

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-292419

(P2005-292419A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G03C 1/498

F I

G03C 1/498 504

G03C 1/498

G03C 1/498 502

テーマコード (参考)

2H123

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 105 頁)

(21) 出願番号 特願2004-106430 (P2004-106430)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼2 1 〇番地

(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 鈴木 啓一

神奈川県南足柄市中沼2 1 〇番地 富士写

真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00

BA14 BB00 BB11 BB27

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、塗布面状と画像保存性とに優れた熱現像感光材料の提供である。

【解決手段】 支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機酸銀塩、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と非感光性層とを設けてなる熱現像感光材料であって、前記画像形成層及び前記非感光性層の少なくとも1層のバインダーが、アルカリ増粘型ラテックスと、50質量%以上の疎水性ポリマーとを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機酸銀塩、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と、非感光性層と、を設けてなる熱現像感光材料であって、

前記画像形成層及び前記非感光性層の少なくとも 1 層のバインダーが、アルカリ増粘型ラテックスと、50 質量%以上の疎水性ポリマーと、を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

## 【請求項 2】

前記アルカリ増粘型ラテックスが、不飽和カルボン酸又はその塩を 15 質量%以上 80 質量%以下含有するモノマーを共重合したポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。 10

## 【請求項 3】

前記アルカリ増粘型ラテックスが、不飽和カルボン酸又はその塩を 20 質量%以上 70 質量%以下含有するモノマーを共重合したポリマーであることを特徴とする請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

## 【請求項 4】

前記アルカリ増粘型ラテックスと 50 質量%以上の前記疎水性ポリマーと含むバインダーを含有する層が、前記画像形成層であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。 20

## 【請求項 5】

前記アルカリ増粘型ラテックスと 50 質量%以上の前記疎水性ポリマーと含むバインダーを含有する層が、支持体に対し前記画像形成層が設けられた面側で支持体から遠い最外層であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

## 【請求項 6】

前記アルカリ増粘型ラテックスと 50 質量%以上の前記疎水性ポリマーと含むバインダーを含有する層が、支持体に対し前記画像形成層が設けられた面側で支持体から最も遠い最外層と前記画像形成層との間に設けられる中間層であ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】

前記バインダーが、前記アルカリ増粘型ラテックスを、0.01 質量%以上 50 質量%未満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。 30

## 【請求項 8】

前記バインダーが、前記アルカリ増粘型ラテックスを、0.01 質量%以上 20 質量%以下含有することを特徴とする請求項 7 に記載の熱現像感光材料。

## 【請求項 9】

前記アルカリ増粘型ラテックスが、前記不飽和カルボン酸又はその塩以外に共役ジエン類を含有するモノマーを共重合したポリマー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。 40

## 【請求項 10】

動物性蛋白質由来の親水性ポリマー及びゲル化剤の少なくとも 1 つを含有するバインダーを含む非感光性層を設けてな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】

前記画像形成層及び非感光性層のすくなくとも 1 層が、架橋剤を含有することを特徴とする請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は熱現像感光材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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。

【0003】

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。

【0004】

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。熱現像感光材料による医療用画像形成システムとしては、富士メディカルドライイメージャーFM-DP Lが発売された。

【0005】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムの製造においては、溶剤塗布により製造する方法と、主バインダーとしてポリマー微粒子を水分散として含有する塗布液を塗布・乾燥して製造する方法がある。後者の方法は溶剤の回収等の工程が不要なため製造設備が簡単であり、かつ大量生産に有利である。

【0006】

そのような水系塗布された感光性層を有する有機銀塩を利用した熱画像形成システムの場合、写真性能に対する水分の影響を排除するなどの目的では、画像形成層のバインダーは疎水性ポリマーのラテックスを用いることが好ましい（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、感光材料の高温高湿条件下での保存等、ユーザーの種々の使用条件下においても安定な画像が得られるよう、更なる改良が求められている。また、動物性蛋白質由来の親水性ポリマー（例えばゼラチン）を最外層に用いた場合（例えば、特許文献2参照。）、親水性であるがゆえにベタツキ感があり、指跡が残ることから、画像保存性に問題があった。

一方、疎水性ポリマーやゼラチン以外の親水性ポリマーは、セツト性を有しないため、塗布面状を均一にムラなく塗布することが極めて困難であった。セツト性とは、ある温度以上では流動性を有し、それ以下の温度に下げるとゲル化し流動性を失う性質をいう。塗布面状を均一にし作業性を向上させるために、例えば、セツト性を有する層を厚く設けたり（例えば、特許文献3参照。）、ゲル化剤を多く添加したり（例えば、特許文献4参照。）、ゼラチンの架橋密度を多くしたり（例えば、特許文献2参照。）と、様々な方法を選択することができる。しかし、他の添加剤等の兼ね合いから、層の厚さや添加剤の添加量などを調節する必要がある。

【0007】

このように、バインダーとして疎水性ポリマーを用いると画像保存性に優れた熱現像感光材料となるが、塗布面状や塗布作業性に劣り、一方、親水性ポリマーであるゼラチンを

10

20

30

40

50

バインダーに用いると、塗布面状や塗布作業性は良好であるが、画像保存安定性に問題が生じ易い。これらの性能を同時に改善する手法が、日常的に熱望されている。

【特許文献1】特開2000-171936号公報

【特許文献2】特開2002-162712号公報

【特許文献3】特開平11-288058号公報

【特許文献4】特開2002-196447号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って本発明の目的は、塗布面状と画像保存性との優れた熱現像感光材料の提供にある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

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> 支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機酸銀塩、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と、非感光性層と、を設けてなる熱現像感光材料であって、前記画像形成層及び前記非感光性層の少なくとも1層のバインダーが、アルカリ増粘型ラテックスと、50質量%以上の疎水性ポリマーと、を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

<2> 前記アルカリ増粘型ラテックスが、不飽和カルボン酸又はその塩を15質量%以上80質量%以下含有するモノマーを共重合したポリマーであることを特徴とする<1>に記載の熱現像感光材料。

<3> 前記アルカリ増粘型ラテックスが、不飽和カルボン酸又はその塩を20質量%以上70質量%以下含有するモノマーを共重合したポリマーであることを特徴とする<2>に記載の熱現像感光材料。

<4> 前記アルカリ増粘型ラテックスと50質量%以上の前記疎水性ポリマーと含むバインダーを含有する層が、前記画像形成層であることを特徴とする<1>～<3>いずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【0010】

<5> 前記アルカリ増粘型ラテックスと50質量%以上の前記疎水性ポリマーと含むバインダーを含有する層が、支持体に対し前記画像形成層が設けられた面側で支持体から遠い最外層であることを特徴とする<1>～<4>いずれか1項に記載の熱現像感光材料。

<6> 前記アルカリ増粘型ラテックスと50質量%以上の前記疎水性ポリマーと含むバインダーを含有する層が、支持体に対し前記画像形成層が設けられた面側で支持体から最も遠い最外層と前記画像形成層との間に設けられる中間層であることを特徴とする<1>～<5>のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

【0011】

<7> 前記バインダーが、前記アルカリ増粘型ラテックスを、0.01質量%以上50質量%未満含有することを特徴とする<1>～<6>のいずれか1項に記載の熱現像感光材料。

<8> 前記バインダーが、前記アルカリ増粘型ラテックスを、0.01質量%以上20質量%以下含有することを特徴とする<7>に記載の熱現像感光材料。

<9> 前記アルカリ増粘型ラテックスが、前記不飽和カルボン酸又はその塩以外に共役ジエン類を含有するモノマーを共重合したポリマー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> 動物性蛋白質由来の親水性ポリマー及びゲル化剤の少なくとも1つを含有するバインダーを含む非感光性層を設けてな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> 前記画像形成層及び非感光性層のすくなくとも1層が、架橋剤を含有す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。

10

20

30

40

50

## 【0012】

前述のように疎水性ポリマーをバインダーとした塗布液は、セツト性を有さず塗布性に問題があった。セツト性を利用すると、加温した塗布溶液を支持体上に塗布した後冷却することで、流動性を止めることができる。したがって、セツト性を有する塗布液を用いた場合、乾燥時の風でムラが発生し難く、塗布面状が均一となる。本発明では、塗布面状及び塗布作業効率の改善に、疎水性バインダー含有層を形成するための塗布液にアルカリ増粘型ラテックスを含有させることで、画像保存性を良好に保ちつつ塗布面状及び塗布作業を改善させた。更に本発明者らは、アルカリ増粘型ラテックスの中でも、特に不飽和カルボン酸又はその塩の含有率が、塗布性に大きく影響を与えていることも解明させた。

熱現像感光材料においては、現像液処理による膨潤がないため、製造時の塗布面のわずかな不均一性が、濃度ムラや、ヘイズとなって発現し、画像診断の妨げになりかねない。更にはこのような濃度ムラが保存によって助長され、画像保存性が著しく劣るものとなりかねない。熱現像感光材料において、塗布膜の均一性は、極めて重要な性能の一つである。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明により、塗布面状と画像保存性とに優れ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】

## 【0014】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機酸銀塩、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と非感光性層とを設けてなる熱現像感光材料であって、前記画像形成層及び前記非感光性層の少なくとも1層におけるバインダーが、アルカリ増粘型ラテックスと、50質量%以上の疎水性ポリマーとを含有することを特徴とする。

以下では、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。

## 【0015】

## 1. 層構成

本発明の熱現像感光材料は、少なくとも1層の画像形成層と非感光性層を有する。画像形成層及び非感光性層の少なくとも1層におけるバインダーが、アルカリ増粘型ラテックスと、50質量%以上の疎水性ポリマーとを含有する。

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。

上記非感光性層は、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)または(b)の層として設けられる。アンチハレーション層は、(c)または(d)の層として感光材料に設けられる。

## 【0016】

本発明においては、前記アルカリ増粘型ラテックスと50質量%以上の前記疎水性ポリマーとを含むバインダーを含有する層(以下、アルカリ増粘型ラテックス含有層、と称する。)が、非感光性層の場合には、上記いずれの非感光性層をも対象とする。好ましくは、アルカリ増粘型ラテックス含有層は、画像形成層、表面保護層又は中間層であり、より好ましくは、中間層である。一方、中間層が、バインダーの50質量%以上を親水性ポリマーとすること(親水性ポリマー層)もできる。

## 【0017】

塗布性を更に向上させるため、セツト性を有する層を設けることが好ましい。セツト性を有する層としては、アルカリ増粘型ラテックス含有層以外の層であれば、いずれの層であっても構わない。例えば、画像形成層が、アルカリ増粘型ラテックス含有層である場合

10

20

30

40

50

、いずれかの非感光性層（中間層、表面保護層等）をセツト性を有する層とすることができる。また、1つの非感光性層がアルカリ増粘型ラテックス含有層であれば、さらに別の非感光性層がセツト性を有する層とすること等を例示できる。

セツト性を有する層とするには、（１）動物性蛋白質由来の親水性ポリマー（例えば、ゼラチン）をバインダーとして用いる、（２）親水性ポリマーにゲル化剤を添加する、ことで達成できる。動物性蛋白質由来の親水性ポリマー、ゲル化剤については、下記で詳細に説明する。

好ましい層構成の例示を下記に提示するが、これに限定されない。

【００１８】

【表１】

|       |       | バインダー種          |                 |                 |                 |                 |
|-------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|       |       | 層構成例１           | 層構成例２           | 層構成例３           | 層構成例４           | 層構成例５           |
| 非感光性層 | 表面保護層 | セツト性を有する層       | アルカリ増粘型ラテックス含有層 | セツト性を有する層       | アルカリ増粘型ラテックス含有層 | アルカリ増粘型ラテックス含有層 |
|       | 中間層   | セツト性を有する層       | セツト性を有する層       | セツト性を有する層       | セツト性を有する層       | セツト性を有する層       |
|       |       |                 |                 | 親水性ポリマー層        | 親水性ポリマー層        | 親水性ポリマー層        |
|       |       | 親水性ポリマー層        | 親水性ポリマー層        | アルカリ増粘型ラテックス含有層 | アルカリ増粘型ラテックス含有層 | アルカリ増粘型ラテックス含有層 |
| 画像形成層 |       | アルカリ増粘型ラテックス含有層 | 疎水性ポリマー         | アルカリ増粘型ラテックス含有層 | 疎水性ポリマー         | アルカリ増粘型ラテックス含有層 |

【００１９】

## ２．増粘剤

本発明の熱現像感光材料は、増粘剤の作用を有するアルカリ増粘型ラテックスを含有する。増粘剤は、塗布液の粘度を増加させ、均一塗布、及び塗布性能を向上させる。増粘剤を添加すると、塗布工程および乾燥工程において、隣接層との混合を起こしにくくなるため好ましい態様となる。

通常、増粘剤は、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩が用いられるが、取扱いやすさを考慮してチクソトロピー性のものが好ましく、このためヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルカルボン酸ナトリウム、カルボキシメチルーヒドロキシエチルセルロースが用いられる。しかし、増粘剤は一般的に溶解操作が必要である上、溶解すると高粘度となるので高濃度に溶解することができず、また溶解の条件により粘度が異なり、それぞれの溶解釜が必要になる等の問題を有する。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、熱現像感光材料の各塗布液 pH を考慮し、増粘剤

としてアルカリ増粘型ラテックスを用いた場合、塗布面状が極めて良好であることを導き出した。更に、溶解条件のばらつきに対する影響や、作業効率、得られる塗布膜の均一性から、疎水性ポリマーを50質量%以上含有するバインダーと、アルカリ増粘型ラテックスとを組み合わせる用いることが有効である。

#### 【0020】

##### 2-1. アルカリ増粘型ラテックス

アルカリ増粘型ラテックスとは、水酸化ナトリウム、アンモニア水等アルカリ剤の添加により、カルボン酸基を多数含むポリマー鎖が膨張若しくは一部溶解し、塗布液の粘度がpH6以下での値よりも2倍以上に増加する性質を持つものをいう。アルカリ増粘型ラテックスは、塗布液の増粘剤として用いられる。

10

#### 【0021】

アルカリ増粘型ラテックスの構成成分であるモノマーとしては、不飽和カルボン酸又はその塩が好ましい。

不飽和カルボン酸又はその塩の具体例は、メタクリル酸、アクリル酸、およびクロトン酸、ケイ皮酸、アトロパ酸等のモノカルボン酸系モノマー、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸等のジカルボン酸系モノマーおよびこれらの酸無水物、さらにフマル酸モノアルキルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルなどのジカルボン酸モノアルキルエステル系モノマー（このように、エステルとなっている場合であっても、酸が残基として存在する場合には、アルカリ増粘型ラテックスとなり得る。）、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウム等が挙げられる。これらの中でアクリル酸、メタクリル酸が好ましく、特にメタクリル酸が好ましい。

20

アルカリ増粘型ラテックスの構成成分であるモノマーとしては、不飽和カルボン酸又はその塩のほかに、以下に述べるような共重合し得るモノマーを挙げることができる。

#### 【0022】

##### ーモノマー群 (a) ~ (j) ー

##### (a) α, β-不飽和カルボン酸エステル類

アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート等）、置換アルキルアクリレート（例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート等）、アルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等）、置換アルキルメタクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数=2ないし100のもの）、3-N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N, N, N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリールメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート等）、不飽和ジカルボン酸の誘導体（例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等）、多官能エステル類（例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジアカリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントトラメタクリレート等）。

30

40

#### 【0023】

##### (b) 不飽和カルボン酸アルコキシポリオキシアルキレングリコールエステル類

50

例えば、(メタ)アクリル酸メトキシポリオキシエチレングリコールエステル、 $\beta$ -メチルメタクリル酸エトキシポリオキシエチレングリコールエステル、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチルメタクリル酸プロポキシポリオキシエチレングリコールエステル、クロトン酸オクトキシポリオキシエチレングリコールエステル、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジメチルクロトン酸デコキシポリオキシエチレングリコールエステルなどのエチレン性不飽和モノカルボン酸アルコキシポリオキシアルキレングリコールエステル、イタコン酸メトキシポリオキシエチレングリコールエステル、フマル酸エトキシポリオキシエチレングリコールエステル、 $\alpha$ -メチルフマル酸プロポキシポリオキシエチレングリコールエステル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルフマル酸オクトキシポリオキシエチレングリコールエステル、マレイン酸オクタデコキシポリオキシエチレングリコールエステル、 $\alpha$ -メチルマレイン酸エイコソキシポリオキシエチレングリコールエステル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルマレイン酸ベヘノキシポリオキシエチレングリコールエステルなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸アルコキシポリオキシアルキレングリコールエステルなどがあり、好ましくは、炭素数1~22のアルキル基からなるアルコキシ基と、付加モル数6~100のポリオキシアルキレングリコールからなるポリオキシアルキレングリコール基と、エチレン性不飽和モノカルボン酸とのエステルである。

10

#### 【0024】

(c)  $\beta$ -不飽和カルボン酸のアミド類

例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tertブチルアクリルアミド、N-tertオクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジン等。

20

#### 【0025】

(d) 不飽和ニトリル類

例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

#### 【0026】

(e) スチレン及びその誘導体

例えば、スチレン、ビニルトルエン、p-tertブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレン、1, 4-ジビニルベンゼン等。

30

#### 【0027】

(f) ビニルエーテル類

例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等。

#### 【0028】

(g) ビニルエステル類

例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニル等。

40

#### 【0029】

(h) その他の重合性単量体

例えば、N-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリン、ジビニルスルホン等。

#### 【0030】

(i) 共役ジエン類

例えば、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、1- $\alpha$ -ナフチル-1, 3-ブタジエン、1- $\beta$ -ナフチル-1, 3-ブタジエン

50

、1-ブロム-1, 3-ブタジエン、1-クロル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 2-トリクロル-1, 3-ブタジエン、シクロペンタジエン等。

#### 【0031】

(j) オレフィン類

例えば、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 2, 5-トリビニルシクロヘキサン等。

#### 【0032】

アルカリ増粘ラテックスの組成は、前述した増粘挙動を示すものであれば良いが、モノマーとして不飽和カルボン酸又はその塩を5質量%以上80質量%以下含有することが好ましく、より好ましくは、15質量%以上80質量%以下、更に好ましくは、20質量%以上70質量%以下である。

10

#### 【0033】

本発明においては、特公平1-49161号公報に紹介されるような、pH7以上で水溶化してしまう化合物は含有層の耐水性を劣化させるため、上記(i)共役ジエン類を共重合させて架橋構造を形成することが好ましい。また、粘度安定性を付与するために、(a)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類や、(b) 不飽和カルボン酸アルコキシポリオキシアルキレングリコールエステル類を共重合させることが好ましい。

#### 【0034】

20

好ましいモノマー構成としては、以下のような構成を例示することができる。

(1) 不飽和カルボン酸モノマー20~80質量%： $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類10~70質量%：その他共重合可能なモノマー0~10質量%

(2) 不飽和カルボン酸モノマー20~70質量%： $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類20~50質量%：共役ジエンモノマー0~30質量%：その他共役可能なモノマー0~60質量%

(3) 不飽和カルボン酸モノマー20~40質量%： $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類10~30質量%：不飽和カルボン酸アルコキシポリオキシアルキレングリコールエステル5~10質量%：スチレン及びその誘導体10~40質量%：その他共役可能なモノマー10~30質量%

30

#### 【0035】

アルカリ増粘型ラテックスは、上記モノマーを乳化重合法により共重合して合成されるラテックスである。重合方法は常法による。使用される乳化剤は、ラウリル硫酸ソーダ、トデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルアシルポリエーテル硫酸塩のような陰イオン性乳化剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレノニルフェニルエーテルのような非イオン性乳化剤等、一般的な乳化剤を適宜選択できる。重合触媒として通常のラジカル開始剤、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性開始剤、或いはレドックス系の開始剤等を用いることができる。

モノマーは重合溶液中、通常5質量%以上45質量%以下で製造される。ラテックスの形成に重合種を使用する場合には、重合種の粒子径は、0.3  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、重合速度を大きくするためには、0.2  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

40

アルカリ増粘型ラテックスは、高pHにおいて増粘、溶解するため、重合はpH5以下で行なう必要がある。反応は、通常50℃~100℃の温度範囲で行なわれ、全モノマーの添加は、一括添加、分割添加又は連続添加するか、若しくは全モノマーを乳化し、分割添加又は連続添加することが好ましい。また、重合中、連鎖移動剤をはじめ、粒子の安定化のため、種々の乳化剤、保護コロイド剤等を添加することができる。

#### 【0036】

また、バインダー中、アルカリ増粘型ラテックスの含有率は、0.01質量%以上50質量%未満、好ましくは、0.01質量%以上20質量%以下、更に好ましくは、0.1質量%以上10質量%以下である。

50

## 【0037】

## 2-2. 塗布液

アルカリ増粘型ラテックスの塗布液への添加方法については、水溶性ポリマーなどからなる増粘剤を添加する方法と同様に、塗布液を調液する種々の段階で添加することが可能である。ただし、従来の増粘剤を用いる方法では、増粘剤を溶解して目的の塗布液の粘度よりも高い粘度領域の液を、他の塗布液組成物と混合する必要がある。本発明のアルカリ増粘型ラテックスは、pHを上げることで増粘させることができるので、目的の粘度領域よりも高い液をハンドリングする必要がない点で優れている。添加方法としては、以下の3種が上げられるが、好ましくは(1)または(2)の方法であり、より好ましくは(1)の方法である。

10

(1) 塗布液に、アルカリ増粘型ラテックスを添加した後に、塗布液全体のpHを上げて、増粘させる方法。

(2) 予めアルカリが添加された塗布液に、アルカリ増粘型ラテックスを添加する方法。

(3) 予めアルカリを添加して増粘させたアルカリ増粘型ラテックスを、塗布液に添加する方法。

いずれの場合も、アルカリ増粘型ラテックス・アルカリ溶液・塗布液(調液途中の段階のいかなる場合も含む)において、混合するときの攪拌は十分行うことが好ましい。攪拌しないで混合すると、部分的に凝集物が発生する場合がある。

## 【0038】

20

アルカリ増粘型ラテックスを含有する塗布液は、40℃において、1mPa・s以上1000mPa・s以下であることが好ましく、1mPa・s以上200mPa・s以下であることがより好ましく、更に好ましくは、10mPa・s以上100mPa・s以下である。同時多層塗布を行う場合、各層の粘度バランスが大事であるので、添加する層に応じ、粘度を調節する。

## 【0039】

アルカリ増粘型ラテックスの粘度を高めるには、pHを高めればよい。すなわち、pH6.0以上になるように該ラテックスに含まれる酸性基の1部または全てに相当する塩基性化合物を添加することにより、所望の粘度を達成する。pH調整に有用な塩基性化合物は、アルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど)、アルカリ土類金属水酸化物(水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなど)、アンモニアおよびアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アルキル(C1~C4)アミンなどが挙げられる。これらの群より選ばれる1種または2種以上を用いて、通常pH6~13に調整し使用に供するが、pH調整の方法は、前述のように本発明のアルカリ増粘型ラテックスを、予め塩基で目的のpHに調整しこれを添加すべき塗布液に添加してもよく、また塗布液に予め目的のpH調整に必要な量の塩基性化合物を添加しておき、これに本発明のアルカリ増粘型ラテックスを攪拌下添加してもよく、さらに、塗布液に予め本発明のアルカリ増粘型ラテックスを攪拌下添加した後で、目的のpH調整に必要な量の塩基性化合物を攪拌下添加しても良い。なお、アルカリ増粘型ラテックスを含有する塗布液のpHは、塗布液調製時は、pH6.0以上10.0以下であることが好ましく、より好ましくは、6.5以上9.0以下であり、更に好ましくは7.0以上8.0以下である。

30

40

## 【0040】

アルカリ増粘型ラテックスの分散粒子の平均粒径は1nm以上5000nm以下、好ましくは5nm以上1000nm以下の範囲で、より好ましくは10nm以上500nm以下の範囲、さらに好ましくは50nm以上200nm以下の範囲である。

## 【0041】

## 2-3. 併用し得る増粘剤

併用し得る増粘剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩が用いられるが、取扱いやすさを考

50

慮してチクソトロピー性のものが好ましく、このためヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルカルボン酸ナトリウム、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースが用いられる。

アルカリ増粘型ラテックスは、単独で使用することも2種以上併用することも可能である。

#### 【0042】

### 3. バインダー

本発明において、各層の好ましいバインダーについて説明する。

#### 3-1. 画像形成層

##### 1) 種類

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い。

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ジョンから被覆形成してもよい。

#### 【0043】

本発明では、有機銀塩を含有する層に併用できるバインダーのガラス転移温度は0℃以上80℃以下である(以下、高T<sub>g</sub>バインダーということあり)ことが好ましく、10℃～70℃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。

#### 【0044】

なお、本明細書においてT<sub>g</sub>は下記の式で計算した。

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

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<sub>i</sub>はi番目のモノマーの重量分率( $\sum X_i = 1$ )、T<sub>gi</sub>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 $\sum$ 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<sub>gi</sub>)はPolymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989))の値を採用した。

#### 【0045】

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<sub>g</sub>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<sub>g</sub>が上記の範囲にはいることが好ましい。

#### 【0046】

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。

## 【0047】

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。

## 【0048】

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。

## 【0049】

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。

$$25^{\circ}\text{C}60\%\text{RHにおける平衡含水率} = \{ (W1 - W0) / W0 \} \times 100 \text{ (質量\%)} \quad 10$$

## 【0050】

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。

## 【0051】

本発明におけるバインダーは、25℃60%RHでの平衡含水率が5質量%以下の疎水性ポリマーが好ましい。「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。

$$25^{\circ}\text{C}60\%\text{RHにおける平衡含水率} = \{ (W1 - W0) / W0 \} \times 100 \text{ (質量\%)} \quad 20$$

## 【0052】

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。

## 【0053】

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、好ましくは2質量%以下であり、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。

## 【0054】

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1nm以上50000nm以下、好ましくは5nm以上1000nm以下の範囲で、より好ましくは10nm以上500nm以下の範囲、さらに好ましくは50nm以上200nm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。

## 【0055】

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1000000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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0056】

##### 2) 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。T<sub>g</sub>はガラス転移温度を表す。

#### 【0057】

- ・ P-1 ; -MMA (70) -EA (27) -MAA (3) -のラテックス (分子量37000、T<sub>g</sub>61℃) 10
- ・ P-2 ; -MMA (70) -2EHA (20) -St (5) -AA (5) -のラテックス (分子量40000、T<sub>g</sub>59℃)
- ・ P-3 ; -St (50) -Bu (47) -MAA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub>-17℃)
- ・ P-4 ; -St (68) -Bu (29) -AA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub>17℃)
- ・ P-5 ; -St (71) -Bu (26) -AA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub>24℃)
- ・ P-6 ; -St (70) -Bu (27) -IA (3) -のラテックス (架橋性) 20
- ・ P-7 ; -St (75) -Bu (24) -AA (1) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub>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) 30
- ・ P-12 ; -Et (90) -MAA (10) -のラテックス (分子量12000)
- ・ P-13 ; -St (70) -2EHA (27) -AA (3) のラテックス (分子量130000、T<sub>g</sub>43℃)
- ・ P-14 ; -MMA (63) -EA (35) -AA (2) のラテックス (分子量33000、T<sub>g</sub>47℃)
- ・ P-15 ; -St (70.5) -Bu (26.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub>23℃)
- ・ P-16 ; -St (69.5) -Bu (27.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub>20.5℃)
- ・ P-17 ; -St (61.3) -イソプレン (35.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub>17℃) 40
- ・ P-18 ; -St (67) -イソプレン (28) -Bu (2) -AA (3) -のラテックス (架橋性、T<sub>g</sub>27℃)

#### 【0058】

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。

#### 【0059】

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（以上三井石油化学（株）製）などを挙げるができる。

#### 【0060】

##### 3) 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、スチレンーブタジエン共重合体もしくはスチレンーイソプレン共重合体ラテックスが好ましい。スチレンー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60～99質量%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1～6質量%含有することが好ましく、より好ましくは2～5質量%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。好ましいモノマー含量の範囲は前記と同様である。また、スチレンーイソプレン共重合体における好ましい共重合体比、アクリル酸含量などはスチレンーブタジエン共重合体の場合と同じである。

#### 【0061】

本発明に用いることが好ましいスチレンーブタジエン酸共重合体のラテックスとしては、前記のP-3～P-9、15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。また、スチレンーイソプレン共重合体の例としては前記のP-16、17が挙げられる。

#### 【0062】

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。

#### 【0063】

##### 4) バインダーの併用

これらの疎水性ポリマーの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。また、疎水性ポリマーのラテックスと親水性ポリマーとを併用しても良い。この場合、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。

#### 【0064】

##### 5) アルカリ増粘型ラテックスとの併用

画像形成層のバインダーが疎水性ポリマーを50質量%以上含有する場合、アルカリ増粘型ラテックスを用いることが好ましい。アルカリ増粘型ラテックスを用いる場合、バインダー中、アルカリ増粘型ラテックスの含有率は、0.01質量%以上50質量%未満、好ましくは、0.01質量%以上20質量%以下、更に好ましくは、0.1質量%以上10質量%以下である。

10

20

30

40

50

## 【0065】

## 6) 塗布量

本発明における有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、疎水性ポリマーの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 $1/10 \sim 10/1$ 、より好ましくは $1/3 \sim 5/1$ の範囲、さらに好ましくは $1/1 \sim 3/1$ の範囲である。

## 【0066】

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有された感光性層（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 $400 \sim 5$ 、より好ましくは $200 \sim 10$ の範囲である。

10

## 【0067】

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 $0.2 \text{ g/m}^2$ 以上 $30 \text{ g/m}^2$ 以下、より好ましくは $1 \text{ g/m}^2$ 以上 $15 \text{ g/m}^2$ 以下、さらに好ましくは $2 \text{ g/m}^2$ 以上 $10 \text{ g/m}^2$ 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。

## 【0068】

## 3-2. 中間層及び表面保護層

中間層及び表面保護層のバインダーとしては、疎水性ポリマー、親水性ポリマーいずれも用いることができる。但し、画像形成層のバインダーが、アルカリ増粘型ラテックスと50質量%以上の疎水性ポリマーとを含有するものでない場合、中間層及び表面保護層のいずれか1層は、アルカリ増粘型ラテックスと50質量%以上の疎水性ポリマーとを含有するバインダーを含む。中間層及び表面保護層のバインダーが、疎水性ポリマーを含有する場合、全バインダー中疎水性ポリマーは、50質量%以上99.99質量%以下含有することが好ましく、より好ましくは、80質量%以上99.99質量%以下含有する場合である。疎水性ポリマーのラテックスを含有する場合、疎水性ポリマーのラテックスは単一の種類を用いても良いし、2種以上を併用してもよい。更には、疎水性ポリマーのラテックスと親水性ポリマー（以下に説明する動物性蛋白質由来の親水性ポリマー及び動物性蛋白質由来でない親水性ポリマー）とを併用してもよい。

20

また、中間層及び表面保護層のバインダーが、アルカリ増粘型ラテックスと50質量%以上の疎水性ポリマーとを含有する場合、バインダー中アルカリ増粘型ラテックスの含有率は、0.01質量%以上50質量%未満、好ましくは、0.01質量%以上20質量%以下、更に好ましくは、0.1質量%以上10質量%以下である。

30

## 【0069】

また、中間層及び表面保護層の少なくとも1層が、セツト性を有する層であることが好ましい。前述のように、(1)動物性蛋白質由来の親水性ポリマー（例えば、ゼラチン）をバインダーとして用いる、(2)動物性蛋白質由来でない親水性ポリマーにゲル化剤を添加する、ことでセツト性を有する層が得られる。

## 【0070】

## 1) 動物性蛋白質由来の親水性ポリマー

動物性蛋白質由来の親水性ポリマーとは、にかわ、カゼイン、ゼラチン、卵白などの天然あるいは化学的に修飾された水溶性ポリマーをいう。

40

好ましくはゼラチンであり、その合成方法によって酸処理ゼラチンおよびアルカリ処理ゼラチン（石灰処理など）があり、いずれも好ましく用いることができる。分子量は、10,000～1,000,000のゼラチンを使用することが好ましい。また、ゼラチンのアミノ基やカルボキシル基を利用して変性処理した変性ゼラチンも用いることができる（例えば、フタル化ゼラチンなど）。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。

ゼラチン水溶液では、30℃以上の温度に温めるとゾル化し、それ以下の温度に下げるとゲル化し流動性を失う。このようなゾル-ゲル変化が温度で可逆的に起こるため、塗布

50

溶液であるゼラチン水溶液は、30℃より低い温度に冷やされると流動性を失うというセツト性を有する。

セツト性を呈示するためには、バインダー中、動物性蛋白質由来の親水性ポリマーは、50質量%以上100質量%以下含有することが好ましく、より好ましくは、60質量%以上100質量%以下である。

#### 【0071】

##### 2) 動物性蛋白質由来でない親水性ポリマー

動物性蛋白質由来でない親水性ポリマーとは、ゼラチンなどの動物系蛋白質以外の天然高分子（多糖類系、微生物系、動物系）、半合成高分子（セルロース系、デンプン系、アルギン酸系）および合成高分子（ビニル系、その他）であり、以下に述べるポリビニルアルコールを始めとする合成ポリマーや、植物由来のセルロース等を原料とする天然あるいは半合成ポリマーが該当する。好ましくは、ポリビニルアルコール類、およびアクリル酸-ビニルアルコール共重合ポリマー類である。 10

動物性蛋白質由来でない親水性ポリマーはセツト性を有しないが、ゲル化剤とともに使用するとセツト性を有し、塗布性能が良好となる。

#### 【0072】

##### I) ポリビニルアルコール類

本発明における動物性蛋白質由来でない親水性ポリマーとして、ポリビニルアルコール類が好ましい。

本発明に好ましく用いられるポリビニルアルコール（PVA）として、以下に列挙するように種々の鹸化度、重合度、中和度、変性体、および種々のモノマーとの共重合体がある。 20

#### 【0073】

完全鹸化物としては、PVA-105 [ポリビニルアルコール（PVA）含有率94.0質量%以上、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5質量%以下、揮発分5.0質量%以下、粘度（4質量%、20℃）5.6±0.4CPS]、PVA-110 [PVA含有率94.0質量%、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.5質量%、揮発分5.0質量%、粘度（4質量%、20℃）11.0±0.8CPS]、PVA-117 [PVA含有率94.0質量%、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度（4質量%、20℃）28.0±3.0CPS]、PVA-117H [PVA含有率93.5質量%、けん化度99.6±0.3モル%、酢酸ナトリウム含有率1.85質量%、揮発分5.0質量%、粘度（4質量%、20℃）29.0±3.0CPS]、PVA-120 [PVA含有率94.0質量%、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度（4質量%、20℃）39.5±4.5CPS]、PVA-124 [PVA含有率94.0質量%、けん化度98.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度（4質量%、20℃）60.0±6.0CPS]、PVA-124H [PVA含有率93.5質量%、けん化度99.6±0.3モル%、酢酸ナトリウム含有率1.85質量%、揮発分5.0質量%、粘度（4質量%、20℃）61.0±6.0CPS]、PVA-CS [PVA含有率94.0質量%、けん化度97.5±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度（4質量%、20℃）27.5±3.0CPS]、PVA-CST [PVA含有率94.0質量%、けん化度96.0±0.5モル%、酢酸ナトリウム含有率1.0質量%、揮発分5.0質量%、粘度（4質量%、20℃）27.0±3.0CPS]、PVA-HC [PVA含有率90.0質量%、けん化度99.85モル%以上、酢酸ナトリウム含有率2.5質量%、揮発分8.5質量%、粘度（4質量%、20℃）25.0±3.5CPS]（以上、いずれもクラレ（株）製の商品名）などより選ぶことができる。 30 40

#### 【0074】

部分けん化物としては、PVA-203 [PVA含有率94.0質量%、けん化度88 50

. 0 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 3. 4 ± 0. 2 C P S]、P V A-204 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 3. 9 ± 0. 3 C P S]、P V A-205 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 5. 0 ± 0. 4 C P S]、P V A-210 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 0 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 9. 0 ± 1. 0 C P S]、P V A-217 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 0 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 22. 5 ± 2. 0 C P S]、P V A-220 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 0 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 30. 0 ± 3. 0 C P S]、P V A-224 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 44. 0 ± 4. 0 C P S]、P V A-228 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 65. 0 ± 5. 0 C P S]、P V A-235 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 95. 0 ± 15. 0 C P S]、P V A-217E E [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 0 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 23. 0 ± 3. 0 C P S]、P V A-217E [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 0 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 23. 0 ± 3. 0 C P S]、P V A-220E [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 0 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 31. 0 ± 4. 0 C P S]、P V A-224E [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 88. 0 ± 1. 0 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 45. 0 ± 5. 0 C P S]、P V A-403 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 80. 0 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 3. 1 ± 0. 3 C P S]、P V A-405 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 81. 5 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 4. 8 ± 0. 4 C P S]、P V A-420 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 79. 5 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %]、P V A-613 [P V A 含有率 94. 0 質量 %、けん化度 93. 5 ± 1. 0 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 %、揮発分 5. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 16. 5 ± 2. 0 C P S]、L-8 [P V A 含有率 96. 0 質量 %、けん化度 71. 0 ± 1. 5 モル %、酢酸ナトリウム含有率 1. 0 質量 % (灰分)、揮発分 3. 0 質量 %、粘度 (4 質量 %、20 °C) 5. 4 ± 0. 4 C P S] (以上、いずれもクラレ (株) 製の商品名) などより選ぶことができる。

#### 【0075】

なお、上記の測定値は J I S K-6726-1977 に準じて求めたものである。

#### 【0076】

変性ポリビニルアルコールについては、カチオン変性、アニオン変性、-S H 化合物による変性、アルキルチオ化合物による変性、シラノールによる変性体より選ぶことができる。その他、「ポパール」長野浩一ら共著 高分子刊行会発行に記載の変性ポリビニルアルコールを用いることができる。

#### 【0077】

このような変性ポリビニルアルコール (変性 P V A) としては、C ポリマーとして C-118、C-318、C-318-2A、C-506 (以上、いずれもクラレ (株) 製の

10

20

30

40

50

商品名)、HLポリマーとしてHL-12E、HL-1203(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、HMポリマーとしてHM-03、HM-N-03(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、KポリマーとしてKL-118、KL-318、KL-506、KM-118T、KM-618(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、MポリマーとしてM-115(クラレ(株)製の商品名)、MPポリマーとしてMP-102、MP-202、MP-203(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、MPKポリマーとして、MPK-1、MPK-2、MPK-3、MPK-4、MPK-5、MPK-6(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、RポリマーとしてR-1130、R-2105、R-2130(以上、いずれもクラレ(株)製の商品名)、VポリマーとしてV-2250(クラレ(株)製の商品名)などがある。

10

**【0078】**

ポリビニルアルコールは、その水溶液に添加する微量の溶剤あるいは無機塩類によって粘度調整をしたり粘度安定化させたりすることが可能であって、詳しくは上記文献「ポパール」長野浩一ら共著、高分子刊行会発行144頁から154頁記載のものを使用することができる。その代表例としてホウ酸を含有させることで塗布面質を向上させることができ、好ましい。ホウ酸の添加量は、ポリビニルアルコールに対し0.01質量%以上40質量%以下であることが好ましい。

**【0079】**

また、ポリビニルアルコールは加熱処理によって結晶化度が向上し、耐水性が向上することが上述の文献「ポパール」に記載されているが、塗布乾燥の際に加熱されるか、もしくは乾燥後に追加過熱処理することにより耐水性が向上するので、水溶性ポリマーの中でも本発明に特に好ましい。

20

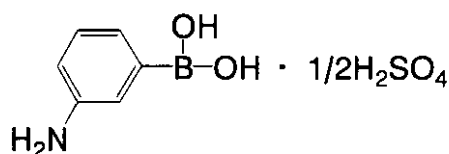
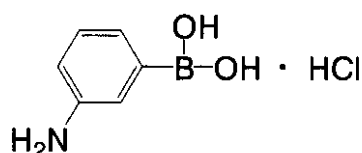
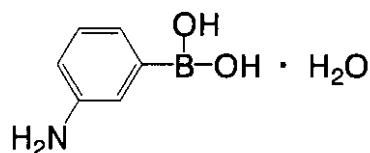
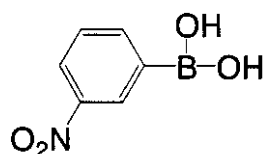
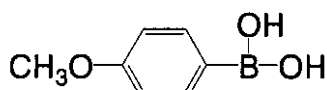
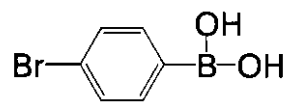
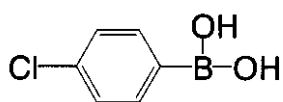
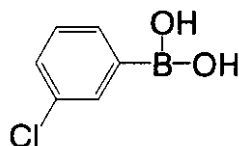
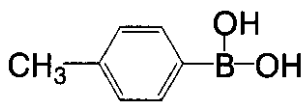
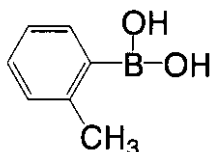
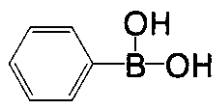
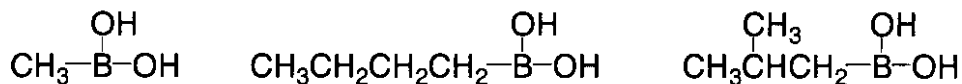
さらに耐水性を高めるには、同書256頁～261頁に記載されているような耐水化剤を添加するのが好ましい。例えば、アルデヒド類、メチロール化合物類(N-メチロール尿素、N-メチロールメラミンなど)、活性化ビニル化合物類(ジビニルスルホンやその誘導体など)、ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチルスルホン)、エポキシ化合物類(エピクロルヒドリンやその誘導体など)、多価カルボン酸類(ジカルボン酸、ポリカルボン酸としてポリアクリル酸、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体など)、ジイソシアネート類、無機系架橋剤(Cu、B、Al、Ti、Zr、Sn、V、Crなどの化合物)が挙げられる。

30

本発明により好ましい耐水化剤としては、無機系架橋剤を挙げることができ、その中でもホウ酸やその誘導体が好ましく、特に好ましいのはホウ酸である。以下、ホウ酸誘導体の具体例を挙げる。

**【0080】**

## 【化 1】



10

20

30

## 【0081】

これら、耐水化剤の添加量は、ポリビニルアルコールに対し0.01～40質量%の範囲で調節して使用することが好ましい。

## 【0082】

I I) PVA類以外の動物性蛋白質由来でない親水性ポリマー

動物性蛋白質由来でない親水性ポリマーとしては、上記ポリビニルアルコール以外に以下のようなものを挙げることができる。

## 【0083】

具体的には、植物系多糖類が挙げられ、アラビアガム、κ-カラギーナン、ι-カラギーナン、λ-カラギーナン、グアガム（Squalon製 Supercolなど）、ローカストビーンガム、ペクチン、トラガント、トウモロコシデンプン（National Starch & Chemical Co. 製 Purity-21など）、リン酸化デンプン（National Starch & Chemical Co. 製 National 78-1898など）などがある。

また、微生物系多糖類として、キサンタンガム（Kelco製 Keltrol Tなど）、デキストリン（National Starch & Chemical Co. 製 Nadex 360など）など、動物系多糖類として、コンドロイチン硫酸ナトリウム（Croda製 Cromoist CSなど）などがあげられる。

40

50

あるいは、セルロース系ポリマーとして、エチルセルロース（I. C. I. 製 Cell of as WLD など）、カルボキシメチルセルロース（ダイセル製 CMC など）、ヒドロキシエチルセルロース（ダイセル製 HEC など）、ヒドロキシプロピルセルロース（Aqualon 製 Klucel など）、メチルセルロース（Henkel 製 Viscotran など）、ニトロセルロース（Hercules 製 Isopropyl Wet など）、カチオン化セルロース（Croda 製 Crodacel QM など）などがあげられる。アルギン酸系としては、アルギン酸ナトリウム（Kelco 製 Keltone など）、アルギン酸プロピレングリコールなど、その他の分類として、カチオン化グアガム（Alcolac 製 Hi-care 1000 など）、ヒアルロン酸ナトリウム（Lifecare Biomedial 製 Hyalure など）があげられる。 10

その他に、カンテン、ファーセルラン、グアーガム、カラヤガム、ラーチガム、グアシードガム、サイリュウムシードガム、キンスシードガム、タマリンドガム、ジェランガム、タラガムなどを挙げることができる。これらの中でも水溶性が高いものが好ましく、5℃以上95℃以下の温度範囲における温度変化によって24時間以内にゾルーゲル変性する水溶液になるものが好ましく用いられる。

#### 【0084】

合成ポリマーでは、アクリル系としてはポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミド共重合体など、ビニル系としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン共重合体など、その他としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリスチレンスルホン酸又はその共重合体、ポリビニルスルファン酸又はその共重合体、ポリアクリル酸又はその共重合体、アクリル酸又はその共重合体等、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸又はその共重合体、など）などを挙げることができる。 20

#### 【0085】

また、米国特許第4,960,681号明細書、特開昭62-245,260号公報等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO<sub>3</sub>M（Mは水素原子またはアルカリ金属）を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーの共重合体（例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学（株）製のスミカゲルL-5H）も使用することができる。 30

#### 【0086】

これらの中でも好ましく用いられる水溶性ポリマーは、住友化学（株）製のスミカゲルL-5Hである。

#### 【0087】

### 3) ゲル化剤

本発明におけるゲル化剤は、動物性蛋白質由来でない親水性ポリマー水溶液に添加して、冷却すると溶液がゲル化を起こす物質、もしくは、さらにゲル化促進物質と併用することによってゲル化を起こす物質である。ゲル化を起こすことにより、流動性が著しく低下する。

#### 【0088】

ゲル化剤としては具体的には以下の水溶性多糖類を上げることができる。すなわち、寒天、κ-カラギナン、ι-カラギナン、アルギン酸、アルギン酸塩、アガロース、ファーセララン、ジェランガム、グルコノデルタラクトン、アゾトバクタービネランジガム、キサンタンガム、ペクチン、グアーガム、ローカストビーンガム、タラガム、カシアガム、グルコマンナン、トラガントガム、カラヤガム、プルラン、アラビアガム、アラビノガラクトタン、デキストラン、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、メチルセルロース、サイリュウムシートガム、デンプン、キチン、キトサン及びカードランから選ばれる少なくとも一種である。

#### 【0089】

加熱して溶解後、冷却によりゲル化する物質としては、寒天、カラギナン、ジュランガ 50

ム等の物質が上げられる。

【0090】

これらのゲル化剤の中で、より好ましい化合物としてはκ-カラギナン（例：台糖（株）製：K-9F、新田ゼラチン（株）製：K-15：K-21～24、I-3）、ι-カラギナン、寒天が挙げられ、特に好ましいのはκ-カラギナンである。

【0091】

ゲル化剤は、バインダーポリマーに対して、0.01質量%以上10.0質量%以下、好ましくは0.02質量%以上5.0質量%以下、より好ましくは0.05質量%以上2.0質量%以下用いるのが好ましい。

【0092】

4) ゲル化促進剤

ゲル化剤は、ゲル化促進剤とともに用いることが好ましい。本発明におけるゲル化促進剤は、ゲル化剤との接触によりゲル化が促進する化合物であり、ゲル化剤との特異的な組合せによってその機能が発揮される。本発明においては、ゲル化剤とゲル化促進剤の組み合わせとしては、以下のような組み合わせを利用することができる。

【0093】

I) ゲル化促進剤としてカリウム等のアルカリ金属イオン、又はカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属イオンと、ゲル化剤としてカラギナン、アルギン酸塩、ジェランガム、アゾトバクタービネランジガム、ペクチン、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩等の組み合わせ。

II) ゲル化促進剤として硼酸その他の硼素化合物と、ゲル化剤としてグアーガム、ローカストビーンガム、タラガム、カシアガム等の組み合わせ。

III) ゲル化促進剤として酸又はアルカリと、ゲル化剤としてアルギン酸塩、グルコマンナン、ペクチン、キチン、キトサン、カードラン等の組み合わせ。

IV) ゲル化剤と反応してゲルを形成する水溶性多糖類をゲル化促進剤として用いる。具体的には、ゲル化剤にキサントガムを用い、ゲル化促進剤にカシアガムを用いる組合せ、ゲル化剤にカラギナンを用い、ゲル化促進剤にローカストビーンガムを用いる組合せ等を例示することができる。

【0094】

これらのゲル化剤とゲル化促進剤との組み合わせの具体例として以下のa)～g)を例示することができる。

- a) κ-カラギナンとカリウムの組み合わせ
- b) ι-カラギナンとカルシウムの組み合わせ
- c) ローメトキシルペクチンとカルシウムの組み合わせ
- d) アルギン酸ナトリウムとカルシウムの組み合わせ
- e) ジェランガムとカルシウムの組み合わせ
- f) ジェランガムと酸の組み合わせ
- g) ローカストビンガムとキサントガムの組み合わせ

このような組み合わせは、複数の組み合わせを同時に使用しても良い。

【0095】

これらのゲル化促進剤は、ゲル化剤を添加する同一層に添加してもかまわないが、異なる層に添加して作用させることが好ましい。より好ましくは、ゲル化剤を添加する層と直接隣接層しない層に添加することが好ましい。即ち、ゲル化剤を含有する層とゲル化促進剤を含有する層との間にゲル化剤もゲル化促進剤のいずれも含有しない層を有することがより好ましい。

【0096】

ゲル化促進剤は、ゲル化剤に対して0.1質量%以上200質量%以下、好ましくは1.0質量%以上100質量%以下用いるのが好ましい。

【0097】

10

20

30

40

50

## 5) 好ましいバインダーの組み合わせ

好ましい層構成のバインダー種は、表1に示した通りである。

表面保護層は、指跡付着やべたつき感を解消するために、バインダーは、疎水性ポリマーとすることが好ましい。しかしながら、疎水性ポリマーはセツト性を有しないため、表面保護層のバインダーに疎水性ポリマーを用いた場合、表面保護層に増粘剤（アルカリ増粘型ラテックスを含む）を添加するか、表面保護層に隣接する層をセツト性を有する層とすることが好ましい。

また、中間層は、画像保存性を考慮すると、バインダーは疎水性ポリマーとすることが好ましい。中間層のバインダーが疎水性ポリマーの場合、水分等の浸入を中間層で阻止し得ることから、表面保護層のバインダーを親水性ポリマーとすることが可能である。表面保護層のバインダーをゼラチンとする場合、表面保護層はセツト性を有し塗布性能が改善する。しかし、ゼラチンと画像形成層との接触でバインダーの凝集が起こり得る。したがって、このような層構成の場合には、中間層は境界層としての役割を果たすよう、中間層バインダーは、PVAなどの親水性ポリマーとすることが好ましい。

10

## 【0098】

## 6) 塗布量

中間層のバインダー塗布量は、1層あたり $0.1 \text{ g/m}^2$ 以上 $10 \text{ g/m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $0.3 \text{ g/m}^2$ 以上 $7 \text{ g/m}^2$ 以下、もっとも好ましくは $0.5 \text{ g/m}^2$ 以上 $5 \text{ g/m}^2$ 以下である。

なお、塗布液中での濃度は、添加した時に粘度が同時重層塗布に適した値になるように調整することが好ましいが、特に限定されない。一般には液中の濃度が5質量%以上20質量%以下である、より好ましくは7質量%以上15質量%以下であり、特に好ましくは8質量%以上13質量%以下である。

20

表面保護層のバインダー塗布量は、 $0.3 \text{ g/m}^2$ 以上 $5.0 \text{ g/m}^2$ 以下が好ましく、 $0.3 \text{ g/m}^2$ 以上 $2.0 \text{ g/m}^2$ 以下がより好ましい。

塗布液中での濃度は、添加した時に粘度が同時重層塗布に適した値になるように調整することが好ましいが、特に限定されない。

## 【0099】

## 3-3. 併用し得るバインダー

このほか、本発明において使用できる好ましい水溶性ポリマーまたはポリマーラテックスの例として、種々の市販品の水性樹脂を用いることができる。市販品の水性樹脂としては、具体的には、例えば、「アクリセツト」（商品名；株式会社日本触媒製）、「アロロン」（商品名；株式会社日本触媒製）等の水分散性あるいは水溶性のアクリル樹脂；「ハイドラン」（商品名；大日本インキ化学工業株式会社製）、「ボンディック」（商品名；大日本インキ化学工業株式会社製）、「ポイズ」（商品名；花王株式会社製）、「スーパーフレックス」（商品名；第一工業製薬株式会社製）、「ネオレッツ」（商品名；ゼネカ株式会社製）等の水性ポリウレタン；「バイロナール」（商品名；東洋紡績株式会社製）、「ファインテックス」（商品名；大日本インキ化学工業株式会社製）等の水性ポリエステル；「ホルス」（商品名；関西ペイント株式会社製）等の水分散性、水希釈もしくは水溶性のアルキド樹脂；「イソバン」（商品名；クラレイソプレネケミカル社製）、商品名「プリマコール」（ダウケミカル社製）、「ハイテック」（商品名；東邦化学工業株式会社製）等の水分散、水希釈もしくは水溶性のポリオレフィン系樹脂；「エピクロン」（商品名；大日本インキ化学工業株式会社製）等の水分散エポキシ樹脂；塩化ビニルエマルジョン；「ジュリマー」、「ジュンロン」、「レオジック」、「アロンビス」（商品名；日本純薬株式会社製）等の水分散性あるいは水溶性のアクリル樹脂等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

30

40

## 【0100】

具体例として、アクリセツト19E、アクリセツト210E、アクリセツト260E、アクリセツト288E、アロロン453（いずれも株式会社日本触媒製）、セビアンA-4635、4718、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx8

50

11、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）等の水分散性あるいは水溶性アクリル樹脂；ソフラネートAE-10、ソフラネートAE-40（いずれも日本ソフラン加工株式会社製）、ハイドランAP-10、20、30、40、HW-110、ハイドランHW-131、ハイドランHW-135、ハイドランHW-320、ECOS-3000、ボンディック2250、72070（いずれも大日本インキ化学工業株式会社製）、ポイズ710、ポイズ720（いずれも花王株式会社製）、メルシー525、メルシー585、メルシー414、メルシー455（いずれも東洋ポリマー株式会社製）等の水分散性ポリウレタン樹脂；バイロナールMD-1200、バイロナールMD-1400、バイロナールMD-1930（いずれも東洋紡績株式会社製）、WD-size、WMS、WD3652、WJL6342（いずれもイーストマンケミカル社製）、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）等の水分散性ポリエステル樹脂；イソバン-10、イソバン-06、イソバン-04（いずれもクラレイソプレネケミカル株式会社製）、プリマコール5981、プリマコール5983、プリマコール5990、プリマコール5991（いずれもダウ・ケミカル社製）、ケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）等の水溶性、水希釈性もしくは水分散性のポリオレフィン系樹脂、ジュリマーAC-103、10S、AT-510、ET-410、SEK-301、FC-60、SP-50TF、SPO-602、AC-70N（いずれも日本純薬製）等の水分散性あるいは水溶性アクリル樹脂、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）等の水分散性のゴム類、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）等の水分散性のポリ（塩化ビニル）類、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）等のポリ（塩化ビニリデン）類等を挙げることができる。

#### 【0101】

#### 4. バインダーと併用し得る添加剤

##### 4-1. 造膜助剤

疎水性ポリマーの水分散物の最低造膜温度をコントロールするために、造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は一時可塑剤とも呼ばれ、ポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶剤）で、例えば前述の「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」に記載されている。好ましい造膜助剤は以下の化合物であるが、本発明で用い得る化合物は、以下の具体例に限定されるものではない。

- ・Z-1：ベンジルアルコール
- ・Z-2：2，2，2，4-トリメチルペンタンジオール-1，3-モノイソブチレート
- ・Z-3：2-ジメチルアミノエタノール
- ・Z-4：ジエチレングリコール

#### 【0102】

造膜助剤の含有量は、塗布液中のラテックスの固形分に対して、好ましくは1質量%以上30質量%以下であり、より好ましくは、5質量%以上20質量%以下である。

#### 【0103】

##### 4-2. 架橋剤

本発明では、画像形成層面の何れかの層に架橋剤を含有させることが好ましい。より好ましくは、アルカリ増粘型ラテックスを含有する層に添加する場合である。架橋剤を添加することで、アルカリ増粘型ラテックスを含有する層疎水性、耐水性が高まり、優れた熱現像感光材料となる。

#### 【0104】

架橋剤としては、アミノ基やカルボキシル基と反応する基を分子内に複数含有すればよく、架橋剤の種類については特に限定されない。架橋剤の例としては、T. H. James 著「THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION」（Macmillan Publishing Co.，Inc. 刊、1977年刊）77～87頁に記載されており、無機化合物の架橋

剤（例えば、クロムみょうばん）および有機化合物の架橋剤のいずれも好ましいが、有機化合物の架橋剤がより好ましい。

【0105】

また、架橋剤としては、カルボキシル基と反応する基を分子内に複数含有すればよく、架橋剤の種類については特に限定されない。

有機化合物の架橋剤として好ましい化合物は、カルボン酸誘導体、カルバミン酸誘導体、スルホン酸エステル化合物、スルホニル化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、イソシアネート化合物、カルボジイミド化合物、およびオキサゾリン化合物を挙げることができる。より好ましくは、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、カルボジイミド化合物およびオキサゾリン化合物である。これらの架橋剤を1種類単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

10

【0106】

具体的には、以下の化合物を挙げることができるが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0107】

（カルボジイミド化合物）

水溶性または水分散性のカルボジイミド化合物が好ましく、例として、特開昭59-187029号公報および特公平5-27450号公報に記載のイソホロンジイソシアネート由来のポリカルボジイミド、特開平7-330849号公報記載のテトラメチルキシレンジイソシアネート由来のカルボジイミド化合物、特開平10-30024号公報記載の他分岐型カルボジイミド化合物、および特開2000-7642号公報記載のジシクロヘキシルメタンジイソシアネート由来のカルボジイミド化合物を挙げることができる。

20

【0108】

（オキサゾリン化合物）

水溶性または水分散性のオキサゾリン化合物が好ましく、例として、特開2001-215653号公報記載のオキサゾリン化合物を挙げることができる。。

【0109】

（イソシアネート化合物）

水と反応し得る化合物であるので、ポットライフの点で水分散性のイソシアネート化合物が好ましく、特に自己乳化性を有するものが好ましい。例として、特開平7-304841号公報、特開平8-277315号公報、特開平10-45866号公報、特開平9-71720号公報、特開平9-328654号公報、特開平9-104814号公報、特開2000-194045号公報、特開2000-194237号公報、および特開2003-64149号公報記載の水分散性イソシアネート化合物を挙げることができる。

30

【0110】

（エポキシ化合物）

水溶性または水分散性のエポキシ化合物が好ましく、例として、特開平6-329877号公報、および特開平7-309954号公報記載の水分散性エポキシ化合物を挙げることができる。

40

【0111】

本発明に用いることのできる架橋剤のより具体的な例を以下に示すが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0112】

（エポキシ化合物）

商品名：ディックファイン EM-60（大日本インキ化学工業（株））

【0113】

（イソシアネート化合物）

商品名：デュラネート WB40-100（旭化成（株））

デュラネート WB40-80D（旭化成（株））

デュラネート WT20-100（旭化成（株））

50

デュラネート WT 30-100 (旭化成 (株))  
CR-60N (大日本インキ化学工業)

## 【0114】

(カルボジイミド化合物)

商品名：カルボジライト V-02 (日清紡 (株))  
カルボジライト V-02-L2 (日清紡 (株))  
カルボジライト V-04 (日清紡 (株))  
カルボジライト V-06 (日清紡 (株))  
カルボジライト E-01 (日清紡 (株))  
カルボジライト E-02 (日清紡 (株))

10

## 【0115】

(オキサゾリン化合物)

商品名：エポクロス K-1010E (日本触媒 (株))  
エポクロス K-1020E (日本触媒 (株))  
エポクロス K-1030E (日本触媒 (株))  
エポクロス K-2010E (日本触媒 (株))  
エポクロス K-2020E (日本触媒 (株))  
エポクロス K-2030E (日本触媒 (株))  
エポクロス WS-500 (日本触媒 (株))  
エポクロス WS-700 (日本触媒 (株))

20

## 【0116】

本発明に用いられる架橋剤は、バインダー溶液にあらかじめ混合した状態で添加してもよく、また塗布液の調製過程の最後に添加されてもよく、あるいは塗布する直前に添加することもできる。

## 【0117】

本発明に用いられる架橋剤の使用量としては、含まれる構成層のバインダー100質量部に対して0.5質量部以上200質量部以下であることが好ましく、2質量部以上100質量部以下であることがより好ましく、さらには3質量部以上50質量部以下であることがより好ましい。

## 【0118】

30

## 5. 画像形成層

以下に、画像形成層の含有成分について説明する。

## 5-1. 有機銀塩の説明

## 1) 組成

本発明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90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。

40

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

50

は0.1モル%以下の脂肪酸銀を用いることが好ましい。

【0119】

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。

【0120】

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。

10

【0121】

2) 形状

本発明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。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

20

$$x = b / a$$

【0122】

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)としたとき、 $x(\text{平均}) \geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x(\text{平均}) \geq 1.5$ 、より好ましくは $15 \geq x(\text{平均}) \geq 1.5$ である。因みに針状とは $1 \leq x(\text{平均}) < 1.5$ である。

【0123】

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0.01μm以上0.3μm以下が好ましく0.1μm以上0.23μm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。

30

【0124】

前記球相当直径を0.05μm以上1μm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、0.1μm以上1μm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。

40

【0125】

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

50

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。

#### 【0126】

##### 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。

#### 【0127】

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1molに対し1mol%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1mol%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。

#### 【0128】

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1mol%以上30mol%以下の範囲が好ましく、更に2mol%以上20mol%以下、特に3mol%以上15mol%以下の範囲が好ましい。混合する際に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。

#### 【0129】

##### 4) 添加量

本発明における有機銀塩は所望の量で使用するが、ハロゲン化銀も含めた全塗布銀量として0.1g/m<sup>2</sup>以上5.0g/m<sup>2</sup>以下が好ましく、より好ましくは0.3g/m<sup>2</sup>以上3.0g/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは0.5g/m<sup>2</sup>以上2.0g/m<sup>2</sup>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1.8g/m<sup>2</sup>以下、より好ましくは1.6g/m<sup>2</sup>以下、更に好ましくは1.3g/m<sup>2</sup>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。

#### 【0130】

##### 5-2. 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。

#### 【0131】

##### (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。特に、本発明では、下記一般式(H)で表される有機ポリハロゲン化合物であることが、未露光感光材料の画像保存性（生保存性）、特に暗所での高温条件下での保存によるカブリの上昇を改良できる点から好ましい。

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、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>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。

#### 【0132】

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。

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σ<sub>p</sub>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<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>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<sub>2</sub>-、-C(=O)N(R)-、-SO<sub>2</sub>N(R)-を表し、より好ましくは-C(=O)-、-SO<sub>2</sub>-、-C(=O)N(R)-であり、特に好ましくは-SO<sub>2</sub>-、-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<sub>2</sub>-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<sub>3</sub>H基又はその塩、PO<sub>3</sub>H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。

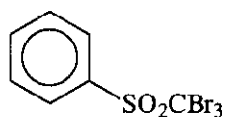
#### 【0133】

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。

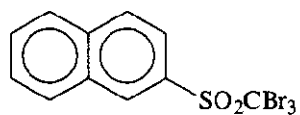
#### 【0134】

## 【化 2】

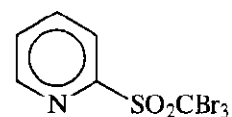
(H-1)



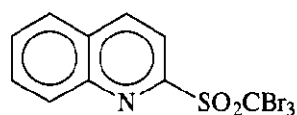
(H-2)



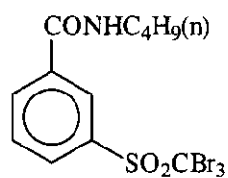
(H-3)



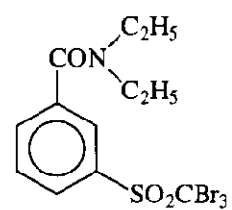
(H-4)



(H-5)

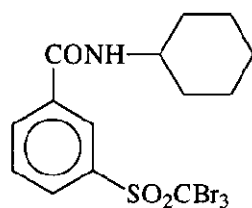


(H-6)

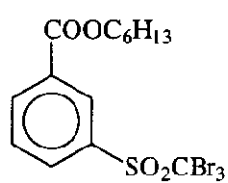


10

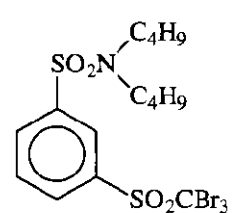
(H-7)



(H-8)

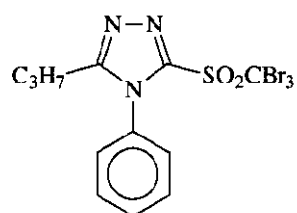


(H-9)

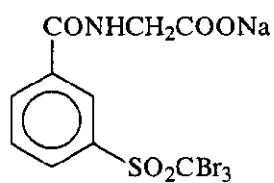


20

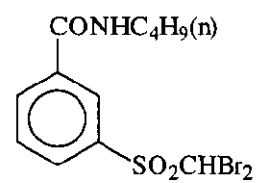
(H-10)



(H-11)

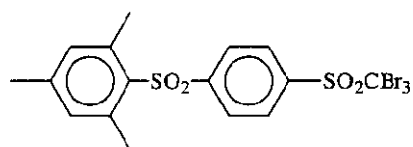


(H-12)

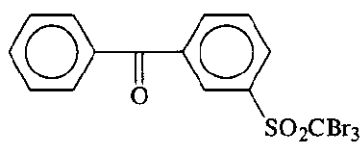


30

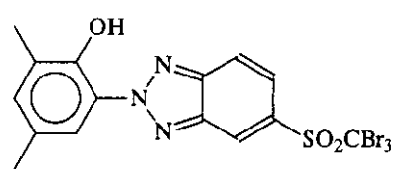
(H-13)



(H-14)



(H-15)

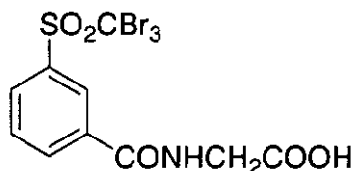


40

## 【0135】

## 【化 3】

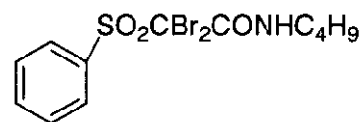
(H-16)



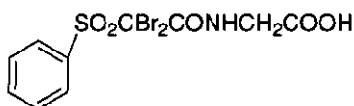
(H-17)



(H-18)



(H-19)



10

## 【0136】

また、一般式(H)で表される化合物を2種以上併用すると、前述した未露光感光材料の生保存性、露光、熱現像後の画像保存性、特に生保存による自然経時でのカブリ上昇を更に改良できるために好ましい。併用する場合の組み合わせは、それらの含有量の割合で含む混合物の融解温度が、熱現像温度に対して $-10^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 以下になることが好ましい。熱現像温度が $120^{\circ}\text{C}$ の場合に具体的な一般式(H)で表される化合物の好ましい組み合わせは、(H-5)と(H-1)( $129^{\circ}\text{C}$ 、差は $9^{\circ}\text{C}$ )、(H-2)と(H-5)( $154^{\circ}\text{C}$ 、差は $34^{\circ}\text{C}$ )、(H-1)と(H-4)( $122^{\circ}\text{C}$ 、差は $2^{\circ}\text{C}$ )、(H-2)と(H-4)( $132^{\circ}\text{C}$ 、差は $12^{\circ}\text{C}$ )、(H-4)と(H-5)( $129^{\circ}\text{C}$ 、差は $9^{\circ}\text{C}$ )などであるが、これらに限定されるものではない。

20

一般式(H)で表される化合物を2種以上併用する場合、2種以上の化合物の合計は、熱現像画像記録材料 $1\text{ m}^2$ 当たりの塗布量として、 $1 \times 10^{-6}\text{ mol/m}^2$ 以上 $1 \times 10^{-2}\text{ mol/m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}\text{ mol/m}^2$ であり、さらに好ましくは $2 \times 10^{-5}\text{ mol/m}^2$ 以上 $2 \times 10^{-3}\text{ mol/m}^2$ 以下である。一般式(H)で表される化合物の組み合わせの割合(モル比率)は特に限定されないが、例えば2種の一般式(H)で表される化合物を用いる場合には、例えば $0.5:99.5 \sim 99.5:0.5$ の範囲で任意の割合とすることができる。3種以上の一般式(H)で表される化合物を用いる場合は、最もモル比率の高い化合物を除いた残りの一般式(H)で表される化合物の合計モル比率を $0.5\%$ 以上とすることができる。

30

## 【0137】

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、US3874946号、US4756999号、US5340712号、US5369000号、US5464737号、US6506548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。

40

50

## 【0138】

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 $1 \times 10^{-2}$ モル以上0.2モル以下の範囲で使用する事が好ましい。

## 【0139】

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。

## 【0140】

## (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)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。

## 【0141】

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 $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

## 【0142】

## 5-3. 還元剤の説明

本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、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。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0803764A1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。

本発明において、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い。特に、

一般式(R)

## 【0143】

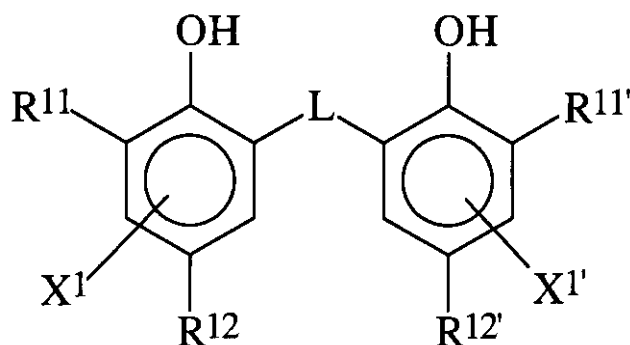
10

20

30

40

## 【化 4】



10

## 【0144】

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  $-CH R^{13}-$  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。

## 【0145】

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。

## 【0146】

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。

## 【0147】

## 3) L

L は、 $-S-$  基又は  $-CH R^{13}-$  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

## 【0148】

## 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

50

チル基、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。

#### 【0149】

$R^{12}$ 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。

10

$X^1$ 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。

#### 【0150】

Lは好ましくは $-CHR^{13}-$ 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

#### 【0151】

$R^{11}$ 、 $R^{11'}$ 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。

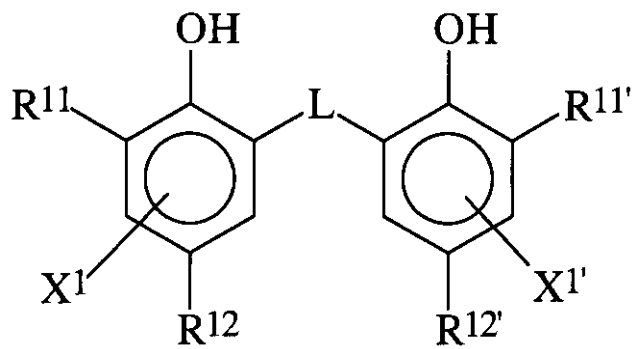
30

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。

#### 【0152】

本発明においては、下記一般式（R1）で表される還元剤であることが好ましい。  
一般式（R1）

【化 5】



10

一般式 (R 1) において、一般式 (R) と異なる部分は、 $R^{11}$  及び  $R^{11'}$  である。 $R^{11}$  及び  $R^{11'}$  は、各々独立に炭素数 1 ～ 15 の 2 級又は 3 級のアルキル基を表す。 $R^{12}$ 、 $R^{12'}$ 、 $L$ 、 $X^1$  及び  $X^{1'}$  は、それぞれ一般式 (R) の場合と同様である。

【0153】

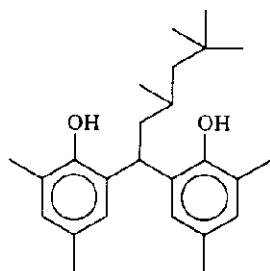
以下に、一般式 (R) で表される化合物をはじめとする本発明における還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0154】

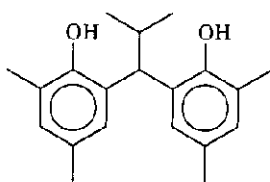
20

## 【化 6】

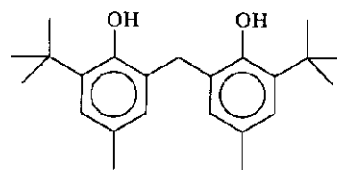
(R-1)



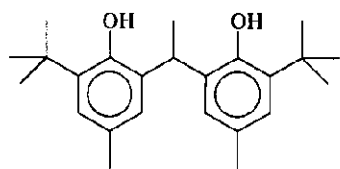
(R-2)



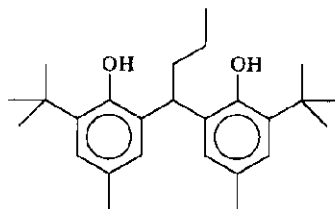
(R-3)



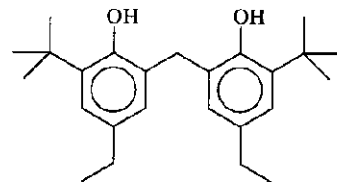
(R-4)



(R-5)

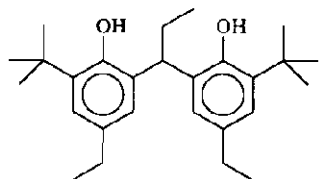


(R-6)

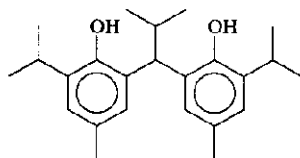


10

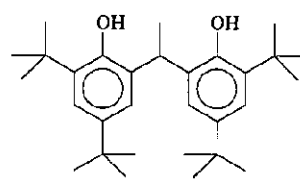
(R-7)



(R-8)

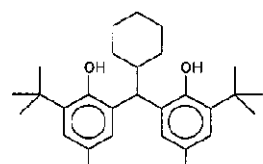


(R-9)

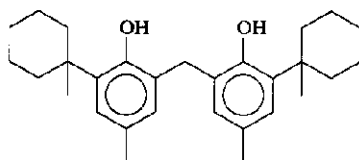


20

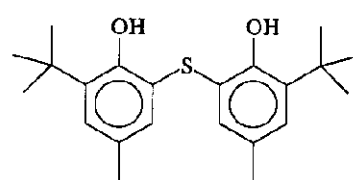
(R-10)



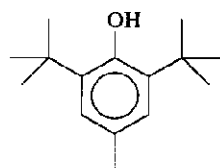
(R-11)



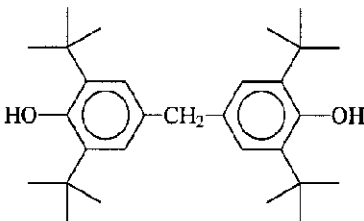
(R-12)



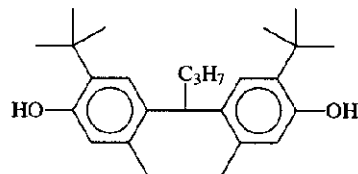
(R-13)



(R-14)

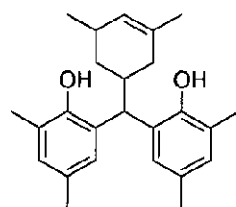


(R-15)

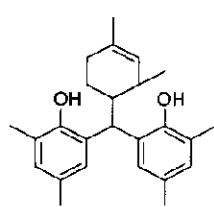


30

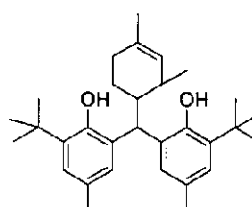
(R-16)



(R-17)



(R-18)



40

## 【0155】

上記以外の本発明における好ましい還元剤の例は特開2001-188314号、同2001-209145号、同2001-350235号、同2002-156727号、EP1278101A2号に記載された化合物である。

## 【0156】

本発明において還元剤の添加量は、感材全体として0.1g/m<sup>2</sup>以上3.0g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましく、より好ましくは0.2g/m<sup>2</sup>以上2.0g/m<sup>2</sup>以下で、さら

50

に好ましくは $0.3 \text{ g/m}^2$ 以上 $1.0 \text{ g/m}^2$ 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。

#### 【0157】

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。

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、トリクレジルホスフェート、ジオクチルセバケートあるいはトリ(2-エチルヘキシル)ホスフェートなどのオイル、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、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムやオレオイル-N-メチルタウリン酸ナトリウム、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム等の界面活性剤を添加して機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。このとき、油滴の粘度や屈折率の調整の目的で $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマーやポリ(ト-ブチルアクリルアミド)等のポリマーを添加することも好ましい。

10

#### 【0158】

また、固体微粒子分散法としては、還元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。

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 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下の微粒子として添加するのが好ましい。本願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

#### 【0159】

##### 5-4. 現像促進剤の説明

本発明では、現像促進剤を添加することが好ましい。

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。

40

#### 【0160】

本発明においては、現像促進剤は、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%以下の範囲で使用される。

#### 【0161】

50

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。

#### 【0162】

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、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、又はスルファモイル基を表す。

#### 【0163】

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、チオフエ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。

#### 【0164】

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いてもよく、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。

#### 【0165】

$Q_2$  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。

#### 【0166】

$Q_2$  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 6～4

10

20

30

40

50

0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<sub>2</sub>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。

#### 【0167】

Q<sub>2</sub>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<sub>2</sub>で表されるスルホニル基は、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。

#### 【0168】

Q<sub>2</sub>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。Q<sub>2</sub>で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記のQ<sub>1</sub>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。

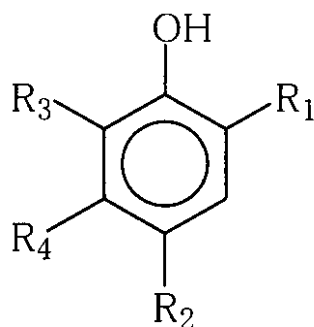
#### 【0169】

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。Q<sub>1</sub>としては5～6員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、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、チアジアゾール環、オキサゾール環、イソチアジアゾール環、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、Q<sub>2</sub>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。

#### 【0170】

一般式(A-2)

#### 【化7】



10

20

30

40

50

## 【0171】

一般式(A-2)においてR<sub>1</sub>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。R<sub>2</sub>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。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ一般式(A-1)の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

R<sub>1</sub>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。R<sub>2</sub>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)、アリールオキシ基(フェノキシ基、ナフトキシ基など)である。

R<sub>3</sub>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。R<sub>4</sub>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R<sub>1</sub>と同様である。R<sub>4</sub>がアシルアミノ基である場合R<sub>4</sub>はR<sub>3</sub>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。

## 【0172】

一般式(A-2)においてR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>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、R<sub>1</sub>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。R<sub>2</sub>はアルコキシ基、アリー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。

## 【0173】

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。

## 【0174】

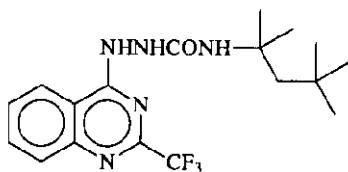
10

20

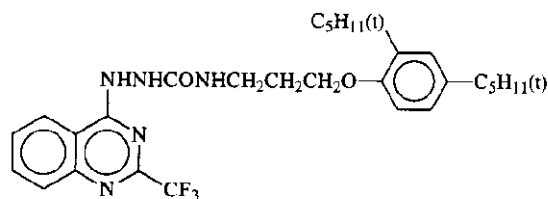
30

## 【化 8】

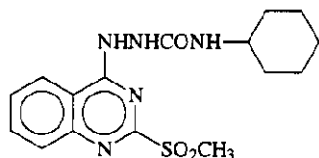
(A-1)



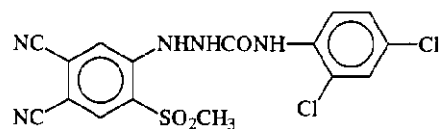
(A-2)



(A-3)

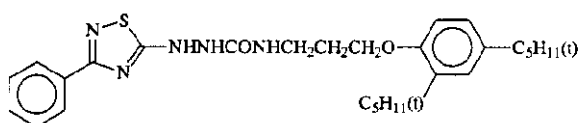


(A-4)

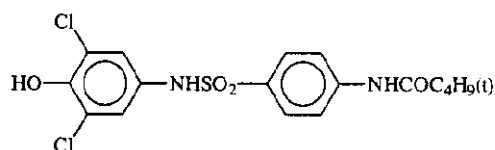


10

(A-5)

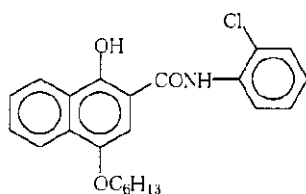


(A-6)

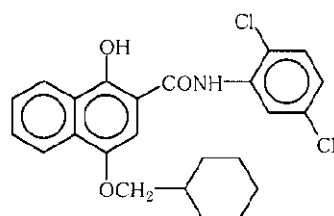


20

(A-7)

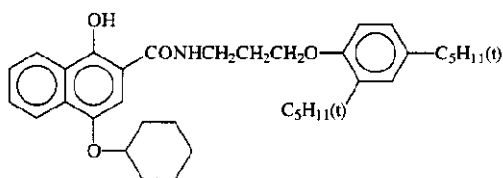


(A-8)

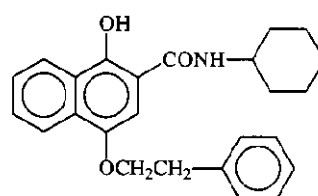


30

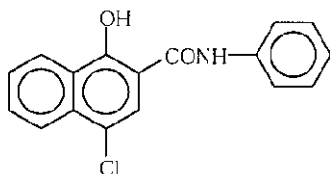
(A-9)



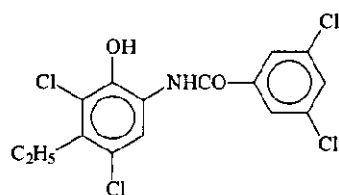
(A-10)



(A-11)



(A-12)



40

## 【0175】

## 5-5. 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ましい。

50

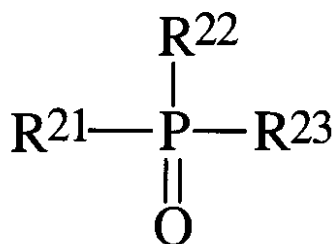
水酸基又はアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ 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9】



【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。

【0178】

10

20

30

40

50

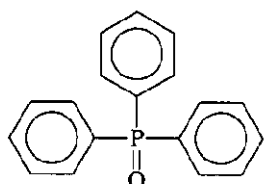
$R^{21}$ ないし $R^{23}$ としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では $R^{21}$ ないし $R^{23}$ のうち少なくとも一つ以上がアルキル基又はアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基又はアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では $R^{21}$ ないし $R^{23}$ が同一の基である場合が好ましい。

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。

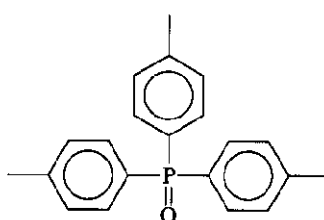
【0179】

【化10】

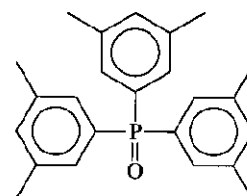
(D-1)



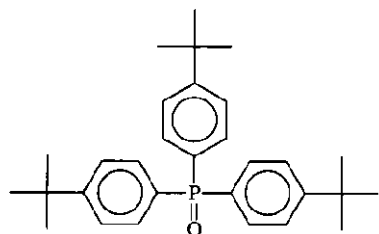
(D-2)



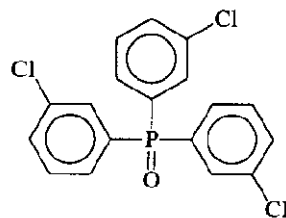
(D-3)



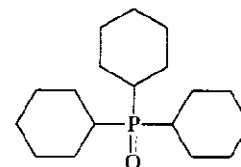
(D-4)



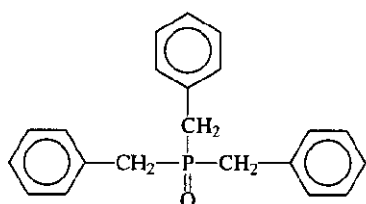
(D-5)



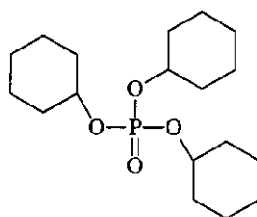
(D-6)



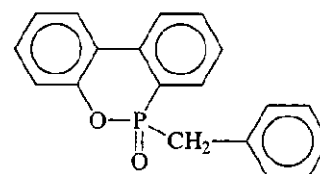
(D-7)



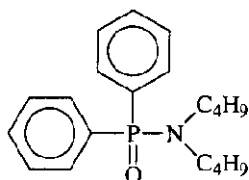
(D-8)



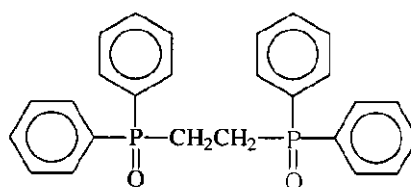
(D-9)



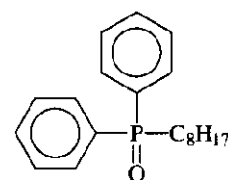
(D-10)



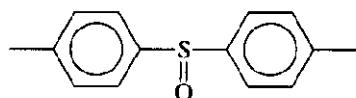
(D-11)



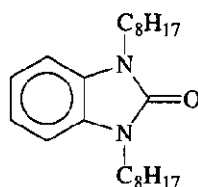
(D-12)



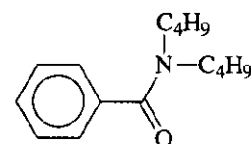
(D-13)



(D-14)



(D-15)



10

20

30

40

50

## 【0180】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号明細書、特開2002-156727号、特開2002-318431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。

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事が好ましく、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】

## 5-6. 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。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。

## 【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 $\mu$ m以下、より好ましくは0.01 $\mu$ m以上0.15 $\mu$ m以下、更に好ましくは0.02 $\mu$ m以上0.12 $\mu$ 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。

## 【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

10

20

30

40

50

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。

#### 【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むことができる。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 $1 \times 10^{-9}$ モル以上 $1 \times 10^{-3}$ 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。

10

#### 【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。

20

#### 【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。

30

#### 【0189】

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

40

#### 【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、AgI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

50

微粒子を製造することが可能となった。

【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。

【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(I I)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。

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 $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルである。

【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7-128768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11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284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。

【0198】

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、カリウムブロロオーレート、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5858637号、特願2001-79450号に記載の金増感剤も好ましく用いられる。

#### 【0199】

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 $5 \times 10^{-4}$ 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293,917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。

#### 【0200】

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リアディ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。

#### 【0201】

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。

#### 【0202】

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、引き続く結合開裂反応を伴って、さらに1電子も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、引き続く結合形成反応を経た後に、さらに1電子も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。

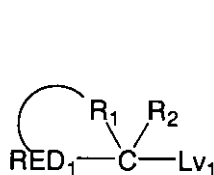
タイプ1の化合物で、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに1電子を放出し得る化合物としては、特開平9-211769号（具体例：28～32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1～S-37）、特開平9-211774号、特開平11-95355号（具体例：化合物INV1～36）、特表2001-500996号（具体例：化合物1～74、80～87、92～122）、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号（具体例：化合物INV1～35）、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの特許に記載の「1光子2電子増感剤」または「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。 10

#### 【0205】

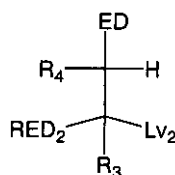
またタイプ1の化合物で、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物としては、一般式(1)（特開2003-114487号に記載の一般式(1)と同義）、一般式(2)（特開2003-114487号に記載の一般式(2)と同義）、一般式(3)（特開2003-114488号に記載の一般式(1)と同義）、一般式(4)（特開2003-114488号に記載の一般式(2)と同義）、一般式(5)（特開2003-114488号に記載の一般式(3)と同義）、一般式(6)（特開2003-75950号に記載の一般式(1)と同義）、一般式(7)（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）、または化学反応式(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。 20

#### 【0206】

##### 【化11】



一般式(1)



一般式(2)

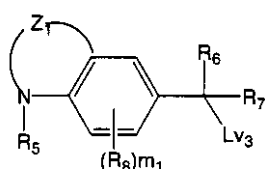
30

#### 【0207】

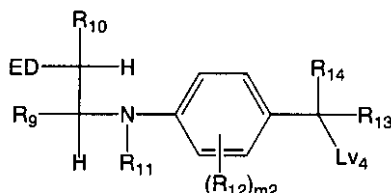
一般式(1)及び(2)中、RED<sub>1</sub>、RED<sub>2</sub>は還元性基を表す。R<sub>1</sub>は炭素原子(C)とRED<sub>1</sub>とともに5員もしくは6員の芳香族環（芳香族ヘテロ環を含む）のテトラヒドロ体、もしくはヘキサヒドロ体に相当する環状構造を形成しうる非金属原子団を表す。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子または置換基を表す。Lv<sub>1</sub>、Lv<sub>2</sub>は脱離基を表す。EDは電子供与性基を表す。 40

#### 【0208】

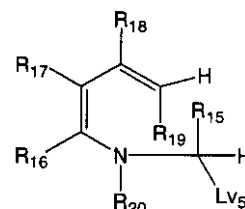
## 【化 1 2】



一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)

10

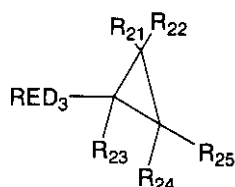
## 【0 2 0 9】

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。 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$  は水素原子または置換基を表す。 $R_{20}$  は水素原子または置換基を表すが、 $R_{20}$  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また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。

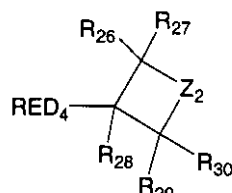
## 【0 2 1 0】

20

## 【化 1 3】



一般式 (6)



一般式 (7)

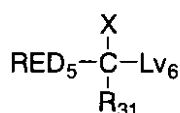
30

## 【0 2 1 1】

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

## 【0 2 1 2】

## 【化 1 4】



一般式 (8)

40

## 【0 2 1 3】

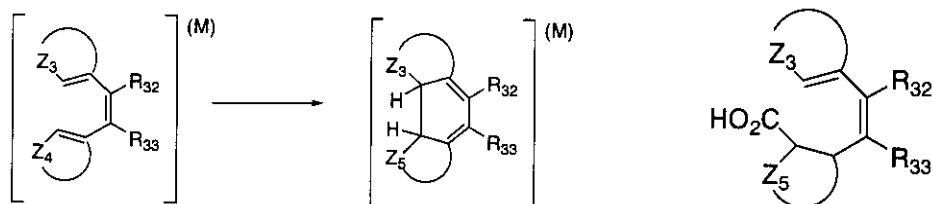
一般式 (8) 中、 $RED_5$  は還元性基でありアリールアミノ基またはヘテロ環アミノ基を表す。 $R_{31}$  は水素原子または置換基を表す。 $X$  はアルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルアミノ基

50

、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。Lv<sub>6</sub>は脱離基でありカルボキシ基もしくはその塩または水素原子を表す。

【0214】

【化15】



化学反応式 (1)

一般式 (9)

10

【0215】

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<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>は水素原子または置換基を表す。Z<sub>3</sub>はC=Cとともに5員または6員のヘテロ環を形成する基を表す。Z<sub>4</sub>はC=Cとともに5員または6員のアリール基また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、またはカチオンを表す。一般式 (9) 中、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、Z<sub>3</sub>は化学反応式 (1) 中のものと同義である。Z<sub>5</sub>はC-Cとともに5員または6員の環状脂肪族炭化水素基またはヘテロ環基を形成する基を表す。

20

【0216】

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、引き続き結合形成反応を伴って、さらに1電子も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。

30

【0217】

一般式 (10) ; RED<sub>6</sub>-Q-Y

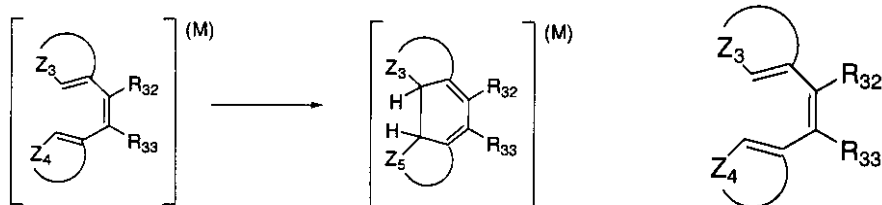
【0218】

一般式 (10) 中、RED<sub>6</sub>は1電子酸化される還元性基をあらわす。YはRED<sub>6</sub>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、また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<sub>6</sub>とYを連結する連結基を表す。

40

【0219】

## 【化 1 6】



化学反応式 (1)

一般式 (1 1)

10

## 【0 2 2 0】

一般式 (1 1) 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、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$  は水素原子または置換基を表す。 $Z_3$  は  $C=C$  とともに 5 員または 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 員または 6 員のアリール基また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 員または 6 員の環状脂肪族炭化水素基また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、またはカチオンを表す。一般式 (1 1) 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

## 【0 2 2 1】

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、または「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 2 0 0 3 - 1 5 6 8 2 3 号明細書の 1 6 頁右 1 行目～1 7 頁右 1 2 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 1 7 頁右 3 4 行目～1 8 頁左 6 行目に記載の構造である。

## 【0 2 2 2】

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

## 【0 2 2 3】

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）、またはイミノ銀 ( $>NAg$ ) 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、およ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、および 5-メルカプトテトラゾール基である。

40

## 【0 2 2 4】

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。

## 【0 2 2 5】

50

また窒素またはリンの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（またはヘテロアリアル）アンモニオ基、アルキルジアリアル（またはヘテロアリアル）アンモニオ基など）または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（またはヘテロアリアル）ホスホニオ基、アルキルジアリアル（またはヘテロアリアル）ホスホニオ基、トリアリアル（またはヘテロアリアル）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、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{Ph}_4\text{B}^-$ 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、ブロモイオンまた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またはリンの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またはリンの4級塩構造を表す。 $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_2$ 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、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに $\text{R}_\text{N}$ 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)または(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または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。

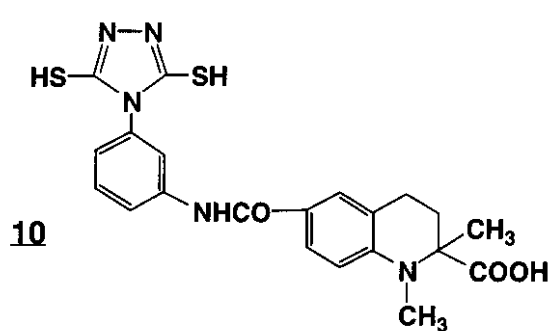
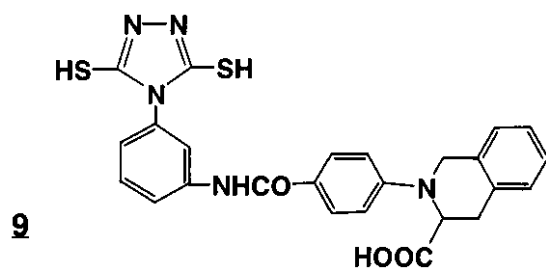
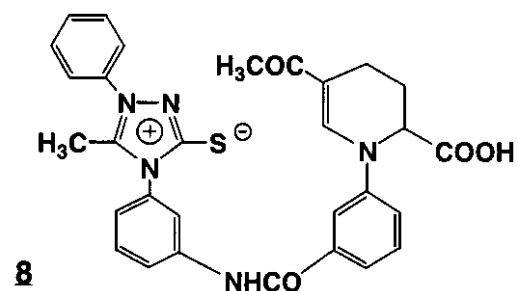
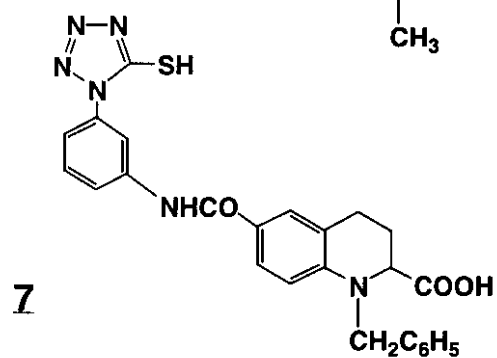
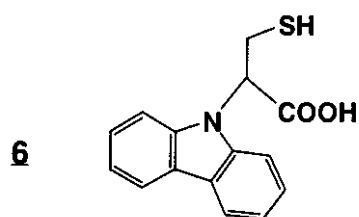
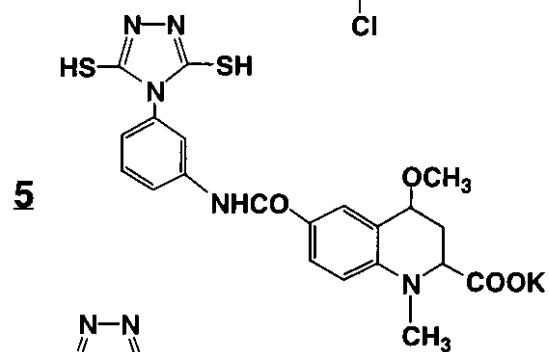
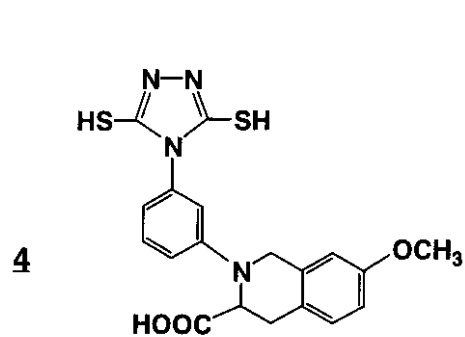
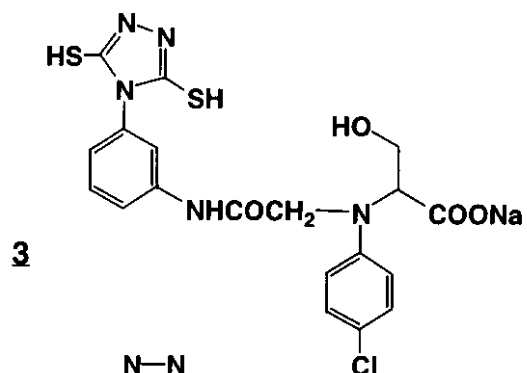
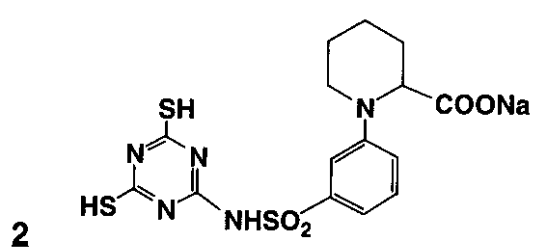
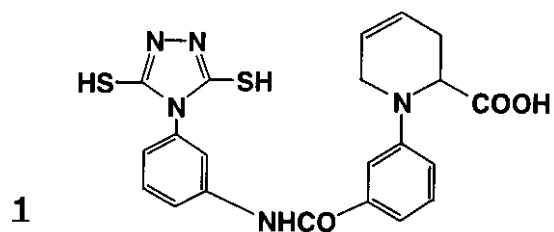
30

## 【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。

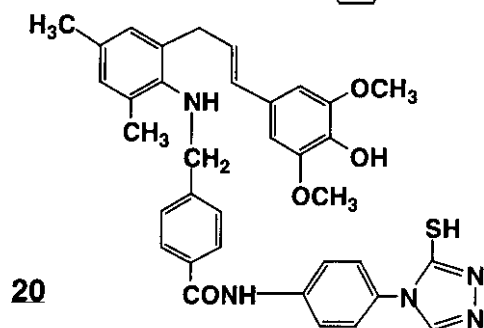
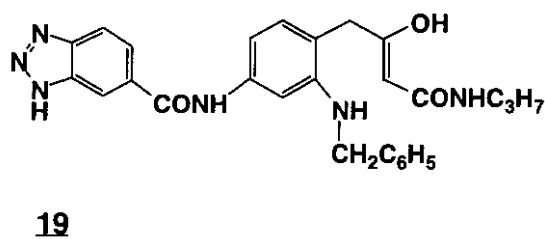
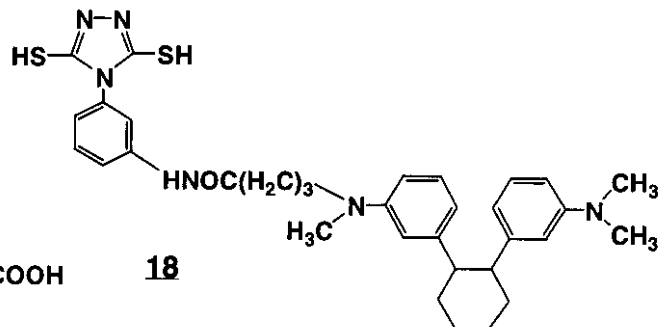
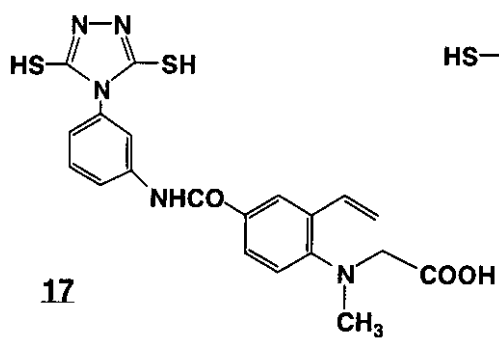
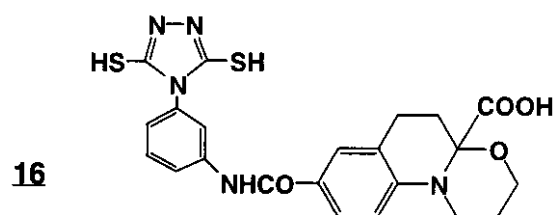
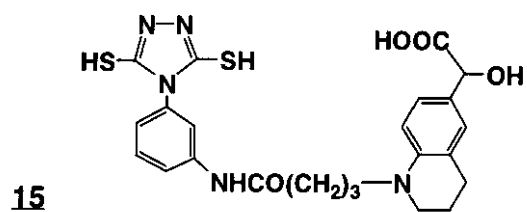
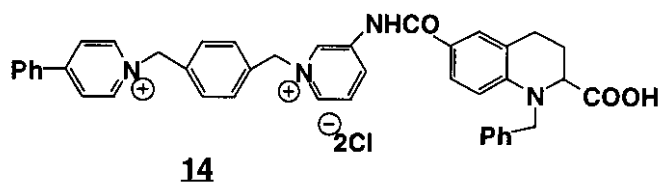
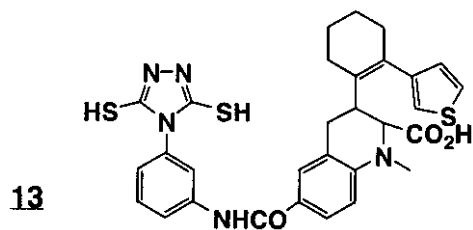
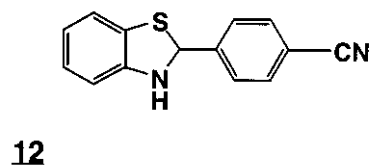
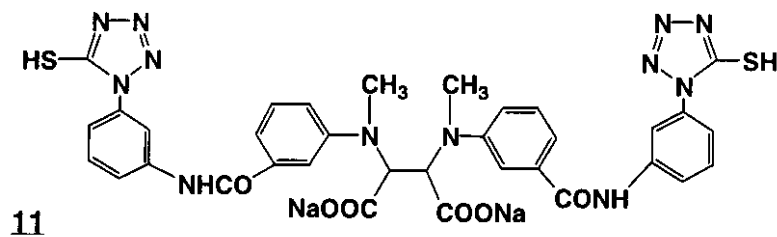
## 【0231】

【化 1 7】



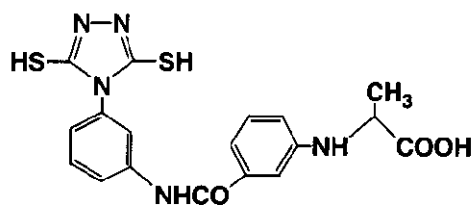
【 0 2 3 2 】

【化 1 8】

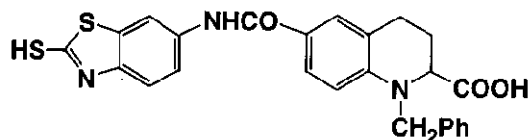


【 0 2 3 3】

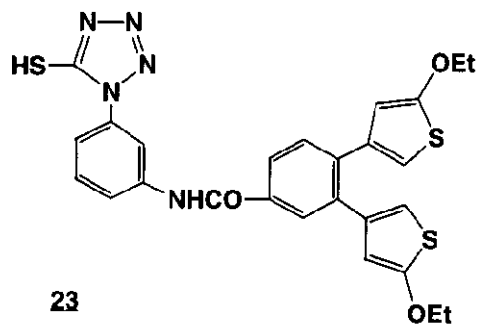
【化 19】



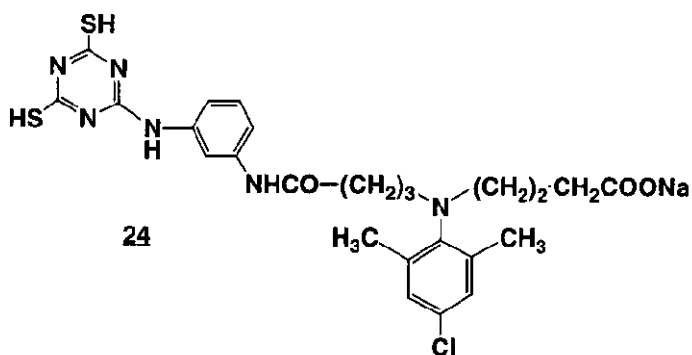
21



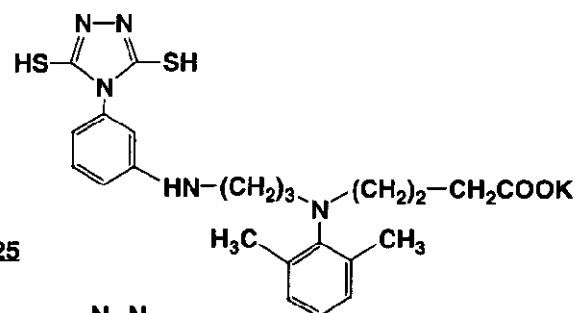
22



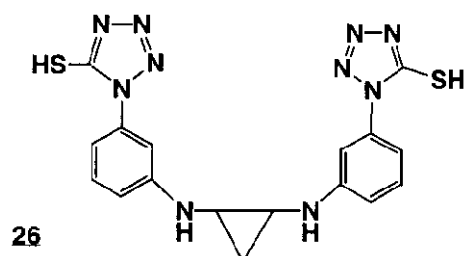
23



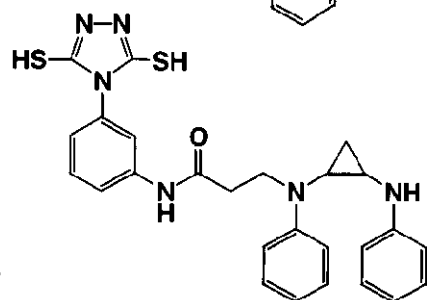
24



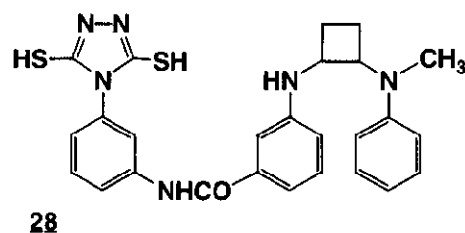
25



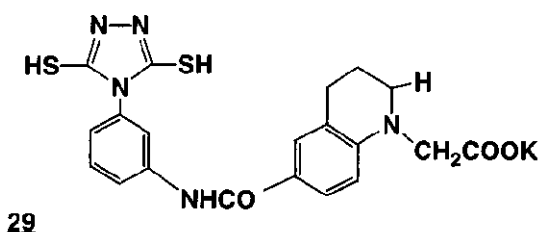
26



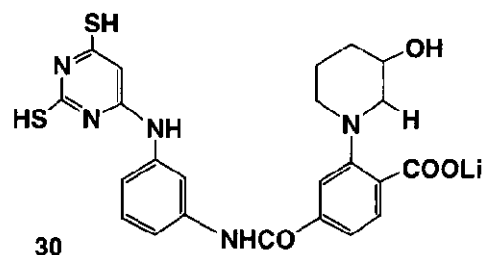
27



28



29



30

10

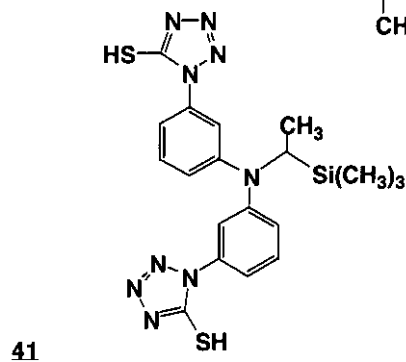
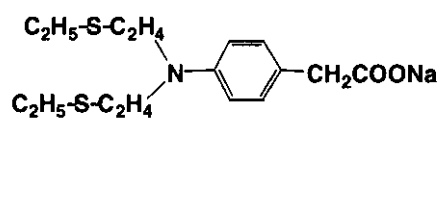
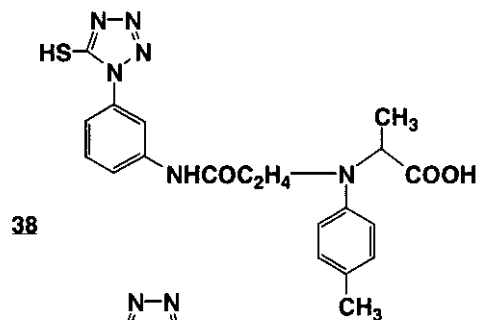
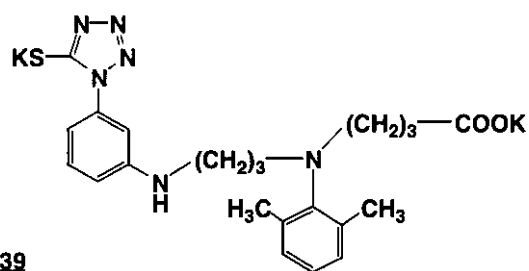
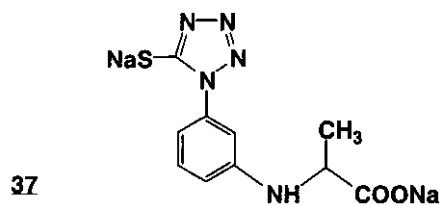
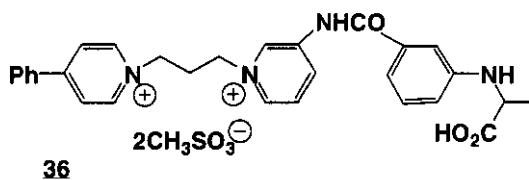
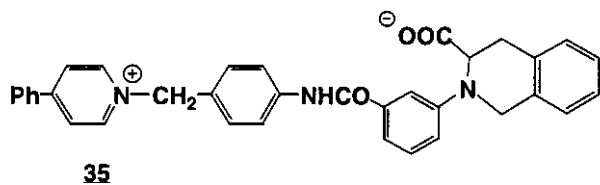
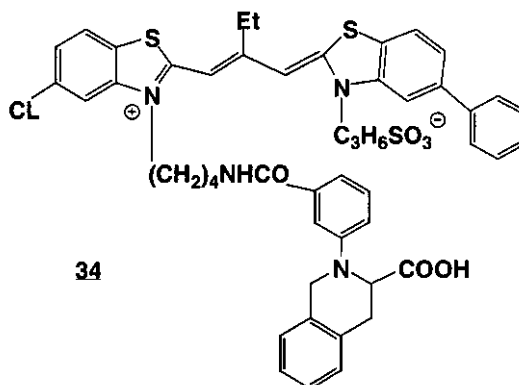
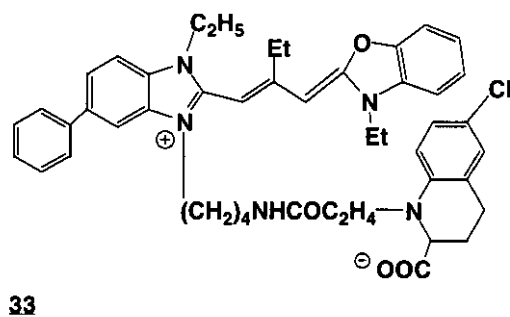
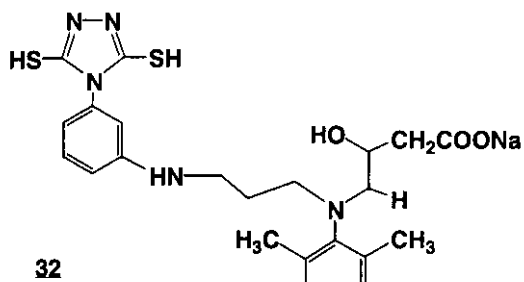
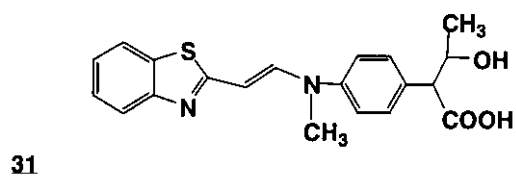
20

30

40

【 0 2 3 4 】

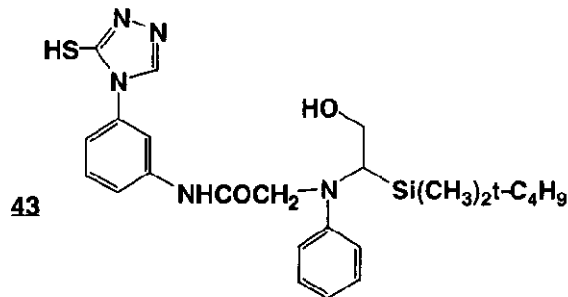
【化 2 0】



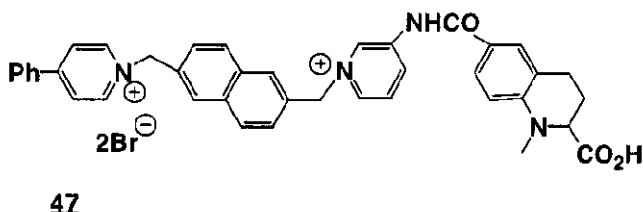
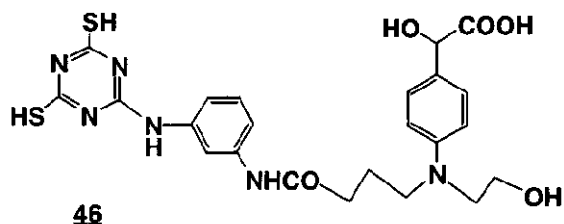
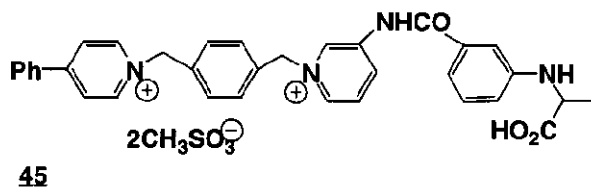
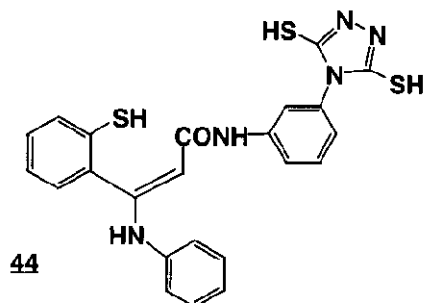
【 0 2 3 5】

42

43



10



20

本発明におけるタイプ1およびタイプ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。

本発明におけるタイプ1およびタイプ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また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を高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

本発明におけるタイプ1およびタイプ2の化合物は乳剤層（画像形成層）中に使用する  
40  
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、 $1 \times 10^{-9}$ モル以上 $5 \times 10^{-2}$ モル以下、更に好ましくは $1 \times 10^{-8}$   
 $^{-8}$ モル以上 $2 \times 10^{-3}$ 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。

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。

## 50

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 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ー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ェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチオフェン基、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】

10

20

30

40

50

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-チアジアゾール基など)、又はイミノ銀 ( $>N Ag$ ) 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。 10

#### 【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)、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_1-$ 、これらの連結基の組み合わせ等があげられる。ここで  $R_1$  は水素原子、アルキル基、ヘテロ環基、アリール基を表わす。 20

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。 30

#### 【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タンメトリーの技法で、具体的には試料をメタノール: pH 6.5 ブリトナーロビンソン緩衝液 (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、白金線を対極に用い、飽和カロメル電極を参照電極に用いて、25℃、1000 回転/分、20 mV/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。 40

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 -0.3 V ~ 約 1.0 V の範囲にあることが好ましい。より好ましくは約 -0.1 V ~ 約 0.8 V の範囲であり、特に好ましくは約 0 ~ 約 0.7 V 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。 30

## 【0249】

本発明における式（I）の化合物は、その中にカップラー等の不動態写真用添加剤におい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1-100530号に記載のものが挙げられる。

## 【0250】

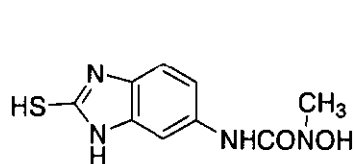
本発明における式（I）の化合物はビス体、トリス体であっても良い。本発明における式（I）の化合物の分子量は好ましくは100～10000の間であり、より好ましくは120～1000の間であり、特に好ましくは150～500の間である。

## 【0251】

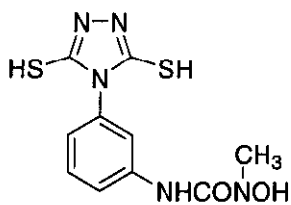
以下に本発明における式（I）の化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 10

## 【0252】

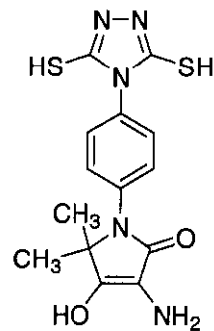
## 【化 2 2】



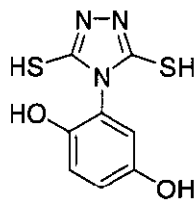
(1)



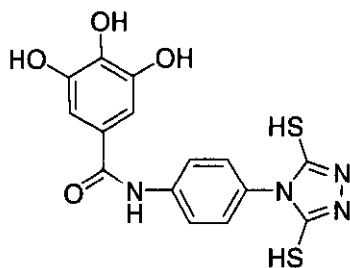
(2)



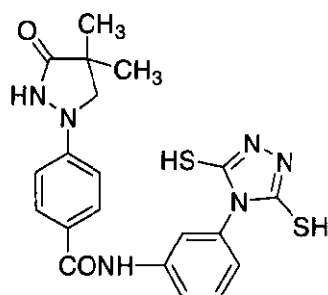
(3)



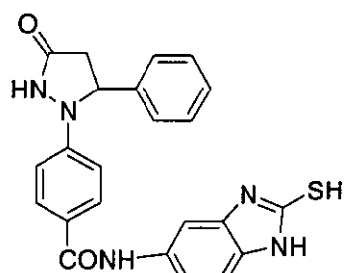
(4)



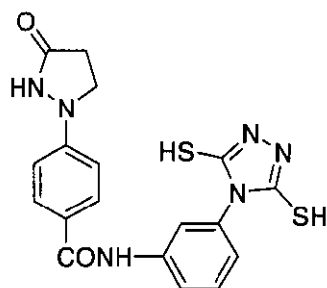
(5)



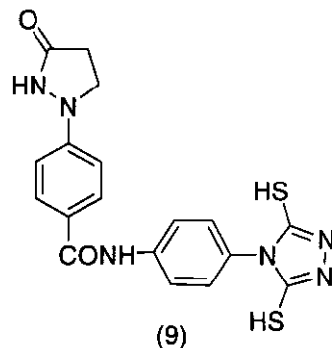
(6)



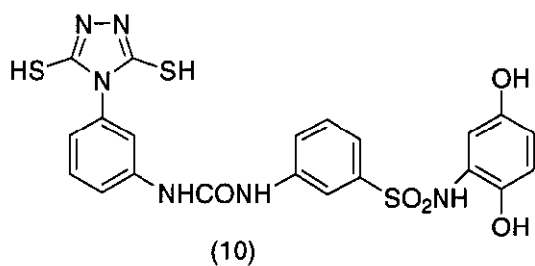
(7)



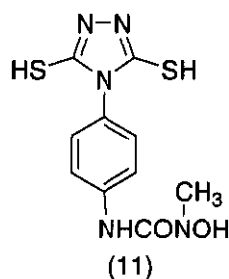
(8)



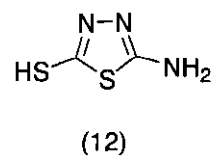
(9)



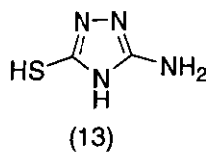
(10)



(11)



(12)



(13)

10

20

30

40

50

## 【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。

## 【0254】

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、一種の化合物を単独で用いてもよいが、同時に2種類以上の化合物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。

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、 $1 \times 10^{-6}$ モル以上1モル以下、好ましくは $1 \times 10^{-5}$ モル以上 $5 \times 10^{-1}$ モル以下、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル以上 $1 \times 10^{-1}$ 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。

## 【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0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

## 【0258】

## 12) 塗布量

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材1m<sup>2</sup>当たりの塗布銀量で示して、0.03g/m<sup>2</sup>以上0.6g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましく、0.05g/m<sup>2</sup>以上0.4g/m<sup>2</sup>以下であることがさらに好ましく、0.07g/m<sup>2</sup>以上0.3g/m<sup>2</sup>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

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。

10

20

30

40

50

## 【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】

## 5-7. 好ましい塗布液の溶媒の説明

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/他、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%）。

## 【0262】

## 5-9. その他の添加剤

## 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。

## 【0263】

## 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い。本発明で用いる色調剤としては、これまで有機銀塩を利用した熱現像感光材料において使われている色調剤であれば特に制限なく使用することができる。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。例えば、特開昭46-6077号公報、同47-10282号公報、同49-5019号公報、同49-5020号公報、同49-91215号公報、同49-91215号公報、同50-2524号公報、同50-32927号公報、同50-67132号公報、同50-67641号公報、同50-114217号公報、同51-3223号公報、同51-27923号公報、同52-14788号公報、同52-99813号公報、同53-1020号公報、同53-76020号公報、同54-156524号公報、同54-156525号公報、同61-183642号公報、特開平4-56848号公報、特公昭49-10727号公報、同54-20333号公報、米国特許第3,080,254号明細書、同第3,446,648号明細書、同第3,782,941号明細書、同第4,123,282号明細書、同第4,510,236号明細書、英国特許第1,380,795号明細書、ベルギー特許第841,910号明細書などに開示されているものを適宜使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0264】

色調剤の具体例としては、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド（例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート）；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド、（例えば、（N,N-ジメチルアミノメチル）フタルイミドおよびN,N-（ジメチルアミノメチル）-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤（例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス（1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、1,8-（3,6-ジアザオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）および2-トリブロモメチルスルホニル）-（ベンゾチアゾール））；ならびに3-エチル-5-〔（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン）-1-メチルエチリデン〕-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または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および2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体（例えば、4-（1-ナフチル）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、6-イソブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体）もしくは金属塩、；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム（III）酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム（III）酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン（例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ（o-クロロフェニル）-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン）などを挙げることができる。

## 【0265】

本発明では色調剤として、下記式（I）で表されるフタラジン誘導体を使用することが特に好ましい。式（I）において、Rは置換基を表し、mは1～6の整数を表す。m $\geq$ 2の場合、複数のRはそれぞれ同一であっても異なってもよい。

## 【0266】

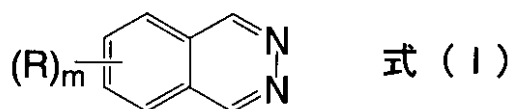
10

20

30

40

## 【化 2 3】



## 【0267】

Rで表わされる置換基としては、写真性へ悪影響のないものであればどのような置換基を用いても良い。例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐または環状のアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、tert-オクチル、tert-アミル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、特に好ましくは6～12であり、例えば、フェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、特に好ましくは6～12であり、例えば、フェニロキシ、2-ナフチロキシなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは12であり、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基などが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、カルバメート基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、カルボキシ基、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、カルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、スルホ基、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メシル、トシルなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～16、特に好ましくは0～12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、特に好ましくは1～12であり、例えば、メチルチオ、ブチルチオなどが挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、特に好ましくは2～12であり、例えば、ピリジル、イミダ

ゾリル、ピロリジルなどが挙げられる。)等が挙げられる。

【0268】

Rで表わされる置換基としては、好ましくはハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基であり、さらに好ましくは直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、特に好ましくは、直鎖または分岐のアルキル基である。

【0269】

mが2以上の時には、Rで表わされる置換基は互いに同じでも異なっても良く、これらの置換基は、更に別の置換基で置換されていても良い。また、互いに結合して環状構造を形成しても良い。 10

【0270】

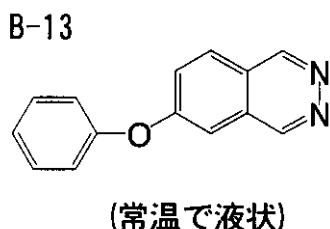
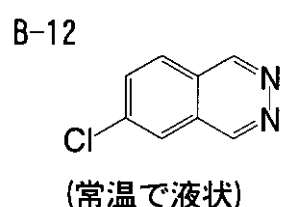
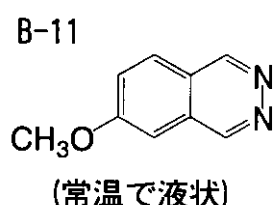
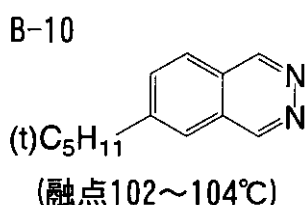
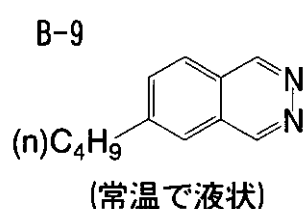
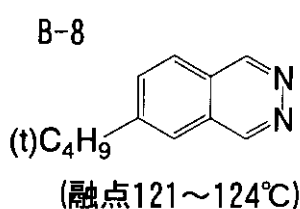
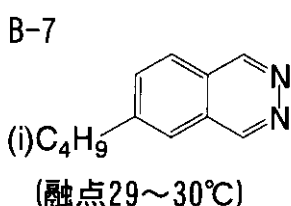
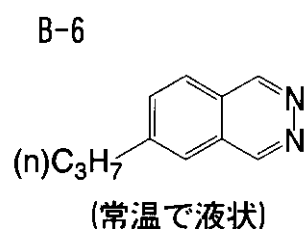
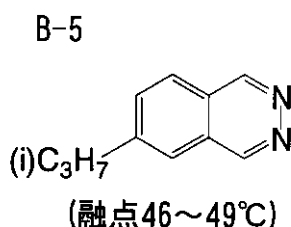
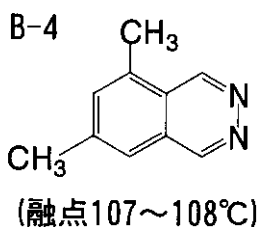
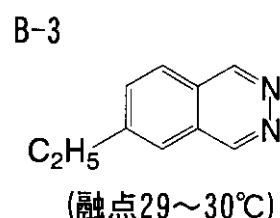
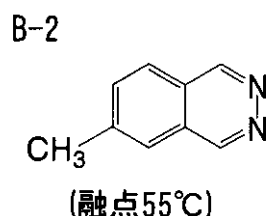
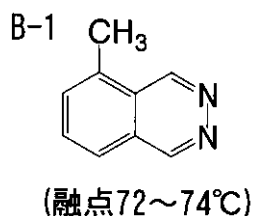
式(I)で表される化合物としては、更に融点が130℃以下の化合物が好ましく、この化合物には常温(15℃程度の温度)で液状のものも含まれる。

【0271】

以下に式(I)で表される化合物であって、融点が130℃以下である化合物の具体例を挙げるが、本発明で用いることができる化合物はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0272】

## 【化 2 4】



10

20

30

## 【0273】

本発明の熱現像感光材料に使用する色調剤の量は、所望の程度に画像性能を向上させるのに十分な量で使用する。適量の色調剤を使用すれば、画像濃度を高め、黒色銀画像を形成させるうえでも有利になる。色調剤は画像形成層を有する側に銀1モルあたりの0.1モル%以上50モル%以下で含まれることが好ましく、0.5モル%以上20モル%以下で含まれることがさらに好ましい。

40

色調剤は、画像形成層を有する面側であれば、いずれの層に添加しても良いが、好ましくは、画像形成層および／または該層に隣接する層に添加する場合である。

## 【0274】

## 3) 色調調整剤

本発明の熱現像記録材料においては、現像銀の色調を調製するための色調調整剤を含むことが好ましい。色調調整剤は、現像銀の色調を好みの色調に調整する添加剤であり、例

50

えば、純黒調の画像が目的の場合、現像銀の色調が青色味の場合は黄色の酸化生成物を生成する還元性化合物を用いるのが好ましい。また、黄褐色の系統の色調の現像銀の場合はシアン系統の発色をする化合物を色調調整剤として用いるのが好ましい。その他、現像銀の生成する色調と目的とする画像色調とによって、色調調整剤の色を調整して用いるのが良い。

i) 一般式 (P) で表される色調調整剤

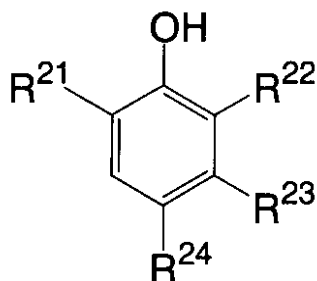
本発明に使用できる色調調整剤の一つとしては、一般式 (P) で表される化合物を含むことが好ましい。

【0275】

一般式 (P)

10

【化25】



20

【0276】

式中、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基またはアシルアミノ基を表す。但し、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  は、それぞれ、2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはなく、同時に水素原子であることもない。 $R^{23}$  は水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{24}$  はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。

【0277】

$R^{21}$  が、アルキル基の時は、炭素数が1～30のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。

アルキル基は、置換基を有していてもよい。無置換のアルキル基としては具体的には、メチル、エチル、ブチル、オクチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-オクチル、*t*-アミル、*sec*-ブチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル基などが好ましく、イソプロピル基よりも立体的に大きな基（例えば、イソプロピル基、イソノニル基、*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、アダマンチル基など）であることがより好ましく、その中でも3級アルキル基である *t*-ブチル、*t*-オクチル、*t*-アミル基などが特に好ましい。

30

また、上記アルキル基が、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る。

40

【0278】

$R^{22}$  が、アルキル基の時は、炭素数が1～30のアルキル基が好ましく、無置換の炭素数1～24のアルキル基がより好ましい。

アルキル基は、置換基を有していてもよい。無置換のアルキル基として具体的には、メチル、エチル、ブチル、オクチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*t*-オクチル、*t*-アミル、*sec*-ブチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル基などが好ましい。

また置換基の例は、 $R^{21}$  と同じである。

【0279】

$R^{21}$  および  $R^{22}$  が、アシルアミノ基である場合は、炭素数が1～30のアシルアミノ基が好ましく、炭素数1～10のアシルアミノ基がより好ましい。

50

アシルアミノ基は無置換であっても置換基を有していてもよい。具体的には、アセチルアミノ基、アルコキシアセチルアミノ基、アリールオキシアセチルアミノ基などが挙げられる。

#### 【0280】

$R^{21}$ は、水素原子、アルキル基またはアシルアミノ基の中でも、アルキル基が好ましい。

一方、 $R^{22}$ は、水素原子、アルキル基またはアシルアミノ基の中でも、水素原子または、無置換の炭素数1～24のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基が挙げられる

尚、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはなく、同時に水素原子であることもない。 10

#### 【0281】

$R^{23}$ は、水素原子またはアルキル基を表し、その中でも、水素原子または炭素数1～30のアルキル基が好ましく、水素原子または無置換の炭素数1～24のアルキル基がより好ましい。該アルキル基の説明は $R^{22}$ と同様である。具体的にはメチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基が挙げられる。

$R^{22}$ 、 $R^{23}$ はいずれか一方は水素原子であることが好ましい。

#### 【0282】

$R^{24}$ はベンゼン環に置換可能な基を表し、一般式(R)の化合物の $R^{12}$ および $R^{12'}$ で説明したのと同様の基である。 $R^{24}$ として好ましいのは置換または無置換の炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のオキシカルボニル基であり、炭素数1～24のアルキル基がより好ましい。アルキル基の置換基としてはアリール基、アミノ基、アルコキシ基、オキシカルボニル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、イミド基、ウレイド基などがあげられ、アリール基、アミノ基、オキシカルボニル基、アルコキシ基がより好ましい。 20

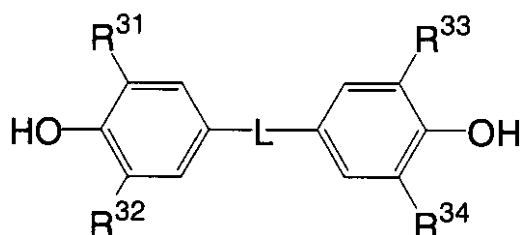
#### 【0283】

一般式(P)の化合物でさらに好ましい構造は、下記一般式(P-2)で表される。

#### 【0284】

一般式(P-2)

#### 【化26】



30

#### 【0285】

式中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ および $R^{34}$ は各々独立に水素原子、置換または無置換の炭素数1～20のアルキル基である。 $R^{31}$ と $R^{32}$ 、 $R^{33}$ と $R^{34}$ が同時に水素原子であることはない。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ および $R^{34}$ は炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。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、ハロゲン原子等があげられる。この中でもイソプロピル基よりも立体的に大きな基(例えば、イソプロピル基、イソノニル基、*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-メチルーシクロヘキシル基、アダマンチル基など)が少なくともひとつあることが好ましく、さらに好ましくは2つ以上あることである。イソプロピル基よりも立体的に大きな3級アルキル基である*t*-ブチル、*t*-オクチル、*t*-ア 40 50

ミル基などが特に好ましい。

【0286】

Lは好ましくは $-\text{CHR}^{13}-$ 基である。

$\text{R}^{13}$ 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 $\text{C}=\text{C}$ 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。 $\text{R}^{13}$ 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。 10

【0287】

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{11'}$ が3級のアルキル基で $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{12'}$ がメチル基の場合、 $\text{R}^{13}$ 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。

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

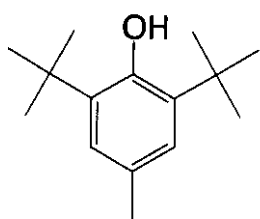
$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{11'}$ が3級のアルキル基でない場合、 $\text{R}^{13}$ は水素原子又は2級のアルキル基であることが好ましく、2級のアルキル基であることが特に好ましい。 $\text{R}^{13}$ の2級アルキル基として好ましい基はイソプロピル基、2,4-ジメチル-3-シクロヘキセニル基である。 20

【0288】

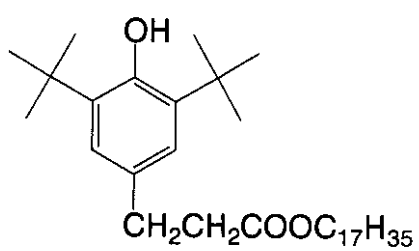
以下に本発明における一般式(P)、および一般式(P-2)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0289】

【化 2 7】

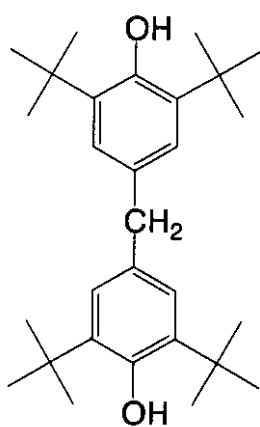


P-1

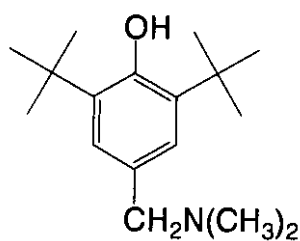


P-2

10

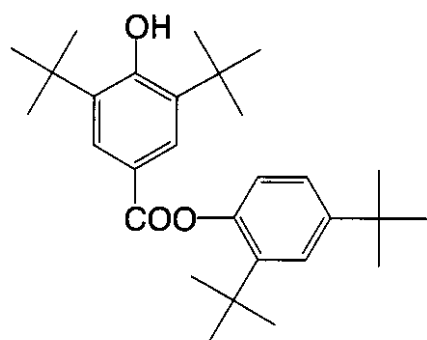


P-3

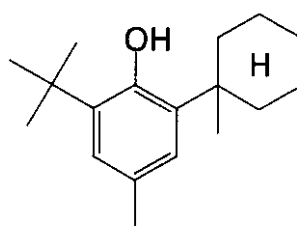


P-4

20



P-5



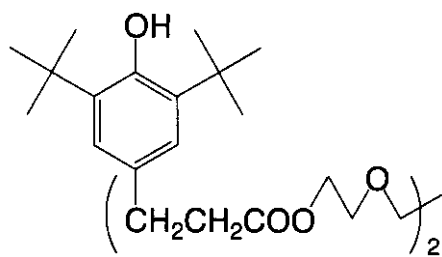
P-6

30

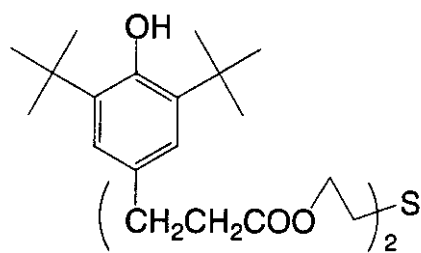
【 0 2 9 0 】

40

【化 2 8】

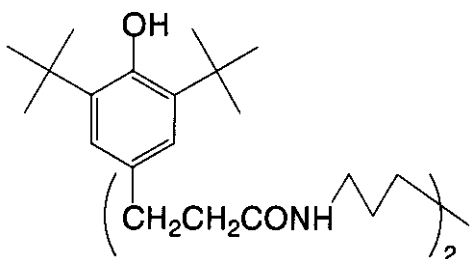


P-7

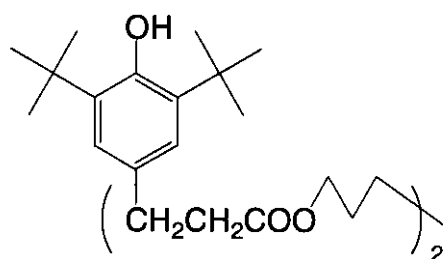


P-8

10

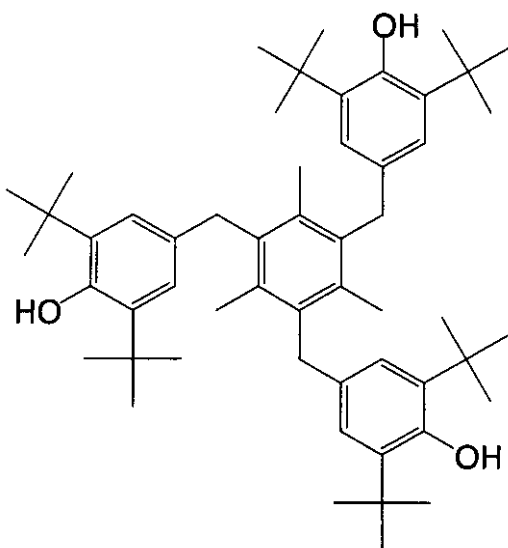


P-9

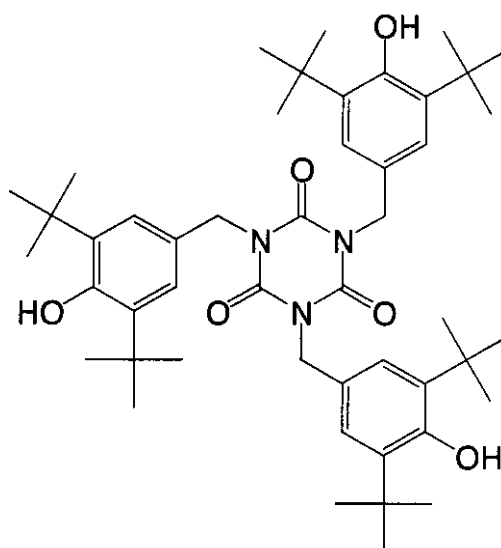


P-10

20



P-11



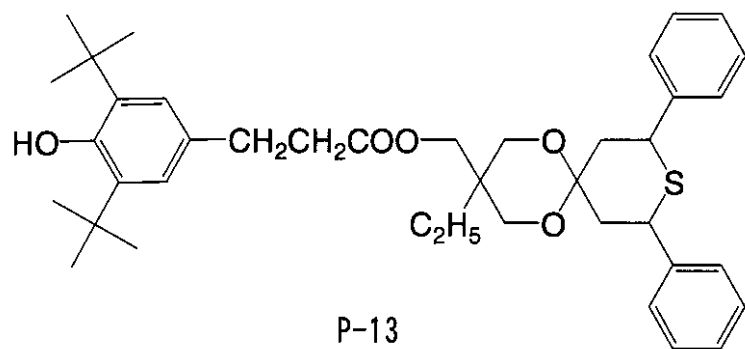
P-12

30

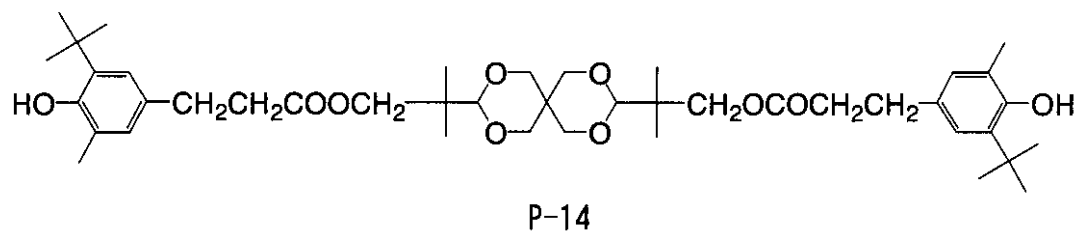
【 0 2 9 1】

40

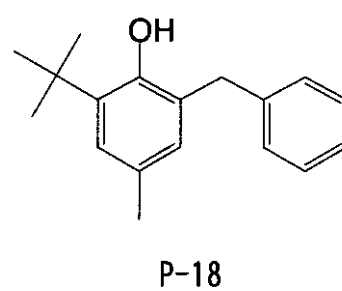
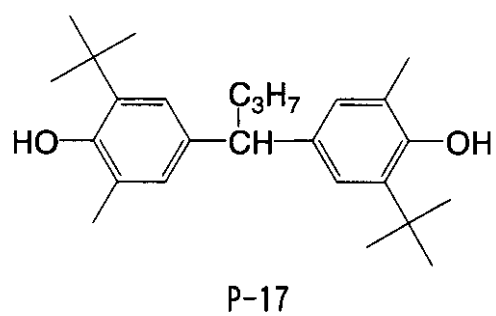
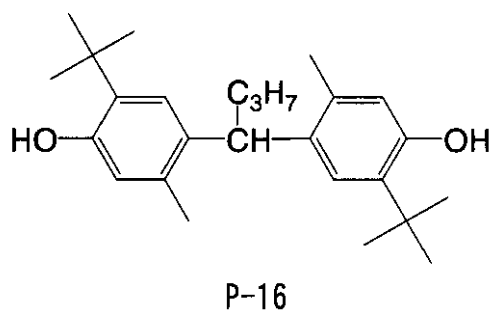
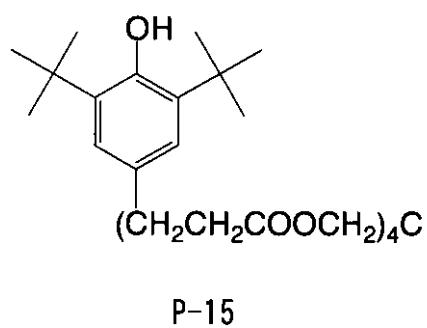
【化 2 9】



10



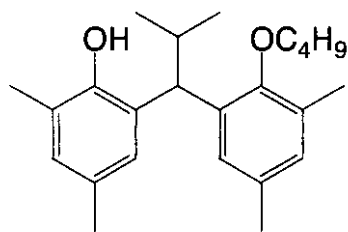
20



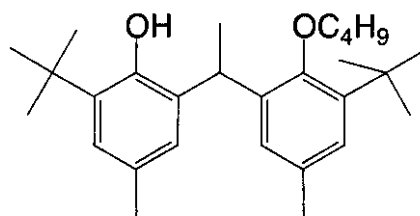
30

【 0 2 9 2 】

【化 3 0】

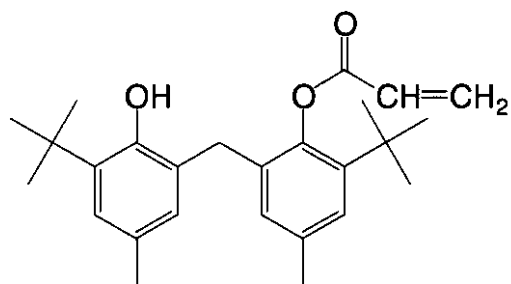


P-19

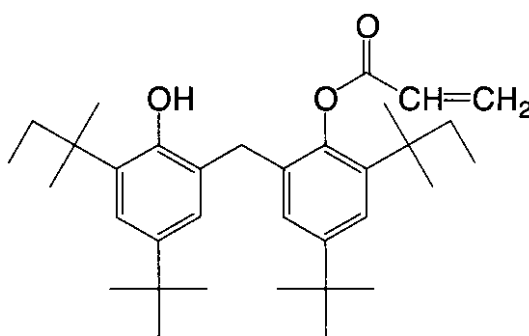


P-20

10

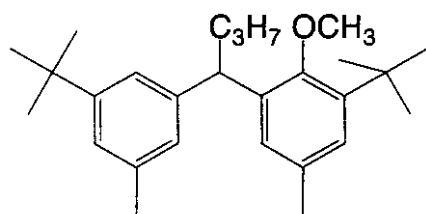


P-21

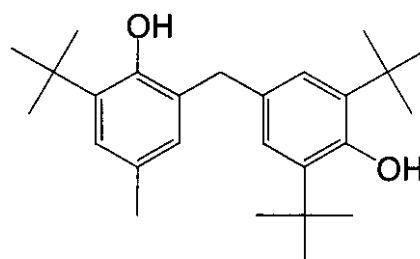


P-22

20

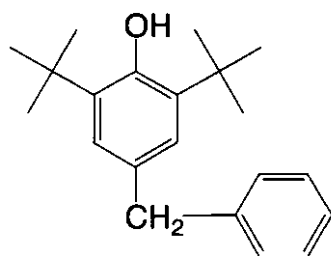


P-23

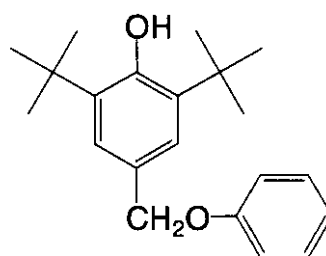


P-24

30



P-25

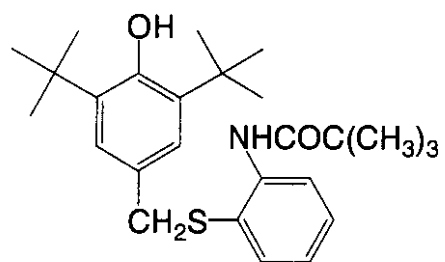


P-26

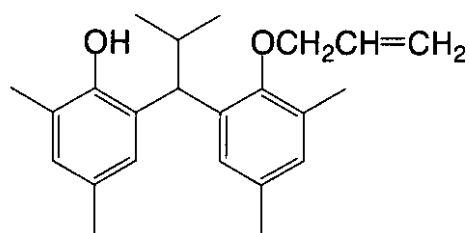
40

【 0 2 9 3 】

【化 3 1】

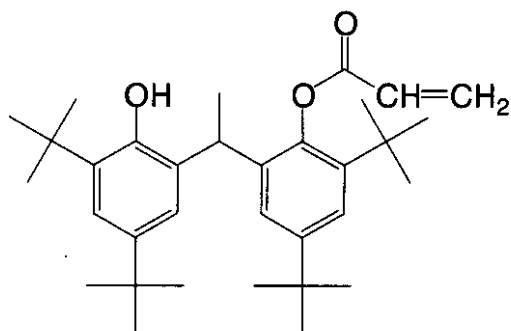


P-27

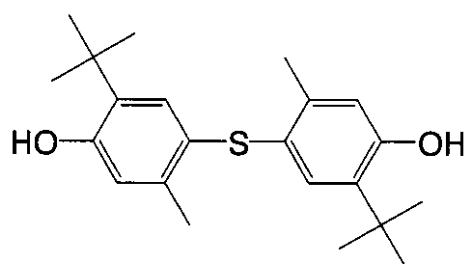


P-28

10

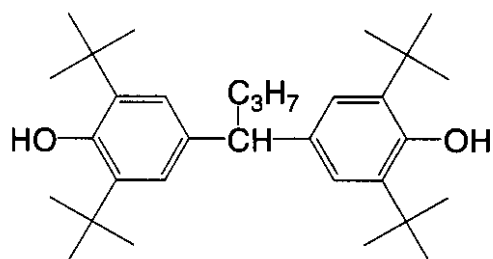


P-29

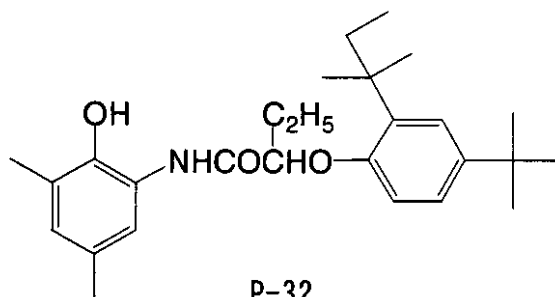


P-30

20

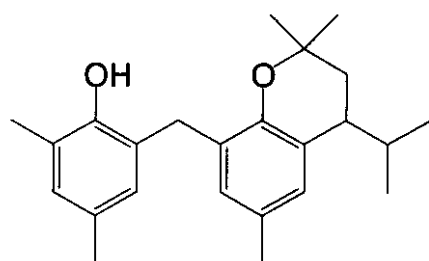


P-31

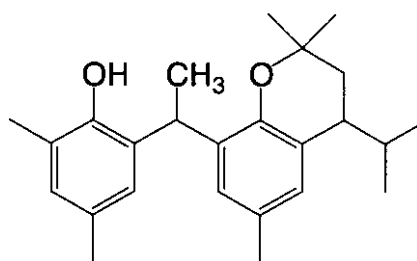


P-32

30



P-33

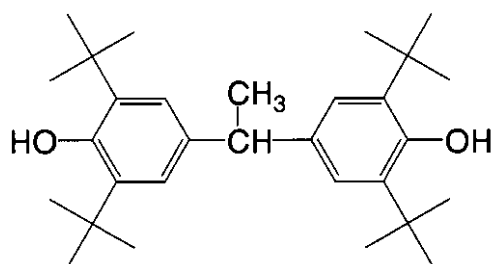


P-34

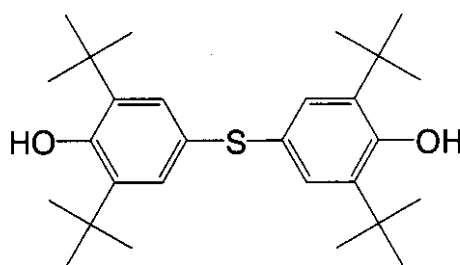
40

【 0 2 9 4 】

## 【化 3 2】

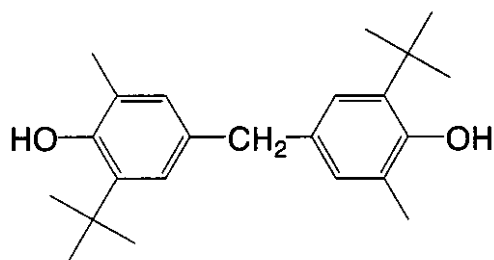


P-35

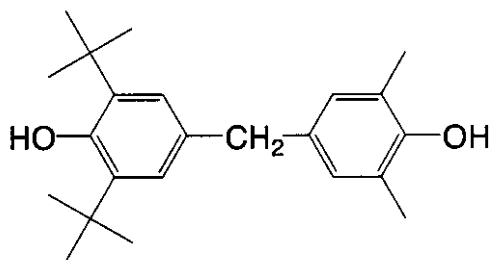


P-36

10

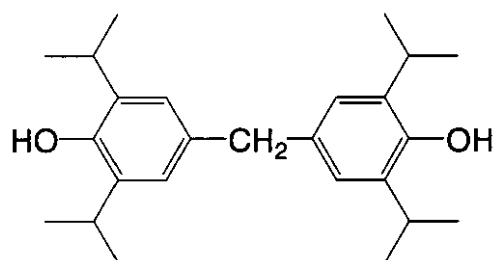


P-37

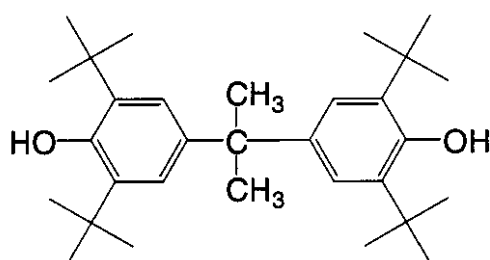


P-38

20



P-39



P-40

30

## 【0295】

## i i) カプラー類

もう一つの色調調整剤は、熱現像の還元剤の酸化生成物とカップリングして発色するカプラー類である。これらのカプラー類は、特願2001-120890号、同2001-135284号、同2001-124795号、同2001-017595、同2001-094184、同2001-067988、同2001-098854に記載されている。還元剤とカプラーの組合せによって所望の発色を得ることができる。

## 【0296】

色調調整剤は、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。

40

## 【0297】

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。

固体微粒子分散法としては、化合物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、固体分散物を作成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

50

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。

#### 【０２９８】

色調調整剤は、有機銀塩を含有する画像形成層に含有させることが好ましいが、一方を画像形成層に他方をその隣接層する非画像形成層に含有させてもよく、両者を非画像形成層に含有させてもよい。また、画像形成層が複数層で構成されている場合にそれぞれ別層に含有させてもよい。

#### 【０２９９】

一般式（Ｒ）で表される還元剤に対する色調調整剤の添加量比（モル比率）は、０．００１～０．２の範囲であることが好ましく、０．００５～０．１の範囲であることがより好ましく、０．００８～０．０５の範囲であることがさらに好ましい。

#### 【０３００】

##### 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渉縞発生防止、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。

#### 【０３０１】

##### ）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。

#### 【０３０２】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶ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。

#### 【０３０３】

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。

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1m<sup>2</sup>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／m<sup>2</sup>以上500mg／m<sup>2</sup>以下が好ましく、0．5mg／m<sup>2</sup>以上100mg／m<sup>2</sup>以下がより好ましい。

#### 【０３０４】

##### ５－１０．塗布液の調製及び塗布の説明

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℃

10

20

30

40

50

以下で維持されることが好ましい。

#### 【0305】

### 6. その他の層構成及び構成成分

#### 6-1. 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。

表面保護層には、前記バインダーのほか、下記添加剤を添加することができる。特に、支持体から最も遠い最外層には、搬送性や耐傷性等の性質を持たせ、感材どうしの付着を防ぐ目的から、マット剤やすべり剤、界面活性剤などの添加剤が添加されることが多い。 10

#### 【0306】

##### 1) 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い。マット剤は感光材料の最外表面層若しくは最外表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。

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1m<sup>2</sup>当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1mg/m<sup>2</sup>以上400mg/m<sup>2</sup>以下、より好ましくは5mg/m<sup>2</sup>以上300mg/m<sup>2</sup>以下である。 20

#### 【0307】

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、0.3μm以上10μm以下であることが好ましく、0.5μm以上7μm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、2μm以上8μm以下であることが好ましく、2μm以上6μm以下であることが更に好ましい。 30

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、1μm以上15μm以下であることが好ましく、3μm以上10μm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、2μm以上14μm以下であることが好ましく、2μm以上9μm以下であることが更に好ましい。

#### 【0308】

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、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。 40

#### 【0309】

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。

#### 【0310】

##### 2) すべり剤

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すべり剤を使用することが好ましい。すべり剤を添加する層は、画像形成層、非感光性層いずれの層であってもよいが、搬送性や耐傷性を改善する目的から、最外層に添加することが好ましい。

#### 【0311】

すべり剤としては、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すべり剤が好ましい。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。

#### 【0312】

すべり剤の使用量は $1\text{ mg/m}^2$ 以上 $200\text{ mg/m}^2$ 以下の範囲で、好ましくは $10\text{ mg/m}^2$ 以上 $150\text{ mg/m}^2$ 以下、より好ましくは $20\text{ mg/m}^2$ 以上 $100\text{ mg/m}^2$ 以下の範囲である。 10

#### 【0313】

##### 3) その他添加剤

表面保護層には、例えば、pH調整剤、防腐剤、防黴剤等を適宜添加することもできる。

#### 【0314】

##### 6-2. 中間層

中間層は画像形成層と最外層との境界層として設けられることが多く、通常、層の大部分がバインダーで占められている。その他中間層には、各種添加剤を添加することも可能である。 20

#### 【0315】

##### 6-3. 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。

#### 【0316】

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。 30

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。

#### 【0317】

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 $0.001\text{ g/m}^2$ 以上 $1\text{ g/m}^2$ 以下程度である。 40

#### 【0318】

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 $3^\circ\text{C}$ （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。 50

## 【0319】

## 6-4. 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。

## 【0320】

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300~450nm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。

10

## 【0321】

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。

## 【0322】

## 6-5. 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。

20

## 【0323】

## 6-6. その他添加剤

## 1) 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-2-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。

30

## 【0324】

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。

40

## 【0325】

## 2) 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

50

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 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ が好ましく、 $\text{ZnO}$ に対しては $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ の添加、 $\text{SnO}_2$ に対しては $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{P}$ 、ハロゲン元素等の添加、 $\text{TiO}_2$ に対しては $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 等の添加が好ましい。特に $\text{Sb}$ を添加した $\text{SnO}_2$ が好ましい。異種原子の添加量は $0.01 \sim 30 \text{ mol } \%$ の範囲が好ましく、 $0.1$ から $10 \text{ mol } \%$ 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 $1 \text{ mg/m}^2 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ の範囲で、より好ましくは $10 \text{ mg/m}^2 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $20 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の範囲である。本発明における帯電防止層は、乳剤面側、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 $0040 \sim 0051$ 、米国特許第 $5,575,957$ 号、特開平 $11-223898$ 号の段落番号 $0078 \sim 0084$ に記載されている。

#### 【0326】

##### 3) 可塑剤

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を使用することができる。画像形成層及び非感光層に用いることのできる可塑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。

#### 【0327】

##### 4) 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 $0061 \sim 0064$ や特開 $2001-83679$ 号段落番号 $0049 \sim 0062$ 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 $2003-057780$ 号及び特開 $2003-149766$ 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、特願 $2001-264110$ 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乳剤面、バック面のいずれにも使用することができるが、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乳剤面、バック面それぞれに $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の範囲で、より好ましくは $0.3 \text{ mg/m}^2 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $1 \text{ mg/m}^2 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ 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、 $0.01 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ の範囲がより好ましい。

#### 【0328】

本発明においては、上記特定のフッ素化合物の1種類を単独で用いてもよいし、また2

種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【0329】

本発明においてフッ素系界面活性剤は、下記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。

#### 【0330】

5) 画像形成層又は非感光性層のその他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。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。

10

#### 【0331】

6-7. 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、130~185℃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。

20

#### 【0332】

7. 熱現像感光材料の製造方法

7-1. 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. Schwei 30  
z er 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。

30

#### 【0333】

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<sup>-1</sup>における粘度は400 mPa・s以上100,000 mPa・s以下が好ましく、さらに好ましくは500 mPa・s以上20,000 mPa・s以下である。また、剪断速度1000 S<sup>-1</sup>においては1 mPa・s以上200 mPa・s以下が好ましく、さらに好ましくは5 mPa・s以上80 mPa・s以下である。

40

#### 【0334】

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

50

開 2 0 0 2 - 8 5 9 4 8 号に、インプラント混合機は特開 2 0 0 2 - 9 0 9 4 0 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 2 0 0 2 - 6 6 4 3 1 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 2 0 0 2 - 1 4 3 7 4 7 に記載されている。

本発明においては非セツ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 2 0 0 1 - 1 9 4 7 4 9 号、同 2 0 0 2 - 1 3 9 8 1 4 号に詳しく記載されている。 10

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 6 0 °C ~ 1 0 0 °C の範囲が好ましく、加熱時間は 1 秒 ~ 6 0 秒の範囲が好ましい。より好ましい範囲は膜面温度が 7 0 ~ 9 0 °C、加熱時間が 2 ~ 1 0 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 2 0 0 2 - 1 0 7 8 7 2 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 2 0 0 2 - 1 5 6 7 2 8 号、同 2 0 0 2 - 1 8 2 3 3 3 号に記載の製造方法が好ましく用いられる。

#### 【0335】

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。 20

#### 【0336】

##### 7-2. 包装

本発明の感光材料は生保存時の写真性能の変動を抑えるため、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 2 5 °C で  $50 \text{ ml} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $10 \text{ ml} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下、さらに好ましくは  $1.0 \text{ ml} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下である。水分透過率は  $10 \text{ g} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $5 \text{ g} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下、さらに好ましくは  $1 \text{ g} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$  以下である。 30

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 - 2 5 4 7 9 3 号。特開 2 0 0 0 - 2 0 6 6 5 3 号明細書に記載されている包装材料である。

#### 【0337】

本発明では、シート状記録材料を所定のサイズに裁断する裁断工程、裁断したシート状記録材料を包装材料内に入れて包装する包装工程を、クリーン度が米国連邦基準 2 0 9 d クラス 1 0, 0 0 0 以下の環境において行うことが好ましい。また、包装工程前に包装材料をクリーニングしておけば、より効果を発揮することができる。

#### 【0338】

裁断工程におけるクリーン度が米国連邦基準 2 0 9 d に準じた計測方法でクラス 7, 0 0 0 以下であることが好ましく、4, 0 0 0 以下であることがより好ましく、1, 0 0 0 以下であることがさらにより好ましく、5 0 0 以下であることが特に好ましい。包装工程におけるクリーン度は米国連邦基準 2 0 9 d に準じた計測方法でクラス 7, 0 0 0 以下であることが好ましく、4, 0 0 0 以下であることがより好ましく、1, 0 0 0 以下であることがさらにより好ましく、5 0 0 以下であることが特に好ましい。 40

#### 【0339】

本発明にしたがって、裁断工程および／または前記包装工程のクリーン度を米国連邦基準 2 0 9 d クラス 1 0, 0 0 0 以下の環境において行うことによって、シート状記録材料に画像記録を行ったときに画像欠陥を生じる危険性を大幅に抑えることができる。具体的には、シート状記録材料に画像記録を行ったときに、白ヌケやスリキズの発生を極力抑え 50

ることができる。

#### 【0340】

本発明において、シート状記録材料を包装するために用いる包装材料は、粉塵を発生しにくいものの中から選択することが好ましい。特に、包装材料に由来する粉塵によってクリーン度が米国連邦基準209dクラス10, 000以下の環境が維持できなくなる場合は、そのような包装材料を選択しないことが好ましい。

#### 【0341】

7-3. 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。

#### 【0342】

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。

#### 【0343】

8. 画像形成方法

8-1. 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<sup>+</sup>, 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。

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0344】

##### 8-2. 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16秒以下が特に好ましい。 10

本発明の熱現像感光材料では、熱現像時の搬送速度が23mm/sec以上と高速であっても現像可能である。このような迅速処理用感材の組成とした場合であっても、本発明にかかる層構成を有することで、保存性が良好となる。更に、27mm/sec以上であっても現像可能である。

#### 【0345】

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。 20

#### 【0346】

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願2001-088832号及び同-091114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を組み合わせて使用することが好ましい。 30

#### 【0347】

露光部と現像部の間の距離が短くなると、露光・現像の一連の処理時間が極めて短くなる。また、熱現像機のコンパクト化が図られるため、当該距離は短い方が好ましい。本発明の熱現像感光材料を用いれば、露光部と現像部の間の距離が0cm以上50cm以下であっても、ムラの無い画像を得ることができ、得られた画像の保存性も良好である。さらに、この距離は、3cm以上40cm以下であっても本発明の効果をすることができる。 40

ここで露光部とは、露光光源からの光が熱現像感光材料に照射される位置をいい、現像部とは、熱現像感光材料が熱現像を行うために初めて加熱される位置をいう。

#### 【0348】

特に、シート感材の一部分を露光しながら、すでに露光がなされたシートの一部分で現像が開始されていても、本発明における熱現像感光材料を使用することで、揮散物質により露光部が汚染されるという問題は解消される。しかもこの方法では、さらに処理時間の短縮が図られる。 50

## 【0349】

熱現像装置の電源が一夜切られていた場合、熱現像部は室温と同一温度となっている。電源を入れた直後は、好ましい現像温度にまで達していない、または温度のハンチング幅が大きい等、安定した出力画像を得ることが難しい。したがって、上記の好ましい現像条件の状態にするには、熱現像部を昇温させ、さらに安定化させる時間をも要する。

本発明の熱現像感光材料は、外部環境の影響を受けにくく、画像出力が安定しているので、電源を入れてから短時間で現像を開始するという厳しい現像条件においても、安定した画像が得られる。

## 【0350】

例えば、熱現像装置の電源を入れてから熱現像感光材料の先端が熱現像部に到達するまでの時間が15分以内であっても、得られた画像の保存安定性は良好である。ここで、「熱現像感光材料の先端」とは、熱現像感光材料からなる感材が露光後搬送されて、熱現像機の加温部分に最も早く到達する感材の一部分をいう。「熱現像部」とは、熱現像機の当該加温部分をいう。 10

## 【0351】

## 8-3. 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、Fuji Medical Review No. 8, page 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言うまでもない。また、DICOM規格に適合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。 20

## 【0352】

## 9. 本発明の用途

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黒白画像を形成し、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。

## 【0353】

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。 30

## 【実施例1】

## 【0354】

## (PET支持体の作製)

## 1) 製膜

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV = 0.66$  (フェノール/テトラクロロエタン = 6/4 (重量比) 中  $25^{\circ}\text{C}$  で測定) のPETを得た。これをペレット化した後  $130^{\circ}\text{C}$  で4時間乾燥し、 $300^{\circ}\text{C}$  で溶融後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。 40

## 【0355】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 $110^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C}$ であった。この後、 $240^{\circ}\text{C}$  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。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{ kg/cm}^2$  で巻き取り、厚み  $175\text{ }\mu\text{m}$  のロールを得た。

## 【0356】

## 2) 表面コロナ放電処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ放電処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/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 50

は 0.375 kV・A・分/m<sup>2</sup> 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、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6 mm であった。

### 【0357】

#### 3) 下塗り

処方(1) (画像形成層側下塗り層用)

|                                                       |        |    |
|-------------------------------------------------------|--------|----|
| ・高松油脂(株)製ベスレジンA-520 (30質量%溶液)                         | 46.8 g |    |
| ・東洋紡績(株)製バイロナールMD-1200                                | 10.4 g |    |
| ・ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル<br>(平均エチレンオキシド数=8.5) 1質量%溶液 | 11.0 g | 10 |
| ・綜研化学(株)製 MP-1000 (PMMAポリマー微粒子、平均粒径0.4 μm)            | 0.91 g |    |
| ・蒸留水                                                  | 931 ml |    |

### 【0358】

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<br>(固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32) | 130.8 g |    |
| ・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                            | 10 ml   | 20 |
| ・ポリスチレン粒子分散物 (平均粒子径2 μm、20質量%)                         | 0.5 g   |    |
| ・蒸留水                                                   | 854 ml  |    |

### 【0359】

処方(3) (バック面側第2層用)

|                                                     |        |    |
|-----------------------------------------------------|--------|----|
| ・SnO <sub>2</sub> /SbO (9/1質量比、平均粒径0.5 μm、17質量%分散物) | 84 g   |    |
| ・ゼラチン                                               | 7.9 g  |    |
| ・信越化学工業(株)製 メトローズTC-5 (2質量%水溶液)                     | 10 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                         | 10 ml  |    |
| ・NaOH (1質量%)                                        | 7 g    | 30 |
| ・プロキセル (アビシア社製)                                     | 0.5 g  |    |
| ・蒸留水                                                | 881 ml |    |

### 【0360】

上記厚さ175 μm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)をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6 ml/m<sup>2</sup> (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ェット塗布量が5.7 ml/m<sup>2</sup>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ェット塗布量が8.4 ml/m<sup>2</sup>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。 40

### 【0361】

#### (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に合わせて混合し、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 50

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 重量% 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  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルター) を行って実用に供した。

#### 【0362】

##### 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  $\mu$ m) を行って実用に供した。

#### 【0363】

##### 3) ハレーション防止層塗布液の調製

容器を 40  $^{\circ}$ C 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 mol/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。

#### 【0364】

##### 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》

容器を 40  $^{\circ}$ C 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 mol/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 (FF-1) 2 質量% 溶液を 2.4 ml、フッ素系界面活性剤 (FF-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。

#### 【0365】

##### 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/ $m^2$  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/ $m^2$  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。

#### 【0366】

(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

10

20

30

40

50

## 《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 mol/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ダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-4}$  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 秒後に六シアニ化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり  $3 \times 10^{-4}$  モル全量添加した。0.5 mol/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 mol/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。

## 【0367】

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  $7.6 \times 10^{-5}$  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  $2.9 \times 10^{-4}$  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  $1.2 \times 10^{-3}$  モル加え、1 分後に N, N'-ジヒドロキシー 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  $4.8 \times 10^{-3}$  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  $5.4 \times 10^{-3}$  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  $8.5 \times 10^{-3}$  モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 1 を作製した。

## 【0368】

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  $\mu\text{m}$ 、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、クベルカム法を用いて 80% と求められた。

## 【0369】

## 《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 15.9 g を蒸留水にて容量 97.4 ml に希釈することに変更し、溶液 D は臭化カリウム 45.8 g を蒸留水にて容量 400 ml 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し、また、ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行い、ハロゲン化銀分散物 2 を得た。更に、ハロゲン化銀分散物 2 に、テルル増感剤 C の添加量を銀 1 モル当たり  $1.1 \times 10^{-4}$  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  $7.0 \times 10^{-4}$  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  $3.3 \times 10^{-3}$  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  $4.7 \times 10^{-3}$  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 $0.080\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

#### 【0370】

##### 《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 $30^{\circ}\text{C}$ を $27^{\circ}\text{C}$ に変更する以外は同様にし、また、ハロゲン化銀分散物1の作製と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行い、ハロゲン化銀分散物3を得た。ハロゲン化銀分散物3に、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 $6\times 10^{-3}$ モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり $5.2\times 10^{-4}$ 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 $5\times 10^{-4}$ モルとチオシアン酸カリウムを銀1モルあたり $2\times 10^{-3}$ モルを添加したこと以外は乳剤1と同様にして、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 $0.034\mu\text{m}$ 、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。

10

#### 【0371】

##### 《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ードイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり $7\times 10^{-3}$ モル添加した。

20

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 $2\times 10^{-3}$ 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 $5\times 10^{-3}$ 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。

#### 【0372】

##### 2) 有機銀塩分散物の調製

30

##### ＜再結晶ベヘン酸Aの精製＞

ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)100kgを、1200kgのイソプロピルアルコールにまぜ、 $50^{\circ}\text{C}$ で溶解し、 $10\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、 $30^{\circ}\text{C}$ 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、 $3^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100kg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99.99モル%であった。なお、エルカ酸は0.000001モル%以下であった。

#### 【0373】

40

##### ＜再結晶ステアリン酸の精製＞

東京化成製のステアリン酸100kgを1200kgのイソプロピルアルコールにまぜ、 $50^{\circ}\text{C}$ で溶解し、 $10\mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、 $20^{\circ}\text{C}$ 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、 $3^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100kg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99.99モル%であった。なお、エルカ酸は0.000001モル%以下であった。

#### 【0374】

50

(有機銀塩分散物 A の調製)

再結晶ベヘン酸 A を 40 g、再結晶ステアリン酸 7.3 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  $\mu\text{S}/\text{cm}$  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 82 モル%、ステアリン酸が 18 モル%含まれていた。

#### 【0375】

乾燥固形分 260 kg 相当のウェットケーキに対し、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。

#### 【0376】

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 型インタラクシオンチャンパー使用）の圧力を 1150  $\text{kg}/\text{cm}^2$  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オ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。

電子顕微鏡観察により平均短径 0.04  $\mu\text{m}$ 、平均長径 0.8  $\mu\text{m}$ 、投影面積変動係数 30% の針状粒子である有機銀塩分散物 A の調製を終了した。

#### 【0377】

##### 3) 還元剤分散物の調製

##### 《還元剤-1 分散物の調製》

還元剤-1（6,6'-ジ-tert-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 MP203）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-2 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  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径 1.6  $\mu\text{m}$  以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 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。

#### 【0378】

##### 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-tert-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 MP203）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 時間加熱し、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。

#### 【0379】

## 5) 現像促進剤－1分散物の調製

現像促進剤－1を10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水10kg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0.5mm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0.2g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 $\mu$ m、最大粒子径1.4 $\mu$ m以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径3.0 $\mu$ 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。

10

## 【0380】

## 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。

## 【0381】

## 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（トリブロモメタンスルホニルベンゼン）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の20質量%水溶液10kg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0.4kgと、水14kg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0.5mm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0.2g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 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ 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 $\mu$ 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。

20

## 【0382】

## 《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-トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の10質量%水溶液20kg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0.4kg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0.5mm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0.2g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℃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 $\mu$ m、最大粒子径1.3 $\mu$ 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 $\mu$ 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。

30

40

## 【0383】

## 8) フタラジン化合物－1溶液の調製

8kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kg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3.15kg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14.28kgを添加し、フタラジン化合物－1の5質量%溶液を調製した。

## 【0384】

## 9) メルカプト化合物の調製

50

## 《メルカプト化合物－１水溶液の調製》

メルカプト化合物－１（１－（３－スルホフェニル）－５－メルカプトテトラゾールナトリウム塩）７ｇを水９９３ｇに溶解し、０．７質量％の水溶液とした。

## 【０３８５】

## 《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）２０ｇを水９８０ｇに溶解し、２．０質量％の水溶液とした。

## 【０３８６】

## １０）顔料－１分散物の調製

C. I. Pigment Blue 60を６４ｇと花王（株）製デモールNを６．４ 10  
gに水２５０gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径０．５mmのジルコニア  
ビーズ８００gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（１／４Gサンドグ  
ラインダーミル：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０．２１μmであった。

## 【０３８７】

## １１）ＳＢＲラテックス液の調製

## &lt;ＳＢＲラテックス－１の調製&gt;

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 20  
８７g、界面活性剤（バイオニンA－４３－S（竹本油脂（株）製）：固形分４８．５質  
量％）７．７３g、１mol／リットルNaOH１４．０６ml、エチレンジアミン４酢  
酸４ナトリウム塩０．１５g、スチレン２５５g、アクリル酸１１．２５g、tert  
ドデシルメルカプタン３．０gを入れ、反応容器を密閉し攪拌速度２００rpm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．  
７５g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１．８７５gを水  
５０ml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、１mol／リットルのNaOHと  
NH<sub>4</sub>OHを用いてNa<sup>+</sup>イオン：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン＝１：５．３（モル比）になるように添加  
処理し、pH 8．４に調整した。その後、孔径１．０μmのポリプロピレン製フィルター 30  
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７７４．７g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  
３ppm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  
、１４５ppmであった。

## 【０３８８】

上記ラテックスは平均粒径９０nm、Tg＝１７℃、固形分濃度４４質量％、２５℃ 60  
０％RHにおける平衡含水率０．６質量％、イオン伝導度４．８０mS／cm（イオン伝  
導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計CM－３０S使用し、ラテックス原液（４４  
質量％）を２５℃にて測定）であった。

## 【０３８９】

## &lt;ＳＢＲラテックス－２の調製&gt;

ＳＢＲラテックス－１の調製では、「１mol／リットルのNaOHとNH<sub>4</sub>OHを用  
いてNa<sup>+</sup>イオン：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン＝１：５．３（モル比）になるように添加処理し、pH  
8．４に調整した」ところを、「２５質量％アンモニア水を使用して、pH 7．５になる  
ように調整した」以外は、ＳＢＲラテックス－１の調製と同様にして、ＳＢＲラテックス  
－２の調製を行った。

## 【０３９０】

## １２）アルカリ増粘型ラテックスの調整

## &lt;アルカリ増粘型ラテックス－１&gt;

滴下ロート、還流冷却器、攪拌装置および温度計付きガラス製反応容器に水６００．０ 50

部、メタクリル酸 42.3 部、オクタデコキシポリオキシエチレン（エチレンオキシド 40 モル付加物）メタクリル酸エステル 104.3 部、メタクリル酸メチルエステル 107.1 部、メタクリル酸ヘキシルエステル 19.7 部、スチレン 8.5 部、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド 22 モル付加物）オクチルエーテルサルフェートナトリウム塩 17.9 部を投入し、攪拌下、0.2 質量% 過硫酸アンモニウム水溶液 100.0 部を滴下、反応、熟成、冷却して濃度 30 質量%、粘度 12 mPa・S の白色エマルジョンであるアルカリ増粘型ラテックス-1 を得た。

### 【0391】

#### ＜アルカリ増粘型ラテックス-2＞

アルカリ増粘型ラテックス-1 の場合と同様にして、ガラス製反応容器に水 600.0 部、メタクリル酸 62.0 部、ヘキソキシポリオキシエチレン（エチレンオキシド 7 モル付加物）アクリル酸エステル 22.6 部、アクリル酸エチルエステル 157.9 部、アクリロニトリル 39.5 部、ポリオキシエチレン（エチレンオキシド 22 モル付加物）オクチルエーテルサルフェートナトリウム塩 17.9 部を投入し、攪拌下、0.2 質量% 過硫酸アンモニウム水溶液 100.0 部を滴下、反応、熟成、冷却して濃度 30 質量%、粘度 12 mPa・S の白色エマルジョンであるアルカリ増粘型ラテックス-2 を得た。

### 【0392】

#### ＜アルカリ増粘型ラテックス-3＞

窒素置換した攪拌機付きオートクレーブ中において、脱イオン水 414.4 部、ラウリル硫酸ソーダ 1 部、過硫酸カリウム 0.6 部、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー 2 部、及び単量体としてメタクリル酸 30 部、メチルメタクリレート 30 部、ブタジエン 20 部、スチレン 20 部（計 100 部）を用いて、70℃、2 時間重合し、アルカリ増粘型ラテックス-3 を得た。

### 【0393】

#### ＜アルカリ増粘型ラテックス-4＞

アルカリ増粘型ラテックス-3 の場合と同様にして、種ラテックス A-4 とそれに続く後重合モノマー組成をそれぞれ以下のようにした以外は、アルカリ増粘型ラテックス-3 の場合と同条件でアルカリ増粘型ラテックス-4 を得た。

種ラテックス A-4：メタクリル酸 20 部、メチルメタクリレート 30 部、ブタジエン 10 部、スチレン 40 部

後重合：種ラテックス A-3 を 50 部（固形分で 10 部）、ブタジエン 40 部、アクリル酸 1 部、メチルメタクリレート 15 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 1 部、アクリロニトリル 5 部、及びスチレン 28 部

### 【0394】

#### ＜アルカリ増粘型ラテックス-5＞

市販のアルカリ増粘型ラテックス（商品名：ボンコート TA96；大日本インキ化学工業（株）製）濃度 30 質量% を使用した。

### 【0395】

#### 2. 塗布液の調製

##### 1) 画像形成層塗布液-1 の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物 A 1000 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-1（Tg：17℃）液 1060 g、還元剤-1 分散物 153 g、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、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤 A 140 g を添加して良く混合した画像形成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。

上記画像形成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 Rheo Stress RS150 を使用した 38℃ での塗布液の粘度

10

20

30

40

50

は剪断速度が 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。

#### 【0396】

##### 2) 中間層塗布液の調製

###### 《第1の中間層塗布液A-1の調製》

SBRラテックス-2を2792 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25 ml、総量5116 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、16.7 ml/m<sup>2</sup>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3.1 [mPa・s] であった。

#### 【0397】

###### 《第1の中間層塗布液A-2～6の調製》

第1中間層塗布液A-1の調製において、SBRラテックスの固形分に対し、表2に記載のアルカリ増粘型ラテックスを表2記載の添加量使用し、第2の中間層塗布液A-2～6を調製した。塗布液の粘度をB型粘度計40℃(No.1ローター、60 rpm)で測定した。塗布液の粘度を表2に示す。

#### 【0398】

###### 《第2の中間層塗布液-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、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/m<sup>2</sup>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。

#### 【0399】

##### 【表2】

| 塗布液       | バインダー      | アルカリ増粘型ラテックス |                             | 液粘度<br>(mPa・s)(40℃) |                     |
|-----------|------------|--------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|
|           |            | 種類           | 添加量<br>(質量%)<br>(対バインダー固形分) | pH調整前               | pH調整後<br>( )内は塗布液pH |
| 第1の中間層A-1 | SBRラテックス-2 | なし           | 0.0                         | 3.1                 | 3.1(7.5)            |
| 第1の中間層A-2 | SBRラテックス-2 | 1            | 0.5                         | 3.1                 | 20(7.5)             |
| 第1の中間層A-3 | SBRラテックス-2 | 2            | 1.0                         | 3.1                 | 19(7.5)             |
| 第1の中間層A-4 | SBRラテックス-2 | 3            | 0.8                         | 3.1                 | 21(7.5)             |
| 第1の中間層A-5 | SBRラテックス-2 | 4            | 0.7                         | 3.1                 | 20(7.5)             |
| 第1の中間層A-6 | SBRラテックス-2 | 5            | 0.5                         | 3.1                 | 22(7.5)             |

#### 【0400】

##### 3) 表面保護層第1層塗布液の調製

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  $26.1 \text{ ml/m}^2$  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。

#### 【0401】

10

#### 4) 表面保護層第 2 層塗布液の調製

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、ヘキサソ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（FF-1）の 1 質量％溶液を 5.5 ml、フッ素系界面活性剤（FF-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  $0.7 \mu\text{m}$ 、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  $3.6 \mu\text{m}$ 、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、 $8.3 \text{ ml/m}^2$  になるようにコーティングダイへ送液した。

20

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。

#### 【0402】

#### 3. 熱現像感光材料の作製

##### 1) 熱現像感光材料-1 の作製

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層塗布液-1、第 1 の中間層塗布液 A-1、第 2 の中間層塗布液-1、表面保護層第 1 層塗布液、表面保護層第 2 層塗布液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、画像形成層と第 1 および第 2 の中間層塗布液は 31℃ に、表面保護層第 1 層塗布液は 36℃ に、表面保護層第 2 層塗布液は 37℃ に温度調整した。

30

このときの画像形成層の各化合物の塗布量 ( $\text{g/m}^2$ ) は以下の通りである。

#### 【0403】

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| 有機銀塩                       | 4.878  |
| 顔料 (C. I. Pigment Blue 60) | 0.0324 |
| ポリハロゲン化合物-1                | 0.108  |
| ポリハロゲン化合物-2                | 0.225  |
| フタラジン化合物-1                 | 0.161  |
| SBR ラテックス                  | 8.73   |
| 還元剤-1                      | 0.36   |
| 還元剤-2                      | 0.36   |
| 水素結合性化合物-1                 | 0.522  |
| 現像促進剤-2                    | 0.018  |
| メルカプト化合物-1                 | 0.0018 |
| メルカプト化合物-2                 | 0.0108 |
| ハロゲン化銀 (Ag として)            | 0.09   |

40

#### 【0404】

熱現像感光材料-1 の全塗布銀量は、 $1.18 \text{ g/m}^2$  であった。

#### 【0405】

50

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード  $160\text{ m/min}$ で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を  $0.10 \sim 0.30\text{ mm}$ とし、減圧室の圧力を大気圧に対して  $196 \sim 882\text{ Pa}$  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  $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 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  $23 \sim 45^\circ\text{C}$ 、湿球温度  $15 \sim 21^\circ\text{C}$ の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、 $25^\circ\text{C}$ で湿度  $40 \sim 60\% \text{ RH}$ で調湿した後、膜面を  $70 \sim 90^\circ\text{C}$ になるように加熱した。加熱後、膜面を  $25^\circ\text{C}$ まで冷却した。

【0406】

10

2) 熱現像感光材料-2~6の作製

第1の中間層塗布液A-1を第1の中間層塗布液A-2~A-6のいずれかに変更した以外は、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-2~6を作製した。このときの画像形成層の各化合物の塗布量 ( $\text{g/m}^2$ ) は、熱現像感光材料-1と同様である。

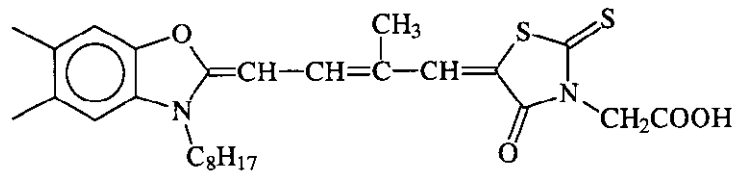
【0407】

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。

【0408】

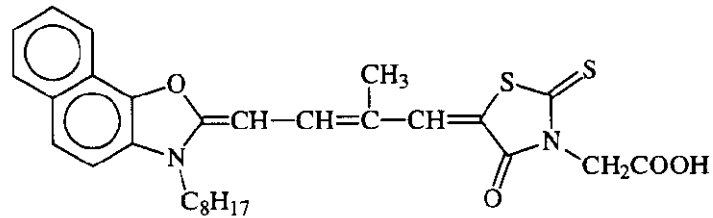
【化 3 3】

分光増感色素 A



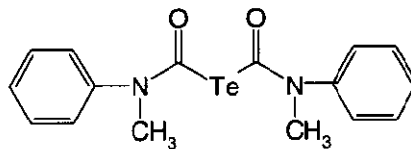
分光増感色素 B

10

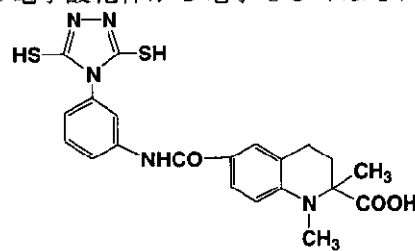


テルル増感剤 C

20

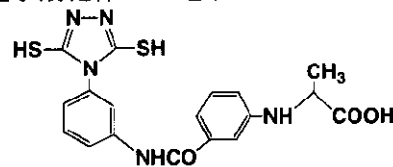


1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物 1



30

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物 2

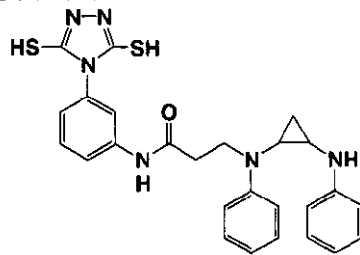


【 0 4 0 9 】

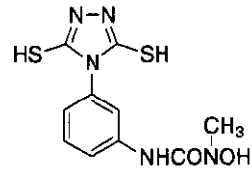
40

## 【化 3 4】

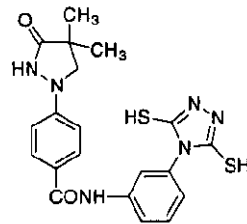
1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物 3



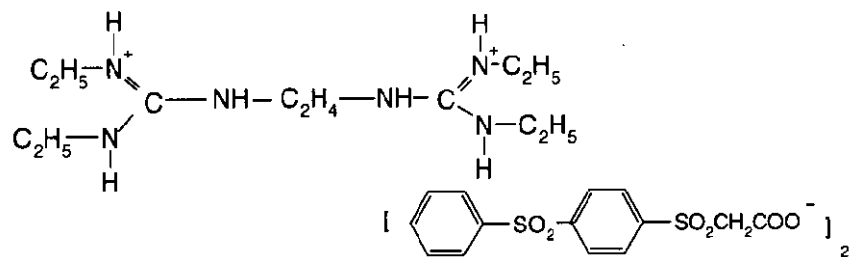
吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物 1



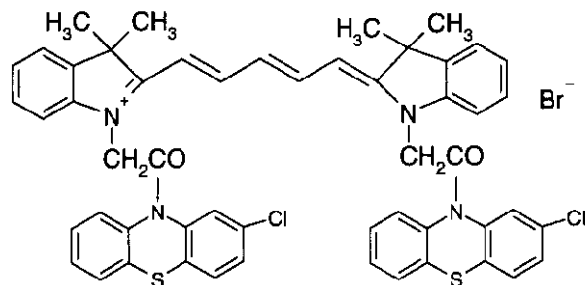
吸着基と還元基を有する吸着性レドックス化合物 2



塩基プレカーサー化合物-1



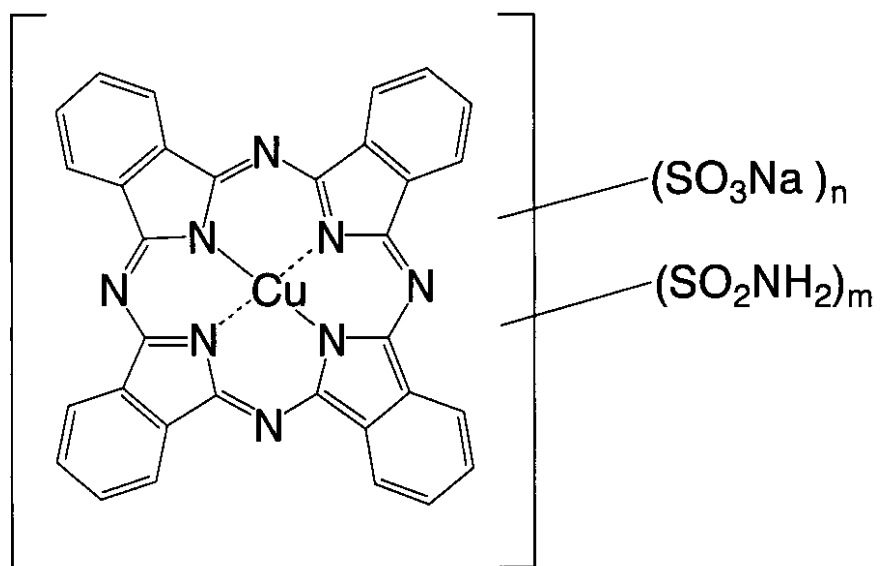
シアニン染料化合物-1



## 【0 4 1 0】

【化 3 5】

青色染料化合物－1



10

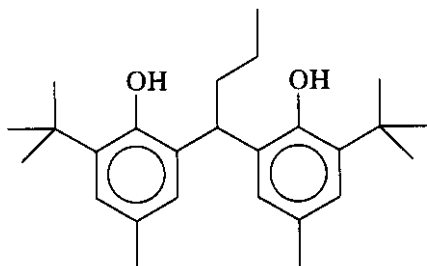
$$\begin{aligned} n &= 0.5 \sim 2.0 \\ m &= 0.5 \sim 2.5 \end{aligned}$$

20

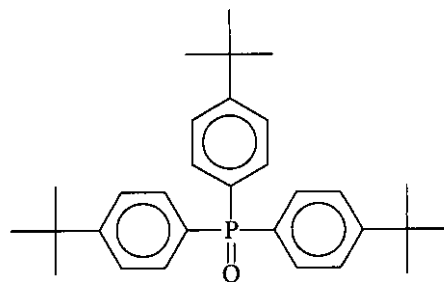
【0 4 1 1】

## 【化 3 6】

(還元剤-1)

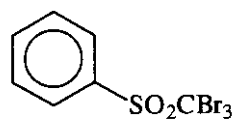


(水素結合性化合物-1)

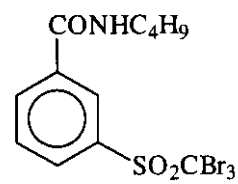


10

(有機ポリハロゲン化合物-1)

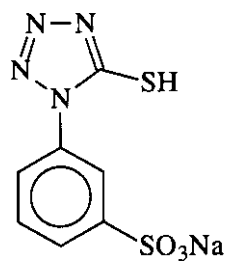


(有機ポリハロゲン化合物-2)

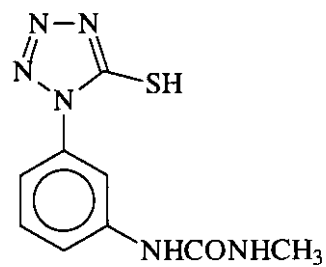


20

(メルカプト化合物-1)



(メルカプト化合物-2)

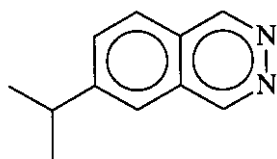


30

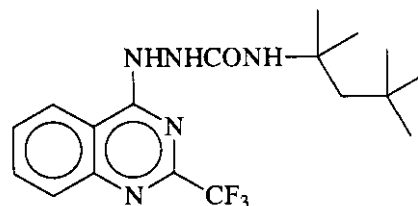
## 【 0 4 1 2 】

## 【化 3 7】

(フタラジン化合物-1)

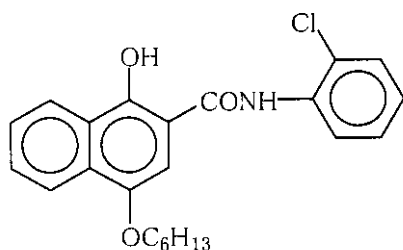


(現像促進剤-1)

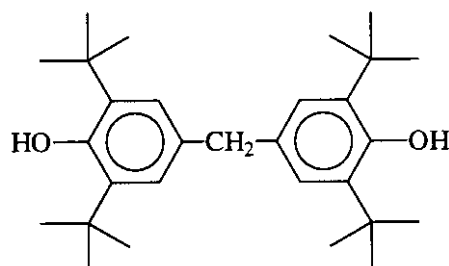


10

(現像促進剤-2)

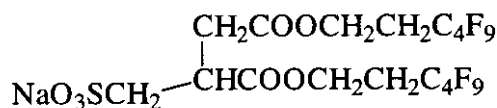


(色調調整剤-1)

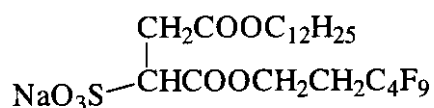


20

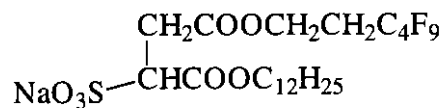
(F F - 1)



(F F - 2)



と



の混合物

30

## 【0 4 1 3】

## 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・m<sup>2</sup>・25℃・day、水分透過率: 0.10g / atm・m<sup>2</sup>・25℃・day

## 【0 4 1 4】

## 3) 感光材料の露光・現像

熱現像感光材料-1~15は、富士メディカル(株)ドライレーザーイメージャーDR YPIX7000(最大50mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載)に

50

て露光・熱現像（ $107^{\circ}\text{C}-121^{\circ}\text{C}-121^{\circ}\text{C}$ に設定した3枚のパネルヒータで合計14秒）し、得られた画像の評価を濃度計により行った。熱現像時の感材の搬送速度は、 $28\text{mm/sec}$ であった。

#### 【0415】

##### 4) 写真性能の評価

##### <画像保存性の評価>

露光・熱現像を行なった熱現像感光材料に光を十分に当て、 $25^{\circ}\text{C}-70\%\text{RH}$ で3時間調湿したのち、遮光できる袋に封入し、 $55^{\circ}\text{C}$ の環境で36時間放置した。このときに最低濃度の変化割合を $25^{\circ}\text{C}-40\%\text{RH}$ の環境で36時間放置したサンプルとの最低濃度増加率（%）（ $\Delta D_{\min}$ ）で評価した。 $\Delta D_{\min}$ が小さいほうが、画像保存性が優れている。

10

#### 【0416】

##### <塗布面状の評価>

各試料を濃度が1. 2となるように全面を均一に露光し、それぞれ写真性を評価したと同条件で熱現像処理し、単位塗布幅当たりの塗布スジの数で評価した。塗布スジが少ない方が塗布性に優れた熱現像感光材料である。

評価基準は、以下の通りである。

◎：スジが観察されない。

○：濃度の薄いスジが僅かに発生。

△：濃度の濃いスジが僅かに発生。

×：全面に塗布スジが発生。

20

#### 【0417】

評価結果を表3に示す。

#### 【表3】

| 熱現像<br>感光材料 | 第1の中間層塗布液 | アルカリ増粘型<br>ラテックス | 画像<br>保存性 | 塗布面状 | 備考  |
|-------------|-----------|------------------|-----------|------|-----|
| 1           | A-1       | なし               | 15%       | ×    | 比較例 |
| 2           | A-2       | あり               | 10%       | ○    | 本発明 |
| 3           | A-3       | あり               | 9%        | ○    | 本発明 |
| 4           | A-4       | あり               | 10%       | ○    | 本発明 |
| 5           | A-5       | あり               | 10%       | ○    | 本発明 |
| 6           | A-6       | あり               | 9%        | ○    | 本発明 |

30

40

#### 【0418】

表3に示すように、中間層のバインダーがアルカリ増粘型ラテックスと50質量%以上の疎水性ポリマーを含む場合に、画像保存性に優れ及び均一な塗布面状の熱現像感光材料が得られることがわかる。

#### 【実施例2】

#### 【0419】

実施例1で調製した熱現像感光材料-1において、画像形成層、第1の中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層、それぞれのバインダーを表4に示すものに変更し変更し、表面保護層第1層のフタル酸を56ml、表面保護層第2層のフタル酸を0mlとなるようにした以外は同様にして熱現像感光材料-201~208を作製した。アルカリ増粘

50

型ラテックスを添加した場合、添加した層中の全バインダーに対し、0.5質量%となるようにアルカリ増粘型ラテックスを添加し、画像形成層、第1の中間層、表面保護層第2層、それぞれの塗布液のpHを、8.3、6.5、8.2、となるように、NaOHを添加して調整した。

作製した熱現像感光材料-201~208は、実施例1と同様の評価方法で評価を行った。結果を表4に示す。

【0420】

【表 4】

| 熱理像<br>感光材料 | 画像形成層 |     | 第1の中間層 |     | 第2の中間層 | 表面保護層第1層                |     | 表面保護層第2層                |     | 画像<br>保存性 | 塗布<br>面状 | 備考  |
|-------------|-------|-----|--------|-----|--------|-------------------------|-----|-------------------------|-----|-----------|----------|-----|
|             | バインダー | 増粘剤 | バインダー  | 増粘剤 |        | バインダー                   | 増粘剤 | バインダー                   | 増粘剤 |           |          |     |
| 201         | SBR-1 | なし  | なし     | —   | 1      | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | 20%       | ○        | 比較例 |
| 202         | SBR-1 | 5   | なし     | —   | 1      | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | 10%       | ○        | 本発明 |
| 203         | SBR-1 | —   | なし     | —   | 1      | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | ラテックス<br>LP-18          | —   | 25%       | ×        | 比較例 |
| 204         | SBR-1 | —   | なし     | —   | 1      | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | ラテックス<br>LP-18          | 4   | 9%        | ○        | 本発明 |
| 205         | SBR-1 | 2   | SBR-2  | 2   | 1      | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | 10%       | ○        | 本発明 |
| 206         | SBR-1 | 2   | SBR-2  | 2   | 1      | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | ラテックス<br>LP-18          | 2   | 9%        | ○        | 本発明 |
| 207         | SBR-1 | 5   | SBR-2  | 5   | 1      | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | ラテックス<br>LP-18          | 5   | 8%        | ◎        | 本発明 |
| 208         | SBR-1 | —   | SBR-2  | 5   | 1      | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | ゼラチン/ラテックス<br>=100/34.2 | —   | 9%        | ○        | 本発明 |

(注1) LP-18; -MMA(42) -St(8) -BA(43) -HEMA(5) -AA(2) -のラテックス (Tg14℃)

(注2) 表中、「ラテックス」は、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレー

10

20

30

40

50

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）を示す。

【0421】

画像形成層、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層のいずれを問わず、バインダーがアルカリ増粘型ラテックスと50質量%以上の疎水性ポリマーとを含む場合に、画像保存性に優れ及び均一な塗布面状の熱現像感光材料であった。特に、疎水性ポリマーを50質量%以上含有する層にアルカリ増粘型ラテックスを添加した試料207の場合に、良好な結果であった。

【実施例3】

【0422】

実施例1の熱現像感光材料-2の調製で使用した、第1の中間層塗布液-1において、さらに架橋剤-1（エポクロス K-2020E（日本触媒（株）））を100g添加して、中間層塗布液A-7を調製した。この中間層塗布液を用いた以外は、実施例1の熱現像感光材料-2と同様の方法で、熱現像感光材料-301を作製した。さらに、実施例1と同様の方法で評価を行なった。その結果を表5に示す。

【0423】

【表5】

| 熱現像<br>感光材料 | 第1の中間層 |     |     | 画像保存性 | 塗布面状 | 備考  |
|-------------|--------|-----|-----|-------|------|-----|
|             | バインダー  | 増粘剤 | 架橋剤 |       |      |     |
| 2           | SBR-2  | 1   | 無   | 10%   | ○    | 本発明 |
| 301         | SBR-2  | 1   | 有   | 8%    | ◎    | 本発明 |

【0424】

架橋剤を添加することで、塗布面状及び画像保存性が更に改善された。