(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3777069号
(P3777069)
(45)発行日　平成18年5月24日(2006.5.24)　(24)登録日　平成18年3月3日(2006.3.3)

(51)Int.Cl.　　F I
G03C 1/498 (2006.01)　　G03C 1/498
G03C 1/76 (2006.01)　　G03C 1/76　351

請求項の数 4　(全 30 頁)

(21)出願番号　特願平11-196712
(22)出願日　平成11年7月9日(1999.7.9)
(65)公開番号　特開2001-22023(P2001-22023A)
(43)公開日　平成13年1月26日(2001.1.26)
審査請求日　平成13年10月31日(2001.10.31)
審判番号　不服2002-11396(P2002-11396/J1)
審判請求日　平成14年6月20日(2002.6.20)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　100076439
弁理士　飯田　敏三
(72)発明者　橋本　斉和
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

合議体
審判長　山口　由木
審判官　阿久津　弘
審判官　前田　佳与子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱現像写真感光材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
１２０℃３０秒処理に伴うＭＤ（長手方向）、ＴＤ（幅方向）の熱寸法変化が幅方向全域にわたって－０．０５％以上０．０５％以下であり、かつバック層の熱現像温度８０℃以上１５０℃以下に於ける表面弾性率を１ＧＰａ以上５ＧＰａ以下とし、バック層の前記熱現像温度に於ける押し込み深さを０．４μｍ以上２μｍ以下とし、バック層の前記熱現像温度に於ける塑性変形エネルギーを０．０１ｎＪ以上１ｎＪ以下としたことを特徴とする熱現像写真感光材料。
【請求項２】
バック層の動摩擦係数が０．０５以上０．５以下であることを特徴とする請求項１記載の熱現像写真感光材料。
【請求項３】
熱現像後の２５℃７５％ＲＨにおける吸水速度が０％／時間以上０．１６％／時間以下である支持体を用いたことを特徴とする請求項１または２に記載の熱現像写真感光材料。
【請求項４】
熱現像が８０℃以上１５０℃以下で１０秒以上５分以下で実施されることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の熱現像写真感光材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像機内での搬送性に優れる熱現像写真感光材料に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

熱現像感材は露光し潜像を形成した後、通常、８０～１５０℃の加熱して現像するが、熱現像処理後の、寸度安定性あるいはシワを改善することがＷＯ９５／３０９３４号パンフレットや特開平８－２１１５４７号公報に記載されている。しかし、これらの熱現像感材の多くはポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）を支持体に用いており、熱現像温度はＰＥＴのガラス転位温度(Ｔｇ＝７０℃）を上回っている。このため熱現像感材の弾性が低下し腰が弱くなるため、熱現像機搬送中に多くのトラブルを発生し、改善が望まれていた。例えば、搬送中に駆動ロールや駆動ベルトの搬送力を十分受け留めることができず、熱現像機内の搬送時間が送れたり、搬送中に弛みが発生し、これが熱現像機内のロールに巻き付きジャミングを発生したり、搬送力が左右均等に付与されず熱現像感材に皺が発生するようなトラブルが発生し、改善が望まれていた。このような搬送トラブルは、非接触型熱現像機に於いて特に顕著に発生した。また大判の感材(例えば４５cm角以上)に於いてとくに顕著に発生した。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、熱現像機内で搬送トラブルの発生しにくく、熱現像後の寸度安定性およびシワの改善された熱現像写真感光材料を提供することにある。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

これらの課題は、以下の特徴を持つ熱現像感材により達成された。

すなわち本発明は

（１）１２０℃３０秒処理に伴うＭＤ（長手方向）、ＴＤ（幅方向）の熱寸法変化が幅方向全域にわたって－０．０５％以上０．０５％以下であり、かつバック層の熱現像温度８０℃以上１５０℃以下に於ける表面弾性率を１ＧＰａ以上５ＧＰａ以下とし、バック層の前記熱現像温度に於ける押し込み深さを０．４μｍ以上０．８μｍ以下とし、バック層の前記熱現像温度に於ける塑性変形エネルギーを０．０１ｎＪ以上１ｎＪ以下としたことを特徴とする熱現像写真感光材料、

（２）バック層の動摩擦係数が０．０５以上０．５以下であることを特徴とする（１）項記載の熱現像写真感光材料、

（３）熱現像後の２５℃７５％ＲＨにおける吸水速度が０％／時間以上０．１６％／時間以下である支持体を用いたことを特徴とする（１）または（２）項に記載の熱現像写真感光材料、

（４）熱現像が８０℃以上１５０℃以下で１０秒以上５分以下で実施されることを特徴とする（１）～（３）のいずれか１項に記載の熱現像写真感光材料

を提供するものである。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明において、バック層の熱現像温度に於ける表面弾性率とは、熱現像温度に昇温した感材のバック面にビッカース圧子を２ｍＮの加重で押込んだ後、加重を除去し圧子の受ける応力を測定したものである。この表面弾性率は、通常１ＧＰａ以上５ＧＰａ以下、好ましくは２ＧＰａ以上５ＧＰａ以下、より好ましくは２ＧＰａ以上４．５ＧＰａ以下である。この表面弾性率が１ＧＰａ未満では、感材の熱現像機内での滑り性が低下し、通過時間の遅れが発生し易く、５ＧＰａを越えると、熱現像機内のロールとスリップし易く、通過時間の遅れが出易い。

さらに、バック層の熱現像温度に於ける押込み深さが０．４μｍ以上２μｍ以下であることが好ましい。より好ましくは０．５μｍ以上１．７μｍ以下、さらに好ましくは０．５μｍ以上１．４μｍ以下である。

さらに、バック層の熱現像温度に於ける塑性変形エネルギーが０．０１ｎＪ以上１ｎＪ以下

にすることが好ましい。より好ましくは０．０２ｎＪ以上０．６ｎＪ以下、さらに好ましくは０．０３ｎＪ以上０．５ｎＪ以下である。
このような表面弾性率を有し、さらに好ましくは上記のような押込み深さ、塑性変形エネルギーを有するバック層にすることにより、熱現像機内のバック層に接触する駆動ロールや駆動ベルトに張り付いてジャミングを発生したり、駆動ロールや駆動ベルトとバック層がスリップし正確な時間で搬送しない等のトラブルの発生を防止し、安定した搬送を行なうことができる。

【０００６】

このような特性のバック層は、次のようにして実現できる。
イ）バック層中に無機微粒子を含む層を少なくとも１層以上有する。
無機微粒子は特に限定されないが、シリカ、アルミナ、雲母、タルク、スズ酸化物、インジウム酸化物、酸化チタン、酸価亜鉛等が挙げられる。好ましい粒径は０．０１～０．７μｍ、より好ましくは、０．０２～０．５μｍである。好ましい添加量は５０ｍｇ／ｍ^{2}以上５００ｍｇ／ｍ^{2}以下、より好ましくは１００ｍｇ／ｍ^{2}以上４００ｍｇ／ｍ^{2}以下、さらに好ましくは１５０ｍｇ／ｍ^{2}以上３５０ｍｇ／ｍ^{2}以下である。これらの微粒子の形状は特に問わないが、アスペクト比が３以上の針状のもの、あるいは平板状のものがより好ましい。これらの無機微粒子はポリマーバインダーに分散させて塗設するのが好ましい。好ましいポリマーは、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂が好ましく、より具体的にはメチルメタクリレート／エチルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／２－エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーが挙げられる。これらの重量平均分子量で５０００～１０００００００、好ましくは１００００～１０００００程度が好ましい。このポリマーバインダーの塗布量は、好ましくは５～１００ｍｇ／ｍ^2、より好ましくは１０～８０ｍｇ／ｍ^2、特に好ましくは２０～５０ｍｇ／ｍ^{2}である。

【０００７】

ロ）バック表面をカレンダリング処理する。
バック面の接触圧を式１に従って、より好ましくは式２に従ってカレンダリングする。好ましい温度はいずれも、８０℃以上１８０℃以下、より好ましくは１１０℃以上１７０℃以下、さらに好ましくは１２０℃以上１７０℃以下で５秒以上２４０秒以下、より好ましくは１０秒以上２００秒以下、さらに好ましくは２０秒以上１８０秒、式１を満足する接触圧で、より好ましくは式２を満足する接触圧で実施する。

$$10000/(\text{熱処理温度}(℃)-79) \geqq \text{接触圧}(g/cm^2) \geqq 50/(\text{熱処理温度}(℃)-79) \quad \text{式1}$$

$$5000/(\text{熱処理温度}(℃)-79) \geqq \text{接触圧}(g/cm^2) \geqq 100/(\text{熱処理温度}(℃)-79) \quad \text{式2}$$

このような接触圧の調整は、搬送張力とエッジ持ちロールにより達成できる。搬送張力は５g/mm^{2}以上１００g/mm^{2}以下が好ましく、より好ましくは８g/mm^{2}以上８０g/mm^{2}以下、さらに好ましくは１０g/mm^{2}以上６０g/mm^{2}以下である。この時、さらに搬送ロールの端部を高くしたロール(エッジ持ちロール)を用いベースを浮かせて搬送させることで接触圧を下げることがより好ましい。高くしたエッジ部の高さは０．０５㎜以上１０㎜以下が好ましく、より好ましくは０．１㎜以上５㎜以下、さらに好ましくは０．１５㎜以上３㎜以下である。エッジ部の好ましい幅は５㎜以上２００㎜以下であり、より好ましくは８㎜以上１００㎜以下であり、さらに好ましくは１０㎜以上８０㎜以下である。

エッジ部は搬送するベースの端に位置するように設け、両端に設けるのがより好ましい。このようなエッジ部はロール作成時に予め所定に部分が高くなるよう加工しても良く、既存のロールに耐熱テープ等を巻き付け高くすることも好ましい。
さらにこのエッジ部にあたる部分の支持体に厚みだし加工(ナール加工)を行なうのもより好ましい。ナール加工は片面から押出しても良く、両側から押出してもよい。好ましい幅は３～５０mm、より好ましくは５～３０mmである。厚み出し加工の高さ(両側から厚み出しを行った場合は、両面の平均を云う)は５μm以上１５０μm以下が好ましく、より好ましくは１０μm以上８０μm以下がより好ましい。

【０００８】

さらに、熱現像機内での搬送トラブルを軽減するために、１２０℃３０秒処理に伴うＭＤ（長手方向）、ＴＤ（幅方向）の熱寸法変化が幅方向全領域にわたって－０．０５％以上０．０５％以下、より好ましくは－０．０４％以上０．０４％以下、さらに好ましくは－０．０３％以上０．０３％以下にすることが好ましい。これにより前後左右の熱収縮の不均一性に由来する感材の熱現像機内搬送時の蛇行を抑制できる。
これには、左右端の配向角の差が０～３０度、より好ましくは０～２０度、さらに好ましくは０～１０度の支持体を、１４０～２００℃、より好ましくは１５０～１９０℃、さらに好ましくは１５０～１８０℃で０．３～５kg/m、より好ましくは０．５～４kg/m、さらに好ましくは１～４kg/mで、２０～４００秒、より好ましくは３０～３００秒、さらに好ましくは４０～２５０秒熱処理することで達成できる。このような配向角の支持体は、延伸製膜における２．５～３．５倍に縦延伸、３～４．５倍に横延伸、２２０～２５０℃で３～６０秒熱固定の後に２２０～２５０℃で１～１０％、より好ましくは１～８％、さらに好ましくは２～６％横方向に延伸することで達成される。さらに、配向角のおおきな端部の少なくとも一方をスリットで落とすとさらに好ましい。好ましいスリット落としの幅は(片端あたり)、全幅の３～３０％、より好ましくは５～２５％、さらに好ましくは７～２０％である。

【０００９】

さらに、熱現像後の支持体の２５℃７５％ＲＨにおける吸水速度が０％／時間以上０．１６％／時間以下、より好ましくは０％／時間以上０．１４％／時間以下、さらに好ましくは０％／時間以上０．１３％／時間以下にすることでも熱現像機内の搬送性をさらに改良できる。これは熱現機入口、出口での急激な脱湿、吸湿に伴う支持体の縮み、伸びに伴う感材の変形が搬送性を低下させることを抑制するためである。
このような防水層は、無機物、有機物いずれでも良く、無機物の場合、特開平８－２２４７９５号に記載のようなシリカ蒸着層、あるいはアルミナ、酸化スズ、酸化インジウム等の金属酸化物を蒸着しても良い。また雲母等の無機微粒子をポリマーバインダー中に分散し塗布しても良い。
有機物の場合、ポリ塩化ビニリデン系樹脂（PVdC）、ポリビニルアルコール(PVA)、高密度ポリエチレン、ポリ弗化エチレン等の層を塗工するのが好ましい。これらの中で好ましいのがPVdCとPVAであり、さらに好ましいのがポリ塩化ビニリデン系樹脂である。
ポリ塩化ビニリデン系樹脂は共重合体を用いるのが好ましく、含有される塩化ビニリデン残基の量は７０～９９．９wt%が好ましく、より好ましくは８５～９９wt%、さらに好ましくは９０～９９wt%である。塩化ビニリデン以外の共重合成分としてメタクリル酸、アクリル酸、メチルメタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびこれらのエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリルアミド、スチレン等を挙げることができる。これらの共重合体の重量平均分子量は５０００以上１０万以下が好ましく８０００以上８万以下がより好ましく、１万以上４．５万以下がさらに好ましい。

【００１０】

ポリ塩化ビニリデン系樹脂の支持体上への塗工は、これを有機溶剤に溶解し塗布する方法でも水分散ラテックスを塗布する方法いずれも用いることができるが、後者がより好まし

い。水分散ラテックスの水分散物の場合、均一構造のポリマー粒子のラテックスであってもコア部とシェル部で組成の異なったいわゆるコア－シェル構造のポリマー粒子のラテックスでもよい。

【００１１】

塩化ビニリデン共重合体の具体例として以下のものを挙げることができる。ただし（　）内の数字は重量比を表す。またMwは重量平均分子量を表す。

(A)塩化ビニリデン:メチルアクリレート：アクリル酸(90:9:1)のラテックス(Mw=42000)

(B)塩化ビニリデン:メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸(87:4:4:4:1)のラテックス(Mw=40000)

(C)塩化ビニリデン：メチルメタクリレート：グリシジルメタクリレート：メタクリル酸(90:6:2:2)のラテックス(Mw=38000)

(D)塩化ビニリデン：エチルメタクリレート：２－ヒドロキシエチルメタクリレート：アクリル酸(90:8:1.5:0.5)のラテックス(Mw=44000)

(E)コアシェルタイプのラテックス(コア部90重量%、シェル部10重量%)

コア部　塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート:アクリロニトリル：アクリル酸(93:3:3:0.9:0.1)

シェル部　塩化ビニリデン:メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：アクリル酸(88:3:3:3:3)(Mw=38000)

(F)コアシェルタイプのラテックス(コア部70重量%、シェル部30重量%)

コア部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸(92.5:3:3:1:0.5)

シェル部　塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸(90:3:3:1:3)(Mw=20000)

これらの防水層の厚みは支持体の少なくとも片側に０．５μm以上１０μm以下設けるのが好ましく、より好ましくは支持体両側に各々０．８μm以上５μm以下、さらに好ましくは両側に各々１．０μm以上３μm以下設けるのが好ましい。

さらに、本発明においては、次の（１）又は／及び（２）の手段をさらに組合わせることにより、その発明の効果をより高めることができる。

【００１２】

(1)感光層の熱現像温度に於ける表面弾性率を０．０５ＧＰａ以上０．８ＧＰａ以下とする。

感光層の熱現像温度に於ける表面弾性率とは、熱現像温度に加熱した感光層表面にビッカース圧子を一定荷重で挿入し、荷重を除去したときに圧子が感材表面から受ける反発力を指す。この表面弾性率は好ましくは、０．０５ＧＰａ以上０．８ＧＰａ以下、より好ましくは０．１ＧＰａ以上０．６ＧＰａ以下、さらに好ましくは０．１ＧＰａ以上０．４ＧＰａ以下である。なお、熱現像温度とは、感光層の組成により異なるが好ましくは８０℃以上１５０℃以下、より好ましくは９０℃以上１４０℃以下、さらに好ましくは１００℃以上１３０℃以下を指す。

さらに、感光層の熱現像温度に於ける押込み深さが１μm以上１０μm以下であることが好ましい。これは熱現像温度に昇温した感材にビッカース圧子を２mNで押込んだ後、この圧子の挿入深さを測定したものである。より好ましくは２μm以上９μm以下、さらに好ましくは４μm以上８μm以下である。

さらに、感光層の熱現像温度に於ける塑性変形エネルギーが１nJ以上１０nJ以下にすることが好ましい。より好ましくは１nJ以上８nJ以下、さらに好ましくは１．５nJ以上６nJ以下である。塑性変形エネルギーとは、ビッカース圧子を２mNで押し込んだ後、これを取り去った後に塑性変形(窪みの形成)に消費されたエネルギーを指す。

このような表面弾性率、押込み深さ、塑性変形エネルギーにすることにより、熱現像機内の駆動ロールや駆動ベルトに張り付いてジャミングを発生したり、駆動ロールや駆動ベルトが感光層の上でスリップし正確な時間で搬送しない等のトラブルの発生を防止し、安定した搬送を行なうことができる。

【００１３】
このような感光層は下記、イ）、ロ）又はハ）により達成される。
イ）感光層をラテックス系ポリマーを用いて形成する。
感光層はポリマー層で形成されるが有機溶剤に溶解して塗布するより、水に分散したラテックス系ポリマーを用いて形成するのが好ましい。これは本発明のような熱現像感材ではバインダーのポリマーとほぼ同量のカルボン酸銀塩を画像形成剤として用いるが、有機溶剤系塗布ではこれらが均一に分散され可塑剤として作用するため、感光層が柔らかく成りやすいためである。一方、ポリマーラテックス系では、これらは個別に分散されるため、カルボン酸銀塩が可塑化効果を発現しにくい。
好ましいラテックスの例として、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂が好ましく、より具体的にはメチルメタクリレート／エチルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／２－エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーが挙げられ、さらに好ましくはスチレン／ブタジエン系のポリマーラテックス（LACSTAR3307B、Nipol Lx430、435）が挙げられる。これらの重量平均分子量で５０００～１０００００００、好ましくは１０００００～１０００００程度が好ましい。
ラテックスバインダー塗布量は０．２～３０g／m^2、より好ましくは１．０～１５g／m^2の範囲が好ましい。
【００１４】
ロ）感光層塗布後の乾燥中の温度を感光層下部(支持体側)を感光層上部(空気側)より高くして不均一に行なう。
感光層下面の温度をより高くすることで、感光層の厚み方向に不均一な構造を形成することができる。即ちよりポリマーラテックスの多い層を下側に、よりカルボン酸銀塩の多い層を上側に形成させることで、本発明の表面硬度、押込み深さ、塑性変形エネルギーを有する感光層を形成することができる。
さらにこの乾燥方法は、ポリマーラッテクス表面に薄皮が形成されるのを防ぐ。この結果薄皮は内部に水分等の揮発分が残留することなく、本発明の表面硬度を達成できる。
具体的には３５～９０℃、より好ましくは４０～８５℃、さらに好ましくは４５～８０℃で乾燥を行なうが、下面(バック層側)の温度を上面(感光層側)より１～２０℃、より好ましくは２～１５℃、さらに好ましくは３～１０℃高くして乾燥させる。これは、感材を上下から挟むように設置した吹き出し口から、個別に調整した温度の風を吹き出すことで容易に達成できる。
【００１５】
ハ）感光層下部側の乾燥風の風量を感光層上部より大きくする。
感光層下面側の乾燥風の風量を感光層上面より１％以上３０％以下、より好ましくは２％以上２５％以下、さらに好ましくは３％以上２０％以下大きくすることで、上記ロ)同様に加工層厚み方向に不均一な構造を達成しやすい。
これは、感材を上下から挟むように設置した吹き出し口のダンパーを調整することで容易に達成できる。ここで云う風量の差とは、以下のように定めたものである。
風量の差(%)＝200×(Ｓl×Ｖl－Ｓu×Ｖu)／(Ｓl×Ｖl＋Ｓu×Ｖu)
但し　Ｓu＝上側に設置した吹き出し口の総面積
Ｖu＝上側に設置した吹き出し口の平均風速
Ｓl＝下側に設置した吹き出し口の総面積
Ｖl＝下側に設置した吹き出し口の平均風速
【００１６】
(3)２５℃５０％ＲＨ調湿後のバック層をＸＰＳ測定した２８４．６ｅＶのシグナルと２

８８．４ｅＶのシグナルの強度比（$I_{284.6}$／$I_{288.4}$(50%RH)）が５以上１８以下であることを特徴とする熱現像写真感光材料
バック層を２５℃５０％ＲＨ調湿後、バック層を下記方法で光電子分光測定(ＸＰＳ)行ない、２８４．６ｅＶのシグナルと２８８．４ｅＶのシグナルの強度比（$I_{284.6}$／$I_{288.4}$(50%RH)）を求める。これらはC1s電子に起因するシグナルであり、前者がＣ－Ｃ炭素に由来し、滑り剤として作用する長鎖炭化水素の量を示す。ＸＰＳは極表面(５ｎｍ)のみを測定するため、このシグナルが強いことは、表面の滑り性を高くできる。一方後者の２８８．４ｅＶのシグナルは、Ｃ＝Ｏ結合に由来し、表面の滑り性を低下させやすい。従ってこれらの比（$I_{284.6}$／$I_{288.4}$(50%RH)）が高いほど滑り性が低下しやすい。好ましい（$I_{284.6}$／$I_{288.4}$(50%RH)）は５以上１８以下であり、より好ましくは６以上１６以下、さらに好ましくは７以上１５以下である。

【００１７】
さらに、２５℃７５％ＲＨ調湿後のバック層をＸＰＳ測定した２８４．６ｅＶのシグナルと２８８．４ｅＶのシグナルの強度比($I_{284.6}$／$I_{288.4}$(75%RH))を、($I_{284.6}$／$I_{288.4}$(50%RH))で割った値が０．６以上１以下、より好ましくは０．６５以上０．９５以下、さらに好ましくは０．７以上０．９０以下にすることがより望ましい。これは、長鎖炭化水素からなる滑り剤が疎水性のため高湿下でバック層中に潜り込み滑り性が低下するのを防ぐためである。このＸＰＳ強度比は、調湿を７５%RHに変更する以外は上と同様に測定される。
さらに２５℃５０％ＲＨ調湿後のバック層の表面フッ素量（Ｆｓ）と表面炭素量（Ｃｓ）の比(Ｆｓ／Ｃｓ)が０．２５以上０．５以下、より好ましくは０．３以上０．４５以下、より好ましくは０．３以上、０．４以下である。これは長鎖炭素系滑り剤を安定して塗布するためにフッ素系界面活性剤を添加するが、これらが競争的に表面に出ようとするため、この範囲内にするのが好ましい。

【００１８】
さらに、バック層の動摩擦係数が０．０５以上０．５以下であることが好ましく、より好ましくは０．０５以上０．４以下、さらに０．０５以上０．３以下である。この動摩擦係数は２５℃６０％rh下に於いて、直径０．５㎜のステンレス球を用いて測定した値である。
このような特性にすることで、熱現像感材と熱現像機との間の摩擦を低減させ、摩擦抵抗によるジャミングをさらに低減させることができる。さらに広い環境条件に於いて、信頼性の高い搬送性を確保できる。このような特性は、非接触式の熱現像機に於いて特に有効であり、中でもバック層を不織布に接触させながら搬送するような方式（例えば特願平１０－１７７６１０号、特願平１０－２４９９４０号に記載の熱現像機）において有効である。

【００１９】
このような特性を有するバック層を達成する上でのポイントは下記３点である。
イ）バック最外層へのフッ素系界面活性剤と長鎖炭化水素系滑り剤の混用。
滑り性を得るために炭素数１０以上５０以下、より好ましくは炭素数１０以上４０以下、さらに好ましくは炭素数１０以上３０以下の長鎖炭化水素系滑り剤を用いる。具体的には以下のような構造の化合物を挙げることができるが、より好ましくは長鎖アルキルスルホン酸、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸、カルナバワックス（セロゾール５２４）や変成ポリエチレンラテックス(ケミパール)である。

【００２０】
好ましい長鎖炭化水素系滑り剤
n-$C_{16}H_{33}$－Ｏ－SO_3Ｎａ
n-$C_{12}H_{25}$－Ｏ－SO_3Ｌｉ
n-$C_{20}H_{41}$－Ｏ－SO_3Ｎａ
n-$C_{12}H_{25}$－C_6H_4－ＯSO_3Ｎａ
n-$C_{16}H_{33}$ＣＯＯＫ

$n\text{-}C_{20}H_{41}COONa$
カルナバワックス（例えば、中京油脂製セロゾール５２４）
変成ポリエチレンラテックス(例えば、三井東圧製ケミパール)
ステアリルアミド
$n\text{-}C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}\text{-}n$
$n\text{-}C_{15}H_{31}COOC_{40}H_{81}\text{-}n$
$n\text{-}C_{27}H_{55}COOC_{28}H_{57}\text{-}n$
$n\text{-}C_{21}H_{43}COO\text{-}(CH_2)_7CH\text{-}(CH_3)\text{-}C_9H_{19}\text{-}n$
$n\text{-}C_{15}H_{31}COOC_{24}H_{49}\text{-}iso$
$n\text{-}C_{29}H_{59}OCO(CH_2)_2COO\text{-}C_{24}H_{49}\text{-}n$
$n\text{-}C_{40}H_{81}OCO(CH_2)_2COO\text{-}C_{50}H_{101}\text{-}n$
$n\text{-}C_{17}H_{35}COO(CH_2)_6OCO\text{-}C_{17}H_{35}\text{-}n$
$iso\text{-}C_{23}H_{47}COO(CH_2)_2OCO\text{-}C_{23}H_{47}\text{-}n$
$n\text{-}C_{40}H_{81}O(CH_2CH_2O)_{15}H$
$n\text{-}C_{50}H_{101}O(CH_2CH_2O)_{30}H$
$n\text{-}C_{40}H_{81}OCOCH_2CH_2COO\text{-}(CH_2CH_2O)_{16}H$
$n\text{-}C_{50}H_{101}OCOCH_2CH_2COO\text{-}(CH_2CH_2(OH)CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_{15}H$

【００２１】

さらにこの滑り剤の塗布安定性付与(ハジキ故障対策)としてフッ素系界面活性剤を添加する。これにより全面に均一な滑り性を付与できる。好ましい含フッ素界面活性剤としては、炭素数４以上（通常１５以下）のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリール基を有し、イオン性基としてアニオン基（スルホン酸（塩）、硫酸（塩）、カルボン酸（塩）、リン酸（塩））、カチオン基（アミン塩、アンモニウム塩、芳香族アミン塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩）、ベタイン基（カルボキシアミン塩、カルボキシアンモニウム塩、スルホアミン塩、スルホアンモニウム塩、ホスホアンモニウム塩、）またはノニオン基（置換、無置換のポリオキシアルキレン基、ポリグリセリル基またはソルビタン残基）を有する界面活性剤が挙げられる。これらの含フッ素界面活性剤は特開昭49-10722号、英国特許第1,330,356号、米国特許第4,335,201号、同4,347,308号、英国特許第1,417,915号、特開昭55-149938号、同58-196544号、英国特許第1,439,402号などに記載されている。これらの含フッ素界面活性剤は、２種以上混合してもよい。

【００２２】

【化１】

【００２３】
これらのフッ素系界面活性剤(Ｆ系界面活性剤)と長鎖炭化水素系滑り剤の添加量比は１：１０～１：１であり、より好ましくは１：８～１：１であり、さらに好ましくは１：４～１：１である。好ましい長鎖炭化水素系滑り剤の塗布量は５～１００mg/m^{2}であり、より好ましくは８～８０ｍｇ／ｍ^2、さらに好ましくは１０～６０ｍｇ／ｍ^{2}である。好ましいＦ系界面活性剤の塗布量は０．５～１００ｍｇ／ｍ^{2}であり、より好ましくは１～８

０ｍｇ／ｍ^2、さらに好ましくは２．５～６０ｍｇ／ｍ^{2}である。

【００２４】

ロ）フッ素系樹脂をライニングしたロールを用いた熱処理

１００～２００℃、より好ましくは１２０～１９０℃、さらに好ましくは１４０～１８０℃で、表面にフッ素樹脂をコートしたロールに接触させることで、上記特性を有するバック表面を達成できる。即ち接触させる部材によりバック表面の析出量を制御するものである。好ましいフッ素系樹脂として、テフロン(ポリテトラフルオロエチレン：ＰＴＦＥ)、ポリフッ化ビニリデン(ＰＶｄＦ)、ポリビニルフルオライド(ＰＶＦ)、ポリクロロトリフルオロエチレン(ＰＣＴＦＥ)、ポリフルオロアルキルビニルエーテル(ＰＦＡＶＥ)等が挙げられるが、より好ましくはテフロンである。これらのライニング厚は１０～１００００μmが好ましい。ライニングに用いるロールはアルミ製、鉄製、ステンレス製等を用いることができる。好ましいロールの直径は１０～１０００mmである。

フッ素系樹脂をライニングしたロールに接触させる時間によりバック特性を制御でき、好ましくは１～３００秒、より好ましくは２～２００秒、さらに好ましくは３～６０秒である。

【００２５】

ハ）塗布乾燥後の低湿度巻取り

バック層塗布後、あるいは低張力熱処理後のベース吸水率を０～０．２wt%、より好ましくは０～０．１wt%、さらに好ましくは０～０．０５wt%にして巻き取る。これにより湿度依存性を抑えるために特に有効である。これは、巻取り部の湿度を０～６０%rh、より好ましくは１０～５０%rh、さらに好ましくは１０～３０%rhにして巻取り、さらに巻取り時の支持体温度を３５～７０℃、より好ましくは４０～６０℃で巻き取るのがより好ましい。

【００２６】

以下に本発明を用いた熱現像感材の調製方法について述べる。

(1)支持体の調製

本発明の感材に用いる支持体は特に限定されないが、１２０℃での弾性率（Ｅ120）が１００kg/mm^{2}以上６００kg/mm^{2}以下であることが好ましく、より好ましくは１２０kg/mm^{2}以上５００kg/mm^{2}以下である。具体的にはポリエチレンナフタレート（Ｅ120=４１０kg/mm^2）、ポリエチレンテレフタレート（Ｅ120=１５０kg/mm^2）、ポリブチレナフタレート（Ｅ120=１６０kg/mm^2）、ポリカーボネイト（Ｅ120=１７０kg/mm^2）、シンジオタクチックポリスチレン（Ｅ120=２２０kg/mm^2）、ポリエーテルイミド（Ｅ120=１９０kg/mm^2）、ポリアリレート（Ｅ120=１７０kg/mm^2）、ポリスルホン（Ｅ120=１８０kg/mm^2）、ポリエーテルスルホン（Ｅ120=１７０kg/mm^2）等が挙げられる。これらは単独で用いても良く積層あるいは混合して用いても良い。好ましいのがポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレンである。特に好ましいのがポリエチレンテレフタレートである。これらの支持体中にはハンドリング性向上のため０．０１μm～１０μmの微粒子を１ppm～１０００ppm添加するのも好ましい。支持体の厚みは特に制限はないが、好ましくは８０～２５０μm、より好ましくは９０～２００μm、特に好ましくは９５～１５０μmである。

【００２７】

さらに本発明の感材を調製するためには支持体上に下記下塗層、バック層を設けるのが好ましい。

【００２８】

▲１▼下塗層

支持体の少なくとも片面に下塗層を塗設するが、これに先立ちこれらの層と支持体を強固に固定するため表面処理を行っても良い。例えば、グロー放電処理（特開平８－１９４２８６等）、コロナ処理（例えば特公昭４８－５０４３号、同４７－５１９０５号、特開昭４７－２８０６７号、同４９－８３７６７号、同５１－４１７７０号、同５１－１３１５７６号等）、紫外線処理（例えば特公昭４３－２６０３号、特公昭４３－２６０４号、特

公昭４５－３８２８号）や火炎処理を行なうのが好ましい。
下塗り層としては、第１層として支持体によく接着する層（以下、下塗り第１層と略す）を設け、その上に第２層として下塗り第１層と写真層をよく接着する層（以下、下塗り第２層と略す）を塗布するいわゆる重層法と、支持体と写真層をよく接着する層を一層のみ塗布する単層法とがある。
単層法においては、多くは支持体を膨潤させ、下塗りポリマーと界面混合させる事によって良好な接着性を得る方法が多く用いられる。この下塗りポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などの水溶性ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースエステル、塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体等のラテックスポリマー、などが用いられる。これらのうち好ましいのはゼラチンである。ゼラチンとしては、いわゆる石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン、ゼラチン誘導体及び変性ゼラチン等当業界で一般に用いられているものはいずれも用いることができる。これらのゼラチンのうち、最も好ましく用いられるのは石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンである。
【００２９】
重層法における下塗り第１層では、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等の中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体、エポキシ樹脂、ゼラチン、ニトロセルロース、ポリ酢酸ビニルなどが用いられる。また必要に応じて、トリアジン系、エポキシ系、メラミン系、ブロックイソシアネートを含むイソシアネート系、アジリジン系、オキサザリン系等の架橋剤、コロイダルシリカ等の無機粒子、界面活性剤、増粘剤、染料、防腐剤などを添加してもよい。ポリ塩化ビニリデン系樹脂を用いる場合、上記防水層と兼用することができる。下塗第２層では主にゼラチンが用いられる。
【００３０】
▲２▼バック層
画像形成層（感光層）の反対側にバック層（バッキング層）を設ける。バック層塗設に先立ち、支持体との密着性を改善するためグロー放電処理、コロナ処理、紫外線処理や火炎処理を行なっても良い。
本発明のバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料を塗布することも好ましい。
【００３１】
バック層には帯電調整剤として導電性の結晶性金酸化物又はその複合酸化物微粒子を添加して表面抵抗率を10^{12}以下にすることも好ましい。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物の微粒子としては体積抵抗率が10^{7}Ω㎝以下、より好ましくは10^{5}Ω㎝以下のものが望ましい。またその粒子サイズは０．０１～０．７μｍ、特に０．０２～０．５μｍであることが望ましい。
これらの導電性の結晶性金属酸化物あるいは複合酸化物の微粒子の製造方法については特開昭５６－１４３４３０号公報の明細書に詳細に記載されている。即ち、第１に金属酸化物微粒子で焼成により作製し、導電性を向上させる異種原子の存在下で熱処理する方法、第２に焼成により金属酸化物微粒子を製造するときに導電性を向上させる為の異種原子を共存させる方法、第３に焼成により金属微粒子を製造する際に雰囲気中の酸素濃度を下げて、酸素欠陥を導入する方法等が容易である。金属原子を含む例としてはＺｎＯに対してＡｌ、Ｉｎ等、TiO_2に対してはＮｂ、Ｔａ等、SnO_2に対してはＳｂ、Ｎｂ、ハロゲン元素等があげられる。異種原子の添加量は０．０１～３０ｍｏｌ％の範囲が好ましい

が０．１～１０ｍｏｌ％であれば特に好ましい。これらのうちＳｂを添加したＳｎＯ$_2$複合金属酸化物微粒子が最も好ましい。

【００３２】

バック面マット化のために微粒子を添加するのも好ましい。微粒子は無機微粒子（シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、チタニア、ジルコニアなど）、有機微粒子（ＰＭＭＡ、ＰＳｔおよびこれらの架橋体など）が挙げられる。本発明では、特開平3-109542号公報２頁左下欄８行目～３頁右上欄４行目に記載された多孔性のマット剤、特開平4-127142号公報３頁右上欄７行目～５頁右下欄４行に記載されたアルカリで表面修飾したマット剤、特開平6-118542号公報の段落番号「０００５」から「００２６」に記載された有機重合体のマット剤を用いることがより好ましい。好ましい粒径は０．３μm以上１０μm以下、より好ましくは１μm以上８μm以下、さらに好ましくは３μm以上７μm以下である。好ましい添加量は１～５０mg／m^2、より好ましくは２～３０mg／m^2、さらに好ましくは３～１５mg／m^{2}である。これにより達成される好ましいベック平滑度（ＪＩＳ　Ｐ８１１９）は、２０００秒以下であり、より好ましくは１０秒～２０００秒である。

【００３３】

これらのバック層は親水性コロイドをバインダーとしてもよく、疎水性ポリマーをバインダーとしてもよい。

親水性ポリマーとして最も好ましいものはゼラチンである。親水性ポリマーを用いる場合、より強固な密着性を付与するために、感光層と同じ下塗を行った上にバック層を塗設することも好ましい。

疎水性ポリマー層のバインダーとしてはポリメチルメタクリレート、エチルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルポリマー、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、スチレン系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ブタジエン等のゴム系ポリマーなどが用いられる。この層は１層でも２層以上でもよい。さらにバック層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許第4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【００３４】

バック層の最外層に保護層を設けても良い。保護層用の全バインダー量は０．２～５．０g／m^2、より好ましくは０．５～３．０g／m^{2}の範囲が好ましい。バック層用のバインダーとしては、アクリル系、オレフィン系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが用いられ、具体的にはアクリル樹脂系のジュリマーET-410、セビアンA-4635、ポリゾールF410など、オレフィン樹脂系のケミパールS120、塩化ビニリデン系のL502、アロンD7020など（いずれも商品名）が好ましい。

このようなバック層は、１層でも多層でもよく、各層の厚みは０．０２～１０μm、より好ましくは０．１～７μmの範囲が好ましく、これらの層の全厚みは０～５μmが好ましい。

これらのバック層、下塗層の塗工は、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、等により塗布することができる。これらは単層ずつ塗布しても２層以上同時塗布しても良い。

【００３５】

(２)感光層の調製

本発明の熱現像感材は支持体上に有機銀塩、還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層（感光層）を有し、画像形成層上には少なくとも１層の保護層が設けられている。感光層はバインダー中にハロゲン化銀、化学増感剤、有機銀塩、還元剤、超硬調化剤、増感色素、カブリ防止剤、可塑剤等を分散させたものである。

バインダーとして用いられるのは、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂が好ましく、より具体的にはメチルメタクリレート／エチルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／２－エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキ

シエチルメタクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーが挙げられ、さらに好ましくはスチレン／ブタジエン系のポリマーラテックス（LACSTAR3307B、Nipol Lx430、435）が好ましく用いられる。これらの重量平均分子量で５０００～１０００００、好ましくは１００００～１０００００程度が好ましい。さらにバインダー中に、全バインダーの２０wt%以下の範囲でポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

バインダーの塗布量は０．２～３０g／m^2、より好ましくは１．０～１５g／m^2の範囲が好ましい。

【００３６】

また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、同第5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、同第5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、同第5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、日本特許特開平9-297368号に記載のオニューム塩類などを用いることができる。

【００３７】

本発明における増感色素としてはシアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。

赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなど赤色光源に対しては特開昭54-18726号、特開平6-75322号、特開平7-287338号、特公昭55-39818号、特開昭62-284343号、特開平7-287338号に記載の化合物を用いることができる。

750～1400ｎｍの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、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色素を含む種々の既知の色素により有利に増感させることができる。

また、J-bandを形成する色素として米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が好ましく用いることができる。

本発明における増感色素の使用量としては、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり10^{-6}～1モルが好ましく、10^{-4}～10^{-1}モルがさらに好ましい。

【００３８】

カブリ防止剤、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などがある。

また、カブリ防止や高感度化を目的として安息香酸類を含有しても良い。好ましい安息香酸類の構造の例としては、米国特許第4,784,939号、同第4,152,160号、特開平9-329865号、同9-329864号、同9-281637号などに記載の化合物が挙げられれ、有機銀塩含有層に添加することが好ましい。この添加量は、銀1モル当たり1μモル以上2モル以下が好ましく、1mモル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【００３９】

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。
メルカプト化合物はメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましく、この具体例としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられる。これらのメルカプト化合物の添加量は乳剤層中に銀1モル当たり0.0001～1.0モルが好ましく、さらに好ましくは0.001～0.3モルの量である。
【００４０】
画像形成層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(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)、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などを用いることができる。
画像形成層である感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができるが、好ましい染料としてはアントラキノン染料(特開平5-341441号、特開平5-165147号記載の化合物など)、アゾメチン染料(特開平5-341441号記載の化合物)、インドアニリン染料(特開平5-289227号、特開平5-341441号、特開平5-165147号記載の化合物など)およびアゾ染料(特開平5-341441号記載の化合物など)が挙げられる。これらの化合物の使用量は感材１ｍ^2 当たり1μg以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。
【００４１】
アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140、同7-13295、同7-11432、米国特許第5,380,635号、特開平2-68539号、同3-24539号などを用いることができる。処理で消色する染料として特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号に記載のものを好ましく用いることができる。
【００４２】
感光層の最外層に保護層を設けることも好ましい。保護層用のバインダーとしてはアクリル系、スチレン系、アクリル／スチレン系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが好ましく用いられ、具体的にはアクリル樹脂系のVONCORT R3370、4280、Nipol Lx857、メチルメタクリレート／２－エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、塩化ビニル樹脂のNipol G576、塩化ビニリデン樹脂のアロンD5071が好ましく用いられる。これらの層の中にイソシアネート等の架橋剤を添加するのもより好ましい。保護層の好ましい塗布量は０．５～１０g/m^2、より好ましくは１～７g/m^2、さらに好ましくは１．５～５g/m^2 である。
さらに保護層中にマット剤を添加するのがより好ましい。無機系のマット剤としては、二

酸化ケイ素、チタンおよびアルミニウムの酸化物、亜鉛およびカルシウムの炭酸塩、バリウムおよびカルシウムの硫酸塩、カルシウムおよびアルミニウムのケイ酸塩など、有機系のマット剤としては、セルロースエステル類、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンまたはポリジビニルベンゼンおよびこれらのコポリマーなどの有機重合体のマット剤が挙げられる。これらのマット剤を２種以上併用してもよい。好ましいマット剤の平均粒径は、１～１０μm、好ましい添加量は、５～４００mg／m^2、特に１０～２００mg／m^2の範囲である。

【００４３】

このようにして調製した熱現像感材は使用する際に裁断するが、ロール状で使用しても良く、シート状で使用しても良い。いずれの場合も好ましい幅（熱現像機を通過させるときに処理方向と直交する方向）は４０cm以上１５０cm以下、より好ましくは４５cm以上１００cm以下、さらに好ましくは５０cm以上８０cm以下である。

これらの感材は２０％RH以上８０％RH以下、より好ましくは３０％RH以上７０％RH以下で袋詰めされ出荷される。

【００４４】

本発明の熱現像画像記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第２高調波発生素子などを用いることもできる。

本発明の熱現像画像記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を画像記録材料に対して斜めに入光させる技術や、WO95/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

本発明の熱現像画像記録材料を露光するにはSPIE vol.169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、WO95/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【００４５】

本発明の画像形成方法の加熱現像工程はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして特公平5-56499号、特許公報第684453号、特開平9-292695号、特開平9-297385号および国際特許ＷＯ95/30934号に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして特開平7-13294号、国際特許ＷＯ97/28489号、同97/28488号および同97/28487号に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80～150℃であり、より好ましくは９０～140℃、さらに好ましくは100～130℃である。本発明は熱現像温度が、熱現像感材の支持体のガラス転移温度を上回るような場合に特に好ましい。現像時間は１０秒～５分が好ましく、より好ましくは１５秒～３分、さらに好ましくは２０秒～１分である。

さらに、80℃以上115℃未満の温度で画像が出ないようにして5秒以上予熱した後、上記熱現像を行なう多段階熱現像方法が特に好ましい。

【００４６】

以下に本発明で用いた測定法について述べる。

(1)感光層、バック層の表面弾性率、押込み深さ、塑性変形エネルギー

サンプルをスライドガラス板上に瞬間接着剤で張り付けた後、加熱ステージ上に置き所定の温度にまで昇温する。これを微小硬度計（フィッシャースコープH-100：Fischer社製）を用い下記方法で測定する。

イ)表面弾性率

熱現像温度に昇温した感材にビッカース圧子を２mNで押込み５秒間保持した後、加重を除去し圧子の受ける応力を測定する。

ロ)押込み深さ
熱現像温度に昇温した感材にビッカース圧子を２mNで押込んだ時の圧子の到達深さを測定したする。
ハ)塑性変形エネルギー
▲１▼熱現像温度下でビッカース圧子を２mNで押込む時にビッカース圧子の受ける応力(Ｆi)と挿入深さ(Ｄi)を測定する。Ｆiを縦軸にＤiを横軸にプロットし、この間に形成される面積を挿入エネルギー(Ｅi)とする。
▲２▼上記条件で挿入し５秒間保持した後、ビッカース圧子に加えた力を取り除くとビッカース圧子はサンプルの弾性力で押し戻される。この時ビッカース圧子の受ける応力(Ｆo)と深さ(Ｄo)を測定し、Ｆoを縦軸にＤoを横軸にプロットし、この間に形成される面積を弾性エネルギー(Ｅo)とする。
▲３▼Ｅi－Ｅ0を塑性変形エネルギーとする。
【００４７】
(2)２５℃５０％ＲＨ調湿後、２５℃７５％ＲＨ調湿後のバック層をＸＰＳ測定した２８４．６ｅＶのシグナルと２８８．４ｅＶのシグナルの強度比（$I_{284.6}$／$I_{288.4}$(50%RH))、($I_{284.6}$／$I_{288.4}$(75%RH))
▲１▼バック層を２５℃５０％ＲＨあるいは２５℃７５％ＲＨで１２時間調湿後、２９５ｅＶ～２８０ｅＶ(結合エネルギー)の範囲をＸＰＳ測定する。
▲２▼得られたスペクトルの中で最も低結合エネルギー側に現れるピークを２８４．６ｅＶとしてチャージ補正(平行移動)する。
▲３▼２９３～２９１ｅＶの中の最も低い点と、２８４～２８２ｅＶの中の最も低い点を結びベースラインとする。ここから２８４．６ｅＶのシグナルと２８８．４ｅＶのシグナルの強度(ピーク高さ)を計測し、比を求める。
【００４８】
(3)２５℃５０％ＲＨ調湿後のバック層の表面フッ素量（Ｆs）と表面炭素量（Ｃs）の比(Ｆs／Ｃs)
▲１▼バック層を２５℃５０％ＲＨで１２時間調湿後、７００ｅＶ～６８０ｅＶ(結合エネルギー)の範囲をＸＰＳ測定する。
▲２▼６９８ｅＶ～６９６ｅＶの中の最も低い点と、６８４ｅＶ～６８２ｅＶの中の最も低い点を結びベースラインとする。ベースラインの上の面積を積算した後、イオン化断面積(４．３)で割った値をＦsとする。
▲３▼引き続き、２９５ｅＶ～２８０ｅＶ(結合エネルギー)の範囲をＸＰＳ測定する。２９３ｅＶ～２９１ｅＶの中の最も低い点と、２８２ｅＶ～２８４ｅＶの中の最も低い点を結びベースラインとする。ベースラインの上の面積を積算した後、イオン化断面積(１)で割った値をＣsとする。
▲４▼ＦsをＣsで割り、Ｆs／Ｃs値とする。
【００４９】
(4)バック層の動摩擦係数
２５℃６０％rh下に於いて、直径０．５mmのステンレス球を用いて測定する。
(5)１２０℃３０秒のＭＤ、ＴＤの熱寸法変化
▲１▼感光層塗布後裁断前の熱現像感材から、幅方向３点（両端と中央）で、ＭＤサンプル（ＭＤ２５cm×ＴＤ５cm）、ＴＤサンプル（ＭＤ５cm×ＴＤ２５cm）を切り出す。
▲２▼２５℃６０％rh下に２４時間調湿後２０cm間隔の一対の孔を空け、この間隔をピンゲージを用いて測長する(Ｌ１とする)。
▲３▼１２０℃に加熱した熱板に３０秒間サンプルを接触させる。
▲４▼２５℃６０％rh下に２４時間調湿後、ピンゲージを用いて測長する(Ｌ2とする)。
▲５▼100×(Ｌ1－Ｌ2)／Ｌ1を１２０℃３０秒処理に伴う熱寸法変化率(%)とする。
【００５０】
(6)熱現像後の支持体の吸水速度
下塗、バック層まで塗工した支持体を２５℃４０％ＲＨに１２時間調湿する。これを１２

０℃３０秒熱現像し、２５℃７５％ＲＨ下に置く。この３分後に計測した水分量と１時間後に計測した水分量の差を熱現像後の吸水速度（％／時間）とする。
なお、水分量の計測は以下の方法で実施した。
▲１▼サンプルを２５℃７５％ＲＨ下で１ｃｍ×３ｃｍに切り抜き、重量（Ｆ）をガラス管に封入する。
▲２▼これを加熱装置の付いたカールフィッシャー水分計（三菱化成工業製　微量水分測定装置ＣＡ－０３型＋水分気化装置ＶＡ－０５型）を用いて１５０℃にサンプルを加熱しながら水分の重量（Ｗ）を求める。１００×W(g)／Ｆ(g)を水分量（％）とした。
【００５１】
【実施例】
以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。
実施例－１
（１）支持体（ベース）の作成
テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従いＩＶ（固有粘度）＝０．６６（フェノール／テトラクロルエタン＝６／４(重量比)中２５℃で測定）のＰＥＴを得た。これをペレット化した後１３０℃で４時間乾燥し、３００℃で溶融後Ｔ型ダイから押し出し、５０℃の冷却ドラム上で急冷し未延伸フィルムを作成した。
これを周速の異なるロールを用い３．３倍に１０５℃で縦延伸した。ついでテンターで１２５℃で４．３倍に横延伸した。この後、テンター幅を変化させずに表１に示した温度、時間熱処理した後、２４０℃で２０秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に表１に示した比率だけ延伸した。この後テンターのチャック部を各１５cmスリットした後、両端にナール加工を行い、４０℃に冷却後４．８kg/mで巻き取った。このようにして、厚み１００μm、幅２．５ｍの延伸ＰＥＴ支持体を得た。これを表１に示した割合だけ両端をスリットした。この後両端に幅１cmのナール加工を厚み２５μmで実施した。この後、上記方法に従い両端の分子配向角を測定し表２に示した。
【００５２】
（２）感光層側　防水・下塗層
上記支持体（ベース）の片面に、表２に示すように下記組成の防水層を設けた。
▲１▼PVdC系防水層、▲２▼SBR系防水層は表２に示した乾燥厚みになるよう塗布後、１８０℃、４分間乾燥した。▲３▼PVA系防水層は支持体の熔融押出し時にマルトマニホールドダイを用いて二軸延伸後に表２の厚みになるように共押出しして形成した。
これらの防水層の上に下記下塗り層を塗設し１８０℃、４分間乾燥した。
【００５３】
(2-1)防水層

①PVdC系防水層

PVdCポリマーラテックス

コア部９０重量%、シェル部１０重量%のコアシェルタイプのラテックスで

コア部：塩化ビニリデン／メチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリロニトリル／アクリル酸＝９３／３／３／０．９／０．１（重量%）

シェル部：塩化ビニリデン／メチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリロニトリル／アクリル酸＝８８／３／３／３／３（重量%）

重量平均分子量３８０００

	３０００重量部
２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－ｓ－トリアジン	２３重量部
マット剤（ポリスチレン，平均粒径２．４μm）	１．５重量部

②SBR系防水層

SBRポリマーラテックス

スチレン／ブタジエン／ヒドロキシエチルメタクリレート／ジビニルベンゼン＝６７／３０／２．５／０．５（重量%） １６０重量部

２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－ｓ－トリアジン	４重量部
マット剤（ポリスチレン，平均粒径２．４μm）	３重量部

③PVA系防水層

ポリビニルアルコールポリマーラテックス

エバールEP-F101（クラレ（株）製）	３０００重量部
マット剤（球形シリカ，平均粒径２．４μm）	１．５重量部

(2-2)下塗り層

アルカリ処理ゼラチン

（Ｃａ++含量３０ppm、ゼリー強度２３０ｇ） ５０ｍｇ／m^2

【００５４】

(３)バック層

上記下塗り層の反対側に下記塗設を行った。

(3-1)無機微粒子層

下記▲１▼～▲３▼の中から１つを選択し(表１に記載)、１８０℃、４分間乾燥した後、表１に示す温度、接触圧でカレンダリング処理を行った。カレンダリングは張力４５ｇ／mm^2 で搬送させながら、支持体のナール部に接触する部分(両端)を７５μmずつ高くしたエッジロールを用いることで実施した。

①酸価スズ層

ジュリマーET-410（日本純薬（株）製）：Tg＝５２℃	３８ｍｇ／ｍ^2
ＳｎＯ$_2$／Ｓｂ（９／１重量比、平均粒子径０．２５μｍ アスペクト比５の針状）	表１に記載
マット剤（ポリメチルメタクリレート、平均粒子径５μｍ）	７ｍｇ／ｍ^2
デナコールＥＸ－６１４Ｂ（ナガセ化成工業（株）製）	１３ｍｇ／ｍ^2

②シリカ層

ジュリマーET-410（日本純薬（株）製）：Tg＝５２℃	３８ｍｇ／ｍ^2
球状シリカ粒子（平均粒子径０．１５μｍ）	表１に記載
マット剤（ポリメチルメタクリレート、平均粒子径５μｍ）	７ｍｇ／ｍ^2
デナコールＥＸ－６１４Ｂ（ナガセ化成工業（株）製）	１３ｍｇ／ｍ^2

③雲母層

ジュリマーET-410（日本純薬（株）製）：Tg＝５２℃	３８ｍｇ／ｍ^2
雲母（平均粒子径０．３５μｍ：平板状）	表１に記載
マット剤（ポリメチルメタクリレート、平均粒子径５μｍ）	７ｍｇ／ｍ^2
デナコールＥＸ－６１４Ｂ（ナガセ化成工業（株）製）	１３ｍｇ／ｍ^2

【００５５】

(3-2)中間層

無機微粒子層の上に下記塗布液を塗設し、１８０℃、４分間乾燥した。

ジュリマーET-410（日本純薬（株）製）：Tg＝５２℃　　３８ｍｇ／ｍ^2

【００５６】

(3-3)バック側防水層

▲１▼PVdC系防水層、▲２▼SBR系防水層は上記無機微粒子層と中間層の上に表２に示した乾燥厚みになるよう塗布後、１８０℃、４分間乾燥した。▲３▼PVA系防水層は上記無機微粒子層と中間層塗布前に、支持体の熔融押出し時にマルトマニホールドダイを用いて二軸延伸後に表１の厚みになるように共押出しして形成した。

①PVdC系防水層

コア部９０重量%、シェル部１０重量%のコアシェルタイプのラテックスで

コア部：塩化ビニリデン／メチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリロニトリル／アクリル酸＝９３／３／３／０．９／０．１（重量%）

シェル部：塩化ビニリデン／メチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリロニトリル／アクリル酸＝８８／３／３／３／３（重量%）

重量平均分子量３８０００

３０００重量部

２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－ｓ－トリアジン　２３重量部

マット剤（ポリスチレン，平均粒径２．４μm）　１．５重量部

②SBR系防水層

スチレン／ブタジエン／ヒドロキシエチルメタクリレート／ジビニルベンゼン＝６７／３０／２．５／０．５（重量%）　１６０重量部

２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－ｓ－トリアジン　４重量部

マット剤（ポリスチレン，平均粒径２．４μm）　３重量部

③PVA系防水層

ポリビニルアルコールポリマーラテックス

エバールEP-F101（クラレ（株）製）　３０００重量部

マット剤（球形シリカ，平均粒径２．４μm）　１．５重量部

【００５７】

(3-4)バック最外層

無機微粒子層、中間層、防水層の上に下記組成のバック最外層を塗設し１８０℃、３分間乾燥した。

ジュリマーET-410（日本純薬（株）製）：Tg＝５２℃　１０００ｍｇ／m^2

マット剤（ポリスチレン，平均粒径５μｍ）　１０ｍｇ／m^2

直鎖アルキル(Ｃ20)スルホン酸ナトリウム　３０ｍｇ／m^2

炭化水素系滑り剤(下記A,B,C,Dの中から一つを選択：表１に記載)

A.カルナウバワックス　塗布量は表１に記載

B.ケミパール(変成ポリエチレンラテックス)　〃

C.ステアリルアミド　〃

D.$C_{16}H_{33}$-O-SO_3Na　〃

Ｆ系界面活性剤(下記イ、ロ、ハ、ニの中から一つを選択：表１に記載)

イ.C_8F_{17}-C_6H_4-OSO_3Na　塗布量は表１に記載

ロ.C_8F_{17}-SO_3Na　〃

ハ.C_8F_{17}-N(C_3H_7)-(CH_2CH_2O)$_8$-C_4H_8-SO_3Na　〃

ニ.C_8F_{17}-N(C_3H_7)-CH_2COOK　〃

【００５８】

（４）熱処理

バック層／下塗り層のついた支持体を一旦巻き取った後、表２に記載の条件で加熱ゾーン内を搬送しながら熱処理を実施した。この後、表１に記載の材質のフッ素系樹脂をライニ

ングしたロール上を表１記載の温度、時間だけ搬送させ熱処理し、表１に記載の湿度に巻取り部を調整し支持体温度５０℃で巻き取ることで、表１に記載のベース吸水率を達成し低湿巻取りを行った。
このように低張力熱処理まで終了した支持体の吸水速度を上記方法に従って測定し、表２に記載した。

【００５９】

（５）画像形成層（感光層）

上記方法で下塗、バック層を塗設し熱処理まで終了した支持体の、下塗り層（バック層の反対側）の上に下記画像形成層および保護層を順次塗布し、表２に記載の条件で乾燥した。この時、表２に示すように感材の上面・下面間の温度差を設けるように乾燥するが、水平に搬送させた乾燥ゾーンの上下に設けた温風吹き出し装置の設定温度を調製して実施した。さらに感材上面、下面の乾燥風量も表２に示す様に差を与えるが、これは上下に設けた吹き出し口に取り付けたダンパーの調整で達成した。

【００６０】

(5-1)ハロゲン化銀粒子の調製

水７００mlにフタル化ゼラチン１１gおよび臭化カリウム３０mg、チオスルホン酸ナトリウム１０mgを溶解して温度３５℃にてｐＨを５．０に合わせた後、硝酸銀１８．６gを含む水溶液１５９mlと臭化カリウムを１モル／リットルで含む水溶液をpAg７.７に保ちながらコントロールドダブルジェット法で６．５分間かけて添加した。ついで、硝酸銀５５．４ｇを含む水溶液４７６mlと臭化カリウムを１モル／リットルで含むハロゲン塩水溶液pAg７．７に保ちながらコントロールダブルジェット法で３０分間かけて添加した後、４－ヒドロキシ－６－メチル－１，３，３ａ，７－テトラザインデン１ｇを添加し、さらにｐＨを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール０.１ｇを加え、ｐＨ５.９、pAg８．２に調整し臭化銀粒子（平均サイズ０．１２μm、投影面積直径変動係数８％、（100）面比率８８％の立方体粒子）の調製を終えた。

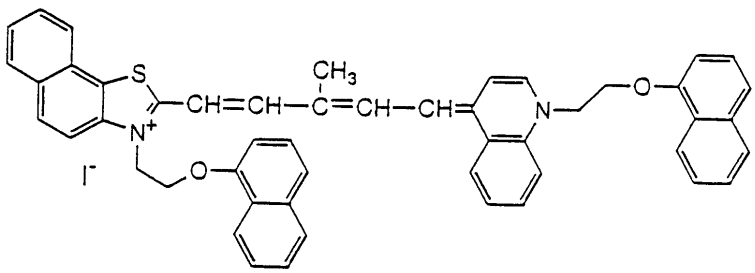
【００６１】

こうして得たハロゲン化銀粒子を６０℃に昇温して銀１モル当たりチオスルホン酸ナトリウム８．５×１０$^{-4}$モルを添加し、１２０分間熟成した後４０℃に急冷したのち、１×１０$^{-5}$モルの色素Ｓ－１、５×１０$^{-5}$モルの２-メルカプト－５－メチルベンゾイミダゾールおよび５×１０$^{-5}$モルのＮ－メチル－Ｎ’－｛３－（メルカプトテトラゾリル）フェニル｝ウレアを添加し３０℃に急冷してハロゲン化銀乳剤を得た。

【００６２】

【化２】

色素S-1



【００６３】

(5-2)有機酸銀分散物の調製

ステアリン酸４．４g、ベヘン酸３９．４g、蒸留水７７０mlを９０℃で撹拌しながら1N-NaOH水溶液１０３mlを添加し２４０分反応させ、７５℃に降温した。次いで、硝酸銀１９．２gの水溶液１１２．５mlを４５秒かけて添加し、そのまま２０分間放置し、３０℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が３０μS/cmになるまで水洗した。こうして得た固形分にヒドロキシプロピルメチルセルロース１０wt%水

溶液１００gを添加し、さらに総重量２７０gとなるように水を加えたのち、自動乳鉢にて素分散し有機酸銀粗分散物を得た。この有機酸銀粗分散物をナノマイザー（ナノマイザ（株）製）を用い衝突時の圧力１０００ｋｇ／ｃｍ^{3}で分散し有機酸銀分散物を得た。こうして得た有機酸銀分散物に含まれる有機酸銀粒子は平均短径０.０４μm、平均長径０．８μm、変動係数３０％の針状粒子であった。

【００６４】

(5-3)還元剤分散物の調製

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１００gとヒドロキシプロピルセルロース５０gに水８５０gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径０.５mmのジルコニアビーズ８４０ｇを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（１／４Ｇサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて５時間分散し還元剤分散物を得た。

【００６５】

(5-4)有機ポリハロゲン化物分散物の調製

トリブロモメチルフェニルスルホン５０gとヒドロキシプロピルメチルセルロース１０gに水９４０gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径０.５nmのジルコニアビーズ８４０ｇを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（１／４Ｇサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて５時間分散し有機ポリハロゲン化物分散物を得た。

【００６６】

(5-5)画像形成層塗布液の調製

下記組成の画像形成層塗布液を調製した。

上記有機酸銀分散物	１００g
上記還元剤分散物	２０g
上記有機ポリハロゲン化物分散物	１５g
ポリマーラテックス素材(下記①～④の中から一つを選択)	
①ＬＡＣＳＴＡＲ3307B(大日本インキ化学工業（株）製SBRラテックス；Ｔｇ１３℃) ４９wt%	４０ｇ
②メチルメタクリレート／スチレン／２－エチルヘキシルアクリレート／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／メタアクリル酸＝５９／９／２６／５／１の共重合体；Ｔｇ４７℃)	４０ｇ
③ジュリマーET-410（日本純薬（株）製）：Tg＝５２℃	４０ｇ
④スチレン／ブタジエン／ヒドロキシエチルメタクリレート＝６７／３０／２．５／０．５（重量%）	４０ｇ
ＭＰ－２０３（クラレ（株）製；ポリビニルアルコール）１０wt%水溶液	２０ｇ
上記ハロゲン化乳剤	２０ｇ
ヒドラジン誘導体（化合物例３７ａ）１wt%メタノール溶液	８ml
水	１００ｇ

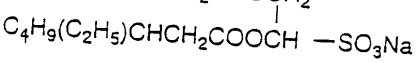
この塗布液を塗布銀量１．５g/m^2、ポリマーラテックスの固形分の塗布量が５．７g/m^{2}になるように塗布した。

【００６７】

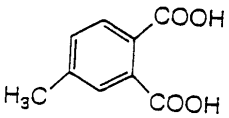
（６）保護層

(6-1)保護層塗布液の調製
下記塗布液をポリマーラテックスの固形分が２g/m^{2}になるように、上記感光層の上に塗布した。
４０wt%のポリマーラテックス（メチルメタクリレート／スチレン／２－エチルヘキシルアクリレート／２－ヒドロキシエチルメタクリレート／メタアクリル酸＝５９／９／２６／５／１の共重合体；Ｔｇ４７℃）５００ｇに、H_2O　２６２ｇを加え、造膜助剤として、ベンジルアルコール１４ｇ、下記化合物－２　２．５ｇ、セロゾール５２４（中京油脂（株）製）３．６ｇ、下記化合物－３　１２ｇ、下記化合物－４　１ｇ、下記化合物－５　２ｇ、下記化合物－６　７．５ｇ、マット剤として、平均粒径３μmのポリメチルメタクリレート微粒子３．４ｇを順次加えて、さらにH_2Oを加えて、１０００ｇとし、粘度５ｃｐ（２５℃）、ｐＨ＝３．４（２５℃）の塗布液を調製した。
【００６８】
【化３】

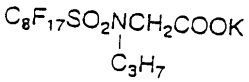
化合物-2



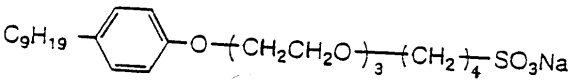
化合物-3



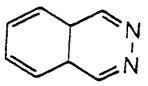
化合物-4



化合物-5



化合物-6



【００６９】
【表１】

表1　感材の調製－1

	配向角の調整				バック層表面力学強度の調整				バック層XPS測定値の調整								低湿巻取り
	熱固定後の延伸	端スリット落し		配向角の差	無機微粒子層		カレンダリング		F系界面活性剤		炭化水素系滑り剤		フッ素系樹脂ロール熱処理				ベース吸水率
		左端	右端		素材	塗布量	温度	接触圧	素材	塗布量	素材	塗布量	素材	温度	時間	巻取部湿度	
	%	%	%	度		mg/m^2	℃	g/m^2		mg/m^2		mg/m^2		℃	秒	%rh	%
本発明1	4	9	9	0	酸化スズ	250	160	25	ロ	30	D	35	テフロン	155	15	25	0.03
本発明2	9	3	3	1	酸化スズ	330	175	8	ロ	15	D	45	テフロン	175	8	15	0.01
本発明3	7	28	28	3	酸化スズ	150	145	40	ロ	45	D	73	テフロン	140	180	40	0.10
本発明4	2	28	5	27	酸化スズ	70	90	80	ロ	85	D	99	テフロン	120	280	55	0.15
本発明5	3	18	10	18	酸化スズ	200	110	150	ロ	7	D	63	テフロン	190	3	9	0.00
本発明6	5	7	4	9	酸化スズ	380	120	800	ロ	2	D	6	テフロン	160	40	35	0.08
本発明7	6	14	10	5	酸化スズ	450	135	250	ロ	20	D	22	テフロン	150	90	20	0.02
本発明8	4	9	9	0	雲母	120	165	130	イ	25	A	50	PVdF	145	25	18	0.02
本発明9	4	9	9	0	シリカ	300	180	100	ハ	5	B	15	PVF	130	120	30	0.07
本発明10	4	9	9	0	酸化スズ	220	140	170	ニ	10	C	25	テフロン	165	60	20	0.03
本発明11	1	5	6	4	酸化スズ	300	170	14	ロ	40	D	60	テフロン	160	20	30	0.04
本発明12	3	7	4	2	酸化スズ	270	155	60	ロ	25	D	45	テフロン	150	30	20	0.02
本発明13	2	4	6	3	酸化スズ	300	140	70	—	0	—	0	処理せず			65	0.22
本発明14	2	5	5	1	酸化スズ	200	170	15	—	0	—	0	処理せず			65	0.23
本発明15	6	7	5	2	酸化スズ	300	140	70	ロ	50	D	70	テフロン	175	20	10	0.01
本発明16	5	6	5	3	酸化スズ	200	170	15	—	0	—	0	処理せず			65	0.24
比較例1	0	0	2	32	—	0	処理せず		—	0	—	0	処理せず			50	0.15

【００７０】
【表２】

表2　感材の調製－2

	低吸水層				低張力熱処理			感光層表面力学強度の調整				
	感光層側		バック層側		温度	張力	時間	ラテックス素材	乾燥温度		温度差	乾燥風量の差
	素材	厚み	素材	厚み					上面	下面	下－上面	下－上面
		μm		μm	℃	kg/m	秒		℃	℃	℃	%
本発明1	PVdC	2.0	PVdC	2.0	155	1.5	120	①	67	75	8	12
本発明2	PVdC	3.0	PVdC	3.0	165	1.0	60	①	46	50	4	8
本発明3	PVdC	1.5	PVdC	3.5	175	0.4	30	①	55	65	10	18
本発明4	PVdC	7.5	PVdC	0.8	145	4.2	380	①	67	85	18	2
本発明5	PVdC	1.0	PVdC	1.2	190	2.2	90	①	38	40	2	27
本発明6	PVdC	2.5	PVdC	7.5	160	0.7	220	①	74	80	6	5
本発明7	PVdC	4.0	PVdC	4.0	170	3.0	180	①	46	60	14	23
本発明8	SBR	2.0	PVdC	5.5	155	1.0	140	②	63	68	5	16
本発明9	PVA	3.0	PVA	3.0	160	0.8	260	③	60	72	12	10
本発明10	PVdC	4.5	PVA	2.5	165	1.8	40	④	54	70	16	20
本発明11	PVdC	2.5	PVdC	2.5	160	2.5	110	①	71	80	9	14
本発明12	PVdC	1.7	PVdC	2.3	155	1.2	160	①	72	77	5	9
本発明13	PVdC	2.3	PVdC	2.5	160	2.2	150	①	95	100	5	0
本発明14	PVdC	1.8	PVdC	3.0	150	1.6	200	①	50	60	－10	－10
本発明15	PVdC	2.4	PVdC	3.0	165	1.0	35	①	70	70	0	0
本発明16	PVdC	1.5	PVdC	2.9	175	1.5	90	①	55	75	10	18
比較例1	PVdC	0.3	SBR	0.3	130	5.9	15	①	85	65	－20	－10

【００７１】

（７）感材の評価

上記方法で調製した感材の、感光層力学強度(表面弾性率、押込み深さ、塑性変形エネルギー)、バック層表面の力学強度(表面弾性率、押込み深さ、塑性変形エネルギー)、バック層のＸＰＳ測定、バック層の動摩擦係数を、上述の方法に従って測定し、結果を表３に示した。

さらに、感材の幅方向の中央、両端から５cmの所をＭＤ、ＴＤ方向にサンプリングし、上記方法に従って寸度変化率を測定し、表４に示した。

【００７２】

（８）感材の熱現像の評価

得られた熱現像感材を長手方向（ＭＤ）、幅方向（ＴＤ）に沿って各６０cmの正方形に切

り出した。これを、下記３方式の熱現像機を用いて処理し、評価を行った。
【００７３】
(8-1)熱現像
上記熱現像感材（６０cm×６０cm）に平網露光した後、４隅に５０cm間隔で「トンボ（十字状の目印）」を露光した後、下記３方式の熱現像機を用いて熱現像した。予熱、熱現像条件(温度、時間)は表４に示した。
▲１▼非接触型熱現像機
図１に示した熱現像機を用いて処理する。この方式の特徴は、感材を直接熱源に接触させることなく、一定温度に保持された恒温槽中を、不織布の上を搬送するものである。この結果、感光層側は、熱源と非接触で搬送される。
図１の熱現像機の側面図を用いて詳細を説明する。図１の熱現像機は熱現像感光材料１０を平面状に矯正及び予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対１１（下部ローラーがヒートローラー）と熱現像後の熱現像後の熱現像感光材料１０を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対１２を有する。熱現像感光材料１０は搬入ローラー対１１から搬出ローラー対１２へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像感光材料１０を搬送する搬送手段は画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー１３が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布（たとえばポリフェニレンサルファイトやテフロンから成る）等が貼り合わされた平滑面１４が設置される。熱現像感光材料１０は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー１３の駆動により、バック面は平滑面１４の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー１３の上部及び平滑面１４の下部に熱現像感光材料１０の両面から加熱されるように加熱ヒーター１５が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー１３と平滑面１４とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像感光材料１０が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは０～１ｍｍである。
【００７４】
ローラー１３の表面の材質及び平滑面１４の部材は、高温耐久性があり、熱現像感光材料１０の搬送に支障がなければ何でも良いが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン（ＰＴＦＥ）製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好ましい。
なお、熱現像処理部の上流の予備加熱部は、熱現像温度よりも低く（例えば１０～２０℃程度低く）、熱現像感光材料中の水分量を蒸発させるのに十分な温度および時間に設定することが望ましく、熱現像感光材料１０の支持体のガラス転移温度（Ｔｇ）よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。
また、熱現像処理部の下流にはガイド板１６が設置され、さらに、徐冷部が設置される。ガイド板は熱伝導率の低い素材が好ましく、冷却は徐々に行うのが好ましい。
【００７５】
▲２▼ロール接触型熱現像機
ＷＯ９５／３０９３４の実施例１に記載の方式の熱現像機を使用した。
▲３▼熱板接触型熱現像機
特表平７－５０５４８８号の実施例１に記載の方式の熱現像機を使用した。
(8-2)熱現像機の搬送性、熱現像後の感材の評価
▲１▼通過時間
感材が搬出されるのに要した時間を計測し(Ｔ1秒)、設定時間(Ｔ0秒)に対する遅れた割合(100×(Ｔ1－Ｔ0)／Ｔ0)を表４に示した。許容されるのは６％以下である。なお、∞は熱現像機から排出されなかったことを示す（ジャミングの発生（ロールに感材が巻きつき、からまってしまった。））。
▲２▼現像ムラ
熱現像後の平網の画像を目視で評価した。搬送不良に起因する横方向(搬送方向に直角方向)に３～１５cmピッチで現れるしま状の現像ムラ(濃度ムラ)が発生したものを×、発生しないものを○とし表４に示した。○は許容、×は許容外である。

▲３▼ジャミング
熱現像中に搬送ロールに巻き付き、出てこなっかものを×、問題無く搬送されたものを○とし表４に示した。○は許容、×は許容外である。
▲４▼トンボのズレ
同一感材を２版続けて熱現像し、これを重ね合わせて四辺のトンボのズレを５０倍のルーペで観察した。ズレの発生したものを×、発生しないものを○で表４に示した。○は許容、×は許容外である。
【００７６】
【表３】

表３　感材の評価－１

	バック層表面の力学強度			感光層表面の力学強度			バック層のXPS測定値				バック層動摩擦係数
	表面弾性率 GPa	押込み深さ μm	塑性変形エネルギー nJ	表面弾性率 GPa	押込み深さ μm	塑性変形エネルギー nJ	$I_{284.6}/I_{288.4}$ (50%RH)=A	$I_{284.6}/I_{288.4}$ (75%RH)=B	A／B	F_S/C_S	
本発明1	3.3	0.8	0.18	0.33	5.5	3.5	12.0	9.6	0.80	0.35	0.15
本発明2	4.0	0.6	0.10	0.15	7.5	5.5	14.1	12.7	0.90	0.28	0.08
本発明3	2.2	1.2	0.38	0.40	4.2	1.7	16.1	11.8	0.73	0.32	0.14
本発明4	1.2	1.9	0.90	0.21	6.2	4.5	17.8	11.9	0.67	0.42	0.36
本発明5	1.8	1.4	0.49	0.55	2.3	2.2	15.3	14.5	0.95	0.25	0.06
本発明6	4.8	0.4	0.02	0.06	9.3	9.7	6.9	5.2	0.75	0.30	0.12
本発明7	3.8	0.6	0.08	0.76	1.3	1.1	8.4	7.1	0.85	0.47	0.43
本発明8	2.5	1.3	0.28	0.25	5.7	4.0	11.0	8.5	0.77	0.31	0.12
本発明9	1.5	1.9	0.75	0.35	4.9	3.0	9.3	8.2	0.88	0.38	0.24
本発明10	3.5	0.7	0.09	0.18	7.0	5.0	13.0	9.0	0.69	0.27	0.06
本発明11	3.0	0.9	0.20	0.28	5.9	3.9	9.0	7.0	0.78	0.35	0.05
本発明12	3.7	0.7	0.11	0.38	4.9	1.8	14.8	13.6	0.92	0.33	0.07
本発明13	3.7	0.6	0.16	0.03	11.0	11.3	3.8	4.1	1.08	0	0.58
本発明14	3.8	0.5	0.15	0.04	11.5	12.0	4.2	4.8	1.14	0	0.55
本発明15	3.8	0.6	0.12	0.03	12.0	12.5	15.0	13.8	0.92	0.41	0.09
本発明16	4.3	0.5	0.09	0.36	5.0	3.0	3.3	4.2	1.27	0	0.59
比較例1	0.3	2.9	1.27	0.03	12.9	13.0	16.0	15.3	1.05	0	0.62

【００７７】
【表４】

表４　感材の評価－２

	120℃30秒の熱寸法変化								熱現像機搬送性							
	MD			TD												
	左端 %	中央 %	右端 %	左端 %	中央 %	右端 %			熱現像機	予熱条件 温度 ℃	予熱条件 時間 秒	熱現像温度 ℃	熱現像条件 時間 秒	通過時間の遅れ %	現像ムラ	ジャミング	トンボのズレ(寸法ズレ)
本発明1	−0.01	−0.01	−0.01	+0.02	+0.02	+0.02			非接触型	105	10	120	30	0.0	○	○	○
本発明2	−0.02	−0.02	−0.03	+0.02	+0.02	+0.03			非接触型	95	20	115	45	1.0	○	○	○
本発明3	−0.02	0	−0.02	+0.02	+0.01	+0.02			非接触型	100	15	130	20	1.6	○	○	○
本発明4	−0.04	−0.02	+0.01	+0.04	+0.01	0			非接触型	なし	なし	85	280	2.8	○	○	○
本発明5	−0.03	−0.02	0	+0.02	+0.01	0			非接触型	114	5	145	15	0.6	○	○	○
本発明6	0	0	+0.02	+0.01	+0.01	0			非接触型	90	40	100	90	2.0	○	○	○
本発明7	−0.02	−0.01	−0.01	+0.01	+0.03	+0.02			非接触型	85	80	95	170	2.9	○	○	○
本発明8	−0.01	0	−0.01	+0.01	+0.02	+0.02			非接触型	105	15	120	35	3.0	○	○	○
本発明9	−0.01	0	−0.01	+0.01	+0.01	+0.02			非接触型	100	35	120	40	3.3	○	○	○
本発明10	−0.01	0	0	+0.01	+0.01	+0.02			非接触型	95	40	120	25	1.2	○	○	○
本発明11	−0.01	0	−0.01	+0.02	+0.02	+0.01			ロール接触型	105	10	120	30	0.2	○	○	○
本発明12	+0.01	0	+0.01	+0.02	+0.02	+0.02			熱板接触型	105	10	120	30	0.3	○	○	○
本発明13	+0.01	0	0	+0.01	0	+0.01			非接触型	110	15	118	40	5.8	○	○	○
本発明14	0	0	0	+0.01	+0.01	0			非接触型	110	15	118	40	5.6	○	○	○
本発明15	−0.03	−0.01	−0.02	+0.04	+0.03	+0.04			非接触型	105	25	118	45	3.9	○	○	○
本発明16	−0.02	−0.01	−0.02	+0.03	+0.02	+0.02			非接触型	105	25	118	45	4.2	○	○	○
比較例1	−0.07	−0.08	−0.08	+0.05	+0.06	+0.07			非接触型	105	10	120	30	∞	×	×	×

【００７８】
表３及び４の結果から明らかなように、バック層の熱現像温度における表面弾性率が１～５ＧＰａの範囲にある本発明の試料は、優れた熱現像機搬送性を示すのに対し、それが０．３ＧＰａである比較例１は、熱現像機搬送性を全く示さない。
【００７９】
【発明の効果】

本発明により、熱現像機内での搬送性に優れる熱現像写真感光材料を提供した。

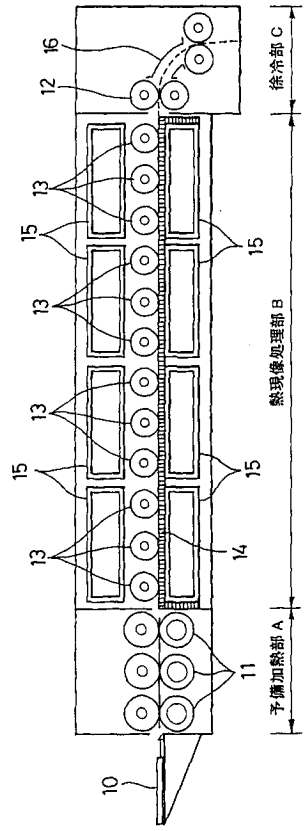
【図面の簡単な説明】

【図１】非接触型熱現像機の一構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

１０　熱現像材料
１１　搬入ローラー対
１２　搬出ローラー対
１３　ローラー
１４　平滑面
１５　加熱ヒーター
１６　ガイド板
Ａ　　予備加熱部
Ｂ　　熱現像処理部
Ｃ　　徐冷部

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平１０－２０７００４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３０７３６５（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－８４５７３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２２０２１（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２２０２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２２０２４（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２２４７９５（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２８２１１２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03C1/498