(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3623566号
(P3623566)
(45)発行日　平成17年2月23日(2005.2.23)　(24)登録日　平成16年12月3日(2004.12.3)

(51)Int.Cl.[7]	F I
G03C 1/498	G03C 1/498 502
G03C 1/76	G03C 1/76 351

請求項の数 4　(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平7-298253
(22)出願日	平成7年11月16日(1995.11.16)
(65)公開番号	特開平8-220687
(43)公開日	平成8年8月30日(1996.8.30)
審査請求日	平成14年11月13日(2002.11.13)
(31)優先権主張番号	9423571
(32)優先日	平成6年11月22日(1994.11.22)
(33)優先権主張国	英国(GB)

(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】光熱写真材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

光熱写真媒体に該媒体用の２種以上の非増感ハレーション防止またはアキュータンス染料を組み合わせてなる光熱写真材料であって、該２種以上の染料が異なる波長で吸収極大を有し、当該最長および最短波長の極大値間の波長差が少なくとも20nmであり、かつ、該染料の少なくとも１種の極大吸光度波長が該光熱写真媒体の最大感度波長より長いことを特徴とする、光熱写真材料。

【請求項２】

該染料の１種の極大吸光度波長が他の該染料の極大吸光度波長より少なくとも50nm長く、かつ、該２種以上の染料の極大吸光度のうちの最短波長が該光熱写真媒体の最大感度波長から20nm以内にある、請求項１に記載の光熱写真材料。

【請求項３】

該アキュータンスまたはハレーション防止染料が当該照射波長において０．３～１．０の光学濃度を提供する、請求項１または２に記載の光熱写真材料。

【請求項４】

該最大感度波長が６００ｎｍより長い、請求項１～３のいずれか１項に記載の光熱写真材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に狭帯域放射線源への暴露によって写真媒体を画像形成する方法に使用されるハレーション防止／アキュータンス系に関する。

【０００２】

【従来の技術】

画像形成材料の低解像力分解能は、その材料中の界面での光散乱により起こる目的とする画像形成領域に隣接する領域での望ましくない露光により生じる。この問題を克服するために、非増感吸収体を、その媒体（アキュータンス染料）内または別個の層（ハレーション防止層）内のどちらかに導入する。

【０００３】

一般に、ハレーション防止またはアキュータンス染料は、画像形成媒体のスペクトル応答に適合した吸収スペクトルを有するように選択される（米国特許第　４，５８１，３２５号、欧州特許第　３７７，９６１号および米国特許第　５，１３５，８４２号に開示）。これは、広帯域源、例えば日光、タングステン電球またはキセノンアークを用いた場合であり、その媒体に画像形成し得る如何なる波長の反射光または散乱光をも吸収し得る。

【０００４】

狭帯域露光装置の場合、その状況は異なる。通常、レーザーおよび発光ダイオード（ＬＥＤ）　などの装置は、通常の感光性媒体のスペクトル応答より狭い、非常に狭い波長領域（例えば数ｎｍ）内に放射線を放射し、ハレーション防止およびアキュータンス吸収体を画像形成媒体の全感光性領域に広げることは有効でなく、逆効果であるかもしれない。

【０００５】

これは特に光熱写真材料の場合に関連し、それは一旦目的を果たせばハレーション防止またはアキュータンス染料を洗い出すか、または化学的に漂白する湿式処理法の有用性を有さない。最終画像の汚染を回避するために、光熱写真材料のアキュータンスまたはハレーション防止の用途に用いられる吸収体は、実質的に裸眼で見えないか（赤外感応材料の場合に可能であるように）、または熱処理条件下で漂白性であるか、のどちらかでなければならない。その「不可視」法が、米国特許第　４，５８１，３２５号および欧州特許第　３７７，９６１号に開示され、および「漂白性」法が米国特許第　５，１３５，８４２号に開示されている。

【０００６】

実際、数日間は本当に不可視であり、漂白性法ではなおいくらか残留ステインが残存するか、適切な漂白を行うのに処理時間の延長が必要であり、従って適当な画像の鮮鋭度（ｓｈａｒｐｎｅｓｓ）　と一致するように、使用される染料の量を低減する必要がある。従って、狭帯域源、例えばレーザーによる露光による最適画像鮮鋭度を得るには、レーザー出力に適合する強く狭い吸収帯域を有するアキュータンスおよびハレーション防止染料を選択する。これらの方法は理想的であるとは証明されておらず、最終画像の分解能には改善の余地がある。

【０００７】

また、非増感染料は、各層が異なる波長に対して増感される多層写真系の色分解の改良にも用いられる。

【０００８】

典型的カラーネガフィルムには、例えば、青感性層、緑感性層および赤感性層を、基材の最も外部に青感性層、および基材の最も近くに赤感性層を有するように含有する。青感層のすぐ下には、通常、最も外部の層を通過する青色光を吸収し、他の波長の光を透過する黄色フィルターを供する。これは外層のためのハレーション防止作用を提供するだけでなく、写真エマルジョンが本質的に青色光に感応することに起因する青色光による内層の望ましくない露光も防止する。同様に、マゼンタフィルターを緑色層の下に配置して、その層のハレーションを防止し、赤色層の望ましくない露光を防止する。

【０００９】

偽カラー用材料は通常、赤外（および／または可視）の異なる部分に対して増感される２つ以上の感光層を含み、２種以上の独立して変調された光源、レーザーまたはＬＥＤ　に

よる露光用に設計されている。層間のクロストーク（ｃｒｏｓｓ－ｔａｌｋ）をフィルターにより、または各層のその他との相対感度を制御すること（およびそれに応じて各光源の強度を調節すること）により、またはこれらの方法の組合せにより低減する（欧州特許第　４７９，１６７号および同　５０２，５０８号に開示されている）。

【００１０】

染料を色分解の目的に対して選択し、その染料の吸収スペクトルをそのすぐ上の層のスペクトル応答にできるだけ接近するように合わせる。より長波長での吸収を低減して下層の減感を回避することは重要であると考えられる。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明の第１の態様では、光熱写真媒体を含有する材料を狭帯域放射線源に暴露する工程から成る光熱写真材料の画像形成方法であって、該材料が、該狭帯域源の最大出力波長から１０ｎｍ以内に吸収最大（λ_{max}　）を提供し、波長（λ_{max}＋５０）ｎｍにおいて少なくとも０．０５の光学濃度を提供する１種以上の非増感アキュータンスまたはハレーション防止染料を該媒体と関連して含有する光熱写真材料の画像形成方法を提供する。

【００１２】

本発明の第２の態様では、光熱写真媒体用の２種以上の非感光性ハレーション防止またはアキュータンス染料と関連して少なくとも１種の光熱写真媒体を含有する光熱写真材料であって、該染料が異なる波長で吸収最大を有し、最長および最短波長の最大の間の波長差が少なくとも２０ｎｍ、通常少なくとも３０ｎｍ、好ましくは少なくとも５０ｎｍであり、該染料の少なくとも１種の最大吸光度波長が該光熱写真媒体の最大感度波長より長い、光熱写真材料を提供する。

【００１３】

「非増感染料」の語は、それが要素中に存在することにより媒体の分光感度を拡張しない染料を表すのに用いられる。

【００１４】

好ましい露光源は、７００～９００ｎｍ、より好ましくは７５０～８５０ｎｍの範囲内の出力を有するレーザーダイオードである。最良の結果を得るには、その光源の出力はその媒体の感度最大（例えば、それらの５０ｎｍ以内）またはその付近であるべきである。

【００１５】

染料は、光熱写真媒体に対してアキュータンスまたはハレーション防止作用を提供し得るものでなければならないが、光熱写真媒体と同一層内、隣接層内、または透明非感光性層のみが介在するならば、非隣接層内に存在してもよい。例えば、染料および光熱写真媒体を、透明基材の反対側に被覆してもよい。

【００１６】

好ましくは、その媒体は、感光性ハロゲン化銀触媒と反応的に関連する非感光性有機銀塩酸化剤および還元剤を含有するドライシルバー型のものである。

【００１７】

上記媒体の最大感度波長は、スペクトルの可視領域または近赤外領域内の何処にあってもよいが、好ましくは＞　６００ｎｍ、より好ましくは＞　７００ｎｍ、および最も好ましくは約　８００ｎｍである。

【００１８】

本発明の光熱写真媒体は、目的とする露光波長よりも実質的に（例えば、５０ｎｍ以上）長い波長におけるかなり大きい吸光度（少なくとも０．０５、好ましくは少なくとも　０．１のＯＤ）に寄与する少なくとも２種のハレーション防止染料またはアキュータンス染料を有する。この特殊な吸光度は、画像鮮鋭度をかなり改良することが分かっている。

【００１９】

媒体内の増感染料、アキュータンス染料およびハレーション防止染料により吸収される放射線の一部は、より長波長においてルミネセンス（ｌｕｍｉｎｅｓｃｅｎｃｅ）（即ち、蛍光または燐光）の形で再放射されると信じられている。かなりの比率の増感染料が「遊

離」したままである（即ち、ハロゲン化銀粒子表面で吸着されていない）のでドライシルバー材料は特にルミネセンスを受けやすく、蛍光がより生じやすい。

【００２０】

典型的な光熱写真（および特に赤外増感光熱写真）媒体は、かなりフラットなスペクトル応答を示し（即ち、Ｗ　ｎｍで最大感度があるが、Ｗ＋５０またはＷ＋１００　ｎｍでもかなりの感度がある）、従ってそのルミネセンスにより「二次（ｓｅｃｏｎｄａｒｙ）」画像密度を生ずることが可能であり、その内のいくらかは予定した画像領域に隣接する領域に存在し、鮮鋭度の損失を招く。より長波長に付加的なハレーション防止およびアキュータンス吸収を提供することにより、本発明はルミネセンスの作用を低減する。

【００２１】

ハレーション防止染料は、媒体内で散乱または反射される放射線を吸収するために、従来の材料がそうであるように、露光波長で強い吸収（例えば、　０．３以上のＯＤ）を提供しなければならない。好ましくは、その染料は露光波長で　１．０以上のＯＤを提供しない。これに加えて、本発明の実施では、その染料により、露光波長よりも少なくとも５０ｎｍ長い波長において少なくとも０．０５の光学濃度が得られなければならない。２種以上の染料が存在する場合、それらの染料の最大吸光度の最短波長は、光熱写真媒体の最大感度波長から、好ましくは２０ｎｍ以内、より好ましくは１０ｎｍ以内にある。

【００２２】

露光波長より５０ｎｍ長い波長での光学濃度の上限は特にないが、実際には、露光波長での光学濃度の約５０％より大きい光学濃度から得られる有用性は僅かしかないかまたは全くない。

【００２３】

この吸収分布は、照射放射線に適合した吸収最大を有する第１染料を選択すること、および、例えば、少なくとも２０ｎｍだけより長波長に吸収最大を有する２種以上の付加的染料を適当量添加することにより最も容易に提供される。あるいは、適当な吸収分布を有するならば、単一の染料が使用されてもよい。公知の赤外染料のほとんどは要求されるのとは逆の吸収スペクトルを有する（即ち、それらは、より長波長で急速に低下するけれども、可視側では徐々に低下する）ので、２種以上の染料の使用が好ましい。好ましい赤外線感応性光熱写真の態様では、その「特殊な」吸収は可視色をほとんど提供しないため、漂白性でなくてもよい。

【００２４】

画像鮮鋭度の改良に加えて、本発明は多層、多色光熱写真構成、特に偽カラー用材料の色分解を改良し得る。前述のように、多層系では、上層に予定した光を吸収して底部層に偽の画像密度を生ずるのを防止するのにフィルターが必要である。しかしながら、これらの目的のために用いられる染料が、再放射放射線がより長波長にシフトされているルミネセンスを発する場合は、下層の望ましくない露光の公算がより大きくなり、従って色分解が悪化する。本発明に従って、上層の露光波長での吸収最大、およびこれより５０ｎｍ長い波長での少なくとも０．０５のＯＤの吸収を提供する１種以上の染料を用いることにより、その問題が多少なりとも解決される。

【００２５】

含有する染料の構造は、適当な吸収分布を有し、媒体の通常の貯蔵条件下で十分に安定であるなら、特に限定されない。２種以上の染料を用いる場合、最短波長吸収最大を有する染料は好ましくは露光源出力に適合するシャープな吸収ピークを有し、一方、より長波長吸収最大を有する染料はよりブロードな、強度の弱い吸収スペクトルを有する。如何なる従来の染料種、例えばシアニン、メロシアニン、ポリメチンまたはスクエアリリウム（ｓｑｕａｒｙｌｉｕｍ）を用いてもよい。シャープな吸収ピークが所望である場合、「剛直化（ｒｉｇｉｄｉｚｅｄ）　」誘導体（例えば、ポリメチン鎖上に架橋基を有するもの）が好ましい。

【００２６】

上記染料を従来のハレーション防止およびアキュータンス染料と正確に同一の方法で用い

てもよい、即ち、それらを、感光性媒体内に分散しても、下層として被覆しても、基材の裏面に被覆しても、もしくは上層として被覆してもよく、または、それらが、これらの配置の２つ以上に存在してもよい。全ての染料が同一層に存在する必要はない。

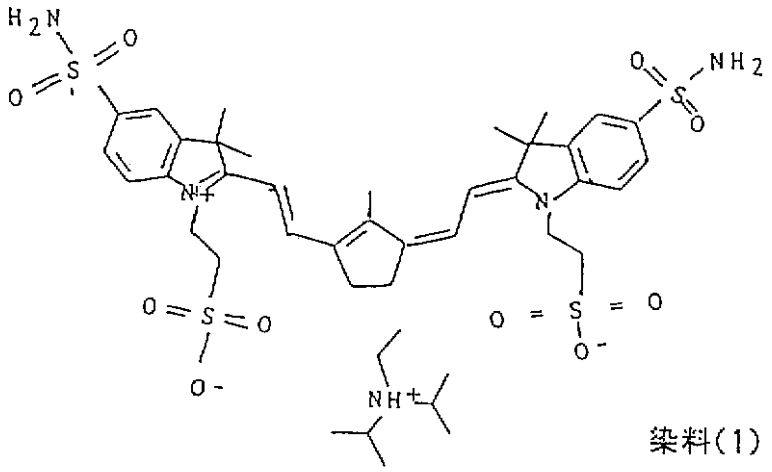
【００２７】

本発明の方法および材料を本質的に如何なる光熱写真媒体と共に用いてもよいが、それらは、白黒材料（例えば、英国特許出願第　９３０５３２４．７号に開示）およびカラー材料（例えば、欧州特許第　０４７９１６７号、同　０５０２５０８号および米国特許第　４６１９８９２号）の両方を含む赤外線感応性光熱写真材料に特に適する。

【００２８】

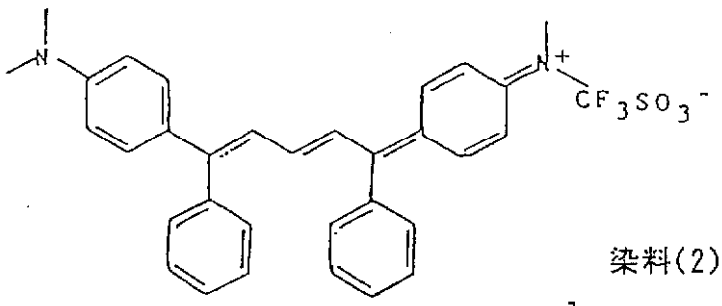
示したような（被覆層における）吸収最大を有する以下の染料をハレーション防止試験に用いた。

【化１】



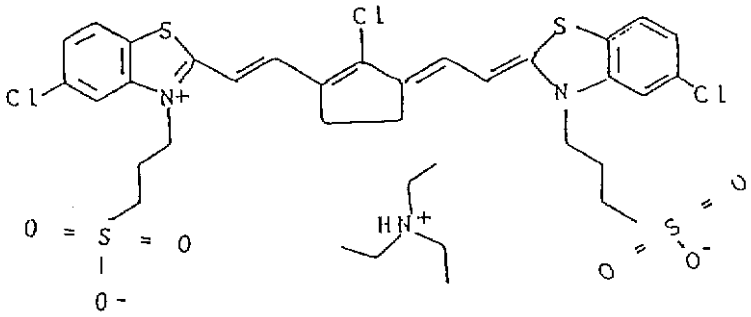
染料(1)

λmax 797 nm



染料(2)

λmax 830 nm



染料(3)

λmax 875 nm

【００２９】

１９９３年　３月１６日出願の英国特許出願第　９３０５３２４．７号の実施例５に開示の方法と同様の方法により調製した　７９０ｎｍ領域に対して増感した光熱写真媒体に関して全試験を行った。この基準（対照標準）材料は、ハレーション防止目的の（　７９７ｎｍにおいて１．１３の透過ＯＤを提供するのに十分な）透明基材の裏面に染料（１）の被膜を有するものとした。図１には、空気を基準とする、このフィルムの吸収スペクトルを示す。

【００３０】

後述のように、存在する裏面被膜を予め除去して、または除去しないで、上記基準材料の

裏面に、または媒体の上部に、または両方に、更にハレーション防止層を被覆することにより、試験材料を作製した。

【００３１】

試験露光を、他の波長の迷光を厳密に排除する狭帯域（ｎａｒｒｏｗ）カットフィルター（　７９０および　８１０ｎｍ）を通して行った。処理は　１２１℃で２５秒間行った。

【００３２】

画質試験手順

１０段階濃度ウェッジを接触ターゲット（１０ｃｍ×　０．４ｃｍ）として用い、各試料の露光時間を調節して、その段階ウェッジに沿って同じ有効露光量を得た。標準的な０～４連続ウェッジを通した露光により得られたＤ－　ｌｏｇＥ曲線を、露光量の制御のための基準として用いた。上記基準材料を、　７９０ｎｍフィルターを通して　４００秒間、および　８１０ｎｍフィルターを通して　４００秒間露光し、それに応じて、その他の被膜の露光時間を調節した。

【００３３】

処理後、ハレーション防止層を除去し、エッジスプレッド（ｅｄｇｅ－ｓｐｒｅａｄ）効果を評価するために上記画像を走査マイクロデンシトメーターを用いて横方向に走査した。これにより、曲線の傾きが画像の鮮鋭度を反映する光学濃度対距離のプロットを得た。

【００３４】

【実施例】

実施例１（対照標準）

図２には、１０段階ウェッジ画像（　７９０ｎｍ露光）に沿った様々な点における上記基準材料のマイクロデンシトメータープロットを示した。その画質はより高濃度ではっきりと低下し、その露光波長に適合したハレーション防止染料が存在するにもかかわらず、ハレーションが生じていることを示す。

【００３５】

実施例２

酢酪酸セルロース（イーストマン・コダック（Ｅａｓｔｍａｎ　Ｋｏｄａｋ）　社製のＣＡＢ５５３．０．４）（４５ｇ）をアセトン（　３００ミリリットル）に溶解し、この溶液２０ｇに染料（２）　０．０１５ｇを加えた。得られた溶液を上記基準材料の裏面に湿潤厚さ　１００μｍ　で被覆し、乾燥させた。得られた試験材料の画質を前述のように（　７９０ｎｍ露光）評価し、図３には試験材料（曲線Ａ）および同等の露光での上記基準材料（曲線Ｂ）のマイクロデンシトメータートレース（距離スケールを拡大した）を示した。付加的なハレーション防止染料の存在により、明らかに画質が改良された。

【００３６】

実施例３

ＰＶＯＨ（ポリビニルアルコール、分子量　１２５００）の原液を、水　１００ミリリットルに１０ｇを溶解することにより調製した。この溶液２０ｇに染料（１）（　０．００８ｇ）および染料（２）（　０．０１５ｇ）を加え、存在するハレーション防止層をまず除去（これは、上記層をアセトンに浸漬し、粘着テープを用いてそれを剥ぎ取り、続いて更にそのポリエステル表面をアセトンで洗浄して残存染料を除去することにより行った）した後、その混合物を上記基準材料の裏面に被覆した（湿潤厚さ　１００μｍ　）。図４には、両方とも　８１０ｎｍで露光したこの材料（曲線Ａ）および上記基準材料（曲線Ｂ）のマイクロデンシトメータートレースを示した。再度、付加的な染料を含有する試験材料は、より鮮鋭な画像を提供した。

【００３７】

実施例４

染料（１）の量を　０．００６ｇに減少した以外は実施例３と同様に、試験材料を調製した。これにより、　７９０ｎｍにおいて　０．７の染料濃度が得られ、それは上記基準材料についての対応する数値（１．１３）よりかなり低い。それにもかかわらず、その試験

材料により、図５におけるマイクロデンシトメータートレースによって示されているように、　７９０ｎｍでの露光において、より鮮鋭な画像が得られ、再度、付加的な長波長染料の有用な作用が示された。

【００３８】

実施例５

染料（３）（　０．００６ｇ）をＰＶＯＨ原液２０ｇに溶解し、上記基準材料の感光性層上部に被覆し（湿潤厚さ５０μｍ　）、存在するハレーション防止裏面被膜を所定の位置に残した。ＰＶＯＨ単独の同様の被膜を調製して、対照標準材料とした。図６には、これらの試料の　８１０ｎｍでの露光によって得られたマイクロデンシトメータートレースを示す。上記試験材料により、より鮮鋭な画像が得られたことは明らかである。

【００３９】

染料（３）の代わりに染料（１）（　０．００５ｇ）を用いて、実施例５を繰り返して、両面に被覆された染料（１）を有し、他のハレーション防止染料が存在しない試験材料が得られた。画質（　８１０ｎｍ露光）を試験したところ、図７に示したように、上記基準材料よりも、かなり劣ることが明らかとなった。これは、染料（１）のルミネセンスがハレーションを起こすという理論と一致する。

【図面の簡単な説明】

【図１】基準フィルムの吸収スペクトルである。

【図２】１０段階ウェッジ画像（　７９０ｎｍ）露光に沿った種々の点についての基準材料のマイクロデンシトメータープロットである。

【図３】実施例２の試験材料および基準材料のマイクロデンシトメータープロットである。

【図４】実施例３の試験材料および基準材料のマイクロデンシトメータープロットである。

【図５】実施例４の試験材料および基準材料のマイクロデンシトメータープロットである。

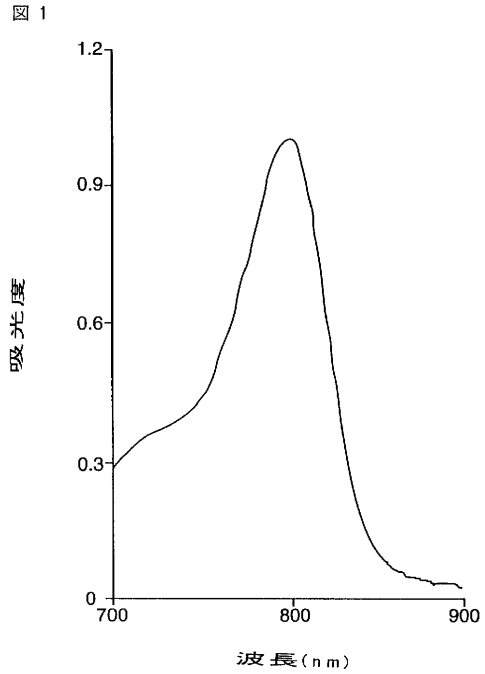
【図６】実施例５の試験材料および基準材料のマイクロデンシトメータープロットである。

【図７】実施例６の試験材料および基準材料のマイクロデンシトメータープロットである。

【図８】実施例３に用いた染料混合物の吸収スペクトルである。

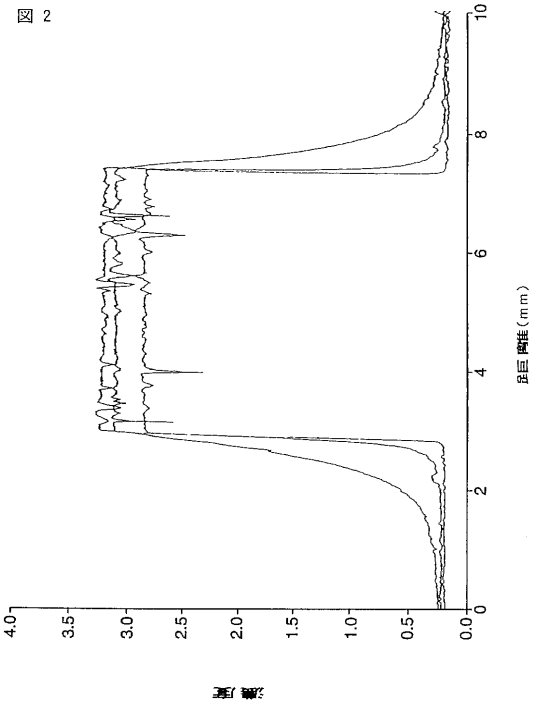
【図１】

図 1



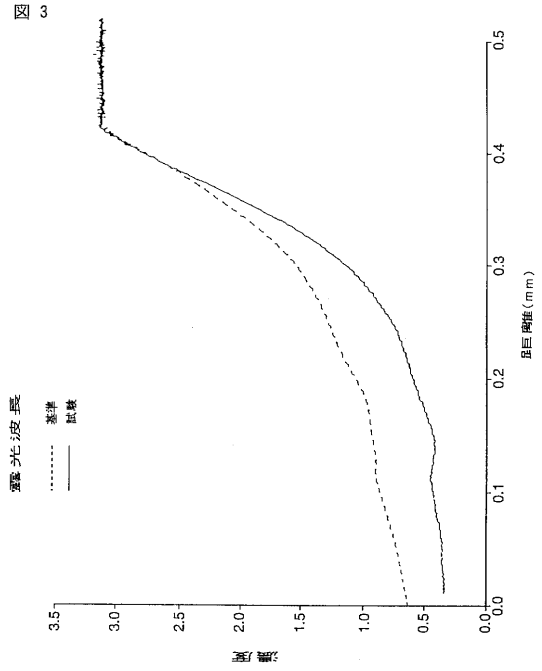
【図２】

図 2



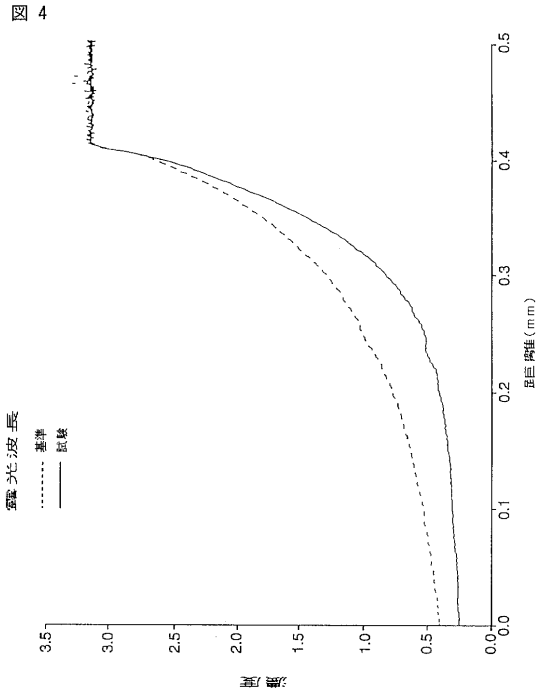
【図３】

図 3



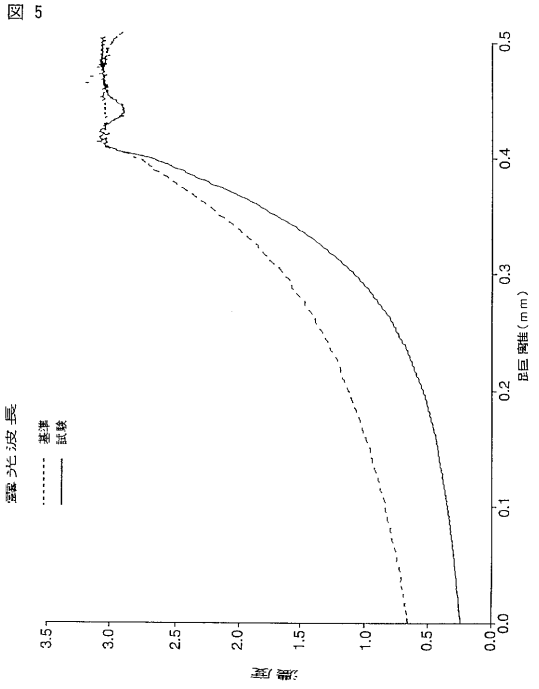
【図４】

図 4



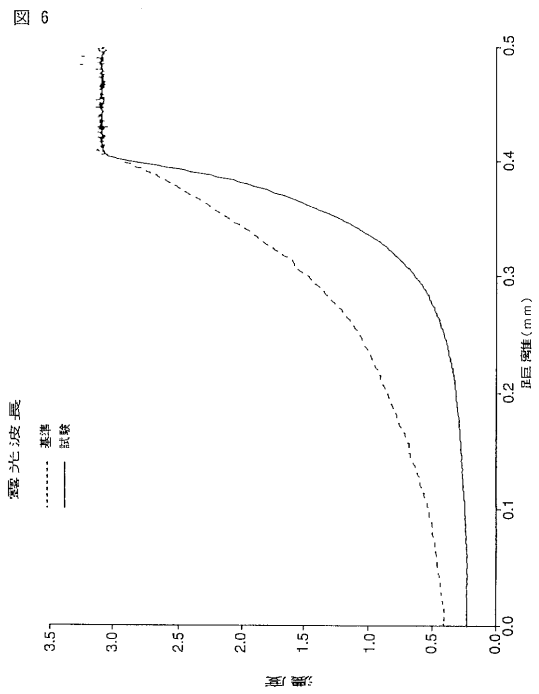
【図５】

図 5



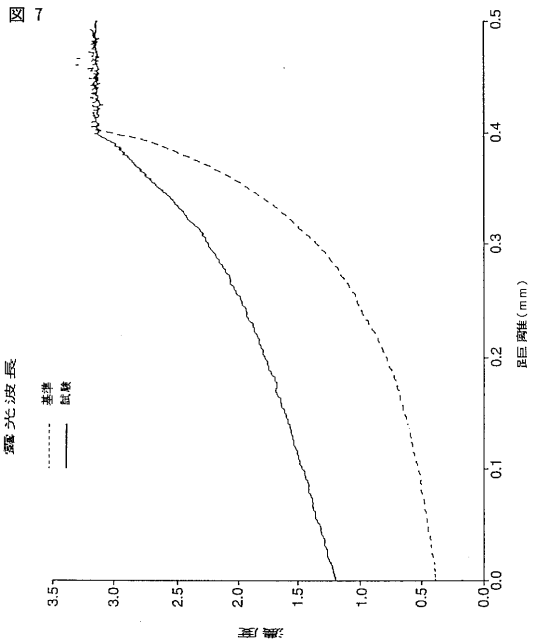
【図６】

図 6



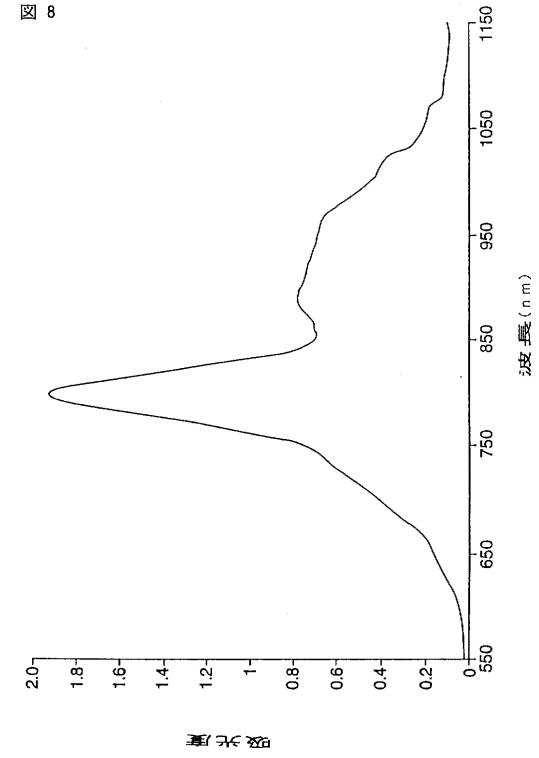
【図７】

図 7



【図８】

図 8



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 ダンカン・マクリーン・アラン・グリーブ
イギリス、イングランド、ハーロウ、ザ・ピナクルズ（番地の表示なし） ミネソタ・スリーエム・リサーチ・リミテッド内
(72)発明者 マイケル・ローレンス・パーキンソン
イギリス、イングランド、ハーロウ、ザ・ピナクルズ（番地の表示なし） ミネソタ・スリーエム・リサーチ・リミテッド内

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開平３－２６７６５（ＪＰ，Ａ）
特開平５－３２３４９８（ＪＰ，Ａ）
特開平２－２１６１４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G03C 1/498
G03C 1/76
G03C 1/83