(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3616130号
(P3616130)
(45)発行日　平成17年2月2日(2005.2.2)　(24)登録日　平成16年11月12日(2004.11.12)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03C 1/498　G03C 1/498 502
G03C 5/08　G03C 1/498 501
G03C 1/498 503
G03C 5/08 351

請求項の数 4　(全 29 頁)

(21)出願番号　特願平6-118047
(22)出願日　平成6年5月31日(1994.5.31)
(65)公開番号　特開平7-13295
(43)公開日　平成7年1月17日(1995.1.17)
審査請求日　平成13年5月25日(2001.5.25)
(31)優先権主張番号　072153
(32)優先日　平成5年6月4日(1993.6.4)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　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３４３
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100105706
弁理士　竹内　浩二
(74)代理人　100087871
弁理士　福本　積
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感赤外線性光熱写真ハロゲン化銀要素及び画像形成性媒体の露光方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも一方の表面に、バインダー、非感光性銀源、銀イオン用還元剤、超色増感剤としてのヘテロ芳香族メルカプト化合物またはヘテロ芳香族ジスルフィド化合物、および数平均粒子寸法が０．１０μm未満であり、全粒子の少なくとも８０％が、平均値の±０．０５μm内にある予め形成した感赤外線性ハロゲン化銀粒子を含む光熱写真組成物を有している基材層と、３０を越える、露光前のＩＲ吸収／露光後の可視光吸収の吸収比、ならびに７５０～１４００nmの範囲で少なくとも０．３のＩＲ吸収度および可視領域において０．０３未満の光学濃度を有するアンチハレーション層とを組合せて含んでなる感赤外線性光熱写真ハロゲン化銀要素。

【請求項２】

前記ハロゲン化銀粒子の数平均粒子寸法が０．０８８μm以下である請求項１記載の要素。

【請求項３】

前記ハロゲン化銀粒子の数平均粒子寸法が０．０１～０．０８μmの範囲にある請求項１又は２記載の要素。

【請求項４】

ａ）前記ハロゲン化銀粒子が感受性を有する赤外線に請求項１から３のいずれか一項記載の要素を露光させて、潜像を生じさせる工程、

ｂ）露光後、前記要素を加熱して、前記潜像を可視像に現像する工程、

ｃ）可視像を上に有する前記要素を、紫外線エネルギー源と、感紫外線性の画像形成性媒

体との間に置く工程、および
ｄ）前記可視像を通して前記画像形成性媒体を紫外線に露光させ、可視像が存在する領域では紫外線を吸収させ、可視像のない領域では紫外線を透過させる工程
を含んでなる感紫外線性の画像形成性媒体を露光させる方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、予め形成した０．１μｍ未満のハロゲン化銀粒子および、熱漂白系が可視光吸収を効果的に減少させる場合に（非熱漂白系を有する）熱処理前または熱処理後のいずれかにおいて、赤外ピーク吸収対可視光比が３０対１であるかまたはそれを越えるアンチハレーション系から構成される感赤外線性光熱写真物品に関する。本発明における他の改良点は、物品の感赤外線性を向上させる超色増感剤を含むことである。
【０００２】
【従来の技術および発明が解決しようとする課題】
レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮明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および写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。その目的は、湿潤処理化学薬品の使用を排除し、より簡単で環境を損なわない熱処理システムを顧客に対して供給することである。
【０００３】
感光性記録物質は、ハレーションとして知られる、記録画像の品質低下を引き起す現象の被害を受けることがある。そのような品質低下が起りうるのは、感光層に当たる画像形成光の一部が吸収されずに、感光層により被覆されているフィルムベースを透過する場合である。その光の、ベースに達する部分は反射されて、感光層に下側から当たる。このように反射された光は、場合によって、感光層の全露光に著しく寄与しうる。感光性要素中の全ての粒子状物質は、要素内を透過する光を散乱させる可能性がある。フィルムベースから反射される散乱光は、２回目に感光層を透過する際に、露光すべき部分に隣接する領域を露光することになる。画像の品質を低下させるのは、この作用である。光熱写真材料は、感光層が光散乱性粒子を含むため、この画像の品質低下を受けやすい。画像品質における光散乱の作用は、例えば、ティ・エイチ・ジェームズ（Ｔ．　Ｈ．　Ｊａｍｅｓ）の「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス（Ｔｈｅ　Ｔｈｅｏｒｙ　ｏｆ　ｔｈｅ　Ｐｈｏｔｏｇｒａｐｈｉｃ　Ｐｒｏｃｅｓｓ）」、第４版、第２０章、（マクミラン（Ｍａｃｍｉｌｌａｎ）、１９７７年）に十分に記載されている。
【０００４】
光熱写真要素内に光吸収層を含ませることにより光散乱の作用を最小にすることは、通常行われている。効果的に行うために、この層が吸収する波長と感光層の感受性とが同じ波長でなければならない。画像形成物質が透明ベース上に被覆されている場合、感光層とは反対側のベースに光吸収層がしばしば被覆されている。このような被覆は、「アンチハレーション層」として知られており、感光層を透過した光のあらゆる反射を効果的に防止する。
【０００５】
感光層とベースとの間に光吸収層を介在させることによっても、同様の効果を達成することができる。「アンチハレーション下側層」として記載されるこの構成は、透明または非透明ベース上の感光性被覆に適用することができる。散乱光を吸収するために、光吸収物質を感光層自体の中に含ませることができる。この目的に使用される物質は、「尖鋭化（ａｃｕｔａｎｃｅ）染料」として知られている。写真要素の感光層上に光吸収層を被覆することにより、画像品質を向上することができる。米国特許第４，５８１，３２３号および同第４，３１２，９４１号に記載されているこの種の被覆は、写真要素の内側表面どうしの間で散乱される光の多様な反射を防止する。
【０００６】

赤外線材料についての光熱写真アンチハレーション系は、既に記載されている。しかしこれらは、通常、いくつかの問題点を有する。カーボンブラックなどの赤外線吸収性顔料の剥離可能なアンチハレーション被覆が、米国特許第４，４７７，５６２号および同第４，４０９，３１６号に記載されている。剥離可能な層は、一般に、例えば被覆、加工および包装などの工程においては接着に難点があり、着色された不用物質のシートも生じる。これらの理由により、剥離可能層は課題を解決するための望ましい手段ではない。

【０００７】

欧州特許出願第０　３７７　９６１号および米国特許第４，５８１，３２５号は、ポリメチンおよびホロポーラー（ｈｏｌｏｐｏｌａｒ）染料をそれぞれ含む写真および光熱写真材料用の赤外線アンチハレーション系を記載している。しかし、これらの染料は、良好な赤外線吸収を示すのであるが、引き続いて露光に使用するには可視光吸収が高すぎる。

【０００８】

ＩＲ（赤外線）／可視光吸光比が３０対１であるという要求を満たすであろうアンチハレーション系は、欧州特許出願第０　４０３　１５７号に記載された熱－染料－漂白組成であろう。漂白性赤外線アンチハレーション系はポリメチン染料を使用し、この染料は熱処理により無色の誘導体に転化される。しかし、系は熱安定でなく、染料が分解するため、時間と共に赤外線吸収が低下する。

【０００９】

３０対１のＩＲ／可視光比を有する第２の構成は、インドレニン染料により調製することができる。インドレニン染料は、ハロゲン化銀写真材料中のＩＲアンチハレーション染料として、米国特許第２，８９５，９５５号、同第４，８８２，２６５号、同第４，８７６，１８１号、同第４，８３９，２６５号および同第４，８７１，６５６号ならびに日本国特開昭６３－１９５６５６号に記載されている。赤外線吸収性インドレニン染料は、電子写真用として米国特許第４，３６２，８００号に、光学レーザー記録材料として日本国特開昭６２－０８２０８２号および特開昭６３－０３３４７７号に、ならびに光熱写真材料として日本国特開昭４－１８２６４０号に記載されている。

【００１０】

適当なアンチハレーションに加えて、適当な感光度特性を達成する重要な方法が、感光性ハロゲン化銀の添加である。多くの方法によりハロゲン化銀粒子を光熱写真の処方に加えることができるが、基本的に、ハロゲン化銀を外部で生成させて有機銀塩に加えるか、あるいは有機銀塩にハロゲン化物塩を加えてその場で生成させるかのいずれかによるということが、この技術分野においてよく知られている。ハロゲン化銀粒子を光熱写真材料に加えることは、「リサーチ・ディスクロージャー（Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｄｉｓｃｌｏｓｕｒｅ）」、１９７８年６月、項目番号第１７０２９号に記載されている。ハロゲン化銀を外部で生成させる場合、組成および粒子寸法を、更により正確に制御できる可能性があるので、より特徴的な性質を光熱写真要素に付与することができ、そしてその場での生成技術によるよりも一層堅実に行えるということも、この技術において主張されている。

【００１１】

ハロゲン化銀成分により影響を受ける他の機能特性、ならびに医療用および写真技術用途のための高品質光熱写真材料を得るために望まれる性質は、向上した現像効率、向上した写真速度、向上した最大濃度ならびに、より低いＤｍｉｎおよびより低い曇り度である。米国特許第４，４３５，４９９号は、外部処方において使用され、従来調製されていた立方粒子のハロゲン化銀ゼラチン質写真エマルジョンによっては、これらの特性が十分に解決されていないと主張している。この特許は、実際に、大きな表面積を保持しつつ、速度を増加して、高い銀効率を維持する平板状粒子についての利点を述べている。しかし、平板状粒子が、単一形態の分布よりも低いコントラストの感光性物質を通常生成する広い分布を生じるということはよく知られている。このことは本出願人が目的とする用途に望ましくない。

【００１２】

この特許は、増大した速度および向上した現像効率を示すが、増大したＤｍａｘが得られ

ること、または非常に微細な従来の立方粒子を使用する場合よりもＤｍｉｎおよび曇り度が低いままであることを示していない。実際に、より大きな粒子は高レベルの曇り度を発生させる。

【００１３】

向上した感受性を達成するための写真および光熱写真材料の赤外線超色増感剤が、１９９２年４月１３日に出願された米国特許出願第０７／８４６，９１９号に詳細に記載されている。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、数平均粒子寸法が０．１０μｍ未満である粒子の予め形成されたハロゲン化銀エマルジョンを含む一またはそれ以上の感光層、ならびに３０対１に等しいかまたはそれを越える、（処理前の）赤外線ピーク吸収の（処理の前および／または後の）可視光吸収に対する比を有するアンチハレーションまたは尖鋭化染料を含んでなる光熱写真物品が提供される。本発明の他の改良点は、製品の感赤外線性を向上させる超色増感剤を含むことである。超微細粒子と上記の超色増感剤とを組合せると、レーザー露光フィルムとして、写真技術および診断画像形成用途の両方に有用な、高速、高Ｄｍａｘ、高効率、低Ｄｍｉｎおよび低曇り度を有する材料が提供される。上記要素に適当なアンチハレーション性が与えられた場合、これらの特性を優れた画像鮮明性と共に達成することができる。

【００１５】

これまで、光熱写真系は、低速、低Ｄｍａｘであり、コントラストが劣り、高Ｄｍａｘにおいては不十分な鮮明性であったため、医療診断または写真技術レーザー記録の用途に有用ではなかった。本発明は、医療および写真技術レーザー記録用途の要求を達成する赤外線光熱写真材料を与えるアンチハレーション系、予め形成した０．１０μｍ未満のハロゲン化銀粒子ならびに赤外線超色増感剤について記載する。

【００１６】

本発明の第１の要旨は、赤外領域において強い吸収（処理前のＩＲピーク吸収で０．３０以上の透過吸収）を示し、処理の前および／または後に非常に低い可視光吸収（≦０．０１）を示す光熱写真赤外線アンチハレーション系である。ＩＲ吸収／可視光吸収比は、スペクトルのＩＲ（OD_{TIR}）領域の極大吸収波長における層の透過光学濃度および可視（OD_{TVIS}）領域にわたる平均値として、同じ層の透過光学濃度を測定して決定した。本発明の目的において、赤外線は７５０～１４００ｎｍであり、可視光の範囲は３６０～７００ｎｍであると定義する。別の要旨は、３８０ｎｍにおいて低吸収を達成して、コンタクト・プリンティング（ｃｏｎｔａｃｔ　ｐｒｉｎｔｉｎｇ）などの写真技術の適用を可能にすることである。

【００１７】

本発明の第２の部分は、予め形成した０．１０μｍ未満のハロゲン化銀粒子を、感赤外線性光熱写真物質に使用することである。粒子の数平均の粒子寸法は、好ましくは０．０１～０．０８μｍの範囲であり、更に好ましくは０．０３～０．０７μｍの範囲であり、最も好ましくは０．０４～０．０６μｍの範囲である。

【００１８】

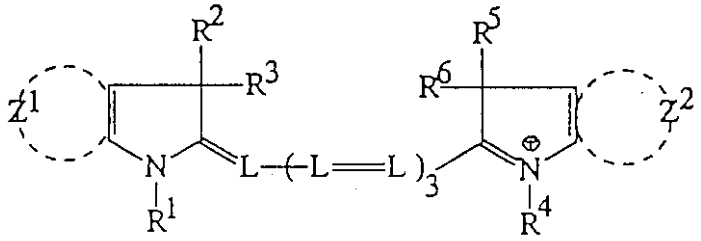
本発明に好ましい超色増感剤は、米国特許出願第０７／８４６，９１９号に記載された増感剤であり、ヘテロ芳香族メルカプト化合物またはヘテロ芳香族ジスルフィド化合物を含む。

【００１９】

（好ましくは透過光であるが、吸収光も表す）ＩＲ／可視光吸収比が処理の前および後で３０対１であるという要求を満足する赤外線アンチハレーション系は、式Ｉ：

【００２０】

【化１】



(I)

$(X)_{n-1}$

【００２１】
で示される非漂白インドレニン染料により達成できる。式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は、同一または異なって、それぞれ置換または未置換のアルキル基を表し、Z^1およびZ^2はそれぞれ、飽和または不飽和のベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するために必要な（例えば、Ｃ、Ｓ、Ｎ、ＯおよびＳｅの群から選ばれる）非金属原子の基を表す。R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、Z^1およびZ^2の中に、酸置換基（例えば、スルホン酸基およびカルボン酸基など）を有する一種もしくはそれ以上の基または一種もしくはそれ以上のスルホンアミド基が存在してよい。
【００２２】
スルホン酸基はスルホ基またはそれらの塩を含み、カルボン酸基はカルボキシル基またはそれらの塩を表す。塩の例は、アルカリ金属塩（例えば、ＮａおよびＫなど）、アンモニウム塩ならびに有機アンモニウム塩（例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミンおよびピリジンなど）を含む。
【００２３】
Ｌは置換または未置換のメチン基を表し、Ｘはアニオンを表す。Ｘで表されるアニオンの例は、ハロゲンイオン（例えば、Ｃｌ、ＢｒおよびＩなど）、ｐ－トルエンスルホン酸イオンならびにエチルスルフェートイオンを含む。
ｎは１または２を表しており、染料が分子内錯塩を形成する場合には１である。これらの染料のノナメチン化合物を使用することもできるが、それを処理するのはヘプタメチンよりも困難である。
【００２４】
R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6で表されるアルキル基は、炭素数が１～５の低級アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、イソプロピル基およびｎ－ペンチル基など）である。これらは、スルホン酸基、カルボキシル基または水酸基などの置換基を有することができる。更に好ましくは、R^1およびR^4が、C_1－C_5低級アルキル基または、スルホン酸基を有するC_1－C_5低級アルキル基（例えば、２－スルホエチル基、３－スルホプロピル基および４－スルホブチル基など）である。
【００２５】
Z^1およびZ^2で表される非金属原子の基により形成されるベンゾ縮合環またはナフト縮合環は、スルホン酸基、カルボキシル基、スルホアミド基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、Ｆ、ＣｌおよびＢｒなど）、シアノ基ならびに置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチル－４－スルホブチルアミノ基およびジ（３－スルホプロピル）アミノ基など）の置換基を有することができる。有用な置換基の他の例は、直接もしくは２価の接続基を介して環に接続される炭素数１～５の置換または未置換アルキル基である。アルキル基の例は、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基を含み、そこに導入される置換基の例は、スルホン酸基、カルボキシル基および水酸基を含み、２価の接続基の例は、－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－、－ＮＨ－SO_2－、－ＮＨＣＯＯ－、－ＮＨＣＯＮＨ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯ－および－SO_2－を含む。
【００２６】
Ｌで表されるメチン基上の置換基は、炭素数が１～５の置換または未置換低級アルキル基

（例えば、メチル基、エチル基、３－ヒドロキシプロピル基、ベンジル基および２－スルホエチル基など）、ハロゲン原子（例えば、Ｆ、Ｃｌおよびブｒなど）、置換または未置換のアリール基（例えば、フェニル基および４－クロロフェニル基など）ならびに低級アルコキシル基（例えば、メトキシ基およびエトキシ基など）を含む。Ｌで表されるメチン基上の置換基の一つが、メチン基上の別の置換基に接続されて、メチン基３個を含む環（例えば、４，４－ジメチルシクロヘキセン、シクロペンテンまたはシクロヘキセン環など）を形成してもよい。

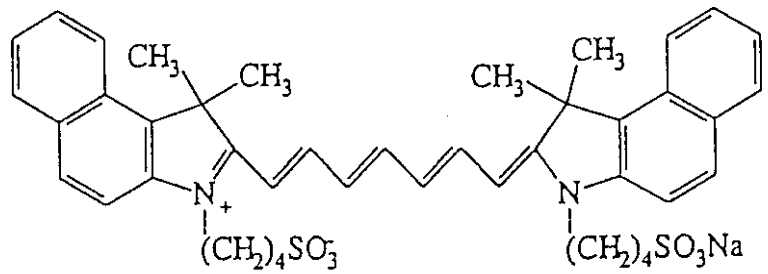
【００２７】

前記の式（Ｉ）で表され、本発明において使用される染料化合物を、以下の例により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【００２８】

【化２】

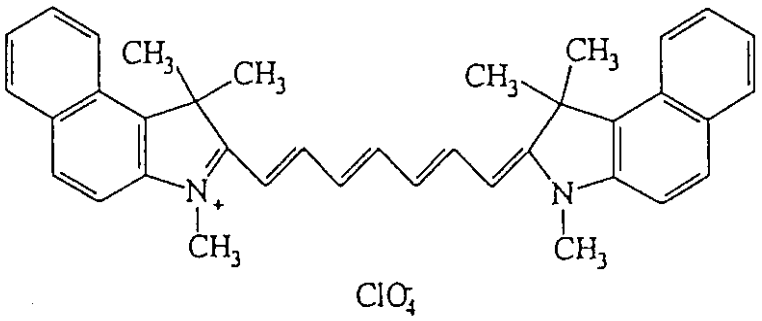
D-1



【００２９】

【化３】

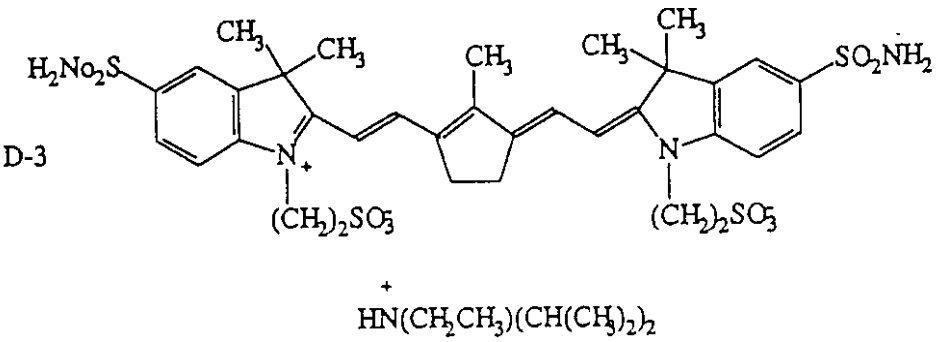
D-2



【００３０】

【化４】

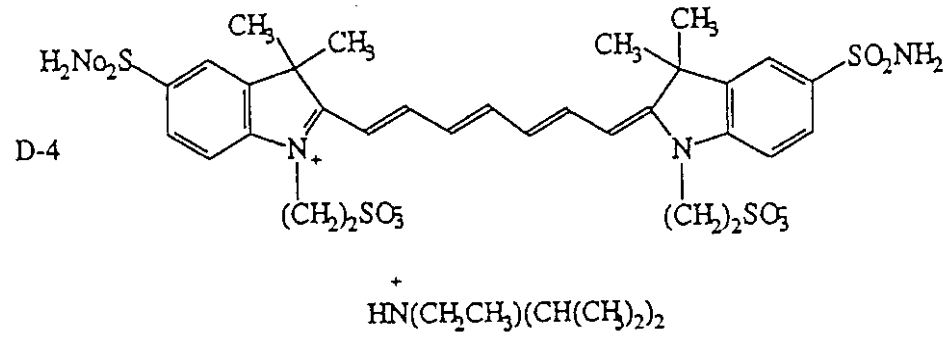
D-3



【００３１】

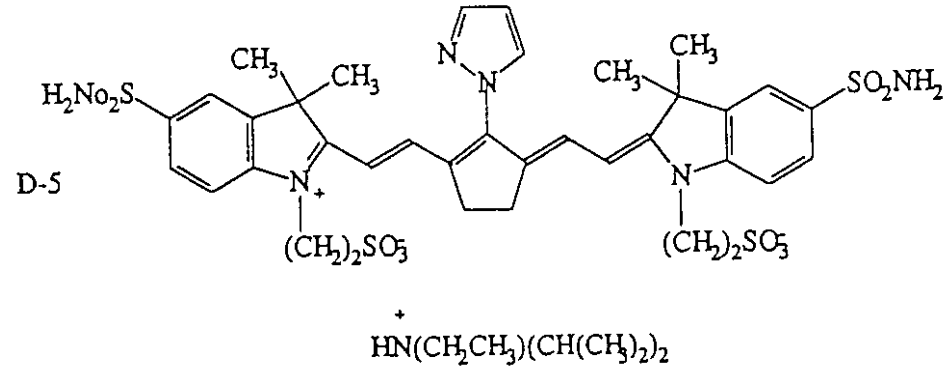
【化５】

D-4



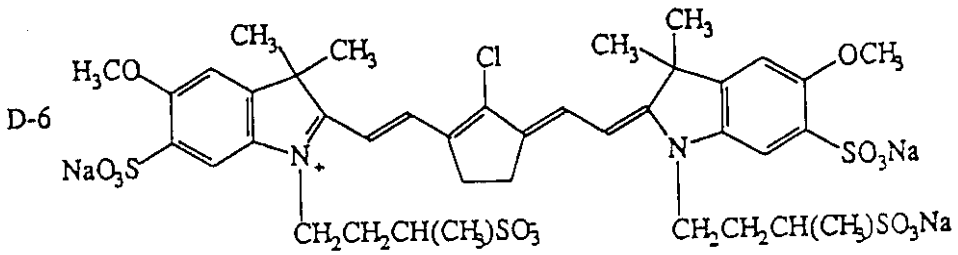
【００３２】
【化６】

D-5



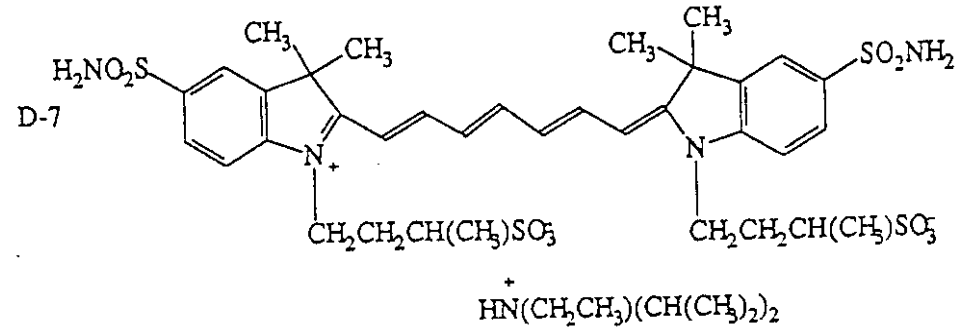
【００３３】
【化７】

D-6



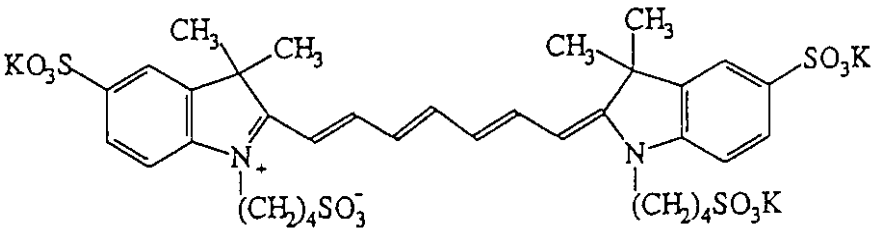
【００３４】
【化８】

D-7



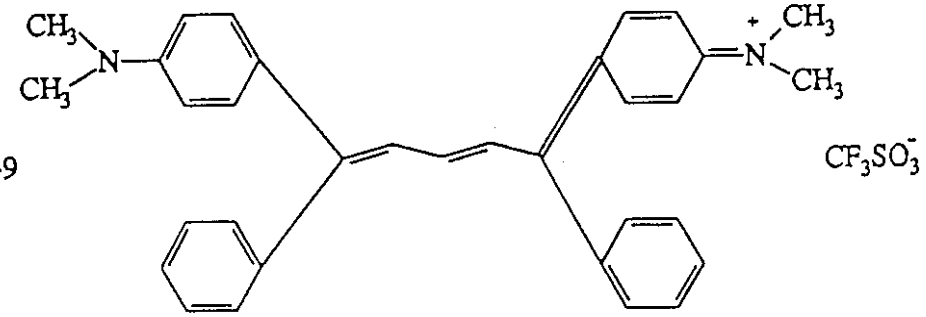
【００３５】
【化９】

D-8

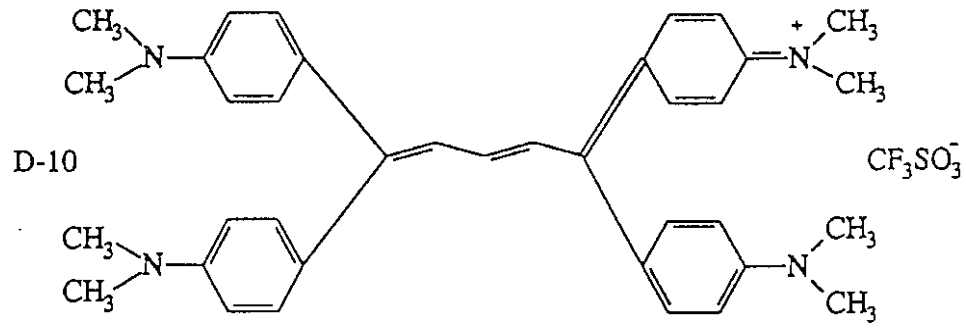


【００３６】
染料が、従来の技術による尖鋭化染料として、光熱写真要素内に含まれてもよい。染料が、アンチハレーション裏基材層、アンチハレーション下側層としてまたはオーバーコートとして、従来の技術によるアンチハレーション層内に含まれてもよい。同様のノナメチン染料が、尖鋭性およびアンチハレーション染料としての使用に適することも予期される。
【００３７】
式（Ｉ）の染料は、光熱写真系における弱い赤外線増感剤として米国特許出願第０７／８４６，９１９号に示された。しかし、尖鋭性の目的に使用する式（Ｉ）の染料の最小量は、増感の目的に使用する染料の最大量を遥かに越える。例えば、米国特許出願第０７／８４６，９１９号に開示された光熱写真エマルジョン中に使用される増感染料の量は３．１ｍｇ／m^2であるが、本発明に関する尖鋭性のためには、染料を一般により高レベルで使用する。式（Ｉ）の染料は、一般に、光熱写真要素内に十分な量で加えられ、染料のλｍａｘにおいて０．１を越える透過光学濃度を与える。一般に、所望の効果を与える染料の塗布重量は、５～２００ｍｇ／m^2、より好ましくは１０～１５０ｍｇ／m^2である。
【００３８】
処理後に、３０対１のＩＲ／可視光吸収比の要求を満足する赤外線アンチハレーション系は、欧州特許第０　４０３　１５７号に記載された熱－染料－漂白組成であろう。画像が現像されたフィルムの見栄えまたは画像が現像されたフィルムを介する露光を良好にするためには、非常に低い可視光吸収（≦０．０１）を有することが望ましい。熱－染料－漂白処方に使用された染料、Ｄ－９およびＤ－１０は、熱処理前、ＩＲ／可視光吸収が３０対１の値を有しない。熱漂白を行った後でのみ、系が３０対１の値を満足する。
【００３９】
【化１０】

D-9



【００４０】
【化１１】



【００４１】
本発明における別の改良点は、超色増感剤を加えて物品の感赤外線性を向上させることである。感赤外線性を向上する任意の超色増感剤を使用できるが、好ましい超色増感剤は米国特許出願第０７／８４６，９１９号に記載されており、ヘテロ芳香族メルカプト化合物（ＩＩ）またはヘテロ芳香族ジスルフィド化合物（ＩＩＩ）

Ａｒ－ＳＭ　（ＩＩ）

Ａｒ－Ｓ－Ｓ－Ａｒ　（ＩＩＩ）

［式中、Ｍはハロゲン原子またはアルカリ金属原子を表す。Ａｒは、一またはそれ以上の窒素、硫黄、酸素、セレンまたはテルル原子を含有する芳香環または縮合芳香環を表す。］

を含む。

【００４２】
好ましくは、ヘテロ芳香環は、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、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、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、キノリンまたはキナゾリノンである。しかしながら、他のヘテロ芳香環も本発明の範囲に含まれる。

【００４３】
この複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、ＢｒおよびＣｌ）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、１個以上の炭素原子、好ましくは１～４個の炭素原子を有するもの）およびアルコキシ（例えば、１個以上の炭素原子、好ましくは１～４個の炭素原子を有するもの）からなる群から選択される好ましい置換基を有してもよい。

【００４４】
好ましい超色増感剤は、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および２－メルカプトベンゾチアゾールであった。

超色増感剤はエマルジョン層中に、銀１モルあたり少なくとも０．００１モルの量で一般に用いられる。通常、この範囲は、銀１モルあたり化合物が０．００１～１．０モルであり、好ましくは銀１モルあたり化合物が０．０１～０．３モルである。

【００４５】
本発明の光熱写真ドライシルバーエマルジョンは、基材上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は銀源物質、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびにトナー、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第１エマルジョン層（通常は基材に隣接した層）中に銀源およびハロゲン化銀を含み、第２層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一エマルジョン層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色光熱写真ドライシルバーの構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、或いは、米国特許第４，７０８，９２８号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色光熱写真物品の場合、各エマルジョン層

は、一般に、米国特許第４，４６０，６８１号に記載されているように、各感光層の間に官能性も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。

【００４６】

本発明を実施するために必要ではないが、エマルジョン層に曇り防止剤として水銀（ＩＩ）塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀（ＩＩ）塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。

本発明に使用する感光性ハロゲン化銀は、一般に、有機銀塩の０．７５～２５モル％、好ましくは２～２０モル％の範囲で使用できる。

【００４７】

ハロゲン化銀は、臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、臭化ヨウ化銀、塩化臭化ヨウ化銀、塩化臭化銀などの任意の感光性ハロゲン化銀であってよい。ハロゲン化銀は、感光性であって、立方体状、斜方晶状、板状、四面体状などを含む任意の形状であってよいが、これらに限定されず、この上に結晶がエピタキシャルに成長してよい。

【００４８】

本発明において使用するハロゲン化銀は、改良を加えずに使用することができる。しかしながら、硫黄、セレン、テルルなどを含む化合物のような化学的増感剤、金、プラチナ、パラジウム、ロジウムもしくはイリジウムなどを含む化合物、ハロゲン化スズなどの還元剤またはこれらの組合せにより、化学的に増感させることができる。これらの手順の詳細は、ティー・エヌ・ジェームズの「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス、第４版、第５章、第１４９～１６９頁に記載されている。

【００４９】

ハロゲン化銀は、銀源に触媒として作用するよう近接して位置させる任意の様式でエマルジョン層に加えることができる。バインダー中に別々に形成され、または「予め形成され」たハロゲン化銀および有機銀塩は、使用前に混合して被覆溶液を調製することができるが、両者をボールミル内で長時間混合しても効果的である。更に、ハロゲン含有化合物を調製した有機銀塩中に加えて、有機銀塩の銀の一部をハロゲン化銀に転化させることを含んでなる方法を用いることも効果的である。

これらのハロゲン化銀および有機銀塩の調製方法ならびにこれらを混合する方法は、この技術分野において既知であり、「リサーチ・ディスクロージャー」１９７８年６月、項目番号第１７０２９号および米国特許第３，７００，４５８号に記載されている。

【００５０】

本発明の予め形成されたハロゲン化銀エマルジョンは、洗浄しなくともよいし、或いは洗浄して可溶性塩を除去してもよい。後者の場合、例えば、米国特許第２，６１８，５５６号、同第２，６１４，９２８号、同第２，５６５，４１８号、同第３，２４１，９６９号、および同第２，４８９，３４１号に記載されている手順によって、可溶性塩を冷却凝固および浸出により除去してもよいし、或いはエマルジョンを凝固洗浄してもよい。ハロゲン化銀粒子は、はいかなる結晶質でもよく、立方体状、四面体状、斜方晶状、板状、層状、プレート状などを含むがこれらに限定されない。

【００５１】

感光性ハロゲン化銀を、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン染料を含む種々の既知の染料により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン染料は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン染料である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン染料において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。

特に、本発明において使用する増感染料は、米国特許第３，７６１，２７９号、同第３，

７１９，４９５号、同第３，８７７，９４３号、英国特許第１，４６６，２０１号、同第１，４６９，１１７号、同第１，４２２，０５７号に記載されたような既知の染料から適当に選択してよく、既知の方法による光触媒に近接して位置させることができる。特別な増感染料は、一般に、ハロゲン化銀１モルあたり約10^{-4}モル～約１モルの量で使用することができる。

【００５２】

本発明に用いることができる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（写真用銀塩など）および還元剤の存在下で、８０℃またはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。

有機銀塩は、銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が１０～３０、好ましくは１５～２８の）長鎖脂肪カルボン酸が好ましい。配位子が４．０～１０．０の範囲の全安定定数を有する有機または無機銀塩の錯体も望ましい。銀源物質は、好ましくは画像形成層の約５～３０重量％を構成すべきである。

【００５３】

好ましい有機銀塩は、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むが、これらに限定されない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例は、ベヘン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【００５４】

メルカプトまたはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例は、３－メルカプト－４－フェニル－１，２，４－トリアゾールの銀塩、２－メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、２－メルカプト－５－アミノチアジアゾールの銀塩、２－（エチルグリコールアミド）ベンゾチアゾールの銀塩、Ｓ－アルキルチオグリコール酸（ここで、アルキル基の炭素数は１２～２２である）の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、５－カルボキシル－１－メチル－２－フェニル－４－チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、２－メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第４，１２３，２７４号に記載の銀塩、例えば、３－アミノ－５－ベンジルチオ－１，２，４－チアゾールの銀塩などの１，２，４－メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第３，３０１，６７８号に記載の３－（３－カルボキシエチル）－４－メチル－４－チアゾリン－２－チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。

【００５５】

更に、イミノ基を含む化合物の銀塩を使用することができる。これらの化合物の好ましい例は、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、５－クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第４，２２０，７０９号に記載のような１，２，４－トリアゾールまたは１－Ｈ－テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第４，７６１，３６１号および同第４，７７５，６１３号に記載のような種々の銀アセチリド化合物を使用することもできる。

【００５６】

銀の半セッケンが便利であることもわかっており、中でも市販のベヘン酸の水溶液から沈殿により調製され、分析による銀が約１４．５％であるベヘン酸銀およびベヘン酸の等モル混合物が好ましい例である。透明フィルム裏基材上の透明シート材料は透明被覆を必要とし、そのために約４～５％を越えない量の遊離ベヘン酸を含み、分析による銀が約２５．２％であるベヘン酸全セッケンを使用してもよい。

銀セッケン分散液をつくるために使用される方法はこの技術分野においてよく知られており、「リサーチ・ディスクロージャー」１９８３年４月、項目番号第２２８１２号、「リサーチ・ディスクロージャー」１９８３年１０月、項目番号第２３４１９号および米国特許第３，９８５，５６５号に開示されている。

【００５７】
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。フェニドン、ヒドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層の１～１０重量％として存在すべきである。多層構成において、還元剤をエマルジョン層以外の層に加える場合は、わずかに高い割合である約２～１５％がより望ましい傾向がある。
【００５８】
ドライシルバー系においては広範囲の還元剤が開示されており、それには、フェニルアミドオキシム、２－チエニルアミドオキシムおよびｐ－フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば４－ヒドロキシ－３，５－ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；２，２’－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオニル－β－フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような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合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび／またはヒドラジンの組合せ（例えばヒドロキノンと、ビス（エトキシエチル）ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル－４－メチルフェニルヒドラジンの組合せなど）；フェニルヒドロキサム酸、ｐ－ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ－アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ（例えば、フェノチアジンと２，６－ジクロロ－４－ベンゼンスルホンアミドフェノールなど）；エチル－α－シアノ－２－メチルフェニルアセテート、エチル－α－シアノフェニルアセテートなどのα－シアノフェニル酢酸誘導体；２，２’－ジヒドロキシ－１，１’－ビナフチル、６，６’－ジブロモ－２，２’－ジヒドロキシ－１，１’－ビナフチルおよびビス（２－ヒドロキシ－１－ナフチル）メタンに例示されるようなビス－β－ナフトール；ビス－β－ナフトールと１，３－ジヒドロキシベンゼン誘導体（例えば、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノンまたは２’，４’－ジヒドロキシアセトフェノンなど）の組合せ；３－メチル－１－フェニル－５－ピラゾロンなどの５－ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；２，６－ジクロロ－４－ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびｐ－ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；２－フェニルインダン－１，３－ジオンなど；　２，２－ジメチル－７－ｔ－ブチル－６－ヒドロキシクロマンなどのクロマン；２，６－ジメトキシ－３，５－ジカルボエトキシ－１，４－ジヒドロピリジンなどの１，４－ジヒドロピリジン；ビスフェノール（例えば、ビス（２－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）メタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、４，４－エチリデン－ビス（２－ｔ－ブチル－６－メチルフェノール）および２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパンなど）；アスコルビン酸誘導体（例えば、パルミチン酸１－アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど）；ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；３－ピラゾリドンおよびある種のインダン－１，３－ジオンを含む。
【００５９】
前述の成分に加えて、画像を向上させる「トナー」として知られる添加剤を含むと有利になることがある。例えば、トナー材料は全銀保持成分の０．１～１０重量％の量で存在してよい。トナーは、米国特許第３，０８０，２５４号、同第３，８４７，６１２号および同第４，１２３，２８２号に示されるように、写真技術において周知の材料である。
【００６０】
トナーの例は、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）アリー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；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；トーン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）を含む。

【００６１】

ドライシルバー系を用いてカラー画像を得るための多くの方法が、この技術分野において知られており、そのような方法は、米国特許第４，８４７，１８８号および同第５，０６４，７４２号に記載のような、ポリ（ビニルブチラール）中に配合された銀ベンゾトリアゾール、周知のマゼンタ、イエローおよびシアン染料形成カプラー、アミノフェノール現像剤、グアニジニウムトリクロロアセテートなどの塩基放出剤ならびに臭化銀の組合せ；米国特許第４，６７８，７３９号に記載のような予め形成された染料放出系；臭化ヨウ化銀、スルホンアミドフェノール還元剤、ベヘン酸銀、ポリ（ビニルブチラール）、ｎ－オクタデシルアミンなどのアミン、二価および四価のシアン、マゼンタまたはイエロー染料形成カプラーの組合せ；酸化して染料画像を形成するロイコ染料塩基（例えば、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットおよびパラロースアニリンなど）；ｉｎ　ｓｉｔｕのハロゲン化銀、ベヘン酸銀、３－メチル－１－フェニルピラゾロンおよびＮ，Ｎ’－ジメチル－ｐ－フェニレンジアミンヒドロクロリドの組合せ；２－（３，５－ジ－（ｔ－ブチル）－４－ヒドロキシフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾールおよびビス（３，４－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）フェニルメタンなどのフェノール性ロイコ染料還元剤の配合；アゾメチン染料またはアゾ染料還元剤の配合；銀染料漂白法（例えば、ベヘン酸銀、ベヘン酸、ポリ（ビニルブチラール）、ポリ（ビニルブチラール）解コウ化臭化ヨウ化銀エマルジョン、２，６－ジクロロ－４－ベンゼンスルホンアミドフェノール、１，８－（３，６－ジアザオクタン）ビス（イソチウロニウム－ｐ－トルエンスルホネート）およびアゾ染料を含んでなる要素を露光および熱処理して、均一な染料の分散を有するネガティブ銀画像を得、続いて、ポリアクリル酸、チオ尿素およびｐ－トルエンスルホン酸を含んでなる酸活性化剤シートにラミネートし、加熱することにより良好に確定されたポジティブ染料画像を得る方法）；ならびにアミノアセトアニリド（イエロー染料形成）、３，３’－ジメトキシベンジジン（ブルー染料形成）またはスルフアニリド（

マゼンタ染料形成）などのアミンと、２，６－ジクロロ－４－ベンゼンスルホンアミドフェノールなどの酸化された形態の配合された還元剤とを反応させて染料画像を形成する方法を含む。中性染料画像は、ベヘニルアミンおよびｐ－アニシジンなどのアミンの添加により得られる。

【００６２】

カラー化のためのそのようなハロゲン化銀系におけるロイコ染料の酸化は、米国特許第４，０２１，２４０号、同第４，３７４，８２１号、同第４，４６０，６８１号および同第４，８８３，７４７号に開示されている。

本発明において使用するのに適するロイコ染料の代表例は、ビスフェノールおよびビスナフトールロイコ染料、フェノール系ロイコ染料、インドアニリンロイコ染料、イミダゾールロイコ染料、アジンロイコ染料、オキサジンロイコ染料、ジアジンロイコ染料およびチアジンロイコ染料を含むが、これらに限定されない。染料の好ましい種類は、米国特許第４，４６０，６８１号および同第４，５９４，３０７号に記載されている。

【００６３】

本発明において有用なロイコ染料の種類の一つに、イミダゾール染料から誘導される染料がある。イミダゾールロイコ染料は、米国特許第３，９８５，５６５号に記載されている。

本発明において有用な他のロイコ染料は、いわゆる「発色染料」である。これらの染料は、ｐ－フェニレンジアミンと、フェノール系またはアニリン系化合物との酸化的カップリングにより調製される。この種のロイコ染料は、米国特許第４，５９４，３０７号に記載されている。短鎖のカルバモイル保護基を有するロイコ発色染料は、係属中である本出願人による米国特許出願第０７／９３９，０９３号に記載されている。

【００６４】

本発明において有用な第３の種類の染料は、「アルダジン」および「ケタジン」染料である。この種の染料は、米国特許第４，５８７，２１１号および同第４，７９５，６９７号に記載されている。

ロイコ染料の他の好ましい種類は、還元型のジアジン、オキサジンまたはチアジン核を有する染料である。この種のロイコ染料は、着色染料型を還元またはアシル化して調製できる。この種のロイコ染料の調製方法は、日本国特開昭５２－８９１３１号ならびに米国特許第２，７８４，１８６号、同第４，４３９，２８０号、同第４，５６３，４１５号、同第４，５７０，１７１号、同第４，６２２，３９５号および同第４，６４７，５２５号に記載されている。

【００６５】

酸化により染料を生成する染料放出物質の他の種類は、予め形成された染料放出（ＰＤＲ）またはレドックス染料放出（ＲＤＲ）物質である。これらの物質では、有機銀化合物のための還元剤が、酸化の際に予め形成された染料を放出する。これらの物質の例はスウェイン（Ｓｗａｉｎ）の米国特許第４，９８１，７７５号に開示されている。

本発明の任意のロイコ染料は、エイチ・エー・ラブス（Ｈ．　Ａ．　Ｌｕｂｓ）の「ザ・ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ・アンド・ピグメンツ（Ｔｈｅ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ｏｆ　Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｄｙｅｓ　ａｎｄ　Ｐｉｇｍｅｎｔｓ）」、ハフナー（Ｈａｆｎｅｒ）、ニューヨーク、ＮＹ、１９５５年、第５章、エイチ・ゾリンガー（Ｈ．　Ｚｏｌｌｉｎｇｅｒ）の「カラー・ケミストリー：シンセシス、プロパティーズ・アンド・アプリケーションズ・オブ・オーガニック・ダイズ・アンド・ピグメンツ（Ｃｏｌｏｒ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ：　Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ，　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ　ａｎｄ　Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ　ｏｆ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｄｙｅｓ　ａｎｄ　Ｐｉｇｍｅｎｔｓ）」、ＶＣＨ、ニューヨーク、ＮＹ、第６７～７３頁、１９８７年ならびに米国特許第５，１４９，８０７号および欧州特許出願公開第０　２４４　３９９号に記載されているようにして調製することができる。

【００６６】

本発明の安定剤を含むハロゲン化銀エマルジョンは、付加的なかぶりの生成に対して更に

保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独でまたは組合せて使用することができる適当な曇り防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第２，１３１，０３８号および同第２，６９４，７１６号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第２，８８６，４３７号および同第２，４４４，６０５号に記載のアザインデン、米国特許第２，７２８，６６３号に記載の水銀塩、米国特許第３，２８７，１３５号に記載のウラゾール、米国特許第３，２３５，６５２号に記載のスルホカテコール、英国特許第６２３，４４８号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第２，８３９，４０５号に記載の多価金属塩、米国特許第３，２２０，８３９号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第２，５６６，２６３号および同第２，５９７，９１５号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第４，１０８，６６５号および同第４，４４２，２０２号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第４，１２８，５５７号および同第４，１３７，０７９号、第４，１３８，３６５号および同第４，４５９，３５０号に記載のトリアジンならびに米国特許第４，４１１，９８５号に記載のリン化合物を含む。

【００６７】

本発明の安定化されたエマルジョンは、多価アルコール（例えば、米国特許第２，９６０，４０４号に記載された種類のグリセリンおよびジオール）などの可塑剤および潤滑剤、米国特許第２，５８８，７６５号および同第３，１２１，０６０号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第９５５，０６１号に記載のシリコーン樹脂を含む。

本発明の光熱写真要素は画像染料安定剤を含むことができる。そのような画像染料安定剤は、英国特許第１，３２６，８８９号、米国特許第３，４３２，３００号、同第３，６９８，９０９号、同第３，５７４，６２７号、同第３，５７３，０５０号、同第３，７６４，３３７号および同第４，０４２，３９４号に例示されている。

【００６８】

本発明により安定化されたエマルジョン層を含む光熱写真要素は、米国特許第３，２５３，９２１号、同第２，２７４，７８２号、同第２，５２７，５８３号および同第２，９５６，８７９号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を含む写真要素において使用することができる。要すれば、例えば米国特許第３，２８２，６９９号に記載のように染料を媒染することができる。

ここに記載したように安定化されたエマルジョン層を含む光熱写真要素は、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第２，９９２，１０１号および同第２，７０１，２４５号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。

【００６９】

本発明により安定化されたエマルジョンは、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許第２，８６１，０５６号および同第３，２０６，３１２号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第３，４２８，４５１号に記載のような不溶性無機塩などを含んでなる層などを含む光熱写真要素に用いることができる。

バインダーは、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、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、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、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーもこのような定義に含まれる。好ましい光熱写真銀含有ポリマーは、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、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、ポリスチレンおよびブタジエン－スチレンコポリマーである。

【００７０】

必要に応じて、これらのポリマーを２種またはそれ以上組合せて使用することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。即ち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に

決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダー対有機銀塩の割合は、１５：１～１：２、特に８：１～１：１の範囲が好ましい。
本発明の安定剤を含む光熱写真エマルジョンは、種々の基材上に被覆させることができる。典型的な基材は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはバライタおよび／またはα－オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－ブテンコポリマーなどの炭素数２～１０のα－オレフィンのポリマーによりコートされた紙基材が、典型的に用いられる。基材は、透明であっても不透明であってもよい。

【００７１】

米国特許第４，４６０，６８１号および同第４，３７４，９２１号に示されるような裏面抵抗性加熱層（ｂａｃｋｓｉｄｅ　ｒｅｓｉｓｔｉｖｅ　ｈｅａｔｉｎｇ　ｌａｙｅｒ）を光熱写真画像系に使用することもできる。
本発明の光熱写真エマルジョンは、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、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により被覆することができる。所望により、米国特許第２，７６１，７９１号および英国特許第８３７，０９５号に記載の方法により２層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【００７２】

本発明の光熱写真物品の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。更に、場合により、特に異なるエマルジョン層の画像形成化学物質を分離することが望ましい場合、透明基材の両側に異なるエマルジョン層を被覆することが望ましいことがある。
本発明を、以下の例により説明する。

【００７３】

【実施例】

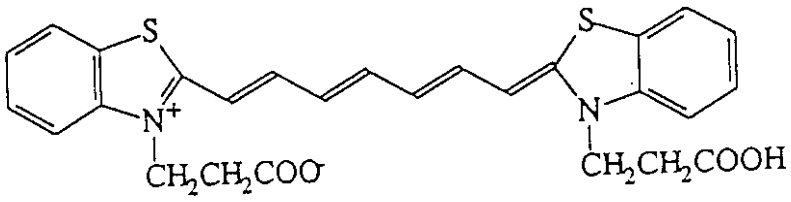
実施例１－３

赤外線光熱写真物品用の予め形成したハロゲン化銀粒子寸法の限界を決定するための実験を行った。
予め形成するハロゲン化銀粒子の寸法が異なる以外は、米国特許第３，８３９，０４９号に記載の方法に従って、３種のハロゲン化銀－ベヘン酸銀乾セッケンを調製した。３種のセッケンの調製は、０．０５５μｍ、０．０８８μｍおよび０．１０μｍのハロゲン化銀粒子を用いて行った。３種の予め形成したハロゲン化銀エマルジョンの全てが、２％のヨウ素を、臭化ヨウ化銀の結晶全体に均一に分散させたものであった。ハロゲン化銀が合計で銀全体の９モル％であり、ベヘン酸銀は銀全体の９１モル％を占めた。

【００７４】

上記のハロゲン化銀－ベヘン酸銀乾セッケン３００ｇと、トルエン５２５ｇ、２－ブタノン１６７５ｇおよびポリ（ビニルブチラール）（Ｂ－７６、モンサント（Ｍｏｎｓａｎｔｏ）社）５０ｇとを均質化して、光熱写真エマルジョンを調製した。
均質化された光熱写真エマルジョン（５００ｇ）および２－ブタノン（１００ｇ）を撹拌しながら５５°Ｆに冷却した。更にポリ（ビニルブチラール）（７５．７ｇ、Ｂ－７６）を加えて２０分間撹拌した。ピリニジウムヒドロブロミドパーブロミド（ＰＨＰ、０．４５ｇ）を加えて２時間撹拌した。臭化カルシウム溶液（１ｇの$CaBr_2$および１０ｍｌのメタノール）３．２５ｍｌを添加した後、３０分間撹拌した。温度を７０°Ｆに上昇させ、撹拌しながら、以下の成分を１５分間で加えた。
３ｇの２－（４－クロロベンゾイル）安息香酸、
ＩＲ染料溶液（ＤＭＦ７．１ｇ中、ＩＲ染料、Ｓ－１、８．８ｍｇ）、

８．２ｇの超色増感剤溶液（０．２１ｇの２－メルカプトベンズイミダゾール、ＭＢＩ、および８ｇのメタノール）
１６．２ｇの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、
１．７０ｇの２－（トリブロモメチルスルホニル）－（ベンゾチアゾール）、および０．６８ｇのイソシアネート（デスモデュール（Ｄｅｓｍｏｄｕｒ）Ｎ３３００、モベイ（Ｍｏｂａｙ）社）
【００７５】
【化１２】



S-1

【００７６】
ナイフコーターを用いて、光熱写真エマルジョンを３ミル（０．７６×１０$^{-4}$ｍ）のポリエステルに塗布し、１７５°Ｆで４分間乾燥した。乾燥被覆重量は２３ｇ／ｍ^{2}であった。
以下の成分を用いて、活性な保護トップコート溶液を調製した。

アセトン	２５６.０ ｇ
２－ブタノン	１２３.０ ｇ
メタノール	５０.０ ｇ
セルロースアセテート	２０.２ ｇ
フタラジン	２.８９ ｇ
４－メチルフタル酸	１.５２ ｇ
テトラクロロフタル酸	１.０１ ｇ
テトラクロロ無水フタル酸	１.５０ ｇ

トップコート溶液を、銀の２層上に３．０ｇ／ｍ^{2}の乾燥重量で被覆させた。この層を１７５°Ｆで４分間乾燥した。
【００７７】
続いて、７８０ｎｍダイオードを備えたレーザー感光度計により、被覆材料を露光させた。露光の後、フィルムのストリップを２６０°Ｆで１０秒間処理した。得られた画像の評価を濃度計により行った。感光度測定の結果は、Ｄｍｉｎ、Ｄｍａｘ（Ｄｍｉｎより０．２５高い濃度を越える１．４０ｌｏｇＥにおける露光に相当する濃度値）、機能的Ｄｍａｘ（機能的Ｄｍａｘは、ＤｌｏｇＥ曲線の中央部分におけるコントラストが２０％だけ低下する前に得られた最も高い濃度）、速度（実施例１を１００とし、これに対してＤｍｉｎより１．０高い濃度における相対速度）、デルタ速度（ｌｏｇＥ値において与えられる速度の実施例１に対する変化）、およびコントラスト（Ｄｍｉｎより０．５０および１．７０高い濃度の点を結ぶ線の傾きとして測定されたコントラスト）を含む。
【００７８】
２６０°Ｆで１０秒間処理した未露光の被覆から、３８０ｎｍにおける曇り度および吸収についての値が得られた。曇り度の測定は、ハンターラブ・ウルトラシーン（Ｈｕｎｔｅ

ｒＬａｂ　ＵｌｔｒａＳｅａｎ）分光光度計によって行い、３８０ｎｍ吸収の測定は空気に対して分光光度計によって行った。
結果を表１にまとめて示す。より大きな粒子である０．１０μｍ被覆は０．１６ｌｏｇＥの速度増加を与えたが、正の速度効果は、例えば高いＤｍｉｎ、Ｄｍａｘまたは機能的Ｄｍａｘを達成するためにより多くの銀が必要とされること、３８０ｎｍにおけるより高い曇り度および高い吸収などの一連の負の効果により相殺されている。高品質の光熱写真物品を開発するため、予め形成されるハロゲン化銀の粒子を０．１０μｍ未満に制限する必要があることがわかった。
【００７９】
【表１】

実施例	Ag X 粒子寸法 (μm)	銀層乾燥重量 (g/m^2)	トップコート乾燥重量 (g/m^2)	Ag／トップコート比 (固形分)
1	0.055	23.0	3.00	7.7
2	0.088	23.2	3.00	7.7
A	0.100	23.0	3.00	7.7
3	0.055	218	2.76	7.9
2	0.088	23.2	3.00	7.7
B	0.100	28.8	3.72	7.7

実施例	Dmin	Dmax	機能的 Dmax	速度	△Spd	コントラスト	曇り値	380nm 吸収
1	0.11	3.57	3.34	100	-	5.7	12.6	0.45
2	0.14	3.21	3.04	132	+0.12	5.0	20.4	0.83
A	0.14	2.93	2.28	123	+0.09	4.9	21.3	0.88
3	0.11	3.27	3.02	98	-0.01	5.3	12.4	0.45
2	0.14	3.21	3.04	132	+0.12	5.0	20.4	0.83
B	0.16	3.52	3.02	144	+0.16	4.8	27.3	1.15

【００８０】

表１の実施例１、２、Ａは、銀の被覆重量を一定に保った場合、粒子寸法が増大するにつれて、より低いＤｍａｘ、特に機能的Ｄｍａｘが得られる一方、同時に３８０ｎｍにおいて曇り度および吸収が増大することを示している。０．０８８μｍが境界として許容できるにもかかわらず、本明細書に記載された用途の種類について、０．１μｍはあきらかに許容することができない。

表１の実施例３、２、Ｂは、銀の被覆重量を増加することによって許容できる機能性Ｄｍａｘを達成すると、曇り度および３８０ｎｍ吸収が許容できないレベルに増大するということを示している。このことは、０．１μｍ粒子を使用するＢが明らかに許容できないと

いうことも示している。

【００８１】

実施例４－１１

２バインダー系を調製して、光熱写真系において使用可能性のある赤外線アンチハレーション染料を試験した。１００ｇバッチ用の第１バインダー系の成分の一覧を以下に示す。

ポリ（ビニルアルコール）	２５６．０　ｇ
（エアー・プロダクツ(Air Products)社、ヴァイノール(Vinol)５２３）	
脱イオン水	４６．２３　ｇ
メタノール	４６．２２　ｇ
アンチハレーション試験染料	０．０５　ｇ

ポリ（ビニルアルコール）（ＰＶＡ）を水に撹拌しながら加えた。温度を１９０°Ｆに上昇させた後、更に３０分間混合した。温度を１４０°Ｆに下げて、撹拌を最高に行いながらメタノールを非常にゆっくり加えた。混合物を更に３０分間撹拌した後、室温に冷却した。

１００ｇバッチ用の第２バインダー溶液の成分の一覧を以下に示す。

６．１０　ｇ　セルロースアセテートブチレート（イーストマン・コダック（Ｅａｓｔｍａｎ　Ｋｏｄａｋ）社、ＣＡＢ－３８１－２０）

６３．８５　ｇ　２－ブタノン

３０．００　ｇ　（アンチハレーション試験染料に溶解するための）メタノールと２－ブタノンとの５０／５０ｗ／ｗ混合物

０．０５　ｇ　アンチハレーション試験染料

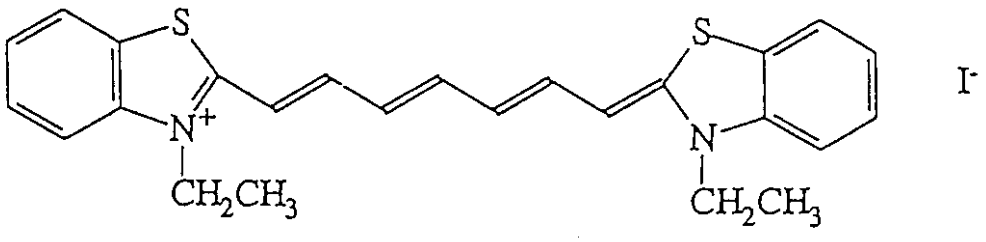
【００８２】

ＣＡＢ樹脂系において試験したアンチハレーション染料（できあがったバインダー溶液１００ｇあたり０．０５ｇ）は、まずメタノールと２－ブタノンとの５０／５０ｗ／ｗ混合物に溶解した。次いで、溶解した染料をＣＡＢ樹脂溶液に加えた。ＰＶＡ中で試験した染料（バインダー溶液１００ｇあたり０．０５ｇ）は、ＰＶＡバインダー溶液に直接加えた。２種のバインダー溶液を、３ミル（０．７６×10^{-4}ｍ）の透明ポリエステルフィルムに塗布し、１９０°Ｆで４分間乾燥した。ＰＶＡおよびＣＡＢバインダー溶液についての乾燥被覆重量は、それぞれ３．３ｇ／m^2および２．７ｇ／m^2であった。

他のアンチハレーション染料の候補も、赤外線光熱写真要素内で試験した。染料Ｄ－９およびＤ－１０は欧州特許出願第０　４０３　１５７号に記載されており、熱漂白化学物質なしで被覆した場合に、３０対１のＩＲ／可視光吸収比を満足しないことがわかった。ベンゾチアゾール核を含む赤外ヘプタメタン増感染料Ｓ－１およびＳ－２も３０／１のＩＲ／可視光吸収比を達成できなかった。

【００８３】

【化１３】



S-2

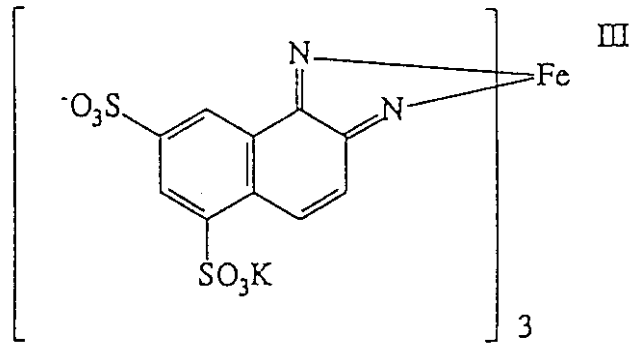
【００８４】

カーボンブラックおよび金属錯体Ｄ－１１は、赤外線アンチハレーション系としても使用されているが、いずれも所望する３０／１のＩＲ／可視光吸収比を達成できなかった。金属錯体Ｄ－１１は、現像剤の中で完全に漂白され、現像中に被覆物質中に入り込む化学物質を定着することになるので、ハロゲン化銀系において使用することができる。従って、金属錯体Ｄ－１１は、写真と光熱写真赤外線アンチハレーション系とでは必要性の異なる物質の好例である。

【００８５】

【化１４】

D-11



【００８６】

吸光係数がより低いため、金属錯体Ｄ－１１を標準レベル（０．５％）の１０倍でＰＶＡに加えた。表２の結果は、被覆が７２２ｎｍのλｍａｘにおいて０．６１の吸収を有することを示している。同じ被覆は、８００ｎｍにおいて０．３０の吸収を有していた。

カーボンブラックを、１．５０の可視光吸収で被覆した。カーボンブラック被覆は可視光の波長全域にわたり、そして赤外領域にも及ぶ一定の吸収を示した。表２に報告した１．５０のλｍａｘ吸収は、８００ｎｍに認められた。３０／１のＩＲ／可視光吸収比は、カーボンブラックおよびＤ－１１では達成されなかった。

【００８７】

結果は表２にまとめて示されており、その中にアンチハレーション染料に使用したバインダー系が含まれる。被覆されたフィルムを、３６０－９００ｎｍの波長領域にわたって分光光度計で評価した。この結果を、最大吸収（λｍａｘ）の波長およびλｍａｘにおける吸収について表に示した。可視光吸収は、可視光フィルタを備えたマクベス（ＭａｃＢｅｔｈ）５０４濃度計を用いて計算した。報告した可視光吸収は、アンチハレーション試験物質の５点のストリップと、元のポリエステルベースを５片に分割した５点のストリップとの間の差である。ＩＲ／可視光の比は、可視光吸収のλｍａｘにおける吸収の比である。

表２の結果は、インドレニン染料が、光熱写真系のための非常に効果的なアンチハレーション系を形成することを示している。効果的なアンチハレーションレベルは、０．０１未満の可視光吸収により達成することができる。インドレニン染料は光熱写真系に有用な強い熱安定性も示す。

【００８８】

【表２】

実施例	ｱﾝﾁﾊﾚｰｼｮﾝ染料	バインダー	λmax (nm)	λmax 吸収	可視光 吸収	IR／可視光比	380mm 吸収
4	D-1	ＰＶＡ	801	0.55	0.005	110	0.017
5	D-2	ＣＡＢ	777	0.49	0.016	31	0.055
6	D-3	ＰＶＡ	800	0.67	0.007	96	0.005
7	D-4	ＰＶＡ	762	0.32	0.007	46	0
8	D-5	ＰＶＡ	818	0.52	0.009	58	0.005
9	D-6	ＰＶＡ	823	0.30	0.005	60	0
10	D-7	ＰＶＡ	766	0.63	0.011	57	0.008
11	D-8	ＰＶＡ	767	0.61	0.009	68	0.005
C	D-9	ＣＡＢ	825	0.33	0.034	10	
D	D-10	ＣＡＢ	814	0.33	0.064	5	
E	S-1	ＣＡＢ	775	0.19	0.036	5	
F	S-2	ＣＡＢ	768	0.27	0.028	10	
G	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	ＣＡＢ	なし	1.50	1.500	1	
H	D-11	ＰＶＡ	722	0.61	0.130	5	

【００８９】
実施例１２
熱－染料－漂白組成の一例を、欧州特許出願第０　４０３　１５７号の実施例１と同様にして調製した。グアニジントリクロロアセテート（４０ｍｇ）および染料Ｄ－９（２．５ｍｇ）を、２－ブタノン　４ｍｌおよび２－ブタノン中ポリ（ビニルブチラール）（モンサント、Ｂ－７６）の１５％溶液４ｍｌの中に溶解した。この溶液を１００μｍの湿潤厚さで塗布し、８０℃（１７６°Ｆ）で３分間乾燥した。被覆を２６０°Ｆで１０秒間処理すると、可視光吸収および赤外線吸収が高い割合で失われた。その結果を表３にまとめて示す。３０／１のＩＲ／可視光吸収比が、処理前のＩＲ吸収および熱処理後の可視光吸収により達成され、その値は８６（０．４３／０．００５）であった。
【００９０】
【表３】

実施例	ｱﾝﾁﾊﾚｰｼｮﾝ染料	熱処理	λmax (nm)	λmax 吸収	可視光 吸収
12	D-9	なし	825	0.43	0.030
12	D-9	あり	--	--	0.005

【００９１】
実施例１３－２２
以下の組成を被覆して、アンチハレーションならびに、銀および実施例１－３に記載した処方のトップコートを使用するアンチハレーション染料の尖鋭性効果を評価した。予め形

成されたハロゲン化銀粒子は、実施例１－３に記載の０．０５５μｍヨウ化臭化物エマルジョンであった。できあがった光熱写真エマルジョンを、種々の被覆試験のために各４０ｇに分けた。Ｄ－２染料７．５ｍｇを銀エマルジョン４０ｇに添加し、実施例１４のように塗布して、インドレニン染料Ｄ－２を尖鋭化染料として評価した。

【００９２】

実施例１－３に記載のトップコート溶液を２０ｇに分けた。トップコートの各２０ｇは、既に記載した銀配合物の４０ｇを塗布するのに十分であった。Ｄ－２染料７．５ｍｇをトップコート２０ｇに加え、実施例１５のように塗布して、インドレニン染料Ｄ－２がトップコートに加えられた場合のアンチハレーション効率を評価した。トップコート溶液を乾燥重量３．０ｇ／m^2で銀層上に塗布した。この層を１７５°Ｆで４分間乾燥した。

以下の構成上に被覆を行い、アンチハレーションおよび尖鋭性効果を評価した。

（実施例１）　透明ポリエステルベース

（実施例１４）　銀ストリップに７．５ｍｇのＤ－２を加えたポリエステルベース

（実施例１５）　トップコートに７．５ｍｇのＤ－２を加えたポリエステルベース

（実施例１６）　実施例５のように、Ｄ－２を含むＣＡＢの下側層を有するポリエステルベース

（実施例１７）　実施例５のように、Ｄ－２を含むＣＡＢの裏基材を有するポリエステルベース

（実施例１８）　実施例６のように、Ｄ－３を含むＰＶＡの下側層を有するポリエステルベース

（実施例１９）　実施例６のように、Ｄ－３を含むＰＶＡの裏基材を有するポリエステルベース

（実施例２０）　実施例４のように、Ｄ－１を含むＰＶＡの下側層を有するポリエステルベース

（実施例２１）　実施例４のように、Ｄ－１を含むＰＶＡの裏基材を有するポリエステルベース

（実施例２２）　実施例１２のように、Ｄ－９を含むポリ（ビニルブチラール）（ＰＶＢ）の熱－染料－漂白裏基材を有するポリエステルベース

【００９３】

７８０ｎｍのダイオードを備えたレーザー感光度計により、被覆した物質を露光させた。露光後、フィルムストリップを２６０°Ｆで１０秒間処理した。得られたウェッジ（ｗｅｄｇｅ）を濃度計により評価した。感光度の結果は、Ｄｍｉｎ、Ｄｍａｘ（Ｄｍｉｎより０．２５高い濃度を越える１．４０ｌｏｇＥにおける露光に相当する濃度値）、速度（実施例１を１００とし、これに対してＤｍｉｎより１．０高い濃度における相対速度）、δｓｐｄ（ｌｏｇＥ値において与えられる速度の実施例１に対する変化）、およびコントラスト（Ｄｍｉｎより０．５０および１．７０高い濃度の点を結ぶ線の傾きとして測定されたコントラスト）を含む。

表４は、可視光吸収および画像品質についての欄も含んでいる。銀およびトップコートの寄与を差し引くことにより生じるエラーの程度が高いため、アンチハレーション染料に相当する可視光吸収だけは、最も近い０．００５吸収単位の値に丸められている。画像品質は、感光度測定に用いた連続ウェッジのフレヤー（ｆｌａｉｒ）またはハレーション試験について、アンチハレーション染料により生じるハレーションの低下を定性的に評価した。画像品質の目盛は１～１０の範囲であり、１がひどいハレーションを表し、１０が高い濃度および過露光においてさえハレーションがなかった状態を表している。

【００９４】

表４のデータから、染料Ｄ－１～Ｄ－３が、光熱写真物質用の効果的な非漂白アンチハレーション系として機能できるということが確認できる。ハレーション保護は、アンチハレーション裏基材、アンチハレーション下側層を使用することにより、またはインドレニン染料を銀またはトップコート配合物に加えることにより達成することができる。

尖鋭化染料としてＤ－２を使用すること（実施例１４および１５）は、Ｄ－２が赤外線増

感に干渉しないので予想外であって、アンチハレーション下側層（ＡＨＵ）もしくは裏基材（ＡＨＢ）に比べてわずかに低い速度を与える。アンチハレーション下側層または裏基材に比べてわずかに低い速度は、医療用途に有利になり得るより低いコントラストに寄与するしうる。アンチハレーション下側層または裏基材により生じたより高いコントラストは、グラフィックアートの用途に好まれるであろう。

【００９５】

実施例１５は、トップコート配合物を介して加えられたインドレニン、Ｄ－２を含む。しかし、インドレニン染料の大部分は銀層中に見出された。このことは、トップコートを接着テープによって剥離し、分光光度計により、残りの銀層が最初の赤外線吸収の９５％を有するということが見出された際に分った。実施例１４および１５の両者共が、実施例１７に対する赤外吸収曲線および可視光吸収のシフトを有する。実施例１４および１５は、７９６ｎｍにピーク吸収を有し、約０．００５の非常に低い可視吸収および７１０ｎｍにおける非常に低いショルダー吸収を有する。実施例１４および１５についての吸収曲線の変化は、ほぼ１００のＩＲ／可視光吸収比を生じ、必要とされる３０／１の値を容易に越える。

実施例２２は、熱－染料－漂白系を、高い画像品質を得るためにも使用できることを示している。

【００９６】

【表４】

実施例	染料	層	アンチハレーション染料 (mg/m^2)	バインダー	λmax* (nm)	λmax*吸収	Dmin	Dmax	速度	△Spd	コントラスト	可視光吸収	画像品質
1	なし	-	-	-	-	-	0.11	3.39	100	-	5.35	0	1
14	D-2	銀	22	-	796	0.59	0.12	3.30	40	-0.40	3.79	0.005	9
15	D-2	トップコート	22	-	796	0.60	0.11	3.40	40	-0.40	3.66	0.005	9
16	D-2	AHU	22	CAB	795	0.58	0.12	3.51	44	-0.36	4.02	0.010	9
17	D-2	AHB	22	CAB	779	0.46	0.12	3.40	47	-0.33	4.48	0.015-0.020	9
18	D-3	AHU	22	PVA	800	0.62	0.11	3.41	42	-0.38	4.68	0.005	9
19	D-3	AHB	22	PVA	800	0.61	0.11	3.37	46	-0.34	4.67	0.005	9
20	D-1	AHU	22	PVA	800	0.60	0.11	3.42	43	-0.37	5.23	0.005	9
21	D-1	AHB	22	PVA	800	0.60	0.11	3.41	45	-0.35	4.78	0.005	9
22	D-9	AHB	22	PVB	825	0.43	0.11	3.37	47	-0.33	4.62	0.005**	9

AHU＝アンチハレーション下側層（ポリエステルと銀／トップコート被覆の間）

AHU＝アンチハレーション裏基材（ポリエステルの銀／トップコート被覆とは反対側に被覆されている）

＊バックグラウンドとしての実施例１に対するラン

＊＊熱現像後に測定した可視光吸収

【００９７】

実施例２３－２５

赤外線光熱写真要素用の高品質の反射式画像材料についても説明する。銀およびトップコート配合物は、実施例１４－２２の記載のものと同様にした。実施例１４－２２に記載した光熱写真エマルジョンを、硫酸バリウムが添加された３ミル（０．７６×10^{-4} m）の透明ポリエステルフィルムに塗布し、１７５°Ｆで４分間乾燥した。乾燥重量は、半分の１１．５ｇ／m^2 に減少した。

実施例１４－２２に記載したトップコート配合物を各１０ｇに分けた。ここで実施例１の被覆を行ったが、実施例２３－２５については、インドレニン染料Ｄ－２を異なる量で加えた。その量を表５に示した。トップコート溶液を銀層の上に、乾燥重量１．５ｇ／m^2で塗布し、１７５°Ｆで４分間乾燥した。

【００９８】

続いて、７８０ｎｍのダイオードを備えたレーザー感光度計により、被覆した物質を露光した。露光後、フィルムストリップを２６０°Ｆで１０秒間処理した。得られたウェッジを濃度計により評価した。感光度の結果は、Ｄｍｉｎ、Ｄｍａｘ、速度（実施例１を１００とし、これに対してＤｍｉｎより０．６高い濃度における相対速度）、δｓｐｄ（ｌｏｇＥ値において与えられる速度の実施例１に対する変化）、およびコントラスト（平均コントラスト）を含む。

結果は方法５にまとめて示されており、インドレニン染料を加えることにより画像品質を向上することが示されているが、その場合、速度の低下を伴う。画像品質が向上するのは、Ｄ－２染料によってハレーションが低下するためである。反射性物質についての画像品質の向上は、前述したアンチハレーション下側層の構成により達成することができる。

【００９９】

【表５】

実施例	染料	層	アンチハレーション染料 (mg/m²)	バインダー	λmax* (nm)	λmax*吸収	Dmin	Dmax	速度	△Spd	コントラスト	画像品質
J	なし	-	0	0	-	-	0.16	1.73	100	-	2.75	1
23	D-2	トップコート	1.8mg	5.5	796	0.16	0.16	1.73	37	-0.43	2.68	3
24	D-2	トップコート	3.7mg	11	796	0.30	0.17	1.72	28	-0.55	2.60	8
25	D-2	トップコート	7.5mg	22	796	0.54	0.19	1.74	19	-0.70	2.57	9

【０１００】

本発明の感赤外線性光熱写真要素は、感紫外線性の画像形成性媒体を露光させる方法であって、

ａ）透明な有機ポリマー基材層を有する場合にハロゲン化銀粒子が感受性を有する赤外線に本発明の要素を露光させて潜像を生じさせる工程、

ｂ）露光後、前記要素を（例えば、１００℃～１８０℃などの光熱写真要素の現像温度に）加熱して、潜像を可視像に現像する工程、

ｃ）露光および現像されて、その上に可視像を有する光熱写真要素を、紫外線エネルギー源と、感紫外線性の画像形成性媒体との間に置く工程、および

ｄ）前記可視像を通して前記画像形成性媒体を紫外線に露光させ、可視像が存在する領域では紫外線を吸収させ、可視像のない領域では紫外線を透過させる工程

を含んでなる方法に使用することができる。
この方法は、この画像形成性媒体が、フォトレジスト現像性、感紫外線性画像形成媒体である場合に有用である。この方法は、本発明の要素を赤外線放射レーザーまたは赤外線放射レーザーダイオードにより露光することにより、効果的に行うことができる。この方法は、画像形成性媒体が印刷プレートを含んでなる場合に、特に有用である。

フロントページの続き

(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 スティーブン・マイケル・ショア
アメリカ合衆国５５１４４－１０００ミネソタ州セント・ポール、スリーエム・センター（番地の表示なし）
(72)発明者 ジェイムズ・バーナード・フィリップ・ジュニア
アメリカ合衆国５５１４４－１０００ミネソタ州セント・ポール、スリーエム・センター（番地の表示なし）

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開平０３－０２６７６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８２６３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８２６４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１２７２９７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３４１４３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０３５１０９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０２００２５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03C 1/498
G03C 5/08