

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3902301号
(P3902301)

(45) 発行日 平成19年4月4日(2007.4.4)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/337 (2006.01)

B 4 1 M 5/18 1 O 1 E

B 0 5 D 7/24 (2006.01)

B O 5 D 7/24 3 O 2 M

G 0 3 C 1/498 (2006.01)

B O 5 D 7/24 3 O 2 Y

G O 3 C 1/498

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-322872
 (22) 出願日 平成9年11月25日(1997.11.25)
 (65) 公開番号 特開平10-157305
 (43) 公開日 平成10年6月16日(1998.6.16)
 審査請求日 平成16年10月25日(2004.10.25)
 (31) 優先権主張番号 08/756100
 (32) 優先日 平成8年11月22日(1996.11.22)
 (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 1 4 6 5 0
 , ロチェスター, ステイト ストリート 3
 4 3
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100105706
 弁理士 竹内 浩二
 (74) 代理人 100106046
 弁理士 杉山 弘子
 (74) 代理人 100088269
 弁理士 戸田 利雄
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

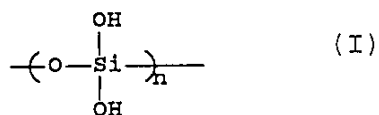
(54) 【発明の名称】 熱処理性画像形成要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体、サーモグラフィもしくはフォトサーモグラフィ画像形成層、およびオーバーコート層を含んでなる熱処理性画像形成要素であって、前記オーバーコート層が、
 (A) 50～90重量%の、式(I)：

【化 1】



(前記式中、nは少なくとも3～600の範囲内の整数である)
 により表されるポリ(ケイ酸)；並びに

(B) 10～50重量%の、

(i) 水溶性ヒドロキシル含有ポリマー；および

(ii) 式(II)：

$$\text{---} \left(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---} \right)_x \left(\text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} \text{---} \right)_y \left(\text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{O} \begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \text{---} \right)_z \text{---} \quad (\text{II})$$

(前記式中、

x は 2 ~ 30 モル% を表し；

y は 50 ~ 98 モル%を表し；そして

z は 0 ~ 10 モル% を表す)

により表される水溶性ポリビニルアセタール、
の混合物を、
含む熱処理性画像形成要素。

20

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は一般に画像形成要素および特に熱処理性画像形成要素に関する。さらに詳細には、本発明はオーバーコート層と画像形成層の間の接着性が向上した熱処理可能な画像形成要素に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

熱処理により画像を形成するための、フィルムおよびペーパーをはじめとする熱処理性画像形成要素はよく知られている。これらの要素としては、要素を像様露光し、続いて要素の均一加熱により現像するフォトサーモグラフィ要素が挙げられる。これらの要素としては、要素の像様加熱により画像を形成するサーモグラフィも挙げられる。このような要素は、例えば、Research Disclosure、1978年6月、Item No. 17029および米国特許第3,080,254号、第3,457,075号および第3,933,508号に記載されている。

30

【 0 0 0 3 】

前記の熱処理性画像形成要素の重要な特徴は保護オーバーコート層である。十分に許容されるためには、このような画像形成要素用の保護オーバーコート層は、(a)熱処理の際の要素層の変形に対する抵抗性を付与し、(b)熱処理の際の要素中の揮発性成分の損失を防止または低減し、(c)要素の製造中、または画像形成処理および熱処理を行う迄の要素の保存の際、1層以上の要素層から要素のオーバーコート層への必須画像形成成分の移動を低減もしくは防止し、(d)要素の隣接層へのオーバーコートの接着性を満足なものとし、そして(e)要素の製造、貯蔵および処理の際のクラッキングおよび望ましくないマーキング、例えば、磨耗マーキングが発生しないものであるべきである。

40

【 0 0 0 4 】

熱処理性画像形成要素のために特に好ましいオーバーコートは、米国特許第4,741,992号(1988年5月3日発行)に記載のポリ(ケイ酸)を含むオーバーコートである。水溶性ヒドロキシル含有モノマーもしくはポリマーをポリ(ケイ酸)と共にオーバーコート層に包含すれば有利である。

50

熱処理性画像形成要素の製造における最も困難な課題の1つは、保護オーバーコート層が、典型的に画像形成層への接着性が十分でないことである。十分な接着性を達成するための課題は、画像形成層が典型的に疎水性であるのに対し、オーバーコート層が典型的に親水性であるという事実により特に深刻である。この課題の1つの解決方法は、米国特許第4,886,739号(1989年12月12日発行)に記載されており、その方法ではポリアルコキシシランをサーモグラフィまたはフォトサーモグラフィ画像形成組成物に添加し、次いでその場で加水分解して、画像形成層とオーバーコート層に存在するバインダーとの架橋能を有する $\text{Si}(\text{OH})_4$ を形成する。前記課題の別の解決方法は米国特許第4,942,115号(1990年7月17日)に記載されており、この方法では、ある接着促進性ターポリマーからなる接着性促進層を画像形成層とオーバーコート層の間に介在させる。米国特許第5,393,649号、第5,418,120号および第4,222,234号はまた、(i)ピロリドン官能基を有するポリマー('649)、(ii)ポリアルコキシシラン('120)または(iii)エポキシ官能基を有するポリマー('234)を含有する接着性促進中間層の使用を開示している。

10

【0005】

熱処理性要素とのオーバーコートの接着性を十分なものにするという課題に対するこれらの既知解決方法は、商業的利用を妨げるある欠点を有する。例えば、画像形成組成物中にポリアルコキシシランを包含せしめると要素が老化すると接着性が徐々に増加するが、ポリアルコキシシランのその場での加水分解は遅速でその速度は塗布層における水の入手性により限定される。さらに、加水分解の副生成物として生成するアルコール、例えば、テトラエトキシシランの加水分解により生成するエチルアルコールは、高度に非浸透性のオーバーコート層を介して離散することができず、支持体に移動する傾向がある。支持体は典型的にポリエステル、最も通常はポリ(エチレンテレフタレート)であり、アルコールがかかる支持体中に移動すると極めて望ましくなく幅方向カーリング(width-wise curl)が起り、画像形成要素の取り扱いが極めて困難になる。その程度が極めて僅かでも、かかる幅方向カーリングは処理装置の故障となり、深刻な結果となる。

20

【0006】

望ましくないカーリングの課題は、米国特許第4,942,115号の接着性促進中間層の使用により低減できるが、この中間層の使用はセンシトメトリー効果に悪影響を与え、経済的に好ましくない追加の塗布工程を必要とし、そして高価で取り扱いが困難でしかも環境上の欠点を有するターポリマーの使用を必要とする。

30

【0007】

一般に、画像形成層とオーバーコート層の間に接着性促進中間層を使用すると、熱処理性画像形成要素の製造がさらに複雑となり、その画像形成要素の製造コストがさらに加算される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、下側層への接着性が向上したオーバーコート層を有する改良熱処理性画像形成要素を提供して、従来技術の欠点を克服することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、熱処理性(thermally processable)画像形成要素は、

支持体、

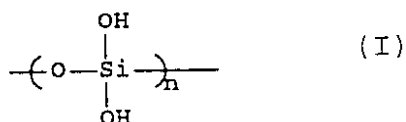
サーモグラフィもしくはフォトサーモグラフィ画像形成層、並びにオーバーコート層であって、

(A) 50～90重量%の式(I)

【0010】

【化3】

40



【0011】

(前記式中、 n は少くとも3～約600の範囲内の整数である)

により表されるポリ(ケイ酸)、並びに

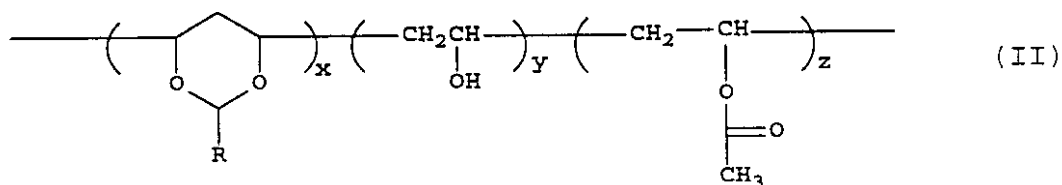
(B) 10～50重量%の、

(i) 水溶性ヒドロキシル含有ポリマー；および

(ii) 式(II)

【0012】

【化4】



【0013】

(前記式中、

R は水素または置換もしくは非置換の炭素数1～8のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはヘキシル、または置換もしくは非置換の炭素数5～8のシクロアルキル、例えば、シクロヘキシル、または置換もしくは非置換のアリール基、例えば、フェニルであり；

x は2～30モル%を表し；

y は50～98モル%を表し；

z は0～10モル%を表す)

により表される水溶性ポリビニルアセタール、

の混合物を含むオーバーコート層、

を含んでなる。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明によれば、熱処理性画像形成要素は、要素の画像形成層への接着性が向上したオーバーコート層を有する。

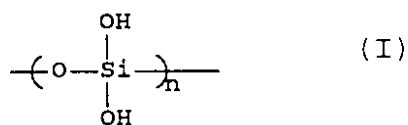
このオーバーコート層は一般に無色透明である。オーバーコートが無色透明でなければ、その要素がフォトサーモグラフィ要素ならば、画像を提供しかつ見るのに用いる放射線の波長に対しては少くとも透明であることが必要である。このオーバーコートは要素の画像形成特性、例えば、フォトサーモグラフィ要素の場合のセンシトメトリー特性、例えば、最少濃度、最高濃度または写真スピードに有意の悪影響を与えるものではない。

【0015】

このオーバーコート組成物は、好ましくは50～90重量%の、式(I)：

【0016】

【化5】



10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

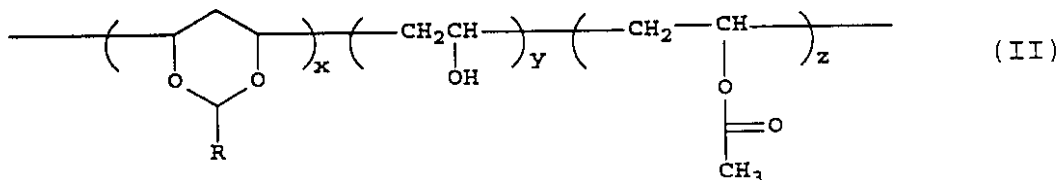
(前記式中、 n は少くとも3～約600の範囲の整数である)

により表されるポリ(ケイ酸)を含む。

このオーバーコートはまた10～50重量%の、(i)前記ポリ(ケイ酸)と適合しうる水溶性ヒドロキシル含有ポリマーおよび(ii)式(II)：

【 0 0 1 8 】

【化6】



10

【 0 0 1 9 】

(前記式中、 R 、 x 、 y および z は共に定義したとおりである)により表される水溶性ポリビニルアセタールの混合物、をも含む。特に断らない限り、重量%は乾燥オーバーコート層の重量に基づく。水溶性ヒドロキシル含有ポリマーの例は、水溶性セルロース誘導体、ヒドロキシルエチルセルロース、水溶性セルロースアセレートおよびポリ(ビニルアルコール)である。部分加水分解ポリ(ビニルアルコール)が好ましい。ポリ(ケイ酸)および水溶性ヒドロキシル含有ポリマーもしくはモノマーを含むオーバーコート組成物は、例えば、米国特許第4,741,992号に記載されており、その開示は引用することにより全体として本明細書に包含する。

20

【 0 0 2 0 】

好ましいポリビニルアセタールとしては、 R が CH_3 、 x が10、そして y が90；または R が CH_3 、 x が20そして y が80の式(II)のポリマーが挙げられる。

本発明の熱処理性画像形成要素は、白黒画像形成要素または色素形成画像形成要素であることができる。前記のように、支持体、画像形成層およびオーバーコート層を含む限り、本発明要素は広範囲の種々の構造のものであることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の熱処理性要素は各種の支持体を含むことができる。有用な支持体の例は、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリカーボネートフィルム並びに関連フィルムおよび樹脂材料、並びに紙、ガラス、金属および熱処理温度に耐えられる他の支持体である。

30

【 0 0 2 2 】

本発明範囲内の典型的フォトサーモグラフィ要素は、バインダー、好ましくはヒドロキシル基を含むバインダー中に反応可能な組合せ状態で、(a)その場でおよび/または別途調製した写真用ハロゲン化銀、(b)(i)有機銀塩酸化剤、好ましくは長鎖脂肪酸の銀塩、例えば、銀ベヘネートを、(ii)有機銀塩酸化剤のための還元剤、好ましくはフェノール性還元剤と共に含む画像形成組合せ物、および(c)場合によって含まれる色調剤(toning agent)を含有する画像形成層を少くとも1層含んでなる。このような画像形成要素を開示する参考文献としては、例えば、米国特許第3,457,075号；第4,459,350号；第4,264,725号および第4,741,992号並びにResearch Disclosure、1978年6月、Item No. 17029が挙げられる。

40

【 0 0 2 3 】

本発明の熱処理性画像形成要素の、画像色調を向上させるため、プリントアウトを向上させるため、より良好な視覚コントラストを得、そしてその外観を高めるために、少量の着色剤をオーバーコート層に添加できる。青色着色剤、例えば、Victoria Pure Blue B0, Victoria Brilliant Blue G, Serva Blue WS, Aniline Blue, Page Blue G-90およびMeth

50

ylene Blueが特にこの目的のために有用である。

【0024】

フォトサーモグラフィ要素は、写真用ハロゲン化銀から本質的になる感光性成分を含む。フォトサーモグラフィ材料では、ハロゲン化銀からの潜像銀が処理の際前記の画像形成組合せ物のための触媒として作用すると信じられている。写真用ハロゲン化銀の好ましい濃度は、フォトサーモグラフィ材料中の銀ペヘネート1モル当たり0.01~10モルの範囲の写真用ハロゲン化銀である。他の感光性銀塩は、必要に応じて前記写真用ハロゲン化銀と組合せると有用である。好ましい写真用ハロゲン化銀は塩化銀、臭化銀、臭塩化銀、臭ヨウ化銀、塩臭ヨウ化銀、およびこれらのハロゲン化銀の混合物である。極微細粒子写真用ハロゲン化銀が特に有用である。写真用ハロゲン化銀は、写真技術分野において周知の操作により製造することができる。写真用ハロゲン化銀を形成するための前記操作および形態は例えば、Research Disclosure、1978年12月、Item No. 17029およびResearch Disclosure、1978年6月、Item No. 17643に記載されている。例えば、米国特許第4,435,499号に記載されているように、平板状粒子感光性ハロゲン化銀もまた有用である。写真用ハロゲン化銀は、前記のResearch Disclosure刊行物に記載されているように、洗浄しなくても洗浄してもよく、化学増感し、カブリ形成に対して保護し、保存中の感度低下に対して安定化することができる。ハロゲン化銀は、例えば米国特許第4,457,075号に記載されているようにその場で製造するか、または写真技術分野で公知の方法により別途製造することもできる。

10

20

【0025】

フォトサーモグラフィ要素は典型的に、有機銀塩酸化剤、好ましくは長鎖脂肪酸の銀塩を含有する酸化-還元画像形成組合せ物を含んでなる。前記の有機銀塩はイルミネーションの際の暗色化に対して抵抗性を有する。好ましい有機銀塩酸化剤は、炭素数10~30の長鎖脂肪酸の銀塩である。有用な有機銀塩酸化剤の例は、銀ペヘネート、銀ステアレート、銀オリエート、銀ラウレート、銀ヒドロキシステアレート、銀カプレート、銀ミリステートおよび銀パルミテートである。有機銀塩酸化剤の組合せもまた有用である。脂肪酸の有機銀塩ではないが有用な有機銀塩酸化剤の例は銀ベンゾエートおよび銀ベンゾトリアゾールである。

【0026】

フォトサーモグラフィ要素中の有機銀塩酸化剤の最適濃度は、所望画像、特定の有機銀塩酸化剤、特定の還元剤および特定のフォトサーモグラフィ要素に依って変動する。有機銀塩酸化剤の好ましい濃度は、要素中の銀1モル当たり有機銀塩酸化剤が0.1~100モルの範囲内である。有機銀塩酸化剤の組合せが存在する場合は、有機銀塩酸化剤の総濃度が、前記の濃度範囲内であることが好ましい。

30

【0027】

各種の還元剤が本発明のフォトサーモグラフィ要素において有用である。画像形成組合せ物中の有用な還元剤としては置換フェノールおよびナフトール、例えば、ビス- - ナフトール；ポリヒドロキシベンゼン、例えば、ヒドロキノン、ピロガロールおよびカテコール；アミノフェノール、例えば、2,4-ジアミノフェノールおよびメチルアミノフェノール；アスコルビン酸還元剤、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ケタールおよび他のアスコルビン酸誘導体；ヒドロキシルアミン還元剤；3-ピラゾリドン還元剤、例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドンおよび4-メチル-4-ヒドロキシルメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン；およびスルホンアミドフェノール並びにフォトサーモグラフィ要素において有用であることが知られている他の有機還元剤、例えば、米国特許第3,933,508号、米国特許第3,801,321号およびResearch Disclosure、1978年6月、Item No. 17029に記載されているものが挙げられる。有機還元剤の組合せもフォトサーモグラフィ要素において有用である。

40

【0028】

フォトサーモグラフィ要素の好ましい有機還元剤は、米国特許第3,801,381号に

50

記載されているようなスルホンアミドフェノール還元剤である。有用なスルホンアミドフェノール還元剤の例は 2, 6 - ジクロロ - 4 - ベンゼンスルホンアミドフェノール; ベンゼンスルホンアミドフェノール; および 2, 6 - ジプロモ - 4 - ベンゼンスルホンアミドフェノール、並びにそれらの組合せ物である。

【0029】

フォトサーモグラフィ要素中の有機還元剤の最適濃度は、特定のフォトサーモグラフィ要素、望ましい画像、処理条件、特定の有機銀塩酸化剤、および特定のポリアルコキシシランのようなファクターに依り変動する。

フォトサーモグラフィ要素は好ましくは、活性剤 - トナーもしくはトナー促進剤としても知られているトーニング剤を含む。トーニング剤の組合せもまたフォトサーモグラフィ要素において有用である。有用なトーニング剤およびトーニング剤の組合せ物の例は、例えば、Research Disclosure、1978年6月、Item 17029 および米国特許第4, 123, 282号に記載されている。有用なトーニング剤の例としては、フタルイミド、N - ヒドロキシフタルイミド、N - カリウム - フタルイミド、スクシンイミド、N - ヒドロキシ - 1, 8 - ナフタルイミド、フタラジン、1 - (2H) - フタラジノンおよび2 - アセチルフタラジノンが挙げられる。

【0030】

後処理画像安定剤および潜像保存安定剤はフォトサーモグラフィ要素において有用である。フォトサーモグラフィ技術分野において知られている任意の安定剤が前記のフォトサーモグラフィ要素のために有用である。有用な安定剤の具体例としては、例えば、米国特許第4, 459, 350号に記載されているような光分解上活性な安定剤および安定剤前駆体が挙げられる。有用な安定剤の他の例としてはアゾールチオエーテルおよびブロック化アゾリンチオン安定剤前駆体並びにカルバモイル安定剤前駆体が挙げられ、例えば、米国特許第3, 877, 940号に記載されているものである。

【0031】

前記のフォトサーモグラフィ要素およびサーモグラフィ要素は有用画像の形成を助けることが知られている添加物を含有することができる。フォトサーモグラフィ要素は、スピード増加化合物として作用する現像改質剤、増感色素、硬化剤、帯電防止剤、可塑剤および潤滑剤、塗布助剤、蛍光増白剤、吸収色素およびフィルター色素を含有することができ、これらは、例えば、Research Disclosure、1978年12月、Item No. 17643 および Research Disclosure、1978年6月、Item 17029 に記載されている。

【0032】

本発明の熱処理性画像形成要素は、含浸塗布、エアナイフ塗布、カーテン塗布もしくはホッパーを用いる押出し塗布をはじめとする、当該技術分野において知られている塗布操作により、支持体上に層を塗布することにより製造できる。望ましい場合には、2層以上の層を同時に塗布する。

分光増感色素は、要素にさらなる活性を付与するためには、フォトサーモグラフィ要素において有用である。有用な増感色素は、例えば、Research Disclosure、1978年6月、Item No. 17029 および Research Disclosure、1978年12月、Item No. 17643 に記載されている。

【0033】

前記のフォトサーモグラフィ要素は、露光および処理前のフォトサーモグラフィ要素の安定化を助けるための熱安定剤を含む。このような熱安定剤は、保存中のフォトサーモグラフィ要素の安定性を向上させる。好ましい熱安定剤は2 - ブロモ - 2 - アリールスルホニルアセトアミド、例えば、2 - ブロモ - 2 - p - トリスルホニルアセトアミド; 2 - (トリプロモメチルスルホニル) ベンゾチアゾール; および6 - 置換 - 2, 4 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、例えば、6 - メチルもしくは6 - フェニル - 2, 4 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジンである。

【0034】

10

20

30

40

50

熱処理性要素は各種形態のエネルギー手段により露光する。フォトサーモグラフィ要素の場合、かかるエネルギー形態としては写真用ハロゲン化銀が感度を有するものであって、電磁スペクトルの紫外域、可視域および赤外域、同時に電子線および γ -線、 x -線、 α -粒子、中性照射線、並びにレーザーにより発生する非コヒーレント（ランダム相）またはコヒーレント（相状態の）形態の微粒子波様ラジアントエネルギーの他の形態が挙げられる。露光は、写真用ハロゲン化銀の分光増感に依って、モノクロマチック、オルトクロマチックまたはパנקロマチックである。像様露光は好ましくは、フォトサーモグラフィ要素中に現像可能な潜像を生じさせるのに十分な時間および強度である。

【0035】

フォトサーモグラフィ要素の像様露光後、要素を単に熱処理温度まで全体的に加熱することにより、得られた潜像を現像する。この全体的加熱には、単にフォトサーモグラフィ要素を現像画像が形成されるまで、例えば、約0.5～約60秒間約90～180の範囲内の温度まで加熱することが含まれる。熱処理温度を増減することにより、処理時間を増減することが可能である。好ましい熱処理温度は約100～約130の範囲内である。

10

【0036】

サーモグラフィ要素の場合は、熱エネルギー源および画像形成手段は、像様熱露光源およびサーモグラフィ画像形成技術分野において知られている手段であることができる。サーモグラフィ画像形成手段は、例えば、赤外線加熱手段、レーザー、マイクロ波加熱手段等であることができる。

20

フォトサーモグラフィおよびサーモグラフィ画像形成技術分野において知られている加熱手段は、露光フォトサーモグラフィ要素のために望ましい処理温度を提供するのに有用である。加熱手段は、例えば、簡単なホットプレート、アイロン、ローラー、加熱ドラム、マイクロ波加熱手段、加熱空気等である。

【0037】

熱処理は好ましくは周囲状態の圧力および湿度の下で実施する。通常の大気圧および湿度範囲外の状態も有用である。

熱処理性要素の成分は、所望画像を得るものならば、要素の任意の位置にあってよい。望ましい場合は、1種以上の成分を要素の1層より多くの層中に配置することができる。例えば、ある場合は、あるパーセントの還元剤、トナー、安定剤および/または他の添加剤を要素のフォトサーモグラフィ画像形成層上のオーバーコート層中に包含せしめることが望ましい。ある場合は、このことは、要素の層中でのある添加物の移動を低減する。

30

【0038】

画像形成組合せ物の成分は、所望画像を得るために、互いに“組合わされた状態”にあることが必要である。本明細書中の用語“組合わされた状態(in association)”とは、フォトサーモグラフィ要素中で写真用ハロゲン化銀および画像形成組合せ物は互いに所望処理を可能にし、かつ有用画像を形成するような位置にあることを意味する。

【0039】

本発明の熱処理性画像形成要素は、バッキング層を含むことが好ましい。本発明に用いられるバッキング層は、最外層であり、支持体の画像形成層とは反対面上に位置する。このバッキング層は典型的にバインダーおよびマット剤からなり、このマット剤は、所望の表面粗さを与えるのに十分な量バインダー中に分散されている。

40

【0040】

広範囲の各種材料を用いて、熱処理性画像形成要素の要件に合致するバッキング層を製造することができる。バッキング層は無色透明であるべきであり、かつ、フォトサーモグラフィ要素のセンシトメトリ特性、例えば、最少濃度、最高濃度および写真スピードに悪影響を与えるものであるべきではない。有用なバッキング層としては、米国特許第4,828,971号、第5,310,640号および第5,547,821号（これら特許の開示のすべてを引用することにより本願に包含する）に記載されているように、ポリ(ケ

50

イ酸)およびポリ(ケイ酸)と適応可能な水溶性ヒドロキシル含有モノマーもしくはポリマーからなるものが挙げられる。

【0041】

バッキング層は好ましくは50より高い、さらに好ましくは100より高いガラス転移温度、および粗さ平均(Roughness Average; Ra)値が0.8より高い、さらに好ましくは1.2より高い、最も好ましくは1.5より高いような表面粗さを有する。米国特許第4,828,971号に記載されているように、粗さ平均値(Ra)は、粗さの平均線からの全偏差の算術平均である。

【0042】

本願画像形成要素は、電子導電層を含有することもでき、この層は、米国特許第5,310,640号によれば、前記支持体のいずれかの面上に位置することができる内部層である。電子導電層は好ましくは 5×10^{10} オーム/平方未満の内部抵抗率を有する。

本発明の熱処理性画像形成要素においては、無機もしくは有機のマット剤を用いることができる。有機マット剤の例は、ポリマー、例えば、アクリル酸およびメタクリル酸のポリマーエステル、例えば、ポリ(メチルメタクリレート)、スチレンポリマーおよびコポリマー等の粒子(ビーズ状であることが多い)である。無機マット剤の例は、ガラス、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の粒子である。マット剤およびその使用方法は米国特許第3,411,907号および第3,754,924号にさらに記載されている。

【0043】

所望の粗さを付与するのに必要なマット剤の濃度は、粒子の平均直径およびバインダー量に依存する。好ましい粒子は、約1~約15マイクロメートル、好ましくは2~8マイクロメートルの平均直径を有するものである。マット粒子は1平方メートル当り好ましくは約1~約100mgの濃度で使用するすることができる。

本発明を以下の例によりさらに具体的に説明する。

【0044】

【実施例】

例1

0.114mm厚さのポリ(エチレンテレフタレート)フィルム支持体にフォトサーモグラフィ画像形成層および保護オーバーコート層を塗布することにより熱処理性画像形成要素を製造した。熱処理性画像形成要素の層は、支持体上に、当該技術分野において知られている塗布方法、例えば、含浸塗布、エアナイフ塗布、カーテン塗布またはホッパーを用いる押出し塗布により塗布する。フォトサーモグラフィ画像形成組成物は、85重量部のメチルイソブチルケトンおよび15重量%のアセトンを含む溶媒混合物を用いて塗布して、以下の乾燥組成を有する画像形成層を形成した：

【0045】

【表1】

10

20

30

第1表

成 分	乾燥塗布量 (g/m ²)
銀べへネート	1. 0 7 2
A g B r	0. 1 9 3
スクシンイミド	0. 2 5 0
* 界面活性剤	0. 0 0 6
2-ブromo-2-p-トリルスルホニルアセトアミド	0. 0 7 0
2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1)マフト (m a p h t h o))) -S-トリアジン	0. 0 1 7
増感色素	0. 0 0 6
4-ベンゼンスルホンアミドフェノール	1. 1 2 9
**バインダー	4. 6 7 8

10

20

【0046】

* ポリシロキサン液体(商標名S F - 9 6、General Electric Company製)

** ポリ(ビニルブチラル)(商標名B u t v a r 7 6樹脂、Monsanto Company製)

保護オーバーコート層を調製するために、先ず第一に29.4重量%の水、1.2%の1Nのp-トルエンスルホン酸、34%のメタノールおよび35.4%のテトラエトキシシランを混合して16.3重量%のポリ(ケイ酸)溶液を用意することによりポリケイ酸溶液を調製した。このポリ(ケイ酸)を、ポリビニルアルコール、PVA(E l v a n o l 5 2 ~ 2 2、Dupont製、86~89%加水分解されたもの)および水中の水溶性ポリビニルアセタール(P V A c e t a l)と混合し、以下の組成となるように画像形成層上に塗布した:

30

【0047】

【表2】

第2表

成 分	乾燥塗布量 (g/m ²)
ポリケイ酸	1. 6 5 0
ポリビニルアルコール/ポリビニルアセタール	1. 1 0 0
界面活性剤*	0. 0 3 0 8

40

【0048】

* p-イソノニルフェノキシポリグリシドール界面活性剤(商標S u r f a c t a n t 1 0 G、Olin Corporation製)

50

以下の水溶性ポリビニルアセタールを以下の実施例に用いた。

【 0 0 4 9 】

【 表 3 】

第3表

ポリマー（前記構造）	名 称
$R=CH_3$, $x=10$, $y=90$	P-1
$R=CH_3$, $x=20$, $y=80$	P-2

10

【 0 0 5 0 】

ポリビニルアセタールの製造：

100 g の V i n o l 107 を 900 mL の水に添加し、次いで 90 まで 1 時間加熱して透明溶液とした。この溶液を 10 まで冷却し、57 mL の 36 % 塩酸を添加し、次いでこの混合物を 10 まで冷却した。8 g のアセトアルデヒドを次に十分攪拌しながら添加した。この混合物を 10 で 30 分間、次いで 35 で 4 時間攪拌した。溶液 pH を 10 % 水酸化ナトリウムを用いて 7 に調整し、次いで溶液を 16 時間透析した。得られた透明溶液は 7.8 % の固体を含有した。NMR 分析によれば、ポリビニルアセタールポリマーは 10 mol % のアセタールおよび 90 mol % のアルコールを含有していた。

20

【 0 0 5 1 】

各オーバーコート変形物について、オーバーコート層の画像形成層への接着性を、実用テープ接着試験および 90 ° 剥離試験を用いて評価した。

実用テープ試験：35 mm 巾の試料を調製し、テーブル上に平坦に置いた。3 M 製の S c o t c h M a g i c T a p e # 811 の裁断物を試料の幅方向を横切るように載置し、均一接着を確保するために手で平坦にした。テープを手で引き剥がして、オーバーコート層の剥離 % を測定して接着性と関連づけた。理想的には剥離度はゼロとなる。各試料について試験を 10 回行った。

【 0 0 5 2 】

90 ° 剥離試験：35 mm 幅 × 10 cm 長の塗布試料を用いて、1 片の S c o t c h M a g i c T a p e # 610 (3 M 製) を試料の長手方向に沿って載置した。次にテープを約 1.27 cm 幅にトリミングして、次いで試料を平坦面上に載置した。表面に対して 90 ° でテープを引剥がすと、オーバーコートはテープと共に、取り除かれ、5 cm / 分の速度でテープ / オーバーコートを取り除くための力を I n s t r o n M o d e l 1122 を用いて測定した。この力を次にテープ幅で標準化し、N / m の単位で報告する。値が大きい程、オーバーコートの画像形成層への接着性は強い。「剥離せず」とはオーバーコートが除去されなかったことを示す。

30

【 0 0 5 3 】

センシトメトリーへのポリ（ビニルアセタール）添加物の効果は、露光（ 10^{-3} 秒、E G & G , W r a t t e n 29 フィルター）し、次いで 5 秒間 119 で熱処理後の各試料の Dmin、相対スピードおよび Dmax を測定することにより決定した。すべての試料について、センシトメトリーは、オーバーコートに P S A / P V A だけを有する比較塗膜と同等であった。

40

【 0 0 5 4 】

次表には、ポリビニルアセタール含有オーバーコートとその接着性の結果を列挙する。

【 0 0 5 5 】

【 表 4 】

第4表

例	水溶性PV アセタール	PVA/PV アセタール	テープ接着性 (除去%)	90°剥離力 (N/m)	乾燥オーバーコート 中のPVアセタール (%)
比較	なし	100/0	84	4.6	0
本発明	P-1	9/1	80	剥離せず	4
本発明	P-1	4/1	25	剥離せず	8
本発明	P-1	1/1	28	5.2	20
本発明	P-2	9/1	33	剥離せず	4
本発明	P-2	4/1	12	剥離せず	8
本発明	P-2	1/1	0	7.9	20

【0056】

ポリビニルアセタール添加物の好ましい濃度範囲は、乾燥オーバーコートの5～25wt%であり、20%が最も好ましい。

例2

ポリビニルアセタールを、比較の水溶性ポリマー(C-1, C-2, C-3, C-4)と代えた以外は例1を反復した。オーバーコート溶液に添加した場合、これらの比較ポリマーは混合物の沈澱を引き起し、塗布できなかった。このことは、水溶性ポリマー混合物のすべてにより、ポリビニルアセタールを用いた場合と同様の利点が得られるものではないことを実証する。

【0057】

C1はポリビニルピロリジノンであり、

C2はポリ(2-アミノエチルメタクリレート塩酸塩)であり、

C3はポリ(2-アミノエチルメタクリレート塩酸塩-コ-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、90/10モル比であり、

10

20

30

40

50

C 4 はポリ（プロピレングリコールモノメタクリレート）である。

【0058】

本発明は、熱処理性画像形成要素を著しく改良する。親水性オーバーコート層、例えば、ポリ（ケイ酸）およびポリ（ビニルアルコール）を含有する層によれば、このような要素に優れた保護を与える。しかしながら、疎水性画像形成層、例えば、ポリ（ビニルブチラール）を含有するものに対する、前記のオーバーコート層の接着度は、親水性層と疎水性層との適合性が欠如しているため不十分である。水溶性、ヒドロキシ含有モノマーもしくはポリマーおよびポリビニルアセタールの混合物を添加すると、不十分な接着性の課題が克服され、塗布および取り扱いが簡単で、環境上の利点を有し、センシトメトリー効果に悪影響を与えない、低コストで容易に入手可能な材料を用いて前記課題が克服される。

10

追加の実施態様

前記水溶性ヒドロキシ含有ポリマーがポリビニルアルコールである本発明の熱処理性画像形成要素。

【0059】

式（II）において、R が CH_3 、x が 10、y が 90 である本発明の熱処理性画像形成要素。

式（II）において、R が CH_3 、x が 20、y が 80 である本発明の熱処理性画像形成要素。

前記支持体がポリ（エチレンテレフタレート）フィルムである本発明の熱処理性画像形成要素。

20

【0060】

前記要素が、支持体の前記画像形成層と反対面上にバックング層を含む本発明の熱処理性画像形成要素。前記バックング層は好ましくはバインダーおよびバインダー中に分散したマト剤を含む。

前記画像形成層が、

（a）写真用ハロゲン化銀、

（b）（i）有機銀塩酸化剤を、

（ii）前記有機銀塩酸化剤のための還元剤と共に含む画像形成性組合せ物、並びに

（c）トーニング剤

30

を含んでなる本発明の熱処理性画像形成要素。

【0061】

前記画像形成層がポリ（ビニルブチラール）バインダーを含んでなる本発明の熱処理性画像形成要素。

ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム支持体を含んでなる熱処理性画像形成要素であって、前記支持体がある一面上にポリ（ケイ酸）およびポリ（ビニルアルコール）からなるバックング層を有し、そしてその反対面上に順に、ハロゲン化銀、銀べヘネートおよびポリ（ビニルブチラール）を含むフォトサーモグラフィ画像形成層、並びにポリ（ケイ酸）およびポリ（ビニルアルコール）とポリビニルアセタールの混合物からなるオーバーコート層を有する本発明の熱処理性画像形成要素。

40

【0062】

【発明の効果】

オーバーコートにポリビニルアセタールを使用して、典型的に親水性のオーバーコートと、典型的に疎水性の画像形成層間の接着性を向上させるという困難な課題を克服する。さらに、オーバーコートにポリビニルアセタールを使用すると、極めて効果的な接着性が得られるばかりでなく、低コストでまた塗布および取り扱いが簡単で、環境上の利点を有し、センシトメトリー効果に悪影響を与えない。本発明の熱処理性画像要素に用いられるオーバーコート層は、前記したようないくつかの重要な機能を発揮する。

フロントページの続き

- (72)発明者 チャールズ レオ バウアー
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 8 0 , ウェブスター, インペリアル ドライブ 1 2 2 7
- (72)発明者 ウェイン アーサー ボウマン
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 6 8 , ウォルウォース, レウイス ロード 4 8 3 0

審査官 川村 大輔

- (56)参考文献 特開平07-319106(JP, A)
特開昭63-089841(JP, A)
特開平02-296238(JP, A)
特開平02-079039(JP, A)
特開平09-104170(JP, A)
特開平02-147294(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/28-5/46

G03C 1/498