

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4384526号
(P4384526)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.

F I

G03C 1/498 (2006.01)

G03C 1/498

G03C 1/498 501

G03C 1/498 502

G03C 1/498 504

請求項の数 11 (全 118 頁)

(21) 出願番号 特願2004-71310 (P2004-71310)
 (22) 出願日 平成16年3月12日(2004.3.12)
 (65) 公開番号 特開2005-258206 (P2005-258206A)
 (43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)
 審査請求日 平成18年7月25日(2006.7.25)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 吉岡 康弘
 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】 熱現像感光材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体の同一面上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、ポリハロゲン化合物、及びバインダーを含有する画像形成層を設けてなる熱現像感光材料であって、

前記画像形成層に隣接して、非感光性層が設けられ、

前記非感光性層が非感光性有機銀塩及び還元剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】

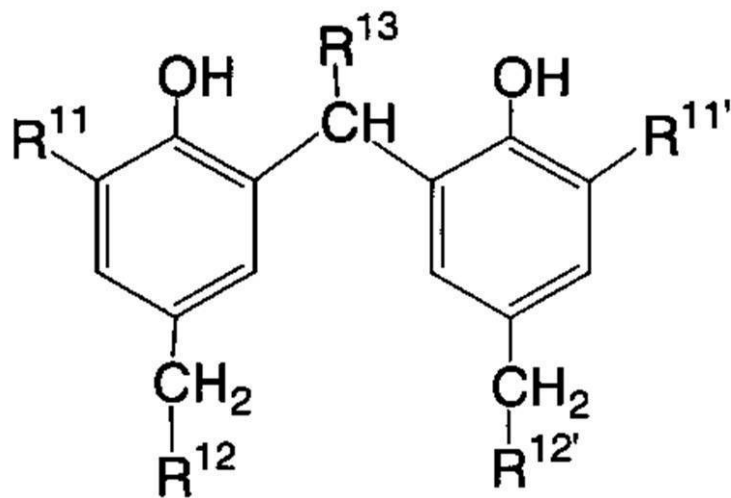
前記非感光性層が画像を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】

前記非感光性層が、下記一般式(Ⅰ)で表される還元剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

一般式(Ⅰ)

【化 1】



10

式中、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は、各々独立に、炭素数3～20の2級又は3級アルキル基を表す。 R^{12} 及び $R^{12'}$ は、各々独立に水素原子、又は窒素、酸素、リン、若しくは硫黄原子を介して連結する基を表す。 R^{13} は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。

20

【請求項4】

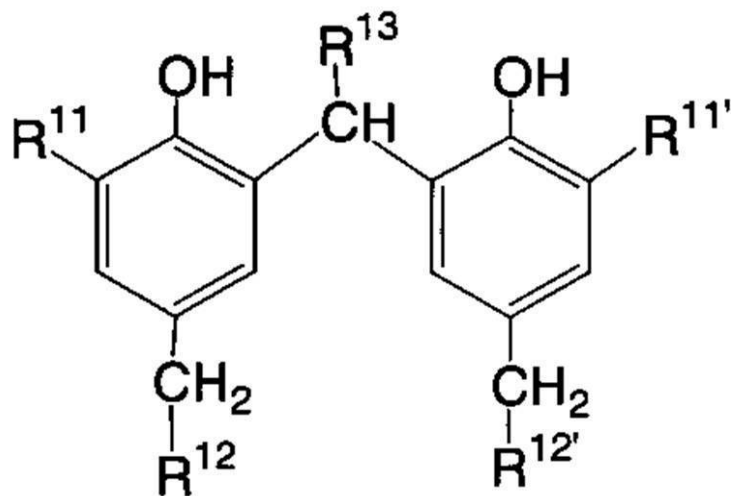
前記非感光性層と前記画像形成層とが、異なる還元剤を含有し、

前記非感光性層が、下記一般式(I)で表される還元剤を含有し、

前記画像形成層が、下記一般式(II)で表される還元剤を含有することを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

一般式(I)

【化 2】



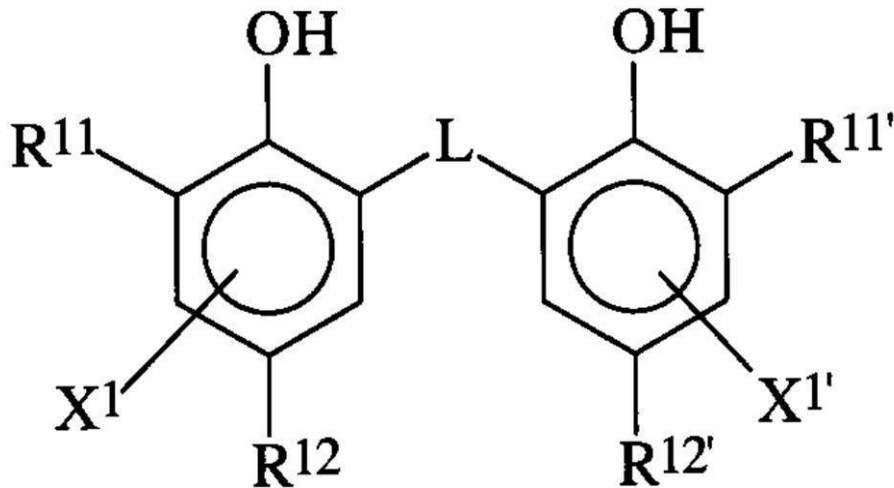
30

40

式中、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は、各々独立に、炭素数3～20の2級又は3級アルキル基を表す。 R^{12} 及び $R^{12'}$ は、各々独立に水素原子、又は窒素、酸素、リン、若しくは硫黄原子を介して連結する基を表す。 R^{13} は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。

50

一般式(II)
【化 3】



10

式中、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は、各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。 R^{12} 及び $R^{12'}$ は、各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 L は、 $-S-$ 基又は $-CHR^{13}-$ 基を表し、 R^{13} は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。 X^1 及び $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。

20

【請求項5】

前記非感光性有機銀塩が、脂肪酸銀であり、

前記非感光性層における脂肪酸銀中のベヘン酸含有率が、前記画像形成層における脂肪酸中のベヘン酸銀含有率よりも少ないことを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項6】

30

更に、前記画像形成層及び前記非感光性層の少なくとも1層が、現像促進剤を含有することを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項7】

更に、前記画像形成層及び前記非感光性層の少なくとも1層が、ポリハロゲン化合物を含有することを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項8】

前記非感光性層がバインダーを含有し、該バインダーが疎水性ポリマーを50質量%以上含有することを特徴とする請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項9】

40

前記感光性ハロゲン化銀が、ヨウ化銀を40モル%以上100モル%以下であることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項10】

投影面積で前記感光性ハロゲン化銀の50%以上が、アスペクト比2以上の平板状粒子であることを特徴とする請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【請求項11】

前記画像形成層が、支持体に対し両面に設けられることを特徴とする請求項1～請求項10のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は熱現像感光材料に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッター又はレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度及び鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用及び写真技術用途の感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

10

【 0 0 0 3 】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【 0 0 0 4 】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、多くの文献に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒（例、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した画像形成層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば 80 以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャー F M - D P L が発売された。

20

【 0 0 0 5 】

熱現像感光材料中には上記の成分を含有するが、特に銀量については製造者にとって極めて関心の深いものである。少ない銀量で高濃度の画像が得られる熱現像感光材料では、一定の光学濃度を保つための必要な銀量が節約でき、塗布に必要な乳剤量が減少する。したがって、塗布及び乾燥の負荷が減り、最終的には生産性が向上する。更には、銀量が減ることにより、感光材料のコストダウンが可能となる。しかしながら、銀量を削減しつつ写真性能を維持又は向上することは非常に困難であり、これを改良する有効な技術が求められてきた。

30

【 0 0 0 6 】

この問題の 1 つの解決策として、「省銀化剤」が見出された（例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 参照。）。省銀化剤を添加することで、銀量を減らすことができ、画像濃度の向上も図ることができる。

しかし、省銀化剤はヒドラジン誘導体化合物等からなるものであり、構造的に造核剤としての機能も有している。すなわち、造核剤をも添加していることとなり、保存安定性が低下し、カブリの発生やプリントアウト性の劣化が問題視されるようになった。また、造核剤を用いると、核となる物質を中心に潜像が大きく成長し黒色の銀画像を形成するため、画質の粒状性が劣化する傾向にある。

40

【 0 0 0 7 】

一方、非感光性層に非感光性有機銀塩を含有させる感材が、提案されている（例えば、特許文献 3 参照。）。しかしながら、この技術は、長期保存に対しての保存安定性を改善するためのものであり、しかも、非感光性層は画像を形成しない。すなわち、画質の改善にはなんら影響を与えないものである。

【 0 0 0 8 】

画像濃度を向上させつつ、画質の粒状性を改善することは極めて困難であり、いまだ画

50

期的な手法は提案されていない。この課題を克服することは常に熱望されている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 6 4 4 3 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 1 3 1 8 6 4 号公報

【特許文献 3】特開平 1 1 - 3 5 2 6 2 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って本発明の目的は、高画像濃度と画質の粒状性の改善とを両立させた熱現像感光材料の提供をすることにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の目的は、以下の熱現像感光材料によって達成された。

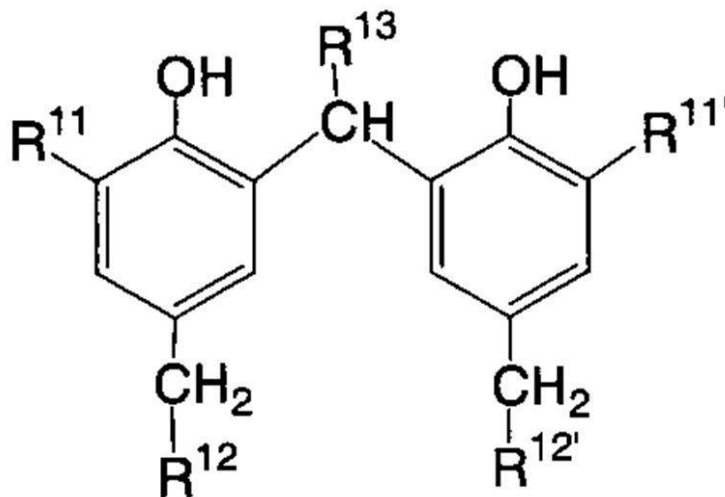
< 1 > 支持体の同一面上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、ポリハロゲン化合物、及びバインダーを含有する画像形成層を設けてなる熱現像感光材料であって、前記画像形成層に隣接して、非感光性層が設けられ、前記非感光性層が非感光性有機銀塩及び還元剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

< 2 > 前記非感光性層が画像を形成することを特徴とする前記< 1 >に記載の熱現像感光材料。

< 3 > 前記非感光性層が、下記一般式 (I) で表される還元剤を含有することを特徴とする前記< 1 >又は< 2 >に記載の熱現像感光材料。

一般式 (I)

【化 1】



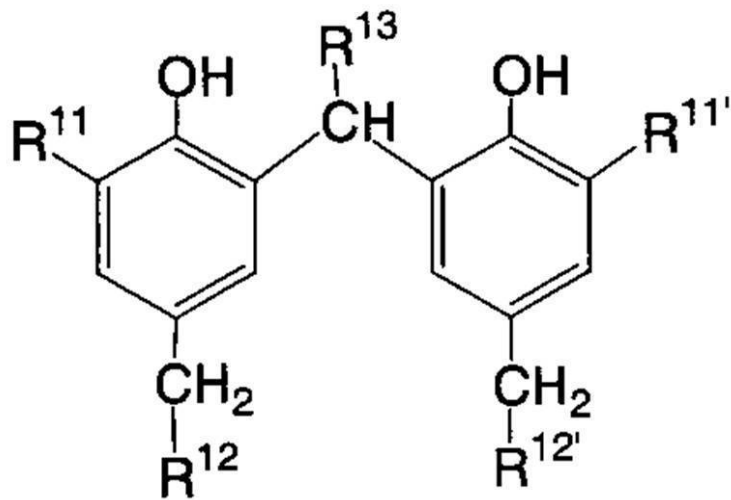
式中、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は、各々独立に、炭素数 3 ~ 20 の 2 級又は 3 級アルキル基を表す。 R^{12} 及び $R^{12'}$ は、各々独立に水素原子、又は窒素、酸素、リン、若しくは硫黄原子を介して連結する基を表す。 R^{13} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。

【0011】

< 4 > 前記非感光性層と前記画像形成層とが、異なる還元剤を含有し、前記非感光性層が、下記一般式 (I) で表される還元剤を含有し、前記画像形成層が、下記一般式 (II) で表される還元剤を含有することを特徴とする前記< 1 > ~ < 3 >のいずれかに記載の熱現像感光材料。

一般式 (I)

【化 2】



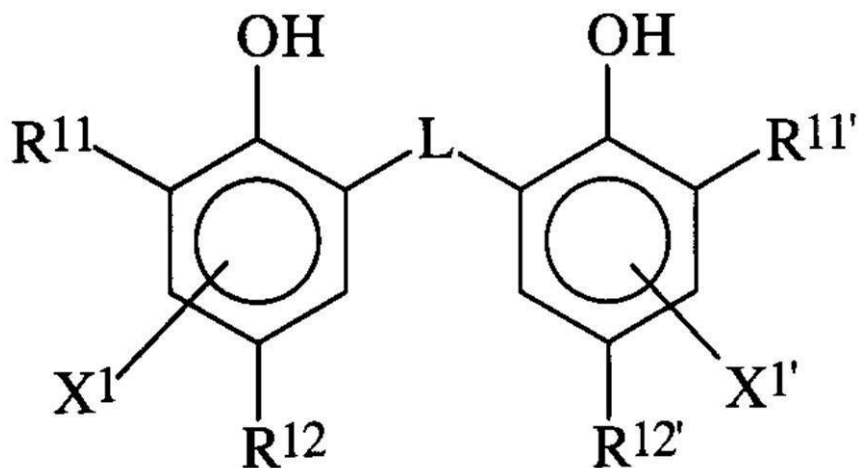
10

20

式中、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は、各々独立に、炭素数3～20の2級又は3級アルキル基を表す。 R^{12} 及び $R^{12'}$ は、各々独立に水素原子、又は窒素、酸素、リン、若しくは硫黄原子を介して連結する基を表す。 R^{13} は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。

一般式(II)

【化 3】



30

40

式中、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は、各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。 R^{12} 及び $R^{12'}$ は、各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 L は、 $-S-$ 基又は $-CHR^{13}-$ 基を表し、 R^{13} は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。 X^1 及び $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。

< 5 > 前記非感光性有機銀塩が、脂肪酸銀であり、前記非感光性層における脂肪酸銀中のベヘン酸含有率が、前記画像形成層における脂肪酸中のベヘン酸銀含有率よりも少ないことを特徴とする前記< 1 >～< 4 >のいずれかに記載の熱現像感光材料。

50

< 6 > 更に、前記画像形成層及び前記非感光性層の少なくとも1層が、現像促進剤を含有することを特徴とする前記< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の熱現像感光材料。

< 7 > 更に、前記画像形成層及び前記非感光性層の少なくとも1層が、ポリハロゲン化合物を含有することを特徴とする前記< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の熱現像感光材料。

< 8 > 前記非感光性層がバインダーを含有し、該バインダーが疎水性ポリマーを50質量%以上含有することを特徴とする前記< 1 > ~ < 7 > のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

< 9 > 前記感光性ハロゲン化銀が、ヨウ化銀を40モル%以上100モル%以下であることを特徴とする前記< 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載の熱現像感光材料。

< 10 > 投影面積で前記感光性ハロゲン化銀の50%以上が、アスペクト比2以上の平板状粒子であることを特徴とする前記< 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の熱現像感光材料。

< 11 > 前記画像形成層が、支持体に対し両面に設けられることを特徴とする前記< 1 > ~ < 10 > のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0012】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、画像形成層とは別に非感光性層を設け、該非感光性層に有機銀塩を含有させ、露光量の多い部分において非感光性層の銀発生源である有機銀塩からの銀が供給されるように設計することで、粒状性を良化させつつ画像濃度を高めることに成功した。特に、非感光性層は、画像形成層に隣接して設けることが、銀の供給の面から優れていることが分かった。

本発明では、露光量が多い部分においてはじめて、非感光性層の有機銀塩により画像形成が行なわれるよう設計した。このように、本発明では、2層以上の層で、各々の層に機能の分担を行なった。上記構成を有する本発明の熱現像感光材料は、露光量の少ない部分では、かぶりが発生しにくく、かつ、僅かな露光量の差を捉えながら忠実に露光量に対応した画像を描き、露光量の多い部分においては、濃度の高い黒色画像を鮮明に描き出す。

さらに研究を重ねた結果、画像形成層に隣接する非感光性層に有機銀塩を含有する熱現像感光材料においては、当該非感光性層に造核しやすい物質を添加し、画像形成層には、造核しにくい物質を添加することで、より本発明の効果が発揮されることも判明した。造核しやすい物質としては、造核剤、特定の構造を有する還元剤（本発明における一般式（I）で表される還元剤）等が挙げられ、有機銀塩の中でも脂肪酸銀に限定して用いた場合、脂肪酸銀中のペヘン酸銀含有率を調整することによっても、造核を制御することが分かった。造核剤を用いると、核となる現像銀を中心に銀像が大きく広がるため、画質の粒状性が劣化しやすいが、露光量の多い部分においては、粒状性が問題となりにくい。したがって、本発明の熱現像感光材料では、単層で造核剤を用いた場合と異なり、描き出された画像は、粒状性にも極めて優れている。

本発明では、非感光性有機銀塩が画像形成層に「隣接する」非感光性層に含有されることが特徴である。非感光性層において画像が形成されている場合（造核剤や還元剤が添加されているような形態等）には、画像形成層と非感光性層とが、なるべく近い位置に配置されている方が、鮮鋭度や粒状性が良好となる。また、非感光性層が画像形成層に隣接していることで、画像形成層中のいくつかの物質が非感光性層との間で移動し得る状態となっている。よって、当該非感光性層において画像が形成されていない場合であっても、物質移動の面から、該非感光性層が粒状性の点で大きな影響を与えていると推測する。物質の移動を考慮すると、画像形成層のバインダーと非感光性層のバインダーとは性質の似たものを用いることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明により、高画像濃度と画質の粒状性の改善とを両立させた熱現像感光材料が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

本発明の熱現像感光材料は、支持体の同一面上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、ポリハロゲン化合物、及びバインダーを含有する画像形成層を設けた熱現像感光材料であって、前記画像形成層に隣接して、非感光性層が設けられ、前記非感光性層が、非感光性有機銀塩及び還元剤を含有することを特徴とする。

本発明における画像形成層は、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、ポリハロゲン化合物、及びバインダーを含有する。このほかに、各種添加剤も添加できる。

本発明における非感光性層は、画像形成層に隣接して設けられ、少なくとも非感光性有機銀塩及び還元剤を含有する。すなわち、非感光性層は感光性のハロゲン化銀を含有しないが、非感光性層の有機銀塩及び還元剤を含有し、有機銀塩を中心に銀像を形成する。特に、非感光性層を造核しやすい構成とすることが好ましい。このような構成は、(1)一般式(I)で表される還元剤を使用する、(2)還元剤と造核剤を組み合わせる使用することによって達成される。当該有機銀塩は、画像形成層に添加したものと同一のものであっても、異なるものであっても良い。異なる有機銀塩を用いる場合には、有機銀塩のなかでも脂肪酸銀を用い、脂肪酸銀中のベヘン酸銀含有率が、画像形成層よりも非感光性層で低くなるように調製することが好ましい。非感光性層には、その他各種添加剤を添加することも可能であり、好ましくは、更に、ポリハロゲン化合物、現像促進剤を添加する場合である。

10

【 0 0 1 5 】

まず、本発明の熱現像感光材料の層構成を説明し、次に各層の構成成分について説明する。

20

【 0 0 1 6 】

1. 層構成

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層と画像形成層に隣接する非感光性層とを有する。本発明では、非感光性層は非感光性有機銀塩及び還元剤を含有する。

【 0 0 1 7 】

通常、非感光性層は、その配置から(a)画像形成層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる表面保護層、(b)複数の画像形成層の間や画像形成層と表面保護層の間に設けられる中間層、(c)画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(d)画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

30

本発明では、画像形成層に隣接する層を、非感光性有機銀塩含有の非感光性層とすることが好ましい。当該非感光性層は感光性ではないが画像を形成し得る。

また、本発明では、非感光性層として、上記(a)の第二の表面保護層、(b)の中間層、(c)の下塗り層及び(d)のバック層をそれぞれ設けることもできる。これらは、各々独立に単層であっても複数層であってもよい。

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができ、上記非感光性層の(a)又は(b)の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c)又は(d)の層として感光材料に設けられる。

【 0 0 1 8 】

本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の面のみに画像形成層を有する片面タイプであっても、支持体の両面に画像形成層を有する両面タイプであっても良い。両面タイプの場合には、少なくとも一方の面に、画像形成層に隣接する有機銀塩含有の非感光性層が設けられていれば良い。

40

【 0 0 1 9 】

多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性若しくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【 0 0 2 0 】

50

(1) 片面型熱現像感光材料

片面タイプの場合、支持体に対し画像形成層を有する側とは反対の面（以下、バック面と称する）にバック層を有することが好ましい。

本発明における片面型熱現像感光材料は、乳房撮影用 X 線感光材料として用いることができる。本目的に用いられる片面型熱現像感光材料は、得られる画像のコントラストを適切な範囲に設計することが重要である。

乳房撮影用 X 線感光材料としての好ましい構成要件に関しては、特開平 5 - 4 5 8 0 7 号、特開平 1 0 - 6 2 8 8 1 号、特開平 1 0 - 5 4 9 0 0 号、特開平 1 1 - 1 0 9 5 6 4 号記載を参考にすることができる。

【 0 0 2 1 】

10

(2) 両面型熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、X 線増感スクリーンを用いて X 線画像を記録する画像形成方法に好ましく用いることができる。

これらの熱現像感光材料を用いて画像形成する工程は以下の工程よりなる。

(a) 該熱現像感光材料を 1 対の X 線増感スクリーンの間に設置することにより像形成用組立体を得る工程、

(b) 該組立体と X 線源との間に被検体を配置する工程、

(c) 該被検体にエネルギーレベルが $25 \text{ kVp} \sim 125 \text{ kVp}$ の範囲にある X 線を照射する工程、

(d) 該熱現像感光材料を該組立体から取り出す工程、

20

(e) 取り出した該熱現像感光材料を 90 以上 180 以下の範囲の温度で加熱する工程。

【 0 0 2 2 】

本発明における組立体において使用する熱現像感光材料は、X 線によって階段露光し、熱現像して得られる画像が、光学濃度 (D) 及び露光量 ($\log E$) の座標軸単位長の等しい直交座標上の特性曲線において、最小濃度 (D_{\min}) + 濃度 0.1 の点と最小濃度 (D_{\min}) + 濃度 0.5 の点とで作る平均ガンマ (γ) が $0.5 \sim 0.9$ であり、そして最小濃度 (D_{\min}) + 濃度 1.2 の点と最小濃度 (D_{\min}) + 濃度 1.6 の点とで作る平均ガンマ (γ) が $3.2 \sim 4.0$ である特性曲線を有するように調製されていることが好ましい。X 線撮影系において、このような特性曲線を有する熱現像感光材料を用いると、脚部が非常に延びていて、かつ中濃度部ではガンマの高いといった優れた写真特性の X 線画像が得られる。この写真特性により、X 線透過量の少ない縦隔部、心陰影等の低濃度域の描写性が良好になり、かつ X 線透過量の多い肺野部の画像においても視覚し易い濃度となり、またコントラストも良好になるとの利点がある。

30

【 0 0 2 3 】

上記のような好ましい特性曲線を有する熱現像感光材料は、たとえば、両側の画像形成層のそれぞれを、互いに異なった感度を持つ二層以上のハロゲン化銀乳剤層から構成するような方法で容易に製造することができる。特に、上層には高感度の乳剤を用い、下層には低感度で硬調な写真特性を有する乳剤を用いて、画像形成層を形成することが好ましい。このような二層からなる画像形成層を用いる場合における各層間のハロゲン化銀乳剤の感度差は 1.5 倍以上 20 倍以下、好ましくは 2 倍以上 15 倍以下である。なお、それぞれの層の形成に用いられる乳剤の量の比率は、用いられる乳剤の感度差及びカバリングパワーにより異なる。一般には、感度差が大きい程、高感度側の乳剤の使用比率を下げる。たとえば、感度差が 2 倍であるときの好ましい各乳剤の使用比率は、カバリングパワーがほぼ等しい場合には、銀量換算で、高感度乳剤対低感度乳剤として $1 : 20$ 以上 $1 : 50$ 以下の範囲の値となるように調整される。

40

【 0 0 2 4 】

クロスオーバーカット（両面感光材料）とアンチハレーション（片面感光材料）の技術としては、特開平 2 - 6 8 5 3 9 号公報、第 1 3 頁左下欄 1 行目から同第 1 4 頁左下欄 9 行目に記載の染料若しくは染料と媒染剤を用いることができる。

50

【 0 0 2 5 】

次に、本発明における蛍光増感紙（放射線増感スクリーン）について説明する。放射線増感スクリーンは、基本構造として、支持体と、その片面に形成された蛍光体層とからなる。蛍光体層は、蛍光体が結合剤（バインダ）中に分散されてなる層である。なお、この蛍光体層の支持体とは反対側の表面（支持体に面していない側の表面）には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

【 0 0 2 6 】

本発明において、好ましい蛍光体としては、以下に示すものが挙げられる。タングステン酸塩系蛍光体（ CaWO_4 、 MgWO_4 、 $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ 等）、テルビウム賦活希土類酸硫化物系蛍光体〔 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 Tm 等〕、テルビウム賦活希土類燐酸塩系蛍光体（ $\text{YPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 等）、テルビウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体（ $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tb},\text{Tm}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tb},\text{Tm}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{GdOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{GdOCl}:\text{Tb}$ 等）、ツリウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体（ $\text{LaOBr}:\text{Tm}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tm}$ 等）、硫酸バリウム系蛍光体〔 $\text{BaSO}_4:\text{Pb}$ 、 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 等〕、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属燐酸塩系蛍光体〔 $(\text{Ba}_2\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}_2\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 等〕、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体〔 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+},\text{Tb}$ 、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+},\text{Tb}$ 、 $\text{BaF}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba},\text{Mg})\text{F}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 等〕、沃化物系蛍光体（ $\text{CsI}:\text{Na}$ 、 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 、 NaI 、 $\text{KI}:\text{Tl}$ 等）、硫化物系蛍光体〔 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ （ Zn,Cd ） $\text{S}:\text{Ag}$ 、 $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 、 $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Cu},\text{Al}$ 等〕、燐酸ハフニウム系蛍光体（ $\text{HfP}_2\text{O}_7:\text{Cu}$ 等）、 YTaO_4 及びそれに発光中心として各種付活剤を加えたもの。但し本発明に用いられる蛍光体はこれらに限定されるものではなく、放射線の照射によって可視又は近紫外領域の発光を示す蛍光体であれば使用できる。

【 0 0 2 7 】

本発明で用いる蛍光増感紙は、傾斜粒径構造で蛍光体を充填することが好ましい。特に表面保護層側に大粒径の蛍光体粒子を塗布し、支持体側に小粒径の蛍光体粒子を塗布することが好ましく、小粒径のものは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下で、大粒径のものは $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明の熱現像感光材料を用いた画像形成方法としては、好ましくは 400nm 以下に主ピークを持つ蛍光体との組み合わせで画像形成する方法を用いることができる。さらに好ましくは 380nm 以下に主ピークを持つ蛍光体と組み合わせで画像形成する方法が良い。両面感材、片面感材のいずれでも組立て体として用いることができる。 400nm 以下に主発光ピークであるスクリーンは特開平6-11804号、WO93/01521号に記載のスクリーンなどが使われるがこれに限られるものではない。紫外線のクロスオーバーカット（両面感光材料）とアンチハレーション（片面感光材料）の技術としては、特開平8-76307号公報に記載の技術を用いることができる。紫外線吸収染料としては、特開2001-144030号に記載の染料は特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

2. 各層の構成成分

【 0 0 3 0 】

（有機銀塩の説明）

1) 組成

本発明における画像形成層及び非感光性層に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80 或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる銀

10

20

30

40

50

塩である。有機銀塩は還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048~0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行~第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸銀、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、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、エルカ酸銀及びこれらの混合物などを含む。本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは50モル%以上100モル%以下、より好ましくは85モル%以上100モル%以下、さらに好ましくは95モル%以上100モル%以下の脂肪酸銀を用いることが好ましい。更に、エルカ酸銀含有率が2モル%以下、より好ましくは1モル%以下、更に好ましくは0.1モル%以下の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

【0031】

また、ステアリン酸銀含有率が1モル%以下であることが好ましい。前記ステアリン酸含有率を1モル%以下とすることにより、Dminが低く、高感度で画像保存性に優れた有機酸の銀塩が得られる。前記ステアリン酸含有率としては、0.5モル%以下が好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。

【0032】

さらに、有機酸の銀塩としてアラキジン酸銀を含む場合は、アラキジン酸銀含有率が6モル%以下であることが、低いDminを得ること及び画像保存性の優れた有機酸の銀塩を得る点で好ましく、3モル%以下であることが更に好ましい。

【0033】

画像形成層に含まれる有機銀塩と、非感光性層に含まれる有機銀塩とは、同一であっても、異なっても良いが、好ましくは、画像形成層及び非感光性層に含有する有機銀塩は脂肪酸銀であって、非感光性層に含まれる脂肪酸銀のベヘン酸銀含有率が、画像形成層に含まれる脂肪酸銀のベヘン酸銀含有率よりも低い場合である。脂肪酸銀中のベヘン酸含有率が高いと結晶性が上がり、融点が高くなるため、銀の供給がし難くなる。逆に、ベヘン酸含有率が低いと、結晶性も低くなり、融点が下がるため、銀の供給がされやすい。

非感光性層に含まれる脂肪酸銀のベヘン酸銀含有率は、好ましくは40モル%以上100モル%以下、より好ましくは55モル%以上96モル%以下、さらに好ましくは70モル%以上90モル%以下である。画像形成層に含まれる脂肪酸銀のベヘン酸銀含有率は、好ましくは55モル%以上100モル%以下、より好ましくは85モル%以上99モル%以下、さらに好ましくは90モル%以上98モル%以下である。

【0034】

2) 形状

本発明における画像形成層及び非感光性層に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの比が5未満の短針状、直方体、立方体又はジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が5以上の長針状粒子に比べて熱現像時のカブリが少ないという特徴を有している。特に、長軸と単軸の比が3以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)

$$x = b / a$$

【0035】

このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたと

10

20

30

40

50

き、 x (平均) 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \times$ (平均) 1.5 、より好ましくは $15 \times$ (平均) 1.5 である。因みに針状とは $1 \times$ (平均) < 1.5 である。

【0036】

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 c/b の平均は 1 以上 9 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 以上 6 以下、さらに好ましくは 1 以上 4 以下、最も好ましくは 1 以上 3 以下である。

【0037】

前記球相当直径を $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、感光材料中で凝集を起こしにくく、画像保存性が良好となる。前記球相当直径としては、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。本発明において、球相当直径の測定方法は、電子顕微鏡を用いて直接サンプルを撮影し、その後、ネガを画像処理することによって求められる。

前記りん片状粒子において、粒子の球相当直径/ a をアスペクト比と定義する。りん片状粒子のアスペクト比としては、感光材料中で凝集を起こしにくく、画像保存性が良好となる観点から、 1.1 以上 30 以下であることが好ましく、 1.1 以上 15 以下がより好ましい。

【0038】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の 100 分率が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは 100% 以下、より好ましくは 80% 以下、更に好ましくは 50% 以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0039】

3) 調製

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平 $10-62899$ 号、欧州特許公開第 $0803763A1$ 、欧州特許公開第 $0962812A1$ 号、特開平 $11-349591$ 号、特開 $2000-7683$ 号、同 $2000-72711$ 号、同 $2001-163889$ 号、同 $2001-163890$ 号、同 $2001-163827$ 号、同 $2001-33907$ 号、同 $2001-188313$ 号、同 $2001-83652$ 号、同 $2002-6442$ 、同 $2002-49117$ 号、同 $2002-31870$ 号、同 $2002-107868$ 号等を参考にすることができる。

【0040】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩 1 モルに対し 1 モル% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 モル% 以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

【0041】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は 1 モル% 以上 30 モル% 以下の範囲が好ましく、更に 2 モル% 以上 20 モル% 以下、特に 3 モル% 以上 15 モル% 以下の範囲が好ましい。混合する

10

20

30

40

50

際に２種以上の有機銀塩水分散液と２種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【００４２】

４）添加量

本発明における有機銀塩の使用量は、ハロゲン化銀も含めた全塗布銀量として、 0.1 g/m^2 以上 3.0 g/m^2 以下が好ましく、より好ましくは 0.3 g/m^2 以上 2.0 g/m^2 以下、さらに好ましくは 0.5 g/m^2 以上 1.8 g/m^2 以下である。特に、画像保存性を向上させるためには、全塗布銀量が 1.5 g/m^2 以下以下、より好ましくは 1.3 g/m^2 以下であることが好ましい。本発明における好ましい還元剤を使用すれば、このような低銀量においても十分な画像濃度を得ることが可能である。

10

また、本発明では、２層以上において有機銀塩を含有させる熱現像感光材料であるが、各々の層に含まれる有機銀塩の塗布量に、特に制限は無い。好ましくは、画像形成層と非感光性層との有機銀塩の塗布量の比率は、 $90:10 \sim 40:60$ であり、より好ましくは、 $80:20 \sim 60:40$ である。

【００４３】

（還元剤の説明）

本発明の熱現像感光材料は、還元剤を含有する。還元剤は、画像形成層と画像形成層に隣接する非感光性層に含有されている。

画像形成層に含有される還元剤は特に制限無く、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であればいずれも使用することができる。好ましくは、下記に記載する一般式（Ｒ）で表される化合物である。

20

非感光性層に含有される還元剤も特に制限無く、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であればいずれも使用することができる。特に、非感光性層は造核しやすい構成であることが好ましく、このような構成は、（１）一般式（Ｉ）で表される還元剤を使用する、（２）還元剤と造核剤を組み合わせ使用することによって達成される。

以下に、還元剤について詳細に説明する。

【００４４】

（１）非感光性層の還元剤

１）一般式（Ｉ）で表される還元剤を使用する場合

30

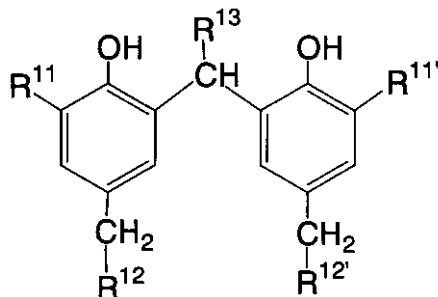
一般式（Ｉ）で表される還元剤は、造核作用を呈する化合物であると思われる。一般式（Ｉ）で表される還元剤を非感光性層に添加することで、露光量の多い部分で、非感光性層に含有される非感光性有機銀塩と当該還元剤との反応により造核が起こり画像が形成されるものと推測される。この反応にはポリハロゲン化合物、現像促進剤が影響し、該非感光性層においては該感光層に対してポリハロゲン化合物量が少ないことが好ましく、現像促進剤が多いことが好ましい。

【００４５】

一般式（Ｉ）

【化４】

40



【００４６】

50

前記一般式 (I) において、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は、各々独立に、炭素数 3 ~ 20 の 2 級又は 3 級アルキル基を表す。 R^{12} 及び $R^{12'}$ は、各々独立に水素原子、又は窒素、酸素、リン、若しくは硫黄原子を介して連結する基を表す。 R^{13} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。

【 0 0 4 7 】

前記一般式 (I) について詳細に説明する。前記 R^{11} 及び $R^{11'}$ としては、炭素数 3 ~ 12 の 2 級又は 3 級アルキル基が好ましい。具体的には、イソプロピル、tert - ブチル基、tert - アミル基、1, 1, - ジメチルプロピル基、1, 1 - ジメチルブチル基、1, 1 - ジメチルヘキシル基、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル基、1, 1 - ジメチルデシル基、1 - メチルシクロヘキシル基、tert - オクチル基、1 - メチルシクロプロピル基等が好ましく、tert - ブチル基、tert - アミル基、tert - オクチル基、1 - メチルシクロヘキシル基がより好ましく、tert - ブチル基が最も好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

R^{12} 及び $R^{12'}$ としては、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アニリノ基がより好ましく、さらに水素原子、メトキシ基、又はベンジルオキシ基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

R^{12} 及び $R^{12'}$ がアリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環基、ヘテロ環チオ基である場合、これらの基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、ベンゼン環、ヘテロ環に置換可能な基なら何でもよいが、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルホンアミド基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基、スルホキシド基、ウレイド基、又はウレタン基等が挙げられる。前記 R^{12} 及び $R^{12'}$ がアルコキシ基、カルボニルオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基である場合には、これらの基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、スルホニル基、カルボニル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基等が挙げられる。

20

【 0 0 4 9 】

前記 R^{13} としては、水素原子、又は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基がより好ましい。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4 - トリメチルペンチル基が好ましい。前記 R^{13} として特に好ましいのは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、又はイソプロピル基である。

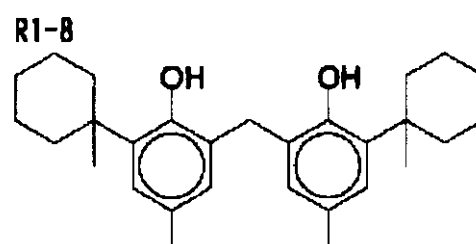
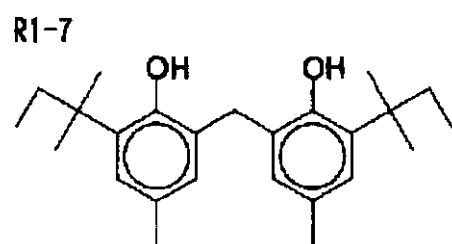
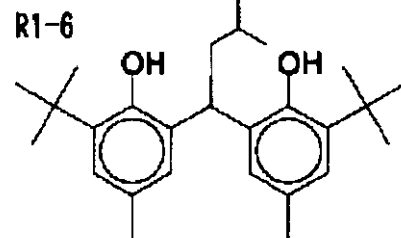
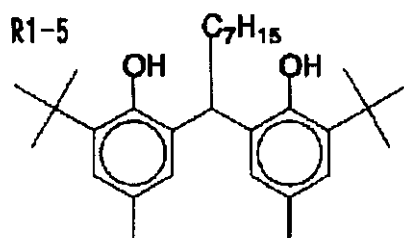
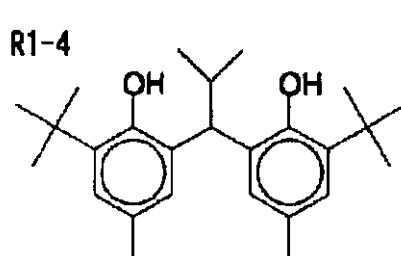
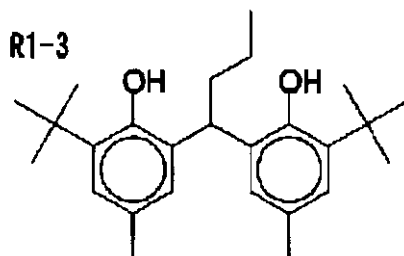
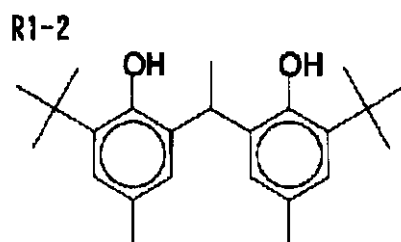
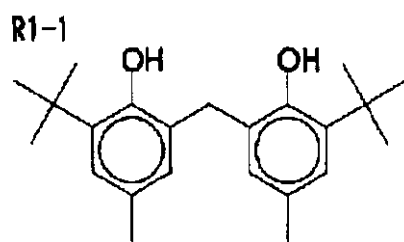
30

【 0 0 5 0 】

以下に、本発明の一般式 (I) で表される還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 1 】

【化 5】



【 0 0 5 2 】

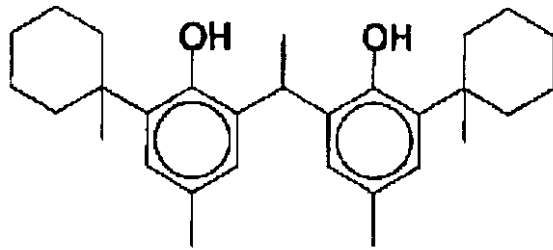
10

20

30

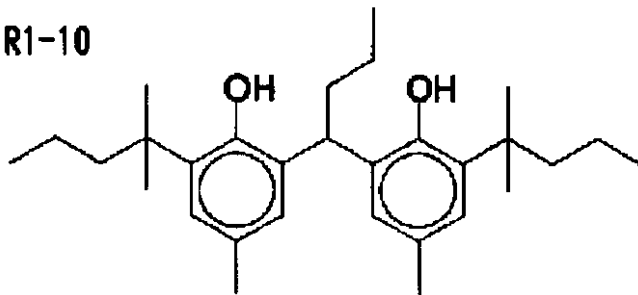
【化 6】

R1-9



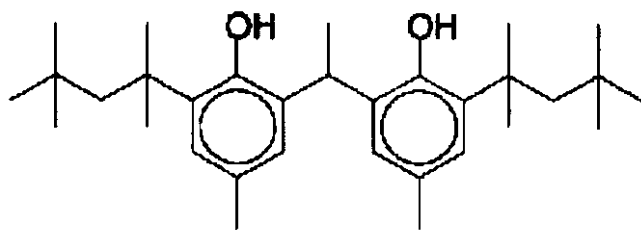
10

R1-10



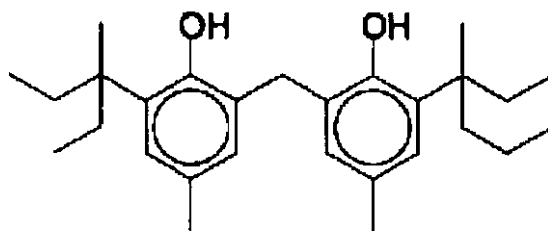
20

R1-11



30

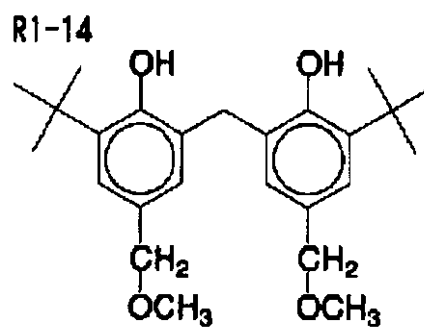
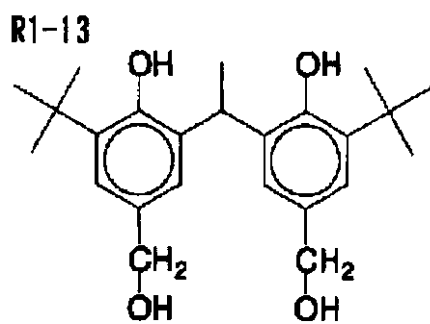
R1-12



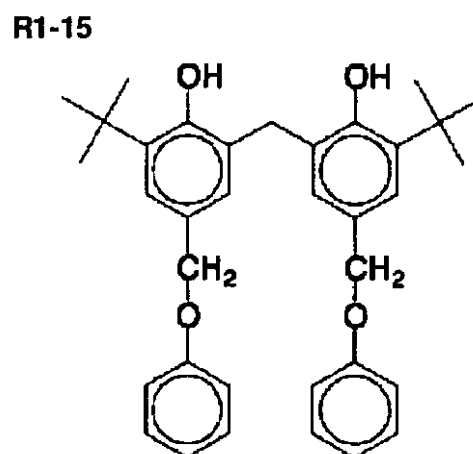
40

【 0 0 5 3 】

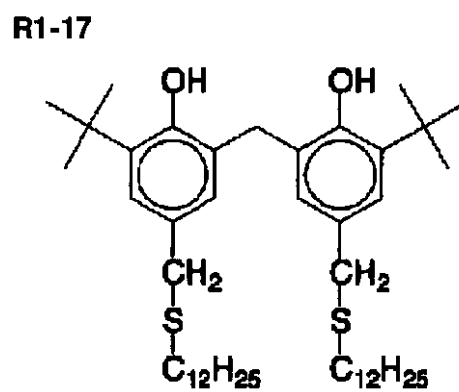
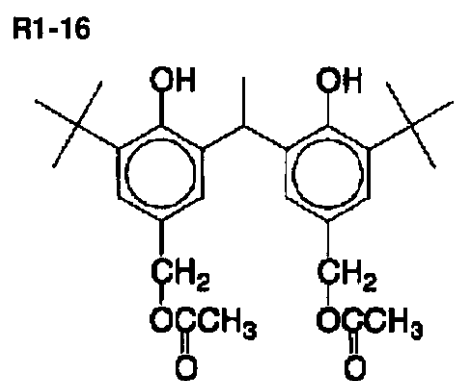
【化 7】



10



20



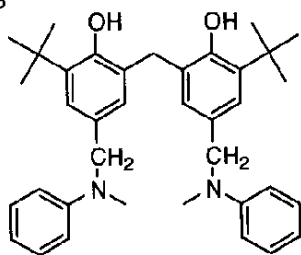
30

【 0 0 5 4 】

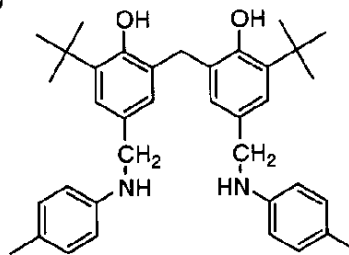
40

【化 8】

R1-18

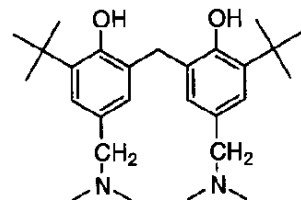


R1-19

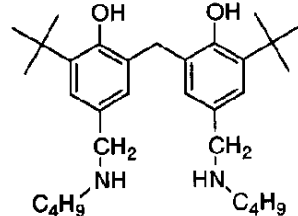


10

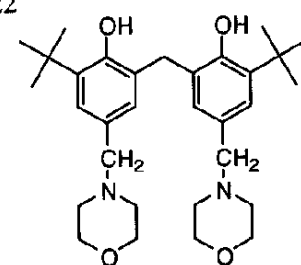
R1-20



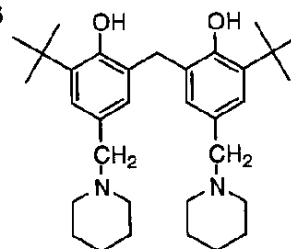
R1-21



R1-22

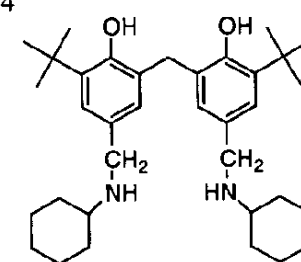


R1-23

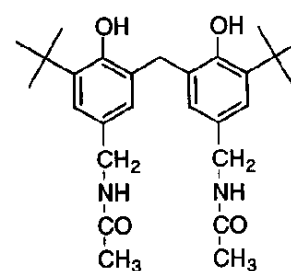


20

R1-24

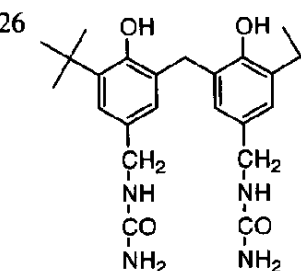


R1-25

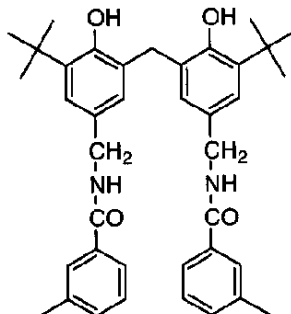


30

R1-26



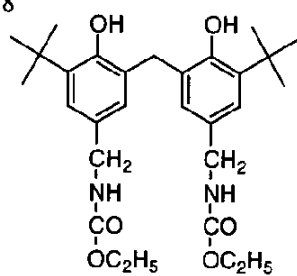
R1-27



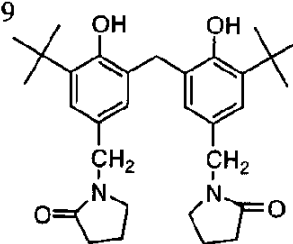
40

【化 9】

R1-28

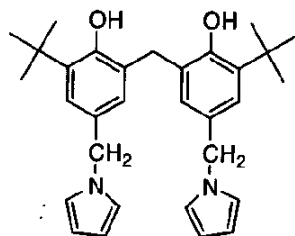


R1-29

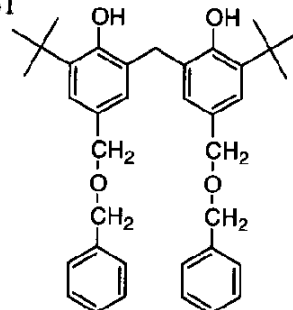


10

R1-30

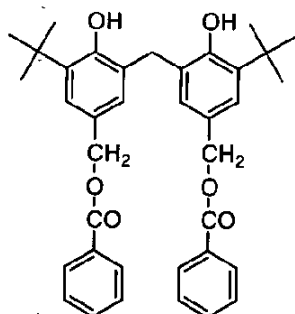


R1-31

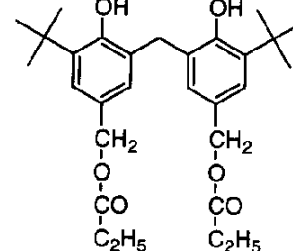


20

R1-32

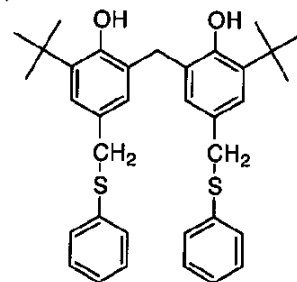


R1-33

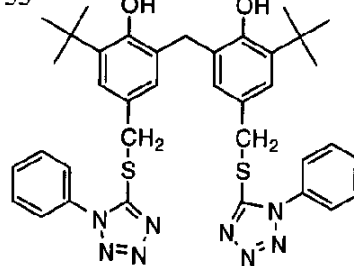


30

R1-34

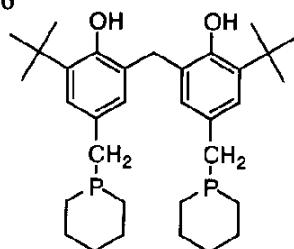


R1-35



40

R1-36



【 0 0 5 6 】

一般式 (I) で表される還元剤を使用する場合には、下記で説明する造核剤を併用しても良い。

【 0 0 5 7 】

2) 一般式 (I) で表される還元剤を使用しない場合

50

還元剤が一般式 (I) で表される化合物でない場合、還元剤自身には造核作用があまりないと思われるため、造核剤を併用することが好ましい。

【0058】

本発明で用いることができる造核剤の種類は特に限定されないが、好ましい造核剤として、特開2002-090868号公報に記載の式(H)で表されるヒドラジン誘導体(具体的には同公報の表1~表4に記載のヒドラジン誘導体)、特開平10-10672号公報、特開平10-161270号公報、特開平10-62898号公報、特開平9-304870号公報、特開平9-304872号公報、特開平9-304871号公報、特開平10-31282号公報、米国特許第5,496,695号明細書、欧州特許公開EP741,320A号公報に記載のすべてのヒドラジン誘導体を挙げることができる。また、特開2002-090868号公報に記載の式(1)~(3)で表される置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体および特定のアセタール化合物、さらに好ましくは同明細書に記載の式(A)または式(B)で表される環状化合物、具体的には同明細書の化8~化12に記載の化合物1~72も用いることができる。

10

【0059】

また、特開平11-119372号公報、特開平10-339932号公報、特開平11-84575号公報、特開平11-84576号公報、特開平11-95365号公報、特開平11-95366号公報、特開平11-102047号公報、特開平11-109546号公報、特開平11-119373号公報、特開平11-133545号公報、特開平11-133546号公報、特開平11-149136号公報、特開平11-231459号公報、特開2000-162733号公報、米国特許第5,545,515号明細書、米国特許第5,635,339号明細書、米国特許第5,654,130号明細書、米国特許第5,686,228号明細書、米国特許第5,705,324号明細書に記載の化合物も用いることができる。また、特願2001-46809号明細書段落番号0025~0028に記載の式(A-1)~(A-36)で表されるイミダゾリン誘導体も用いることができる。さらに、これら造核剤を複数併用してもよい。

20

【0060】

上記造核剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、造核剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボームル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。造核剤は、支持体に対して画像形成層側のいずれの層に添加してもよいが、該画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。造核剤の添加量は銀1モルに対し 1×10^{-6} ~1モルが好ましく、 1×10^{-5} ~ 5×10^{-1} モルがより好ましく、 2×10^{-5} ~ 2×10^{-1} モルが最も好ましい。

30

【0061】

また上記の化合物の他に、米国特許第5,545,515号明細書、同第5,635,339号明細書、同第5,654,130号明細書、国際公開WO97/34196号公報、米国特許第5,686,228号明細書に記載の化合物、或いはまた特開平11-119372号公報、特開平11-133546号公報、特開平11-119373号公報、特開平11-109546号公報、特開平11-95365号公報、特開平11-95366号公報、特開平11-149136号公報に記載の化合物を用いてもよい。

40

【0062】

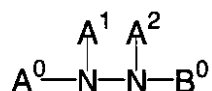
造核剤としては、下記一般式〔H〕で表されるヒドラジン誘導体化合物、一般式(G)で表されるビニル化合物、一般式(P)で表される4級オニウム化合物等が好ましい例として挙げられる。

50

【 0 0 6 3 】

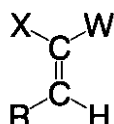
【 化 1 0 】

一般式〔H〕

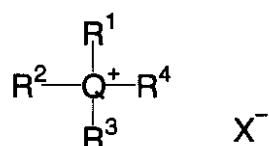


10

一般式 (G)



一般式 (P)



20

【 0 0 6 4 】

一般式〔H〕において、 A^0 はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基又は $-G^0-D^0$ 基を、 B^0 はブロッキング基を表し、 A^1 、 A^2 は共に水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。ここで、 G^0 は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG^1D^1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G^1D^1)-$ 基を表し、 G^1 は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D^1)-$ 基を表し、 D^1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D^1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D^0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。好ましい D^0 としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

30

【 0 0 6 5 】

A^0 で表される脂肪族基は、好ましくは炭素数1～30のものであり、特に炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、*t*-ブチル、オクチル、シクロヘキシル、ベンジル基等が挙げられ、これらは更に適当な置換基（アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されてもよい。

40

【 0 0 6 6 】

A^0 で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、 A^0 で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環基が好ましく、例えばピロリジン、イミダゾール、テトラヒドロフラン、モルホリン、ピリジン、ピリミジン、キノリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、チオフェン、フラン環等の残基が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

A^0 の芳香族基、複素環基及び $-G^0-D^0$ 基は置換基を有していてもよい。 A^0 として特

50

に好ましいものはアリール基及び - G⁰ - D⁰基である。

【 0 0 6 8 】

また、A⁰は、耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としては、カプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては、写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は 8 以上であることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

ハロゲン化銀吸着促進基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基あるいは特開 10
昭 6 4 - 9 0 4 3 9 号に記載の吸着基等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

B⁰はブロッキング基を表し、好ましくは - G⁰ - D⁰基であり、G⁰は - C O - 基、 - C O C O - 基、 - C S - 基、 - C (= N G¹ D¹) - 基、 - S O - 基、 - S O₂ - 基又は - P (O) (G¹ D¹) - 基を表す。好ましい G⁰としては - C O - 基、 - C O C O - 基が挙げられ、G¹は単なる結合手、 - O - 基、 - S - 基又は - N (D¹) - 基を表し、D¹は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D¹が存在する場合、それらは同じでも異なってもよい。D⁰は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい D⁰としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。 20

【 0 0 7 1 】

A¹、A²は共に水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル等）、スルホニル基（メタンスルホニル、トルエンスルホニル等）又はオキザリル基（エトキザリル等）を表す。

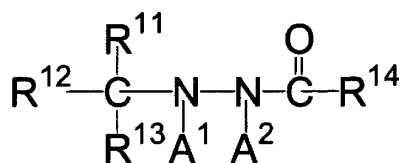
【 0 0 7 2 】

更に好ましいヒドラジン誘導体は、下記一般式（H - 1）、（H - 2）、（H - 3）、（H - 4）で表される。

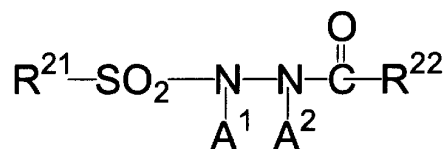
【 0 0 7 3 】

【 化 1 4 】

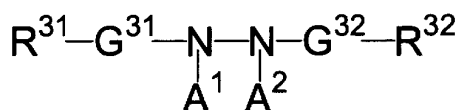
一般式 (H-1)



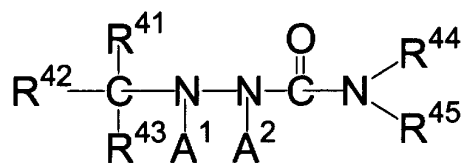
一般式 (H-2)



一般式 (H-3)



一般式 (H-4)



【 0 0 7 4 】

一般式（H - 1）において、R¹¹、R¹²及びR¹³は各々、置換もしくは無置換のアリール基又はヘテロアリール基を表すが、アリール基として具体的には、フェニル、p - メチ 50

ルフェニル、ナフチル等が挙げられる。ヘテロアリール基として具体的には、トリアゾール、イミダゾール、ピリジン、フラン、チオフェン等の残基が挙げられる。又、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は各々、任意の連結基を介して結合してもよい。 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} が置換基を有する場合、その置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4級化された窒素原子を含む複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレタン基、カルボキシ基、イミド基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニウム基、（アルキル、アリール又は複素環）チオ基、メルカプト基、（アルキル又はアリール）スルホニル基、（アルキル又はアリール）スルフィニル基、スルホ基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、（アルキル又はアリール）スルホニルウレイド基、（アルキル又はアリール）スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、燐酸アミド基などが挙げられる。 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} として好ましくは、何れもが置換もしくは無置換のフェニル基であり、より好ましくは R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の何れもが無置換のフェニル基である。

【0075】

R^{14} はヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基を表すが、ヘテロアリールオキシ基として具体的には、ピリジルオキシ、ピリミジルオキシ、インドリルオキシ、ベンゾチアゾリルオキシ、ベンゾイミダゾリルオキシ、フリルオキシ、チエニルオキシ、ピラゾリルオキシ、イミダゾリルオキシ等の基が挙げられる。又、ヘテロアリールチオ基として具体的には、ピリジルチオ、ピリミジルチオ、インドリルチオ、ベンゾチアゾリルチオ、ベンゾイミダゾリルチオ、フリルチオ、チエニルチオ、ピラゾリルチオ、イミダゾリルチオ等の基が挙げられる。 R^{14} として、好ましくはピリジルオキシ基、チエニルオキシ基である。

【0076】

A^1 、 A^2 は共に水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル等）、スルホニル基（メタンスルホニル、トルエンスルホニル等）又はオキザリル基（エトキザリル等）を表す。好ましくは A^1 、 A^2 共に水素原子の場合である。

【0077】

一般式（H - 2）において、 R^{21} は置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表すが、アルキル基として具体的には、メチル、エチル、*t*-ブチル、2-オクチル、シクロヘキシル、ベンジル、ジフェニルメチル基等が挙げられる。アリール基及びヘテロアリール基として具体的には、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} と同様のものが挙げられる。また、 R^{21} が置換基を有する場合の置換基の具体的な例としては、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の置換基と同様のものが挙げられる。 R^{21} として好ましくはアリール基又はヘテロアリール基であり、特に好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基である。

【0078】

R^{22} は水素、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基を表すが、アルキルアミノ基として具体的には、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルメチルアミノ等が挙げられる。アリールアミノ基としてはアニリノ基、ヘテロアリール基としてはチアゾリルアミノ、ベンゾイミダゾリルアミノ、ベンゾチアゾリルアミノ基等が挙げられる。 R^{22} として好ましくは、ジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基である。

【0079】

A^1 、 A^2 は一般式（H - 1）で記載した A^1 、 A^2 と同様である。一般式（H - 3）において、 R^{31} 、 R^{32} は1価の置換基を表すが、1価の置換基としては、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の置換基として挙げた基が挙げられるが、好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ

10

20

30

40

50

アリール基、アルコキシ基、アミノ基が挙げられる。更に好ましくはアリール基又はアルコキシ基である。特に好ましいのは、 R^{31} と R^{32} の少なくとも一つが t -ブトキシ基であるものであり、別の好ましい構造は、 R^{31} がフェニル基の時、 R^{32} が t -ブトキシ基である。

【0080】

G^{31} 、 G^{32} は -CO-基、-COCO-基、-C(=S)-、スルホニル基、スルホキシ基、-P(=O) R^{33} -基又はイミノメチレン基を表し、 R^{33} はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表す。ただし、 G^{31} がスルホニル基の時、 G^{32} はカルボニル基ではない。 G^{31} 、 G^{32} として、好ましくは -CO-基、-COCO-基、スルホニル基又は -CS-基であり、より好ましくは互いに -CO-基又は互いにスルホニル基である。 A^1 、 A^2 は一般式(H-1)で記載した A^1 、 A^2 と同様である。

10

【0081】

一般式(H-4)において、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、一般式(H-1)における R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} と同義である。 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} として好ましくは、何れもが置換もしくは無置換のフェニル基であり、より好ましくは R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} の何れもが無置換のフェニル基である。 R^{44} 、 R^{45} は無置換又は置換アルキル基を表すが、具体的な例としてはメチル、エチル、 t -ブチル、2-オクチル、シクロヘキシル、ベンジル、ジフェニルメチル等の基が挙げられる。 R^{44} 、 R^{45} として好ましくは互いにエチル基である。 A^1 、 A^2 は一般式(H-1)で記述した A^1 、 A^2 と同様である。

20

【0082】

これら一般式(H-1)～(H-4)で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。例えば米国特許5,464,738号、同5,496,695号を参考にして合成することができる。

【0083】

その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許5,545,505号カラム11～20に記載の化合物H-1～H-29、米国特許5,464,738号カラム9～11に記載の化合物1～12である。これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0084】

一般式(G)において、XとRはシスの形で表示してあるが、XとRがトランスの形も一般式(G)に含まれる。このことは具体的化合物の構造表示においても同様である。

30

【0085】

一般式(G)において、Xは電子求引性基を表し、Wは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基を表す。

40

【0086】

Rはハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基の有機又は無機の塩(ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等)、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基(ピロリジノ等)、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、複素環基(5～6員の含窒素複素環基、ベンゾトリアゾリ

50

ル、イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル基等)、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。XとW、XとRは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。XとWが形成する環としては、例えばピラゾロン、ピラゾリジノン、シクロペタンジオン、
- ケトラクトン、 - ケトラクタム環等が挙げられる。

【0087】

一般式(G)について更に説明すると、Xの表す電子求引性基とは、置換基定数 p が正の値を採り得る置換基のことである。具体的には、置換アルキル基(ハロゲン置換アルキル等)、置換アルケニル基(シアノビニル等)、置換・未置換のアルキニル基(トリフルオロメチルアセチレニル、シアノアセチレニル等)、置換アリール基(シアノフェニル等)、置換・未置換の複素環基(ピリジル、トリアジニル、ベンゾオキサゾリル等)、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基(アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等)、チオアセチル基(チオアセチル、チオホルミル等)、オキサリル基(メチルオキサリル等)、オキシオキサリル基(エトキサリル等)、チオオキサリル基(エチルチオオキサリル等)、オキサモイル基(メチルオキサモイル等)、オキシカルボニル基(エトキシカルボニル等)、カルボキシル基、チオカルボニル基(エチルチオカルボニル等)、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基(エトキシスルホニル等)、チオスルホニル基(エチルチオスルホニル等)、スルファモイル基、オキシスルフィニル基(メトキシスルフィニル等)、チオスルフィニル基(メチルチオスルフィニル等)、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基(N-アセチルイミノ等)、N-スルホニルイミノ基(N-メタンスルホニルイミノ等)、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成した複素環状のものも含まれる。 p 値として0.30以上の置換基が特に好ましい。

【0088】

Wとして表されるアルキル基としては、メチル、エチル、トリフルオロメチル等が、アルケニル基としてはビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等が、アルキニル基としてはアセチレニル、シアノアセチレニル等が、アリール基としてはニトロフェニル、シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル等が、複素環基としては、ピリジル、ピリミジル、トリアジニル、スクシンイミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。Wとしては p 値が正の電子求引性基が好ましく、更にはその値が0.30以上のものが好ましい。

【0089】

上記Rの置換基の内、好ましくはヒドロキシル基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、複素環基が挙げられ、更に好ましくはヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、複素環基が挙げられ、特に好ましくはヒドロキシル基、ヒドロキシル基又はメルカプト基の有機又は無機の塩が挙げられる。

【0090】

また、上記X及びWの置換基の内、置換基中にチオエーテル結合を有するものが好ましい。

【0091】

一般式(P)において、Qは窒素原子又は燐原子を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々水素原子又は置換基を表し、 X^- はアニオンを表す。尚、 $R^1 \sim R^4$ は互いに連結して環を形成してもよい。

【0092】

$R^1 \sim R^4$ で表される置換基としては、アルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル等)、アルケニル基(アリル、ブテニル等)、アルキニル基(プロパルギル、ブチニル等)、アリール基(フェニル、ナフチル等)、複素環基(ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、ピリジル、フリル、チエニル、テトラヒドロフ

リル、テトラヒドロチエニル、スルホラニル等)、アミノ基等が挙げられる。

【0093】

$R^1 \sim R^4$ が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、キヌクリジン、ピリジン、ピロール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール環等が挙げられる。

【0094】

$R^1 \sim R^4$ で表される基は、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0095】

X^- が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

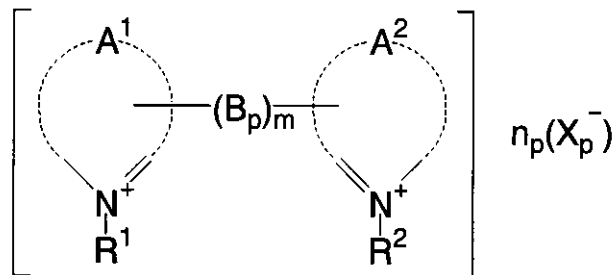
【0096】

更に好ましくは、下記一般式(Pa)、(Pb)又は(Pc)で表される化合物、及び下記一般式(T)で表される化合物である。

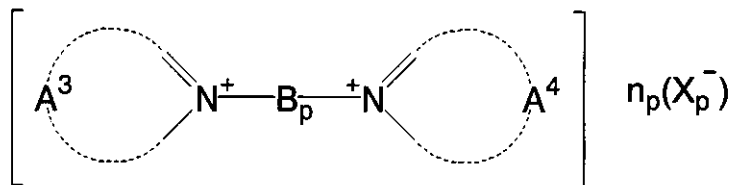
【0097】

【化12】

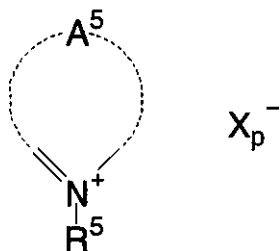
一般式(Pa)



一般式(Pb)



一般式(Pc)



【0098】

一般式(Pa)、(Pb)、(Pc)において、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 は、含窒

10

20

30

40

50

素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵で構成される複素環は、置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリーロチオ基を表す。

【0099】

A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵の好ましい例としては、5～6員環（ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環）を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環が挙げられる。

10

【0100】

B_pは2価の連結基を表し、mは0又は1を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、-SO₂-、-SO-、-O-、-S-、-CO-、-N(R⁶)-（R⁶はアルキル基、アリール基、水素原子を表す）を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。B_pとして好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0101】

R¹、R²及びR⁵は、各々炭素数1～20のアルキル基を表す。又、R¹及びR²は同一でも異っていてもよい。アルキル基とは、置換あるいは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵の置換基として挙げた置換基と同様である。

20

【0102】

R¹、R²及びR⁵の好ましい例としては、それぞれ炭素数4～10のアルキル基である。更に好ましい例としては、置換あるいは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

【0103】

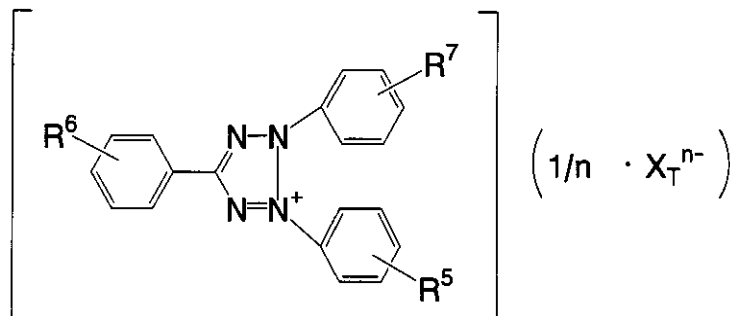
X_p⁻は分子全体の電荷を均衡させるのに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホナート、オキサラート等を表す。n_pは分子全体の電荷を均衡させるのに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合にはn_pは0である。

30

【0104】

【化13】

一般式 [T]



40

【0105】

一般式 [T] で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基 R⁵、R⁶、R⁷は、水素原子もしくは電子求引性を示すハメットのシグマ値（ ρ ）が負のものが好ましい。

50

【0106】

フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー (Journal of Medical Chemistry) 20 巻, 304 頁, 1977 年に記載の C. ハンシュ (C. Hansch) 等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基 ($p = -0.17$ 、以下何れも p 値)、エチル基 (-0.15)、シクロプロピル基 (-0.21)、プロピル基 (-0.13)、*i*-プロピル基 (-0.15)、シクロブチル基 (-0.15)、ブチル基 (-0.16)、*i*-ブチル基 (-0.20)、ペンチル基 (-0.15)、シクロヘキシル基 (-0.22)、アミノ基 (-0.66)、アセチルアミノ基 (-0.15)、ヒドロキシ基 (-0.37)、メトキシ基 (-0.27)、エトキシ基 (-0.24)、プロポキシ基 (-0.25)、ブトキシ基 (-0.32)、ペントキシ基 (-0.34) 等が挙げられ、これらは何れも一般式〔T〕の化合物の置換基として有用である。

10

【0107】

n は 1 又は 2 を表し、 X_T^{n-} で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオン等のハロゲンイオン；硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根；スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根；アニオン系の活性剤、具体的には *p*-トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、*p*-ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートアニオン等のジアルキルスルホサクシネートアニオン、セチルポリエテノキシサルフェートアニオン等の高級脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根の付いたもの等を挙げることができる。

20

【0108】

上記 4 級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えばテトラゾリウム化合物は Chemical Reviews vol. 55, 335 ~ 483 頁に記載の方法を参考にできる。

【0109】

上記造核剤の添加量は、有機銀塩 1 モルに対し $10^{-5} \sim 1$ モル、好ましくは $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。上記造核剤は 1 種類のみを添加しても良いし、2 種以上を併用しても良い。

30

【0110】

非感光性層に造核剤を使用する場合、非感光性層に含有される還元剤は特に制限無く、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であればいずれも使用することができる。このような還元剤の例は、特開平 11-65021 号の段落番号 0043 ~ 0045 や、欧州特許公開第 0803764 A 1 号の第 7 ページ第 34 行 ~ 第 18 ページ第 12 行に記載されている。

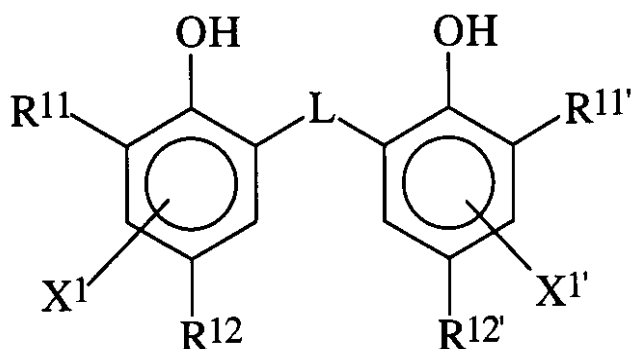
非感光性層に造核剤を使用する場合の還元剤としては、フェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤あるいはビスフェノール系還元剤が好ましく、下記一般式 (R) で表される化合物がより好ましい。

40

一般式 (R)

【0111】

【化 1 4】



10

【 0 1 1 2】

一般式 (R) において、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は、各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 R^{12} 及び $R^{12'}$ は、各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 L は、 $-S-$ 基又は $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 X^1 及び $X^{1'}$ は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。

【 0 1 1 3】

20

一般式 (R) について詳細に説明する。

以下でアルキル基と称するとき、特に明記していない場合はシクロアルキル基もこれに含まれる。

1) R^{11} 及び $R^{11'}$

R^{11} 及び $R^{11'}$ は各々独立に置換又は無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり。アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ウレイド基、ウレタン基、ハロゲン原子等があげられる。

【 0 1 1 4】

30

2) R^{12} 及び $R^{12'}$ 、 X^1 及び $X^{1'}$

R^{12} 及び $R^{12'}$ は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基であり、 X^1 及び $X^{1'}$ も各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【 0 1 1 5】

3) L

L は $-S-$ 基又は $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。 R^{13} の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1 - エチルペンチル基、2, 4, 4 - トリメチルペンチル基、シクロヘキシル基、2, 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセニル基、2, 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセニル基などがあげられる。アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

40

【 0 1 1 6】

4) 好ましい置換基

R^{11} 及び $R^{11'}$ として好ましくは炭素数 1 ~ 15 の 1 級、2 級又は 3 級のアルキル基であり、具体的にはメチル基、イソプロピル基、 t - ブチル基、 t - アミル基、 t - オクチ

50

ル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 R^{11} 及び $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数1~4のアルキル基で、その中でもメチル基、t-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、メチル基、t-ブチル基が最も好ましい。

【0117】

R^{12} 及び $R^{12'}$ として好ましくは炭素数1~20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。
 X^1 及び $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

10

【0118】

Lは好ましくは-CHR¹³-基である。

R^{13} として好ましくは水素原子又は炭素数1~15のアルキル基であり、該アルキル基としては鎖状のアルキル基の他、環状のアルキル基も好ましく用いられる。また、これらのアルキル基の中にC=C結合を有しているものも好ましく用いることができる。アルキル基としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、シクロヘキシル基、2,4-ジメチル-3-シクロヘキセニル基、3,5-ジメチル-3-シクロヘキセニル基等が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2,4-ジメチル-3-シクロヘキセニル基である。

20

【0119】

R^{11} 、 $R^{11'}$ が3級のアルキル基で R^{12} 、 $R^{12'}$ がメチル基の場合、 R^{13} は炭素数1~8の1級又は2級のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2,4-ジメチル-3-シクロヘキセニル基等）が好ましい。

R^{11} 、 $R^{11'}$ が3級のアルキル基で R^{12} 、 $R^{12'}$ がメチル基以外のアルキル基の場合、 R^{13} は水素原子が好ましい。

R^{11} 、 $R^{11'}$ が3級のアルキル基でない場合、 R^{13} は水素原子又は2級のアルキル基であることが好ましく、2級のアルキル基であることが特に好ましい。 R^{13} の2級アルキル基として好ましい基はイソプロピル基、2,4-ジメチル-3-シクロヘキセニル基である。

30

上記還元剤は R^{11} 、 $R^{11'}$ 、 R^{12} 、 $R^{12'}$ 及び R^{13} の組み合わせにより、熱現像性、現像銀色調などが異なる。2種以上の還元剤を組み合わせることでこれらを調整することができるため、目的によっては2種以上を組み合わせ使用することが好ましい。

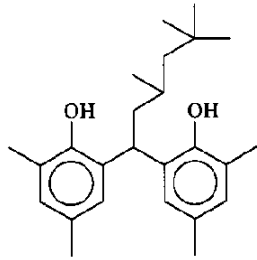
【0120】

以下に、画像形成層のみに添加する場合の還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

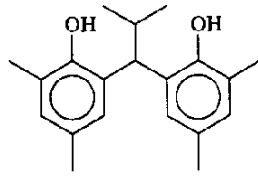
【0121】

【化 1 5】

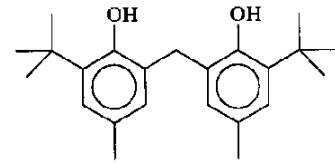
(R-1)



(R-2)

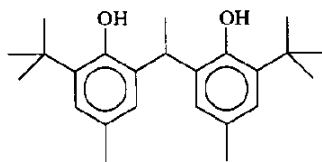


(R-3)

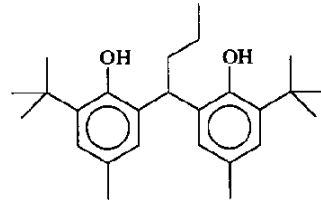


10

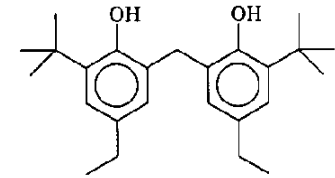
(R-4)



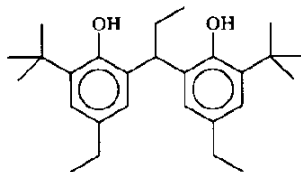
(R-5)



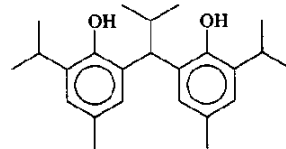
(R-6)



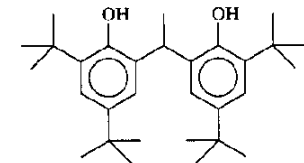
(R-7)



(R-8)

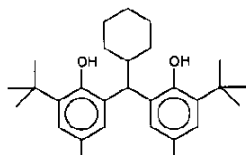


(R-9)

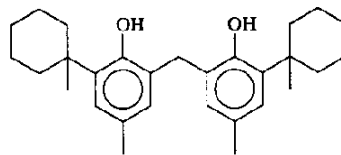


20

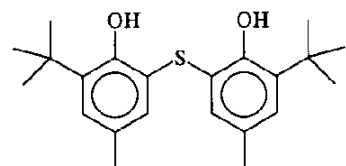
(R-10)



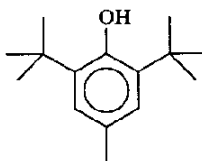
(R-11)



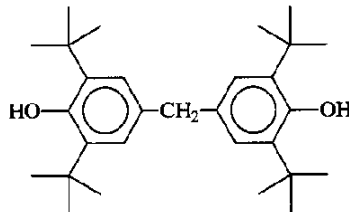
(R-12)



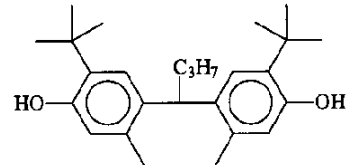
(R-13)



(R-14)

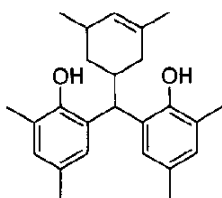


(R-15)

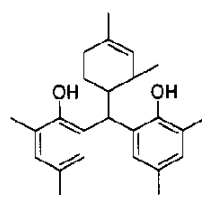


30

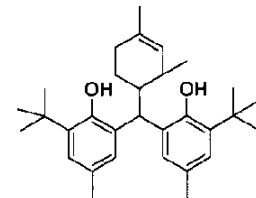
(R-16)



(R-17)



(R-18)



40

【0122】

(2) 画像形成層の還元剤

画像形成層の還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。好ましい還元剤は、上記非感光性層の造核剤を使用した場合に記載したものと同義のものである。

【0123】

(3) 非感光性層と画像形成層とにおける還元剤の組み合わせ

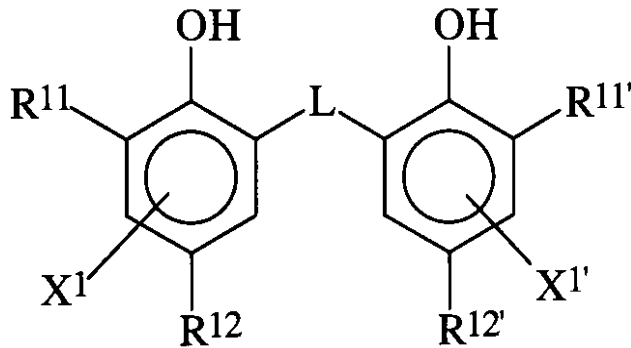
50

非感光性層と画像形成層とにおいて、同一の還元剤を各々の層に添加しても良いが、好ましくは、前記一般式 (I) で表される還元剤を非感光性層に添加し、下記一般式 (II) で表される還元剤を画像形成層に添加する場合である。

【0124】

一般式 (II)

【化16】



10

【0125】

一般式 (II) においては、 R^{11} 及び $R^{11'}$ は、各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 R^{12} 及び $R^{12'}$ は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 L は - S - 基又は - CHR^{13} - 基を表す。 R^{13} は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 X^1 及び $X^{1'}$ は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。

20

ここで、一般式 (II) で表される還元剤の中には、一般式 (I) で表される化合物も含まれているが、本発明は、還元剤による造核作用の強弱によっても本発明の効果を発揮するので、異なる画像形成層で、異なる還元剤を用いる必要がある。異なる還元剤であれば、一般式 (I) で表される還元剤の 2 種類以上を別々の画像形成層に添加することも可能である。

【0126】

各置換基について詳細に説明する。

30

1) R^{11} 及び $R^{11'}$

R^{11} 及び $R^{11'}$ は各々独立に置換又は無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、炭素数 1 ~ 20 の 1 級アルキル基であり、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0127】

2) R^{12} 及び $R^{12'}$ 、 X^1 及び $X^{1'}$

R^{12} 及び $R^{12'}$ は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。

X^1 及び $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

40

【0128】

3) L

L は - S - 基又は - CHR^{13} - 基を表す。 R^{13} は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R^{13} の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1 - エチルペンチル基、2, 4, 4 - トリメチルペンチル基などがあげられる。

【0129】

50

アルキル基の置換基の例は R^{11} の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【0130】

4) 好ましい置換基

R^{11} 及び $R^{11'}$ として好ましくは炭素数 1 ~ 15 の 1 級アルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、などがあげられる。

また、 R^{12} 及び $R^{12'}$ が炭素数 2 以上のアルキル基である場合、 R^{11} 及び $R^{11'}$ としては 2 級又は 3 級のアルキル基であることが好ましく、3 級のアルキル基であることがより好ましい。特に好ましいのは *tert*-ブチル基である。

10

【0131】

R^{12} 及び $R^{12'}$ として好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

また、 R^{11} 及び $R^{11'}$ が 3 級アルキル基である場合には、 R^{12} 及び $R^{12'}$ として好ましくは炭素数 2 以上のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 2 ~ 4 の直鎖アルキル基で、エチル基が特に好ましい。

20

【0132】

X^1 及び $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0133】

L は好ましくは -CHR¹³- 基である。

【0134】

R^{13} として好ましくは水素原子又は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基、シクロヘキシル基、1, 3-ジメチルシクロヘキセン-4-イル基が好ましい。 R^{13} として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基又はイソプロピル基である。

30

【0135】

R^{11} 及び $R^{11'}$ が 3 級アルキル基で、 R^{13} が水素原子である場合、 R^{12} 及び $R^{12'}$ は好ましくは炭素数 2 ~ 5 のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【0136】

R^{11} 及び $R^{11'}$ が 1 級アルキル基で、 R^{13} が炭素数 1 ~ 8 の 1 級又は 2 級のアルキル基である場合、 R^{12} 及び $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 R^{13} の炭素数 1 ~ 8 の 1 級又は 2 級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基がより好ましく、メチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基が更に好ましい。

40

【0137】

R^{11} 、 $R^{11'}$ 及び R^{12} 、 $R^{12'}$ とがいずれもメチル基である場合、 R^{13} は 2 級のアルキル基であることが好ましい。この場合、 R^{13} の 2 級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル、シクロヘキシル基、1, 3-ジメチルシクロヘキセン-4-イル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【0138】

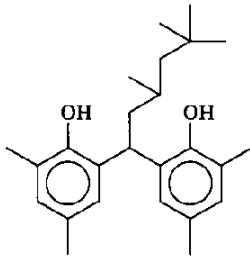
以下に本発明の一般式 (R) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0139】

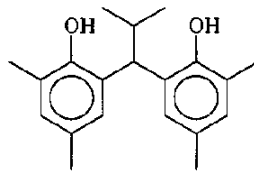
50

【化 17】

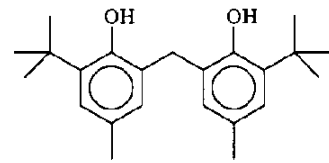
(R-1)



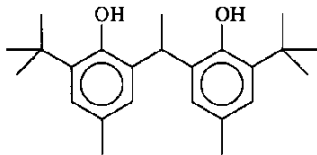
(R-2)



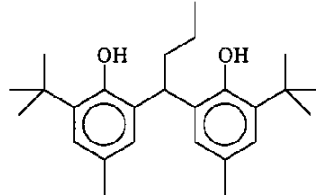
(R-3)



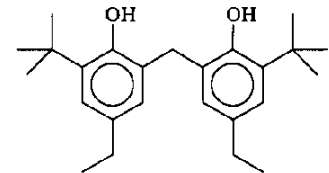
(R-4)



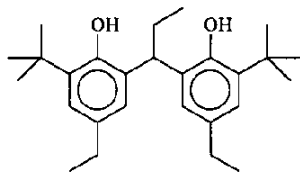
(R-5)



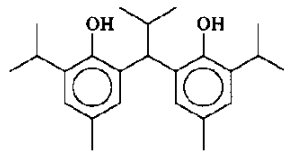
(R-6)



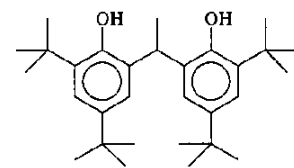
(R-7)



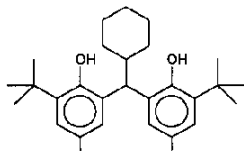
(R-8)



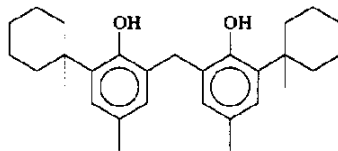
(R-9)



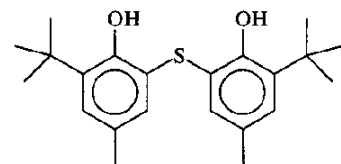
(R-10)



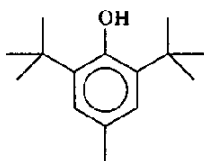
(R-11)



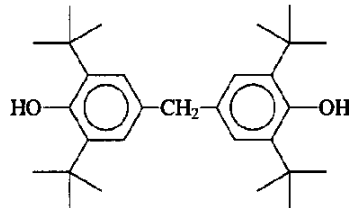
(R-12)



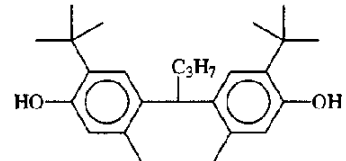
(R-13)



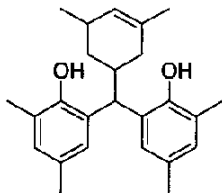
(R-14)



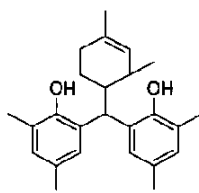
(R-15)



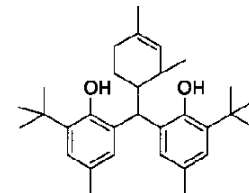
(R-16)



(R-17)



(R-18)



【0140】

(4) 還元剤の塗布量

本発明においては、還元剤の使用量は、感材全体で、 0.1 g/m^2 以上 3.0 g/m^2 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.2 g/m^2 以上 2.0 g/m^2 以下で、さらに好ましくは 0.3 g/m^2 以上 1.0 g/m^2 以下である。画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5モル%以上50モル%以下含まれることが好ましく、より好ましくは8モル%以上30モル%以下であり、10モル%以上20モル%以下で含まれることがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 1 】

非感光性層と画像形成層とに含まれる還元剤の比率は、特に制限はないが、好ましくは、モル数で、10 : 90 ~ 60 : 40、より好ましくは20 : 80 ~ 40 : 60である。

【 0 1 4 2 】

前記一般式 (I) で表される還元剤、及び一般式 (II) で表される還元剤は、それぞれを1種単独で用いても、2種以上併用しても良い。併用する場合、その合計の量が上記の好ましい範囲内であればよい。

【 0 1 4 3 】

(4) 塗布液への含有方法

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

10

【 0 1 4 4 】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【 0 1 4 5 】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

20

【 0 1 4 6 】

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ0.01 μm以上10 μm以下、好ましくは0.05 μm以上5 μm以下、より好ましくは0.1 μm以上1 μm以下の微粒子として添加するのが好ましい。本発明においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

30

【 0 1 4 7 】

(かぶり防止剤の説明)

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体は特開平10 - 62899号の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行 ~ 第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9 - 281637号、同9 - 329864号記載の化合物、米国特許6,083,681号、欧州特許1048975号に記載の化合物が挙げられる。

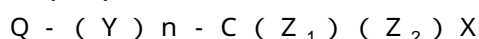
【 0 1 4 8 】

(1) ポリハロゲン化合物の説明

以下、本発明で用いることができる好ましいカブリ防止剤である有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。本発明における好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式 (H) で表される化合物である。

40

一般式 (H)



一般式 (H) において、Qはアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0 ~ 1を表し、Z₁及びZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子又は電子求引性基を表す。

一般式 (H) においてQは好ましくは炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数6 ~ 12のアリール基又は窒素原子を少なくとも一つ含むヘテロ環基（ピリジン、キノリン基等）である。

50

一般式 (H) において、Q がアリール基である場合、Q は好ましくはハメットの置換基定数 p が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子、電子求引性基で置換されたアルキル基、電子求引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基等があげられる。電子求引性基として特に好ましいのは、ハロゲン原子、カルバモイル基、アリールスルホニル基であり、特にカルバモイル基が好ましい。

X は好ましくは電子求引性基である。好ましい電子求引性基は、ハロゲン原子、脂肪族・アリール若しくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリール若しくは複素環アシル基、脂肪族・アリール若しくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、カルバモイル基であり、特に好ましくは臭素原子である。

Z_1 及び Z_2 は好ましくは臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは臭素原子である。

Y は好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)N(R)-$ 、 $-SO_2N(R)-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)N(R)-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ 、 $-C(=O)N(R)-$ である。ここでいう R とは水素原子、アリール基又はアルキル基を表し、より好ましくは水素原子又はアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。

n は、0 又は 1 を表し、好ましくは 1 である。

一般式 (H) において、Q がアルキル基の場合、好ましい Y は $-C(=O)N(R)-$ であり、Q がアリール基又はヘテロ環基の場合、好ましい Y は $-SO_2-$ である。

一般式 (H) において、該化合物から水素原子を取り去った残基が互いに結合した形態（一般にビス型、トリス型、テトラキス型と呼ぶ）も好ましく用いることができる。

一般式 (H) において、解離性基（例えば $COOH$ 基又はその塩、 SO_3H 基又はその塩、 PO_3H 基又はその塩等）、4 級窒素カチオンを含む基（例えばアンモニウム基、ピリジニウム基等）、ポリエチレンオキシ基、水酸基等を置換基に有するものも好ましい形態である。

【0149】

以下に本発明における一般式 (H) の化合物の具体例を示す。

【0150】

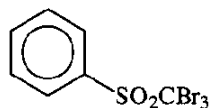
10

20

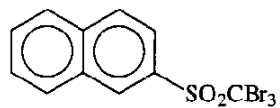
30

【化 1 8】

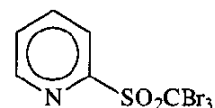
(H-1)



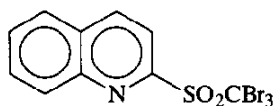
(H-2)



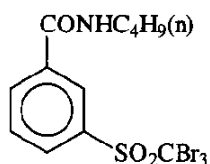
(H-3)



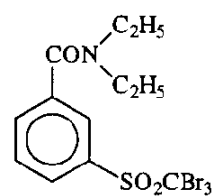
(H-4)



(H-5)

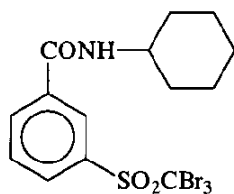


(H-6)

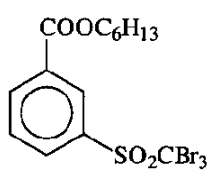


10

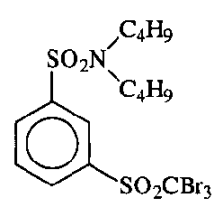
(H-7)



(H-8)

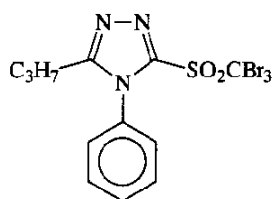


(H-9)

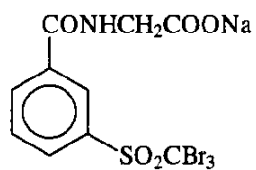


20

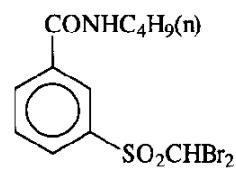
(H-10)



(H-11)

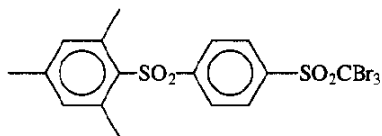


(H-12)

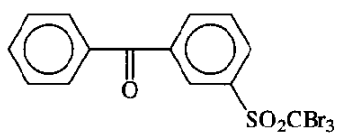


30

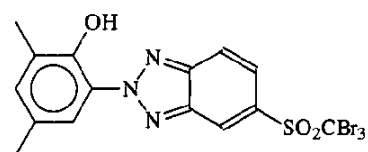
(H-13)



(H-14)



(H-15)

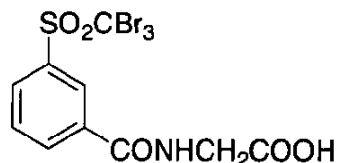


40

【 0 1 5 1】

【化 19】

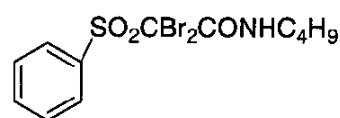
(H-16)



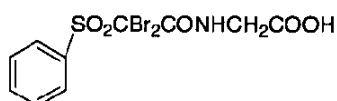
(H-17)



(H-18)



(H-19)



10

【0152】

上記以外の本発明に用いることができるポリハロゲン化合物としては、US 3874946号、US 4756999号、US 5340712号、US 5369000号、US 5464737号、US 6506548号、特開昭50-137126号、同50-89020号、同50-119624号、同59-57234号、特開平7-2781号、同7-5621号、同9-160164号、同9-244177号、同9-244178号、同9-160167号、同9-319022号、同9-258367号、同9-265150号、同9-319022号、同10-197988号、同10-197989号、同11-242304号、特開2000-2963、特開2000-112070、特開2000-284410、特開2000-284412、特開2001-33911、特開2001-31644、特開2001-312027号、特開2003-50441号明細書の中で当該発明の例示化合物として挙げられている化合物が好ましく用いられるが、特に特開平7-2781号、特開2001-33911、特開2001-312027号に具体的に例示されている化合物が好ましい。

20

30

【0153】

本発明においては、ポリハロゲン化合物は、非感光性銀塩1モルあたり、 10^{-4} モル以上1モル以下の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは 10^{-3} モル以上0.5モル以下の範囲で、さらに好ましくは 1×10^{-2} モル以上0.2モル以下の範囲で使用する事が好ましい。

【0154】

本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0155】

ポリハロゲン化合物は、画像形成層面側のいずれの層に添加しても良いが、少なくとも画像形成層に含有することが好ましく、より好ましくは、本発明における非感光性層と画像形成層とに含有させる場合である。ポリハロゲン化合物の添加量は有機銀の添加量で決定されるため、本発明における非感光性層（画像形成層に隣接する層）にポリハロゲン化合物を添加する場合には、画像形成層における有機銀当たりのポリハロゲン含有率に対して、非感光性層の有機銀当たりのポリハロゲン含有率は、10質量%以上50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは、20質量%以上40質量%以下である。

40

【0156】

(2) その他のかぶり防止剤

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀(I

50

I) 塩、同号段落番号 0114 の安息香酸類、特開 2000-206642 号のサリチル酸誘導体、特開 2000-221634 号の式 (S) で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平 11-352624 号の請求項 9 に係るトリアジン化合物、特開平 6-11791 号の一般式 (III) で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0157】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭 59-193447 号記載の一般式 (XI) で表される化合物、特公昭 55-12581 号記載の化合物、特開昭 60-153039 号記載の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、画像形成層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、画像形成層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀 1 モル当たり 1×10^{-6} モル以上 2 モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上 0.5 モル以下がさらに好ましい。

【0158】

(現像促進剤の説明)

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開 2000-267222 号明細書や特開 2000-330234 号明細書等に記載の一般式 (A) で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平 2001-92075 記載の一般式 (II) で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平 10-62895 号明細書や特開平 11-15116 号明細書等に記載の一般式 (I)、特開 2002-156727 号の一般式 (D) や特開 2002-278017 号明細書に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特開 2001-264929 号明細書に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系又はナフトール系の化合物が好ましく用いられる。また、特開 2002-311533 号、特開 2002-341484 号明細書に記載されたフェノール系の化合物も好ましい。特に特開 2003-66558 号明細書に記載のナフトール系の化合物が好ましい。

【0159】

本発明においては、現像促進剤の使用量は、還元剤に対して 0.1 モル% 以上 20 モル% 以下の範囲で使用され、好ましくは 0.5 モル% 以上 10 モル% 以下の範囲で、より好ましくは 1 モル% 以上 5 モル% 以下の範囲である。

【0160】

感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物又は乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、若しくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特開 2002-156727 号、特開 2002-278017 号明細書に記載ヒドラジン系の化合物及び特開 2003-66558 号明細書に記載されているナフトール系の化合物がより好ましい。

【0161】

本発明における特に好ましい現像促進剤は、下記一般式 (A-1) 及び (A-2) で表される化合物である。

一般式 (A-1) ; $Q_1-NHNH-Q_2$

式中、 Q_1 は、炭素原子で $-NHNH-Q_2$ と結合する芳香族基、又はヘテロ環基を表す。 Q_2 は、カルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボ

ニル基、スルホニル基、又はスルファモイル基を表す。

【0162】

一般式(A-1)において、 Q_1 で表される芳香族基又はヘテロ環基としては5～7員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1,2,4-トリアジン環、1,3,5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、テトラゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,2,5-チアジアゾール環、1,3,4-オキサジアゾール環、1,2,4-オキサジアゾール環、1,2,5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

10

【0163】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及びアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、及びアシルオキシ基を挙げることができる。

20

【0164】

Q_2 で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

30

【0165】

Q_2 で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。 Q_2 で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～50、より好ましくは炭素数6～40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

40

【0166】

Q_2 で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7～50、より好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。 Q_2 で表されるスルホニル

50

基は、好ましくは炭素数 1 ~ 50、より好ましくは炭素数 6 ~ 40 のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2 - ヘキサデシルスルホニル、3 - ドデシルオキシプロピルスルホニル、2 - オクチルオキシ - 5 - tert - オクチルフェニルスルホニル、4 - ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

【0167】

Q₂で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数 0 ~ 50、より好ましくは炭素数 6 ~ 40 のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N - エチルスルファモイル基、N - (2 - エチルヘキシル)スルファモイル、N - デシルスルファモイル、N - ヘキサデシルスルファモイル、N - {3 - (2 - エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N - (2 - クロロ - 5 - ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N - (2 - テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。Q₂で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記の Q₁で表される 5 ~ 7 員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2 個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

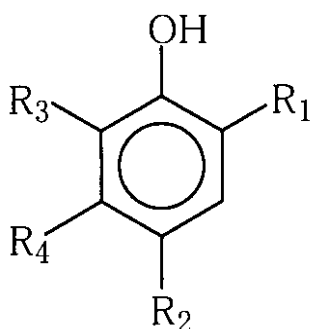
【0168】

次に、式 (A - 1) で表される化合物の好ましい範囲について述べる。Q₁としては 5 ~ 6 員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリジン環、1, 2, 3 - トリアゾール環、1, 2, 4 - トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4 - チアジアゾール環、1, 2, 4 - チアジアゾール環、1, 3, 4 - オキサジアゾール環、1, 2, 4 - オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、及びこれらの環がベンゼン環若しくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、Q₂はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

【0169】

一般式 (A - 2)

【化20】



【0170】

一般式 (A - 2) において R₁はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。R₃、R₄はそれぞれ一般式 (A - 1) の置換基で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。R₃と R₄は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

R₁は好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、tert - オクチル基、シクロヘキシル基など)、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基、4 - シアノフェニルウレイド基など)、カルバモイル基 (n - ブチルカルバモイル基、N, N - ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、2 - クロロフェニルカルバモイル基、2, 4 - ジクロロフェニルカルバモイル基など) でアシルアミノ基 (ウレイド基、ウレタン基を含む

）がより好ましい。R₂は好ましくはハロゲン原子（より好ましくは塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基など）、アリアルオキシ基（フェノキシ基、ナフトキシ基など）である。

R₃は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基であり、ハロゲン原子がもっとも好ましい。R₄は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が好ましく、アルキル基又はアシルアミノ基がより好ましい。これらの好ましい置換基の例はR₁と同様である。R₄がアシルアミノ基である場合R₄はR₃と連結してカルボスチリル環を形成することも好ましい。

【0171】

10

一般式（A-2）においてR₃とR₄が互いに連結して縮合環を形成する場合、縮合環としてはナフタレン環が特に好ましい。ナフタレン環には一般式（A-1）で挙げた置換基例と同じ置換基が結合していてもよい。一般式（A-2）がナフトール系の化合物であるとき、R₁はカルバモイル基であることが好ましい。その中でもベンゾイル基であることが特に好ましい。R₂はアルコキシ基、アリアルオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

【0172】

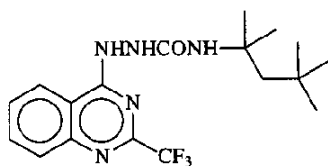
以下、本発明における現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0173】

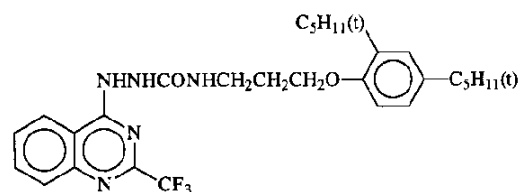
20

【化 2 1】

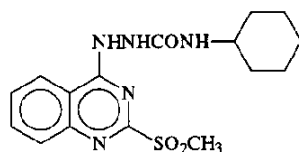
(A-1)



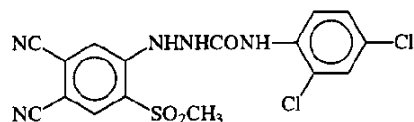
(A-2)



(A-3)

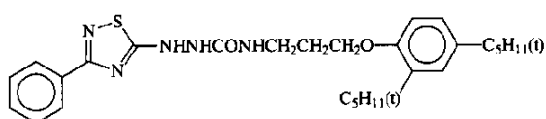


(A-4)

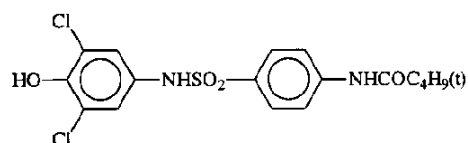


10

(A-5)

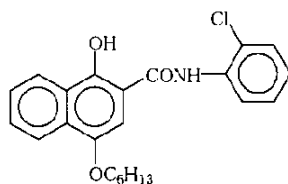


(A-6)

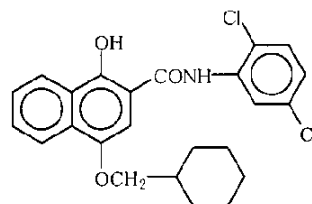


20

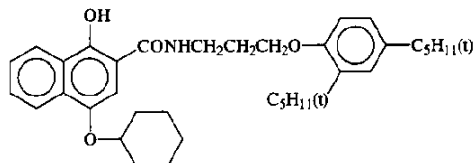
(A-7)



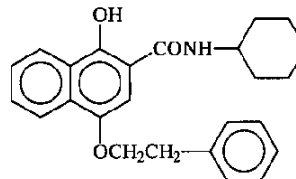
(A-8)



(A-9)

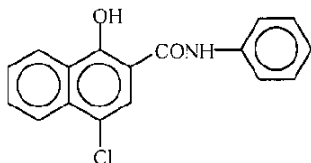


(A-10)

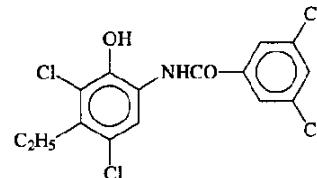


30

(A-11)



(A-12)



40

【0174】

現像促進剤は、画像形成層面側のいずれの層に添加しても良いが、好ましくは、画像形成層、画像形成層に隣接する層（本発明における非感光性層を含む）に添加する場合であり、さらに好ましくは、画像形成層に添加する場合である。

【0175】

（水素結合性化合物の説明）

本発明における還元剤が芳香族性の水酸基（-OH）又はアミノ基（-NHR、Rは水素原子又はアルキル基）を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好

50

ましい。

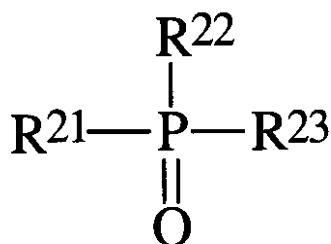
水酸基又はアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra はH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

一般式（D）

【0176】

【化22】



【0177】

一般式（D）において R^{21} ないし R^{23} は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基又はアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

R^{21} ないし R^{23} のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ピフェニルオキシ基等が挙げられる。

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニ

10

20

30

40

50

ルアミノ基、N - メチル - N - フェニルアミノ基等が挙げられる。

【 0 1 7 8 】

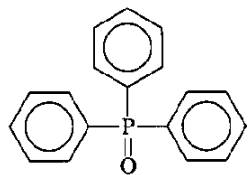
R^{21} ないし R^{23} としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では R^{21} ないし R^{23} のうち少なくとも一つ以上がアルキル基又はアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基又はアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{21} ないし R^{23} が同一の基である場合が好ましい。

以下に本発明における一般式 (D) の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

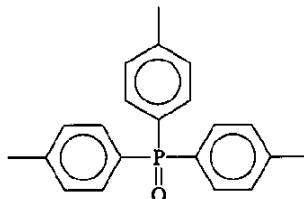
【 0 1 7 9 】

【化 2 3】

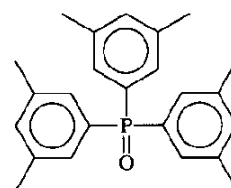
(D-1)



(D-2)

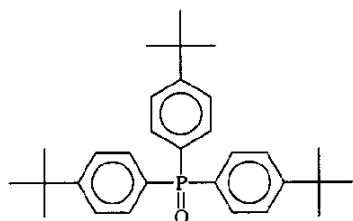


(D-3)

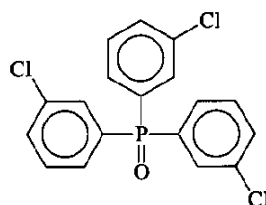


10

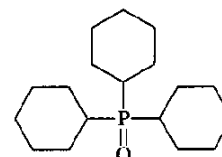
(D-4)



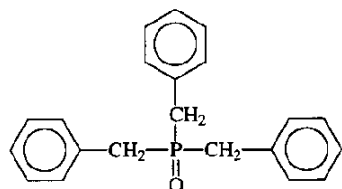
(D-5)



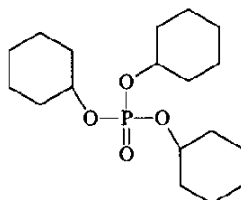
(D-6)



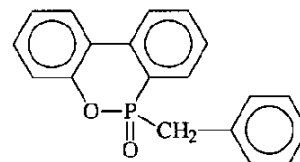
(D-7)



(D-8)

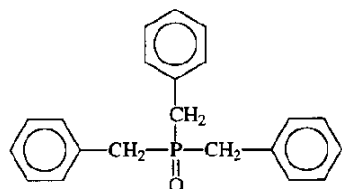


(D-9)

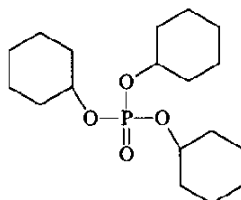


20

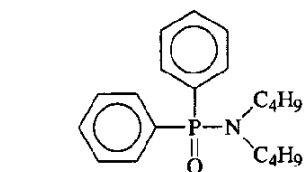
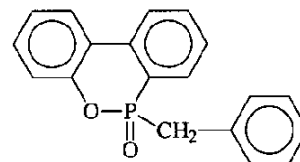
(D-10)



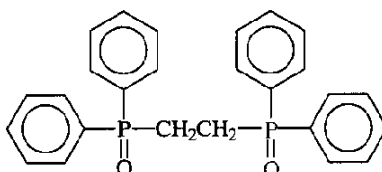
(D-11)



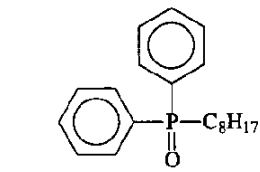
(D-12)



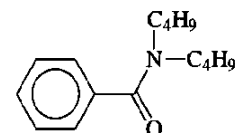
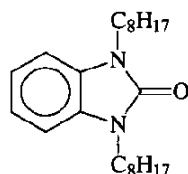
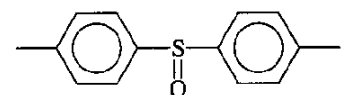
(D-13)



(D-14)



(D-15)



30

40

【0180】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許 1 0 9 6 3 1 0 号明細書、特開 2 0 0 2 - 1 5 6 7 2 7 号、特開 2 0 0 2 - 3 1 8 4 3 1 号に記載のものがあげられる。

本発明における一般式 (D) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができるが、固体分散物として使用することが好ましい。これらの化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明における一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

50

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明における一般式(D)の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

本発明における一般式(D)の化合物は、還元剤に対して、1モル%以上200モル%以下の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10モル%以上150モル%以下の範囲で、さらに好ましくは20モル%以上100モル%の範囲である。

【0181】

(ハロゲン化銀の説明)

1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀を用いることができる。その中でも臭化銀、ヨウ臭化銀及びヨウ化銀が好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀、臭化銀又は塩臭化銀粒子の表面に臭化銀やヨウ化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

また、両面に画像形成層を備えた熱現像感光材料においては、高ヨウ化銀のハロゲン化銀が好ましい。ハロゲン化銀におけるヨウ化銀含有率は、40モル%以上100モル%以下が好ましく、ヨウ化銀含有率が70モル%以上100モル%以下であるとより好ましく、さらに好ましくは80モル%以上100モル%以下、特に好ましくは90モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

【0182】

2) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、及び米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特開平11-352627、特開2000-347335号記載の方法も好ましい。

【0183】

3) 粒子サイズ

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20 μ m以下、より好ましくは0.01 μ m以上0.15 μ m以下、更に好ましくは0.02 μ m以上0.12 μ m以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積(平板粒子の場合は主平面の投影面積)と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

また、両面に画像形成層を備えた熱現像感光材料においては、高感度を達成するのに必要な十分大きい粒子サイズを選ぶことができる。この場合、好ましいハロゲン化銀の平均球相当直径は0.3 μ m以上5.0 μ m以下であり、さらに0.35 μ m以上3.0 μ m以下であることが好ましい。

同一種のハロゲン化銀においては、粒子サイズが大きいほど感度が高くなる。

【0184】

4) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光

性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

両面に画像形成層を備えた熱現像感光材料に好ましく用られる高ヨウ化銀含有率のハロゲン化銀は、複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R. L. JENKINS et al. J. of Phot. Sci. Vol. 28 (1980)のp164-Fig 1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig. 1に示されているような平板状粒子も好ましく用いられる。特に、投影面積で前記感光性ハロゲン化銀の50%以上が、アスペクト比2以上の平板状粒子であることが好ましく、より好ましくは、アスペクト比3以上20以下の平板状粒子を50%以上含む場合である。

【0185】

5) 重金属

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属又は金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族～第10族の金属又は金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モル以上 1×10^{-3} モル以下の範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

【0186】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

【0187】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン及びリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0188】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0189】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【0190】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感及びテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、又は化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0191】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

【0192】

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(Ⅱ)の銀塩は、AgⅡよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

10

【0193】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046~0050、特開平11-65021号段落番号0025~0031、特開平11-119374号段落番号0242~0250に記載されている。

【0194】

6)ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持することが必要であり、分子量が、10,000~1,000,000のゼラチンを使用することが好ましい。また、ゼラチンの置換基をフタル化処理することも好ましい。これらのゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、粒子形成時に使用することが好ましい。

20

【0195】

7)増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103~0109、特開平10-186572号一般式(Ⅱ)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(Ⅰ)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行~第20ページ第35行、特開2001-272747号、特開2001-290238号、特開2002-23306号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成が終了する前までの時期である。

30

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} モル以上1モル以下が好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} モル以上 10^{-1} モル以下である。

40

【0196】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【0197】

8)化学増感

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法若しくはテルル

50

増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平 7 - 1 2 8 7 6 8 号等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 0 3 0 に記載の文献に記載の化合物、特開平 5 - 3 1 3 2 8 4 号中の一般式 (I I) , (I I I) , (I V) で示される化合物がより好ましい。

【 0 1 9 8 】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、上記カルコゲン増感と組み合わせて、あるいは単独で金増感法にて化学増感されていることが好ましい。金増感剤としては、金の価数が + 1 価又は + 3 価が好ましく、金増感剤としては通常用いられる金化合物が好ましい。代表的な例としては塩化金酸、臭化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムプロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールドなどが好ましい。また、米国特許第 5 8 5 8 6 3 7 号、特開 2 0 0 2 - 2 7 8 0 1 6 号に記載の金増感剤も好ましく用いられる。

【 0 1 9 9 】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。

本発明で用いられる硫黄、セレン及びテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} モル以上 10^{-2} モル以下、好ましくは 10^{-7} モル以上 10^{-3} モル以下程度を用いる。

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} モル以上 10^{-3} モル以下、より好ましくは 10^{-6} モル以上 5×10^{-4} モル以下である。

本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pH としては 5 ~ 8、pAg としては 6 ~ 11、温度としては 40 ~ 95 程度である。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第 2 9 3 , 9 1 7 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【 0 2 0 0 】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、還元剤を用いることが好ましい。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、アミノイミノメタンスルフィン酸が好ましく、その他に塩化第一スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも良い。また、乳剤の pH を 7 以上又は pAg を 8 . 3 以下に保持して熟成することにより還元増感することが好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

【 0 2 0 1 】

9) 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。該化合物は、単独、あるいは前記の種々の化学増感剤と併用して用いられ、ハロゲン化銀の感度増加をもたらすことができる。

【 0 2 0 2 】

本発明の感光材料に含有される 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ 1、2 から選ばれる化合物である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に含有されるタイプ 1、タイプ 2 の化合物について

説明する。

【0203】

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに1電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合形成反応を経た後に、さらに1電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

【0204】

まずタイプ1の化合物について説明する。

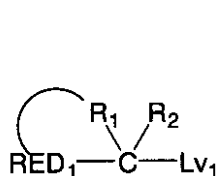
タイプ1の化合物で、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに1電子を放出し得る化合物としては、特開平9-211769号(具体例:28~32頁の表E及び表Fに記載の化合物PMT-1~S-37)、特開平9-211774号、特開平11-95355号(具体例:化合物INV1~36)、特表2001-500996号(具体例:化合物1~74、80~87、92~122)、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号(具体例:化合物INV1~35)、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの特許に記載の「1光子2電子増感剤」又は「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物が挙げられる。これらの化合物の好ましい範囲は、引用されている特許明細書に記載の好ましい範囲と同じである。

【0205】

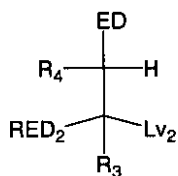
またタイプ1の化合物で、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに1電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物としては、一般式(1)(特開2003-114487号に記載の一般式(1)と同義)、一般式(2)(特開2003-114487号に記載の一般式(2)と同義)、一般式(3)(特開2003-114488号に記載の一般式(1)と同義)、一般式(4)(特開2003-114488号に記載の一般式(2)と同義)、一般式(5)(特開2003-114488号に記載の一般式(3)と同義)、一般式(6)(特開2003-75950号に記載の一般式(1)と同義)、一般式(7)(特開2003-75950号に記載の一般式(2)と同義)、一般式(8)(特願2003-25886号に記載の一般式(1)と同義)、又は化学反応式(1)(特願2003-33446号に記載の化学反応式(1)と同義)で表される反応を起こしうる化合物のうち一般式(9)(特願2003-33446号に記載の一般式(3)と同義)で表される化合物が挙げられる。またこれらの化合物の好ましい範囲は、引用されている特許明細書に記載の好ましい範囲と同じである。

【0206】

【化24】



一般式(1)



一般式(2)

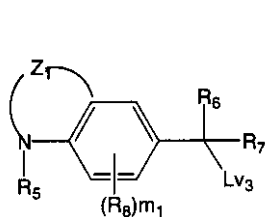
【0207】

一般式(1)及び(2)中、RED₁、RED₂は還元性基を表す。R₁は炭素原子(C)とRED₁とともに5員若しくは6員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、若しくはヘキサヒドロ体に相当する環状構造を形成しうる非金属原子団を表す。

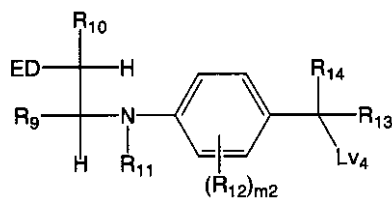
R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子又は置換基を表す。 Lv_1 、 Lv_2 は脱離基を表す。 ED は電子供与性基を表す。

【0208】

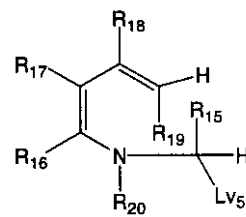
【化25】



一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)

10

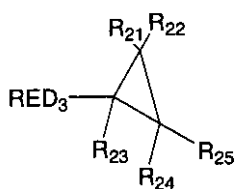
【0209】

一般式 (3)、(4) 及び (5) 中、 Z_1 は窒素原子とベンゼン環の2つの炭素原子とともに6員環を形成しうる原子団を表す。 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} は水素原子又は置換基を表す。 R_{20} は水素原子又は置換基を表すが、 R_{20} がアリール基以外の基を表すとき、 R_{16} 、 R_{17} は互いに結合して芳香族環又は芳香族ヘテロ環を形成する。 R_8 、 R_{12} はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 m_1 は0～3の整数を表し、 m_2 は0～4の整数を表す。 Lv_3 、 Lv_4 、 Lv_5 は脱離基を表す。

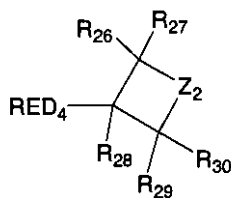
20

【0210】

【化26】



一般式 (6)



一般式 (7)

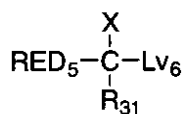
30

【0211】

一般式 (6) 及び (7) 中、 RED_3 、 RED_4 は還元性基を表す。 $R_{21} \sim R_{30}$ は水素原子又は置換基を表す。 Z_2 は $-CR_{111}R_{112}-$ 、 $-NR_{113}-$ 、又は $-O-$ を表す。 R_{111} 、 R_{112} はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を表す。 R_{113} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

【0212】

【化27】



一般式 (8)

40

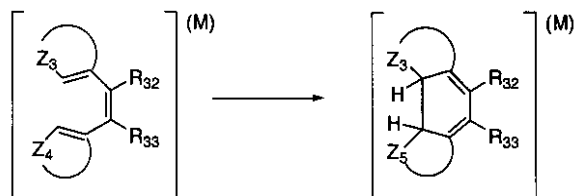
50

【 0 2 1 3 】

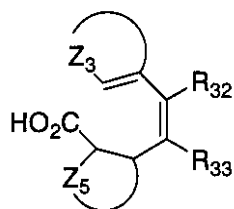
一般式(8)中、 RED_5 は還元性基でありアリールアミノ基又はヘテロ環アミノ基を表す。 R_{31} は水素原子又は置換基を表す。 X はアルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基を表す。 Lv_6 は脱離基でありカルボキシ基若しくはその塩又は水素原子を表す。

【 0 2 1 4 】

【 化 2 8 】



化学反応式(1)



一般式(9)

【 0 2 1 5 】

一般式(9)で表される化合物は脱炭酸を伴う2電子酸化が起こった後に、さらに酸化される事で化学反応式(1)で表される結合形成反応を起こす化合物である。化学反応式(1)中、 R_{32} 、 R_{33} は水素原子又は置換基を表す。 Z_3 は $C=C$ とともに5員又は6員のヘテロ環を形成する基を表す。 Z_4 は $C=C$ とともに5員又は6員のアリール基又はヘテロ環基を形成する基を表す。 M はラジカル、ラジカルカチオン、又はカチオンを表す。一般式(9)中、 R_{32} 、 R_{33} 、 Z_3 は化学反応式(1)中のものと同義である。 Z_5 は $C-C$ とともに5員又は6員の環状脂肪族炭化水素基又はヘテロ環基を形成する基を表す。

【 0 2 1 6 】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物で1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合形成反応を伴って、さらに1電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物としては、一般式(10)(特開2003-140287号に記載の一般式(1)と同義)、化学反応式(1)(特願2003-33446号に記載の化学反応式(1)と同義)で表される反応を起こしうる化合物であって一般式(11)(特願2003-33446号に記載の一般式(2)と同義)で表される化合物が挙げられる。これらの化合物の好ましい範囲は、引用されている特許明細書に記載の好ましい範囲と同じである。

【 0 2 1 7 】

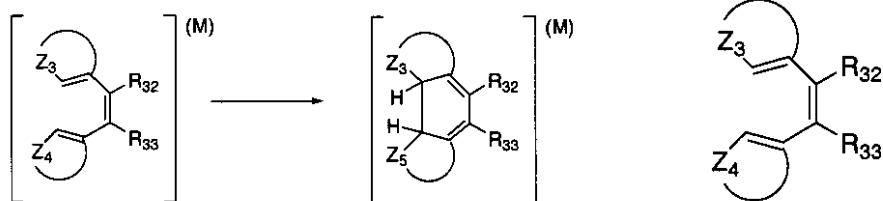
一般式(10) ; $RED_6 - Q - Y$

【 0 2 1 8 】

一般式(10)中、 RED_6 は1電子酸化される還元性基をあらわす。 Y は RED_6 が1電子酸化されて生成する1電子酸化体と反応して、新たな結合を形成しうる炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、又はベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環部位を含む反応性基を表す。 Q は RED_6 と Y を連結する連結基を表す。

【 0 2 1 9 】

【化 2 9】



化学反応式 (1)

一般式 (11)

10

【0220】

一般式 (11) で表される化合物は酸化される事で化学反応式 (1) で表される結合形成反応を起こす化合物である。化学反応式 (1) 中、 R_{32} 、 R_{33} は水素原子又は置換基を表す。 Z_3 は $C=C$ とともに 5 員又は 6 員のヘテロ環を形成する基を表す。 Z_4 は $C=C$ とともに 5 員又は 6 員のアリール基又はヘテロ環基を形成する基を表す。 Z_5 は $C-C$ とともに 5 員又は 6 員の環状脂肪族炭化水素基又はヘテロ環基を形成する基を表す。 M はラジカル、ラジカルカチオン、又はカチオンを表す。一般式 (11) 中、 R_{32} 、 R_{33} 、 Z_3 、 Z_4 は化学反応式 (1) 中のものと同義である。

20

【0221】

タイプ 1、2 の化合物のうち好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、又は「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。ハロゲン化銀への吸着性基とは特開 2003-156823 号明細書の 16 頁右 1 行目～17 頁右 12 行目に記載の基が代表的なものである。分光増感色素の部分構造とは同明細書の 17 頁右 34 行目～18 頁左 6 行目に記載の構造である。

【0222】

タイプ 1、2 の化合物として、より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を少なくとも 1 つ有する化合物」である。さらに好ましくは「同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を 2 つ以上有する化合物」である。吸着性基が単一分子内に 2 個以上存在する場合には、それらの吸着性基は同一であっても異なっても良い。

30

【0223】

吸着性基として好ましくは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば 2 - メルカプトチアゾール基、3 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール基、5 - メルカプトテトラゾール基、2 - メルカプト - 1, 3, 4 - オキサジアゾール基、2 - メルカプトベンズオキサゾール基、2 - メルカプトベンズチアゾール基、1, 5 - ジメチル - 1, 2, 4 - トリアゾリウム - 3 - チオレート基など）、又はイミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる $-NH$ - 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5 - メルカプトテトラゾール基、3 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール基、及びベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール基、及び 5 - メルカプトテトラゾール基である。

40

【0224】

吸着性基として、分子内に 2 つ以上のメルカプト基を部分構造として有する場合もまた特に好ましい。ここにメルカプト基 ($-SH$) は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。2 つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基など）の好ましい例としては、2, 4 - ジメルカプトピリミジン基、2, 4 - ジメルカプトトリアジン基、3, 5 - ジメルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール基が挙げられる。

【0225】

50

また窒素又はリンの4級塩構造も吸着性基として好ましく用いられる。窒素の4級塩構造としては具体的にはアンモニオ基(トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリアル(又はヘテロアリアル)アンモニオ基、アルキルジアリアル(又はヘテロアリアル)アンモニオ基など)又は4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。リンの4級塩構造としては、ホスホニオ基(トリアルキルホスホニオ基、ジアルキルアリアル(又はヘテロアリアル)ホスホニオ基、アルキルジアリアル(又はヘテロアリアル)ホスホニオ基、トリアリアル(又はヘテロアリアル)ホスホニオ基など)が挙げられる。より好ましくは窒素の4級塩構造が用いられ、さらに好ましくは4級化された窒素原子を含む5員環あるいは6員環の含窒素芳香族ヘテロ環基が用いられる。特に好ましくはピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基が用いられる。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよい。

10

【0226】

4級塩の対アニオンの例としては、ハロゲンイオン、カルボキシレートイオン、スルホネートイオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン、硝酸イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 Ph_4B^- 等が挙げられる。分子内にカルボキシレート基等に負電荷を有する基が存在する場合には、それとともに分子内塩を形成していても良い。分子内にない対アニオンとしては、塩素イオン、ブロモイオン又はメタンスルホネートイオンが特に好ましい。

【0227】

吸着性基として窒素又はリンの4級塩構造有するタイプ1、2で表される化合物の好ましい構造は一般式(X)で表される。

20

【0228】

一般式(X) ; $(\text{P} - \text{Q}_1 -)_i - \text{R} (- \text{Q}_2 - \text{S})_j$

【0229】

一般式(X)においてP、Rはそれぞれ独立して増感色素の部分構造ではない窒素又はリンの4級塩構造を表す。 Q_1 、 Q_2 はそれぞれ独立して連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_\text{N}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{P}(=\text{O})-$ の各基の単独、又はこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに R_N は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。Sはタイプ(1)又は(2)で表される化合物から原子を一つ取り除いた残基である。 i と j は1以上の整数であり、 $i + j$ が2~6になる範囲から選ばれるものである。好ましくは i が1~3、 j が1~2の場合であり、より好ましくは i が1又は2、 j が1の場合であり、特に好ましくは i が1、 j が1の場合である。一般式(X)で表される化合物はその総炭素数が10~100の範囲のものが好ましい。より好ましくは10~70、さらに好ましくは11~60であり、特に好ましくは12~50である。

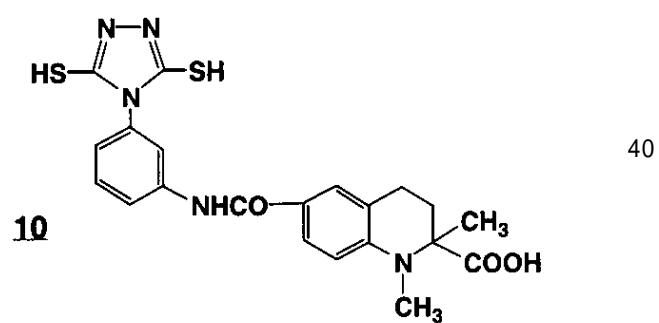
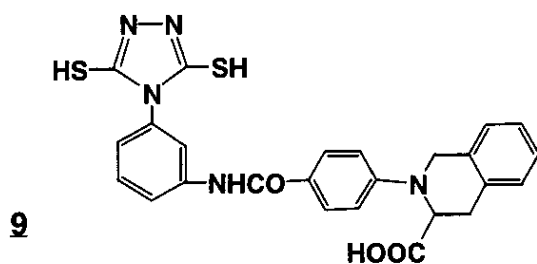
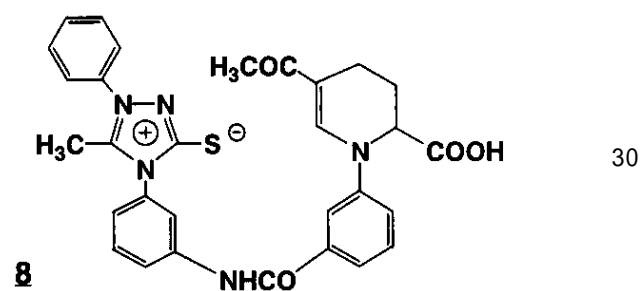
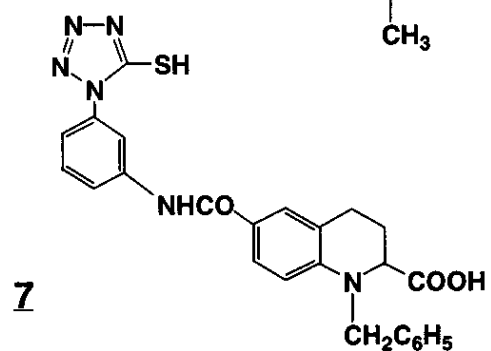
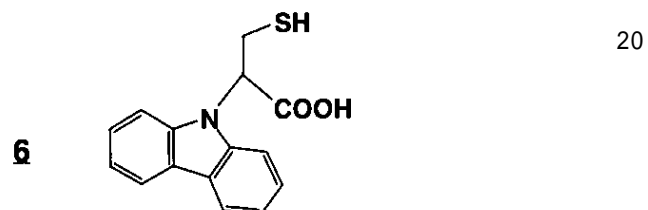
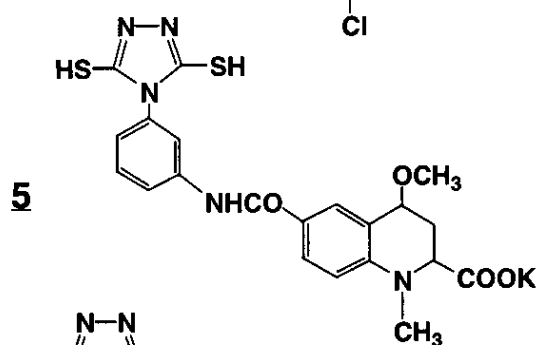
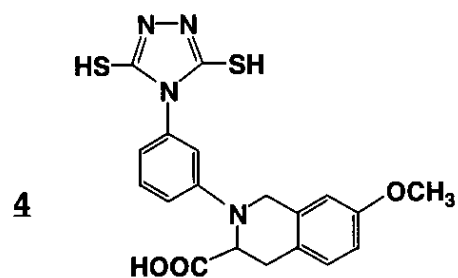
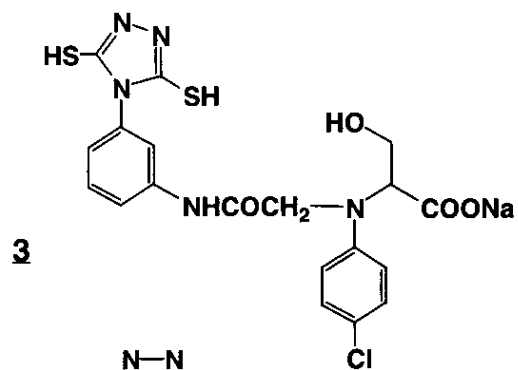
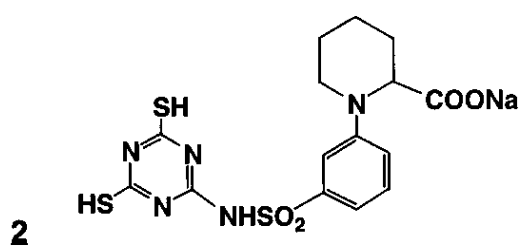
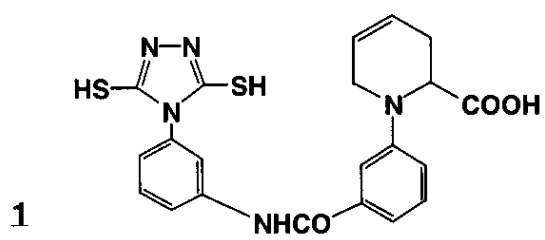
30

【0230】

以下にタイプ1、タイプ2で表される化合物の具体例を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

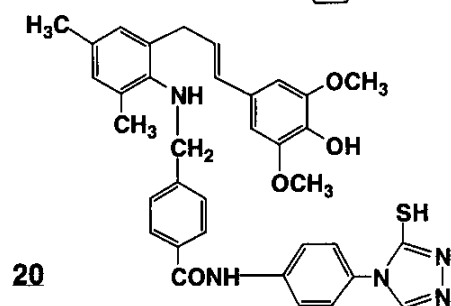
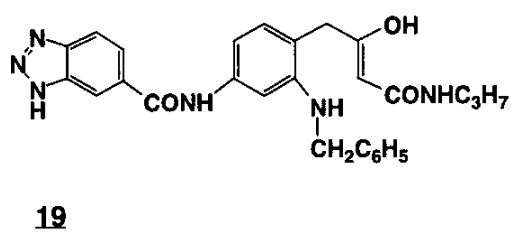
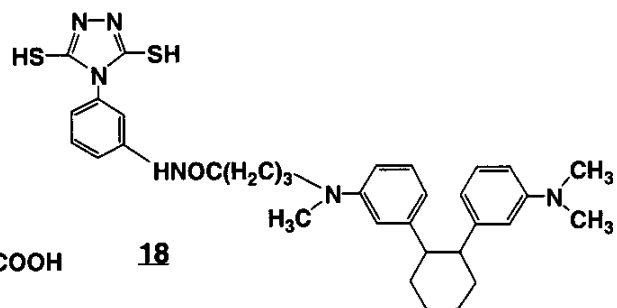
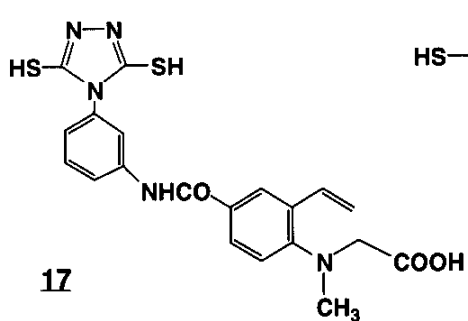
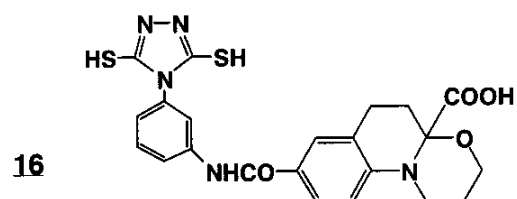
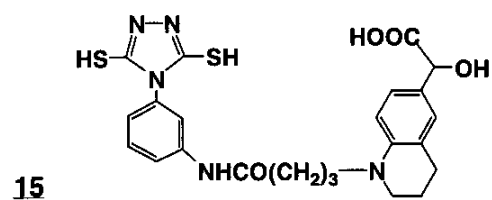
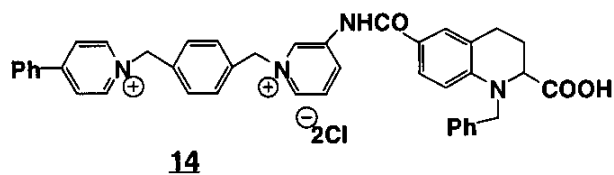
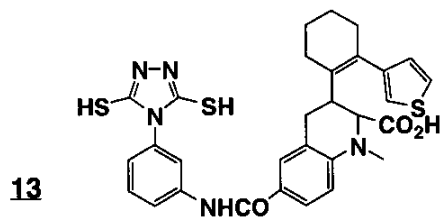
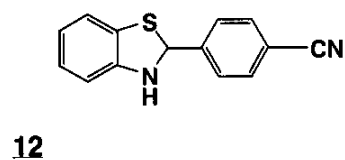
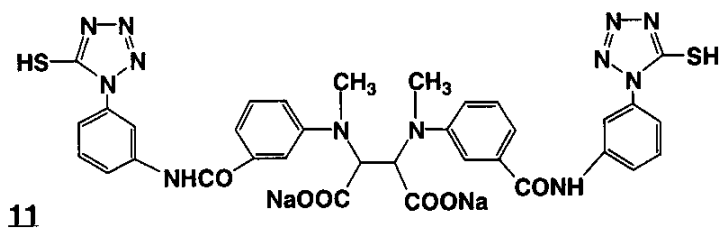
【0231】

【化 3 0】



【 0 2 3 2】

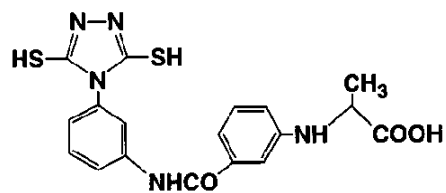
【化 3 1】



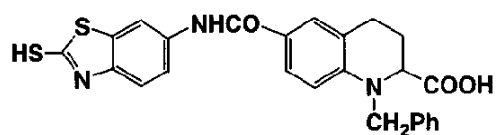
【 0 2 3 3 】

40

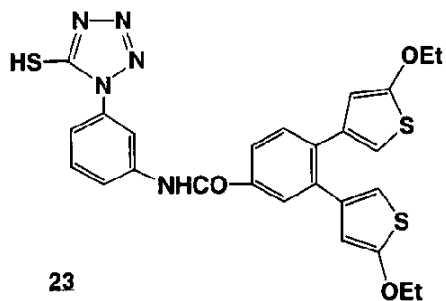
【化 3 2】



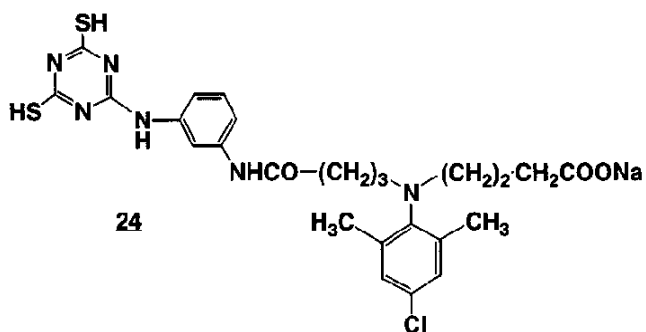
21



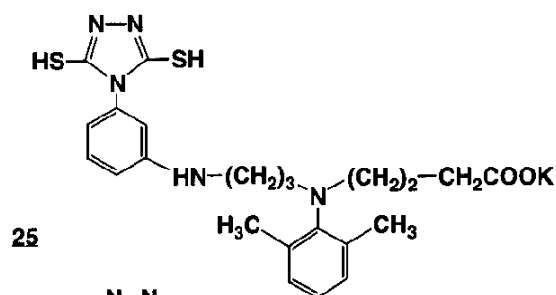
22



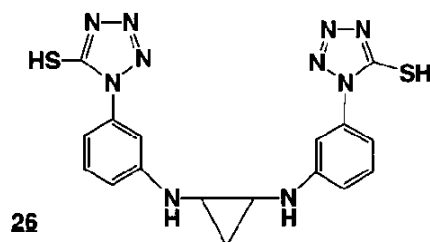
23



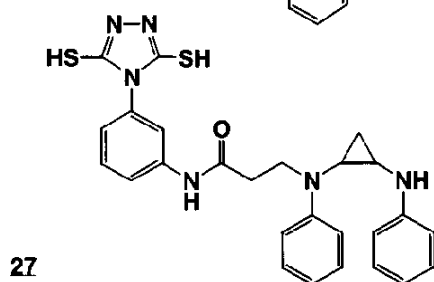
24



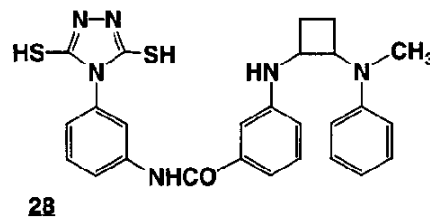
25



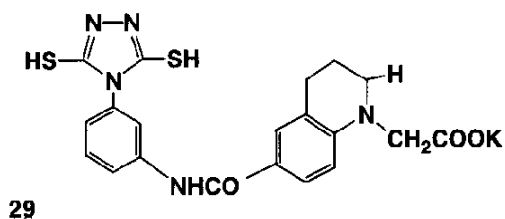
26



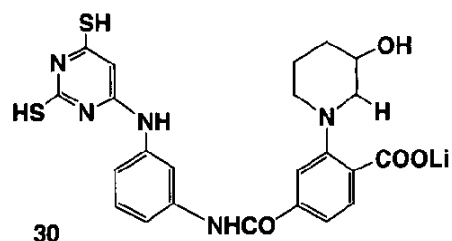
27



28



29



30

【 0 2 3 4 】

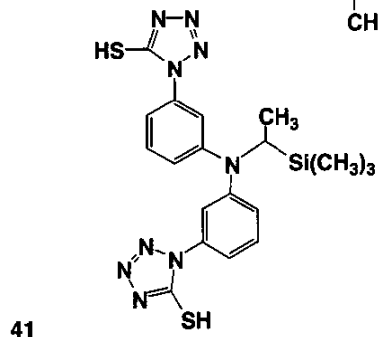
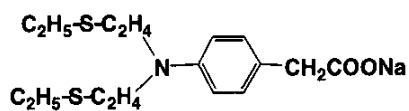
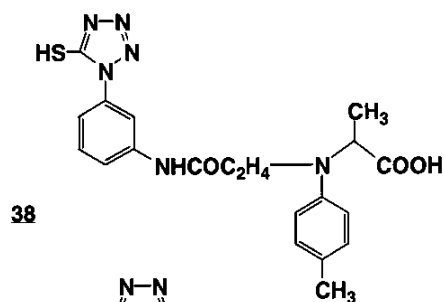
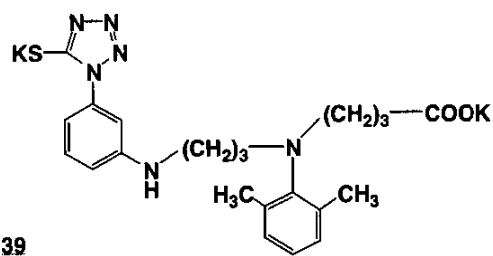
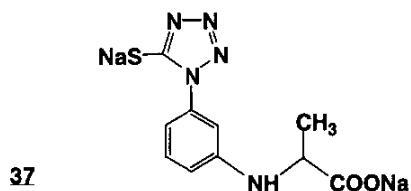
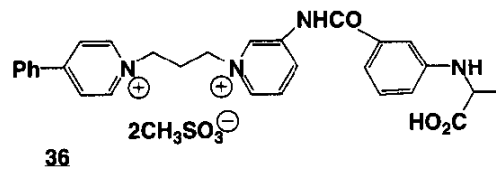
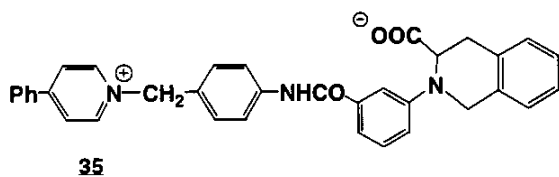
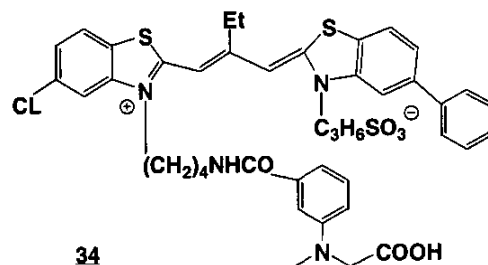
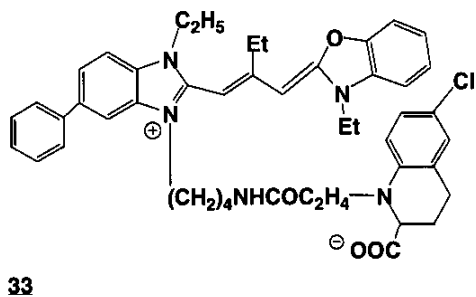
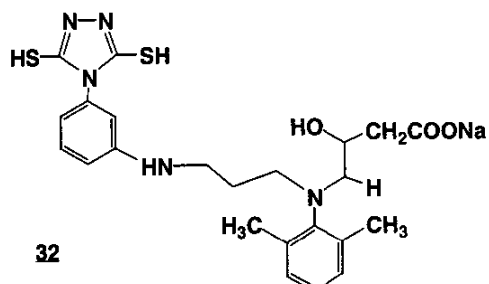
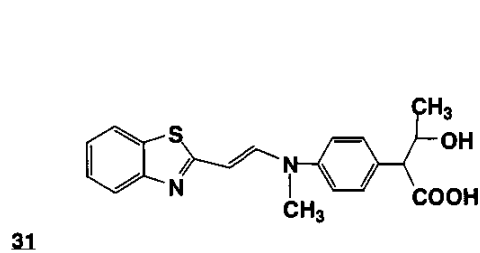
10

20

30

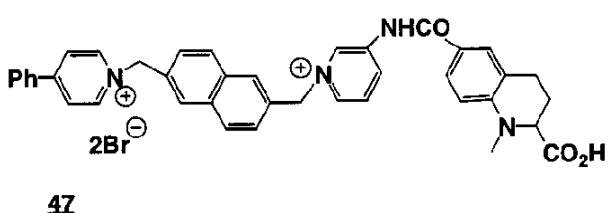
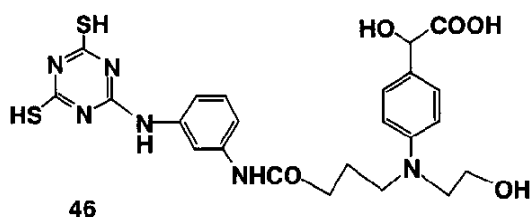
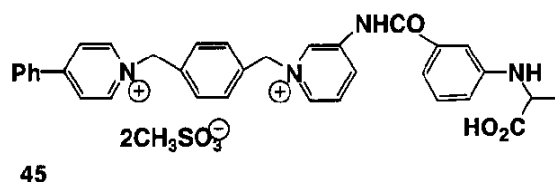
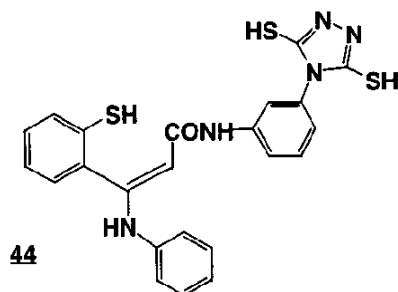
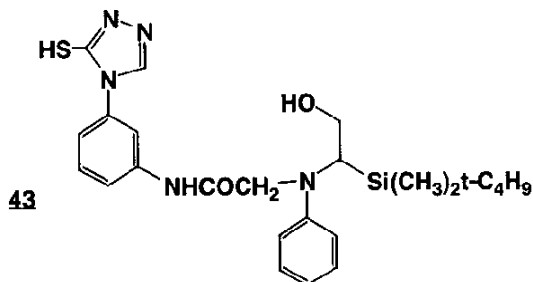
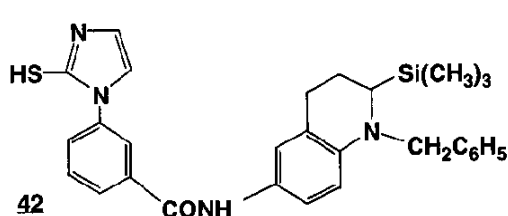
40

【化 3 3】



【 0 2 3 5 】

【化 3 4】



【 0 2 3 6 】

本発明におけるタイプ 1 及びタイプ 2 の化合物は乳剤調製時、感材製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時（化学増感開始直前から終了直後）、塗布前であり、より好ましくは化学増感時、塗布前である。

【 0 2 3 7 】

本発明におけるタイプ 1 及びタイプ 2 の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pH を高く又は低くした方が溶解度が上がる化合物については、pH を高く又は低くして溶解し、これを添加しても良い。

【 0 2 3 8 】

本発明におけるタイプ 1 及びタイプ 2 の化合物は乳剤層（画像形成層）中に使用するのが好ましいが、画像形成層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀 1 モル当り、 1×10^{-9} モル以上 5×10^{-2} モル以下、更に好ましくは 1×10^{-8} モル以上 2×10^{-3} モル以下の割合でハロゲン化銀乳剤層（画像形成層）に含有する。

【 0 2 3 9 】

10) 吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物

本発明においては、分子内にハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物を含有させることが好ましい。本吸着性レドックス化合物は下記式（I）で表される化合物であることが好ましい。

【 0 2 4 0 】

式（I）： $A - (W)_n - B$

式（I）中、A はハロゲン化銀に吸着可能な基（以後、吸着基と呼ぶ）を表し、W は 2

10

20

30

40

50

価の連結基を表し、 n は 0 又は 1 を表し、 B は還元基を表す。

【0241】

式 (I) 中、 A で表される吸着基とはハロゲン化銀に直接吸着する基、又はハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基 (又はその塩)、チオン基 ($-C(=S)-$)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれる少なくとも 1 つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、ジスルフィド基、カチオン性基、又はエチニル基等が挙げられる。

【0242】

吸着基としてメルカプト基 (又はその塩) とは、メルカプト基 (又はその塩) そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも 1 つのメルカプト基 (又はその塩) の置換したヘテロ環基又はアリアル基又はアルキル基を表す。ここにヘテロ環基とは、少なくとも 5 員 ~ 7 員の、単環若しくは縮合環の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また 4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなっていていても良い。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等)、アンモニウムイオン、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

吸着基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となっていていても良い。

吸着基としてチオン基とは、鎖状若しくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、又はジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

吸着基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれる少なくとも 1 つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、又は配位結合で銀イオンに配位し得る、 $-S-$ 基、 $-Se-$ 基、 $-Te-$ 基、又は $=N-$ 基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンゾイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフエン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチオフエン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンゾセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンゾテルルアゾール基などが挙げられる。

吸着基としてスルフィド基又はジスルフィド基とは、 $-S-$ 、又は $-S-S-$ の部分構造を有する基すべてが挙げられる。

吸着基としてカチオン性基とは、4 級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基又は 4 級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。4 級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。

吸着基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、該水素原子は置換されていていてもよい。

上記の吸着基は任意の置換基を有していてもよい。

【0243】

さらに吸着基の具体例としては、さらに特開平 11-95355 号の明細書 p 4 ~ p 7 に記載されているものが挙げられる。

【0244】

式 (I) 中、 A で表される吸着基として好ましいものは、メルカプト置換ヘテロ環基 (例えば 2-メルカプトチアジアゾール基、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾール基

、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1,3,4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズイミダゾール基、1,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート基、2,4-ジメルカプトピリミジン基、2,4-ジメルカプトトリアジン基、3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール基、2,5-ジメルカプト-1,3-チアゾール基など)、又はイミノ銀($>NAg$)を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基(例えばベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など)であり、さらに好ましい吸着基は2-メルカプトベンズイミダゾール基、3,5-ジメルカプト-1,2,4-トリアゾール基である。

【0245】

式(I)中、Wは2価の連結基を表す。該連結基は写真性に悪影響を与えないものであればどのようなものでも構わない。例えば炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から構成される2価の連結基が利用できる。具体的には炭素数1~20のアルキレン基(例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等)、炭素数2~20のアルケニレン基、炭素数2~20のアルキニレン基、炭素数6~20のアリーレン基(例えばフェニレン基、ナフチレン基等)、-CO-、-SO₂-、-O-、-S-、-NR₁-、これらの連結基の組み合わせ等があげられる。ここでR₁は水素原子、アルキル基、ヘテロ環基、アリール基を表わす。

Wで表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。

【0246】

式(I)中、Bで表される還元基とは銀イオンを還元可能な基を表し、例えばホルミル基、アミノ基、アセチレン基やプロパルギル基などの3重結合基、メルカプト基、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキシセミカルバジド類、レダクトン類(レダクトン誘導体を含む)、アニリン類、フェノール類(クロマン-6-オール類、2,3-ジヒドロベンゾフラン-5-オール類、アミノフェノール類、スルホンアミドフェノール類、及びハイドロキノン類、カテコール類、レゾルシノール類、ベンゼントリオール類、ビスフェノール類のようなポリフェノール類を含む)、アシルヒドラジン類、カルバモイルヒドラジン類、3-ピラゾリドン類等から水素原子を1つ除去した残基が挙げられる。もちろん、これらは任意の置換基を有していても良い。

【0247】

式(I)中、Bで表される還元基はその酸化電位を、藤嶋昭著「電気化学測定法」(150-208頁、技報堂出版)や日本化学会編著「実験化学講座」第4版(9巻282-344頁、丸善)に記載の測定法を用いて測定することができる。例えば回転ディスクボルトンメトリーの技法で、具体的には試料をメタノール:pH6.5 プリトン-ロビンソン緩衝液(Britton-Robinson buffer)=10%:90%(容量%)の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、グラッシーカーボン製の回転ディスク電極(RDE)を作用電極に用い、白金線に対極に用い、飽和カロメル電極を参照電極に用いて、25、1000回転/分、20mV/秒のスweep速度で測定できる。得られたボルタモグラムから半波電位(E_{1/2})を求めることができる。

本発明におけるBで表される還元基は上記測定法で測定した場合、その酸化電位が約-0.3V~約1.0Vの範囲にあることが好ましい。より好ましくは約-0.1V~約0.8Vの範囲であり、特に好ましくは約0~約0.7Vの範囲である。

【0248】

式(I)中、Bで表される還元基は好ましくはヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、レダクトン類、フェノール類、アシルヒドラジン類、カルバモイルヒドラジン類、3-ピラゾリドン類から水素原子を1つ除去した残基である。

【0249】

本発明における式(I)の化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤におい

10

20

30

40

50

て常用されているバラスト基又はポリマー鎖が組み込まれているものでもよい。またポリマーとしては、例えば特開平 1 - 1 0 0 5 3 0 号に記載のものが挙げられる。

【 0 2 5 0 】

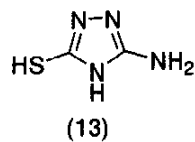
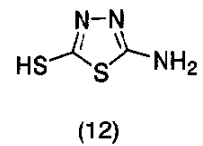
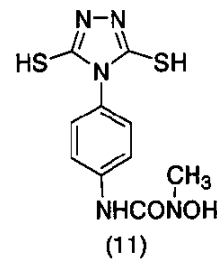
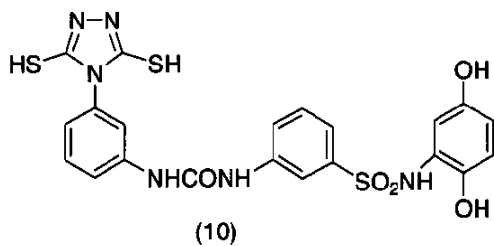
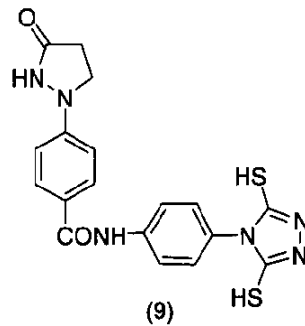
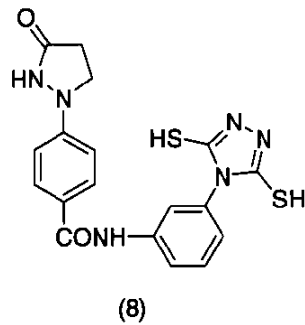
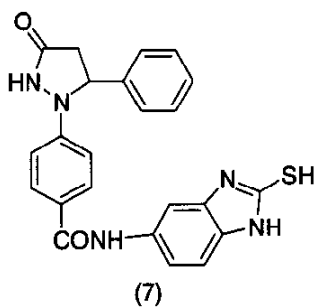
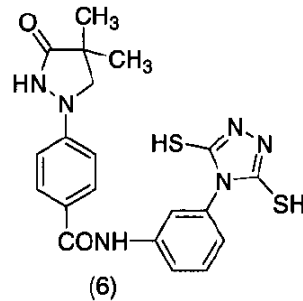
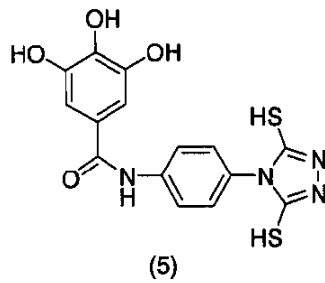
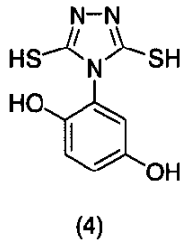
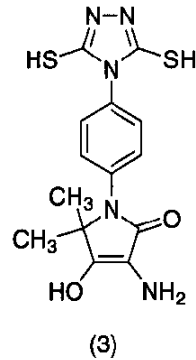
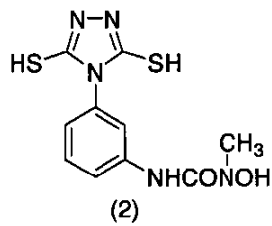
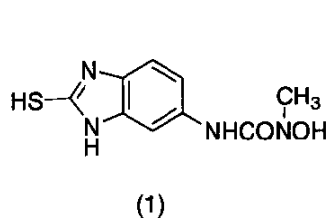
本発明における式 (I) の化合物はビス体、トリス体であっても良い。本発明における式 (I) の化合物の分子量は好ましくは 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 の間であり、より好ましくは 1 2 0 ~ 1 0 0 0 の間であり、特に好ましくは 1 5 0 ~ 5 0 0 の間である。

【 0 2 5 1 】

以下に本発明における式 (I) の化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 2 5 2 】

【化 3 5】



【 0 2 5 3 】

さらに欧州特許 1 3 0 8 7 7 6 A 2 号明細書 P 7 3 ~ P 8 7 に記載の具体的化合物 1 ~ 3 0、1' - 1 ~ 1' - 7 7 も本発明における吸着基と還元性基を有する化合物の好ましい例として挙げられる。

【 0 2 5 4 】

これらの化合物は公知の方法にならって容易に合成することができる。本発明における式 (I) の化合物は、一種類の化合物を単独で用いてもよいが、同時に 2 種以上の化合物

10

20

30

40

50

を用いることも好ましい。２種類以上の化合物を用いる場合、それらは同一層に添加しても、別層に添加してもよく、またそれぞれ添加方法が異なってもよい。

【０２５５】

本発明における式（Ⅰ）の化合物は、ハロゲン化銀乳剤層に添加されることが好ましく、乳剤調製時に添加することがより好ましい。乳剤調製時に添加する場合、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げることができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。また画像形成層に使用するのが好ましいが、画像形成層とともに隣接する保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。

10

好ましい添加量は、上述した添加法や添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀１モル当たり、 1×10^{-6} モル以上１モル以下、好ましくは 1×10^{-5} モル以上 5×10^{-1} モル以下、さらに好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-1} モル以下である。

【０２５６】

本発明における式（Ⅰ）の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解して添加することができる。この際、酸又は塩基によってpHを適当に調整してもよく、また界面活性剤を共存させてもよい。さらに乳化分散物として高沸点有機溶媒に溶解させて添加することもできる。また、固体分散物として添加することもできる。

20

【０２５７】

１１）ハロゲン化銀の複数併用

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭５７－１１９３４１号、同５３－１０６１２５号、同４７－３９２９号、同４８－５５７３０号、同４６－５１８７号、同５０－７３６２７号、同５７－１５０８４１号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で $0.21 \log E$ 以上の差を持たせることが好ましい。

30

【０２５８】

１２）塗布量

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材 1 m^2 当たりの塗布銀量で示して、 $0.03 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $0.6 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.05 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $0.4 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.07 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $0.3 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下であることが最も好ましく、有機銀塩１モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は 0.01 モル以上 0.5 モル以下が好ましく、より好ましくは 0.02 モル以上 0.3 モル以下、さらに好ましくは 0.03 モル以上 0.2 モル以下である。

【０２５９】

１３）感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

40

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に２種類以上の有機銀塩水分散液と２種類以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【０２６０】

１４）ハロゲン化銀の塗布液への混合

ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する１８０分前から

50

直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳「液体混合技術」(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0261】

(感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実施的に減少させる化合物)

本発明において、両面に画像形成層を備えた熱現像感光材料の場合、上述のように高ヨウ化銀含有のハロゲン化銀を用いることが好ましいが、高ヨウ化銀含有のハロゲン化銀は、感光性ハロゲン化銀に由来する紫外可視域の分光吸収強度を熱現像処理により実質的に低下させることのできる化合物と併用することが好ましい。

本発明においては、感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実施的に減少させる化合物として、ヨウ化銀錯形成剤を用いるのが特に好ましい。

【0262】

(ヨウ化銀錯形成剤の説明)

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、化合物中の窒素原子または硫黄原子の少なくとも一つが配位原子(電子供与体:ルイス塩基)として銀イオンに電子供与するルイス酸塩基反応に寄与することが可能である。錯体の安定性は、逐次安定度定数または全安定度定数で定義されるが、銀イオン、ヨウドイオン、および該銀錯形成剤の3者の組合せに依存する。一般的な指針として、分子内キレート環形成によるキレート効果や、配位子の酸塩基解離定数の増大などの手段によって、大きな安定度定数を得ることが可能である。

【0263】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤の作用機構は明確に解明されたわけではないが、ヨウドイオンおよび銀イオンを含む少なくとも3元の成分よりなる安定な錯体を形成することによりヨウ化銀を可溶化するものと推定される。本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は臭化銀や塩化銀を可溶化する能力は乏しいが、ヨウ化銀に対して特異的に作用する。

【0264】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤によって画像保存性が改良される機構の詳細は明らかではないが、感光性ハロゲン化銀の少なくとも一部と本発明におけるヨウ化銀錯形成剤とが熱現像時に反応することにより錯体を形成し、感光性が低下または消失することによるものであって、特に、光照射下での画像保存性が大きく改良されるものと考えられる。また同時に、ハロゲン化銀による膜の濁りも減少する結果、クリアな高画質の画像が得られることも大きな特徴である。膜の濁りは、分光吸収スペクトルの紫外可視吸収の減少で確認することができる。

【0265】

本発明において、感光性ハロゲン化銀の紫外可視吸収スペクトルは、透過法あるいは反射法により測定することができる。熱現像感光材料に添加された他の化合物に由来する吸収が感光性ハロゲン化銀の吸収と重なる場合には、差スペクトルあるいは溶媒による他の化合物の除去などの手段を単独で用いるか組み合わせることにより、感光性ハロゲン化銀の紫外可視吸収スペクトルを観察できる。

【0266】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤が従来の銀イオン錯形成剤と明確に異なるのは、ヨウドイオンが安定な錯体を形成する上に必須であることである。従来の銀イオン錯形成剤は、臭化銀、塩化銀、あるいはペヘン酸銀などの有機銀塩など銀イオンを含む塩に対して溶解作用するのに対して、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、ヨウ化銀が存在しないと作用しないところに大きな特徴がある。

【0267】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤としては、少なくとも一つの窒素原子を含有する5~7員の複素環化合物が好ましい。置換基としてメルカプト基、スルフィド基、チオン基を

10

20

30

40

50

有さない化合物であるとき、該含窒素 5 - 7 員複素環は飽和であっても不飽和であってもよく、その他の置換基を有していてもよい。また、複素環上の置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 2 6 8 】

好ましい 5 - 7 員複素環化合物の例としては、ピロール、ピリジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドール、イソインドール、インドリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾイミダゾール、1 H - イミダゾール、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、ナフチリジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、アクリジン、フェナントリジン、フェナントロリン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、1, 2, 4 - トリアジン、1, 3, 5 - トリアジン、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、インドリン、イソインドリンなどを挙げることができる。更に好ましくはピリジン、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドール、イソインドール、インドリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾイミダゾール、1 H - イミダゾール、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、1, 8 - ナフチリジン、1, 10 - フェナントロリン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、1, 2, 4 - トリアジン、1, 3, 5 - トリアジンなどを挙げることができる。特に好ましくはピリジン、イミダゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、フタラジン、トリアジン、1, 8 - ナフチリジンまたは 1, 10 - フェナントロリンなどを挙げることができる。

【 0 2 6 9 】

これらの環は置換基を有していてもよく、該置換基としては写真性に対して悪影響を及ぼさないものであれば、どのような置換基でも良い。好ましい例として、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子）、アルキル基（直鎖、分岐、環状のアルキル基で、ビシクロアルキル基、活性メチン基を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アシルカルバモイル基、N - スルホニルカルバモイル基、N - カルバモイルカルバモイル基、N - スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基またはその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl 基）、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリーロキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリーロキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N - （アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、N - アシルウレイド基、N - アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、N - アシルスルファモイル基、N - スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。

【 0 2 7 0 】

なおここで活性メチン基とは 2 つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性基とはアシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基（Carbonimi

d o y l 基)を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0271】

これら複素環には他の環が更に縮合していても良い。また、置換基がアニオン基(例えば、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-S^-$ など)の場合、本発明の含窒素複素環は陽イオン(例えば、ピリジニウム、1,2,4-トリアゾリウムなど)となつて分子内塩を形成していても良い。

【0272】

10

複素環化合物がピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、フタラジン、トリアジン、ナフチリジンまたはフェナントロリン誘導体であるとき、該化合物の酸解離平衡における含窒素複素環部分の共役酸のテトラヒドロフラン/水(3/2)混合溶液中25℃での酸解離定数(pKa)は3ないし8であることが更に好ましい。より好ましくは、pKaが4ないし7である。

このような複素環化合物としては、ピリジン、ピリダジンまたはフタラジン誘導体であることが好ましく、ピリジンまたはフタラジン誘導体であることが特に好ましい。

【0273】

これらの複素環化合物が置換基としてメルカプト基、スルフィド基、チオン基を有する場合、ピリジン、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアゾール、チアジアゾールまたはオキサジアゾール誘導体であることが好ましく、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアゾール誘導体であることが特に好ましい。

20

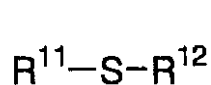
【0274】

例えば、該ヨウ化銀錯形成剤として、下記一般式(1)もしくは一般式(2)で表される化合物を利用することができる。

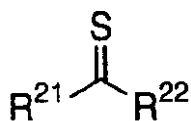
【0275】

【化36】

30



一般式(1)



一般式(2)

【0276】

一般式(1)において、 R^{11} および R^{12} は水素原子または置換基を表す。一般式(2)において、 R^{21} および R^{22} は水素原子または置換基を表す。ただし、 R^{11} と R^{12} とがともに水素原子であること、 R^{21} と R^{22} とがともに水素原子であることはない。ここでいう置換基としては前述の含窒素5-7員複素環型のヨウ化銀錯形成剤の置換基として説明したものが挙げられる。

40

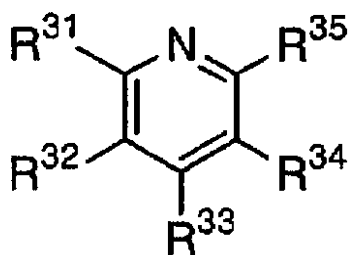
【0277】

また、下記一般式(3)で表される化合物も好ましく利用できる。

一般式(3)

【0278】

【化 3 7】



10

【0 2 7 9】

一般式(3)において、R³¹ - R³⁵は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。

R³¹ - R³⁵で表される置換基としては前述の含窒素5 - 7員複素環型のヨウ化銀錯形成剤の置換基として説明したものが挙げられる。一般式(3)で表される化合物が置換基を有する場合、好ましい置換位置は、R³² - R³⁴である。R³¹ - R³⁵は互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成していてもよい。好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基等である。

【0 2 8 0】

20

一般式(3)で表される化合物は、ピリジン環部分の共役酸のテトラヒドロフラン/水(3/2)混合溶液中での25℃での酸解離定数(pKa)が3ないし8であることが好ましく、4ないし7であることが特に好ましい。

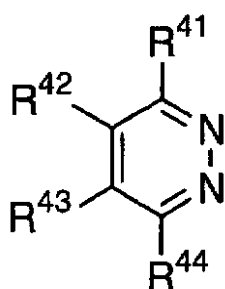
【0 2 8 1】

さらに一般式(4)で表される化合物も好ましい。

【0 2 8 2】

一般式(4)

【化 3 8】



30

【0 2 8 3】

一般式(4)において、R⁴¹ - R⁴⁴は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R⁴¹ - R⁴⁴は互いに結合して、飽和または不飽和の環を形成していてもよい。R⁴¹ - R⁴⁴で表される置換基としては前述の含窒素5 - 7員複素環型のヨウ化銀錯形成剤の置換基として説明したものが挙げられる。好ましい基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基ならびにベンゾ縮環によるフタラジン環の形成が挙げられる。一般式(4)で表される化合物の窒素原子の隣接炭素にヒドロキシル基が置換した場合には、ピリダジノンとの間に平衡が存在する。

40

【0 2 8 4】

一般式(4)で表される化合物は、下記一般式(5)で表されるフタラジン環を形成していることが更に好ましく、このフタラジン環は更に、少なくとも一つの置換基を有していることが特に好ましい。一般式(5)におけるR⁵¹ - R⁵⁶の例としては、前述の含

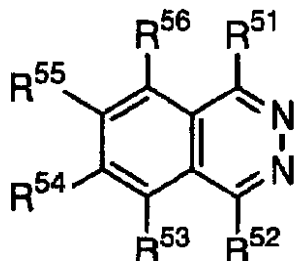
50

窒素 5 - 7 員複素環型のヨウ化銀錯形成剤の置換基として説明したものが挙げられる。更に好ましい置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基などが挙げられる。好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。

【 0 2 8 5 】

一般式 (5)

【 化 3 9 】



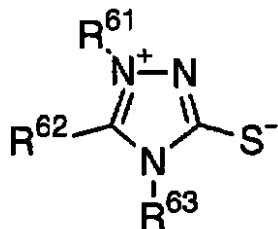
10

【 0 2 8 6 】

また、下記一般式 (6) で表される化合物も好ましい形態である。

【 0 2 8 7 】

【 化 4 0 】



一般式 (6)

30

【 0 2 8 8 】

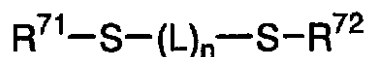
一般式 (6) において、 R^{61} - R^{63} は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 R^{62} で表される置換基の例としては、前述の含窒素 5 - 7 員複素環型のヨウ化銀錯形成剤の置換基として説明したものが挙げられる。

【 0 2 8 9 】

好ましく用いられる化合物として下記一般式 (7) で表される化合物が挙げられる。

【 0 2 9 0 】

【 化 4 1 】



一般式 (7)

40

【 0 2 9 1 】

一般式 (7) において、 R^{71} - R^{72} は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 L は 2 価の連結基を表す。 n は 0 または 1 を表す。 R^{71} - R^{72} で表される置換基としては、アルキル基 (シクロアルキル基を含む) 、アルケニル基 (シクロアルケニル基を含む)

50

、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基ならびにこれらを含む複合置換基などが例として挙げられる。Lで表される2価の連結基は、好ましくは1ないし6原子分、さらに好ましくは1ないし3原子分の長さの連結基であり、更に置換基を有していてもよい。

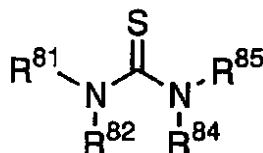
【0292】

好ましく用いられる化合物のさらに一つは一般式(8)で表される化合物である。

【0293】

【化42】

10



一般式(8)

【0294】

20

一般式(8)において、R⁸¹ - R⁸⁵は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R⁸¹ - R⁸⁵で表される置換基としては、アルキル基(シクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基などが例として挙げられる。

【0295】

上記ヨウ化銀錯形成剤の中で更に好ましいものは、一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)で表される化合物であり、一般式(3)、(5)で表される化合物が特に好ましい。

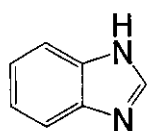
【0296】

30

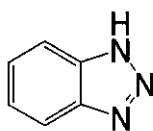
以下に、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤の好ましい例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0297】

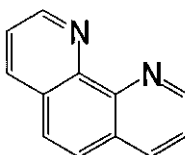
【化 4 3】



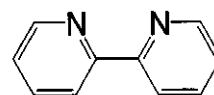
(1)



(2)



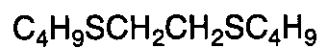
(3)



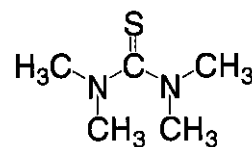
(4)



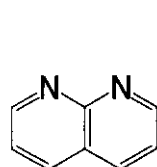
(5)



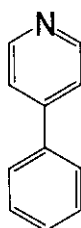
(6)



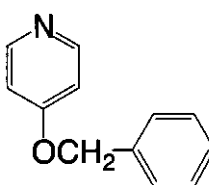
(7)



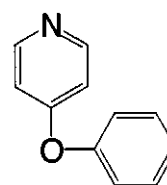
(8)



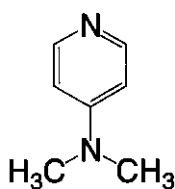
(9)



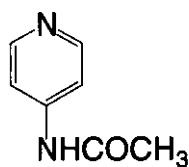
(10)



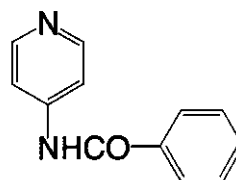
(11)



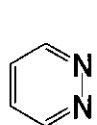
(12)



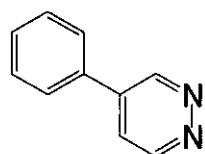
(13)



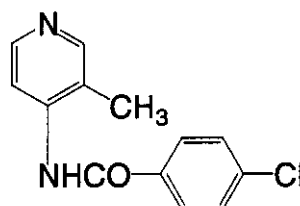
(14)



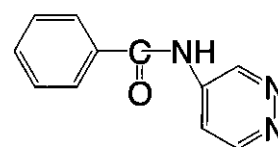
(15)



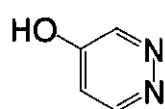
(16)



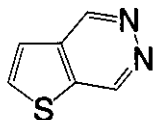
(17)



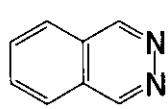
(18)



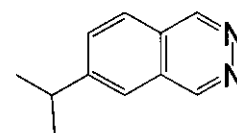
(19)



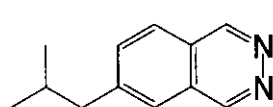
(20)



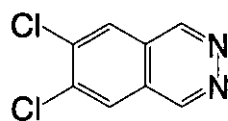
(21)



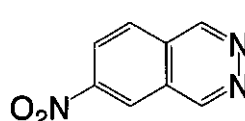
(22)



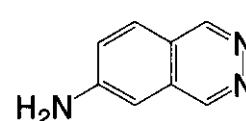
(23)



(24)



(25)



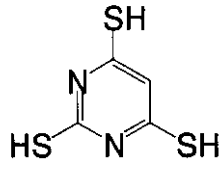
(26)

【 0 2 9 8 】

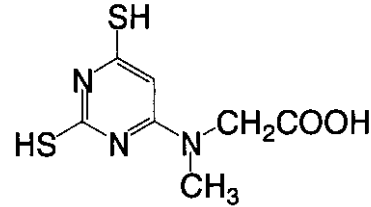
【化 4 4】



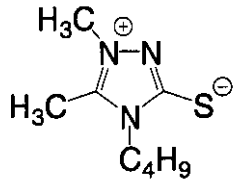
(27)



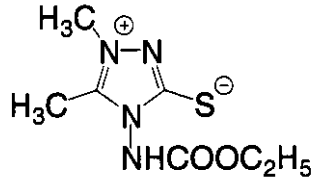
(28)



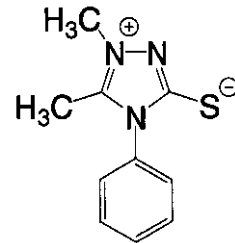
(29)



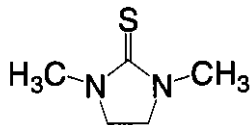
(30)



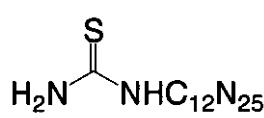
(31)



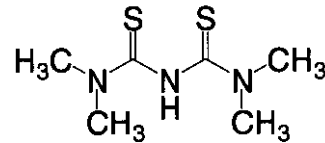
(32)



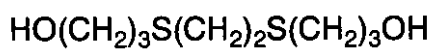
(33)



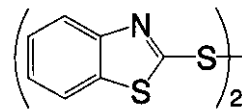
(34)



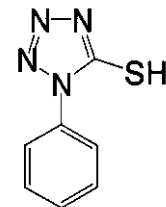
(35)



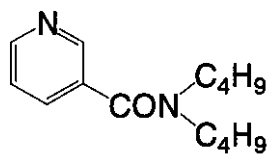
(36)



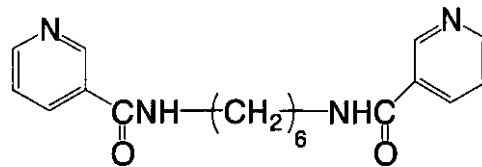
(37)



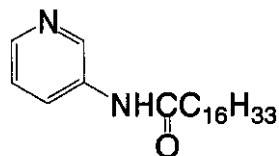
(38)



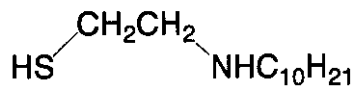
(39)



(40)



(41)



(42)

【 0 2 9 9 】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、従来知られている色調剤の機能を果たす場合は、色調剤と共通の化合物であることもできる。本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、色調剤とともに併用して用いることができる。また、2種以上のヨウ化銀錯形成剤を併用しても

10

20

30

40

50

良い。

【0300】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、固体状態で膜中に存在させるなど、感光性ハロゲン化銀とは分離した状態で膜中に存在せしめることが好ましい。隣接層に添加することも好ましい。本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、熱現像温度に加熱された時に融解するように化合物の融点を適切な範囲に調整することが好ましい。

【0301】

本発明において、熱現像後の感光性ハロゲン化銀の紫外可視吸収スペクトルの吸収強度が熱現像前と比較して80%以下となることが好ましく、40%以下となることが更に好ましく、10%以下となることが特に好ましい。

10

【0302】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0303】

また、固体微粒子分散法としては、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は1ppm以上1000ppm以下の範囲である。感材中のZrの含有量が銀1g当たり0.5mg以下であれば実用上差し支えない。

20

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることが好ましい。

30

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は固体分散物として使用することが好ましい。

【0304】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、感光性ハロゲン化銀に対して、1モル%以上500モル%以下の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10モル%以上1000モル%以下の範囲で、更に好ましくは50モル%以上300モル%以下の範囲である。

【0305】

（バインダーの説明）

本発明における画像形成層のバインダーは、いかなるポリマーを使用してもよく、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、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、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、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、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）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、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又はエマルションから被覆形成してもよい。

40

50

【0306】

本発明では、有機銀塩を含有する層に使用できるバインダーは、ガラス転移温度が0以上80以下（以下、高T_gバインダーということあり）であることが好ましく、10以上70以下であることがより好ましく、15以上60以下であることが更に好ましい。

【0307】

なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算した。

$$1/T_g = (X_i/T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi = 1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率（X_i = 1）、T_{gi}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただしはi = 1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（T_{gi}）はPolymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

10

【0308】

バインダーは必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20以上のものとガラス転移温度が20未満のものを組み合わせて用いてもよい。T_gの異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T_gが上記の範囲にはいることが好ましい。

【0309】

20

本発明においては、画像形成層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布、乾燥して被膜を形成させることが好ましい。

本発明においては、画像形成層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに画像形成層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶又は分散可能である場合に、特に25～60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0310】

ここでいう前記ポリマーが可溶又は分散可能である水系溶媒とは、水又は水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどを挙げることができる。

30

【0311】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0312】

また「25～60%RHにおける平衡含水率」とは、25～60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W₁と25で絶乾状態にあるポリマーの重量W₀を用いて以下のように表すことができる。

40

$$25 \sim 60 \% RH \text{ における平衡含水率} = \{ (W_1 - W_0) / W_0 \} \times 100 \text{ (質量\%)} \\$$

【0313】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0314】

本発明におけるバインダーポリマーの25～60%RHにおける平衡含水率は、2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0315】

50

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態又はミセルを形成して分散しているものなどいずれでもよいが、ラテックス分散した粒子がより好ましい。分散粒子の平均粒径は1 nm以上5000 nm以下、好ましくは5 nm以上1000 nm以下の範囲で、より好ましくは10 nm以上500 nm以下の範囲、さらに好ましくは50 nm以上200 nm以下の範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。単分散の粒径分布を持つものを2種以上混合して使用することも塗布液の物性を制御する上で好ましい使用法である。

【0316】

10

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(オレフィン)類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000以上100000以下、好ましくは10000以上200000以下がよい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスは特に好ましく使用される。

20

【0317】

(ラテックスの具体例)

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。Tgはガラス転移温度を表す。

【0318】

- ・ P - 1 ; - MMA (70) - EA (27) - MAA (3) - のラテックス (分子量 37000、Tg 61)
- ・ P - 2 ; - MMA (70) - 2EHA (20) - St (5) - AA (5) - のラテックス (分子量 40000、Tg 59)
- ・ P - 3 ; - St (50) - Bu (47) - MAA (3) - のラテックス (架橋性、Tg - 17)
- ・ P - 4 ; - St (68) - Bu (29) - AA (3) - のラテックス (架橋性、Tg 17)
- ・ P - 5 ; - St (71) - Bu (26) - AA (3) - のラテックス (架橋性、Tg 24)
- ・ P - 6 ; - St (70) - Bu (27) - IA (3) - のラテックス (架橋性)
- ・ P - 7 ; - St (75) - Bu (24) - AA (1) - のラテックス (架橋性、Tg 29)
- ・ P - 8 ; - St (60) - Bu (35) - DVB (3) - MAA (2) - のラテックス (架橋性)
- ・ P - 9 ; - St (70) - Bu (25) - DVB (2) - AA (3) - のラテックス (架橋性)
- ・ P - 10 ; - VC (50) - MMA (20) - EA (20) - AN (5) - AA (5) - のラテックス (分子量 80000)
- ・ P - 11 ; - VDC (85) - MMA (5) - EA (5) - MAA (5) - のラテックス (分子量 67000)
- ・ P - 12 ; - Et (90) - MAA (10) - のラテックス (分子量 12000)

30

40

50

- ・ P - 13 ; - S t (70) - 2 E H A (27) - A A (3) のラテックス (分子量 130000、T g 43)
 - ・ P - 14 ; - M M A (63) - E A (35) - A A (2) のラテックス (分子量 33000、T g 47)
 - ・ P - 15 ; - S t (70.5) - B u (26.5) - A A (3) - のラテックス (架橋性、T g 23)
 - ・ P - 16 ; - S t (69.5) - B u (27.5) - A A (3) - のラテックス (架橋性、T g 20.5)
- 【0319】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート，EA；エチルアクリレート，MAA；メタクリル酸，2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート，St；スチレン，Bu；ブタジエン，AA；アクリル酸，DVB；ジビニルベンゼン，VC；塩化ビニル，AN；アクリロニトリル，VDC；塩化ビニリデン，Et；エチレン，IA；イタコン酸。

【0320】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635、4718、4601（以上、ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上、日本ゼオン（株）製）など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上、大日本インキ化学（株）製）、WD-size、WMS（以上、イーストマンケミカル製）など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40（以上、大日本インキ化学（株）製）など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C（以上、大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上、日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上、日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上、旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上、三井化学（株）製）などを挙げるができる。

【0321】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0322】

（好ましいラテックス）

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40：60～95：5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60質量%以上99質量%以下であることが好ましい。また、本発明におけるポリマーラテックスは、アクリル酸又はメタクリル酸をスチレンとブタジエンの和に対して1質量%以上6質量%以下含有することが好ましく、より好ましくは2質量%以上5質量%以下含有する。本発明におけるポリマーラテックスは、アクリル酸を含有することが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0323】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-8、15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

【0324】

本発明の感光材料の画像形成層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親

10

20

30

40

50

水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0325】

本発明における有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。画像形成層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10～10/1、より好ましくは1/3～5/1の範囲、さらに好ましくは1/1～3/1の範囲である。

【0326】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含まれた感光性層（画像形成層）でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲である。

10

【0327】

本発明における画像形成層の全バインダー量は、好ましくは0.2g/m²以上30g/m²以下、より好ましくは1g/m²以上15g/m²以下、さらに好ましくは2g/m²以上10g/m²以下の範囲である。本発明における画像形成層には、架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0328】

（好ましい塗布液の溶媒）

本発明において感光材料の画像形成層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある（数値は質量%）。

20

【0329】

（その他の添加剤）

30

1)メルカプト、ジスルフィド、及びチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特開2002-303954号、特開2002-303951号等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

40

【0330】

2)色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号の第21ページ第23～48行、特開2000-356317号や特開2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体若しくは金属塩；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-ジメト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）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウム及びテトラクロロ

50

無水フタル酸)との組合せ;フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体若しくは金属塩;例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン及び2,3-ジヒドロフタラジン);フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。そのなかでも特に好ましい組み合わせは6-イソプロピルフタラジンとフタル酸又は4メチルフタル酸との組み合わせである。

【0331】

3)可塑剤、潤滑剤

本発明においては膜物理性を改良するために公知の可塑剤、潤滑剤を使用することができる。特に、製造時のハンドリング性や熱現像時の耐傷性を改良するために流動パラフィン、長鎖脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル類等の潤滑剤を使用することが好ましい。特に低沸点成分を除去した流動パラフィンや分岐構造を有する分子量1000以上の脂肪酸エステル類が好ましい。

10

画像形成層及び非感光層に用いることのできる可塑剤及び潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117、特開2000-5137号、特願2003-8015号、特願2003-8071号、特願2003-132815号に記載されている化合物が好ましい。

【0332】

4)染料、顔料

本発明における画像形成層には、色調改良、レーザー露光時の干涉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC.I. Pigment Blue 60、C.I. Pigment Blue 64、C.I. Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについてはWO98/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

20

【0333】

5)超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開11-65021号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136~0193、特開2000-284399号明細書の式(H)、式(1)~(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)~(V)の化合物(具体的化合物:化21~化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194~0195に記載されている。

30

【0334】

蟻酸や蟻酸塩を強いかわらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0335】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

40

五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩の使用量(感光材料1m²あたりの塗布量)は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1mg/m²以上500mg/m²以下が好ましく、0.5mg/m²以上100mg/m²以下がより好ましい。

50

本発明における還元剤、水素結合性化合物、現像促進剤及びポリハロゲン化合物は固体分散物として使用することが好ましく、これらの固体分散物の好ましい製造方法は特開 2002-55405 号に記載されている。

【0336】

(塗布液の調製及び塗布)

本発明における画像形成層塗布液の調製温度は、30 以上 65 以下が好ましく、さらに好ましい温度は 35 以上 60 未満、より好ましい温度は 35 以上 55 以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が 30 以上 65 以下で維持されることが好ましい。

【0337】

(その他の層構成及び構成成分)

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。

表面保護層については、特開平 11-65021 号段落番号 0119~0120、特開 2000-171936 号に記載されている。

本発明における表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいが、ポリビニルアルコール(PVA)を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン(例えば新田ゼラチン 750)、フタル化ゼラチン(例えば新田ゼラチン 801)など使用することができる。PVA としては、特開 2000-171936 号の段落番号 0009~0020 に記載のものがあげられ、完全けん化物の PVA-105、部分けん化物の PVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールの MP-203(以上、クラレ(株)製の商品名)などが好ましく挙げられる。保護層(1 層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体 1 m²当たり)としては 0.3 g/m²以上 4.0 g/m²以下が好ましく、0.3 g/m²以上 2.0 g/m²以下がより好ましい。

【0338】

表面保護層(1 層当たり)の全バインダー(水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む)塗布量(支持体 1 m²当たり)としては 0.3 g/m²以上 5.0 g/m²以下が好ましく、0.3 g/m²以上 2.0 g/m²以下がより好ましい。

また、表面保護層には流動パラフィン、脂肪族エステル等の潤滑剤を使用することが好ましい。潤滑剤の使用量は 1 mg/m²以上 200 mg/m²以下の範囲で、好ましくは 10 mg/m²以上 150 mg/m²以下、より好ましくは 20 mg/m²以上 100 mg/m²以下の範囲である。

【0339】

2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を画像形成層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【0340】

アンチハレーション層については特開平 11-65021 号段落番号 0123~0124、特開平 11-223898 号、同 9-230531 号、同 10-36695 号、同 10-104779 号、同 11-231457 号、同 11-352625 号、同 11-352626 号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平 11-231457 号等に記載されている。

10

20

30

40

50

【0341】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.15～2であることが好ましく0.2～1であることがより好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001 g/m²～1 g/m²程度である。

【0342】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3（deg）以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）、2-ナフチルベンゾエート等を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0343】

3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【0344】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開平2001-100363などに記載されている。

このような着色剤は、通常、0.1 mg/m²以上1 g/m²以下の範囲で添加され、添加する層としては画像形成層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

また、ベース色調を調整するために580～680 nmに吸収ピークを有する染料を使用することが好ましい。この目的の染料としては短波長側の吸収強度が小さい特開平4-359967、同4-359968記載のアゾメチン系の油溶性染料、特願2002-96797号記載のフタロシアニン系の水溶性染料が好ましい。この目的の染料はいずれの層に添加してもよいが、画像形成層面側の非感光層又はバック面側に添加することがより好ましい。

【0345】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む画像形成層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0346】

4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料1 m²当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1 mg/m²以上400 mg/m²以下、より好ましくは5 mg/m²以上300 mg/m²以下である。

本発明においてマット剤の形状は定型、不定形のいずれでもよいが好ましくは定型で、球形が好ましく用いられる。

乳剤面に用いるマット剤の球相当直径の体積加重平均は、0.3 μm以上10 μm以下であることが好ましく、0.5 μm以上7 μm以下である事が更に好ましい。また、マット剤のサイズ分布の変動係数としては5%以上80%以下であることが好ましく、20%以上80%以下である事が更に好ましい。ここで変動係数とは（粒径の標準偏差）/（粒径の平均値）×100で表される値である。更に、乳剤面のマット剤は平均粒子サイズの異なる2種以上のマット剤を用いることができる。その場合、平均粒子サイズのもっとも大きいマット剤と、もっとも小さいマット剤の粒子サイズの差は、2 μm以上8 μm以下

10

20

30

40

50

であることが好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

バック面に用いるマット剤の球相当直径の体積加重平均は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である事が更に好ましい。また、マット剤のサイズ分布の変動係数としては 3% 以上 50% 以下であることが好ましく、 5% 以上 30% 以下である事が更に好ましい。更に、バック面のマット剤は平均粒子サイズの異なる2種以上のマット剤を用いることができる。その場合、平均粒子サイズのもっとも大きいマット剤と、もっとも小さいマット剤の粒子サイズの差は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $14\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0347】

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかにようでも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格(JIS)P8119「紙及び板紙のベック試験器による平滑度試験方法」及びTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0348】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0349】

本発明において、マット剤は感光材料の最外面層若しくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0350】

5) ポリマーラテックス

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%) / エチルアクリレート(50質量%) / メタクリル酸(16.5質量%) コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%) / ブタジエン(47.5質量%) / イタコン酸(5質量%) コポリマーのラテックス、エチルアクリレート / メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%) / 2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%) / スチレン(8.6質量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%) / アクリル酸(2.0質量%) コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%) / スチレン(9.0質量%) / ブチルアクリレート(20.0質量%) / 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%) / アクリル酸(2.0質量%) コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特開2000-267226号明細書の段落番号0021~0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027~0028に記載の技術、特開2000-19678号明細書の段落番号0023~0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

【0351】

6) 膜面pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4~6.2の範囲である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、

膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特開 2000 - 284399 号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

【0352】

7) 硬膜剤

本発明における画像形成層、保護層、バック層など各層には、硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては T. H. James 著「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION」(Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁から 87 頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2, 4 - ジクロロ - 6 - ヒドロキシ - s - トリアジンナトリウム塩、N, N - エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N, N - プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書 78 頁など記載の多価金属イオン、米国特許 4, 281, 060 号、特開平 6 - 208193 号などのポリイソシアネート類、米国特許 4, 791, 042 号などのエポキシ化合物類、特開昭 62 - 89048 号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0353】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 180 分前から直前、好ましくは 60 分前から 10 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow 著、高橋幸司訳「液体混合技術」(日刊工業新聞社刊、1989 年)の第 8 章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0354】

8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平 11 - 65021 号段落番号 0132、溶剤については同号段落番号 0133、支持体については同号段落番号 0134、帯電防止又は導電層については同号段落番号 0135、カラー画像を得る方法については同号段落番号 0136 に、滑り剤については特開平 11 - 84573 号段落番号 0061 ~ 0064 や特開 2001 - 83679 号段落番号 0049 ~ 0062 に記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平 10 - 197985 号、特開 2000 - 19680 号、特開 2000 - 214554 号等に記載された化合物があげられる。また、特開平 9 - 281636 号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明の熱現像感光材料においては特開 2002 - 82411 号、特開 2003 - 057780 号及び特願 2001 - 264110 号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特開 2003 - 057780 号及び特願 2001 - 264110 号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特開 2003 - 149766 号記載のフッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくすむという点で最も好ましい。

本発明においてフッ素系界面活性剤は画像形成層面、バック面のいずれにも使用することができ、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減若しくは除去しても十分な性能が得られる。

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は画像形成層面、バック面それぞれに 0.1 mg/m^2 以上 100 mg/m^2 以下の範囲で、より好ましくは 0.3 mg/m^2 以上 30 mg/m^2 以下の範囲、さらに好ましくは 1 mg/m^2 以上 10 mg/m^2 以下の範囲である。

特に特願 2001 - 264110 号記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、 0.01

mg / m^2 以上 $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下の範囲が好ましく、 $0.1 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上 $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下の範囲がより好ましい。

【0355】

9) 帯電防止剤

本発明においては金属酸化物あるいは導電性ポリマーを含む導電層を有することが好ましい。帯電防止層は下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねてもよく、また別途設けてもよい。帯電防止層の導電性材料は金属酸化物中に酸素欠陥、異種金属原子を導入して導電性を高めた金属酸化物が好ましく用いられる。金属酸化物の例としては ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 が好ましく、 ZnO に対しては Al 、 In の添加、 SnO_2 に対しては Sb 、 Nb 、 P 、ハロゲン元素等の添加、 TiO_2 に対しては Nb 、 Ta 等の添加が好ましい。特に Sb を添加した SnO_2 が好ましい。異種原子の添加量は 0.01 モル%以上 30 モル%以下の範囲が好ましく、 0.1 モル%以上 10 モル%以下の範囲がより好ましい。金属酸化物の形状は球状、針状、板状いずれでもよいが、導電性付与の効果の点で長軸/単軸比が 2.0 以上、好ましくは $3.0 \sim 50$ の針状粒子がよい。金属酸化物の使用量は好ましくは $1 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上 $1000 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下の範囲で、より好ましくは $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上 $500 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下の範囲、さらに好ましくは $20 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上 $200 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下の範囲である。本発明における帯電防止層は、画像形成層面側、バック面側のいずれに設置してもよいが、支持体とバック層との間に設置することが好ましい。帯電防止層の具体例は特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040~0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078~0084に記載されている。

【0356】

10) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、 $130 \sim 185$ の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料(例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1)で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063~0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。支持体に画像形成層若しくはバック層を塗布するときの、支持体の含水率は 0.5 質量%以下であることが好ましい。

【0357】

11) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、画像形成層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてWO98/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

【0358】

12) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、又は米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter t M. Schweizer著「LIQUID FILM COATING」(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、又はスライドコーティングが好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用い

られる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b. 1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号及び英国特許第837,095号に記載の方法により2層又はそれ以上の層を同時に被覆することができる。本発明において特に好ましい塗布方法は特開2001-194748号、同2002-153808号、同2002-153803号、同2002-182333号に記載された方法である。

【0359】

本発明における画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。本発明における画像形成層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0360】

塗布液を調合する場合において2種の液を混合する際は公知のインライン混合機、インプラント混合機が好ましく用いられる。本発明における好ましいインライン混合機は、特開2002-85948号に、インプラント混合機は特開2002-90940号に記載されている。

本発明における塗布液は塗布面状を良好に保つため脱泡処理をすることが好ましい。本発明における好ましい脱泡処理方法については特開2002-66431号に記載された方法である。

塗布液を塗布する際には支持体の耐電による塵、ほこり等の付着を防止するために除電を行うことが好ましい。本発明において好ましい除電方法の例は特開2002-143747に記載されている。

本発明においては非セット性の画像形成層塗布液を乾燥するため乾燥風、乾燥温度を精密にコントロールすることが重要である。本発明における好ましい乾燥方法は特開2001-194749号、同2002-139814号に詳しく記載されている。

本発明の熱現像感光材料は成膜性を向上させるために塗布、乾燥直後に加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の温度は膜面温度で $60\sim 100$ の範囲が好ましく、加熱時間は1秒～60秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は膜面温度が $70\sim 90$ 、加熱時間が2～10秒の範囲である。本発明における好ましい加熱処理の方法は特開2002-107872号に記載されている。

また、本発明の熱現像感光材料を安定して連続製造するためには特開2002-156728号、同2002-182333号に記載の製造方法が好ましく用いられる。

【0361】

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0362】

13) 包装材料

本発明の感光材料は生保存時の写真性能の変動を押えるため、若しくはカール、巻癖などを改良するために、酸素透過率及び/又は水分透過率の低い包装材料で包装することが好ましい。酸素透過率は 25 で $50\text{ ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\text{ ml/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。水分透過率は $10\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ g/atm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。

該酸素透過率及び/又は水分透過率の低い包装材料の具体例としては、たとえば特開平8-254793号。特開2000-206653号明細書に記載されている包装材料である。

【0363】

14) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、WO98/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、同2001-200414号、同2001-234635号、同2002-020699号、同2001-275471号、同2001-275461号、同2000-313204号、同2001-292844号、同2000-324888号、同2001-293864号、同2001-348546号同2000-187298号も挙げられる。

10

20

【0364】

多色カラー熱現像感光材料の場合、各画像形成層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性若しくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

多色カラー熱現像感光材料の場合の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

30

【0365】

本発明の熱現像感光材料は、X線増感スクリーン1を用いて露光する以外に、下記の方法でも露光することができる。

(画像形成方法)

1) 露光

赤～赤外発光のHe-Neレーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光のAr⁺, He-Ne, He-Cdレーザー、青色半導体レーザーである。好ましくは、赤色～赤外半導体レーザーであり、レーザー光のピーク波長は、600nm～900nm、好ましくは620nm～850nmである。

40

一方、近年、特に、SHG(Second Harmonic Generator)素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。青色レーザー光のピーク波長は、300nm～500nm、特に400nm～500nmが好ましい。

レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0366】

50

2) 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80 以上250 以下であり、好ましくは100 以上140 以下、さらに好ましくは110 以上130 以下である。現像時間としては1秒以上60秒以下が好ましく、より好ましくは3秒以上30秒以下、さらに好ましくは5秒以上25秒以下、7秒以上15秒以下が特に好ましい。

【0367】

熱現像の方式としてはドラム型ヒーター、プレート型ヒーターのいずれを使用してもよいが、プレート型ヒーター方式がより好ましい。プレート型ヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒーターからなり、かつ前記プレートヒーターの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒーターとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒーターを2～6段に分けて先端部については1～10 程度温度を下げるのが好ましい。例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒーターを使用し、それぞれ112、119、121、120 になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0368】

熱現像機の小型化及び熱現像時間の短縮のためには、より安定なヒーター制御ができることが好ましく、また、1枚のシート感材を先頭部から露光開始し、後端部まで露光が終わらないうちに熱現像を開始することが望ましい。本発明に好ましい迅速処理ができるイメージャーは例えば特開2002-289804号及び特開2002-287668号に記載されている。このイメージャーを使用すれば例えば、107-121-121に制御された3段のプレート型ヒーターで14秒で熱現像処理ができ、1枚目の出力時間は約60秒に短縮することができる。このような迅速現像処理のためには高感度で、環境温度の影響を受けにくい本発明の熱現像感光材料-2を組み合わせ使用することが好ましい。

【0369】

3) システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPL及びDRYP IX 7000を挙げることができる。FM-DPLに関しては、F u j i M e d i c a l R e v i e w N o . 8 , p a g e 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することはいうまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士フィルムメディカル(株)が提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0370】

(本発明の用途)

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0371】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

【 0 3 7 2 】

(P E T 支持体の作製)

1) 製膜

テレフタル酸とエチレングリコ - ルを用い、常法に従い固有粘度 $IV = 0.66$ (フェノ - ル / テトラクロルエタン = $6 / 4$ (重量比) 中 25°C で測定) の P E T を得た。これをペレット化した後 130°C で 4 時間乾燥し、 300°C で熔融後 T 型ダイから押し出して急冷し、未延伸フィルムを作製した。

【 0 3 7 3 】

これを、周速の異なる口 - ルを用い 3 . 3 倍に縦延伸、ついでテンタ - で 4 . 5 倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 110°C 、 130°C であった。この後、 240°C で 20 秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に 4 % 緩和した。この後テンタ - のチャック部をスリットした後、両端にナ - ル加工を行い、 4 kg / cm^2 で巻き取り、厚み $175\text{ }\mu\text{m}$ の口 - ルを得た。

【 0 3 7 4 】

2) 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6 K V A モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20 m / 分 で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分} / \text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6 kHz 、電極と誘電体口 - ルのギャップクリアランスは 1.6 mm であった。

【 0 3 7 5 】

3) 下塗り

処方 (1) (画像形成層側下塗り層用)

- ・高松油脂 (株) 製ペスレジン A - 5 2 0 (3 0 質量 % 溶液) 4 6 . 8 g
- ・東洋紡績 (株) 製バイロナール M D - 1 2 0 0 1 0 . 4 g
- ・ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル
(平均エチレンオキシド数 = 8 . 5) 1 質量 % 溶液 1 1 . 0 g
- ・綜研化学 (株) 製 M P - 1 0 0 0 (P M M A ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$) 0 . 9 1 g
- ・蒸留水 9 3 1 m l

【 0 3 7 6 】

処方 (2) (バック面第 1 層用)

- ・スチレン - ブタジエン共重合体ラテックス 1 3 0 . 8 g
(固形分 4 0 質量 %、スチレン / ブタジエン重量比 = $68 / 32$)
- ・ 2 , 4 - ジクロロ - 6 - ヒドロキシ - S - トリアジンナトリウム塩 8 質量 % 水溶液 5 . 2 g
- ・ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量 % 水溶液 1 0 m l
- ・ポリスチレン粒子分散物 (平均粒子径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、2 0 質量 %) 0 . 5 g
- ・蒸留水 8 5 4 m l

【 0 3 7 7 】

処方 (3) (バック面側第 2 層用)

- ・ $\text{SnO}_2 / \text{SbO}$ (9 / 1 質量比、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、1 7 質量 % 分散物) 8 4 g
- ・ゼラチン 7 . 9 g
- ・信越化学工業 (株) 製 メトローズ T C - 5 (2 質量 % 水溶液) 1 0 g
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量 % 水溶液 1 0 m l
- ・ NaOH (1 質量 %) 7 g
- ・プロキセル (アビシア社製) 0 . 5 g
- ・蒸留水 8 8 1 m l

【 0 3 7 8 】

上記厚さ $175\text{ }\mu\text{m}$ の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (画像形成層面) に上記下塗り塗布液処方 (1) を

10

20

30

40

50

ワイヤーバーでウエット塗布量が 6.6 ml/m^2 (片面当たり) になるように塗布して 180 で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方(2)をワイヤーバーでウエット塗布量が 5.7 ml/m^2 になるように塗布して180 で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方(3)をワイヤーバーでウエット塗布量が 8.4 ml/m^2 になるように塗布して180 で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0379】

(バック層)

1) バック層塗布液の調製

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物1を、2.5 kg、及び界面活性剤(商品名:デモールN、花王(株)製)300 g、ジフェニルスルホン800 g、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩1.0 g及び蒸留水を加えて総量を8.0 kgに含わせて混合し、混合液を横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散した。分散方法は、混合液を平均直径0.5 mmのジルコニアビーズを充填したUVM-2にダイアフラムポンプで送液し、内圧50 hPa以上の状態で、所望の平均粒径が得られるまで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における450 nmにおける吸光度と650 nmにおける吸光度の比(D_{450}/D_{650})が3.0まで分散した。得られた分散物は、塩基プレカーサーの濃度で25質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにろ過(平均細孔径:3 μm のポリプロピレン製フィルター)を行って実用に供した。

【0380】

2) 染料固体微粒子分散液の調製

シアニン染料化合物-1を6.0 kg及びp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3.0 kg、花王(株)製界面活性剤デモールSNB 0.6 kg、及び消泡剤(商品名:サーフィノール104E、日信化学(株)製)0.15 kgを蒸留水と混合して、総液量を60 kgとした。混合液を横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)を用いて、0.5 mmのジルコニアビーズで分散した。

分散物は、分光吸収測定を行って該分散物の分光吸収における650 nmにおける吸光度と750 nmにおける吸光度の比(D_{650}/D_{750})が5.0以上であるところまで分散した。得られた分散物は、シアニン染料の濃度で、6質量%となるように蒸留水で希釈し、ごみ取りのためにフィルターろ過(平均細孔径:1 μm)を行って実用に供した。

【0381】

3) ハレーション防止層塗布液の調製

容器を40 に保温し、ゼラチン40 g、ベンゾイソチアゾリノン0.1 g、水490 mlを加えてゼラチンを溶解させた。さらに1モル/lの水酸化ナトリウム水溶液2.3 ml、上記染料固体微粒子分散液40 g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)を90 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム3質量%水溶液12 ml、SBRラテックス10質量%液180 g、を混合した。塗布直前にN,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)4質量%水溶液80 mlを混合し、ハレーション防止層塗布液とした。

【0382】

4) バック面保護層塗布液の調製

《バック面保護層塗布液-1の調製》

バック面保護層塗布液の調製

容器を40 に保温し、ゼラチン40 g、ベンゾイソチアゾリノン35 mg、水840 mlを加えてゼラチンを溶解させた。さらに1モル/lの水酸化ナトリウム水溶液5.8 ml、流動パラフィンの10質量%乳化物を5 g、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパンの10質量%乳化物を5 g、スルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウ

10

20

30

40

50

ム塩 5 質量% 水溶液 10 ml、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム 3 質量% 水溶液 20 ml、フッ素系界面活性剤 (F-1) 2 質量% 溶液を 2.4 ml、フッ素系界面活性剤 (F-2) 2 質量% 溶液を 2.4 ml、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合重量比 57/8/28/5/2) ラテックス 19 質量% 液 32 g を混合した。塗布直前に N,N'-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 4 質量% 水溶液 25 ml を混合しバック面保護層塗布液とした。

【0383】

4) バック層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液をゼラチン塗布量が 0.52 g/m² となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1.7 g/m² となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。

【0384】

(画像形成層、中間層、及び表面保護層)

1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤

《ハロゲン化銀乳剤 1 の調製》

蒸留水 1421 ml に 1 質量% 臭化カリウム溶液 3.1 ml を加え、さらに 0.5 モル/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 31.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30 に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 95.4 ml に希釈した溶液 A と臭化カリウム 15.3 g とヨウ化カリウム 0.8 g を蒸留水にて容量 97.4 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 45 秒間かけて全量添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C と臭化カリウム 44.2 g とヨウ化カリウム 2.2 g を蒸留水にて容量 400 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 20 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C 及び溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 モル/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 モル/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0385】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38 に維持して、0.34 質量% の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、40 分後に 47 に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 C をメタノール溶液で銀 1 モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて 91 分間熟成した。その後、分光増感色素 A と増感色素 B のモル比で 3:1 のメタノール溶液を銀 1 モル当たり増感色素 A と B の合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1 分後に N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの 0.8 質量% メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり 4.8×10^{-3} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 5.4×10^{-3} モル及び 1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを水溶液で銀 1 モルに対して 8.5×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 1 を作製した。

【0386】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 0.042 μm、球相当径の変動係数 20% のヨウドを均一に 3.5 モル% 含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等

10

20

30

40

50

は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0387】

《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30を47に変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様に、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で3:1のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として 7.0×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モル及び1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを銀1モルに対して 4.7×10^{-3} モル添加に変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径0.080 μ m、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0388】

《ハロゲン化銀乳剤3の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30を27に変更する以外は同様に、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1を固体分散物(ゼラチン水溶液)として添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として 6×10^{-3} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変え、テルル増感剤の添加3分後に臭化金酸を銀1モル当たり 5×10^{-4} モルとチオシアン酸カリウムを銀1モルあたり 2×10^{-3} モルを添加したこと以外は乳剤1と同様に、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径0.034 μ m、球相当径の変動係数20%のヨウ素を均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。

【0389】

《塗布液用混合乳剤Aの調製》

ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨウダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

さらに1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物1,2,3をそれぞれハロゲン化銀の銀1モル当たり 2×10^{-3} モルになる量を添加した。

吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物1,2をそれぞれハロゲン化銀1モルあたり 5×10^{-3} モルになる量を添加した。

さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。塗布液用混合乳剤1kgあたり0.34gとなるように1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。

【0390】

2) 脂肪酸銀分散物の調製

《脂肪酸銀分散物Aの調製》

コグニス社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)87.6kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、75にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Aを得た。別に

、硝酸銀 40.4 kg の水溶液 206.2 L (pH 4.0) を用意し、10 にて保温した。635 L の蒸留水と 30 L の t - ブチルアルコールを入れた反応容器を 30 に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液 A の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ 93 分 15 秒と 90 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 11 分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液 A を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 14 分 15 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液 A のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30 とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液 A の添加系の配管は、2 重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75 になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2 重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液 A の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

10

【0391】

ベヘン酸ナトリウム溶液 A を添加終了後、そのままの温度で 20 分間攪拌放置し、30 分かけて 35 に昇温し、その後 210 分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu S / cm$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウエットケーキとして保管した。

【0392】

20

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a = 0.14 \mu m$ 、 $b = 0.4 \mu m$ 、 $c = 0.6 \mu m$ 、平均アスペクト比 5.2、平均球相当径 $0.52 \mu m$ 、球相当径の変動係数 15% のりん片状の結晶であった。(a, b, c は本文の規定)

また、得られた脂肪酸銀塩粒子を測定をしたところ、ベヘン酸含有率は 88 モル%、それ以外にリグノセリン酸が 2 モル%、アラキジン酸が 6 モル%、ステアリン酸が 3 モル%、エルカ酸が 0.3 モル%含まれていた。

【0393】

乾燥固形分 260 kg 相当のウエットケーキに対し、ポリビニルアルコール (商品名: PVA-217) 19.3 kg 及び水を添加し、全体量を 1000 kg としてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー (みづほ工業製: PM-10 型) で予備分散した。

30

【0394】

次に予備分散済みの原液を分散機 (商品名: マイクロフルイダイザー M-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z 型インタラクションチャンパー使用) の圧力を $1260 kg / cm^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンパーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで 18 の分散温度に設定した。

【0395】

《脂肪酸銀分散物 B の調製》

40

<再結晶ベヘン酸の調製>

コグニス社製ベヘン酸 (製品名 Edenor C22-85R) 100 kg を、1200 kg のイソプロピルアルコールにまぜ、60 で溶解し、 $10 \mu m$ のフィルターで濾過した後、20 まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の冷却スピードは、5 / 時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100 kg のイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、更に繰り返し二度、前記再結晶を実施した。その後、再結晶初期の析出物を濾過してリグノセリン酸を除去し、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化して GC-FID 測定をしたところ、ベヘン酸含有率は 96 モル%、それ以外にリグノセリン酸が 2 モル%、アラキジン酸が 2 モル%、エルカ酸 0.001 モル%含まれていた。

50

【0396】

< 脂肪酸銀分散物 B の調製 >

再結晶ベヘン酸 88 kg、蒸留水 422 L、5 mol/L 濃度の NaOH 水溶液 49.2 L、t-ブチルアルコール 120 L を混合し、75 にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液 B を得た。別に、硝酸銀 40.4 kg の水溶液 206.2 L (pH 4.0) を用意し、10 にて保温した。635 L の蒸留水と 30 L の t-ブチルアルコールを入れた反応容器を 30 に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液 B の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ 93 分 15 秒と 90 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 11 分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液 B を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 14 分 15 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液 B のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30 とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液 B の添加系の配管は、2 重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75 になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2 重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液 B の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

10

【0397】

ベヘン酸ナトリウム溶液 B を添加終了後、そのままの温度で 20 分間攪拌放置し、30 分かけて 35 に昇温し、その後 210 分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu S/cm$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウエットケーキとして保管した。

20

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a = 0.21 \mu m$ 、 $b = 0.4 \mu m$ 、 $c = 0.4 \mu m$ 、平均アスペクト比 2.1、球相当径の変動係数 11% の結晶であった。(a, b, c は本文の規定)

【0398】

乾燥固形分 260 kg 相当のウエットケーキに対し、ポリビニルアルコール (商品名: PVA-217) 19.3 kg 及び水を添加し、全体量を 1000 kg としてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー (みづほ工業製: PM-10 型) で予備分散した。

30

【0399】

次に予備分散済みの原液を分散機 (商品名: マイクロフルイダイザー M-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z 型インタラクションチャンパー使用) の圧力を $1150 kg/cm^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンパーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで 18 の分散温度に設定した。

【0400】

《脂肪酸銀分散物 C ~ D の調製》

< 再結晶ステアリン酸の精製 >

40

東京化成製のステアリン酸 100 kg を 1200 kg のイソプロピルアルコールにまぜ、60 で溶解し、 $10 \mu m$ のフィルターで濾過した後、20 まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、5 / 時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100 kg のイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、更に繰り返し二度、前記再結晶を実施した。その後、再結晶初期の析出物を濾過してステアリン酸より鎖長の長いカルボン酸を除去し、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化して GC-FID 測定をしたところ、ステアリン酸含有率は 99.6 モル% であった。なお、オレイン酸は 0.01 モル% 以下であった。

【0401】

(脂肪酸銀分散物 C の調製)

50

再結晶ベヘン酸 64.2 g、再結晶ステアリン酸 19.9 g、水 500 ml を温度 90 で 15 分間攪拌し、1 N-NaOH 187 ml を 15 分間かけて添加し、1 N の硝酸水溶液 61 ml を添加して 50 に降温した。次に 1 N 硝酸銀水溶液 124 ml を 2 分間かけて添加し、そのまま 30 分間攪拌した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、濾水の伝導度 $30 \mu S/cm$ になるまで固形分を水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

得られた結晶は、ベヘン酸含有率は 70 モル%、ステアリン酸が 27 モル%含まれていた。

得られたウェットケーキは、乾燥固形分 34.8 g 相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール 12 g および水 150 ml 添加し、良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 840 g 用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4 G サンドグライNDER ミル: アイメックス (株) 製) にて 5 時間分散し、電子顕微鏡観察により平均短径 $0.04 \mu m$ 、平均長径 $0.8 \mu m$ 、投影面積変動係数 30 % の針状粒子である脂肪酸銀分散物 A の調製を終了した。

【0402】

(脂肪酸銀分散物 D の調製)

脂肪酸銀分散物 C の調製において、再結晶ベヘン酸 A を 55.0 g、再結晶ステアリン酸 27.6 g に変更した以外は同様にして脂肪酸銀分散物 B の調製を行なった。

得られた結晶は、ベヘン酸含有率は 60 モル%、ステアリン酸が 37 モル%含まれていた。

【0403】

3) 還元剤分散物の調製

《還元剤 R1 分散物の調製》

還元剤 - R1 (6, 6' - ジ - t - ブチル - 4, 4' - ジメチル - 2, 2' - ブチリデンジフェノール) 10 kg と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポバール MP 203) の 10 質量% 水溶液 16 kg に、水 10 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM - 2: アイメックス (株) 製) にて 3 時間 30 分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2 g と水を加えて還元剤の濃度が 25 質量% になるように調製した。この分散液を 40 で 1 時間加熱した後、引き続いてさらに 80 で 1 時間加熱処理し、還元剤 R1 分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.50 \mu m$ 、最大粒子径 $1.6 \mu m$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0 \mu m$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0404】

《還元剤 R2 ~ R6 分散物の調製》

還元剤 R1 分散物の調製において、還元剤 - R1 を還元剤 - R2 (2, 2' - メチレンビス - (4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール)) に変更した以外は同様の方法で、還元剤 R2 分散物を調製した。同様に、還元剤 R3 ~ R6 を用いて還元剤 R3 ~ R6 分散物を調製した。

【0405】

4) 水素結合性化合物 - 1 分散物の調製

水素結合性化合物 - 1 (トリ (4 - t - ブチルフェニル) ホスフィンオキシド) 10 kg と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポバール MP 203) の 10 質量% 水溶液 16 kg に、水 10 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM - 2: アイメックス (株) 製) にて 4 時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2 g と水を加えて水素結合性化合物の濃度が 25 質量% になるように調製した。この分散液を 40 で 1 時間加熱した後、引き続いてさらに 80 で 1 時間加温し、水素結合性化合物 - 1 分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散

物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径 $0.45 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3 \mu\text{m}$ 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径 $3.0 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0406】

5) 現像促進剤 - 1 分散物の調製

現像促進剤 - 1 を 10 kg と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポパール MP203) の 10 質量\% 水溶液 20 kg に、水 10 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて $3 \text{ 時間 } 30 \text{ 分}$ 分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2 g と水を加えて現像促進剤の濃度が 20 質量\% になるように調製し、現像促進剤 - 1 分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.48 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4 \mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0407】

6) 現像促進剤 - 2 及び色調調整剤 - 1 の分散物調製

現像促進剤 - 2 及び色調調整剤 - 1 の固体分散物についても現像促進剤 - 1 と同様の方法により分散し、それぞれ 20 質量\% 、 15 質量\% の分散液を得た。

【0408】

7) ポリハロゲン化合物の調製

《有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物 - 1 (トリプロモメタンスルホニルベンゼン) 10 kg と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製ポパール MP203) の 20 質量\% 水溶液 10 kg と、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの 20 質量\% 水溶液 0.4 kg と、水 1.4 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて 5 時間 分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2 g と水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が 26 質量\% になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0409】

《有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物 - 2 (N-ブチル - 3 - トリプロモメタンスルホニルベンゾアミド) 10 kg と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製ポパール MP203) の 10 質量\% 水溶液 20 kg と、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの 20 質量\% 水溶液 0.4 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて 5 時間 分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0.2 g と水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が 30 質量\% になるように調製した。この分散液を 40°C で 5 時間 加温し、有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3 \mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0410】

8) フタラジン化合物 - 1 溶液の調製

8 kg のクラレ (株) 製変性ポリビニルアルコール MP203 を水 174.57 kg に溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの 20 質量\% 水溶液 3

15 kgとフタラジン化合物 - 1 (6 - イソプロピルフタラジン) の70質量%水溶液14.28 kgを添加し、フタラジン化合物 - 1の5質量%溶液を調製した。

【0411】

9)メルカプト化合物の調製

《メルカプト化合物 - 2水溶液の調製》

メルカプト化合物 - 2 (1 - (3 - メチルウレイドフェニル) - 5 - メルカプトテトラゾール) 20 gを水980 gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

【0412】

10)顔料 - 1分散物の調製

C. I. Pigment Blue 60を64 gと花王(株)製デモールNを6.4 gに水250 gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4 GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し、水を加えて顔料の濃度が5質量%になるように調製して顔料 - 1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μmであった。

【0413】

11)SBRラテックス液の調製

SBRラテックスは以下により調製した。

ガスモノマー反応装置(耐圧硝子工業(株)製TAS - 2J型)の重合釜に、蒸留水287 g、界面活性剤(パイオニンA - 43 - S(竹本油脂(株)製):固形分48.5質量%)7.73 g、1モル/リットルNaOH14.06 ml、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩0.15 g、スチレン255 g、アクリル酸11.25 g、tert - ドデシルメルカプタン3.0 gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度200 rpmで攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1,3 - ブタジエン108.75 gを圧入して内温60℃まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム1.875 gを水50 mlに溶解した液を添加し、そのまま5時間攪拌した。さらに90℃に昇温して3時間攪拌し、反応終了後内温が室温になるまで下げた後、1モル/リットルのNaOHとNH₄OHを用いてNa⁺イオン:NH₄⁺イオン = 1:5.3(モル比)になるように添加処理し、pH8.4に調整した。その後、孔径1.0 μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBRラテックスを774.7 g得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度3 ppmであった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145 ppmであった。

【0414】

上記ラテックスは平均粒径90 nm、Tg = 17℃、固形分濃度44質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.80 mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM - 30 S使用し、ラテックス原液(44質量%)を25℃にて測定)であった。

【0415】

Tgの異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調製できる。

【0416】

2.塗布液の調製

1)感光層塗布液 - 1の調製

《感光層塗布液 - 1の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物B900 g、水135 ml、顔料 - 1分散物36 g、有機ポリハロゲン化合物 - 1分散物25 g、有機ポリハロゲン化合物 - 2分散物39 g、フタラジン化合物 - 1溶液171 g、SBRラテックス(Tg:17℃)液1060 g、還元剤R1分散物46 g、還元剤R2分散物107 g(R1/R2の質量比は30/70。)、水素結合性化合物 - 1分散物55 g、現像促進剤 - 1分散物4.8 g、現像促進剤 - 2分

散物 5.2 g、色調調整剤 - 1 分散物 2.1 g、メルカプト化合物 - 2 水溶液 8 ml を順次添加して良く混合した感光層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

上記感光層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、40 (No. 1 ローター、60 rpm) で 40 [mPa・s] であった。

Haake 社製 RheoStress RS150 を使用した 38 での塗布液の粘度は切断速度が 0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ 30、43、41、28、20 [mPa・s] であった。

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0.30 mg であった。

【0417】

《感光層塗布液 - 2 の調製》

感光層塗布液 - 1 の調製において、脂肪酸銀分散物 B を添加したところを脂肪酸銀分散物 A に変更した以外は感光層塗布液 - 1 の調製と同様の方法で、感光層塗布液 - 2 の調製を行なった。

【0418】

《感光層塗布液 - 3 ~ 6 の調製》

感光層塗布液 - 1 の調製において、還元剤 R 1 分散物 46 g、還元剤 R 2 分散物 107 g (R 1 / R 2 の質量比は 30 / 70。) 添加したところを、表 1 に示すように還元剤 R 2 ~ R 6 のいずれか 1 種を 153 g 添加するように変更した以外は、感光層塗布液 - 1 の調製と同様の方法で、感光層塗布液 - 3 ~ 6 の調製を行なった。

【0419】

《感光層塗布液 - 7 の調製》

感光層塗布液 - 1 の調製において、還元剤 R 1 分散物 46 g、還元剤 R 2 分散物 107 g (R 1 / R 2 の質量比は 30 / 70。) 添加したところを、還元剤 R 1 分散物 76.5 g、還元剤 R 2 分散物 76.5 g (R 1 / R 2 の質量比は 50 / 50。) 添加するように変更した以外は、感光層塗布液 - 1 の調製と同様の方法で、感光層塗布液 - 3 ~ 6 の調製を行なった。

【0420】

2) 感光層隣接非感光性層塗布液の調製

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製》

感光層塗布液 - 1 の調製において、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物を 25 g 添加したところを 5 g に変更し、有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物を 39 g 添加したところを 7.8 g に変更し (各々感光性塗布液 - 1 におけるポリハロゲン化合物量の 20 質量%)、還元剤 R 1 分散物 46 g、還元剤 R 2 分散物 107 g (R 1 / R 2 の質量比は 30 / 70。) 添加したところを、還元剤 R 1 分散物 107 g、還元剤 R 2 分散物 46 g (R 1 / R 2 の質量比は 70 / 30。) 添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤 A 100 g を添加したところを添加せずに調製した以外は、感光層塗布液 - 1 の調製と同様の方法で、感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製を行なった。

【0421】

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 2 ~ 4 の調製》

感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製において、脂肪酸銀分散物 B を添加したところを脂肪酸銀分散物 A、C 又は D に変更した以外は、感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製と同様の方法で、感光層隣接非感光性層塗布液 - 2 ~ 4 の調製を行なった。

【0422】

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 5 ~ 6 の調製》

感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製において、脂肪酸銀分散物 B を添加したところを脂肪酸銀分散物 A に変更し、還元剤 R 1 分散物 107 g、還元剤 R 2 分散物 46 g (R 1 / R 2 の質量比は 70 / 30。) 添加したところを表 1 に示すように還元剤 R 1 又は R 3 のいずれか 1 種単独の 153 g に変更した以外は、感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製と同様の方法で、感光層隣接非感光性層塗布液 - 5 ~ 6 の調製を行なった。

【0423】

10

20

30

40

50

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 7 の調製》

感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製において、還元剤 R 1 分散物 107 g、還元剤 R 2 分散物 46 g (R 1 / R 2 の質量比は 70 / 30。) 添加したところを、還元剤 R 1 分散物 76.5 g、還元剤 R 2 分散物 76.5 g (R 1 / R 2 の質量比は 50 / 50。) 添加するように変更した以外は、感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製と同様の方法で、感光層隣接非感光性層塗布液 - 2 の調製を行なった。

【 0 4 2 4 】

3) 中間層塗布液の調製

《中間層塗布液 - 1 の調製》

ポリビニルアルコール PVA - 205 (クラレ (株) 製) 1000 g、顔料 - 1 分散物 163 g、青色染料化合物 - 1 (日本化薬 (株) 製 : カヤフェクトターコイズ RN リキッド 150) 18.5 質量 % 水溶液 33 g、スルホコハク酸ジ (2 - エチルヘキシル) ナトリウム塩 5 質量 % 水溶液 27 ml、メチルメタクリレート / スチレン / ブチルアクリレート / ヒドロキシエチルメタクリレート / アクリル酸共重合体 (共重合重量比 57 / 8 / 28 / 5 / 2) ラテックス 19 質量 % 液 4200 ml にエアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量 % 水溶液を 27 ml、フタル酸二アンモニウム塩の 20 質量 % 水溶液を 135 ml、総量 10000 g になるように水を加え、pH が 7.5 になるように NaOH で調整して中間層塗布液とし、8.9 ml / m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40 (No. 1 ローター、60 rpm) で 58 [mPa · s] であった。

【 0 4 2 5 】

4) 表面保護層第 1 層塗布液 - 1 の調製

イナートゼラチン 100 g、ベンゾイソチアゾリノン 10 mg を水 840 ml に溶解し、メチルメタクリレート / スチレン / ブチルアクリレート / ヒドロキシエチルメタクリレート / アクリル酸共重合体 (共重合重量比 57 / 8 / 28 / 5 / 2) ラテックス 19 質量 % 液 180 g、フタル酸の 15 質量 % メタノール溶液を 46 ml、スルホコハク酸ジ (2 - エチルヘキシル) ナトリウム塩の 5 質量 % 水溶液を 5.4 ml を加えて混合し、塗布直前に 4 質量 % のクロムみょうばん 40 ml をスタチックミキサーで混合したものを塗布液量が 26.1 ml / m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40 (No. 1 ローター、60 rpm) で 20 [mPa · s] であった。

【 0 4 2 6 】

5) 表面保護層第 2 層塗布液 - 1 の調製

イナートゼラチン 100 g、ベンゾイソチアゾリノン 10 mg を水 800 ml に溶解し、流動パラフィンの 10 質量 % 乳化物を 40 g、ヘキサイスステアリン酸ジペンタエリスリチルの 10 質量 % 乳化物を 40 g、メチルメタクリレート / スチレン / ブチルアクリレート / ヒドロキシエチルメタクリレート / アクリル酸共重合体 (共重合重量比 57 / 8 / 28 / 5 / 2) ラテックス 19 質量 % 液 180 g、フタル酸 15 質量 % メタノール溶液 40 ml、フッ素系界面活性剤 (F - 1) の 1 質量 % 溶液を 5.5 ml、フッ素系界面活性剤 (F - 2) の 1 質量 % 水溶液を 5.5 ml、スルホコハク酸ジ (2 - エチルヘキシル) ナトリウム塩の 5 質量 % 水溶液を 28 ml、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 0.7 μm、体積加重平均の分布 30 %) 4 g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 3.6 μm、体積加重平均の分布 60 %) 21 g を混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3 ml / m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40 (No. 1 ローター、60 rpm) で 19 [mPa · s] であった。

【 0 4 2 7 】

3 . 熱現像感光材料の作製

1) 熱現像感光材料 - 1 の作製

塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤 A 1 0 0 g を感光層塗布液 - 1 に加えて良く攪拌した後、バック面と反対の面に下塗り面から感光層塗布液 - 1、中間層塗布液 - 1、表面保護層第 1 層塗布液 - 1、表面保護層第 2 層塗布液 - 1 の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。このとき、画像形成層と中間層塗布液は 3 1 に、表面保護層第一層塗布液は 3 6 に、表面保護層第二層塗布液は 3 7 に温度調整した。

このときの感光層の各化合物の塗布量 (g / m^2) は以下の通りである。

【 0 4 2 8 】

脂肪酸銀	4 . 7 4	
顔料 (C . I . P i g m e n t B l u e 6 0)	0 . 0 3 6	10
ポリハロゲン化合物 - 1	0 . 1 4	
ポリハロゲン化合物 - 2	0 . 2 8	
フタラジン化合物 - 1	0 . 1 8	
S B R ラテックス	9 . 4 3	
還元剤 R 1	0 . 2 3	
還元剤 R 2	0 . 5 4	
水素結合性化合物 - 1	0 . 2 8	
現像促進剤 - 1	0 . 0 1 9	
現像促進剤 - 2	0 . 0 1 6	
色調調整剤 - 1	0 . 0 0 6	20
メルカプト化合物 - 2	0 . 0 0 3	
ハロゲン化銀 (A g として)	0 . 1 0	

【 0 4 2 9 】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード 1 6 0 m / min で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を 0 . 1 0 ~ 0 . 3 0 mm とし、減圧室の圧力を大気圧に対して 1 9 6 ~ 8 8 2 Pa 低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度 1 0 ~ 2 0 の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度 2 3 ~ 4 5 、湿球温度 1 5 ~ 2 1 の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、2 5 で湿度 4 0 ~ 6 0 % RH で調湿した後、膜面を 7 0 ~ 9 0 になるように加熱した。加熱後、膜面を 2 5 まで冷却した。

【 0 4 3 0 】

2) 熱現像感光材料 - 2 ~ 1 3 の作製

感光層塗布液 - 1 を用いたところを、感光層塗布液 - 2 ~ 7 のいずれか 1 種とし、更に感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 ~ 7 のいずれか 1 種を表 1 に示す組み合わせで熱現像感光材料 - 2 ~ 1 3 を作製した。ここで、感光層塗布液及び感光層隣接非感光性層塗布液の塗布量は、表 1 に示す割合 (9 0 質量 % : 1 0 質量 % ~ 5 0 質量 % : 5 0 質量 %) で重層塗布し、塗布直前に熱現像感光材料 - 1 のハロゲン化銀と同一量となるようにハロゲン化銀混合乳剤 A を感光層塗布液に加えた以外は熱現像感光材料 - 1 の作製と同様の方法で、熱現像感光材料 - 2 ~ 1 3 を作製した。

熱現像感光材料 - 3 (感光層 / 感光層隣接非感光性層の比率が 7 0 / 3 0 の場合) の感光層及び感光層隣接非感光性層の各化合物の合計塗布量 (g / m^2) は以下の通りである。

【 0 4 3 1 】

脂肪酸銀	4 . 7 4	
顔料 (C . I . P i g m e n t B l u e 6 0)	0 . 0 3 6	
ポリハロゲン化合物 - 1	0 . 1 1	
ポリハロゲン化合物 - 2	0 . 2 1	
フタラジン化合物 - 1	0 . 1 8	50

S B R ラテックス	9 . 4 3
還元剤 R 1	0 . 2 3
還元剤 R 2	0 . 5 4
水素結合性化合物 - 1	0 . 2 8
現像促進剤 - 1	0 . 0 1 9
現像促進剤 - 2	0 . 0 1 6
色調調整剤 - 1	0 . 0 0 6
メルカプト化合物 - 2	0 . 0 0 3
ハロゲン化銀 (A g として)	0 . 1 0

【 0 4 3 2 】

10

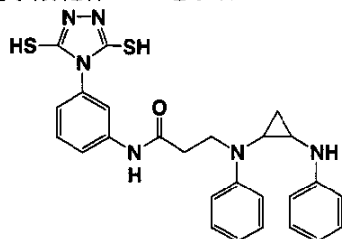
以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

【 0 4 3 3 】

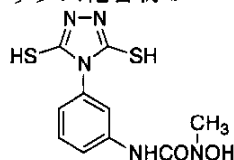
【 0 4 3 4 】

【化 4 6】

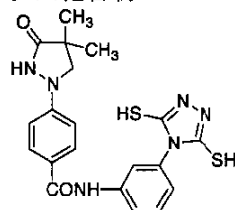
1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物 3



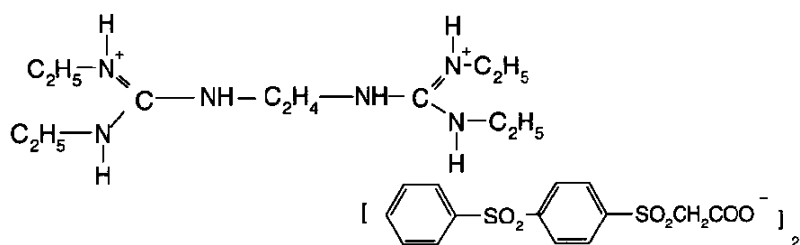
吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物 1



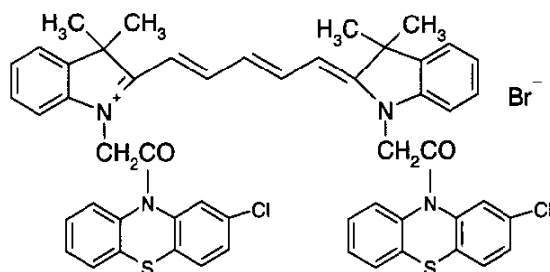
吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物 2



塩基プレカーサー化合物 - 1



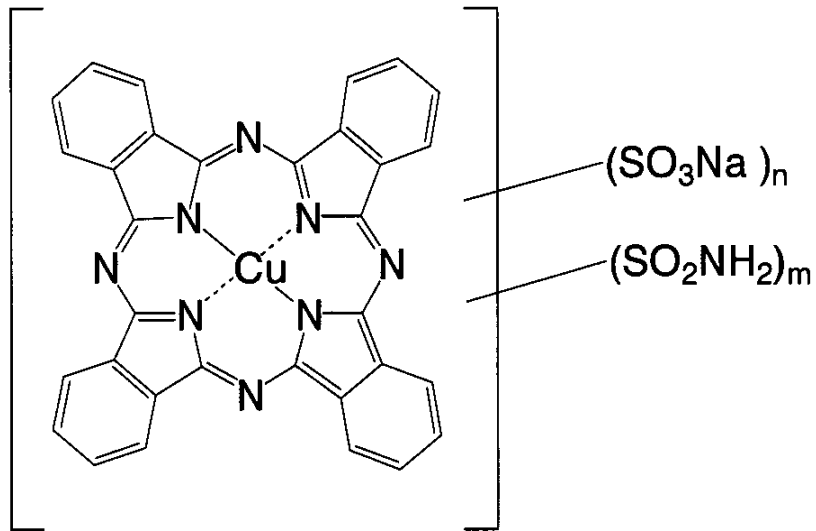
シアニン染料化合物 - 1



【 0 4 3 5 】

【化 4 7】

青色染料化合物－1



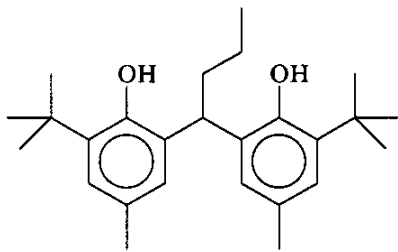
10

$$n = 0.5 \sim 2.0$$

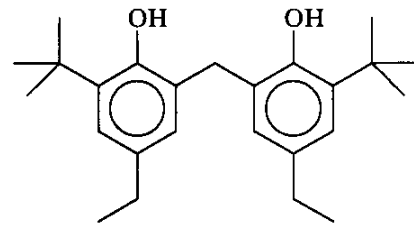
$$m = 0.5 \sim 2.5$$

20

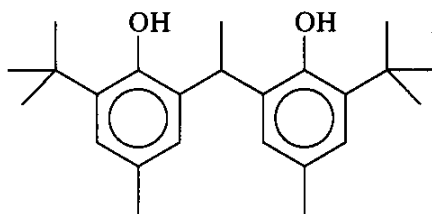
(還元剤 R 1)



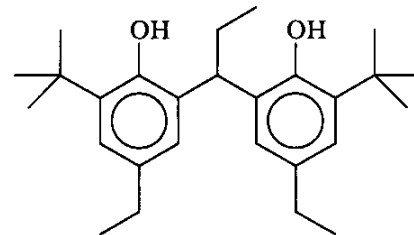
(還元剤 R 2)



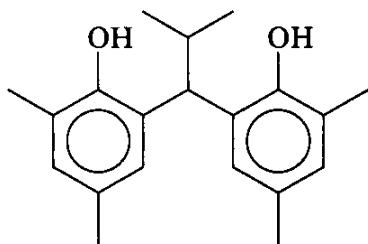
(還元剤 R 3)



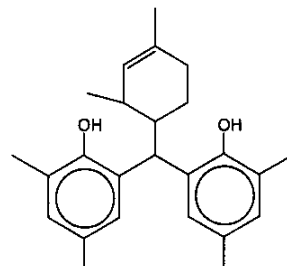
(還元剤 R 4)



(還元剤 R 5)



(還元剤 R 6)



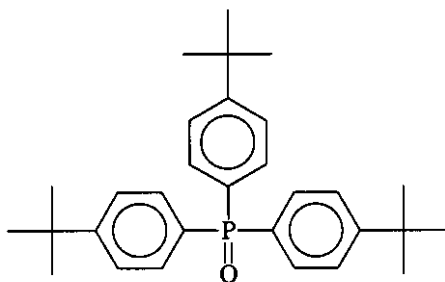
30

40

【 0 4 3 6 】

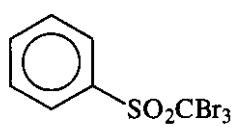
【化 4 8】

(水素結合性化合物-1)

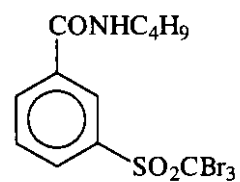


10

(ポリハロゲン化合物-1)

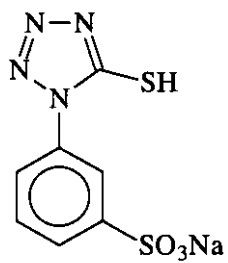


(ポリハロゲン化合物-2)

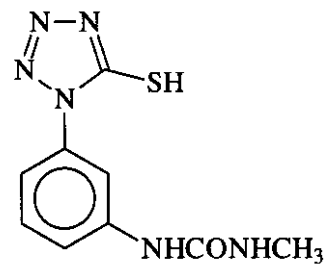


20

(メルカプト化合物-1)



(メルカプト化合物-2)

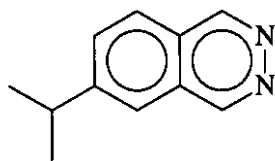


30

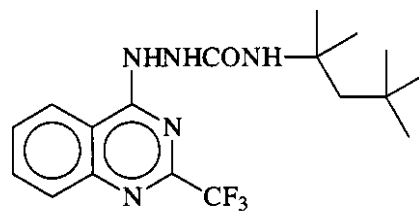
【 0 4 3 7 】

【化 4 9】

(フタラジン化合物-1)

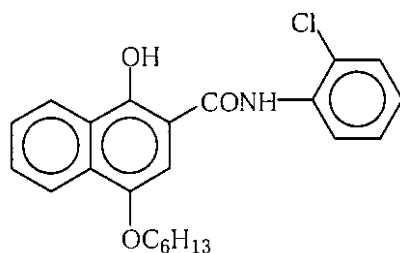


(現像促進剤-1)

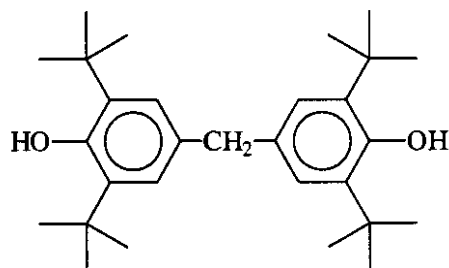


10

(現像促進剤-2)



(色調調整剤-1)

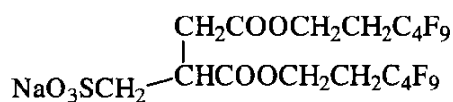


20

【 0 4 3 8 】

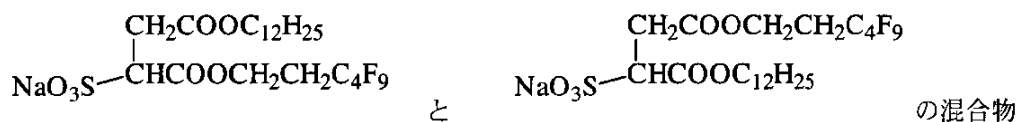
【化 5 0】

(F-1)



30

(F-2)



【 0 4 3 9 】

40

4. 写真性能の評価

1) 準備

得られた試料は半切サイズ(43cm長×35cm幅)に切断し、25～50%RHの環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

2) 包装材料

PET 10μm / PE 12μm / アルミ箔 9μm / Ny 15μm / カーボン 3質量%を含むポリエチレン 50μm

酸素透過率: 0.02ml/atm・m²・25℃・day、水分透過率: 0.10g/atm・m²・25℃・day

【 0 4 4 0 】

50

3) 感光材料の露光・現像

熱現像感光材料 - 1 ~ 13 は、富士フイルムメディカル(株)ドライレーザーイメージャー D R Y P I X 7 0 0 0 (最大 5 0 m W (I I I B) 出力の 6 6 0 n m 半導体レーザー搭載、プレートヒーター型。)にて露光・熱現像 (1 0 7 - 1 2 1 - 1 2 1 に設定した 3 枚のパネルヒータで合計 1 4 秒) した。得られた画像の評価を濃度計により行った。

【 0 4 4 1 】

4) 写真性能の評価

< 画像濃度 (D m a x) の測定 >

得られた画像を M a c b e t h 濃度計で濃度測定し、露光量の対数に対する濃度の特性曲線を作製し、最高露光量で露光された部分の濃度を D m a x とした。

10

【 0 4 4 2 】

< 画質の粒状性の評価 >

各試料に D R Y P I X 7 0 0 0 で濃度 1 . 0 を与える均一露光をし、熱現像処理を行った。得られた試料をシャーカステン上で目視で観察し粒状性を評価した。評価結果は、
、
、
× の三段階で示し、
は粒状が目立たず優れていること、
はやや粒状が目立つが読影上は問題なく許容範囲内であること、
× は粒状が著しく目立ち読影上の障害になることを意味する。

【 0 4 4 3 】

評価結果を表 1 に示す。

20

【 0 4 4 4 】

【表 1】

サンプル No.	感光層				非感光層				Dmax	粒状性	備考	
	塗布液		有機酸銀塩 ハッ酸含有率	還元剤		塗布液	有機酸銀塩 ハッ酸含有率	還元剤				
	No.	塗布量		化合物	混合比			No.				塗布量
1	1	100%	96モル%	R1/R2	30/70	—	—	—	—	3.51	△	比較
2	1	90%	96モル%	R1/R2	30/70	1	10%	96モル%	R1/R2	70/30	○	本発明
3	1	70%	96モル%	R1/R2	30/70	1	30%	96モル%	R1/R2	70/30	◎	本発明
4	1	50%	96モル%	R1/R2	30/70	1	50%	96モル%	R1/R2	70/30	◎	本発明
5	1	80%	96モル%	R1/R2	30/70	2	20%	88モル%	R1/R2	70/30	◎	本発明
6	1	80%	96モル%	R1/R2	30/70	3	20%	70モル%	R1/R2	70/30	○	本発明
7	2	80%	88モル%	R1/R2	30/70	4	20%	60モル%	R1/R2	70/30	○	本発明
8	3	75%	96モル%	R2	100	5	25%	88モル%	R1	100	◎	本発明
9	4	75%	96モル%	R4	100	6	25%	88モル%	R3	100	◎	本発明
10	5	75%	96モル%	R5	100	5	25%	88モル%	R1	100	◎	本発明
11	6	75%	96モル%	R6	100	5	25%	88モル%	R1	100	◎	本発明
12	3	75%	96モル%	R2	100	7	25%	88モル%	R1/R2	50/50	◎	本発明
13	7	75%	96モル%	R1/R2	50/50	5	25%	88モル%	R1	100	◎	本発明

10

20

30

40

表 1 に示すように、非感光性層と画像形成層が隣接して設けられ、両層が有機銀塩を含

50

有する場合に、画像濃度が高く、かつ画質の粒状性に優れた熱現像感光材料であった。特に、脂肪酸銀中ベヘン酸銀の含有率において、非感光性層が画像形成層よりも低い場合に良好な結果となった。

【実施例 2】

【0445】

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 8 の調製》

感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製において、還元剤を添加したところを添加せずに調製した変更した以外は、感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製と同様の方法で、感光層隣接非感光性層塗布液 - 8 の調製を行なった。

【0446】

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 9 の調製》

感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製において、還元剤 R 1 分散物 107 g、還元剤 R 2 分散物 46 g (R 1 / R 2 の質量比は 70 / 30。) 添加したところを還元剤 R 1 単独で 153 g 添加するように変更した以外は、感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製と同様の方法で、感光層隣接非感光性層塗布液 - 9 の調製を行なった。

【0449】

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 14 の調製》

実施例 1 の感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製において、還元剤 R 1 分散物 107 g、還元剤 R 2 分散物 46 g (R 1 / R 2 の質量比は 70 / 30。) 添加したところを還元剤 R 1 単独で 153 g 添加するように変更し、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物、及び有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物を添加したところを添加せずに調製した以外は同様の方法で、感光層隣接非感光性層塗布液 - 14 の調製を行なった。

【0450】

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 15 ~ 17 の調製》

実施例 1 の感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製において、還元剤 R 1 分散物 107 g、還元剤 R 2 分散物 46 g (R 1 / R 2 の質量比は 70 / 30。) 添加したところを還元剤 R 1 単独で 153 g 添加するように変更し、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物と有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物を合計 12.8 g 添加したところを有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物のみを 6.4 g、25.6 g、16 g (感光層塗布液 - 3 の総ポリハロゲン化合物添加量に対し、各々 10 質量%、20 質量%、40 質量%の量) 添加するように変更した以外は同様の方法で、感光層隣接非感光性層塗布液 - 15 ~ 17 の調製を行なった。

【0451】

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 18 の調製》

実施例 1 の感光層隣接非感光性層塗布液 - 1 の調製において、還元剤 R 1 分散物 107 g、還元剤 R 2 分散物 46 g (R 1 / R 2 の質量比は 70 / 30。) 添加したところを還元剤 R 1 単独で 153 g 添加するように変更し、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物と有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物を合計 12.8 g 添加したところを有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物のみを 16 g (感光層塗布液 - 3 の総ポリハロゲン化合物添加量に対し、25 質量%の量) 添加するように変更した以外は同様の方法で、感光層隣接非感光性層塗布液 - 18 の調製を行なった。

【0452】

《熱現像感光材料 - 201 の作製》

実施例 1 の熱現像感光材料 - 1 の作製において、感光層塗布液 - 1 を用いたところを、感光層塗布液 - 3 に変更した以外は、熱現像感光材料 - 1 の作製と同様の方法で、熱現像感光材料 - 201 を作製した。

【0453】

《熱現像感光材料 - 202 , 203 , 208 ~ 212 の作製》

実施例 1 の熱現像感光材料 - 1 の作製において、感光層塗布液 - 1 を用いたところを感光層塗布液 - 3 に変更し、更に感光層隣接非感光性層塗布液 - 8 , 9 , 14 ~ 18 のいず

10

20

30

40

50

れか1種を表2、表3に示すように組み合わせて熱現像感光材料 - 202, 203, 208 ~ 212 を作製した。ここで、塗布量は、感光層と感光層隣接非感光性層とが、70質量%と30質量%となるように調整した。それ以外は熱現像感光材料 - 1 の作製と同様の方法で、熱現像感光材料 - 202, 203, 208 ~ 212 を作製した。

【0454】

《評価》

得られた熱現像感光材料 - 201 ~ 203, 208 ~ 212 を実施例1と同様の方法で、評価を行なった。結果を表2及び表3に示す。

【0455】

【表2】

10

サンプル No.	感光層				非感光層				Dmax	粒状性	備考
	塗布液		還元剤		塗布液		還元剤				
	No.	塗布量	有機酸銀塩 へん酸含有率	化合物	No.	塗布量	有機酸銀塩 へん酸含有率	化合物			
201	3	100%	96モル%	R2	100	—	—	—	3.42	△	比較
202	3	70%	96モル%	R2	100	8	30%	96モル%	—	○	比較
203	3	70%	96モル%	R2	100	9	30%	96モル%	R1	○	本発明

20

30

40

【0456】

50

【表 3】

サンプル No.	感光層				非感光層							Dmax	粒状性	備考			
	塗布液		有機酸銀塩		還元剤		塗布液		有機酸銀塩		還元剤				ポリハロゲン化合物		
	No.	塗布量	べん酸含有率	化合物	混合比	No.	塗布量	べん酸含有率	化合物	混合比	種類				塗布量 (感光層塗 布液-3に 対して)		
208	3	70%	96モル%	R2	100	14	30%	96モル%	R1	100	—	—	4.20	△	本発明		
209	3	70%	96モル%	R2	100	15	30%	96モル%	R1	100	1	10%	4.13	○	本発明		
210	3	70%	96モル%	R2	100	16	30%	96モル%	R1	100	1	20%	4.08	◎	本発明		
211	3	70%	96モル%	R2	100	17	30%	96モル%	R1	100	1	40%	3.95	◎	本発明		
212	3	70%	96モル%	R2	100	18	30%	96モル%	R1	100	2	25%	4.06	◎	本発明		

10

20

30

40

表 2 に示すように、非感光性層と画像形成層とが有機銀塩を含有する場合であって、非感光性層に、一般式 (I) で表される還元剤、造核剤を添加した場合に、さらに画像濃度が高く、かつ画質の粒状性に優れた熱現像感光材料となった。

また、表 3 に示すように、非感光性層に有機ポリハロゲン化合物を添加すると、さらに画質の粒状性に優れた熱現像感光材料となった。

【実施例 3】

【0458】

(PET 支持体の作製)

実施例 1 の PET 支持体の作製において、下塗りで、支持体の片面に下塗り塗布液処方 (1) を塗布し、他方面に下塗り塗布液処方 (2) 及び (3) を塗布したところを、両面に下塗り塗布液処方 (1) をウェット塗布量が 6.6 ml/m^2 (片面あたり) になるように塗布し、180 で 5 分間乾燥し、下塗り支持体を作製した。

【0459】

(バック層)

実施例 1 では、バック層を設けたが、実施例 3 ではバック層を設けなかった。

【0460】

(画像形成層、中間層、及び表面保護層)

1. 塗布用材料の準備

1) ハロゲン化銀乳剤

《ハロゲン化銀乳剤 A の調製》

蒸留水 1421 ml に 1 質量% ヨウ化カリウム溶液 4.3 ml を加え、さらに 0.5 モル/L 硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 36.5 g、2,2'-(エチレンジチオ)ジエタノールの 5 質量% メタノール溶液 160 ml を添加した溶液を、ステンレス製反応壺中で攪拌しながら 75 に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 218 ml に希釈した溶液 A とヨウ化カリウム 36.6 g を蒸留水にて 366 ml に希釈した溶液 B を、溶液 A は一定流量で 16 分かけて全量添加し、溶液 B は pAg を 10.2 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 508.2 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 63.9 g を蒸留水にて 639 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 80 分かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 10.2 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C 及び溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 モル/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 モル/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 11.0 のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0461】

ハロゲン化銀乳剤 A は、純ヨウ化銀乳剤であり、平均投影面積直径 0.93 μm 、平均投影面積直径の変動係数 17.7%、平均厚み 0.057 μm 、平均アスペクト比 16.3 の平板状粒子が全投影面積の 80% 以上を占めていた。球相当直径は 0.42 μm であった。X 線粉末回折分析による解析の結果、ヨウ化銀の 90% 以上が 相で存在していた。

【0462】

《ハロゲン化銀乳剤 B の調製》

ハロゲン化銀乳剤 A で調製した平板状粒子 AgI 乳剤 1 モルを反応容器に入れた。pAg は 3.8 で測定して 10.2 であった。次いで、ダブルジェット添加により、0.5 モル/リットルの KBr 溶液及び 0.5 モル/リットルの AgNO₃ 溶液を 10 ml/分で 20 分間にわたって添加し、実質的に 10 モル% 臭化銀を AgI ホスト乳剤上にエピタキシャル状に沈殿させた。操作中、pAg は 10.2 に維持した。さらに、0.5 モル/L

10

20

30

40

50

濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1モル/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg11.0のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0463】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり 2.9×10^{-5} モル加えて91分間熟成した。その後、N,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 5.4×10^{-3} モル及び1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを水溶液で銀1モルに対して 8.5×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤Bを作製した。

【0464】

《ハロゲン化銀乳剤Cの調製》

ハロゲン化銀乳剤Aと同様にして2,2'-(エチレンジチオ)ジエタノールの5質量%メタノール溶液の添加量、粒子形成時の温度、溶液Aの添加時間を適宜変更してハロゲン化銀乳剤Cを調製した。ハロゲン化銀乳剤Cは純ヨウ化銀乳剤であり、平均投影面積直径1.369 μ m、平均投影面積直径の変動係数19.7%、平均厚み0.130 μ m、平均アスペクト比11.1の平板状粒子が全投影面積の80%以上を占めていた。球相当直径は0.71 μ mであった。X線粉末回折分析による解析の結果、ヨウ化銀の90%以上が相で存在していた。

【0465】

《ハロゲン化銀乳剤Dの調製》

ハロゲン化銀乳剤Cを用いたこと以外は、ハロゲン化銀乳剤Bとまったく同様にして、臭化銀エピタキシャル10モル%を含有するハロゲン化銀乳剤Dを調製した。

【0466】

塗布液用混合乳剤の調製

ハロゲン化銀乳剤Bとハロゲン化銀乳剤Dを銀モル比として5:1になる量を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨウダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

さらに1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物化合物1と2と3をそれぞれハロゲン化銀の銀1モル当たり 2×10^{-3} モルになる量を添加した。

また吸着基と還元基を有する化合物1と2をそれぞれハロゲン化銀1モルあたり 8×10^{-3} モルになる量を添加した。

さらに塗布液用混合乳剤1リットルあたりハロゲン化銀の含有量が銀として15.6gとなるように加水した。

【0467】

《その他の添加剤の調製》

画像形成層、中間層、及び表面保護層におけるその他の添加剤は、実施例1と同様に調製した。

【0468】

2.塗布液の調製

1)感光層塗布液の調製

《感光層塗布液-301の調製》

実施例1の脂肪酸銀分散物B1000g、水276mlに、有機ポリハロゲン化合物-1分散物、有機ポリハロゲン化合物-2分散物、SBRラテックス(Tg:17℃)液

10

20

30

40

50

、還元剤 R 1 分散物、還元剤 R 2 分散物（還元剤 R 1 / R 2 の質量比は 3 0 / 7 0。）、水素結合性化合物 - 1 分散物、現像促進剤 - 1 分散物、現像促進剤 - 2 分散物、色調調整剤 - 1 分散物、メルカプト化合物 - 1 水溶液、メルカプト化合物 - 2 水溶液を順次添加し、ヨウ化銀錯形成剤を添加した後、塗布直前にハロゲン化銀の塗布液用混合乳剤を銀量で脂肪酸銀 1 モル当たり 0 . 2 2 モル添加し、よく混合して、そのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【 0 4 6 9 】

上記感光層塗布液の粘度は東京計器の B 型粘度計で測定して、4 0 （ N o . 1 ローター、6 0 r p m ）で 2 5 [m P a ・ s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 R F S フルードスペクトロメーターを使用した 2 5 での塗布液の粘度は剪断速度が 0 . 1、1、1 0、1 0 0、1 0 0 0 [1 / 秒] においてそれぞれ 2 4 2、6 5、4 8、2 6、2 0 [m P a ・ s] であった。

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0 . 5 2 m g であった。

【 0 4 7 0 】

《感光層隣接非感光性層塗布液 - 3 0 1 の調製》

感光層塗布液 - 3 0 1 の調製において、有機ポリハロゲン化合物 - 1 分散物及び有機ポリハロゲン化合物 - 2 分散物の添加量を感光層塗布液 - 3 0 1 の 2 0 質量 % に減じ、還元剤 R 1 と R 2 の質量比を 3 0 / 7 0 から 7 0 / 3 0 に変更し、塗布直前にハロゲン化銀の塗布液用混合乳剤を添加したところを添加せずに調製した以外は、感光層塗布液 - 3 0 1 の調製と同様の方法で、感光層塗布液 - 3 0 1 の調製を行なった。

【 0 4 7 2 】

2) 中間層塗布液の調製

《中間層塗布液 - 2 の調製》

ポリビニルアルコール P V A - 2 0 5 （クラレ（株）製）1 0 0 0 g、メチルメタクリレート / スチレン / ブチルアクリレート / ヒドロキシエチルメタクリレート / アクリル酸共重合体（共重合重量比 6 4 / 9 / 2 0 / 5 / 2 ）ラテックス 1 9 質量 % 液 4 2 0 0 m l にエアロゾール O T （アメリカンサイアナミド社製）の 5 質量 % 水溶液を 2 7 m l、フタル酸二アンモニウム塩の 2 0 質量 % 水溶液を 1 3 5 m l、総量 1 0 0 0 0 g になるように水を加え、p H が 7 . 5 になるように N a O H で調整して中間層塗布液とし、9 . 1 m l / m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 4 0 （ N o . 1 ローター、6 0 r p m ）で 5 8 [m P a ・ s] であった。

【 0 4 7 3 】

3) 表面保護層第 1 層塗布液 - 2 の調製

イナートゼラチン 6 4 g を水に溶解し、メチルメタクリレート / スチレン / ブチルアクリレート / ヒドロキシエチルメタクリレート / アクリル酸共重合体（共重合重量比 6 4 / 9 / 2 0 / 5 / 2 ）ラテックス 1 9 . 0 質量 % 液 1 1 2 g、フタル酸の 1 5 質量 % メタノール溶液を 3 0 m l、4 - メチルフタル酸の 1 0 質量 % 水溶液 2 3 m l、0 . 5 モル / L 濃度の硫酸を 2 8 m l、エアロゾール O T （アメリカンサイアナミド社製）の 5 質量 % 水溶液を 5 m l、フェノキシエタノール 0 . 5 g、ベンゾイソチアゾリノン 0 . 1 g を加え、総量 7 5 0 g になるように水を加えて塗布液とし、4 質量 % のクロムみょうばん 2 6 m l を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを 1 8 . 6 m l / m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 4 0 （ N o . 1 ローター、6 0 r p m ）で 2 0 [m P a ・ s] であった。

【 0 4 7 4 】

4) 表面保護層第 2 層塗布液 - 2 の調製

イナートゼラチン 8 0 g を水に溶解し、メチルメタクリレート / スチレン / ブチルアクリレート / ヒドロキシエチルメタクリレート / アクリル酸共重合体（共重合重量比 6 4 / 9 / 2 0 / 5 / 2 ）ラテックス 2 7 . 5 質量 % 液 1 0 2 g、フッ素系界面活性剤（ F - 1

10

20

30

40

50

の 2 質量 % 溶液を 5 . 4 m l、フッ素系界面活性剤 (F - 2) の 2 質量 % 水溶液を 5 . 4 m l、エアロゾール O T (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量 % 溶液を 2 3 m l、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 0 . 7 μ m、体積加重平均の分布 3 0 %) 4 g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 3 . 6 μ m、体積加重平均の分布 6 0 %) 2 1 g、4 - メチルフタル酸 1 . 6 g、フタル酸 4 . 8 g、0 . 5 m o l / L 濃度の硫酸 4 4 m l、ベンゾイソチアゾリノン 1 0 m g に総量 6 5 0 g となるよう水を添加して、4 質量 % のクロムみょうばんと 0 . 6 7 質量 % のフタル酸を含有する水溶液 4 4 5 m l を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8 . 3 m l / m² になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 4 0 (N o . 1 ローター , 6 0 r p m) で 1 9 [m P a . s] であった。

【 0 4 7 5 】

3 . 熱現像感光材料の作製

1) 熱現像感光材料 - 3 0 1 の作製

塗布直前にハロゲン化銀の塗布液用混合乳剤を銀量で脂肪酸銀 1 モル当たり 0 . 2 2 モル添加し、感光層塗布液 - 3 0 1 に加えて良く攪拌した後、一方の面 (A 面) に下塗り面から、感光層塗布液 - 3 0 1、中間層塗布液 - 2、表面保護層第 1 層塗布液 - 2、表面保護層第 2 層塗布液 - 2、の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布した。このとき、感光層塗布液と中間層塗布液は 3 1 に、表面保護層第 1 層塗布液は 3 6 に、表面保護層第 2 層塗布液は 3 7 に温度調整した。感光層の塗布銀量は脂肪酸銀とハロゲン化銀の合計で片面あたり 0 . 8 2 1 g / m² であった。

他方の面 (B 面) には、下塗り面から、感光層塗布液 - 3 0 1、中間層塗布液 - 2、表面保護層第 1 層塗布液 - 2、表面保護層第 2 層塗布液 - 2、の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布した。

【 0 4 7 6 】

感光層における各化合物の片面あたりの塗布量 (g / m²) は以下の通りである。

【 0 4 7 7 】

脂肪酸銀	2 . 8 0
ポリハロゲン化合物 - 1	0 . 0 2 8
ポリハロゲン化合物 - 2	0 . 0 9 4
ヨウ化銀錯形成剤	0 . 4 6
S B R ラテックス	5 . 2 0
還元剤 R 1	0 . 3 3
還元剤 R 2	0 . 1 3
水素結合性化合物 - 1	0 . 1 5
現像促進剤 - 1	0 . 0 0 5
現像促進剤 - 2	0 . 0 3 5
色調調整剤 - 1	0 . 0 0 2
メルカプト化合物 - 1	0 . 0 0 1
メルカプト化合物 - 2	0 . 0 0 3
ハロゲン化銀 (A g として)	0 . 1 4 6

【 0 4 7 8 】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード 1 6 0 m / m i n で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を 0 . 1 0 ~ 0 . 3 0 m m とし、減圧室の圧力を大気圧に対して 1 9 6 ~ 8 8 2 P a 低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度 1 0 ~ 2 0 の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度 2 3 ~ 4 5 、湿球温度 1 5 ~ 2 1 の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、2 5 で湿度 4 0 ~ 6 0 % R H で調湿した後、膜面を 7 0 ~ 9 0 になるよう

に加熱した。加熱後、膜面を 25℃まで冷却した。

【0479】

2) 熱現像感光材料 - 302 の作製

熱現像感光材料 - 301 の作製において、感光層塗布液 - 301 を使用したところを感光層塗布液 - 301 と感光層隣接非感光性層塗布液 - 301 との 2 層になるように変更した以外は同様にして、熱現像感光材料 - 302 を作製した。ここで、塗布量は、感光層と感光層隣接非感光性層とが、70 質量%と 30 質量%となるように調製した。また、熱現像感光材料 - 301 におけるハロゲン化銀塗布量と同一量となるように、塗布液用混合乳剤の添加量を調整した。

感光層と感光層隣接非感光性層とを合計した各化合物の片面あたりの塗布量 (g/m²) は以下の通りである。

【0480】

脂肪酸銀	2.80	
ポリハロゲン化合物 - 1	0.02128	
ポリハロゲン化合物 - 2	0.07144	
ヨウ化銀錯形成剤	0.46	
SBR ラテックス	5.20	
還元剤 R 1	0.33	
還元剤 R 2	0.13	
水素結合性化合物 - 1	0.15	20
現像促進剤 - 1	0.005	
現像促進剤 - 2	0.035	
色調調整剤 - 1	0.002	
メルカプト化合物 - 1	0.001	
メルカプト化合物 - 2	0.003	
ハロゲン化銀 (Ag として)	0.146	

【0481】

4. 写真性能の評価

得られた試料は半切サイズ (43 cm 長 × 35 cm 幅) に切断し、25 ~ 50% RH の環境下で以下の包装材料に包装し、2 週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

・PE 10 μm / PE 12 μm / アルミ箔 9 μm / Ny 15 μm / カーボン 3 質量%を含むポリエチレン 50 μm。

・酸素透過率: 0.02 ml/atm·m²·25℃·day、水分透過率: 0.10 g/atm·m²·25℃·day。

【0482】

このように準備した両面塗布感光材料を、以下の様に評価した。

富士フイルム (株) 社製の X レイレギュラスクリーン HI - SCREEN B3 (蛍光体として CaWO₄ を使用。発光ピーク波長 425 nm) を 2 枚使用して、その間に試料を挟み、像形成用組立体を作製した。この組立体に、0.05 秒の X 線露光を与え、X 線センシトメトリーを行った。使用した X 線装置は、東芝 (株) 製の商品名 DRX - 3724 HD であり、タングステンターゲットを用いた。三相にパルス発生器で 80 kVp の電圧をかけ、人体とほぼ等価な吸収を持つ水 7 cm のフィルタを通した X 線を光源とした。距離を変化させ、濃度 1 ~ 2 になるように露光を行なった。露光後に、下記の熱現像処理条件で熱現像処理した。得られた画像の評価を濃度計により行った。

【0483】

スクリーン露光済みの熱現像感光材料 - 301 ~ 302 を富士フイルムメディカル (株) 製ドライレーザーイメージャー FM - DP - L で、レーザー出力を OFF にして、24 秒現像した。更に、FM - DP - L の熱現像部をドラム型熱現像部に変更し、116℃で 24 秒現像を行った。用いたドラム型熱現像部は、ドラムの直径が 320 mm、フィルム

が接触するドラム表面は0.5mm厚のフッ素ゴムで覆われ、搬送ローラーはステンレス製の直径12mmのローラーを用いた。

更に、熱現像部をチドリ加熱ローラーからなる熱現像部に変更し、123で24秒現像を行った。用いたチドリ加熱ローラーはステンレス製の直径12mmの金属ローラー上に0.5mmのフッ素ゴムがコーティングされたローラーを用いた。

【0484】

写真評価の方法は、実施例1と同様である。結果を表4に示す。

【0485】

【表4】

サンプル No.	感光層					非感光層					Dmax	粒状性	備考		
	塗布液		有機酸銀塩		還元剤	塗布液		有機酸銀塩		還元剤					
	No.	塗布量	塗布量	含有率	化合物	混合比	No.	塗布量	塗布量	含有率	化合物			混合比	
301	301	100%	96モル%	96モル%	R1/R2	30/70	—	—	—	—	—	—	2.1	△	比較
302	301	70%	96モル%	96モル%	R1/R2	30/70	301	30%	96モル%	96モル%	R1/R2	70/30	3.2	○	本発明

【0486】

表4に示す通り、画像形成層を支持体の両面に設けた感光材料においても、非感光性層

10

20

30

40

50

と画像形成層が隣接して設けられ、両層が有機銀塩を含有する場合に、画像濃度が高く、かつ画質の粒状性に優れた熱現像感光材料であった。

フロントページの続き

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開平11-352624(JP,A)
特開2003-167306(JP,A)
特開2002-090941(JP,A)
特開2001-337412(JP,A)
特公平05-048900(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03C 1/498