

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-532974

(P2007-532974A)

(43) 公表日 平成19年11月15日(2007.11.15)

(51) Int.C1.

G03C 1/498 (2006.01)

F 1

G03C 1/498 503
G03C 1/498
G03C 1/498 502

テーマコード(参考)

2H123

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願2007-508383 (P2007-508383)
 (86) (22) 出願日 平成17年4月5日 (2005.4.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年12月12日 (2006.12.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2005/011492
 (87) 國際公開番号 WO2005/101118
 (87) 國際公開日 平成17年10月27日 (2005.10.27)
 (31) 優先権主張番号 10/826,780
 (32) 優先日 平成16年4月16日 (2004.4.16)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク14650
 , ロチェスター、ステイト ストリート3
 43
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】自然寿命維持力が改善されたフォトサーモグラフィ材料

(57) 【要約】

一定の脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸を添加することにより、自然寿命維持力特性が改善された有機溶剤系フォトサーモグラフィ材料を提供する。この改善は、フォトサーモグラフィ乳剤層に燐光体を含有する有機系フォトサーモグラフィ材料に特に有用である。燐光体含有材料は、X線を用いる直接ラジオグラフィ画像形成特に有用となることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

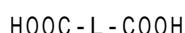
- 疎水性バインダー並びに
- 感光性ハロゲン化銀、
 - 前記感光性ハロゲン化銀と反応するように組み合わされた、非感光性の被還元性銀イオン源、
 - 前記被還元性銀イオンのための還元剤、
 - 総銀量の1モル当たり0.0004~0.01モルの量で存在する脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸、及び
 - 随意選択的に、X線感受性燐光体

10

を含んで成る1つ又は2つ以上の画像形成層を有する支持体を含む、有機溶剤系フォトサーモグラフィ材料。

【請求項 2】

前記脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸が、下記構造(VIII)：



(VIII)

20

(前記式中、Lは直接結合であるか、或いは炭素原子数1又は2から成る置換型又は無置換型脂肪族連結基を表す)

によって表される請求項1に記載の材料。

【請求項 3】

前記脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸が、3つ又は4つ以上のカルボン酸基を有する、請求項1に記載の材料。

【請求項 4】

前記脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸が、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、琥珀酸、シュウ酸、マロン酸、リンゴ酸、シトラコン酸、メサコン酸、マロン酸、トリカルバリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、及び1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のうちの1つ又は2つ以上である請求項1に記載の材料。

【請求項 5】

前記脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸が、クエン酸、トリカルバリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、及びこれらの混合物である請求項4に記載の材料。

30

【請求項 6】

該総銀被覆率が0.002モル/m²以上であり、そして前記脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸が、総銀量の1モル当たり0.001~0.004モルの量で存在する、請求項1に記載の材料。

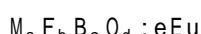
【請求項 7】

前記X線感受性燐光体として、セリウム活性化型希土類リン酸塩又はセリウム活性化型リン酸イットリウムを含み、前記X線感受性燐光体が、ジルコン又はモナザイト結晶構造を有する、請求項1に記載の材料。

40

【請求項 8】

前記X線感受性燐光体として、下記構造(IV)：



(IV)

(上記式中、Mは、ストロンチウム、又はストロンチウムと金属MgもしくはCaのうちの1つ又は2つ以上とを含有する金属の混合物であり、そしてFはフッ化物であり、Bはホウ素であり、Oは酸素であり、

0 < a 1.5, 0 < b 0.5, 2 < c 5, 3 < d 7, 0 < e 0.25, 及び

0 < a+e 2である)

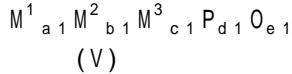
から定義された組成物を有するユーロピウム活性化型フルオロホウ酸ストロンチウムを含

50

む請求項7に記載の材料。

【請求項9】

前記X線感受性燐光体として、下記構造(V)：



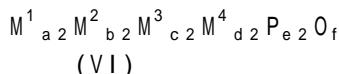
(上記式中、 M^1 及び M^2 は、Mg、Ca、Sr及びZnから成る群から選択された異なる金属であり、 M^3 は、金属Eu、Mn、Sn、及びPbのうちの1つ又は2つ以上であり、 $0 < a1 < 2$, $0 < b1 < 1$, $0 < c1 < 0.2$, $0 < a1 + b1 + c1 < 2$, $0 < d1 < 4$, 及び $0 < e1 < 10$ である)

によって定義された組成物を有するリン酸ストロンチウムを含む請求項1に記載の材料。

10

【請求項10】

前記X線感受性燐光体として、下記構造(VI)：



(上記式中、 M^1 はランタン又はイットリウムであり、 M^2 はセリウムであり、 M^3 はガドリニウム、イッテルビウム又はこれらの混合物であり、 M^4 は、ストロンチウム、又はアルカリ土類金属の混合物を含有するストロンチウムであり、 $0 < a2 < 1$, $0 < b2 < 0.6$, $0 < c2 < 0.5$, $0 < d2 < 0.1$, $0 < a2 + b2 + c2 + d2 < (e2 + 1)$, 及び $0 < f < (4.5e2)$ である)

によって定義された組成物を有する、セリウム及びストロンチウムで活性化された希土類リン酸塩、又はセリウム及びストロンチウムで活性化されたリン酸イットリウムを含む請求項1に記載の材料。

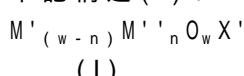
20

【請求項11】

前記燐光体が、タンゲステン酸カルシウム($CaWO_4$)、ニオビウム及び/又は希土類活性化型もしくは不活性化型タンタル酸イットリウム、タンタル酸ルテチウム、又はタンタル酸ガドリニウム、希土類活性化型もしくは不活性化型中央カルコゲン燐光体、又はテルビウム活性化型もしくは不活性化型ランタン及びルテチウム中央カルコゲン燐光体である請求項1に記載の材料。

【請求項12】

前記燐光体が、下記構造(I)：



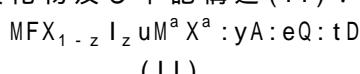
(上記式中、 M' は、金属イットリウム(Y)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、又はルテチウム(Lu)のうちの1つ以上であり、 M'' は、希土類金属ジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)、ユウロピウム(Eu)、ホルミウム(Ho)、ネオジミウム(Nd)、プラセオジミウム(Pr)、サマリウム(Sm)、タンタルム(Ta)、テルビウム(Tb)、ツリウム(Tm)、又はイッテルビウム(Yb)のうちの1つ以上であり、Oは酸素であり、 X' は、中央カルコゲン(S, Se又はTe)又はハロゲンであり、nは0.002~0.2であり、そして X' がハロゲンであるときにはwは1であり、又は X' が中央カルコゲンであるときにはwは2である)

によって表される希土類オキシカルコゲニド及びオキシハリドの燐光体である請求項11に記載の材料。

30

【請求項13】

随意選択的に酸化物及び下記構造(II)：



(上式中、「M」はマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、又はバリウム(Ba)であり、「F」はフッ化物であり、「X」は塩化物(Cl)又は臭化物(Br)であり、「I」はヨウ化物であり、 M^a はナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、又はセシウム(Cs)であり、 X^a はフッ化物(F)、塩化物(Cl)、臭化物(Br)、又はヨウ化物(I)であり、「A」はユウロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、又はテルビウム(Tb)であり、

40

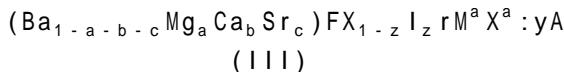
50

「Q」はBeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al₂O₃、La₂O₃、In₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、GeO₂、SnO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、又はThO₂であり、「D」はバナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、又はニッケル(Ni)であり、「z」は0~1であり、「u」は0~1であり、「y」は1×10⁻⁴~0.1であり、「e」は0~1であり、そして「t」は0~0.01である)

によって特徴付けられる種の組み合わせを含む出発材料の焼成生成物である、請求項11に記載の材料。

【請求項14】

前記燐光体が、下記構造(111)：



10

(上記式中、「M」は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、又はバリウム(Ba)であり、「F」はフッ化物であり、「X」は塩化物(Cl)、又は臭化物(Br)であり、「I」はヨウ化物であり、M^aはナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、又はセシウム(Cs)であり、X^aはフッ化物(F)、塩化物(Cl)、臭化物(Br)、又はヨウ化物(I)であり、「A」はユウロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、又はテルビウム(Tb)であり、「z」は0~1であり、「y」は1×10⁻⁴~0.1であり、a、b及びcの合計は0~4であり、そしてrは10⁻⁶~0.1である)

によって特徴付けられる二価アルカリ土類金属フルオロハロゲン化物燐光体である請求項11に記載の材料。

20

【請求項15】

前記感光性ハロゲン化銀及び前記X線感受性燐光体が、同じ画像形成層内に存在する、請求項1に記載の材料。

【請求項16】

前記支持体の両側に、同じか又は異なる画像形成層を含む、請求項1に記載の材料。

【請求項17】

前記感光性ハロゲン化銀が、硫黄含有化学増感化合物、テルリウム含有化学増感化合物、もしくは金(111)含有化学増感化合物、又はこれらの化学増感剤のうちのいずれかの混合物で化学増感されている、請求項1に記載の材料。

30

【請求項18】

フォトサーモグラフィ画像形成層を一方の側に有する支持体を含んで成る有機溶剤系X線感受性フォトサーモグラフィ材料であって、

該フォトサーモグラフィ画像形成層が、疎水性バインダー並びに反応するように組み合わされた：

a. 硫黄含有化学増感化合物、テルリウム含有化学増感化合物、もしくは金(111)含有化学増感化合物、又はこれらの化学増感剤のうちのいずれかの混合物で化学増感されている、感光性臭化銀もしくはヨウ化銀、又はこれらの混合物、

b. 前記感光性ハロゲン化銀と反応するように組み合わされた、ベヘン酸銀を含むことができる非感光性の被還元性銀イオン源、

c. ヒンダード・フェノールを含む、前記被還元性銀イオンのための還元剤、

d. 0.01~0.05モル/m²である総銀量の1モル当たり、0.1~20モルの総量で存在する、1種又は2種以上のX線感受性燐光体、及び

e. 総銀量の1モル当たり0.001~0.004モルの量の、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、マロン酸、トリカルバリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、及び1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のうちの1つ又は2つ以上を含む、有機溶剤系X線感受性フォトサーモグラフィ材料。

40

【請求項19】

クエン酸、トリカルバリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、又はこれらの混合物を含む、請求項18に記載の材料。

50

【請求項 20】

前記支持体の両側に、同じか又は異なる画像形成層を有する、請求項18に記載の材料。

【請求項 21】

(A) 請求項1に記載のフォトサーモグラフィ材料のいずれかに輻射線による像様露光を施すことにより、潜像を形成し、

(B) 同時に又は続いて、前記露光済フォトサーモグラフィ材料を加熱することにより、該潜像を現像して可視像にする
ことを含む、可視像形成方法。

【請求項 22】

ヒト又は動物の患者のラジオグラフィ画像を提供するための、請求項21に記載の方法。

10

【請求項 23】

歯科診断のために前記可視像を使用することを含む、請求項21に記載の方法。

【請求項 24】

(A) 請求項18に記載のフォトサーモグラフィ材料にX線による像様露光を施すことにより、潜像を形成し、

(B) 同時に又は続いて、前記露光済フォトサーモグラフィ材料を加熱することにより、該潜像を現像して可視像にする
ことを含む、可視像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、X線感受性フォトサーモグラフィ材料に関する。具体的には、本発明は、改善された自然寿命維持力を提供するために特定のポリカルボン酸を含有する有機溶剤系X線感受性フォトサーモグラフィ材料に関する。本発明はまた、これらのフォトサーモグラフィ材料を使用した画像形成法に関する。

【背景技術】

【0002】

化学線によって画像形成され、次いで熱を用いて、しかも液体処理なしで現像される銀含有フォトサーモグラフィ画像形成材料(すなわち熱現像可能な感光性画像形成材料)が長年にわたって当業者に知られている。このような材料は、特定の電磁線(例えばX線、又は紫外線、可視光、又は赤外線)による像様露光をフォトサーモグラフィ材料に施すことにより画像が形成され、この画像が熱エネルギーの使用により現像されるような記録プロセスにおいて使用される。「ドライシルバー」材料としても知られているこれらの材料は、一般に、下記の(a)~(d)が塗布されている支持体を含む:(a)光触媒(すなわちハロゲン化銀のような感光性化合物)であって、前記露光が施されると露光済粒子に潜像を提供し、これらの粒子が現像工程において銀画像を続いて形成するための触媒として作用することができる、光触媒、(b)比較的又は完全に非感光性の被還元性銀イオン源、(c)被還元性銀イオンのための還元性組成物(通常は現像剤を含む)、及び(d)親水性又は疎水性のバインダー。この潜像は次いで熱エネルギーを加えることにより現像される。

30

【0003】

フォトサーモグラフィ材料において、写真ハロゲン化銀に露光を施すと、銀原子を含有する小さな塊(Ag^0)_nが生成される。潜像として当業者に知られるこれらの塊の像様分布は一般に、通常の手段によっては見ることができない。このように感光性材料はさらに現像して可視像を生成しなければならない。このことは、潜像の銀含有塊を担持するハロゲン化銀粒子に触媒的に近接した関係にある銀イオンを還元することにより達成される。このことは黑白画像を生成する。非感光性銀源は可視黑白ネガティブ画像を形成するために触媒的に還元されるが、これに対して、ハロゲン化銀のほとんどは一般にはハロゲン化銀として残り、還元されない。

40

【0004】

フォトサーモグラフィ材料の場合、「現像剤」としばしば呼ばれる被還元性銀イオンの

50

ための還元剤は、潜像の存在において、銀イオンを金属銀に還元することができ、そして好ましくは、反応を引き起こすのに十分な温度に加熱されるまで、比較的低い活性を有するいかなる化合物であってもよい。フォトサーモグラフィ材料のための現像剤として機能する、種々のクラスの化合物が文献に開示されている。高温において、被還元性銀イオンは還元剤によって還元される。フォトサーモグラフィ材料の場合、加熱されると、この反応は、潜像を取り囲む領域内に優先的に発生する。この反応は、画像形成層内のトーニング剤及び他の成分の存在に応じて、黄色から濃い黒色までの範囲の色を有する金属銀のネガティブ画像を生成する。

【0005】

フォトサーモグラフィと写真との違い

10

画像形成の当業者は以前より、フォトサーモグラフィ分野は写真分野とは明らかに区別されることを認識している。フォトサーモグラフィ材料は、水性処理溶液による処理を必要とするコンベンショナルなハロゲン化銀写真材料とは著しく異なる。

【0006】

フォトサーモグラフィ画像形成材料の場合、材料内部に内蔵された現像剤の反応の結果としての熱によって、可視像が形成される。この乾式現像のためには50℃以上での加熱が必須である。対照的に、コンベンショナルな写真画像形成材料は、可視像を提供するために、より穏やかな温度(30℃～50℃)の水性処理浴内で処理することを必要とする。

【0007】

フォトサーモグラフィ材料の場合、光を捕らえるためにハロゲン化銀は少量しか使用されず、そして熱現像によって可視像を発生させるために、非感光性の被還元性銀イオン源(例えばカルボン酸銀塩又は銀ベンゾトリアゾール)が使用される。このように、画像形成済感光性ハロゲン化銀は、非感光性の被還元性銀イオン源及び内蔵された還元剤に関する物理的現像プロセスのための触媒として役立つ。対照的に、コンベンショナルな湿式処理型黑白写真材料は銀の1形態(すなわちハロゲン化銀)だけを使用する。この銀形態は、化学的現像時には、それ自体が少なくとも部分的に銀画像に変換され、又は、物理的現像時には、外部銀源(又は、対応する金属に還元されると黒画像を形成する他の被還元性金属イオン)の添加を必要とする。このように、フォトサーモグラフィ材料が必要とする単位面積当たりのハロゲン化銀量は、コンベンショナルな湿式処理型写真材料中に使用される量のわずかな割合にすぎない。

20

30

【0008】

フォトサーモグラフィ材料の場合、画像形成のための「化学物質」の全てが、材料自体内部に内蔵される。例えば、このような材料は現像剤(すなわち、被還元性金属イオンのための還元剤)を含むのに対して、コンベンショナルな写真材料は通常これを含まない。フォトサーモグラフィ材料内に現像剤を内蔵することにより、種々のタイプの「カブリ」又はその他の望ましくないセンシトメトリックな副作用の形成が増大するおそれがある。従って、これらの問題を最小限に抑えるべく、フォトサーモグラフィ材料の調製及び製造に多大の努力が為されている。

【0009】

さらに、フォトサーモグラフィ材料の場合、未露光のハロゲン化銀は一般に、現像後に無傷のまま残り、材料はさらに画像形成及び現像に対して安定化されなければならない。対照的に、溶液現像後にコンベンショナルな写真材料からハロゲン化銀が除去されることにより、更なる画像形成が防止される(すなわち水性定着工程)。

40

【0010】

フォトサーモグラフィ材料は乾式熱処理を必要とするので、コンベンショナルな湿式処理型ハロゲン化銀写真材料と比較して、明らかに異なる問題を提示し、そして製造時及び使用時に異なる材料を必要とする。コンベンショナルなハロゲン化銀写真材料において1つの効果を有する添加剤は、基礎を成す化学物質が著しく込み入っているフォトサーモグラフィ材料中に内蔵されると、全く異なった挙動を示すことがある。コンベンショナルな写真材料中に安定剤、カブリ防止剤、スピード促進剤、超色増感剤、並びに分光増感剤及

50

び化学増感剤のような添加剤を内蔵しても、このような添加剤がフォトサーモグラフィ材料において有益であるか又は有害であるかは予測できない。例えば、コンベンショナルな写真材料において有用な写真カブリ防止剤がフォトサーモグラフィ材料中に内蔵されると種々のタイプのカブリを引き起こすこと、又は、写真材料において効果的な超色増感剤が、フォトサーモグラフィ材料中では不活性であることは珍しいことではない。

【0011】

フォトサーモグラフィ材料と写真材料とのこれらの違い及びその他の違いは、上述の Imaging Processes and Materials, (Nebletteの第8版), Unconventional Imaging Processes, E. Brinckman他(編), The Focal Press, London and New York, 1978, 第74-75, Zou他, J. Imaging Sci. Technol. 1996, 40, 第94-103頁、及びM. R. V. Sahyun, J. Imaging Sci. Technol. 1998, 42, 23に記載されている。10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

歴史的に見て、種々のハロゲン化銀を含有する写真フィルムが、種々のラジオグラフィ目的で使用されている。比較的少数の潜像中心を増幅することにより、過度の「ノイズ」が画像に加えられることなしに、画像形成用X線に対する所期感受性が達成された。しかし、このようなフィルムは、望ましくない水性処理溶液及び装置の使用を必要とする。

【0013】

「ノイズ」という用語はラジオグラフィにおいては、画像内部で物体を区別する使用者の能力を損なう、ラジオグラフィ画像全体にわたるランダムな光学濃度変動を意味する。ラジオグラフィ・ノイズは、例えばTer-Pogossian, (The Physical Aspects of Diagnostic Radiology, Harper & Row, New York, 第7章, 1967年)によって記載されたような、当業者に同定された数多くの成分を有すると考えられる。20

【0014】

湿式処理型ラジオグラフィ・フィルムは一般に、金属板、又はX線を電子に変換する金属酸化物との組み合わせ、或いは、X線を可視線に変換する無機燐光体との組み合わせで使用されている。このような「変換」用材料はまた通常は、「金属スクリーン」、「増感スクリーン」、又は「燐光体パネル」として知られている別個の要素内で提供される。なぜならば、燐光体又は金属酸化物は典型的なハロゲン化銀乳剤内に含まれると、極めて高い画像ノイズレベルが生じるからである。こうして、金属又は燐光体増感スクリーン又はパネルは一般に、カセット又はラジオグラフィ画像形成集成体として知られているものの中でラジオグラフィ・フィルムと組み合わせて使用されている。30

【0015】

こうして、湿潤ハロゲン化銀中に燐光体を内蔵することにより、X線に対する感受性を改善しようという試みは気に入られなかった。K. Becker及び共同研究者は、湿潤ハロゲン化銀乳剤中にp-ターフェニルを内蔵すると、10 keVと1000 keVとの間でフラットなエネルギー応答を有する材料が提供されるが、しかし過剰のノイズが伴うことを見いだした(K. Becker, E. Klein, 及びE. Zeitler, Naturwissenschaften, 1960, 47, 199, K. Becker, Roentgenstr, 1961a, 95, 694, 及びK. Becker, Roentgenstr, 1961b, 95, 939)。40

【0016】

米国特許第4,865,944号明細書(Roberts他)に記載された「一体構造を成す」増感スクリーン及びラジオグラフィ要素の場合、ハロゲン化銀乳剤層と燐光体含有層とが、コンベンショナルな「湿式」処理された写真材料中で互いに隣接して塗布される。

【0017】

フォトサーモグラフィ材料における写真スピードを高める努力が為されている。なぜならば、このような材料は、コンベンショナルな湿式処理型写真材料の使用を凌ぐ数多くの重要な利点を提供するからである。種々の化学増感化合物の使用を含む数多くの方法で、写真スピードを高めることができる。しかし、このような化合物の使用は、フォトサーモグラフィ材料の「自然寿命維持(natural age keeping)」特性を減退させることがあり、50

これにより、 D_{min} は、経時的に未露光領域において増大する傾向がある。

【0018】

加えて、ハロゲン化銀レベルは、湿式処理型写真材料と比較して相対的に低いので、このような材料にX線による直接露光を施すならば、有用な画像を生成するために、好ましくない高い線量を(患者を通して)フィルムに送達することが必要となる。

【0019】

フォトサーモグラフィ材料において画像を生成するのに必要とされるX線露光量を低減する1つのアプローチは、フォトサーモグラフィ材料の「両面コーティング」を金属又は燐光体増感スクリーン[例えば特開平2001-109101号公報(Konica)、及び同2001-022027号公報(Konica)]と接触させることである。

10

【0020】

米国特許第6,440,649号明細書(Simpson他)及び同第6,573,033号明細書(Simpson他)に記載されたX線感受性フォトサーモグラフィ材料を用いて、技術的な前進がもたらされる。この場合、化学増感されたハロゲン化銀を含有する画像形成層内に、種々の燐光体が内蔵される。

【0021】

しかし、溶剤系の高速X線感受性フォトサーモグラフィ材料の自然寿命維持力を改善する方法を見いだすことが引き続き必要である。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明は、疎水性バインダー並びに

- a. 感光性ハロゲン化銀、
- b. 前記感光性ハロゲン化銀と反応するように組み合わされた、非感光性の被還元性銀イオン源、
- c. 前記被還元性銀イオンのための還元剤、
- e. 総銀量の1モル当たり0.0004~0.01モル(又は0.0015~0.0375 g/m²)の量で存在する脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸、及び
- d. 隨意選択的に、X線感受性燐光体

を含んで成る1つ又は2つ以上の画像形成層を有する支持体を含む、有機溶剤系フォトサーモグラフィ材料を提供する。

20

【0023】

本発明の好ましい実施態様は、フォトサーモグラフィ画像形成層を一方の側に有する支持体を含んで成る有機溶剤系X線感受性フォトサーモグラフィ材料であって、

該フォトサーモグラフィ画像形成層が、疎水性バインダー並びに反応するように組み合わされた:

- a. 硫黄含有化学増感化合物、テルリウム含有化学増感化合物、もしくは金(III)含有化学増感化合物、又はこれらの化学増感剤のうちのいずれかの混合物で化学増感されている、感光性臭化銀もしくはヨウ化銀、又はこれらの混合物、

b. 前記感光性ハロゲン化銀と反応するように組み合わされた、ベヘン酸銀を含むことができる非感光性の被還元性銀イオン源、

- c. ヒンダード・フェノールを含む、前記被還元性銀イオンのための還元剤、
- d. 0.01~0.05モル/m²である総銀量の1モル当たり、0.1~20モルの総量で存在する、1種又は2種以上のX線感受性燐光体、及び

e. 総銀量の1モル当たり0.001~0.004モル(又は0.004~0.09 g/m²)の量の、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、マロン酸、トリカルバリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、及び1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のうちの1つ又は2つ以上

を含む、有機溶剤系X線感受性フォトサーモグラフィ材料を含む。

40

【0024】

50

本発明はまた、

(A) 本発明のフォトサーモグラフィ材料のいずれかに輻射線による像様露光を施すことにより、潜像を形成し、

(B) 同時に又は続いて、露光済フォトサーモグラフィ材料を加熱することにより、潜像を現像して可視像にする

ことを含む、可視像形成方法を提供する。

【発明の効果】

【0025】

この画像形成法は、X線による直接露光を用いて、ヒト又は動物の患者の歯科診断のために特に有用である。

10

【0026】

或る特定の脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸の添加は、有機溶剤系フォトサーモグラフィ材料の自然寿命維持の改善を可能にすることが判った。この改善は、フォトサーモグラフィ乳剤層内に燐光体を含有する有機溶剤系フォトサーモグラフィ材料について具体的に観察された。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、黑白フォトサーモグラフィ、並びに電子的に生成される黑白ハードコピー記録に使用することができる。これらの材料は、マイクロフィルム用途、ラジオグラフィ画像形成(例えばデジタル医療用画像形成)、X線ラジオグラフィ、及び工業用ラジオグラフィにおいて使用することができる。さらに、これらの材料をグラフィックアート分野(例えばイメージセッティング、写真植字)、印刷版の製造、密着印画、複写(「デューピング」)及び校正に使用可能にするために、これらのフォトサーモグラフィ材料の350~450 nmの吸光度は低い(0.5未満)ことが望ましい。

20

【0028】

フォトサーモグラフィ材料は、診断に使用するための可視光又はX線に応答して、ヒト又は動物の患者の医学的な画像を形成するのに特に有用である。このような用途の一例としては、胸部画像形成、マンモグラフィ用、歯科用画像形成、整形外科用画像形成、一般医療用ラジオグラフィ、治療用ラジオグラフィ、獣医用ラジオグラフィ、及びオートラジオグラフィが挙げられる。X線と一緒に使用される場合には、本発明のフォトサーモグラフィ材料は、1つ又は2つ以上の燐光増感スクリーンとの組み合わせで使用することができる。このような材料は、X線によって直接に画像形成される場合、歯科用ラジオグラフィに特に有用である。

30

【0029】

フォトサーモグラフィ材料を、任意の好適な波長の輻射線に対して感光させることができる。従っていくつかの実施態様の場合、これらの材料は、電磁スペクトルの紫外線、可視光、赤外線、又は近赤外線波長で感光する。好ましい実施態様の場合、材料は、100 nmを上回る輻射線に対して感光する(例えば100~410 nmに対する感光する)。こうして、これらの材料は、直接に1つ又は2つ以上の画像形成層内の燐光体を使用することによって、X線に対して感受性を有する。

40

【0030】

フォトサーモグラフィ材料は、可視光又はX線(例えばX線リソグラフィ及び工業用ラジオグラフィ)の非医療用途にも有用である。

【0031】

本発明のフォトサーモグラフィ材料の場合、画像形成に必要な成分は、支持体の一方の側(「表側」)上の1つ又は2つ以上のフォトサーモグラフィ画像形成層内にあってよい。感光性光触媒(例えば感光性ハロゲン化銀)又は非感光性の被還元性銀イオン源、又はその両方を含有する層を、本明細書においてはフォトサーモグラフィ乳剤層と呼ぶ。光触媒と非感光性の被還元性銀イオン源とは、触媒的に近接した関係にあり、好ましくは同じ乳剤層内にある。材料の「裏側」(非乳剤側又は非画像形成側)上には、導電層、ハレーション防

50

止層、保護層、及び搬送可能化層を含む種々の非画像形成層が配置される。

【0032】

支持体の「表側」又は画像形成側又は乳剤側上には、保護トップコート層、プライマー層、中間層、不透明層、静電防止層、ハレーション防止層、アキュータンス層、補助層、及び当業者にとって容易に明らかな他の層を含む種々の非画像形成層を配置することもできる。

【0033】

いくつかの用途の場合、フォトサーモグラフィ材料は「両側」又は「デュプリタイプ」型であり、そして支持体の両側上に同じか又は異なるフォトサーモグラフィ塗膜(又は画像形成層)を有することが有用である。このような構造において、それぞれの側が、1つ又は2つ以上の保護トップコート層、プライマー層、中間層、静電防止層、アキュータンス層、補助層、クロスオーバー防止層、及び当業者にとって容易に明らかな他の層を含むこともできる。

【0034】

フォトサーモグラフィ材料が、像様露光後又は像様露光と同時にほとんど水のない状態で下記のように熱現像されると、銀画像(好ましくは黑白銀画像)が得られる。

【0035】

定義

本明細書中に使用するように：

本発明によって調製されるフォトサーモグラフィ材料の説明中、1つの成分は、その成分の「1種以上」を意味する(例えば、本明細書中に記載された特定のポリカルボン酸類)。

【0036】

本明細書中に使用される、ほとんど水のない状態における加熱とは、存在する周囲水蒸気をほとんど上回らない状態で50 ~ 250 の温度で加熱することを意味する。「ほとんど水のない状態」という用語は、反応系が空気中の水とほぼ平衡しており、反応を誘発又は促進するための水が、材料外部からことさら又は積極的に供給されることはないことを意味する。このような状態は、T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 第4版, Eastman Kodak Company, Rochester, NY, 1977, 第374頁に記載されている。

【0037】

「フォトサーモグラフィ材料」は、支持体と、1つ以上のフォトサーモグラフィ乳剤層又はフォトサーモグラフィ乳剤層セット(この場合、感光性ハロゲン化銀及び被還元性銀イオン源は1つの層内にあり、その他の成分又は添加剤は、所望の通りに、同じ層又は隣接する塗膜層内に分配される)とを含む構造を意味する。これらの材料はまた多層構造を含む。これらの多層構造において、1種又は2種以上の画像形成成分は異なる層内にあるが、しかし「反応するように組み合わされた関係」にある。例えば、1つの層が非感光性の被還元性銀イオン源を含むことができ、別の層が還元剤及び/又は感光性ハロゲン化銀を含むことができる。

【0038】

フォトサーモグラフィにおいて使用される場合、「像様露光する」又は「像様露光」という用語は、電磁線を用いて潜像を提供する任意の露光手段によって材料が画像形成されることを意味する。このことは、例えば感光性材料上への投影によって画像が形成されるアナログ露光によるもの、並びに、走査レーザー線の変調のような、一度に1画素ずつ画像が形成されるデジタル露光によるものを含む。

【0039】

「触媒的に近接した関係」又は「反応するように組み合わされた関係」は、反応性成分が同一層内又は隣接層内にあるので、これらの成分が画像形成中及び熱現像中に互いに容易に接触するようになっていることを意味する。

【0040】

「乳剤層」、「画像形成層」、又は「フォトサーモグラフィ乳剤層」は、感光性ハロゲ

10

20

30

40

50

ン化銀(使用される場合)及び/又は非感光性の被還元性銀イオン源を含有するフォトサーモグラフィ材料層を意味する。このような層は、所望の添加剤の付加的な成分を含有することもできる。これらの層は通常、支持体の「表側」として知られているものの上に位置するが、しかし支持体の両側に位置することもできる。

【0041】

「光触媒」とは、輻射線による露光の際に化合物を提供するハロゲン化銀のような感光性化合物を意味し、この感光性化合物により提供された化合物は、画像形成材料の引き続き行われる現像のための触媒として作用することができる。

【0042】

本明細書中に使用される化学成分の多くは溶液として提供される。「活性成分」という用語は、試料中に含有される所望の化学成分の量又はパーセンテージを意味する。本明細書中に挙げられた全ての量は、添加された活性成分の量である。

【0043】

「紫外スペクトル領域」とは、410 nm以下(好ましくは100 nm~410 nm)のスペクトル領域を意味するが、これらの領域の一部はヒトの肉眼で見ることができる場合がある。より好ましくは紫外スペクトル領域は、190~405 nmの領域である。

【0044】

「可視スペクトル領域」とは、400 nm~700 nmのスペクトル領域を意味する。

「短波長可視スペクトル領域」とは、400 nm~450 nmのスペクトル領域を意味する。

「赤スペクトル領域」とは、600 nm~700 nmのスペクトル領域を意味する。

「赤外スペクトル領域」とは、700 nm~1400 nmのスペクトル領域を意味する。

【0045】

「非感光性」とは、意図的には感光しないことを意味する。

センシトメトリックな用語である「フォトスピード」、「スピード」又は「写真スピード」(感度としても知られる)、吸光度、コントラスト、 D_{min} 及び D_{max} は、画像形成分野の当業者に知られている従来通りの定義を有する。

【0046】

フォトサーモグラフィ材料の場合、 D_{min} という用語は本明細書中では、フォトサーモグラフィ材料が輻射線による露光を予め施されることなしに熱現像されるときに達成される画像濃度として考えられる。 D_{min} は、基準マークの露光側上の8つの最低濃度値の平均である。 D_{max} という用語は、画像形成及び現像の後で画像形成済領域において達成される最大画像濃度である。

センシトメトリックな用語である「吸光度」は、光学濃度(OD)の別の用語である。

【0047】

SP-2(スピード-2)は、 D_{min} を1.00上回る濃度値に相当する $\log 1/E + 4$ であり、Eは露光(ergs/cm²)である。

「AC-2」(平均コントラスト-2)は、 D_{min} を1.00及び2.40上回る濃度点をつなぐ線の勾配の絶対値である。

【0048】

「透明」とは、さほどの散乱又は吸収なしに可視光又は画像形成用輻射線を透過させることができることを意味する。

【0049】

本明細書中に使用される「銀有機配位子」という用語は、銀原子と一緒に結合を形成することができる有機分子を意味する。このように形成された化合物は技術的には銀配位化合物であるが、銀塩ともしばしば呼ばれる。

【0050】

当業者にはよく理解されているように、本明細書中に記載された化合物の場合、置換は許容されるだけではなくしばしば望ましく、そして特に断りのない限り、本発明において使用される化合物に関して、種々の置換基が予想される。従って、化合物が所与の式の「構造を有する」と称されるときには、当該置換が言語によって特定して排除されない限り

10

20

30

40

50

、式の結合構造又はその構造内部の示された原子を変えない任意の置換が式内部に含まれる。

【 0 0 5 1 】

【 0 0 5 2 】

リサーチディスクロージャ (Research Disclosure) は、Kenneth Mason Publications Ltd, Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, Englandの刊行物である。これは、Emsworth Design Inc., 147 West 24th Street, New York, NY 10011 からも入手可能である。

〔 0 0 5 3 〕

本発明の他の観点、利点、及び利益が、本明細書中の詳細な説明、例及び特許請求の範囲から明らかである。

〔 0 0 5 4 〕

光触媒

上述のように、本発明のフォトサーモグラフィ材料は、フォトサーモグラフィ乳剤層内に1種又は2種以上の光触媒を含む。有用な光触媒は、典型的には感光性ハロゲン化銀、例えば臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、臭ヨウ化銀、塩臭ヨウ化銀、塩臭化銀、及び当業者には容易に明らかなる他のハロゲン化銀である。適切な比率でハロゲン化銀の混合物を使用することもできる。臭化銀及び臭ヨウ化銀がより好ましい。後者のハロゲン化銀は一般に、最大10モル%のヨウ化銀を有する。

〔 0 0 5 5 〕

ハロゲン化銀粒子は任意の晶癖又は形態、例えば、立方体状、八面体状、四面体状、斜方晶系、菱形、十二面体状、その他の多面体状、平板状、薄層状、双晶状、又は小板状の形態を有してよく、また、結晶のエピタキシャル成長を有してよい。所望の場合には、異なる形態を有する粒子の混合物を採用することができる。立方体状及び平板状の形態(又は両方)を有するハロゲン化銀粒子が好ましい。

[0 0 5 6]

ハロゲン化銀粒子は、全体にわたってハロゲン化物の均一な比を有していてよい。ハロゲン化銀粒子は、例えば臭化銀とヨウ化銀との比が連続的に変化する漸変ハロゲン化物含量を有してよく、又はコア・シェル型から成っていてもよい。このコア・シェル型から成るハロゲン化銀粒子は、1種又は2種以上のハロゲン化銀から成る不連続コアと、1種又は2種以上の異なるハロゲン化銀から成る不連続シェルとを有している。フォトサーモグラフィ材料に有用なコア・シェル型ハロゲン化銀粒子、及びこれらの材料の調製方法は、例えば米国特許第5,382,504号明細書(Shor他)に記載されている。イリジウム及び/又は銅でドープされたコア・シェル型及び非コア・シェル型粒子が、米国特許第5,434,043号明細書(Zou他)及び同第5,939,249号明細書(Zou)に記載されている。

(0 0 5 7)

いくつかの事例において、米国特許第6,413,710号明細書(Shor他)に記載されているように、ヒドロキシテトラザインデン(例えば4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイ

ンデン)、又は1つ以上のメルカプト基を含むN-複素環式化合物(例えば1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)の存在において、感光性ハロゲン化銀粒子を調製することが、有用であり得る。

【0058】

感光性ハロゲン化銀は、非感光性の被還元性銀イオン源と触媒的に近接した関係にある限り任意の様式で、乳剤層に添加する(又は乳剤層内部に形成する)ことができる。

【0059】

ハロゲン化銀粒子がex-situプロセスによって予め形成され、調製されることが好ましい。この技術を用いて、ハロゲン化銀の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ドーパント・レベル及び組成をより正確に制御することができるので、ハロゲン化銀粒子及びその結果として生じるフォトサーモグラフィ材料の両方に、より特異的な特性を付与することができる。

10

【0060】

いくつかの配合物において、ex-situで調製されたハロゲン化銀の存在において、非感光性の被還元性銀イオン源を形成することが好ましい。このようなプロセスにおいて、被還元性銀イオン源、例えば長鎖脂肪酸カルボン酸銀塩(一般に銀「石鹼」と呼ばれる)は、予め形成されたハロゲン化銀粒子の存在において形成される。ハロゲン化銀の存在において被還元性銀イオン源を共沈させると、2種の材料のより緊密な混合物が提供され[例えば米国特許第3,839,049号明細書(Simons)参照]、これにより、しばしば「予め形成された石鹼」と呼ばれる材料が提供される。

20

【0061】

予め形成されたハロゲン化銀粒子を非感光性の被還元性銀イオン源に添加し、それと物理的に混合することもできる。

【0062】

本発明の材料中に使用される、予め形成されたハロゲン化銀乳剤は、水性プロセス又は有機プロセスによって調製することができ、そして洗浄しないか又は洗浄することにより可溶性塩を除去することができる。可溶性塩は、例えば、米国特許第2,618,556号明細書(Hewitson他)、同第2,614,928号明細書(Yutzy他)、同第2,565,418号明細書(Yackel)、同第3,241,969号(Hart他)、及び同第2,489,341号明細書(Waller他)に記載された任意の所望の手順によって除去することができる。

30

【0063】

ハロゲン化物含有化合物又はハロゲン含有化合物を有機銀塩に添加することにより、有機銀塩の銀をハロゲン化銀に部分的に変換するin-situプロセスを用いるのも効果的である。無機ハロゲン化物(例えば臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、臭化カルシウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、又はこれらの混合物)、又は有機ハロゲン含有化合物(例えばN-プロモスクシニミド又は臭化水素酸ビリジニウムペルブロミド)を使用することができる。このようなハロゲン化銀in-situ生成の詳細は、よく知られており、例えば米国特許第3,457,075号明細書(Morgan他)に記載されている。

【0064】

予め形成されたハロゲン化銀及びin-situ生成されたハロゲン化銀の両方の混合物を使用することが特に効果的である。予め形成されたハロゲン化銀は好ましくは、予め形成された石鹼中に存在する。

40

【0065】

ハロゲン化銀及び有機銀塩を調製してこれらをブレンドする付加的な方法が、リサーチディスクロージャ、1978年6月、第17029項、米国特許第3,700,458号明細書(Lindholm)及び同第4,076,539号明細書(Ikenoue他)、特開昭49-013224号公報(Fuji)、特開昭50-017216号公報(Fuji)、及び特開昭51-042529号公報(Fuji)に記載されている。

【0066】

画像形成用配合物において使用されるハロゲン化銀粒子の、最大数マイクロメートル(μm)の平均直径は、これらの所望の用途に応じて変化することができる。好ましいハロゲ

50

ン化銀粒子の平均粒子サイズは、0.01~1.5 μm である。より好ましい平均粒子サイズは0.03~1.0 μm であり、最も好ましい平均粒子サイズは0.05~0.8 μm である。

【0067】

感光性ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズは、これらの粒子が球体の場合には平均直径によって表現され、これらの粒子が立体形状又はその他の非球体形状の場合には、投影画像に対応する等価円の直径の平均によって表現される。粒子サイズ測定法が、「Particle Size Analysis」, ASTM Symposium on Light Microscopy, R.P. Loveland, 1955, 第94-122頁、及びC. E. K. Mees 及びT. H. James, The Theory of the Photographic Process, 第3版, Macmillan, New York, 1966, 第2章に記載されている。粒子サイズ測定値は、粒子の投影面積又は直径の概算値で表すことができる。これらの測定値は、当該粒子の形状が実質的に均一ならば、相応に正確な結果をもたらす。

【0068】

1種又は2種以上の感光性ハロゲン化銀は、好ましくは、非感光性の被還元性銀イオン源1モル当たり、0.005~0.5モル、より好ましくは0.01~0.25モル、最も好ましくは0.03~0.15モルの量で存在する。

【0069】

化学増感

本発明において有用な感光性ハロゲン化銀は、硫黄、テルリウム又はセレンを含有する任意の有用な化合物を使用して、化学増感することができ、或いは、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム又はイリジウムを含有する化合物、又はこれらの組み合わせ、還元剤、例えばハロゲン化錫、又はこれらのうちのいずれかの組み合わせを含んでよい。これらの材料の詳細は、例えば、T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 第4版, Eastman Kodak Company, Rochester, NY, 1977, 第5章, 第149-169頁に記載されている。好適なコンベンショナルな化学増感処置は、米国特許第1,623,499号明細書(Sh eppard他)、同第2,399,083号明細書(Waller他)、同第3,297,447号明細書(McVeigh)、同第3,297,446号明細書(Dunn)、同第5,049,485号明細書(Deaton)、同第5,252,455号明細書(De aton)、同第5,391,727号明細書(Deaton)、同第5,912,111号明細書(Lok他)、同第5,759,761号明細書(Lushington他)、及び欧州特許出願公開第0 915 371号明細書(Lok他)にも記載されている。

【0070】

米国特許第6,368,779号明細書(Lynch他)に記載されたものを含む、或る特定の置換型及び/又は無置換型チオ尿素を、化学増感剤として使用することができる。

【0071】

さらに他の有用な化学増感剤は、米国特許第6,699,647号明細書(Lynch他)に記載された或る特定のテルリウム含有化合物、及び米国特許第6,620,577号明細書(Lynch他)に記載された或る特定のセレン含有化合物を含む。

【0072】

米国特許第6,423,481号明細書(Simpson他)に記載されているように、金(3+)含有化合物と、硫黄、テルリウム、セレンを含有する化合物との組み合わせも、化学増感剤として有用である。

【0073】

加えて、米国特許第5,891,615号明細書(Winslow他)の教示に従って、酸化性条件においてハロゲン化銀粒子上で硫黄含有化合物を酸化的分解することができる。このように使用することができる硫黄含有化合物の例は、硫黄含有分光増感色素を含む。

【0074】

酸化された条件において分解することができる他の有用な硫黄含有化学増感化合物は、同時係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/731,251号明細書(Simpson, Burleva, 及びSakizadehにより2003年12月9日付けで出願、この出願を本明細書中に引用する)に記載された構造(PS)によって表されるジフェニルホスフィンスルフィド化合物である。

【0075】

10

20

30

40

50

化学増感剤は、一般にハロゲン化銀粒子の平均サイズに依存するコンベンショナルな量で存在することができる。一般に総量は、平均サイズ $0.01\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ のハロゲン化銀粒子の場合、総銀量の1モル当たり 10^{-10} モル 以上であり、そして好ましくは、 $10^{-8}\text{ モル}\sim 10^{-2}\text{ モル}$ である。

【0076】

分光増感

本発明のフォトサーモグラフィ材料において使用される感光性ハロゲン化銀は、当該紫外線、可視光及び/又は赤外線に対するハロゲン化銀の感度を高めることができるが知られている種々の分光増感色素で分光増感することができる。採用可能な増感色素の一例としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポラーラ・シアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキサノール色素が挙げられる。分光増感色素は、フォトサーモグラフィ乳剤の化学的な仕上げ時における任意の段階で添加することができるが、しかし一般には、化学増感が達成された後に添加される。

【0077】

好適な増感色素、例えば、米国特許第3,719,495号明細書(Lea)、同第4,396,712号明細書(Kinoshita他)、同第4,439,520号明細書(Kofron他)、同第4,690,883号明細書(Kubodera他)、同第4,840,882号明細書(Iwagaki他)、同第5,064,753号明細書(Kohno他)、同第5,281,515号明細書(Delprato他)、同第5,393,654号明細書(Burrows他)、同第5,441,866号明細書(Miller他)、同第5,508,162号明細書(Dankosh)、同第5,510,236号明細書(Dankosh)、同第5,541,054号明細書(Miller他)、特開2000-063690号公報(Tanaka他)、同2000-112054号公報(Fukusaka他)、同2000-273329号公報(Tanaka他)、同2001-005145号公報(Arai他)、同2001-064527号公報(Oshiyama他)、及び同2001-154305号公報(Kita他)に記載されているものを、本発明の実施に使用することができる。リサーチディスクロージャ、1989年12月、第308119項、セクションIV、及びリサーチディスクロージャ、1994年、第36544項、セクションVにも、有用な分光増感色素が記載されている。

【0078】

分光増感色素の特定の組み合わせに関する教示はまた、米国特許第4,581,329号明細書(Sugimoto他)、同第4,582,786号明細書(Ikeda他)、同第4,609,621号明細書(Sugimoto他)、同第4,675,279号明細書(Shuto他)、同第4,678,741号明細書(Yamada他)、同第4,720,451号明細書(Shuto他)、同第4,818,675号明細書(Miyasaka他)、同第4,945,036号明細書(Arai他)、及び同第4,952,491号明細書(Nishikawa他)にも提供されている。

【0079】

光又は熱の作用により色を失う分光増感色素も有用である。このような色素は、米国特許第4,524,128号明細書(Edwards他)、特開2001-109101号公報(Adachi)、同2001-154305号公報(Kita他)、及び同2001-183770号公報(Hanyu他)に記載されている。

【0080】

色素は超色増感の目的で選択することにより、各色素を単独で使用することにより達成可能な感度の和よりも著しく高い感度を得ることも可能である。

【0081】

添加される分光増感色素の適量は一般に、ハロゲン化銀1モル当たり、 $10^{-10}\sim 10^{-1}\text{ モル}$ であり、好ましくは $10^{-7}\sim 10^{-2}\text{ モル}$ である。

【0082】

非感光性の被還元性銀イオン源

本発明のフォトサーモグラフィ材料に使用される非感光性の被還元性銀イオン源は、被還元性銀(1+)イオンを含有する銀-有機化合物であってもよい。このような化合物は一般に、光に対して比較的安定であり、そして、露光済ハロゲン化銀及び還元剤の存在において50以上に加熱されると、銀画像を形成する銀有機配位子の銀塩である。

【0083】

本発明の場合、主要な有機銀塩は、フォトサーモグラフィ材料中の全ての銀塩の70モル%以上を含むカルボン酸銀塩(下記)である。カルボン酸銀塩の混合物は、混合物が少なく

10

20

30

40

50

ともベヘン酸銀を含む場合に特に有用である。

【0084】

有用なカルボン酸銀塩は、長鎖脂肪族又は芳香族カルボン酸(例えば安息香酸銀)の銀塩を含む。脂肪族カルボン酸は一般に、炭素原子数10~30、好ましくは15~28の脂肪族鎖を有する。このような好ましい銀塩の例は、ベヘン酸銀、アラキン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、フロ酸銀、リノレン酸銀、酪酸銀、樟脳酸銀、及びこれらの混合物を含む。最も好ましくは、少なくともベヘン酸銀が単独で、又は他のカルボン酸銀塩と一緒に使用される。

【0085】

所望の場合には、上記カルボン酸銀塩以外の少量の(総銀塩量の30モル%未満)の銀塩を含むことができる。このような銀塩は、米国特許第3,330,663号明細書(Weyde他)に記載されているような、チオエーテル基を含有する脂肪族カルボン酸の銀塩、米国特許第5,491,059号明細書(Whitcomb)に記載されているような、(炭化水素基上の)-位置又は(芳香族基上の)オルト-位置にエーテル又はチオエーテル結合、又は立体障害置換を内蔵する炭化水素鎖を含む可溶性カルボン酸銀塩、米国特許第4,504,575号明細書(Lee)に記載されているような、スルホネートのジカルボン酸銀塩の銀塩、欧州特許出願公開第0 227 141号明細書(Leenders他)に記載されているような、スルホスクシネートの銀塩、例えば米国特許第4,761,361号明細書(Ozaki他)及び同第4,775,613号明細書(Hirai他)に記載されているような、アセチレンの銀塩、米国特許第4,123,274号明細書(Knight他)及び同第3,785,830号明細書(Sullivan他)に記載されているような、メルカプト又はチオノン基及び誘導体を含有する複素環式化合物の銀塩、並びにイミノ基を含有する化合物の銀塩、例えばベンゾトリアゾール及びその置換型誘導体の銀塩を含む。

【0086】

銀半石鹼銀半石鹼、例えばカルボン酸銀塩とカルボン酸との等モル・ブレンドを使用するのも便利である。このブレンド中14.5重量%が銀固体分であると分析され、このブレンドは、アンモニウム又は商業的に入手可能な脂肪カルボン酸のアルカリ金属塩の水溶液からの沈澱により、又は銀石鹼に遊離脂肪酸を添加することにより調製される。

【0087】

銀石鹼乳剤を形成するのに用いられる方法は当業者によく知られており、リサーチディスクロージャ、1983年4月、第22812項、リサーチディスクロージャ、1983年10月、第23419項、米国特許第3,985,565号明細書(Gabrielson他)、及び上に引用した参考文献に開示されている。

【0088】

非感光性の被還元性銀イオン源は、米国特許第6,355,408号明細書(Whitcomb他)に記載されているようなコア・シェル型銀塩であってもよい。銀塩のうちの1つがカルボン酸銀塩である限り、コアは1種又は2種以上の銀塩を有し、そしてシェルは1種又は2種以上の異なる銀塩を有する。

【0089】

他の有用な非感光性の被還元性銀イオン源は、銀二量体化合物である。これらの銀二量体化合物は、米国特許第6,472,131号明細書(Whitcomb)に記載されているような2種の異なる銀塩を含む。

【0090】

本発明の実施におけるさらに別の有用な非感光性の被還元性銀イオン源は、1種又は2種以上の感光性ハロゲン化銀、又は1種又は2種以上の非感光性無機金属塩又は銀非含有有機塩を含む一次コアと、一次コアを少なくとも部分的に覆うシェルとを含む銀コア・シェル化合物であって、シェルは1種又は2種以上の非感光性銀塩を含み、これらの銀塩のそれぞれは有機銀配位子を含む。このような化合物は、同時係属中の同一譲受人による米国特許出願公開第2004-0023164号明細書(Bokhonov他)に記載されている。

【0091】

10

20

30

40

50

1種又は2種以上の非感光性の被還元性銀イオン源は、乳剤層の総乾燥重量を基準として、好ましくは5重量%~70重量%の量で、より好ましくは10重量%~50重量%の量で存在する。別の言い方をすれば、被還元性銀イオン源の量は一般に、乾燥フォトサーモグラフィ材料の0.001~0.2モル/m² (好ましくは前記材料の0.01~0.05モル/m²の量)である。

【0092】

フォトサーモグラフィ材料中の(全ての銀源から得られる)銀の総量は、一般に0.002モル/m²以上であり、好ましくは0.01~0.05モル/m²である。

【0093】

還元剤

被還元性銀イオン源のための還元剤(又は、2種又は3種以上の成分を含む還元剤組成物)は、銀(1+)イオンを金属銀に還元することのできる任意の材料(好ましくは有機材料)であってよい。還元剤は「現像剤」又は「現像主薬」と呼ばれることがある。

10

【0094】

主要な還元剤としては、コンベンショナルなフェノール系現像剤、例えば芳香族ジ-及びトリ-ヒドロキシ化合物、アミノフェノール、アルコキシナフトール、ポリヒドロキスピロ-ビス-インダン、ヒドロキシテトロン酸、ヒドロキシテトロンイミド、ヒンダード・フェノール、及び当業者に容易に明らかなその他の材料を使用することができる。

【0095】

1種又は2種以上のヒンダード・フェノール還元剤が好ましい。いくつかの事例において、還元剤組成物は、2種又は3種以上の成分、例えばヒンダード・フェノール現像剤、及び、下記の種々のクラスの共現像剤及び還元剤から選ぶことができる共現像剤を含む。コントラスト促進剤のさらなる添加に関与する三元現像剤混合物も有用である。このようなコントラスト促進剤は、下記の種々のクラスの還元剤から選ぶことができる。

20

【0096】

「ヒンダード・フェノール還元剤」は、所与のフェニル環上に唯1つのヒドロキシ基を含有し、そして、このヒドロキシ基に対してオルト位に配置された1つ以上の付加的な置換基を有する化合物である。各ヒドロキシ基が互いに異なるフェニル環上に配置されている限り、ヒンダード・フェノール還元剤は、2つ以上のヒドロキシ基を含有することができる。ヒンダード・フェノール還元剤は、例えばビナフトール(すなわちジヒドロキシビナフチル)、ビフェノール(すなわちジヒドロキシビフェニル)、ビス(ヒドロキシナフチル)メタン、ビス(ヒドロキシフェニル)メタン(すなわちビスフェノール)、ヒンダード・フェノール、及びヒンダード・ナフトールを含み、これらはそれぞれ種々に置換されていてよい。米国特許第3,094,417号明細書(Workman)及び同第5,262,295号明細書(Tanaka他)(両方を本明細書中に引用する)には、1,1'-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン(NONOX(商標)又はPERMANAX WS0)、及び2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェノール)(LOWINOX(商標)221B46)を含むヒンダード・フェノールが記載されている。

30

【0097】

還元剤のさらに別の特に有用なクラスは、米国特許第3,440,049号明細書(Moede)に写真タンニング剤として記載されたポリヒドロキスピロ-ビス-インダン化合物を含む。

40

【0098】

フェノール系現像剤はフォトサーモグラフィ材料中の総還元剤量の70モル%以上を含む一方、少量の付加的な非フェノール系還元剤が所望の場合に存在し得る。このような還元剤はアスコルビン酸還元剤を含む。「アスコルビン酸」還元剤とは、アスコルビン酸、その複合体及びその誘導体を意味する。アスコルビン酸還元剤は、相当数の刊行物、例えば米国特許第5,236,816号明細書(PuroI他)及びこの明細書に引用された参考文献に記載されている。有用なアスコルビン酸現像主薬は、アスコルビン酸及びこれらの類似体、異性体、及び誘導体を含む。このような化合物の一例としては、米国特許第5,498,511号明細書(Yamashita他)、欧州特許出願公開第0 585 792号明細書(Passarella他)、同第0 573 700号明細書(Lingier他)、同第0 588 408号明細書(Hieronymus他)、米国特許第5,089,819号明

50

細書(Knapp)、同第5,278,035号明細書(Knapp)、同第5,384,232号明細書(Bishop他)、同第5,376,510号明細書(Parker他)、特開平7-56286号公報(Toyoda)、及び米国特許第2,688,549号明細書(James他)、及びリサーチディスクリージャ、第37152項、1995年3月に記載されているような、D-又はL-アスコルビン酸、これらの糖型誘導体(例えばソルボアスコルビン酸、D-ラクトアスコルビン酸、6-デソキシ-L-アスコルビン酸、L-ラムノアスコルビン酸、イミノ-6-デソキシ-L-アスコルビン酸、グルコアスコルビン酸、フコアスコルビン酸、グルコヘプトアスコルビン酸、マルトアスコルビン酸、L-アラボアスコルビン酸)、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウム、イソアスコルビン酸(又はL-エリトロアスコルビン酸)、及びこれらの塩(例えばアルカリ金属、アンモニウム又は当業者に知られているその他のもの)、エンジオール型アスコルビン酸、エナミノール型アスコルビン酸、チオエノール型アスコルビン酸、及びエナミン-チオール型アスコルビン酸が挙げられる。所望の場合には、これらの現像主薬の混合物を使用することもできる。

10

20

【0099】

少量で使用することができる付加的なクラスの還元剤は、米国特許第5,464,738号明細書(Lynch他)に記載されたスルホニルヒドラジドを含む置換型ヒドラジンである。さらに別の有用な還元剤は、例えば米国特許第3,074,809号明細書(Owen)、同第3,094,417号明細書(Workman)、同第3,080,254号明細書(Grant, Jr.)、及び同第3,887,417号明細書(Klein他)及び米国特許第5,981,151号明細書(Leenders他)に記載されている。

30

40

50

【0100】

少量で使用することができる付加的なクラスの還元剤は、アミドキシム、アジン、脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組み合わせ、レダクトン及び/又はヒドラジン、ペリジノヘキソース・レダクトン又はホルミル-4-メチルフェニルヒドラジン、ヒドロキサム酸、アジンとスルホナミドフェノールとの組み合わせ、D-シアノフェニル-酢酸誘導体、レダクトン、インダン-1,3-ジオン、クロマン、1,4-ジヒドロピリジン、及び3-ピラゾリドンを含む。

【0101】

例えば米国特許第6,387,605号明細書(Lynch他)に記載されているように、有用な共現像・還元剤を使用することもできる。共現像剤として使用することができる還元剤の付加的なクラスは、米国特許第5,496,695号明細書(Simpson他)に記載されているようなトリチルヒドラジド及びホルミルフェニルヒドラジド、米国特許第5,654,130号明細書(Murray)に記載されているような2-置換型マロンジアルデヒド化合物、及び米国特許第5,705,324号明細書(Murray)に記載されているような4-置換型イソキサゾール化合物である。付加的な現像剤が、米国特許第6,100,022号明細書(Inoue他)に記載されている。さらに別のクラスの共現像剤は、置換型アクリロニトリル化合物、例えば米国特許第5,635,339号明細書(Murray)でHET-01及びHET-02として、また米国特許第5,545,515号明細書(Murray他)でCN-01～CN-13として同定された化合物を含む。

50

50

【0102】

いくつかのフォトサーモグラフィ材料において、特定の共現像剤とともに種々のコントラスト促進剤を使用することができる。有用なコントラスト促進剤の一例としては、ヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、及び米国特許第5,545,505号明細書(Simpson)に記載されているようなフタルアミド酸アンモニウム化合物、例えば米国特許第5,545,507号明細書(Simpson他)に記載されているようなヒドロキサム酸化合物、例えば米国特許第5,558,983号明細書(Simpson他)に記載されているようなN-アシルヒドラジン化合物、米国特許第5,637,449号明細書(Harring他)に記載されているような水素原子供与体化合物が挙げられる。

50

50

50

【0103】

ヒンダード・フェノール還元剤との組み合わせで、そしてさらに、1種又は2種以上の高コントラスト共現像主薬及び共現像・コントラスト促進剤との組み合わせで、芳香族ジ-及びトリヒドロキシ還元剤を使用することもできる。

50

50

50

【0104】

本明細書中に記載された還元剤(又はその混合物)は一般に、乳剤層の1~10%(乾燥重量)として存在する。多層構造において、還元剤が乳剤層以外の層に添加される場合、還元剤は2~15重量%という僅かに高い比率で存在することがより望ましい。共現像剤は一般に、乳剤層塗膜の0.001%~1.5%(乾燥重量)の量で存在してよい。

【0105】

燐光体

燐光体は、赤外線、可視光、又は紫外線を励起時に放射する材料である。本発明において有用な燐光体は、X線に対して感受性を有し、そして主に紫外線、近紫外線、又は可視光スペクトル領域(すなわち100~700 nm)において輻射線を発する。本来の燐光体は、自然の状態で(すなわち本来的に)燐光を発する材料である。「活性化型」燐光体は、1種又は2種以上のドーパントが意図的に添加された、固有燐光体であってもなくてもよい基礎材料から構成された燐光体である。これらのドーパント又はアクチベーターは、燐光体を「活性化」し、そして燐光体に紫外線、又は可視光を放射させる。複数のドーパントを使用することができ、ひいては燐光体は「アクチベーター」及び「コアクチベーター」の両方を含むことになる。

【0106】

本発明の実施において、任意のコンベンショナル又は有用な燐光体を、単独又は混合物で使用することができる。有用な燐光体のより具体的な詳細を以下に示す。例えば、有用な燐光体は、蛍光増感スクリーンに関連する数多くの参考文献に記載されている。これらの参考文献は例えば、リサーチディスクリージャ、第184巻、1979年8月、第18431項、セクションIX、X-ray Screens/Phosphors、及び米国特許第2,303,942号明細書(Wynd他)、同第3,778,615号明細書(Luckey)、同第4,032,471号明細書(Luckey)、同第4,225,653号明細書(Brixner他)、同第3,418,246号明細書(Royce)、同第3,428,247号明細書(Yocon)、同第3,725,704号明細書(Buchanan他)、同第2,725,704号明細書(Swindells)、同第3,617,743号明細書(Rabatin)、同第3,974,389号明細書(Ferri他)、同第3,591,516号明細書(Rabatin)、同第3,607,770号明細書(Rabatin)、同第3,666,676号明細書(Rabatin)、同第3,795,814号明細書(Rabatin)、同第4,405,691号明細書(Yale)、同第4,311,487号明細書(Luckey他)、同第4,387,141号明細書(Patten)、同第5,021,327号明細書(Bunch他)、同第4,865,944号明細書(Roberts他)、同第4,994,355号明細書(Dickerson他)、同第4,997,750号明細書(Dickerson他)、同第5,064,729号明細書(Zegarski)、同第5,108,881号明細書(Dickerson他)、同第5,250,366号明細書(Nakajima他)、同第5,871,892号明細書(Dickerson他)、欧州特許出願公開第0 491 116号明細書(Benzo他)を含む。これら全ての開示内容を燐光体に関して本明細書中に引用する。

【0107】

燐光体の有用なクラスの一例としては、タンゲステン酸カルシウム(CaWO₄)、活性化型又は不活性化型スズ酸リチウム、ニオビウム及び/又は希土類活性化型又は不活性化型タンタル酸イットリウム、タンタル酸ルテチウム、又はタンタル酸ガドリニウム、希土類(例えばテルビウム、ランタン、ガドリニウム、セリウム及びルテチウム)活性化型又は不活性化型中央カルコゲン燐光体、例えば希土類オキシカルコゲニド及びオキシハリド、及びテルビウム活性化型又は不活性化型ランタン及びルテチウム中央カルコゲン燐光体が挙げられる。

【0108】

さらに別の有用な燐光体は、例えば米国特許第4,988,880号明細書(Bryan他)、同第4,988,881号明細書(Bryan他)、同第4,994,205号明細書(Bryan他)、同第5,095,218号明細書(Bryan他)、同第5,112,700号明細書(Lambert他)、同第5,124,072号明細書(Dole他)、及び同第5,336,893号明細書(Smith他)に記載されているようなハフニウムを含有する燐光体である。

【0109】

好みしい希土類オキシカルコゲニド及びオキシハリド燐光体は、下記構造(I):

【0110】

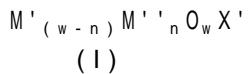
10

20

30

40

50



【0111】

によって表され、上記式中、 M' は、金属イットリウム(Y)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、又はルテチウム(Lu)のうちの1つ以上であり、 M'' は、希土類金属、好ましくはジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)、ユウロピウム(Eu)、ホルミウム(Ho)、ネオジミウム(Nd)、プラセオジミウム(Pr)、サマリウム(Sm)、タンタルム(Ta)、テルビウム(Tb)、ツリウム(Tm)、又はイッテルビウム(Yb)のうちの1つ以上であり、 O は酸素であり、 X' は、中央カルコゲン(S, Se又はTe)又はハロゲンであり、 n は0.002~0.2であり、そして X' がハロゲンであるときには w は1であり、或いは X' が中央カルコゲンであるときには w は2である。これらは、希土類活性化型ランタンオキシプロミド、及びテルビウム活性化型又はツリウム活性化型酸化ガドリニウム、例えば $Gd_2O_2S:Tb$ を含む。

10

【0112】

他の好適な燐光体が、米国特許第4,385,397号明細書(Arakawa他)及び同第5,381,015号明細書(Dooms)(両方とも本明細書中に引用する)に記載されており、そして例えば二価ユウロピウム及びその他の希土類活性化型アルカリ土類金属ハロゲン化物燐光体、及び希土類元素活性化型希土類酸ハロゲン化物燐光体を含む。これらのタイプの燐光体のうち、より好ましい燐光体は、アルカリ土類金属フルオロハロゲン化物即時発光性燐光体及び/又は貯蔵燐光体[特にヨウ化物含有燐光体、例えば米国特許第5,464,568号明細書(Bringley他)に記載されたアルカリ土類金属フルオロ臭ヨウ化物貯蔵燐光体]を含む。

20

【0113】

別のクラスの有用な燐光体は、アルカリ土類含有ホスト、及び希土類、例えばユーロピウムを含む燐光体であり、また、希土類活性化型混合型アルカリ土類金属硫酸塩、例えばユーロピウム活性化型硫酸バリウムストロンチウムである。

【0114】

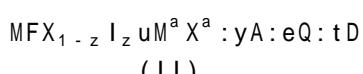
特に有用な燐光体は、ドープ型又は非ドープ型タンタル、例えば $YTaO_4$ 、 $YTaO_4:Nb$ 、 $Y(Sr)TaO_4$ 、及び $Y(Sr)TaO_4:Nb$ である。これらの燐光体は、米国特許第4,226,653号明細書(Brixner)、同第5,064,729号明細書(Zegarski)、同第5,250,366号明細書(Nakajima他)、同第5,626,957号明細書(Benso他)に記載されている。

30

【0115】

他の有用な燐光体は、任意の酸化物と、下記構造(I)：

【0116】



【0117】

(上式中、「 M 」はマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、又はバリウム(Ba)であり、「 F 」はフッ化物であり、「 X 」は塩化物(Cl)又は臭化物(Br)であり、「 I 」はヨウ化物であり、「 M^a 」はナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、又はセシウム(Cs)であり、「 X^a 」はフッ化物(F)、塩化物(Cl)、臭化物(Br)、又はヨウ化物(I)であり、「 A 」はユウロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、又はテルビウム(Tb)であり、「 Q 」は BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、又は ThO_2 であり、「 D 」はバナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、又はニッケル(Ni)である。構造IIにおける数字は下記の通りである：「 z 」は0~1であり、「 u 」は0~1であり、「 y 」は $1 \times 10^{-4} \sim 0.1$ であり、「 e 」は0~1であり、そして「 t 」は0~0.01である)

40

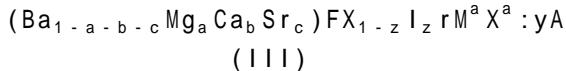
によって特徴付けられる種の組み合わせとを含む出発材料の焼成生成物であることが可能なアルカリ土類金属燐光体である。これらの定義は、特に別の断りのない限り、本出願において見いだされたいずれの箇所にも適用される。「 M 」、「 X 」、「 A 」及び「 D 」は、上に特定された群における複数の元素を表すことも考えられる。

【0118】

50

本発明の実施において、貯蔵燐光体を使用することもできる。種々の貯蔵燐光体が例えば米国特許第5,464,568号明細書(上記)に記載されている。このような燐光体は、随意選択的にヨウ化物を含有することができる二価アルカリ土類金属フルオロハロゲン化物燐光体を含む。二価アルカリ土類金属フルオロハロゲン化物燐光体は、酸化物と、下記構造(I) :

【0119】



【0120】

(上記式中、X、M^a、X^a、A、z及びyは構造(I)と同じ意味を有し、a、b及びcの合計は0~4であり、そしてrは10⁻⁶~0.1である)によって特徴付けられる種の組み合わせとを含む、中間材料の焼成生成物である。これらの燐光体のいくつかの実施態様が、米国特許第5,464,568号明細書(上記)により詳細に記載されている。

【0121】

さらに他の貯蔵燐光体が、米国特許第4,368,390号明細書(Takahashi他)に記載されており、これらの燐光体は、より詳細に上述したように、二価ユウロピウム及びその他の希土類活性化型アルカリ土類金属ハロゲン化物、及び希土類元素活性化型希土類酸ハロゲン化物を含む。

【0122】

有用な燐光体の例は、SrS:Ce, Sm, SrS:Eu, Sm, ThO₂:Er, La₂O₃S:Eu, Sm, ZnS:Cu, Pb、及び米国特許第5,227,253号明細書(Takasu他)に記載されたその他のものを含む。

【0123】

いくつかの特に有用な燐光体は主に、リン酸塩燐光体及びホウ酸塩燐光体として知られる「活性化型」燐光体である。これらの燐光体の例は、希土類リン酸塩、リン酸イットリウム、リン酸ストロンチウム、又はフルオロホウ酸ストロンチウムである。好ましくは、燐光体は、セリウム活性化型希土類リン酸塩又はセリウム活性化型リン酸イットリウム、或いは、ユーロピウム活性化型フルオロホウ酸ストロンチウムである。

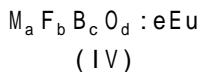
【0124】

加えて、このタイプの希土類リン酸塩燐光体は、好ましくは、ジルコン又はモナサイト結晶構造を有する。モナサイト結晶構造を有する燐光体が最も好ましい。

【0125】

本発明のいくつかの実施態様の場合、燐光体は、下記構造(IV) :

【0126】



【0127】

から定義された組成物を有するユーロピウム活性化型フルオロホウ酸ストロンチウムを含み、上記式中、Mは、ストロンチウム、又はストロンチウムと金属Mg又はCaのうちの1つ又は2つ以上とを含有する金属の混合物であり、そしてFはフッ化物であり、Bはホウ素であり、Oは酸素であり、

0 < a 1.5, 0 < b 0.5, 2 < c 5, 3 < d 7, 0 < e 0.25, 及び

0 < a+e 2である。

【0128】

構造(IV)の化合物の調製は、米国特許第3,431,215号明細書(Chenot)、JP 50-092281号公報(Westinghouse Electric Corp., USA)、及びK.H. Butler, 「Fluorescent Lamp Phosphors」, The Pennsylvania State University Press, University Park, PA, 1980, 第4章、第49-60頁に記載されている。

【0129】

他の実施態様の場合、燐光体は、前記X線感受性燐光体として、下記構造(V) :

【0130】

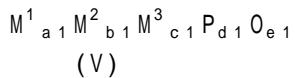
10

20

30

40

50



【0131】

によって定義された組成物を有するリン酸ストロンチウムであり、上記式中、 M^1 及び M^2 は、Mg、Ca、Sr及びZnから成る群から選択された異なる金属であり、 M^3 は、金属Eu、Mn、Sn、及びPbのうちの1つ又は2つ以上であり、

$0 < a_1 < 2$, $0 < b_1 < 1$, $0 < c_1 < 0.2$, $0 < a_1 + b_1 + c_1 < 2$, $0 < d_1 < 4$,
及び $0 < e_1 < 10$ である。

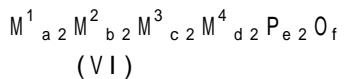
【0132】

構造(V)の化合物の調製は、例えば、Butler, 「Fluorescent Lamp Phosphors」(上記)、10
及びM.V. Hoffman, J. Electrochem. Soc., 1968, 115(5), 560-563に記載されている。

【0133】

さらに別の実施態様の場合、燐光体は、セリウム及びストロンチウムで活性化・共活性化された希土類リン酸塩、又はセリウム及びストロンチウムで活性化されたリン酸イットリウム、例えば前記X線感受性燐光体として、下記構造(VI)：

【0134】



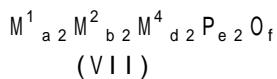
【0135】

によって定義された燐光体であり、上記式中、 M^1 はランタン又はイットリウムであり、 M^2 20
はセリウムであり、 M^3 はガトリニウム、イッテルビウム又はこれらの混合物であり、 M^4 は、ストロンチウム、又はアルカリ土類金属の混合物を含有するストロンチウムであり、
 $0 < a_2 < 1$, $0 < b_2 < 0.6$, $0 < c_2 < 0.5$, $0 < d_2 < 0.1$, $0 < a_2 + b_2 + c_2 + d_2 < (e_2 + 1)$,
及び $0 < f < (4.5e_2)$ である。

【0136】

構造(VI)によって定義された燐光体のうち、最も好ましい燐光体は、モナサイト結晶構造と、下記構造(VII)：

【0137】



【0138】

(上記式中、 M^1 はランタンであり、 M^2 はセリウムであり、 M^4 は、ストロンチウム、又はアルカリ土類金属の混合物を含有するストロンチウムであり、
 $0.5 < a_2 < 1$, $0.005 < b_2 < 0.3$, $0 < c_3 < 0.1$, $0 < a_2 + b_2 + c_2 + d_2 < (e_2 + 1)$,
及び $(3.5e_2) < f < (4.5e_2)$ である)によって定義された組成物とを有する。

【0139】

構造(IV)及び(VII)の化合物の調製は、例えば米国特許第3,104,226号明細書(Struck)、
JP 01-126390号公報(Okada他)、及びButler, 「Fluorescent Lamp Phosphors」, The Penn
sylvania State University Press, University Park, PA, 1980, 第4章第49-60頁、第14
章第167-169頁、第16章第258-286頁に記載されている。構造(VI)及び(VII)によって定義
された好ましい燐光体の結晶構造は、A.T. Aldred, Acta Cryst., 1984, B40, 569-574に
示されている。

【0140】

これらのタイプの有用な燐光体は、Nichia Corporation of America(Mountville, PA)
及びOsram Sylvania(Towanda, PA)を含む多数の商業的な供給元から入手することができる。

【0141】

本発明の実施において使用される1種又は2種以上の燐光体は、フォトサーモグラフィ材料中の総銀量の1モル当たり0.1モル以上、好ましくは0.5~20モルの量で、フォトサーモグラフィ材料中に存在する。上記のように、一般には、総銀量は0.002モル/m²以上であ

10

20

30

40

50

る。

【0142】

燐光体は、支持体の一方又は両方の側の任意の画像形成層内に内蔵することができるが、これらは支持体の一方又は両方の側の感光性ハロゲン化銀と同じ層内に存在することが好ましい。本発明において使用される燐光体のサイズにより、一般には、燐光体が内蔵される層(通常は1つ又は2つ以上の乳剤層)の、燐光体の乾燥塗膜重量は、5 g/m²以上、好ましくは5 g/m² ~ 200 g/m²である。好ましくは、1種又は2種以上の燐光体、感光性ハロゲン化銀、非感光性の被還元性銀イオン源、及びバインダーは、乾燥塗膜重量100 g/m² ~ 800 g/m²の同じ画像形成層内部に内蔵される。最も好ましくは、画像形成層の乾燥塗膜重量は、300 g/m² ~ 400 g/m²である。

10

【0143】

ポリカルボン酸

フォトサーモグラフィ材料の自然寿命維持力を改善するために、本発明の実施において使用される1種又は2種以上のポリカルボン酸は、2つ以上のカルボン酸基を有する脂肪族又は非芳香族炭素環式ポリカルボン酸である。従って、芳香族炭素環式ポリカルボン酸は、本発明における使用から排除される。好ましくは、有用なポリカルボン酸は、それぞれの分子において3つ又は4つ以上のカルボン酸基を有する。

【0144】

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、下記構造(VIII)：

【0145】



20

【0146】

によって表される1種又は2種以上のポリカルボン酸化合物を含み、前記式中、Lは直接結合であるか、或いは炭素原子数1又は2から成る置換型又は無置換型脂肪族連結基(すなわち、置換型又は無置換型メチレン又はエチレン基)を表すことが好ましい。

【0147】

構造(VIII)において、Lが2つのカルボキシ基を直接に結合する1つ又は2つの炭素原子から成る置換型脂肪族基を表す場合、Lは1つ又は2つ以上のカルボキシ基(-COOH)、アルキル部分内の炭素原子数1~6のアルキルカルボキシ基[例えばメチルカルボキシ(-COOCH₃)]、ヒドロキシ基、アルキル部分内の炭素原子数1~3のカルボキシアルキル基[例えばカルボキシメチル(-CH₂COOH)又はカルボキシエチル(-CH₂CH₂COOH)]、炭素原子数1~4のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソ-プロピル、n-ブチル、及びt-ブチル)、で置換することができ、或いは同じ炭素上の2つのアルキル基を結合して、3~6員シクロアルキル環(例えばシクロプロピル又はシクロブチル)、炭素原子数2~4のアルケニル基(例えばビニル、アリル及びプロペニル)、5~6員シクロアルキル(例えばシクロペンチル又はシクロヘキシル)を形成することができる。これらの置換基の全ては、当業者には容易に明らかなように、さらに置換することができる。

30

【0148】

いくつかの好ましい実施態様の場合、Lは、鎖内炭素原子数2の置換型又は無置換型脂肪族鎖(例えばエチレン基)を表す。より好ましい実施態様の場合、これら2つの炭素原子のうちの少なくとも一方が、ヒドロキシ、カルボキシ、又は上記のようなカルボキシアルキル基で置換される。このようなより好ましい実施態様の場合、Lは具体的には-CH₂-C(OH)(CH₂COOH)-である。

40

【0149】

本発明の実施において安定剤として有用な構造(VIII)を有する代表的な化合物の一例としては、以下の化合物(及びこれらの混合物)が挙げられる：

アリルマロン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、3-ブテン-1,2,3-トリカルボン酸、ブチルマロン酸、D-(-)-シトラマル酸、L-(+)-シトラマル酸、クエン酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,1-シクロプロパンジカルボン酸、ジヒドロキシマロン酸、ジメチル

50

マロン酸、1,1,2-エタントリカルボン酸、ホモイソクエン酸、ヒドロキシクエン酸、2-ヒドロキシ-2-イソプロピル琥珀酸、1-インダニルマロン酸、イソクエン酸、ケトマロン酸一水和物、D-リンゴ酸、L-リンゴ酸、D,L-リンゴ酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、マロン酸、メソ-酒石酸、メソ-酒石酸一水和物、D,L-メチルクエン酸、メチルマロン酸、2-メチルプロパン-トリカルボン酸、D,L-メチルタルトロン酸、シュウ酸、琥珀酸、D-(-)-酒石酸、L-(+)-酒石酸、D,L-酒石酸、D,L-酒石酸水和物、タルトロン酸、D,L-トレオ-3-イソプロピルリンゴ酸、及びトリカルバリル酸。

【0150】

特に有用ないくつかのポリカルボン酸は、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、マロン酸、琥珀酸、シュウ酸、マロン酸、リンゴ酸、トリカルバリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、及び1,2-シクロヘキサンジカルボン酸である。これらの化合物の混合物を使用することもできる。

【0151】

クエン酸、トリカルバリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、酒石酸、琥珀酸、シュウ酸、マロン酸、リンゴ酸、ブチルマロン酸、及びこれらの混合物がより好ましい。

【0152】

クエン酸、トリカルバリル酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、及びこれらの混合物が最も好ましい。

【0153】

これらの化合物は、商業的供給元から利用可能であり、或いは当業者に知られている方法によって調製することができる。

【0154】

この1種又は2種以上のポリカルボン酸は、総銀量の1モル当たり0.0004~0.01モルの量で、そして好ましくは総銀量の1モル当たり0.001~0.004モルの量で存在する。多くの実施態様の場合、一般的な量は0.0015~0.0375 g/m²に相当することができ、好ましい量は0.004~0.09 g/m²に相当することができる。

【0155】

構造(VIII)の化合物は、支持体の一方又は両方の側の任意の画像形成層内に内蔵することができるが、これらは支持体の一方又は両方の側の感光性ハロゲン化銀と同じ層内に存在することが好ましい。

【0156】

他の添加物

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、他の添加剤、例えば貯蔵寿命安定剤、カブリ防止剤、コントラスト促進剤、現像促進剤、アキュータンス色素、加工後安定剤又は安定剤前駆体、熱溶剤(メルトフォーマーとしても知られる)、及び当業者には容易に明らかなその他の画像改質剤を含有することもできる。

【0157】

フォトサーモグラフィ材料の特性(例えばコントラスト、D_{min}、スピード又はカブリ)をさらに制御するために、式Ar-S-M¹及びAr-S-S-Arの1種又は2種以上の複素環式芳香族メルカプト化合物又は複素環式芳香族ジスルフィド化合物を添加することが好ましいことがあり、上記式中、M¹は水素原子又はアルカリ金属原子を表し、Arは、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子又はテルリウム原子のうちの1種又は2種以上を含有する複素環式芳香族環又は縮合複素環式芳香族環を表す。好ましくは、複素環式芳香族環は、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾキサゾール、ナフトキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン又はキナゾリノンを含む。有用な複素環式芳香族メルカプト化合物が、欧洲特許第0 559 228号明細

10

20

30

40

50

書(Philip Jr.他)において赤外フォトサーモグラフィ材料のための超色増感剤として記載されている。

【0158】

複素環式芳香族メルカプト化合物が最も好ましい。好ましい複素環式芳香族メルカプト化合物の例は、2-メルカプト-ベンズイミダゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、及び2-メルカプトベンゾキサゾール、及びこれらの混合物である。

【0159】

複素環式芳香族メルカプト化合物は一般に、乳剤層内の総銀量の1モル当たり0.0001モル以上(好ましくは0.001~1.0モル)の量で、乳剤層内に存在する。

10

【0160】

フォトサーモグラフィ材料はさらに、カブリの生成に対して保護することができ、また、貯蔵中の感度の損失に対して安定化することができる。単独又は組み合わせで使用することができる他の好適なカブリ防止剤及び安定剤は、米国特許第2,131,038号明細書(Brooker他)及び同第2,694,716号明細書(Allen)に記載されているようなチアゾリウム塩、米国特許第2,886,437号明細書(Piper)に記載されているようなアザインデン、米国特許第2,444,605号明細書(Hembach他)に記載されているようなトリアザインドリジン、米国特許第3,287,135号明細書(Anderson他)に記載されているようなウラゾール、米国特許第3,235,652号明細書(Kennard他)に記載されているようなスルホカテコール、英国特許第623,448号明細書(Carrol他)に記載されているようなオキシム、米国特許第2,839,405号明細書(Jones)に記載されているような多価金属塩、米国特許第3,220,839号明細書(Herz)に記載されているようなチウロニウム塩、米国特許第2,566,263号明細書(Trirelli)及び同第2,597,915号明細書(Damshroder)に記載されているようなパラジウム塩、白金塩、及び金塩、米国特許第5,594,143号明細書(Kirk他)及び同第5,374,514号明細書(Kirk他)に記載されているような-SO₂CB₃基を有する化合物、及び米国特許第5,460,938号明細書(Kirk他)に記載されているような2-(トリプロモメチルスルホニル)キノリン化合物を含む。

20

【0161】

現像中に熱を加えると安定剤を放出することができる安定剤前駆体化合物を使用することができる。このような前駆体化合物は、例えば米国特許第5,158,866号明細書(Simpson他)、同第5,175,081号明細書(Krepski他)、同第5,298,390号明細書(Sakizadeh他)、及び同第5,300,420号明細書(Kenney他)に記載されている。

30

【0162】

加えて、米国特許第6,171,767号明細書(Kong他)に記載されたように、ベンゾトリアゾールの或る特定の置換型スルホニル誘導体(例えばアルキルスルホニルベンゾトリアゾール及びアリールスルホニルベンゾトリアゾール)が、有用である場合がある。

40

【0163】

別の有用なカブリ防止剤/安定剤が、米国特許第6,083,681号明細書(Lynch他)に記載されている。さらに他のカブリ防止剤は、米国特許第5,028,523号明細書(Skoug)に記載されているような複素環式化合物の臭化水素酸塩(例えば臭化水素酸ピリジニウムペルブロミド)、米国特許第4,784,939号明細書(Pham)に記載されているようなベンゾイル酸化合物、米国特許第5,686,228号明細書(Murray他)に記載されているような置換型プロペンニトリル化合物、米国特許第5,358,843号明細書(Sakizadeh他)に記載されているようなシリル・プロック型化合物、米国特許第6,143,487号明細書(Philip, Jr.他)に記載されているようなビニルスルホン、欧州特許出願公開第0 600 586号明細書(Philip, Jr.他)に記載されているようなジイソシアネート化合物、及び欧州特許出願公開第0 600 587号明細書(Oliff他)に記載されているようなトリプロモメチルケトンである。

【0164】

好ましくは、フォトサーモグラフィ材料は、1種又は2種以上のポリハロカブリ防止剤を含んでもよい。このカブリ防止剤は、1種又は2種以上のポリハロ置換基、例えばジクロロ基、ジブロモ基、トリクロロ基及びトリブロモ基を含む。カブリ防止剤は、芳香族複素環

50

式化合物及び炭素環式化合物を含む、脂肪族、脂環式又は芳香族化合物であつてよい。特に有用なカブリ防止剤は、ポリハロカブリ防止剤、例えば- $\text{SO}_2\text{C}(\text{X}')_3$ 基(この式中、 X' は同じか又は異なるハロゲン原子を表わす)を有するポリハロカブリ防止剤である。

【0165】

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、例えば米国特許第3,438,776号明細書(Yudelson)、同第5,250,386号明細書(Aono他)、同第5,368,979号明細書(Freedman他)、同第5,716,772号明細書(Taguchi他)、及び同第6,013,420号明細書(Windender)を含むこともできる。

【0166】

フォトサーモグラフィ材料中に塩基放出剤又は塩基前駆体を含むことが、しばしば有利である。代表的な塩基放出剤又は塩基前駆体は、グアニジニウム化合物、及び、米国特許第4,123,274号明細書(Knight他)に記載されているように、塩基を放出するがしかし写真ハロゲン化銀材料に不都合な影響を与えないことが知られているその他の化合物(例えばフェニルスルホニルアセテート)を含む。

【0167】

画像を改善する「トナー」又はこれらの誘導体は、フォトサーモグラフィ材料の強く望まれる成分である。トナー(「トーニング剤」としても知られる)は、フォトサーモグラフィ画像形成層に添加されると、現像済銀画像の色を、黄色がかった橙色から茶色がかった黒又は濃い藍色にシフトする化合物である。一般に、本明細書中に記載された1種又は2種以上のトナーは、これが含まれる層の総乾燥重量を基準として、0.01~10重量%、より好ましくは0.1~10重量%の量で存在する。トナーは、フォトサーモグラフィ乳剤中又は隣接する非画像形成層内に内蔵することができる。

【0168】

トナーとして有用な化合物は、例えば米国特許第3,080,254号明細書(Grant, Jr.)、同第3,847,612号明細書(Winslow)、同第4,123,282号明細書(Winslow)、同第4,082,901号明細書(Laridon他)、同第3,074,809号明細書(Owen)、同第3,446,648号明細書(Workman)、同第3,844,797号明細書(Willems他)、同第3,951,660号明細書(Hagemann他)、同第5,599,647号明細書(Defieuw他)、及び英國特許第1,439,478号明細書(AGFA)に記載されている。

【0169】

フタラジン及びフタラジン誘導体[例えば米国特許第6,146,822号明細書(Asanuma他)に記載されたもの]、フタラジノン及びフタラジノン誘導体が、特に有用なトナーである。

【0170】

付加的な有用なトナーは、例えば米国特許第3,832,186号明細書(Masuda他)、同第6,165,704号明細書(Miyake他)、同第5,149,620号明細書(Simpson他)、同第6,713,240号明細書(Lynch他)、米国特許出願公開第2004-0013984号明細書(Lynch他)に記載されているような置換型及び無置換型メルカブトトリアゾールである。

【0171】

また、米国特許第6,605,418号明細書(Ramsden他)に記載されたフタラジン化合物、米国特許第6,703,191号明細書(Lynch他)に記載されたトリアジンチオン、及び同時係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/384,244号明細書(Lynch及びUlrich)によって2003年3月7日付けで出願)に記載された複素環式ジスルフィド化合物も有用である。

【0172】

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、通常は「裏側」層内に内蔵された1種又は2種以上の画像安定化化合物を含むことができる。このような化合物の一例としては、具体的には米国特許第6,599,685号明細書(Kong)に記載されているように、フタラジノン及びその誘導体、ピリダジン及びその誘導体、ベンゾキサジン及びベンゾキサジン誘導体、ベンゾチアジンジオン及びその誘導体、及びキナゾリンジオン及びその誘導体が挙げられる。その他の有用な裏側画像安定剤の一例としては、アントラセン化合物、クマリン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、ナフタル酸イミド化合物、ピラゾリン化合物、又は例えば米国特許第6,465,162号明細書(Kong他)及び英國特許第1,565,043号明

10

20

20

30

40

50

細書(Fuji Photo)に記載された化合物が挙げられる。

【0173】

バインダー

化学増感された感光性ハロゲン化銀、非感光性の被還元性銀イオン源、還元剤、熒光体、及び本発明において使用されるその他の画像形成添加剤は一般に、性質上概ね疎水性である1種又は2種以上のバインダーと合体される。従って本発明のフォトサーモグラフィ材料を調製するために、有機溶剤系配合物を使用することができる。バインダーの混合物を使用することもできる。

【0174】

典型的な疎水性バインダーの一例としては、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー、及び当業者に容易に明らかなその他の材料が挙げられる。コポリマー(ターポリマーを含む)もポリマーの定義に含まれる。ポリビニルアセタール(例えばポリビニルブチラール及びポリビニルホルマール)、セルロースエステルポリマー、及びビニルコポリマー(例えばポリビニルアセテート及びポリビニルクロリド)が特に好ましい。特に好適なバインダーは、BUTVAR(商標) (Solutia, Inc)の名称で、またPIOLOFORM(商標)(Wacker Chemical Company)からの名称で入手可能なポリビニルブチラール樹脂である。

【0175】

少量(総バインダー量の30重量%未満)の親水性バインダー又は水分散性高分子ラテックスピリマーが配合物中に存在することもできる。有用な親水性バインダーの一例としては、タンパク質及びタンパク質誘導体、ゼラチン及びゼラチン様誘導体(硬化又は未硬化)、セルロース系材料、例えばヒドロキシメチルセルロース及びセルロース系エステル、アクリルアミド/メタクリルアミドポリマー、アクリル/メタクリルポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ(ビニルラクタム)、スルホアルキルアクリレート又はメタクリレートのポリマー、加水分解ポリビニルアセテート、ポリアクリルアミド、多糖、及び、水性写真乳剤に使用するものとして周知のその他の合成型又は自然発生型ビヒクル(例えば上述のリサーチディスクロージャ, 1996年9月、第38957項]が挙げられる。

【0176】

種々のバインダーのための硬化剤が所望の場合に存在してよい。有用な硬化剤がよく知られており、これらは欧州特許出願公開第0 600 586号明細書(Philip, Jr.他)に記載されているようなジイソシアネート化合物、米国特許第6,143,487号明細書(Philip, Jr.他)及び欧州特許出願公開第0 640 589号明細書(Gathmann他)に記載されているようなビニルスルホン化合物、米国特許第6,190,822号明細書(Dickerson他)に記載されているようなアルデヒド及び種々の他の硬化剤を含む。

【0177】

フォトサーモグラフィ材料の比率及び活性が特定の現像時間及び温度を必要とする場合、バインダーはこれらの条件に耐えることが可能であるべきである。バインダー(又はその混合物)は60秒間にわたって120°でその構造完全性を分解又は損失しないことが好ましい。

【0178】

ポリマー-バインダーは、バインダー中に分散された成分を担持するのに十分な量で使用される。好ましくはバインダーは、層の総乾燥重量を基準として、10重量%~90重量%のレベル(より好ましくは20重量%~70重量%のレベル)で使用される。

【0179】

支持体材料

本発明のフォトサーモグラフィ材料は高分子支持体を含む。この高分子支持体は、好ましくはフレキシブルな透明フィルムである。このフィルムは任意の所望の厚さを有しており、材料の用途に応じて、1種又は2種以上の高分子材料から成っている。支持体は、熱現

10

20

30

40

50

像中に寸法安定性を示すこと、また、上側の層との好適な接着特性を有することが必要とされる。このような支持体を形成するための有用な高分子材料の一例としては、ポリエステル(例えばポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレート)、セルロースアセテート及びその他のセルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリオレフィン、ポリカーボネート、及びポリスチレンが挙げられる。好ましい支持体は、良好な熱安定性を有するポリマー、例えばポリエステル及びポリカーボネートから成っている。支持体材料を処理又はアニールすることにより、収縮を低減し、そして寸法安定性を促進することもできる。

【0180】

米国特許第5,795,708号明細書(Boutet)に記載されているような二色性ミラー層を含む支持体を使用することも有用である。 10

【0181】

米国特許第6,630,283号明細書(Simpson他)に記載されているような、2種以上の異なる高分子材料から成る多数の交互の層を含む透明多層高分子支持体も、有用である。

【0182】

不透明な支持体、例えば高温に対して安定な色素含有高分子フィルム及び樹脂コード紙を使用することもできる。

【0183】

支持体材料は、所望の場合には、種々の着色剤、顔料、ハレーション防止色素又はアキュータンス色素を含有することができる。例えば、青みがかった支持体は、医療診断に有用な画像を提供するのに特に有利である。コンベンショナルな処置(例えばコロナ放電)によって支持体材料を処理することにより、上側の層の接着力を改善することができ、或いは、下塗り層又はその他の接着促進層を使用することができる。 20

【0184】

フォトサーモグラフィ配合物

種々の成分と、1種又は2種以上の疎水性バインダーとを、通常は1種又は2種以上の有機溶剤、例えばトルエン、2-ブタノン(メチルエチルケトン)、アセトン、テトラヒドロフラン、又はこれらの混合物を含む好適な溶剤系中で混合することにより、フォトサーモグラフィ乳剤層のための有機溶剤系塗膜配合物を調製することができる。 30

【0185】

本発明により調製されたフォトサーモグラフィ材料は、可塑剤及び滑剤、例えば米国特許第2,960,404号明細書(Milton他)に記載されているようなポリ(アルコール)及びジオール、米国特許第2,588,765号明細書(Robijin他)及び同第3,121,060号明細書(Duane)に記載されているような脂肪酸又はエステル、及び英国特許第955,061号明細書(DuPont)に記載されているようなシリコーン樹脂を含有することができる。これらの材料は、米国特許第2,992,101号明細書(Jelley他)及び同第2,701,245号明細書(Lynn)に記載されているような無機又は有機艶消し剤を含有することもできる。高分子フッ素処理界面活性剤も、米国特許第5,468,603号明細書(Kub)に記載されているような1つ又は2つ以上の層内で有用である。

【0186】

米国特許第6,436,616号明細書(Geisler他)(本明細書中に引用する)には、「木目(woodgrain)」効果として知られるもの、又は不均一な光学濃度を低減するための種々のフォトサーモグラフィ材料改質手段が記載されている。 40

【0187】

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、支持体のいずれかの側又は両側で、層のうちのいずれかに1種又は2種以上の静電防止剤を含むことができる。導電性成分の一例としては、可溶性塩、蒸着金属層、又は米国特許第2,861,056号明細書(Minsk)及び同第3,206,312号明細書(Sterman他)に記載されているようなイオン性ポリマー、米国特許第3,428,451号明細書(Trevoy)に記載されているような不溶性無機塩、米国特許第5,310,640号明細書(Markin他)に記載されているような導電性下層、米国特許第5,368,995号明細書(Christian他 50

)に記載されているような電子伝導性金属アンチモン酸塩粒子、及び欧洲特許出願公開第0678 776号明細書(Melpolder他)に記載されているような高分子バインダー中に分散された導電性金属含有粒子が挙げられる。特に有用な導電性粒子は、米国特許第6,689,546号明細書(LaBelle他)に記載されているような、非針状金属アンチモン酸塩粒子である。

【0188】

さらに他の導電性組成物は、 $R_f-CH_2CH_2-SO_3H$ とアミンとの反応生成物であるフルオロ化学物質を含む。米国特許出願公開第6,699,648号明細書(Sakizadeh他)に記載されているように、 R_f は4つ又は5つ以上の完全フッ素化された炭素原子を含む。

【0189】

付加的な導電性組成物は、同時係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/265,058号明細書(Sakizadeh, LaBelle及びBhaveによって2002年10月4日付けで出願)により記載された1種又は2種以上のフルオロ化学物質を含む。

【0190】

フォトサーモグラフィ材料において層間の接着を促進するための層も、米国特許第5,891,610号明細書(Bauer他)、同第5,804,365号明細書(Bauer他)、及び同第4,741,992号明細書(Przedziecki)に記載されているように知られている。米国特許第5,928,857号明細書(Geisler他)に記載されているように、特定の高分子接着材料を使用して、接着を促進することもできる。

【0191】

フィルムからの放射を低減するための層が存在してもよい。これらの層は、米国特許第6,352,819号明細書(Kenney他)、同第6,352,820号明細書(Bauer他)、同第6,420,102号明細書(Bauer他)、及び同第6,667,148号明細書(Rao他)、及び同時係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/351,814号明細書(Huntによって2003年1月27日付けで出願)に記載された高分子バリヤ層を含む。

【0192】

本明細書中に記載されたフォトサーモグラフィ配合物(フォトサーモグラフィ乳剤配合物を含む)は、巻線ロッド・コーティング、浸漬コーティング、エアナイフ・コーティング、カーテン・コーティング、スライド・コーティング、又は、米国特許第2,681,294号明細書(Beguin)に記載されたタイプのホッパーを使用する押出コーティングを含む種々のコーティング処置によって、塗布することができる。層は一度に1つずつ塗布することができ、或いは、例えば米国特許第2,761,791号明細書(Russell)、同第4,001,024号明細書(Dittman他)、同第4,569,863号明細書(Keopke他)、同第5,340,613号明細書(Hanzalik他)、同第5,405,740号明細書(LaBelle他)、同第5,415,993号明細書(Hanzalik他)、同第5,525,376号明細書(Leonard他)、同第5,733,608号明細書(Kessel他)、同第5,849,363号明細書(Yapel他)、同第5,843,530号明細書(Jerry他)、同第5,861,195号明細書(Bhave他)、及び英国特許第837,095号(Illford)に記載されているような処置によって同時に2つ又は3つ以上の層を塗布することができる。乳剤層のための典型的な塗膜・ギャップは、10~750 μm であってよく、そして層は、温度20~100の強制空气中で乾燥させることができる。層の厚さは、MacBeth Color Densitometer Model TD 504によって測定して、0.2を上回る、そしてより好ましくは0.5~5.0又はそれ以上の最大画像濃度を提供するように選択されることが好ましい。

【0193】

例えば、フォトサーモグラフィ乳剤配合物を支持体に塗布した後、又は塗布するのと同時に、乳剤配合物上に保護オーバーコート配合物を塗布することができる。

【0194】

好ましくは、スライド・コーティングを用いてフィルム支持体に2つ又は3つ以上の層配合物が塗布される。第1の層は、第2の層がまだ湿っている間に、第2の層の上側に塗布される。これらの層を塗布するために使用された第1及び第2の流体は同じでも異なっていてもよい。

【0195】

10

20

30

40

50

他の実施態様において、米国特許第6,355,405号明細書(Ludemann他)に記載されているように、上述の2種又は3種以上のポリマーの单一相混合物を含む「キャリヤ」層配合物を、支持体上に直接に塗布し、そしてこれにより、乳剤層の下側に配置することができる。キャリヤ層配合物は、フォトサーモグラフィ乳剤層配合物の塗布と同時に、塗布することができる。

【0196】

例えば米国特許第5,532,121号明細書(Yonkoski他)に記載されているようなフッ素処理ポリマーを内蔵することにより、又は例えば米国特許第5,621,983号明細書(Ludemann他)に記載されているような特定の乾燥技術を用いることにより、フォトサーモグラフィ材料内に斑点及びその他の表面異常を低減することができる。

10

【0197】

層はフィルム支持体の一方の側に塗布することができるが、製造法は、前記高分子支持体の対向側又は裏側に、1つ又は2つ以上の付加的な層、例えば導電層、ハレーション防止層、又は艶消し剤(例えばシリカ)を含有する層、又はこのような層の組み合わせを形成することを含むこともできる。或いは、1つの裏側層が所望の機能の全てを発揮することもできる。

【0198】

本発明のフォトサーモグラフィ材料が、支持体の両側にフォトサーモグラフィ乳剤層を含み、且つ/又は、1つ以上の乳剤層の下方にハレーション防止下層を含むことも考えられる。

20

【0199】

画像鮮鋭度を促進するために、本発明のフォトサーモグラフィ材料は、アキュータンス色素及び/又はハレーション防止色素を含有する1つ又は2つ以上の層を含有することができる。これらの色素は、露光波長に近い吸光度を有するように選ばれ、散乱光を吸収するように構成される。1つ又は2つ以上のハレーション防止裏層、下層又はオーバーコート内に、1種又は2種以上のハレーション防止組成物を内蔵することができる。加えて、1つ又は2つ以上の表側層内に、1種又は2種以上のアキュータンス色素を内蔵することもできる。

【0200】

ハレーション防止色素及びアキュータンス色素として有用な色素は、米国特許第5,380,635号明細書(Gomez他)、同第6,063,560号明細書(Suzuki他)、及び欧州特許出願公開第1083459号明細書(Kimura)に記載されているスクアレイン色素、欧州特許出願公開第0342810号明細書(Leichter)に記載されたインドレニン色素、及び米国特許第6,689,547号明細書(Hunt他)に記載されたシアニン色素を含む。

30

【0201】

例えば米国特許第5,135,842号明細書(Kitchin他)、同第5,266,452号明細書(Kitchin他)、同第5,314,795号明細書(Helland他)、同第6,306,566号明細書(Sakurada他)、特開2001-142175号公報(Hanyu他)、及び同第2001-183770号公報(Hanyu他)に記載されているように、処理中に熱で色を失うか又は白くなることになるアキュータンス色素又はハレーション防止色素を含む組成物を採用することも有用である。また、特開平11-302550号公報(Fujiwara)、特開2001-109101号公報(Adachi)、特開2001-51371号公報(Yabuki他)、及び特開2000-029168号公報(Noro)には、漂白組成物が記載されている。

40

【0202】

他の有用な熱漂白可能な裏側ハレーション防止組成物は、ヘキサアリールビイミダゾール(「HABI」としても知られる)との組み合わせで使用される輻射線吸収化合物、例えばオキソノール色素及び種々のその他の化合物、又はこれらの混合物を含むことができる。HABI化合物は、例えば米国特許第4,196,002号明細書(Levinson他)、同第5,652,091号明細書(Perry他)及び同第5,672,562号明細書(Perry他)に記載されている。このような熱漂白可能な組成物の例は、例えば米国特許第6,455,210号明細書(Irving他)、同第6,514,677号明細書(Ramsden他)及び同第6,558,880号明細書(Goswami他)に記載されている。

50

【0203】

実際の使用条件下で、これらの組成物は、90 以上の温度で0.5秒以上にわたって、漂白を可能にするように加熱される。(好ましくは、100 ~ 200 の温度で5~20秒間にわたって漂白を行う。)

いくつかの好ましい実施態様の場合、本発明の熱現像可能な材料は、支持体の一方又は両方の側で、1つ又は2つ以上の画像形成層上に表面保護層を含む。他の実施態様の場合、フォトサーモグラフィ材料は、1つ又は2つ以上のフォトサーモグラフィ乳剤層と同じ支持体の側に、表面保護層を含み、そしてハレーション防止組成物及び/又は導電性静電防止組成物を含む層を裏側に含む。これらの実施態様には、別個の裏側表面保護層を含むこともできる。

10

【0204】

画像形成 / 現像

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、任意の好適な画像形成用源(典型的にはX線)を使用して、材料のタイプと呼応した任意の好適な形式で画像形成することができる。他の実施態様は、100 nm以上 ~ 1400 nmの範囲の輻射線に対して感光してよい。

【0205】

本発明のX線フォトサーモグラフィ材料を好適なX線源に当てて、潜像を提供することによって、画像形成を達成することができる。好適な露光手段がよく知られており、そして医療用、マンモグラフィ用、歯科用、及び工業用X線ユニットを含むX線源を含む。

20

【0206】

熱現像条件は、使用される構造に応じて変化することになるが、しかし典型的には、好適に高められた温度、例えば50 ~ 250 (好ましくは80 ~ 200 、より好ましくは100 ~ 200)で、十分な時間、一般には1~120秒間にわたって像様露光済材料を加熱することを伴う。加熱は任意の好適な加熱手段を使用して達成することができる。好ましい熱現像処置は、110 ~ 135 で3~25秒間にわたって加熱することを含む。

【0207】

いくつかの方法において、現像は2つのステップで行われる。より短い時間にわたって、より高い温度で(例えば最大10秒間にわたって150 で)、熱現像が行われ、これに続いて転移溶剤の存在において、より低い温度(例えば80)で熱拡散が行われる。

30

【0208】

フォトマスクとしての使用

本明細書に記載されたフォトサーモグラフィ材料は、画像形成されていない領域において350 ~ 450 nmの範囲で十分に透過性を有することにより、紫外線又は短波長可視光に対して感光する画像形成性媒体を引き続き露光する方法においてこれらの材料を使用することが可能である。熱現像された材料は、可視像がある領域では、紫外線又は短波長可視光を吸収し、そして可視像がない領域では、紫外線又は短波長可視光を透過させる。熱現像された材料を次いでマスクとして使用し、画像形成用輻射線源(例えば紫外線又は短波長可視光エネルギー源)と、このような画像形成用輻射線に対して感光する画像形成性材料、例えばフォトポリマー、ジアゾ材料、フォトレジスト、又は感光性印刷版との間に配置することができる。画像形成性材料を、露光され熱現像されたフォトサーモグラフィ材料に含まれる可視像を通過する画像形成用輻射線に当てることにより、画像形成性材料において画像が提供される。

40

【0209】

こうして、フォトサーモグラフィ材料が透明支持体を含むいくつかの他の実施態様において、画像形成法は上記ステップA及びBの後に：

(C) 画像形成用輻射線源と、画像形成用輻射線に対して感光する画像形成性材料との間に、露光され熱現像されたフォトサーモグラフィ材料を位置決めし、そして

(D) 画像形成性材料を、露光され熱現像されたフォトサーモグラフィ材料に含まれる可視像を通過する画像形成用輻射線に当てることにより、画像形成性材料において画像を提供する

50

ことを含む。

【0210】

画像形成用集成体

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、フォトサーモグラフィ材料の表側及び/又は裏側に隣接する1つ又は2つ以上の熒光増感スクリーンを含む画像形成用集成体においても有用である。このようなスクリーンは当業者によく知られている[例えば、米国特許第4,865,944号明細書(Roberts他)及び同第5,021,327号明細書(Bunch他)]。フォトサーモグラフィ材料、及び1つ又は2つ以上のスクリーンを好適なホルダー内に配列し、そしてこれらを適切にパッケージングすることにより、集成体(カセットとしても知られる)を調製することができる。

10

【0211】

フォトサーモグラフィ材料の「表側」に熒光増感スクリーンを配置することにより、X線を吸収し、そしてフォトサーモグラフィ材料が増感されている100 nmを上回る波長を有する電磁線を放射することができる。2つの増感スクリーンと組み合わされて、デュブリタイズ型X線感受性フォトサーモグラフィ材料が使用されるのが好ましい。この場合一方のスクリーンは材料の「表側」にあり、他方のスクリーンは材料の「裏側」にある。

【実施例】

【0212】

下記例は、本発明の実施を例示するために記載するものであって、本発明がこれにより限定されるものではない。

20

【0213】

試験及び例のための材料及び方法:

下記の例に使用される全ての材料は、他に特定しない限りは標準的な商業的供給元、例えばAldrich Chemical Co. (Milwaukee WI)から容易に入手可能である。全てのパーセンテージは、特に示さない限りは重量で示す。下記の付加的な用語及び材料を使用した。

【0214】

ACRYLOID(商標)A-21は、Rohm and Haas(Philadelphia, PA)から入手可能なアクリル系コポリマーである。

BUTVAR(商標)B-79は、Solutia, Inc.(St. Louis, MO)から入手可能なポリビニルブチラール樹脂である。

CAB 171-15Sは、Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN)から入手可能なセルロースアセテートブチレート樹脂である。

30

【0215】

Fischer X-Ray機械は、Model 36600Gであり、Fischer Imaging Corporation (Denver, CO)から入手した。

DESMODUR(商標)N3300は、Bayer Chemicals (Pittsburgh, PA)から入手可能な脂肪族ヘキサメチレンジイソシアネートである。

PERMANAX(商標)WS0(又はNONOX(商標))は、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン[CAS RN=7292-14-0]であり、St-Jean PhotoChemicals, Inc.(Quebec, Canada)から入手可能である。

40

【0216】

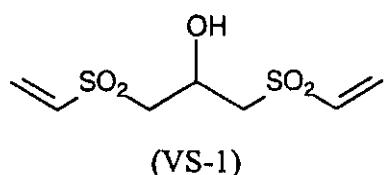
MEKは、メチルエチルケトン(又は2-ブタノン)である。

PHPは臭化水素酸ビリジニウムペルブロミドである。

ビニルスルホン-1は米国特許第6,143,487号明細書(上記)に記載され、下記構造(VS-1)を有すると考えられる。

【0217】

【化1】



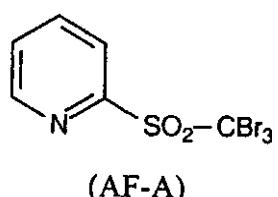
10

【0218】

カブリ防止剤AF-Aは、トリブロモメチルスルホニルピリジンであり、そして下記構造(AF-A)を有すると考えられる：

【0219】

【化2】



20

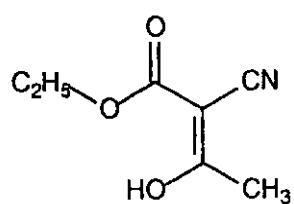
【0220】

カブリ防止剤AF-Bは、米国特許第5,686,228号明細書(上記)に記載され、下記構造(AF-B)を有すると考えられる：

【0221】

【化3】

30



(AF-B)

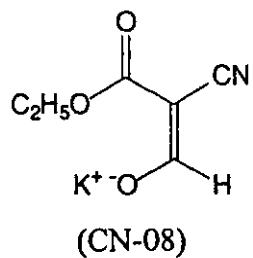
40

【0222】

化合物CN-08は、米国特許第5,545,515号明細書(上記)に記載され、下記構造を有すると考えられる：

【0223】

【化4】



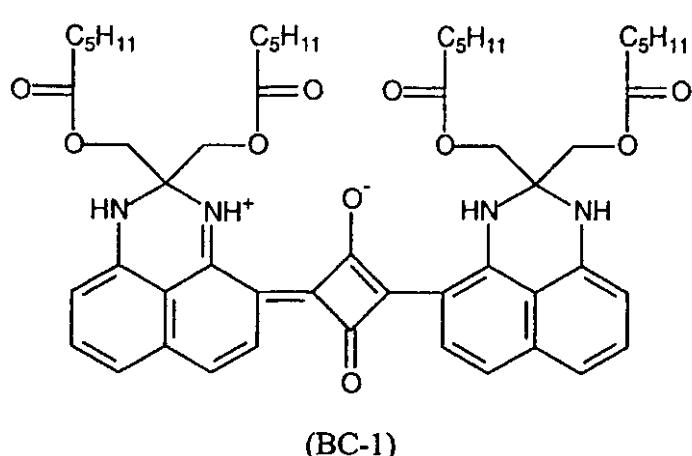
10

【0224】

バックコート色素BC-1は、シクロブテンジイリウム、1,3-ビス[2,3-ジヒドロ-2,2-ビス([[1-オキソヘキシル)オキシ]メチル]-1H-ペリミジン-4-イル]-2,4-ジヒドロキシ-、ビス(分子内塩)である。これは、下記構造を有すると考えられる。

【0225】

【化5】



20

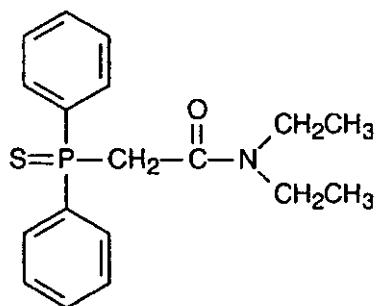
30

【0226】

化合物S-1及びS-2は硫黄含有化学増感剤である。化合物Au-1は金(III)含有化学増感剤である。これらの化合物の構造を以下に示す。

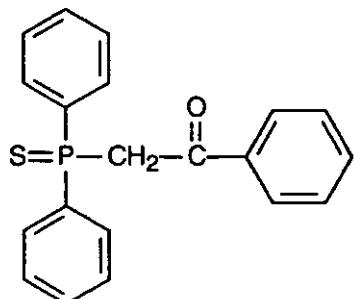
【0227】

【化6】



(S-1)

10

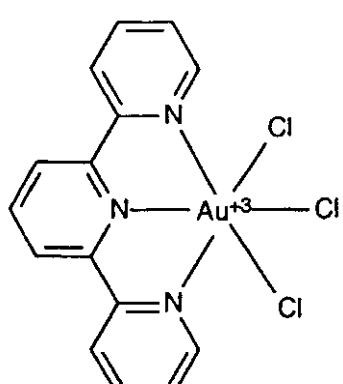


(S-2)

20

【0228】

【化7】



(Au-1)

30

40

【0229】

下記例は、カルボン酸を添加したときに、熒光体含有フォトサーモグラフィ材料及び熒光体非含有フォトサーモグラフィ材料の両方に関して、周囲条件下の貯蔵状態が改善されたこと[自然寿命維持力 (NAK: natural age keeping) としても知られる]を実証する。これらのカルボン酸化合物を有する種々の配合物において、種々異なるサイズのハロゲン化銀粒子、及び種々異なる硫黄含有化学増感剤を研究した。

50

【0230】

塗布、露光、及び処理条件

フォトサーモグラフィ乳剤及びトップコート配合物を、デュアルナイフ・コーティング機を使用して、安全光条件下で、7ミル(178 μm)の青みがかったポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布した。支持体は、CAB 171-15S樹脂バインダー中に色素BC-1を含有する裏側ハレーション防止層を備えた。試料を87 $^{\circ}\text{C}$ で7分間にわたって乾燥させた。銀塗膜重量は、約2.25~2.28 g/m²であった。

【0231】

結果として得られたフォトサーモグラフィ・フィルムをカットしてストリップ試料にし、そして、コンベンショナルなEG&G Mark VIIフラッシュ・センシトメーターを使用して、これらの試料に10⁻²秒間にわたって像様露光を施した。このセンシトメーターは、光学濃度0.0~4.0の連続濃度ウェッジ、P-16フィルター及び0.7ニュートラル・デンシティ・フィルターを備えた。露光に続いて、15秒間にわたって122 $^{\circ}\text{C}$ ~ 122.8 $^{\circ}\text{C}$ で、加熱されたロール型処理装置を使用してフィルムを現像することにより、最小濃度(D_{\min})から最大濃度(D_{\max})へ変化する連続濃度「ウェッジ」を発生させた。

【0232】

カスタムメイド・コンピューター走査型濃度計上で、そしてISO標準5-2及び5-3を満たすように、濃度測定を行った。このような濃度測定値は、商業的に入手可能な濃度計から得られる測定値に匹敵すると考えられる。フォトサーモグラフィ材料の感度に適したフィルターを使用して、ウェッジ濃度を測定することにより、対数露光に対する濃度(すなわち $\log E$ 曲線)のグラフを得た。

【0233】

例1: 0.14 μm ハロゲン化銀粒子を有するフォトサーモグラフィ材料におけるクエン酸の使用

フォトサーモグラフィ配合物を下記のように調製した:

予め形成された臭ヨウ化銀(94% Br/6% I)、ベヘン酸銀を含むカルボン酸銀「石鹼」を、米国特許第6,413,710号明細書(Shor他)に記載されているように調製した。平均粒子サイズは、0.14 μm であった。下記材料及び量を用いて、米国特許第6,423,481号明細書(Simpson他)に記載された手順に従って、フォトサーモグラフィ乳剤を化学増感した。「CA-1」はクエン酸である。

【0234】

フォトサーモグラフィ乳剤配合物

23.9%固形分のこの銀石鹼分散体193.8 gに、下記のものを順番に添加した:

【0235】

【表1】

化合物	量	混合時間	温度
S-1 臭化亜鉛	8.64 g のMeOH中0.0508 g の溶液8.2ml 1.19 g のMeOH中0.169 g	40分 30分	67° F (19.4°C)
PHP	1.58 g のMeOH中0.20 g	60分	
冷却		10分	61° F (16.1°C)
Au-1 クロロベンゾイル安息香酸	50 g のMeOH中0.0052 g の溶液4.8ml 1.42 g	60分 15分 20分	
冷却		50° F (10°C)	
BUTVAR® B-79 カブリ防止剤-A Desmodur N3300 フタラジン テトラクロロフタル酸 4-メチルフタル酸 PERMANAX® WSO	20 g 24.2 g のMEK中2.14 g 1.5 g のMEK中0.63 g 5 g のMEK中1.0 g 2 g のMEK中0.35 g 4 g のMEK中0.45 g 10.6 g	30分 10分 15分 15分 15分	

10

20

30

40

【0236】

保護トップコート配合物

フォトサーモグラフィ乳剤層のための保護トップコート配合物を下記のように調製した

ACRYLOID(商標)A-21	0.58g
CAB 171-15S	14.9g
MEK	183.4g
VS-1	0.3g
ベンゾトリアゾール	1.6g

50

カブリ防止剤B 0.12g

【0237】

乳剤配合物の25 gアリコートに、3.5 gのメタノール中の0.035 gのCA-1の溶液0.5 mlを添加することにより、塗膜配合物を上記のように調製した。CA-1を添加せずに、対照塗膜配合物を調製した。

【0238】

自動デュアルナイフ・コーティングを使用して、フォトサーモグラフィ配合物及び保護トップコート配合物を同時に塗布した。同様の銀塗膜重量を達成するように、配合物を塗布して乾燥させた。試料を上述のように露光し、画像形成し、そして現像した。

【0239】

下記表Iに示した初期のセンシティビティな結果は、フォトサーモグラフィ乳剤配合物中にクエン酸(CA-1)が配合された場合の初期の D_{min} 、スピード及びコントラストが同様であることを実証する。

【0240】

これらの材料のそれぞれの試料を3か月にわたって、周囲温度及び周囲湿度で暗所内に貯蔵した。次いで、これらの試料を画像形成し、そしてこれらのセンシティメトリーを測定した。下記表Iに示した、3か月後の D_{min} 、SP-2、及びAC-1の変化は、クエン酸(CA-1)を含有するフォトサーモグラフィ材料が、老化時に D_{min} の増加を35%低減したことを実証する。

【0241】

【表2】

10

20

表I

例	使用した酸	初期センシティメトリー			3か月後のセンシティメトリーの変化		
		D_{min}	SP-2	AC-1	ΔD_{min}	$\Delta SP-2$	$\Delta AC-1$
1-1対照	なし	0.26	3.57	3.02	+0.06	+0.18	-0.92
1-2発明	CA-1	0.26	3.55	3.02	+0.04	+0.14	-0.95

30

【0242】

例2: 0.20 μm ハロゲン化銀粒子を有するフォトサーモグラフィ材料におけるクエン酸の使用

予め形成された臭ヨウ化銀(98% Br/2% I)、ベヘン酸銀を含むカルボン酸銀「石鹼」を、米国特許第6,413,710号明細書(Shor他)に記載されているように調製した。平均粒子サイズは、0.20 μm であった。米国特許第6,423,481号明細書(Simpson他)に記載された手順に従って、フォトサーモグラフィ乳剤を化学増感するが、しかし、硫黄増感剤S-1の代わりに、8.82 gのメタノール中0.0526 gの硫黄増感剤S-2の溶液6.0 mlを内蔵した。他の材料の量は、例1に記載されたのと同じであった。

【0243】

乳剤配合物の25 gアリコートに、3.5 gメタノール中の0.035 gのCA-1(クエン酸)の溶液0.5 mlを添加することにより、例1に記載されているように塗膜配合物を調製した。CA-1を添加せずに、対照塗膜配合物を調製した。

【0244】

自動デュアルナイフ・コーティングを使用して、フォトサーモグラフィ配合物及び保護トップコート配合物を同時に塗布した。同様の銀塗膜重量を達成するように、配合物を塗布して乾燥させた。試料を上述のように露光し、画像形成し、そして現像した。

【0245】

下記表IIに示した初期のセンシティメトリーな結果は、フォトサーモグラフィ乳剤配合物中にクエン酸(CA-1)が配合された場合に、 D_{min} が改善されたことを実証する。

40

50

【0246】

これらの材料の試料を3か月にわたって、周囲温度及び周囲湿度で暗所内に貯蔵し、センシトメトリーを再び測定した。下記表IIに示した、3か月後の D_{min} 、SP-2、及びAC-1の変化は、クエン酸(CA-1)を含有するフォトサーモグラフィ材料が、老化時に D_{min} の増加を50%低減したことを実証する。

【0247】

【表3】

表II

例	使用した酸	初期センシトメトリー			3か月後のセンシトメトリーの変化		
		D_{min}	SP-2	AC-1	ΔD_{min}	$\Delta SP-2$	$\Delta AC-1$
2-1対照	なし	0.44	4.00	2.58	+0.53	+0.10	-1.42
2-2発明	CA-1	0.40	3.95	2.43	+0.27	+0.14	-1.27

【0248】

例3：燐光体含有フォトサーモグラフィ材料におけるクエン酸の使用

例1に記載されているように、フォトサーモグラフィ乳剤配合物を調製し、硫黄増感剤S-1、又はメタノール9.0 g中0.0537 gの硫黄増感剤S-2を含有する溶液6.0 mlを内蔵した。乳剤配合物の25 gアリコートに、3.5 gのメタノール中の0.035 gのクエン酸(CA-1)の溶液0.5 mlを添加することにより、配合物を調製した。化合物CA-1を添加せずに、対照塗膜配合物も調製した。5分間にわたる混合に続いて、平均粒子サイズ4 μm のYSrTaO₄燐光体18.2 gを添加した。さらに5分間にわたって配合物を混合した。配合物を例1のように塗布し、乾燥させ、画像形成し、そして現像した。燐光体塗膜重量は、約76~81 g/m²であった。同様の銀塗膜重量を達成するように、配合物を塗布した。試料を上述のように、露光し、画像形成し、そして現像した。

【0249】

下記表IIIに示した初期のセンシトメトリックな結果は、クエン酸(CA-1)が標準乳剤配合物とともに配合された場合の D_{min} 、スピード及びコントラストが同様であることを実証する。

【0250】

これらの材料の試料を3か月にわたって、周囲温度及び周囲湿度で暗所内に貯蔵し、センシトメトリーを再び測定した。下記表IIIに示した、3か月後の D_{min} 、SP-2、及びAC-2の変化は、クエン酸とともに配合された燐光体含有フォトサーモグラフィ材料が、老化時に D_{min} の増加を低減したことを実証する。

【0251】

10

20

30

【表4】

例	硫黄増感剤	使用した酸	初期セントメトリー			3か月後のセントメトリーの変化		
			D _{min}	SP-2	AC-1	ΔD _{min}	ΔSP-2	ΔAC-2
3-1対照	S-1	なし	0.81	4.20	4.47	+0.34	+0.04	-0.64
3-2発明	S-1	CA-1	0.81	4.16	4.53	+0.09	+0.10	-0.91
3-3対照	S-2	なし	0.85	4.20	4.35	+0.33	+0.11	-0.16
3-4発明	S-2	CA-1	0.83	4.14	4.55	+0.13	+0.13	-0.27

10

20

30

40

【0252】

例4：熒光体含有高コントラスト・フォトサーモグラフィ材料におけるケエン酸の使用
例2に記載されているように、フォトサーモグラフィ乳剤配合物を調製した。

0.947 gのメタノール中0.055 gのアクリロニトリル高コントラスト剤(化合物CN-8)、及び3.5 gのメタノール中の0.035 gのケエン酸(CA-1)の溶液0.5 mlを溶解することにより調製された溶液0.5 mlを、フォトサーモグラフィ乳剤配合物の25 gアリコートに添加した。化合物CA-1を添加せずに、対照塗膜配合物も調製した。5分間にわたる混合に続いて、平均粒子サイズ4 μ mのYSrTaO₄熒光体18.2 gを添加した。配合物を例1のように塗布し、乾燥させ、画像形成し、そして現像した。熒光体塗膜重量は、約76~81 g/m²であった。配合

50

物を塗布することにより、同様の銀塗膜重量を達成した。試料を上述のように、露光し、画像形成し、そして現像した。

【0253】

下記表IVに示した初期のセンシトメトリックな結果は、クエン酸がフォトサーモグラフィ乳剤中に使用された場合のスピード及びコントラストが同様であることを実証する。 D_{min} の減少も見いだされた。

【0254】

これらの材料の試料を3か月にわたって、周囲温度及び周囲湿度で暗所内に貯蔵し、センシトメトリーを再び測定した。下記表IVに示した、3か月後の D_{min} 、SP-2、及びAC-2の変化は、高コントラスト化合物及びクエン酸とともに配合された燐光体含有フォトサーモグラフィ材料が、老化時に D_{min} の増加を15%低減したことを実証する。

【0255】

【表5】

表IV

例	使用した酸	初期センシトメトリー			3か月後のセンシトメトリーの変化		
		D_{min}	SP-2	AC-2	ΔD_{min}	$\Delta SP-2$	$\Delta AC-2$
4-1対照	なし	0.73	4.18	2.69	+0.36	-0.19	+3.25
4-2発明	CA-1	0.69	4.12	2.62	+0.30	-0.39	+2.67

10

20

【0256】

例5：燐光体含有フォトサーモグラフィ材料における他のポリカルボン酸の使用

予め形成された臭ヨウ化銀(98% Br/2% I)、ベヘン酸銀を含むカルボン酸銀「石鹼」を、米国特許第6,413,710号明細書(Shor他)に記載されているように調製した。平均粒子サイズは、0.15 μm であった。下記材料及び量を用いて、米国特許第6,423,481号明細書(Simpson他)に記載された手順に従って、フォトサーモグラフィ乳剤を化学増感した。

【0257】

フォトサーモグラフィ乳剤配合物

30

28.37% 固形分のこの銀石鹼分散体 163.0 g に、下記のものを順番に添加した：

【0258】

【表6】

化合物	量	混合時間	温度
MEK	21.3 g	15分	67° F (19.4°C)
臭化亜鉛	1.19 g のMeOH中0.169 g	30分	
S-1	8.64 g のMeOH中0.0508 g の溶液8.1ml	45分	
PHP	1.58 g のMeOH中0.20 g	60分	
冷却		10分	61° F (16.1°C)
Au-1	50 g のMeOH中0.0052 g の溶液4.8ml	60分	
クロロベンゾイル安息香酸	1.42 g	15分	
冷却		20分	50° F (10°C)
BUTVAR® B-79	20 g	30分	
カブリ防止剤-A	19.4 g のMEK中1.71 g	10分	
Desmodur N3300	1.5 g のMEK中0.63 g		
フタラジン	5 g のMEK中1.0 g		
テトラクロロフタル酸	2 g のMEK中0.35 g		
4-メチルフタル酸	4 g のMEK中0.45 g		
PERMANAX® WSO	10.6 g	15分	

10

20

30

40

【0259】

保護トップコート配合物

フォトサー モグラフィ乳剤層のための2つの保護トップコート配合物を下記のように調製した：

【0260】

保護トップコート配合物I

ACRYLOID(商標)A-21	0.58g
CAB 171-15S	14.9g
MEK	183.4g

50

VS-1	0.3g
ベンゾトリアゾール	1.6g
カブリ防止剤B	0.12g

【0261】

保護トップコート配合物II

ACRYLOID(商標)A-21	0.58g
CAB 171-15S	14.9g
MEK	183.4g
VS-1	0.3g
ベンゾトリアゾール	1.6g
カブリ防止剤A	0.85g
カブリ防止剤B	0.12g

10

【0262】

乳剤配合物の25 gアリコートに、2.0 gのMEK及び0.63 gのMEOH中のクエン酸(CA-1)、トリカルバリル酸(TCA-1)、又はマロン酸(MA-1)の 1.64×10^{-4} モル溶液0.38 mlを添加した。5分間にわたる混合に続いて、平均粒子サイズ4 μm のYSrTaO₄熒光体18.2 gを添加した。さらに5分間にわたって配合物を混合した。

【0263】

2つの保護トップコート配合物を使用して、フォトサーモグラフィ材料を調製した。自動デュアルナイフ・コーティングを使用して、フォトサーモグラフィ配合物及び保護トップコート配合物を同時に塗布した。例1に記載したように、配合物を塗布して乾燥させた。熒光体塗膜重量は約73~77 g/m²であった。同様の銀塗膜重量を達成するように、配合物を塗布した。試料を上述のように露光し、画像形成し、そして現像した。

20

【0264】

下記表Vに示した初期のセンシトメトリックな結果は、フォトサーモグラフィ乳剤配合物にカルボン酸化合物を添加することにより、同様のスピードを有するフォトサーモグラフィ材料が提供されることを実証する。初期D_{min}は酸化合物の添加によってかなり減少した。コントラストの減少も注目されるが、この減少は、保護トップコートIIの使用によって観察されるものと同様であった。

30

【0265】

これらの材料の試料を3か月にわたって、周囲温度及び周囲湿度で暗所内に貯蔵し、センシトメトリーを再び測定した。下記表Vに示した、3か月後のD_{min}、SP-2、及びAC-2の変化は、これらの酸化合物を含有する熒光体含有フォトサーモグラフィ材料が、老化時にD_{min}の増加を低減したことを実証する。最大の改善は、クエン酸(55%)及びトリカルバリル酸(65%)で観察された。

【0266】

【表7】

例	使用した酸	使用した トップコート	初期センシトメトリー			3か月後のセンシトメトリーの変化		
			D _{min}	SP-2	AC-2	ΔD _{min}	ΔSP-2	ΔAC-2
5-1対照	なし	-	1.14	4.16	4.50	+0.65	+0.16	-0.97
5-2対照	なし		1.01	4.26	3.85	+0.57	+0.02	-0.95
5-3発明	CA-1	-	0.94	4.21	4.06	+0.29	+0.02	-0.53
5-4発明	TCA-1	-	0.85	4.12	3.86	+0.23	+0.04	-0.30
5-5発明	MA-1	-	0.85	4.14	3.89	+0.54	+0.02	-0.57

10

20

30

40

【0267】

例6：燐光体含有フォトサーモグラフィ材料におけるクエン酸の使用

例5に記載されているように調製されたフォトサーモグラフィ乳剤配合物の25 gアリコートに、2.0 gのMEK及び0.63 gのMEOH中のクエン酸(CA-1)の 1.64×10^{-4} モル溶液0.35 mlを添加した。5分間にわたる混合に続いて、平均粒子サイズ4 μm のYSrTaO₄燐光体18.2 gを添加した。配合物をさらに5分間にわたって混合した。

【0268】

50

2つの保護トップコート配合物を使用して、フォトサーモグラフィ材料を再び調製した。自動デュアルナイフ・コーティングを使用して、フォトサーモグラフィ配合物及び保護トップコート配合物を同時に塗布した。例1に記載されているように、配合物を塗布して乾燥させた。熒光体塗膜重量が約74~78 g/m²であった。同様の銀塗膜重量を達成するように、配合物を塗布した。試料を上述のように露光し、画像形成し、そして現像した。

【0269】

下記表VIに示した初期のセンシトメトリックな結果は、フォトサーモグラフィ乳剤にクエン酸を添加することにより、D_{min}が減少したフォトサーモグラフィ材料が提供されることを実証する。スピード及びコントラストの若干の損失が見いだされた。この減少は、保護トップコートIIの使用によって観察されるものと同様であった。

10

【0270】

これらの材料の試料を3か月にわたって、周囲温度及び周囲湿度で暗所内に貯蔵し、センシトメトリーを再び測定した。下記表VIに示した、3か月後のD_{min}、SP-2、及びAC-2の変化は、クエン酸を含有する熒光体含有フォトサーモグラフィ材料が、老化時にD_{min}の増加を低減したことを実証する。

【0271】

【表8】

表VI

例	使用した酸	使用した トップコート	初期センシトメトリー			3か月後のセンシトメトリーの変化		
			D _{min}	SP-2	AC-2	ΔD _{min}	ΔSP-2	ΔAC-2
6-1対照	なし	—	1.06	4.26	4.15	+0.36	+0.04	-0.40
6-2対照	なし	—	1.00	4.17	3.84	+0.30	-0.03	-0.76
6-3発明	CA-1	—	0.96	4.13	3.88	+0.19	-0.03	-0.51

10

20

30

40

【0272】

CA-1を有する状態及び有しない状態の、これらのフォトサーモグラフィ材料のX線センシトメトリー応答を、Fischer X線ユニットを使用して試料に露光を施すことにより測定した。Fischer X線ユニットは200 mA及び76 KeVで動作し、そして3.0 mmのアルミニウム・シートでフィルタリングされた。X線源から85.5 cmの位置にセットされたテーブル上に、試料を置いた。一定の強度及び0.05秒～1.5秒の露光時間を有する一連のX線露光を施した。露光済試料を、例1に記載されたものと同様に現像した。

【0273】

50

これらの試料の濃度を、A状態フィルターを使用したX-rite 310濃度計によって測定し、そして可視フィルターで測定した。センシトメトリックな結果は、下記表VIIに示したように、現像済濃度と D_{min} との差によって測定して、クエン酸が燐光体含有フォトサーモグラフィ材料中に内蔵された場合に、X線に対する感度が同様であることを実証する。

【0274】

【表9】

表VII

例	使用した酸	0.2秒目の現像済濃度- D_{min}	0.4秒目の現像済濃度- D_{min}
6-1対照	なし	0.34	1.01
6-3発明	CA-1	0.38	0.96

10

【0275】

例7: 燐光体含有フォトサーモグラフィ材料における他のポリカルボン酸の使用

例5に記載されているように調製されたフォトサーモグラフィ乳剤配合物の25 gアリコートに、2.0 gのMEK及び0.63 gのMEOH中の1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸(CTA)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸(BTCA-1)、フマル酸(FA-1)、マレイン酸(MLA-1)、メサコン酸(MSA-1)、シトラコン酸(CTA-1)、又は1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(CHDA)の 1.64×10^{-4} モル溶液0.35 mlを添加した。配合物を例1に記載されたように塗布し、乾燥させ、画像形成し、そして現像した。燐光体塗膜重量は、約73~85 g/m²であった。同様の銀塗膜重量を達成するように、配合物を塗布した。

20

【0276】

下記表VIIIに示した初期のセンシトメトリックな結果は、カルボン酸を内蔵するフォトサーモグラフィ乳剤が、同様のスピード及びコントラストを有するフォトサーモグラフィ材料を提供することを実証する。 D_{min} の増大が、CTA-1、MSA-1、及びCHDA-1で観察された。

30

【0277】

これらの材料の試料を3か月にわたって、周囲温度及び周囲湿度で暗所内に貯蔵し、センシトメトリーを再び測定した。下記表VIIIに示した、3か月後の D_{min} 、SP-2、及びAC-2の変化は、これらの酸化合物とともに配合された燐光体含有フォトサーモグラフィ材料が、老化時に D_{min} の増加を10%~70%低減したことを実証する。最大の改善は、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸で観察された。

【0278】

【表10】

例	使用した酸	使用したトップコート	初期センシトメトリー			3か月後のセンシトメトリーの変化		
			D _{min}	SP-2	AC-2	ΔD _{min}	ΔSP-2	ΔAC-2
7-1対照	なし	-	1.06	4.26	4.15	+0.36	+0.04	-0.40
7-2対照	なし	II	1.09	4.28	3.99	+0.35	+0.00	-0.57
7-3発明	CHTA-1	-	1.16	4.26	4.02	+0.25	+0.06	-0.42
7-4発明	BTCA-1	-	1.02	4.16	4.11	+0.10	+0.09	-0.22
7-5発明	FA-1	-	1.06	4.23	4.09	+0.29	+0.08	-0.59
7-6発明	MLA-1	-	1.06	4.22	4.03	+0.25	+0.09	-0.40
7-7発明	MSA-1	-	1.11	4.23	4.06	+0.27	+0.10	-0.49
7-8発明	CTA-1	-	1.07	4.20	4.09	+0.29	+0.10	-0.54
7-9発明	CHDA-1	-	1.15	4.21	4.13	+0.32	+0.09	-0.51

10

20

30

40

【0279】

例8：燐光体含有フォトサーモグラフィ材料における他のポリカルボン酸の使用

例5に記載されているように調製されたフォトサーモグラフィ乳剤の25 gアリコートに、2.0 gのMEK及び0.63 gのMEOH中の1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸(CPTA-1)又は酒石酸(TA-1)の 1.64×10^{-4} モル溶液0.35 mlを添加した。配合物を例5に記載されたように塗布し、乾燥させ、画像形成し、そして現像した。燐光体塗膜重量は、約74~78 g/m²であった。同様の銀塗膜重量を達成するように、配合物を塗布した。

【0280】

50

下記表IXに示した初期のセンシトメトリックな結果は、カルボン酸を内蔵するフォトサーモグラフィ乳剤が、これらの酸を内蔵しないフォトサーモグラフィ材料のものと同様の D_{min} 、スピード及びAC-2を有するフォトサーモグラフィ材料を提供することを実証する。

【0281】

これらの材料の試料を3か月にわたって、周囲温度及び周囲湿度で暗所内に貯蔵し、センシトメトリーを再び測定した。下記表IXに示した、3か月後の D_{min} 、SP-2、及びAC-2の変化は、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸を含有する熒光体含有フォトサーモグラフィ材料が、老化時に D_{min} の増加を60%低減したことを実証する。

【0282】

【表11】

例	使用した酸	使用した トップコート	初期セシシメトリー			3か月後のセシシメトリーの変化		
			D _{min}	SP-2	AC-2	ΔD _{min}	ΔSP-2	ΔAC-2
8-1対照	なし	-	1.15	4.16	4.50	+0.65	+0.16	-0.98
8-2対照	なし	-	1.08	4.13	4.70	+0.62	+0.20	-1.74
8-3発明	CPTA-1	-	1.01	4.10	4.59	+0.26	+0.18	-0.70
8-4発明	TA-1	-	1.17	4.11	4.52	+0.55	+0.18	-0.95

10

20

30

40

【0283】

例9: 燐光体含有フォトサーモグラフィ材料における他のポリカルボン酸の使用

例5に記載されているように調製されたフォトサーモグラフィ乳剤の25 gアリコートに、2.0 gのMEK及び0.63 gのMEOH中の1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸(CHHA-1)又は1,3,5-ペンタントリカルボン酸(PTA-1)の 1.64×10^{-4} モル溶液0.35 mLを添加した。配合物を例5に記載されたように塗布し、乾燥させ、画像形成し、そして現像した。熐光体塗膜重量は、約74~78 g/m²であった。同様の銀塗膜重量を達成するように、配合物

50

を塗布した。

【 0 2 8 4 】

下記表Xに示した初期のセンシトメトリックな結果は、カルボン酸を内蔵するフォトサーモグラフィ乳剤が、これらの酸を内蔵しないフォトサーモグラフィ材料のものと同様の D_{min} 及びAC-2を有するフォトサーモグラフィ材料を提供することを実証する。スピードの若干の損失が見いだされた。

【 0 2 8 5 】

これらの材料の試料を3か月にわたって、周囲温度及び周囲湿度で暗所内に貯蔵し、センシトメトリーを再び測定した。下記表Xに示した、3か月後の D_{min} 、SP-2、及びAC-2の変化は、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸(CHHA-1)を含有する熒光体含有フォトサーモグラフィ材料が、 D_{min} 老化を27%改善したことを実証する。1,3,5-ペンタントリカルボン酸(PTA-1)を含有するフォトサーモグラフィ材料は、老化時に D_{min} の増大を10%低減した。

【 0 2 8 6 】

【表 1 2】

例	使用した酸	使用した トップコート	初期セシントメトリー			3か月後のセシントメトリーの変化		
			D _{min}	SP-2	AC-2	ΔD _{min}	ΔSP-2	ΔAC-2
9-1対照	なし	-	1.47	4.18	3.75	+0.49	+0.06	-0.85
9-2対照	なし	-	1.46	4.18	3.89	+0.47	+0.04	-1.16
9-3発明	CHAA-1	-	1.50	4.13	3.83	+0.36	+0.06	-0.74
9-4発明	PTA-1	-	1.48	4.10	3.70	+0.44	+0.08	-0.54

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	nal Application No
PCT/US2005/011492	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G03C1/498 G03C5/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 297 002 B1 (TOYA ICHIZO ET AL) 2 October 2001 (2001-10-02) claims 1,14,15 column 4, line 8 - line 14 column 6, line 34 - line 55	1,2,4,6, 16,17,21
X	US 4 510 236 A (GUTMAN ET AL) 9 April 1985 (1985-04-09) claim 1; examples	1-3,6, 16,17,21
A	US 6 440 649 B1 (SIMPSON SHARON M ET AL) 27 August 2002 (2002-08-27) cited in the application claims	1
A	US 6 573 033 B1 (SIMPSON SHARON M ET AL) 3 June 2003 (2003-06-03) cited in the application claims	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the international search report

9 September 2005

19/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National application No.
PCT/US2005/011492

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: 22-23 because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
Rule 39.1(iv) PCT - Diagnostic method practised on the human or animal body
2. Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/US2005/011492

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6297002	B1 02-10-2001	JP 2000330233 A		30-11-2000
US 4510236	A 09-04-1985	NONE		
US 6440649	B1 27-08-2002	EP 1262823 A1 JP 2002365761 A		04-12-2002 18-12-2002
US 6573033	B1 03-06-2003	EP 1380887 A1 JP 2004046188 A		14-01-2004 12-02-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LK,LR,LS,L,T,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シンプソン, シャロン メアリー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55042, レイク エルモ, ジャマカ ブールバード 5270

F ターム(参考) 2H123 AB03 AB23 AB28 AB30 BA12 BA66 BB08 BB22 BB24 CA13