（例えば、安定剤、カブリ防止剤、増速剤、増感剤、超増感剤など）の効果は、フォトサーモグラフィー要素に組込まれるか、写真要素に組込まれるかによって変化し得る。

これら及びその他の違いから、従来のハロゲン化銀写真においては一つの効果しか持たない添加剤が、基本となる化学がもっと複雑であるフォトサーモグラフィー要素中では全く異なる挙動を持ち得る。例えば、ハロゲン化銀システム用のカブリ防止剤が、フォトサーモグラフィー要素中に組込まれた時に、種々のタイプのカブリを引き起こすことは珍しくない。

フォトサーモグラフィー要素と写真要素の相違点が、「Imaging Processes and Materials」（Neblette第八版）；J. Sturge他編；Van Nostrand Reinhold；ニューヨーク、1989年、第9章、「Unconventional Imaging Processes」；E. Brickman他編；The Focal Press；ロンドン及びニューヨーク；1978年、第74～75頁及び、C-f Zou, M. R. V. Shayun, B. Levy, and N Serpone「J. Imaging Sci. Technol.」1996年、40巻、94～103頁に述べられている。

より感受性のフォトサーモグラフィー材料を作る努力の中で、非常に低レベルに維持するのが最も困難なパラメータの一つが、種々のタイプのカブリ又は $D_{min}$ である。カブリは、現像の後に、要素の非画像領域に現れる偽画像濃度で、 $D_{min}$ として感度測定結果にしばしば報告される。

スピード、コントラストそして耐カブリ性の維持なしに、市販品として有用な材料を調製するのは難しい。感度を改良し、耐カブリ性を維持するため、種々の技術を使用してきた。

米国特許第3,839,049号には、予備形成したハロゲン化銀粒子と有機銀塩分散体を組み合わせる方法が開示されている。米国特許第4,161,408号（Winslowら）には、ハロゲン化銀乳剤の存在下に銀石鹼を形成させて、ハロゲン化銀乳剤と銀石鹼を組み合わせる方法が開示されている。米国特許第3,839,049号と比較して、この特許のプロセスの感度測定上の有益性は何も主張されていない。米国特許第4,161,408号のプロセスは、アルカリ又は前記脂肪酸の金属塩の存在なしに、酸の融点より高い温度に保持して、長鎖脂肪酸の水中分散体中に、ハロゲン化銀粒子を攪拌しながら添加し、次いで、酸をそのアンモニウム又はアルカリ金属塩に変換し、分散体を冷却し、更に、アンモニウム又はアルカリ金属塩を、酸の銀塩に転換する工程を含む。

米国特許第4,212,937号は、貯蔵安定性と感度を改良するため、ハロゲン分子又は有機ハロアミドと組合わせた、窒素含有有機塩基の使用を述べている。

10

20

30

40

50

1986年6月17日に公開された、特開昭61-129642号公報は、カラー形成性フォトサーモグラフィ乳剤におけるカブリを低減するための、ハロゲン化合物の使用が述べられている。これらの化合物には、フェニル - ( , -ジブロモベンジル) ケトンのようなアセトフェノン類が含まれる。

米国特許第4,152,160号には、フォトサーモグラフィ要素における、安息香酸とフタル酸などのカルボン酸の使用が述べられている。これらの酸は、カブリ防止剤として使用する。

米国特許第3,589,903号には、スピード感度とエージング安定性を改良するための、フォトサーモグラフィハロゲン化銀乳剤における、少量の水銀イオンの使用が述べられている。

10

米国特許第4,784,939号には、ハロゲン化銀フォトサーモグラフィ乳剤のカブリを低減し、貯蔵安定性を改良するための、定義された式で表される安息香酸化合物類の使用が述べられている。カブリと安定性を改良する方法として、乳剤へのハロゲン分子の添加も述べられている。

米国特許第5,064,753号には、合計で4~40モル%のヨウ化銀を含有し、コア内よりシェル内のヨウ化銀含量が低い、コア-シェル型ハロゲン化銀粒子を含有する、熱現像可能な写真材料が開示されている。ハロゲン化銀結晶中に、4モル%より多いヨウ化銀を含有させると、感光性が向上し $D_{min}$ が低下すると報告されている。ハロゲン化銀自体が、現像過程で銀金属に還元される主要成分である。

特開昭63-300234号公報には、感光性ハロゲン化銀、還元剤及びバインダーを含む、熱現像可能な感光材料が開示されている。感光性ハロゲン化銀は、0.1~40モル%のヨウ化銀含量、及び、コア/シェル粒子構造を有する。感光性ハロゲン化銀粒子は、更に金で増感される。材料は、良好な感度と低カブリ性を有する構造体を供すると報告されている。

20

米国特許第5,434,043号には、ドライシルバータイプのフォトサーモグラフィ材料の感度と画像品質を改良するための、イリジウムをドーピングした、予備形成されたAgX粒子が開示されている。

従来の湿式ハロゲン化銀化学において、ハロゲン化銀乳剤を増感させ、高強度における相反不軌を低減させるため、遷移金属ドーパント(dopant)を使用すること、特にVIII族遷移金属イオンを使用することが知られている。米国特許第5,051,344号と欧州特許743,554号の両方には、ドーピング剤としてイリジウムと鉄を含む写真材料が開示されている。材料は、良好なスピード感度とコントラスト特性を有すると開示されている。

30

フォトサーモグラフィ材料が貯蔵又は「エージング」すると、多くの問題が生じる。前述のように、従来のハロゲン化銀(AgX)化学と対照的に、フォトサーモグラフィ材料は、画像現像に必要な全ての薬品を含有する。周囲温度及び環境湿度で保存している過程で、AgX/銀石鹼と周囲の現像剤/トナーとの間の化学反応が徐々に起こり、その結果、非画像領域におけるカブリ形成、及び、スピード感度とコントラストの変化などの感度特性の緩慢な劣化が生じる。

カブリ形成に加え、フォトサーモグラフィ画像材料は、周囲温度と湿度でエージングする際に、スピード感度とコントラストの緩慢な変化を起こす傾向もある。高温及び高湿度下では、この感度特性の劣化過程が加速する。フォトサーモグラフィ材料に典型的に使用される安定剤は、カブリ形成防止に有効であるが、スピード感度とコントラストの変化を防ぐ点では効果がより少ない。それは、このタイプの不安定性が、通常、保存貯蔵中のAgX微細結晶の電子的及びイオンの性質の変化を伴うためである。これは典型的に、構造体中の全銀のごく少ない%を表すに過ぎない。

40

保存貯蔵条件下で、スピード感度とコントラスト性及び耐カブリ性を維持できるフォトサーモグラフィ材料を調製するために、使用し得るフォトサーモグラフィ乳剤のニーズがある。

#### 発明の要約

本発明者は、イリジウムと銅でドーピングした、予備形成したハロゲン化銀粒子が、予備形成したドライシルバ-石鹼配合物の一部として使用した時に、著しく優れた貯蔵安定性

50

を呈することを見出した。

これらのネガ作用の熱現像可能なフォトサーモグラフィ要素は、少なくとも1つの感光性で、画像形成性のフォトサーモグラフィ乳剤層を有する支持体を含み、乳剤層は：

(a) イリジウムを含む第一ドーピング剤、及び、銅と鉄を含む第二ドーピング剤でドーピングされ、予備形成された感光性ハロゲン化銀粒子；

(b) 非感光性で、還元可能な銀源；

(c) 非感光性、還元可能な銀源用の還元剤；並びに

(d) バインダー

を含む。

イリジウムと銅でドーピングされ、予備形成されたハロゲン化銀粒子を有し、特に、予備形成粒子の存在下に銀石鹼の形成を伴う、フォトサーモグラフィ乳剤及び要素の形成プロセスもまた開示されている。プロセスは、ドーピングされたハロゲン化銀乳剤を提供し、乳剤を有機酸又は有機酸の非銀塩の存在下に置き、そして、非銀塩又は有機酸を、ドーピングされたハロゲン化銀乳剤の存在下に、銀塩に変換する工程を含む。

本発明のフォトサーモグラフィ要素は、例えば、従来の白黒フォトサーモグラフィ、電子的に作られる白黒ハードコピー記録、写植用グラフィックアーツ領域、高コントラスト写真マスクとデジタル校正、非破壊試験、大気監視と遠隔測定並びにX線画像形成、医療診断レーザー画像形成及びデジタル放射線画像形成用の医療技術などにおいて使用することができる。本発明のフォトサーモグラフィ要素は、良好な貯蔵安定性を供するのに加え、安定性、強い吸収性、高濃度、高解像度、良好な鮮明さを有する白黒画像の高い感光速度及び乾式で迅速な処理も供する。

本発明のフォトサーモグラフィ要素を画像露光し、次いで、好ましくは、実質的に水が存在しない条件下で、約80 ~ 約250 (176 ° F ~ 482 ° F) で約1秒 ~ 約2分間、加熱現像すると、白黒銀画像が得られる。

本明細書で用いる、実質的に水が存在しない条件下での加熱とは、80 ~ 250 の温度で、周囲に存在する程度の水蒸気下での加熱を意味する。用語「実質的に水が存在しない条件」は、反応系が空気中の水とほぼ平衡状態にあり、反応の誘起又は促進のために、特別に又は積極的に外部から要素に水を供給しないことを意味する。そのような条件は、T. H. James, 「The Theory of the Photographic Process」、第4版、Macmillan 1977年、第374頁に述べられている。

本明細書で用いる用語「ドーピングされたハロゲン化銀粒子」又は「ドーピングされたハロゲン化銀乳剤」は、イリジウムと銅をドーピングされたハロゲン化銀粒子、及び、そのような粒子を含む乳剤を述べるのに使われる。

「フォトサーモグラフィ要素」は、少なくとも1つのフォトサーモグラフィ乳剤層又は2層の(two trip)フォトサーモグラフィ層(ハロゲン化銀と還元され得る銀源が一方の層に存在し、他の必須成分又は望ましい添加剤を、隣接するコーティング層に所望通り分配した「2層(two trip)コーティング」、及び、支持体、上塗り層、ブロッキング層、ハレーション防止層、下塗り又はプライマー層などのいずれをも含んでなる構造体を意味する。

「乳剤層」は、非感光性で還元可能な銀源、及び、感光性ハロゲン化銀を含有する、フォトサーモグラフィ要素の層を意味する。

「スペクトルの紫外領域」は、約400nmと等しいか又はそれ以下の、好ましくは約100nm ~ 約400nm (人間の肉眼でしばしば見える範囲ではあるが、405又は410nmまで含む場合もある) のスペクトル領域を意味する。より好ましくは、スペクトルの該紫外領域は、約190nm ~ 約400nmの領域である。

「スペクトルの短波長可視領域」は、約400nm ~ 約450nmのスペクトル領域を意味する。

「スペクトルの可視領域」は、約400nm ~ 約750nmを意味する。

「スペクトルの赤領域」は、約600nm ~ 約750nm、好ましくは、約630nm ~ 約700nmを意味する。

「スペクトルの赤外領域」は、約750nm ~ 約1400nm、好ましくは、約750nm ~ 約1000nmを意

10

20

30

40

50

味する。

本発明のその他の態様、利点及び有益性は、詳細な説明、実施例及び請求の範囲から明白である。

発明の詳細な説明

本発明のフォトサーモグラフィ要素及び材料は、イリジウムと銅をドーピングしたハロゲン化銀粒子を含む。このドーピング剤の組合わせは、本発明の乳剤と要素に驚くほど良好な貯蔵安定性を与える。

予備形成し、ドーピングした感光性ハロゲン化銀

感光性ハロゲン化銀粒子におけるハロゲン化銀のイリジウムと銅のドーピングの他には、ハロゲン化銀の種類に関する特別な制限はない。感光性ハロゲン化銀は、臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、沃臭化銀、沃臭塩化銀、臭塩化銀のような任意の感光性ハロゲン化銀でもよい。感光性ハロゲン化銀は、還元可能な銀源として作用する、非感光性で還元可能な銀化合物の触媒的近傍に存在しさえすれば、任意の方法によって乳剤層に添加し得る。

ハロゲン化銀粒子は、全体的に均一な比率を有してもよく、例えば、臭化銀とヨウ化銀の比率が連続的に変わる傾斜ハライド含量を有してもよく又はあるハライド比率の分離したコアと、別のハライド比率の分離したシェルを有するコア-シェル型であってもよい。

欧州公開特許出願番号0627660号に開示されたイリジウムでドーピングされたハロゲン化銀粒子を、銅でドーピングするのが便利である。米国特許第5,434,043号に開示された、イリジウムでドーピングされたコア-シェル型ハロゲン化銀粒子を、銅でドーピングするのが、特に便利である。

本発明で用いる、好ましい、イリジウムと銅でドーピングされた、感光性で、予備形成したハロゲン化銀粒子は、「シェル」として知られる表面層が、「コア」として知られる内部相又はバルクよりも低いヨウ化銀含量を有する、ドーピングされたコア-シェル構造によって特徴づけられる。もし、ドーピングされたコア-シェル型ハロゲン化銀粒子の表面層中のヨウ化銀含有量が、内部相中のそれより高いか又は等しいと、貯蔵又はエージングの際に、 $D_{min}$ 及びカブリが増加するなどの不利益が生じるおそれがある。

ドーピングされたハロゲン化銀粒子は、コアが4~14モル%のヨウ化銀を含有し、ハロゲン化銀粒子に含有されるヨウ化銀の合計が4モル%未満少ないという制約に従い、シェルがより少ないか又はゼロのヨウ化銀を含有する、ドーピングされたコア-シェル型の(時々「層状の」と言われる)ハロゲン化銀粒子であり得る。好ましくは、コアは、ハロゲン化銀粒子中の全ヨウ化銀の内の50モル%を含有する。

本発明で用いられる、ドーピングされたコア-シェル型の感光性ハロゲン化銀粒子は、内部相(コア)中より表面層(シェル)中の方が低いヨウ化銀含量であれば十分ではあるが、シェルのヨウ化銀含量が、コアのヨウ化銀含量より少なくとも約2~12モル%低いことが好ましい。シェルは、塩化銀、臭化銀、臭塩化銀、沃塩化銀又は沃臭銀から成ってよい。

本発明で使用する好ましいドーピングされたコア-シェル型ハロゲン化銀粒子は、先ず単分散性の感光性ハロゲン化銀粒子からコアを作り、次いで、それぞれのコアの上にシェルをコーティングすることによって調製することができる。コアとして作用する、所望のサイズを有する単分散性のハロゲン化銀粒子は、pAgを一定レベルに保持して、「二重噴射」法を用いて形成することができる。二重噴射法において、ハロゲン化銀は、銀イオン(即ち、pAg)を一定レベルに保持して、銀源(硝酸銀など)とハロゲン源(塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム又はそれらの混合物など)の同時添加によって、銀イオン濃度(即ち、pAg)を一定のレベルに保持するようにして形成できる。

ドーピングされたコア-シェル型乳剤用のコアとして作用する、感光性ハロゲン化銀粒子を含んでなるハロゲン化銀乳剤は、P. Glafkides, 「Chemie et Physique Photographique」, Paul Montel, 1967; G. F. Duffin, 「Photographic Emulsion Chemistry」, The Focal Press, 1966及びV.L. Zelikmanら、「Making and Coating Photographic Emulsions」, The Focal Press, 1964年などの、種々の参考例に述べられている方法を使用して調製してよい。ドーピングされたコア-シェル型乳剤用のコアとして作用する、高度に単分散

10

20

30

40

50

した粒子を含有するハロゲン化銀乳剤は、特開昭54 - 48521号に述べられたように調製してよい。次いで、シェルは、単分散乳剤を作るのに採用された方法に従って、このようにして調製された各々の単分散コア粒子上で連続的に成長させられる。その結果、本発明に使用するのに適した、単分散性のドーピングされたコアシェル型のハロゲン化銀粒子を含んでなるハロゲン化銀乳剤が得られる。

本発明に使用する「単分散性のハロゲン化銀乳剤」なる用語は、存在するハロゲン化銀粒子が、平均粒子サイズに関するサイズ分散が、以下に具体化するレベル以下であるようなサイズ分布を持つ乳剤を意味する。形状が均一で、粒子サイズが多少異なるハロゲン化銀粒子からなる感光性ハロゲン化銀から作られる乳剤（「単分散性乳剤」）は、本質的に正規分布のサイズを持ち、そして、その標準偏差が容易に計算できる。サイズ分布（%）の広がりを（標準偏差 / 平均粒子サイズ）× 100によって定義づけるとすれば、本発明に使用される単分散性の感光性ハロゲン化銀粒子は、好ましくは、15%より小さな、そして、より好ましくは、10%より小さな分布の広がりを有する。

本発明のフォトサーモグラフィ要素において、平均粒子サイズは、典型的には0.10 μmより小さく、好ましくは0.09 μmより小さく、より好ましくは0.075 μmより小さく、そして、最も好ましくは0.06 μmより小さい。当業者は、ハロゲン化銀粒子については実用的な有限の下限値があり、その下限値は、粒子が分光的に増感される波長に部分的に依存することを理解しており、そのような下限値は、例えば約0.01又は0.005 μmである。

感光性で、ドーピングされたハロゲン化銀粒子の平均サイズは、粒子が球状であれば、平均直径で表し、そして、粒子が立方体又は他の非球形状であれば、投影された像に対する等価円の平均直径で表される。

粒子サイズは、粒子サイズ測定技術に通常使用される任意の方法によって求められる。代表的な方法が「Particle Size Analysis」, ASTM Symposium on Light Microscopy, R. P. Loveland, 1955年, 第94 ~ 122頁; 及び、「The Theory of the Photographic Process」, C. E. Kenneth Mees and T. H. James, 第三版、第二章、Macmillian社、1966年に述べられている。粒子サイズ測定値は、粒子の投影面積又はそれらの直径の近似値でも表される。これらは、もし、問題の粒子が実質的に均一形状であれば、合理的に正確な結果を提供する。

本発明の、感光性で、ドーピングされたハロゲン化銀粒子の形状は、何ら制限されるものではない。ハロゲン化銀粒子は、立方体、八方晶系、四面体、斜方晶系、円筒状、層状、双状、小板状などを含む任意の晶癖を有してよいが、これらに限定されるものではない。所望であれば、これらの結晶の混合物も使用できる。

金属ドーパントは、ハロゲン化銀粒子の形成過程の任意の時点で添加してよい。それらは、粒子形成プロセスの全過程で存在してもよく又は粒子形成プロセスの種々の段階で添加されてもよい。少なくともいくつかのドーパントが、粒子の「半径」の外側の半分中に存在するのが好ましい。

本発明のイリジウムドーパントを提供するのに使用するイリジウム化合物は、水溶性イリジウム化合物であってよい。そのような水溶性イリジウム化合物の例には、ハロゲン化イリジウム(III)化合物、ハロゲン化イリジウム(IV)化合物、配位子としてハロゲン、アミン、オキサレートなどを含有するイリジウム錯塩などが含まれる。そのような塩としては、ヘキサクロロイリジウム(III)及び(IV)錯塩、ヘキサミンイリジウム(III)及び(IV)錯塩、及び、トリオキサレートイリジウム(III)及び(IV)錯塩などが挙げられる。これらの三価及び/又は四価の化合物の任意の組み合わせを使用できる。イリジウム化合物は、水又はいずれの他の適当な溶媒中への溶液の形態で使用してよい。イリジウム化合物溶液を安定化するために、通常使用する任意の方法を採用できる。特に、ハロゲン化水素の水溶液（例えば、塩酸、臭化水素酸など）、又は、ハロゲン化アルカリ（例えば、KCl, NaCl, KBr, NaBr）を、システムに添加できる。また、イリジウムでドーピングされた他のハロゲン化銀粒子を、イリジウム化合物がシステムに溶解するように、ハロゲン化銀粒子の調製の過程で使用してもよい。

本発明のハロゲン化銀粒子内に使用されるイリジウムの量は、通常、約  $1 \times 10^{-2}$  ~  $1 \times 10$

10

20

30

40

50

$10^{-7}$ モルイリジウム/モル銀、好ましくは、約  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ 、そして、より好ましくは、約  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ モルイリジウム/モル銀の範囲内である。

本発明のドーピングされたハロゲン化銀粒子の中に、第2のドーピング剤として銅を使用する。銅は、(+2)の状態にある任意の公知の銅含有化合物を用いて提供できる。そのような化合物の例としては、ふつ化銅(II)( $\text{CuF}_2$ )；塩化銅(II)( $\text{CuCl}_2$ )；臭化銅(II)( $\text{CuBr}_2$ )；ヨウ化銅(II)( $\text{CuI}_2$ )；酢酸銅(II)( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ )；炭酸銅(II)( $\text{CuCO}_3$ )；過塩素酸銅(II)( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ )；硫酸銅(II)( $\text{CuSO}_4$ )；テトラフルオロホウ酸銅(II)( $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ )；トリフルオロ酢酸銅(II)( $\text{Cu}(\text{OCOCF}_3)_2$ )；シアン化銅(II)( $\text{Cu}(\text{CN})_2$ )；チオシアン酸銅(II)( $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ )などが挙げられる。

銅ドーピング剤は、一般的に、約  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7}$ モル銅/モル銀、好ましくは、約  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル銅/モル銀、そして、より好ましくは、約  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル銅/モル銀の範囲で存在する。

本発明の要素中の、予備形成され、ドーピングされたハロゲン化銀乳剤は、水洗しなくてもよく又は溶解性塩を除去するために水洗してもよい。後者の場合、冷凍セット(chill-setting)及び漂白によって溶解性塩を除去することができ又は例えば、Hewitsonらの米国特許第2,618,556号；Yutzyらの米国特許第2,614,928号；Yackelの米国特許第2,565,418号；Hartらの米国特許第3,241,969号；Wallerらの米国特許第2,489,341号に述べられている手順によって、乳剤を凝集水洗することもできる。

本発明で使用する、感光性でドーピングされたハロゲン化銀は、非感光性で、還元可能な銀源の1モルあたり0.005モル~0.5モル、そして、好ましくは、0.01モル~0.15モルの範囲内で使用する。予備形成されたハロゲン化銀粒子の存在下における材料の有機銀石鹼への変換が本発明の好ましい態様であるが、ハロゲン化銀を、非感光性で、還元可能な銀源に対して触媒的近傍に置く、任意の状態に乳剤層に添加してもよい。

#### 増感剤

本発明で使用するハロゲン化銀は、従来の湿式ハロゲン化銀又は当業者に公知の熱現像型写真材料の増感に用いるのと類似の方法で、化学的に及び分光的に増感してよい。

例えば、硫黄、セレン、テルルなどを含有する化合物、又は、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム又はそれらの組合わせを含む化合物など、ハロゲン化錫などのような還元剤又はそれらの組合わせのような化学的増感剤で化学的に増感してよい。これらの手順の詳細は、T. H. James, 「The Theory of the Photographic Process」、第四版、第五章、第149~169頁に述べられている。適当な化学的増感手順は、Shepardの米国特許第1,623,499号、Wallerの米国特許第2,399,083号、McVeighの米国特許第3,297,47号及びDunnの米国特許第3,297,446号にも述べられている。また、1997年4月8日に提出された、発明の名称「フォトサーモグラフィーハロゲン化銀乳剤の化学的増感」の、Winslowらの米国特許第5,891,615号に述べられているように、ハロゲン化銀粒子表面の上又は周囲の硫黄含有化合物の分解によって、通常、酸化条件と高温下で、フォトサーモグラフィー乳剤中の感光性ハロゲン化銀を、化学的に増感するのも、特に効果的である。

感光性ハロゲン化銀への増感色素の添加は、ハロゲン化銀に可視及び赤外光への分光増感による高い感光性を提供するのに役立つ。このように、分光的にハロゲン化銀を増感させる種々の公知の色素を用いて、感光性ハロゲン化銀を分光的に増感してよい。使用できる増感色素の非限定的な例としては、シアニン染料、メロシアニン染料、シアニン錯体染料、メロシアニン錯体染料、ホロポーラー(holopolar)シアニン染料、ヘミシアニン染料、スチリル染料及びヘミオキサノール染料が挙げられる。これらの染料の中で、シアニン染料、メロシアニン染料及びメロシアニン錯体染料が特に有用である。米国特許第5,441,866号と第5,541,054号に記載されているシアニン染料が特に効果的である。

添加される増感色素の適当な量は、一般に、約  $10^{-10} \sim 10^{-1}$ モル、そして好ましくは、約  $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル色素/モルハロゲン化銀である。

#### 超増感剤

フォトサーモグラフィー要素の最大レベル以下のスピード感度を得て、更に感度を向上させるために、超増感剤の使用がしばしば望ましい。感度を増大させる任意の超増感剤を使

10

20

30

40

50

用できる。例えば、好ましい赤外超増感剤が、欧州公開特許番号0559228A1号に記載されており、それは次の式の複素芳香族メルカプト化合物又は複素芳香族ジスルフィド化合物を含む。

Ar - S - M 又は

Ar - S - S - Ar

(式中、Mは、戸水素原子又はアルカリ金属原子を表す。)

上記超増感剤において、Arは1個又はそれ以上の窒素、硫黄、酸素、セレン又はテルル原子を含有する複素芳香族環又は縮合複素芳香族環を表す。複素芳香族環が、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン、又はキナゾリノンを含むことが好ましい。しかし、他の複素芳香族環も本発明の趣旨に合致すると想定される。

複素芳香族環はまた、好ましい置換基例として、ハロゲン(例えば、BrとCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個又はそれ以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子のもの)及びアルコキシ(例えば、1個又それ以上の炭素原子、好ましくは、1~4個の炭素原子のもの)からなる群から選ばれる置換基を持ってよい。最も好ましい超増感剤は、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール(MMBI)、2-メルカプトベンゾチアゾール及び2-メルカプトベンゾオキサゾール(MBO)である。

超増感剤は、一般的に、乳剤層中に少なくとも0.001モルの増感剤/モル銀の量で使用する。通常、この範囲は、0.001~1.0モル化合物/モル銀、そして、好ましくは、0.01~0.3モル化合物/モル銀である。

#### 非感光性で還元可能な銀源

本発明は、非感光性で還元可能な銀源を含む。本発明で使用され得る該非感光性で還元可能な銀源は、還元可能な銀イオン源を含有する任意の化合物であってよい。好ましくは、それは、光に対して比較的安定で、80 又はそれより高い温度に加熱された時に、露光された光触媒(例えば、ハロゲン化銀)と還元剤の存在下に、銀画像を形成する銀塩である。

有機酸の銀塩、特に、長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。該鎖は、典型的には、10~30、好ましくは、15~28個の炭素原子を含む。適当な有機銀塩には、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩が含まれる。それらの例には、脂肪族カルボン酸の銀塩及び芳香族カルボン酸の銀塩が含まれる。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、フロ酸銀、リノール酸銀、酪酸銀、カンファー酸銀及びそれらの混合物が挙げられる。ハロゲン原子又はヒドロキシル基で置換できる銀塩も効果的に使用できる。芳香族カルボン酸の銀塩及び他のカルボキシル基含有化合物の好ましい例としては、安息香酸銀、3,5-ジヒドロキシ安息香酸銀、o-メチル安息香酸銀、m-メチル安息香酸銀、p-メチル安息香酸銀、2,4-ジクロロ安息香酸銀、アセトアミド安息香酸銀、p-フェニル安息香酸銀などの置換安息香酸銀；没食子酸銀；タンニン酸銀；フタル酸銀；テレフタル酸銀；サリチル酸銀；フェニル酢酸銀；ピロメリット酸銀；米国特許第3,785,830号に述べられているような3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩；及び、米国特許第3,330,663号に述べられている、チオエーテル基を含有する脂肪族カルボン酸の銀塩などが挙げられる。コーティング溶媒への高い溶解性を有し、そして、光散乱度が少ないコーティングを提供する、可溶性のカルボン酸銀も使用できる。そのようなカルボン酸銀が、米国特許第5,491,059号に記載されている。

メルカプト基又はチオン基を含有する化合物の銀塩及びそれらの誘導体も使用できる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリ

アゾールの銀塩；2 - メルカプト - ベンゾイミダゾールの銀塩；2 - メルカプト - 5 - アミノチアジアゾールの銀塩；2 - (2 - エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩；5 - アルキルチオグリコール酸の銀塩（但し、アルキル基は12~22個の炭素原子を持つ）などのチオグリコール酸の銀塩；ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩；チオアミドの銀塩；5 - カルボキシル - 1 - メチル - 2 - フェニル - 4 - チオピリジンの銀塩；メルカプトトリアジンの銀塩；2 - メルカプトベンゾオキサゾールの銀塩；米国特許第4,123,274号に述べられているような銀塩、例えば、3 - アミノ - 5 - ベンジルチオ1,2,4 - チアゾールなどの1,2,4 - メルカプトチアゾール誘導体の銀塩；米国特許第3,201,678号に開示されているような、3 - (2 - カルボキシエチル) - 4 - メチル - 4 - チアゾリン - 2 - チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩が挙げられる。

10

更に、イミノ基を含有する化合物の銀塩も使用できる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩及び例えば、メチルベンゾトリアゾール銀と5 - クロロベンゾトリアゾール銀などの、それらの置換した誘導体、米国特許第4,220,709号に記載の、1,2,4 - トリアゾール又は1 - H - テトラゾールの銀塩；及びイミダゾールとイミダゾール誘導体の銀塩などが挙げられる。

アセチレンの銀塩も使用できる。銀アセチリドが、米国特許第4,761,361号及び同第4,775,613号に述べられている。

銀半石鹼も使用できる。好ましい銀半石鹼の例は、解析の結果、ブレンド中に約14.5重量%の銀固形物を含有し、市販のペヘン酸のナトリウム塩の水溶液から沈澱させることにより調製する、ペヘン酸銀とペヘン酸の等モルブレンドである。

20

透明フィルムパッキング材の上に作られる透明シート要素では、透明なコーティングが必要である。この目的には、約15%以下の遊離のペヘン酸を含有し、解析の結果、約22%の銀を含有するペヘン酸銀全石鹼が使用できる。

銀石鹼乳剤の製造に使用される方法は、当業者には公知であり、Research Disclosure,1983年4月、項目22812、Research Disclosure,1983年10月、項目23419、及び米国特許第3,985,565号に開示されている。

現像の開始点を形成するハロゲン化銀及び非感光性で還元可能な銀源は、触媒的近傍（即ち、反応的組み合わせ（association））にあるべきである。「触媒的近傍」又は、「反応的組み合わせ」とは、同一層内、隣接層内、又は、1ミクロン（ $\mu\text{m}$ ）より薄い厚みを有する中間層によって互いに離された層内に、それらが存在すべきであることを意味する。ハロゲン化銀、及び、非感光性で還元可能な銀源が同一層内に存在するのが好ましい。

30

還元可能な銀源は、一般に、約5~約70重量%の乳剤層からなる。乳剤層が約10~約50重量%レベルで存在するのが好ましい。

#### 非感光性で還元可能な銀源用の還元剤

該有機銀塩用の還元剤は、銀イオンを金属銀に還元できる任意の化合物、好ましくは有機化合物でよい。フェニドン、ヒドロキノン、及び、カテコールなどの、従来の写真用現像剤が有用であるが、ヒンダードビスフェノール還元剤が好ましい。

ドライシルバースystemにおいて、フェニルアミドオキシム、2 - チエニルアミドオキシム及びp - フェノキシ - フェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム類；4 - ヒドロキシ - 3,5 - ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン類；2,2 - ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル - フェニルヒドラジドとアスコルビン酸の組み合わせなどの、脂肪族カルボン酸アリールヒドラジド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、ヒドロキノンとビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトン又はホルミル - 4 - メチルフェニルヒドラジンの組み合わせなどのレダクトン及び/又はヒドラジン；フェニルヒドロキシム酸、p - ヒドロキシフェニルヒドロキシム酸及びo - アラニンヒドロキシム酸などのヒドロキシム酸類、フェノチアジンとp - ベンゼンスルホンアミドフェノール又は2,6 - ジクロロ - 4 - ベンゼンスルホンアミドフェノールなどの、アジンとスルホアミドフェノールの組み合わせ； - シアノ - 2 - メチルフェニル酢酸エチル、 - シアノフェニル酢酸エチルなどの - シアノフェニル酢酸誘導体；2,4 - ジヒドロキシベンゾフェノン又は2,4

40

50

- ジヒドロキシアセトフェノンなどの、ビス - o - 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; 3 - メチル - 1 - フェニル - 5 - ピラゾロンなどの 5 - ピラゾロン類; ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトン、及びアンヒドロジヒドロ - ピペリドンヘキソースレダクトンなどのレダクトン類; 2, 6 - ジクロロ - 4 - ベンゼンスルホンアミドフェノールと p - ベゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤; 2 - フェニルインダン - 1, 3 - ジオンなどのインダン - 1, 3 - ジオン類; 2, 2 - ジメチル - 7 - t - ブチル - 6 - ヒドロキシクロマンなどのクロマン類; 2, 6 - ジメトキシ - 3, 5 - ジカルベトキシ - 1, 4 - ジヒドロピリジンなどの 1, 4 - ジヒドロピリジン類; 1 - アスコルビルパルミテート、アスコルビルステアレートなどのアスコルビン酸誘導体; 不飽和のアルデヒドとケトン; ある種の 1, 3 - インダンジオン類及び 3 - ピラゾリドン類 (フェニドン類) など広範囲の還元剤が開示されている。

ヒンダードビスフェノール現像剤は、与えられたフェニル環上に 1 個だけのヒドロキシル基を持ち、そして、該ヒドロキシ基に対してオルト位置の、少なくとも 1 個の追加の置換基を持つ化合物である。それらは、同一フェニル環上に 2 個のヒドロキシ基を含有する (たとえば、ヒドロキノンで見られるような)、従来の写真現像剤と異なる。ヒンダードフェノール現像剤は、異なるフェニル環上に位置しさえすれば、1 個より多いヒドロキシ基を含有してもよい。ヒンダードフェノール現像剤には、例えば、ビナフトール類 (つまり、ジヒドロキシビナフチル類)、ピフェノール類 (即ち、ジヒドロキシピフェニル類)、ビス (ジヒドロキシナフチル) メタン、ビス (ジヒドロキシフェニル) メタン類、ヒンダードフェノール類及びナフトール類などが含まれる。

ビス - o - ナフトール類の非制限的代表的例には、2, 2 - ジヒドロキシ - 1 - ビナフチル、6, 6 - ジプロモ - 2, 2 - ジヒドロキシ - 1, 1 - ビナフチル、及び、ビス (2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル) メタンなどが含まれる。追加の化合物については、米国特許第5,262,295号、第 6 欄、第12~13行を参照されたい。

ビスフェノール類の非制限的代表的例には、2, 2 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジ - t - ブチル - 5, 5 - ジメチルビスフェニル; 2, 2 - ジヒドロキシ - 3, 3, 5, 5 - テトラ - t - ブチルピフェニル; 2, 2 - ジヒドロキシ - 3, 3 - ジ - t - ブチル - 5, 5 - ジクロロビスフェニル; 2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 4 - メチル - 6 - n - ヘキシルフェノール; 4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3, 5, 5 - テトラ - t - ブチルピフェニル; 及び、4, 4 - ジヒドロキシ - 3, 3, 5, 5 - テトラメチルピフェニルが含まれる。追加の化合物については、米国特許第5,262,295号、第 4 欄、第17~47行を参照されたい。

ビス (ヒドロキシナフチル) メタン類の非制限的代表的例には、2, 2 - メチレン - ビス (2 - メチル - 1 - ナフトール) メタンが含まれる。追加の化合物については、米国特許第5,262,295号、6 欄、14~16行を参照されたい。

ビス (ヒドロキシフェニル) メタン類の非制限的代表的例には、ビス (2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチル - 5 - メチルフェニル) メタン (CAO - 5); 1, 1 - ビス - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサン (Pemanax又はNon ox); 1, 1 - ビス (3, 5 - テトラ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ) メタン; 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); 及び、2, 2 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパンが含まれる。追加の化合物については、米国特許第5,262,295号、第 5 欄、63行から第 6 欄、8 行までを参照されたい。

ヒンダードフェノール類の非制限的代表的例には、2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 4 - ジ - t - ブチルフェノール、2, 6 - ジクロロフェノール、2, 6 - ジメチルフェノール、及び、2 - t - ブチル - 6 - メチルフェノールが含まれる。

ヒンダードナフトール類の非制限的代表的例には、1 - ナフトール、4 - メチル - 1 - ナフトール、4 - メトキシ - 1 - ナフトール、4 - クロロ - 1 - ナフトール及び 2 - メチル -

10

20

30

40

50

1 - ナフトールが含まれる。追加の化合物については、米国特許第5,262,295号、第6欄、第17~20行を参照されたい。

還元剤は、画像形成層の1~15重量%で存在すべきである。多層要素において還元剤を乳剤層以外の層に追加する場合、約2~20%の僅かに高い割合の方がより望ましい傾向にある。

本発明のフォトサーモグラフィ要素は、コントラスト向上剤、共現像剤又はそれらの混合物を含有してもよい。例えば、米国特許第5,496,695号に述べられているトリチルヒドラジド又はホルミルフェニルヒドラジン化合物を使用してよく；米国特許第5,545,505号に述べられているアミン化合物も使用してよく；米国特許第5,545,507号に述べられているヒドロキシアミック酸化合物も使用してよく；米国特許第5,545,515号に述べられているアクリロニトリル化合物も使用してよく；米国特許第5,558,983号に述べられているN-アシル-ヒドラジド化合物も使用してよく；米国特許第5,634,339号に述べられている3-複素芳香族環-置換アクリロニトリル化合物も使用してよく；米国特許第5,637,449号に述べられている水素原子ドナー化合物も使用してよく；米国特許第5,705,324号に述べられている2-置換マロンジアルデヒド化合物も使用してよく；米国特許第5,654,130号に述べられている4-置換イソオキサゾール化合物も使用してよい。

本発明のフォトサーモグラフィ要素は、貯蔵安定剤、トナー、現像促進剤、アキュタンス染料、後加工安定剤又は安定剤前駆体及び他の画像改質剤などの他の添加剤を含有してもよい。

#### バインダー

本発明で使用される、感光性ハロゲン化銀、非感光性で還元可能な銀源、還元剤、及び、その他のいずれの添加物に、通常、少なくとも1つのバインダーが添加される。本発明で使用されるバインダー（類）は、個別で又は互いに組合わせて使用できる。バインダーは、溶液又は懸濁液中の他の成分を捕捉するのに十分な程度に極性である重合体材料、例えば、天然及び合成樹脂から選ばれるのが好ましい。

典型的な、親水性バインダーは、透明又は半透明な親水性コロイドである。親水性バインダーの例には、ゼラチン、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体などのような蛋白質、澱粉、アラビアゴム、プルラン、デキストリンなどの多糖類などの天然物質、及び、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体のような水溶性ポリビニル化合物などの合成重合体が含まれる。もう一つの親水性バインダーの例は、写真要素の寸法安定性向上の目的で使用されるラテックス状の分散ビニル化合物である。

典型的な、疎水性バインダーの例としては、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、酢酸セルロース、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、メタクリル酸エステル共重合体、マレイン酸無水物エステル共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体などが挙げられる。共重合体（例えば、三元共重合体）も、重合体の定義に含まれる。ポリビニルブチラールとポリビニルホルマールのようなポリビニルアセタール及びポリビニルアセテート、ポリ塩化ビニルのようなビニル共重合体が特に好ましい。

バインダーは、親水性でも疎水性でもよいが、銀含有層中において疎水性であることが好ましい。場合によって、これらの重合体は、2つ又はそれ以上の組合わせで使用してよい。

バインダーは、好ましくは、該乳剤層の約30~90重量%のレベル、そして、より好ましくは、約45~85%のレベルで使用される。非感光性で還元可能な銀源用の還元剤の性質と活性が、特定の現像時間と温度を必要とする場合、バインダーは、それらの条件に耐えねばならない。一般的に、バインダーが、250°F（121℃）で60秒間、分解せず、又は構造的完全性を失わないことが好ましく、350°F（177℃）で60秒間、分解せず又は構造的完全性を失わないことがより好ましい。

重合体バインダーは、そこに分散している成分を保持するのに十分な量、つまり、バインダーとして作用するのに有効な範囲で使用される。その有効範囲は、当業者により適切に求められる。

### フォトサーモグラフィー配合物

フォトサーモグラフィー乳剤層用の配合物を、バインダー、感光性ハロゲン化銀、非感光性で還元可能な銀源、非感光性で還元可能な銀源用の還元剤及び所望の添加剤を、トルエン、2-ブタノン又はテトラヒドロフランなどの不活性有機溶媒に分解及び分散させて調製する。

画像を改良する「トナー」又はそれらの誘導体の使用は、非常に望ましいが、本要素に必須ではない。トナーは、乳剤層の約0.01~10重量%の量、好ましくは、0.1~10重量%で存在できる。トナーは、米国特許第3,080,254号、同第3,847,612号及び同第4,123,282号に示されるように、フォトサーモグラフィー技術においては良く知られた化合物である。

トナーの例としては、フタルイミドとN-ヒドロキシフタルイミド；コハク酸イミド、ピラゾリン-5-オン、キナゾリノン、1-フェニルウラゾール、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン及び2,4-チアゾリジンジオンなどの環状イミド；N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミドなどのナフタルイミド；コバルトヘキサミントリフルオロアセテートなどのコバルト錯体；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾール及び2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールなどのメルカプタン；(N,N-ジメチルアミノメチル)-フタルイミドとN-(ジメチルアミノメチル)ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミドなどのN-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド；N,N-ヘキサメチレン-ビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチル-ピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウム)トリフルオロアセテート及び2-(トリプロモメチルスルホニルベンゾチアゾール)の組合わせのような、ブロックピラゾール、イソチウロニウム誘導体及びある種の光漂白剤の組合わせ；3-エチル-5-[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチル-エチリデン]-2-チオ-2,4-O-アゾリジンジオンなどのメロシアニン染料；4-(1-ナフチル)フタルアジノン、6-クロロフタルアジノン、5,7-ジメトキシフタルアジノン、及び、2,3-ジヒドロ-1,4-フタルアジジンジオンなどのフタルアジノン、フタルアジノン誘導体、又は、金属塩又はこれらの誘導体；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、キナゾリンジオン、ベンゾオキサジン又はナフトオキサジン誘導体のような、フタルアジンと1個又はそれ以上のフタル酸誘導体の組合わせ；ヘキサクロロロジン酸(III)アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウム、及び、ヘキサクロロロジン酸(III)カリウムなどの、画調改質剤のみならず、ハロゲン化銀のその場での生成のためのハライドイオン源としても機能する、ロジウム錯体；ペルオキシ二硫酸アンモニウムと過酸化水素などの無機ペルオキシドと過硫酸塩；1,3-ベンゾオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンゾオキサジン-2,4-ジオン、及び、6-ニトロ-1,3-ベンゾオキサジン-2,4-ジオンなどのベンゾオキサジン-2,4-ジオン；2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジン及びアザウラシルなどのピリミジンとasym-トリアジン；及び3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン及び1,4-ジ-(O-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレンなどのテトラアザペンタレン誘導体などが挙げられる。

本発明で使用されるフォトサーモグラフィー要素を、カブリ生成に対して更に保護し、貯蔵中の感度低下に対して更に安定化する。本発明の実施にあたって必要ではないが、カブリ防止剤として乳剤層に水銀(II)塩を添加するのが有利である。この目的に対して好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀と臭化水銀である。

単独又は組合わせて使用できる、その他の適当なカブリ防止剤と安定剤には、米国特許第2,131,038号及び同第2,694,716号に述べられているチアゾリウム塩、米国特許第2,886,437号に述べられているアザインゲン、米国特許第2,444,605号に述べられているトリアザインドリジン、米国特許第2,728,663号に述べられている水銀塩、米国特許第3,287,135号に述べられているウラゾール、米国特許第3,235,652号に述べられているスルホカテコール

10

20

30

40

50

、英国特許第623,448号に述べられているオキシム、米国特許第2,839,405号に述べられている多価金属塩、米国特許第3,220,839号に述べられているチウロニウム塩、米国特許第2,566,263号及び同第2,597,915号に述べられているパラジウム、白金及び金塩並びに米国特許第5,460,938号に述べられている2-(トリプロモメチルスルホニル)キノリン化合物が含まれる。現像の間に加熱を適用する際に安定剤を放出し得る、安定剤前駆体化合物も使用できる。そのような前駆体化合物が、例えば、米国特許第5,158,866号、同第5,175,081号、同第5,298,390号及び同第5,300,420号に述べられている。更に、一对の臭素原子と会合される、窒素含有複素環環化合物が、Skougの米国特許第5,028,523号に述べられている。

本発明のフォトサーモグラフィー要素は、米国特許第2,960,404号に述べられている種類のポリアルコールとジオールのような可塑剤と潤滑剤；米国特許第2,588,765号及び同第3,121,060に述べられているような脂肪酸又はエステル；及び、英国特許番号955,061に述べられているようなシリコン樹脂を含有することができる。

本明細書で述べられている乳剤層を含有するフォトサーモグラフィー要素は、澱粉、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、及び、米国特許第2,992,101号及び同第2,701,245号に述べられている種類のビーズを含む重合体ビーズのようなつや消し剤を含有してよい。

本発明に従った乳剤は、溶解性塩（例えば、塩化物、硝酸塩）、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号及び同第3,206,312号に述べられているようなイオン性重合体、又は、米国特許第3,428,451号に述べられているような不溶性無機塩を含む層のような、帯電防止層、又は、導電層を含有するフォトサーモグラフィー要素において使用してよい。

本発明のフォトサーモグラフィー要素は、静電気の影響を低下させ、処理装置の間の移送性を改良するために、導電性下引き層を含んでもよい。そのような層は、米国特許第5,310,640号に述べられている。

#### フォトサーモグラフィー構造体

本発明のフォトサーモグラフィー要素は、支持体上の一つ又はそれ以上の層で構築されてよい。単層要素は、トナー、アキュータンス染料、被覆助剤及びその他の添加剤のような任意の材料と同様に、ハロゲン化銀、非感光性で還元可能な銀源、非感光性で還元可能な銀源用の還元剤、バインダーを含有すべきである。

二層構造体（支持体上の異なる2層の被覆のため、しばしば、2往層（two-trip）構造体と称する）は、ハロゲン化銀と非感光性で還元可能な銀源を一方の乳剤層（通常、該支持体に隣接する層）に、そして、他の成分のいくつかを、第二層又は両層に含有すべきである。全ての成分を含有する単一乳剤層コーティング及び保護上塗り層を含有する二層構造体も想定される。

好ましくは重合体材料を含むバリア層も、本発明のフォトサーモグラフィー要素中に存在し得る。該バリア層用の重合体は、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、スルホン化ポリスチレンなどの天然及び合成の重合体から選んでよい。重合体は、場合いによってシリカなどのバリア助剤とブレンドする。

本発明のフォトサーモグラフィー要素は、ワイヤ巻付け棒（wire wound rod）コーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンコーティング、スライドコーティング、又は、米国特許第2,681,294号に述べられている種類のホッパーを用いる押出しコーティングを含む種々のコーティング手順で被覆され得る。所望ならば、米国特許第2,761,791号、同第5,340,613号及び英国特許番号837,095号に述べられている手順により、2層又はそれより多い層を同時に被覆できる。乳剤層に対する代表的な被覆間隙は、約10~150ミクロン（ $\mu\text{m}$ ）であり、そして、層は、強制空気中で約20~100 で乾燥し得る。マクベスカラー濃度測定器モデルTD504で測定した該層の厚みが、0.2より大きい、より好ましくは、0.5~4.5の範囲内の最大の画像濃度を供するように選ばれることが好ましい。

本発明のフォトサーモグラフィー要素は、アキュータンス色素とハレーション防止色素を含有できる。色素を、公知技術に従い、アキュータンス色素としてフォトサーモグラフィー乳剤中に組込んでよい。また、色素を、公知技術に従い、ハレーション防止裏打ち層、

10

20

30

40

50

ハレーション防止下引き層又は上塗り層として、ハレーション防止層中に組込んでよい。本発明のフォトサーモグラフィ要素が、乳剤と上塗り層が被覆されるのと反対側の支持体上にハレーション防止コーティングを有することが好ましい。本発明において有用なハレーション防止及びアキュタンス色素は、米国特許第5,135,842号、同第5,226,452号、同第5,314,795号及び同第5,380,635号に述べられている。

現像条件は、使用する構造体によって変わるが、典型的には、画像様露光の後、又は同時に行われる、実質的に無水条件で、中庸な高温での、フォトサーモグラフィック要素の加熱を含む。このように、約80 ~ 約250 (176 ° F ~ 482 ° F)、好ましくは、約100 ~ 約200 (212 ° F ~ 392 ° F)の適度の高温で、十分な時間、通常、約1秒 ~ 約2分間、該要素を加熱することにより、露光の後に得られる潜像が、現像され得る。白黒銀画像が得られる。加熱は、オープン、熱プレート、アイロン、熱ローラー、炭素又は酸化チタンを用いる熱発生器などの典型的な手段によって行われてよい。

所望ならば、画像形成された該要素を、潜像の安定性を強化して改良するのに十分な可視画像を得るのに不十分な温度と時間をかけて第一加熱工程で加熱し、その後で、可視画像を得るのに十分な温度と時間をかける第二加熱工程で加熱してもよい。そのような方法と利点が米国特許第5,279,928号に述べられている。

#### 支持体

本発明で使用されるフォトサーモグラフィ乳剤は、広範囲の支持体の上に被覆できる。支持体又は基材は、画像の要求に応じて広範囲の材料から選ばれ得る。支持体は透明又は少なくとも半透明であってよい。典型的な支持体には、ガラス、紙などと同様に、ポリエステルフィルム、下引き層付きポリエステルフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート又はポリエチレンナフタレート)、酢酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、ポリオレフィンフィルム(例えば、ポリエチレン又はポリプロピレン、又はそれらのブレンド)、ポリカーボネートフィルム、及び、関連する又は樹脂状の材料が含まれる。一般的には、柔軟な支持体、特に、部分アセチル化又は被覆され得る重合体フィルム支持体が、特に、重合体の下引き剤又はプライマー剤と一緒に、採用される。該支持体用の好ましい重合体材料は、ポリエステルのような良好な耐熱性を有する重合体である。特に好ましいポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートである。

米国特許第4,374,921号に示されているような、裏面に耐熱性層を有する支持体も、フォトサーモグラフィ画像システムに使用できる。

#### 写真マスクとしての使用

本発明のフォトサーモグラフィ要素は、非画像領域の350 ~ 450nmの範囲における吸光度が低い可能性を有するため、紫外線又は短波長可視光の輻射に感光性を有する画像媒体に対して引続いて露光を伴うプロセスへの使用が容易になる。例えば、フォトサーモグラフィ要素を、干渉性輻射とそれに続く現像により画像形成させると、可視画像が得られる。この現像されたフォトサーモグラフィ要素は、可視画像が存在する領域では、紫外線又は短波長可視光の輻射を吸収し、可視画像が存在しない領域では、紫外線又は短波長可視光の輻射を透過させる。そこで、この現像された要素をマスクとして使用し、紫外線又は短波長可視光の輻射エネルギー源、及び、紫外線又は短波長可視光の輻射に感光性の画像媒体、例えば、感光性樹脂、ジアゾ化合物、又はフォトレジスト、の間に置かれる。このプロセスは、画像媒体が印刷板を含み、そして、フォトサーモグラフィ要素が画像焼き付けフィルムとして供される場合に、特に有用である。

本発明の目的と利点を、今から以下の実施例で示すが、これらの実施例に列挙されている特定の材料とそれらの量は、その他の条件及び詳細と同様に、本発明を不当に制限するように解釈されるべきではない。

#### 実施例

以下の実施例で使用する全ての材料は、Aldrich Chemical社(Milwaukee, WI)などの標準市販品から容易に入手できる。全ての「%」、別途表示がない限り、重量基準である。下記の追加用語及び材料を使用した。

10

20

30

40

50

Acryloid A-21は、Rohm and Haas社，Philadelphia，PAから入手できるポリ（メタクリル酸メチル）重合体である。

Butvar B-79は、Monsanto社，St.Louis，MOから入手できるポリ（ビニルブチラール）樹脂である。

BZTは、ベンゾトリアゾールである。

CAB 171-15SとCAB 381-20は、Eastman Chemical社，Kingsport，TNから入手できるセルロースアセテートブチレート重合体である。

CBBAは、2 - ( 4 - クロロベンゾイル ) 安息香酸である。

MEKIは、メチルエチルケトン（ 2 - ブタノン ）である。

MeOHは、メタノールである。

MMBIは、5 - メチル - 2 - メルカプベンズイミダゾールである。これは、超増感剤である。

4 - MPAは、4 - メチルフタル酸である。

Nonoxは、1，1 - ビス（ 2 - ヒドロキシ - 3，5 - ジメチルフェニル ） - 3，5，5 - トリメチルヘキサン〔CAS RN = 7292 - 14 - 0〕で、St. Jean PhotoChemicals社，Quebecから入手できる。これは、非感光性で還元可能な銀源用のヒンダードフェノール還元剤（つまり、現像剤）である。これは、Permanax™WSOとしても知られている。

PETは、ポリエチレンテレフタレートである。

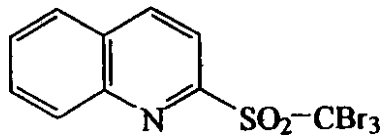
PHZは、フタルアジンである。

PHPは、ピリジニウムヒドロプロミドペルプロミドである。

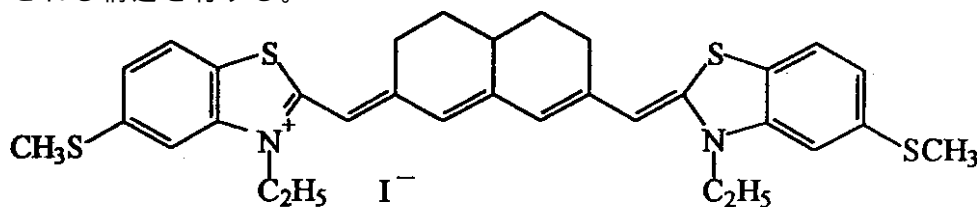
TCPAは、テトラクロロフタル酸である。

THDIは、デスモジュールN - 3300で、Bayer Chemical社から入手できるピウレット化されたヘキサメチレンジイソシアナートである。

カブリ防止剤 1（AF - 1）は、2 - (トリプロモメチルスルホニル)キノリンである。これは、米国特許第5,460,938号に述べられており、以下に示される構造を有する。

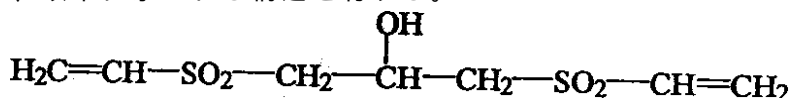


分光増感剤Dye - 1（SSD - 1）は、米国特許第5,541,054号に述べられており、以下に示される構造を有する。



SSD-1

ビニルスルホン - 1（VS - 1）は、欧州公開特許出願第0 600 589 A2号に述べられており、以下に示される構造を有する。



#### フォトサーモグラフィー要素の調製

予備形成された、イリジウムをドーピングしたコア - シェル型の4種類のハロゲン化銀フォトサーモグラフィー乳剤、A，B，C，Dを、次の手順により調製した。ドーパントの性質と量を表1に示す。

ドーピングしたコア - シェル型のヨードプロミド銀粒子の調製：29～30 でpAg9.5に保持した脱イオン水375mLに、フタル酸エステル化したゼラチンを20 g 溶解させた第一溶液（

10

20

30

40

50

溶液 A) に、臭化カリウム 27.4 g とヨウ化カリウム 3.32 g を含有する第二溶液 (溶液 B) 、及び、硝酸銀 2.3 mol/L を含有する水溶液である第三溶液 (溶液 C) を同時に添加した。Reserch Disclosure 17643号、及び、米国特許第 3,415,650号、同第 3,782,954号、そして同第 3,821,002号に述べられているような pAg フィードバック制御ループにより、pAg を一定値に保持した。準備した全硝酸銀のある % が添加された後で、溶液 B を、臭化カリウムとイリジウム塩 (乳剤試料 A と B) 、又は、臭化カリウムとイリジウム塩、そして、硝酸銅 (II) (乳剤試料 C と D) を含有するドーピング溶液 (溶液 D) と入れ換え、そして、溶液 C を溶液 E と入れ換えた。代替法として、イリジウムと銅 (II) 溶液を別個の溶液として調製し、銀とハライドの溶液と共に同時に添加することもできる。

このように、試料 A と B は、銅 (II) なしで、イリジウムをドーピングしたコア - シェル型粒子を含有し、試料 C と D は、シェル中に銅 (II) イオンと共に、イリジウムをドーピングしたコア - シェル型粒子を含有した。

例として、1 mol のコア - シェル型粒子 C の調製手順を以下に示す。

溶液 A を 29 にて次のように調製した。

ゼラチン 20.0 g  
脱イオン水 375.0 mL  
0.1 M KBr 7.5 mL

3 N の硝酸を用いて pH = 5.0 に調整

溶液 B を 25 にて次のように調製した。

KBr 27.40 g  
KI 3.32 g  
脱イオン水 101.00 g

溶液 C を 25 にて次のように調製した。

AgNO<sub>3</sub> 42.3 g  
脱イオン水 102.5 g

溶液 B と C を 13 分より長く溶液 A 中に噴射した。

溶液 D を 25 にて次のように調製した。

KBr 89.300 g  
Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2.5H<sub>2</sub>O 0.002 g  
K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> 0.006 g  
脱イオン水 287.000 g

溶液 E を 25 にて次のように調製した。

AgNO<sub>3</sub> 127.0 g  
脱イオン水 307.5 g

溶液 D と E を 18 分より長く溶液 A 中に噴射した。

コア - シェル型粒子を洗い、次いで脱塩した。走査型電子顕微鏡 (SEM) で求めた平均粒子サイズは 0.075 μm であった。

これらの粒子の各々に用いる溶液 D のドーパント組成を以下の表 1 に示す。

表 1、溶液 D におけるドーパント組成

粒子試料	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> (mg/mol Ag)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2.5H <sub>2</sub> O (mg/mol Ag)
A	6	0
C (本発明)	6	2
B	6	0
D (本発明)	6	2

10

20

30

40

50

イリジウムをドーピングした予備形成ハロゲン化銀 / 有機銀塩分散体の調製：ハロゲン化銀 / 有機銀塩分散体を、上記で得られた各々の予備形成ハロゲン化銀粒子に対して調製した。この材料は、銀石鹼分散体又は乳剤とも呼ばれる。

### 1. 成分

1. 42 の水1.25 L 中、700 g / モルとして0.10モルの上記で得られた予備形成ハロゲン化銀粒子
2. 水1.50 L 中、88.5 g のNaOH
3. 水2.5 L 中、360 g のAgNO<sub>3</sub>
4. 118 g のHumkoタイプ9718脂肪酸 (Witco社, メンフィス, TNから入手できる)
5. 570 g のHumkoタイプ9022脂肪酸 (Witco社, メンフィス, TNから入手できる)
6. 水50mL中、19mLの濃硝酸

10

### 2. 反応

1. 成分 # 4 と # 5 を、80 °F にて、13 L の水に溶解させ、15分間攪拌する。
2. 80 °F にてステップ 1 の溶液に成分 # 2 を添加し、5 分間攪拌して分散体を形成する。
3. 80 °F にて該分散体に成分 # 6 を添加し、55 °F まで冷却し25分間攪拌する。
4. 55 °F にて該分散体に成分 # 1 を添加し、5 分間攪拌する。
5. 55 °F にて該分散体に成分 # 3 を添加し、10分間攪拌する。
6. 水洗水の抵抗が20,000 dyn/cm<sup>2</sup>になるまで水洗する。
7. 45 °F にて72時間乾燥する。

予備形成石鹼 (ホモジネート) の均質化：上記で得られた各予備形成石鹼を、以下の手順により、有機溶媒とButvar<sup>TM</sup>B - 79ポリ (ビニルブチラール) 中で均質化することにより、予備形成された脂肪酸塩ホモジネートを調製した。

20

1. 1,404 g の 2 - プタノンと20 g のButvar B - 79に、374 g の予備形成石鹼を添加する。
2. 該分散体を10分間攪拌し、24時間保持する。
3. 4000psiにて2度均質化する。

フォトサーモグラフィー乳剤の調製：予備形成ホモジネート (200 g) を攪拌しながら70 °F に保持した。2 mLのメタノール中0.16 g のピリジニウムヒドロプロミドペルプロミド (PHP) の溶液を滴下し、該混合物を70 °F で1時間攪拌し続けた。1.00mLの臭化カルシウム溶液 (10 g のメタノール中に1 g のCaBr<sub>2</sub>) を添加し、次いで30分間攪拌して均質化したフォトサーモグラフィー乳剤を形成させた。このようにして得られたフォトサーモグラフィー乳剤は、調製方法により、イリジウムをドーピングした予備形成コア - シェル型ハロゲン化銀結晶又はイリジウムと銅 (II) をドーピングした予備形成コア - シェル型ハロゲン化銀結晶を含有する。

30

上記で得られたフォトサーモグラフィー乳剤240 g に、以下を含有する予備混合溶液を添加した：

材 料	量
SSD - 1	0.006 g
MMBI	0.140 g
CBBA	1.400 g
MeOH	5.000 g

40

次いで、該フォトサーモグラフィー乳剤を70 °F で1時間攪拌した。次いで、該混合物を55 °F まで冷却し、そして、42 g のButvar<sup>TM</sup>B - 79を添加した。30分間攪拌した後で、下記を15分間かけて攪拌しながら添加した。

材 料	量	
AF-1	1.20 g	
Nonox	10.50 g	
THDI	0.62 g	
TCPA	0.35 g	
PHZ	0.95 g	10
4-MPA	0.46 g	

上塗り溶液を以下の成分を用いて調製した：

材 料	量	
2-ブタノン	92.00 g	
Acryloid A-21	0.29 g	
CAB 171-15S	7.50 g	20
VS-1	0.15 g	
BZT	0.08 g	

フォトサーモグラフィー感光材料の被覆：二枚刃コーター（直列に並んだ2枚のヒンジ付きナイフコーティング刃から成る装置）を用いて、裏面にコーティングされた、インドレニン染料含有ハレーション防止層を持つ、7mil (0.178mm)の青色のポリ（エチレンテレフタレート）支持体の表面側にフォトサーモグラフィー乳剤と上塗り剤をコーティングした。ヒンジ付きナイフを上げた後で、該支持体をコーター台の上の所定の位置に置いた。次いで、ナイフを下げて所定の位置に固定した。ナイフの高さを、スクリューノブで制御されたくさびで調節し、電子ゲージで測定した。#1ナイフを、支持体、及び、該乳剤層（#1層）の望ましいコーティング間隙の合計の厚さに対応する間隔まで上げた。#2ナイフを望ましい支持体の厚さ、該乳剤層（#1層）の望ましいコーティング間隙、及び、上塗り層（#2層）の望ましいコーティング間隙の合計に等しい高さまで上げた。フォトサーモグラフィー乳剤と上塗り剤のアリコート、を、対応するナイフの前の支持体上に注いだ。即座に、該基材を引いてナイフを通過させ、一度のコーティング操作で二層コーティングを行った。フォトサーモグラフィー乳剤層の該コーティング間隙は、支持体の上に3.9mil (99.0 μm)であり、上塗り層に対しては支持体の上に5.2mil (132 μm)であった。該二層フォトサーモグラフィー要素をオープン中に置き、175 ° F (79.4 °C)で5分間乾燥した。

感度安定性の測定：被覆及び乾燥したフォトサーモグラフィー要素を、1.5インチ×8インチ (3.8cm×20.3cm)片に切り、そして、810nmレーザーダイオードを組込んだレーザー感度メーターで露光した。露光の後で、該フィルム片を255 ° F (123.9 °C)で15秒間加熱処理し、画像を形成させた。

得られた画像を、手作りの計算機走査濃度計上で、（必要に応じ）フォトサーモグラフィー要素の感度に対して適当なフィルターを用いて評価した。そして、測定結果は、市販の濃度計からの測定値と同等であると考えられる。感度測定結果には、 $D_{min}$ 、 $D_{hi}$ 、Speed - 2、及び、コントラスト - 1が含まれる。

$D_{min}$ は、現像後の非露光領域の濃度である。それは、基準マークの露光側についての8個の最低濃度値の平均である。

$D_{hi}$ は、 $D_{min}$ より0.20高い濃度に対応する露光より上の1.40log Eに対応する濃度である

Speed - 2 は、 $D_{min}$ より1.00高い濃度を達成するのに必要な、 $\log(1/E) + 4$  (式中、 $E$ は $\text{ergs/cm}^2$ 単位での露光量である)である。

平均コントラスト - 1 (AC - 1) は、 $D_{min}$ より0.60と2.00だけ高い濃度点を結んだ線の勾配である。

#### 実施例 1

上記で得られたフォトサーモグラフィ要素の感度測定を、1日後、及び、70 ° F、相対湿度50%の下で、3、6、9及び15か月貯蔵した後で行った。以下に示す結果により、フォトサーモグラフィ乳剤において、予備形成した、イリジウムをドーピングしたハロゲン化銀粒子に銅(II)を導入すると、通常の貯蔵エージング条件下で、イリジウムのみをドーピングしたハロゲン化銀粒子に比べ、貯蔵安定性が良くなることが分かる。下記実施例において、%デルタは次のように定義される：

$$\% \text{デルタ} = \frac{\text{1 日後の感度測定値} - \text{15ヶ月後の感度測定値}}{\text{1 日後の感度測定値}} \times 100$$

試料	エージング	$D_{min}$	$D_{hi}$	Speed-2	AC-1
A (対照)	1 日	0.195	4.238	1.847	6.281
Ir <sup>4+</sup> のみ					
	6 ヶ月	0.215	4.029	1.786	5.271
	9 ヶ月	0.201	4.217	1.759	5.341
	15ヶ月	0.210	4.031	1.640	4.812
	%デルタ	+7.7 %	-4.9 %	-11.2 %	-23.4 %
C (本発明)	1 日	0.207	4.142	1.863	5.990
Cu <sup>2+</sup> + Ir <sup>4+</sup>					
	6 ヶ月	0.209	3.967	1.865	5.703
	9 ヶ月	0.209	4.045	1.846	5.544
	15ヶ月	0.184	4.092	1.805	5.528
	%デルタ	-11.1 %	-1.2 %	-3.1 %	-7.7 %

#### 実施例 2

促進エージング試験は、自然の貯蔵及びエージングから生じ得る熱的カブリ度を求める非常に良い方法である。上記で得られた未露光細片を、120 ° F / 50%相対湿度(%RH)に保持したオープン中でエージングした。14日後に、試料を取出し、露光し、コーティング直後の試料と同様に処理して、1日間エージングした試料と比較した。以下に示す結果により、フォトサーモグラフィ乳剤において、事前に形成した、イリジウムをドーピングしたハロゲン化銀粒子に銅(II)を導入すると、促進エージング条件下で、イリジウムのみをドーピングしたハロゲン化銀粒子に比べ、貯蔵安定性が良くなることが分かる。下記実施例において、%デルタは次のように定義される：

$$\% \text{デルタ} = \frac{1 \text{ 日後の感度測定値} - 14 \text{ 日後の感度測定値}}{1 \text{ 日後の感度測定値}} \times 100$$

試料	エージング	D <sub>min</sub>	D <sub>hi</sub>	Speed-2	AC-1
B (対照) Ir <sup>4+</sup> のみ	1 日	0.191	4.047	1.922	6.011
	14 日	0.197	3.893	1.693	4.636
	% デルタ	+ 3.1 %	- 3.8 %	- 11.9 %	- 22.9 %
D (本発明) Ir <sup>4+</sup> + Cu <sup>2+</sup>	1 日	0.212	4.081	1.997	5.547
	14 日	0.171	4.183	1.818	4.847
	% デルタ	- 19.3 %	+ 2.5 %	- 9.0 %	- 12.6 %

### 実施例 3

この実施例は、銅(II)イオンのドーピング位置の重要性を示す。上記フォトサーモグラフィ乳剤 A 用に調製された、イリジウムをドーピングしたコア-シェル型ハロゲン化銀粒子を用いて、フォトサーモグラフィ乳剤を調製した。しかし、これらの試料では、銅(II)イオンを、感光性ハロゲン化銀粒子中ではなく、非感光性カルボン酸銀石鹼中に組込んだ。試料を被覆、乾燥し、そして、上記実施例 1 及び 2 と同一方法で画像形成させた。

以下に示す結果により、カルボン酸銀石鹼中に銅(II)を組込んでも、感度特性と貯蔵期間安定性における有益性が、同時には供されないことが分かる。

試料	エージング	D <sub>min</sub>	D <sub>hi</sub>	Speed-2	AC-1
E 2mg Cu <sup>2+</sup> /mol 塩化銀粒子中銀	1 日	0.212	4.081	1.997	5.547
	2 ケ月	0.198	4.076	1.985	5.937
F 2.3mg Cu <sup>2+</sup> /mol カルボン酸銀石鹼中銀	1 日	0.246	3.251	1.844	3.405
	2 ケ月	0.302	3.067	1.782	2.488

請求の範囲で定義された本発明の精神と範囲から外れない、上述の開示からの合理的な修正と変更は可能である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ツォウ, チャオフエン  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 6 4 0 8 9 8, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 6 4 8 9 8

審査官 野田 定文

(56)参考文献 特開平09 - 160164 (JP, A)  
特開平09 - 090550 (JP, A)  
特表平10 - 512061 (JP, A)  
特表平10 - 505430 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03C 1/498