(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
G03C 1/498

(11) 공개번호 특1999-007902
(43) 공개일자 1999년01월25일

(21) 출원번호 특1997-707425
(22) 출원일자 1997년10월20일
번역문제출일자 1997년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US 96/002802 (87) 국제공개번호 WO 96/033442
(86) 국제출원출원일자 1996년02월29일 (87) 국제공개일자 1996년10월24일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다

EA EURASIAN특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈스탄 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴

국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 체크 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀랜드 영국 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈스탄 북한 대한민국 카자흐스탄 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽골 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바크 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남

(30) 우선권주장 8/425,860 1995년04월20일 미국(US)
(71) 출원인 이메이션코포레이션 캐씨알.샘스
미국 55128 미네소타주 오크데일 이메이션 플레이스 1
(72) 발명자 밀러,제임스,알.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
윌렛트,브라이언,씨.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
린치,도린,씨.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
쿰메쓰,베키,제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
(74) 대리인 김영, 주성민

심사청구 : 없음

(54) 광열그래픽 요소용 스펙트럼 감광성 염료

요약

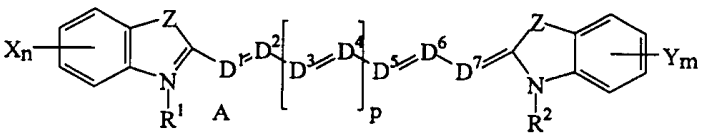
본 발명은 (a) 감광성 할로겐화은;

(b) 비감광성 환원성 은 공급원;

(c) 은 이온을 위한 환원제;

(d) 결합제; 및

(e) 스펙트럼에 감광하는 양의 하기 화학식 I의 중심 핵을 갖는 화합물을 포함하는 하나 이상의 감광성 화상 형성 층을 갖는 지지체를 포함하는 열현상가능한 광열그래픽 요소를 제공한다.



상기 식에서,

Z는 S, O, Se 또는 N-R^3이고;

R^1 및 R^2는 카르복시-치환된 알킬 이외의 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고;

R^3은 H 또는 알킬 기이고;

X 및 Y는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬 기이고;

n은 0 내지 4이고;

m은 0 내지 4이고;

m과 n의 합은 1 이상이고;

D^1 내지 D^7은 각각 독립적으로 메틴기를 나타내고, D^2, D^3, D^4, D^5 및 D^6으로부터 선택된 인접한 메틴기는 시클릭 기를 형성할 수 있고;

p는 0 또는 1이고;

A^-은 음이온이다.

명세서

발명의 배경

기술분야

본 발명은 경화 및 비경화 티오알킬 치환 시아닌 염료 및 광열그래픽 화상 요소에서 스펙트럼 민감성 염료로서의 그들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

액체 현상 없이 열에 의해 처리되는 할로겐화은 함유 광열그래픽 화상 요소(즉 열-현상 요소)는 수년간 당 업계에 공지되어 왔다. 이러한 요소들은 또한 건조 은 조성물 또는 에멀션으로 공지되어 있고, 일반적으로 (a) 조사되었을 때 은 원자를 발생시키는 감광성 화합물; (b) 비감광성 환원성 은 공급원; (c) 은 이온, 예를 들면, 비감광성 환원성 은 공급원 내 은 이온 환원제(즉, 현상제); 및 (d) 결합제가 코팅된 지지체를 포함한다.

감광성 화합물은 일반적으로 광그래픽 할로겐화은이며 상기는 비감광성 환원성 은 공급원에 대해 촉매적으로 근사해야 한다. 촉매 근접성은 광그래픽 할로겐화은에 일광을 비추거나 빛에 노출시켜 은 원자(은 알갱이, 은 클러스터 또는 은 핵으로도 알려짐)를 발생시킬 때, 이들 핵이 환원성 은 공급원의 환원에서 촉매로 작용할 수 있도록 하기 위해 이들 두 물질의 밀접한 물리적 관련을 요구한다. 은 원자(Ag^0)가 은 이온의 환원에 있어서 촉매이고, 감광성 할로겐화은이 비감광성 환원성 은 공급원과 여러 가지 다양한 방면에서 촉매적으로 근사할 수 있다는 것은 오랫동안 공지되어 온 사실이다. 할로겐화은은 예를 들면, 할로겐 함유 공급원을 환원성 은 공급원에 첨가하여 부분적 치환을 실시하거나(예로서 미국 특허 제 3,457,075호를 참고하기 바람); 할로겐화은 및 환원성 은 공급원을 동시에 침전시킴으로써(예로서, 미국 특허 제 3,839,049호를 참고하기 바람) 반응계 내에서 제조할 수 있다. 할로겐화은은 또한 반응계 밖에서 제조할 수 있고 유기 은 염에 첨가될 수 있다. 할로겐화은 입자를 광열그래픽 재료에 첨가하는 것은 문헌 [Research Disclosure, June 1978, 17029 절]에 개시되어 있다. 당 업계에는 또한 할로겐화은을 반응계 밖에서 제조할 때, 실험자가 입자의 조성 및 크기를 보다 정확히 조절할 수 있어 광열그래픽 요소에 보다 한정된 특성을 부여할 수 있고 반응계 내 기법 보다 우수한 항상성을 부여할 수 있다는 것이 보고되었다.

비감광성 환원성 은 공급원은 은 이온을 함유한 화합물이다. 대표적으로, 바람직한 비감광성 환원성 은 공급원은 10 내지 30 개 탄소 원자를 갖는 장쇄 지방족 카르복실산의 은 염이다. 베헨산의 염 또는 유사한 분자량을 갖는 산의 혼합물을 일반적으로 사용한다. 다른 유기산의 염 또는 다른 유기 화합물, 예컨데 은 이미다졸레이트이 제안되었다. 미국 특허 제 4,260,677호는 비감광성 환원성 은 공급원으로서 무기 또는 유기 은 염의 착물의 사용을 개시하고 있다.

광그래픽 및 광열그래픽 에멀션 모두에서, 광그래픽 할로겐화은을 빛에 노출시키면 은 원자(Ag^0)의 작은 클러스터가 생성된다. 이러한 클러스터들의 화상 방식 분포는 잠상으로서 당 업계에 공지되어 있다. 이러한 잠상은 일반적으로 통상의 수단에 의해서는 보이지 않는다. 그러므로, 감광성 에멀션은 추가로 처리하여 가시 화상을 형성해야한다. 이러한 가시화는 은 원자 클러스터(즉 잠상)를 갖고 있는 할로겐화은 입자에 촉매적으로 근사한 은 이온의 환원에 의해 실현된다. 이는 흑백 화상을 형성한다. 광그래픽 요소에서, 할로겐화은은 환원되어 흑백 화상을 형성한다. 광열그래픽 요소에서는 감광성 은 공급원이 환원되어 가시적 흑백 화상을 형성하며 대부분의 할로겐화은은 할로겐화은으로서 남아 있고 환원되지 않는다.

광열그래픽 요소에서 종종 현상제로도 불리는, 유기 은 염을 위한 환원제는 은 이온을 금속 은으로 환원시킬 수 있는 임의의 화합물, 바람직하게는 임의의 유기 화합물일 수 있다. 승온에서, 잠상 존재 하에, 비감광성 환원가능한 은 공급원(예, 베헨산은)은 은 이온을 위한 환원제에 의해 환원된다. 이로써 은 원소의 음성 흑백 화상이 형성된다.

메틸 갈레이트, 히드로퀴논, 치환-히드로퀴논, 테콜, 피로갈롤, 아스코르브산 및 아스코르브산 유도체와 같은 종래의 광그래픽 현상제가 유용하지만, 이들은 매우 반응성이 높은 광열그래픽 배합물을 형성하기

쉽고 광열그래픽 요소의 제조 및 코팅 중에 포그를 형성할 수 있다. 따라서 입체장애된 페놀 현상제(즉, 환원제)가 오랫동안 선호되어 왔다.

흑백 광열그래픽 요소 내 가시 화상은 통상적으로 은 원소(Ag^0)에 의해 전체로 형성되기 때문에, 최대 화상 밀도를 감소시키지 않으면서 에멀션 내 은의 양을 감소시키는 것이 쉽지 않다. 그러나, 은의 양을 감소시키는 것은 종종 에멀션 내 사용되는 원재료의 비용을 절감하고(거나) 수행 성능을 개선하는데 바람직하다. 예를 들면, 미국 특허 제 3,846,136호, 3,994,732호 및 4,021,249호에 서술된 바와 같이 토닝제를 혼입하여 광열그래픽 요소의 은 화상 색조를 개선할 수 있다.

광그래픽 및 광열그래픽용 에멀션 내의 최대 화상 밀도를 에멀션 층 내 은의 양을 증가시키지 않으면서 증가시키는 다른 방법은 에멀션 내 염료 형성 또는 염로 방출 화합물을 혼입하는 것이다. 화상 형성 시, 염료 형성 또는 염료 방출 화합물은 산화되고, 염료 및 환원된 은 화상은 동시에 노출된 영역에서 형성된다. 이러한 방식으로, 염료 증강 흑백 은 화상이 형성될 수 있다. 염료 증강 흑백 은 화상 형성 요소 및 방법은 미국 특허 제 5,185,231호에 서술되어 있다.

화상 기법은 광열그래피 분야에서 광그래픽의 기술과는 분명히 다른 것으로 오랜 동안 인식되어 왔다. 광열그래픽 용 요소는 습식 처리를 필요로하는 종래의 할로겐화은 광그래픽 용요소와는 상당히 다르다.

광열그래픽 화상 요소에서, 가시 화상은 요소 내 혼입된 현상제의 반응에 의해 발생된 열에 의해 형성된다. 열은 현상에 필수적이고 일반적으로 100℃ 보다 높은 온도가 요구된다. 반대로, 종래의 습식 처리 광그래픽 화상 형성 요소는 가시 화상을 형성하기 위해 수성 처리 베쓰 내에서 처리해야 하며(예, 현상 및 고정 베쓰) 현상은 통상적으로 보다 온화한 온도(예, 30-50℃)에서 수행한다.

광열그래픽 요소에서는 오직 소량의 할로겐화은을 사용하여 빛을 포착하고 다른 형태의 은(예, 베헨산은)을 사용하여 열에 의해 화상을 형성한다. 그리하여 할로겐화은은 비감광성 환원성 은 공급원의 현상을 위한 촉매로서 작용한다. 반대로, 종래의 습식 처리 흑백 광그래픽 요소는 현상 시 그 자체가 은 화상으로 전환되는 오직 한 형태의 은을 사용한다. 그밖에, 광열그래픽 요소는 종래의 습식 처리 할로겐화은에서 사용되었던 양의 1/100 정도로 작은 단위 면적 당 할로겐화은 양을 필요로 한다.

광열그래픽 시스템은 잠상을 형상하는데에 현상제와 함께 참여하는 베헨산은과 같은 비감광성 은 염을 사용한다. 반대로, 광그래픽 시스템은 화상 형성 과정에 직접적으로 비감광성 은 염을 사용하지는 않는다. 그 결과, 광열그래픽 요소에서의 화상은 주로 비감광성 은 공급원(베헨산은)의 환원에 의해 생성되는 반면 광그래픽의 흑백 요소에서의 화상은 주로 할로겐화은에 의해 생성된다.

광열그래픽 요소에서, 모든 시스템 화학은 그 자체로 요소내에 혼입된다. 예를 들면, 광열그래픽 요소는 요소 내에 현상제(즉, 비감광성 환원가능한 은 공급원을 위한 환원제)를 혼입시키지만 종래의 광그래픽 요소는 그렇지 않다. 현상제를 광열그래픽 요소 내로 혼입시키는 것은 광열그래픽 에멀션을 코팅할 때 포그 형성을 증가시킬 수 있다. 소위 즉석 광그래픽에서도, 현상제 화학은 현상을 원할 때 까지 감광성 할로겐화은으로부터 물리적으로 분리되어 있다. 코팅, 보관 및 처리 후 노화 시의 포그 형성을 최소화하는 광열그래픽 요소의 제조 및 제작을 위한 많은 노력이 있어왔다.

마찬가지로, 광열그래픽 요소에서, 노출되지 않은 할로겐화은은 본래부터 현상 후에도 남아 있으며, 요소는 추가 현상에 대해 안정화시켜야만 한다. 반대로, 할로겐화은은 현상 후에 광그래픽 요소로부터 제거하여 추가의 화상 형성을 방지해야 한다(즉 고착 단계).

광열그래픽 요소에서 결합제는 다양할 수 있으며 다수의 결합제가 이러한 요소를 제조하는데 유효하다. 반대로, 광그래픽 요소는 거의 젤라틴과 같은 친수성 콜로이드 결합제에만 제한된다.

광열그래픽 요소가 열 처리를 필요로하기 때문에, 제작 및 사용 시 다른 점들을 고려해야하고 전혀 다른 문제점을 제기한다. 그밖에, 화상 형성 과정에 직접적인 영향을 줄 수 있는 첨가제(예, 안정화제, 안개서림방지제, 속도촉진제, 감광제, 초감광제 등)의 효과는 그들이 광열그래픽 요소에 혼입되었는지 아니면 광그래픽 요소에 혼입되었는지에 따라 변화될 수 있다.

상기 및 기타 차이점 때문에, 종래의 할로겐화은 광그래피에 특정 효과를 보이는 첨가제가 잠재되어 있는 화학이 훨씬 더 복잡한 광열그래픽 요소에서는 전혀 다른 양상을 보일 수 있다. 예를 들면, 할로겐화은 시스템을 위한 안개서림 방지제가 광열그래픽 요소에 혼입된 경우 다양한 유형의 포그를 생성하는 것이 일반적이다.

광열그래픽과 광그래픽 요소 사이의 차이점이 하기 문헌들에 기재되어 있다[Imaging Processes and Materials(Neblett's Eighth Edition); J. Sturge et al. Ed; Van Nostrand Reinhold: New York, 1989; Chapter 9 and in Unconventional Imaging Processes; E. Brinckman et al. Ed; he Focal Press: London and New York: 1978; 74-75 페이지]

많은 시아닌 및 관련 염료가 아교질의 할로겐화은 요소에 스펙트럼 민감성을 부여할 수 있는 것으로 널리 공지되어 있다. 최대 감도의 파장이 최대 광흡수의 염료 파장의 함수이다. 이러한 염료들 다수가 광열그래픽 매합물 내에 스펙트럼 민감성을 제공하지만, 종종 염료 증감이 비효율적이고 아교질의 할로겐화은 요소 내에서의 염료의 수행 성능을 광열그래픽 요소로 옮기는 것이 불가능하다. 에멀션 제조 절차 및 광열그래픽 요소의 화학적 환경은 아교질의 할로겐화은 요소에서 보다 매우 거칠다. 지방산 및 지방산 염이 큰 표면적에 존재하면 할로겐화은 표면 상의 감광성 염료의 표면 퇴적이 제한을 받고 할로겐화은 입자의 표면으로부터 감광성 염료를 제거할 수 있다. 광열그래픽 배합물의 제조 중에 압력, 온도, pH 및 용해도가 크게 변화하면 상기한 문제점은 가중된다. 그리하여 아교질의 할로겐화은 요소 내에서 잘 실시되는 염료의 감광화는 종종 광열그래픽 배합물 내에서는 비효율적이다. 일반적으로, 예컨데 영국 특허 제 1,325,312호 및 미국 특허 제 3,719,495호에 개시된 바와 같이 광열그래픽 배합물 내에서는 메로시아닌 염료가 시아닌 염료 보다 우수한 것으로 밝혀졌다.

스펙트럼의 적색 말단에서 감광성을 부여하려는 시도는 다소 다양한 결과를 초래하였다. 특히, 시아닌 염료를 사용하여 적색 말단 및 적외선 주변에서 광열그래픽 요소에 감광성을 부여하려는 시도는 종래의

아교질 할로겐화은 요소에서의 상기 염료 수행 성능과 전혀 일치하지 않는 결과를 초래하였다. 그러므로, 당 업계에서는 메로시아닌을 개질시켜 원하는 수행 성능 수준을 획득하기 위해 당업자들이 노력 중이다. 그러나 750 ㎚ 보다 큰 파장을 흡수 할 수 있는 메로시아닌은 거의 존재하지 않으며 또한 그러한 파장을 흡수하는 염료가 광열그래픽 요소에 감광성을 부여할 수 있을 지에 대해서도 확실하지 않다.

최근 들어 감광성 필름 또는 종이 상에 전기적으로 저장된 영상 데이터의 출력을 위한 공급원으로서 비교적 고출력의 반도체 광원, 특히 전자기 스펙트럼의 적색 및 근적외선 영역에서 발산되는 레이저 다이오드가 시판되어 점점 더 널리 보급되고 있다. 이로써 근적외선 영역에서 감광성을 갖는 고품질의 화상 형성 물품에 대한 요구가 커지고 있으며 그러한 노출 광원과 조화되는 광열그래픽 요소에 감광성을 부여해야할 필요가 생겨났다. 특히 감광성 염료 업계의 극단에 가까운 780 내지 850 ㎚ 범위의 파장에서 발산되는 공급원과 조화되어야만 한다. 이러한 물품은 레이저 스캐닝에서 두드러지게 사용된다.

현재 780 내지 850 ㎚ 파장 범위를 흡수하는 광열그래픽 요소 용 스펙트럼 감광성 염료가 알려지긴 했으나, 저장 안정성, 민감성, 대비가 개선되고 Dmin이 낮은 염료가 광열그래픽에서 여전히 요구되고 있다.

미국 특허 제 5,108,662호 및 제 4,975,221호 및 제이.알. 레타드(J.R. Lenhard) 일동의 문헌 [J. Phys. Chem. 1993, 97, 8269-8280]은 다양한 구조의 헵타메틴 스펙트럼 감광성 염료를 사용하여 적외선에 대해 스펙트럼 감광화된 광그래픽 요소를 서술한다. 상기 특허는 모두 염료 분자 구조 내 방향족 고리 중 하나가 티오알킬 기(예, 티오메틸) 하나 이상으로 치환될 수 있는 헵타메틴 염료를 제시한다. 대표적으로 하나 이상의 티오메틸 치환체는 염료의 융합된 페닐 고리의 5 위치에 존재한다. 두 특허 중 어느것도 광열그래픽 요소에 대해 구체적으로 언급하지 않았지만 모두 다층 적외선 감광성 광그래픽 요소를 기재하고 색조 광열그래픽 다층 적외선 감광성 요소에 대해 언급하고 있는 미국 특허 제 4,619,892를 인용하고 있다.

영국 특허 제 425,417호는 알콕시 및 티오알킬(예, B.P. 425,417의 염료 6 및 7)을 비롯한 다양한 기로 치환된 벤조티아졸 헵타메틴 염료를 포함하여 카르복시아닌 염료로 스펙트럼 감광화된 광그래픽 요소를 개시한다. 이들 염료는 광그래픽 시스템에 사용되도록 개시되어 있다.

발명의 요약

본 발명은 높은 광속, 고해상도의 안정한 고밀도 화상 및 우수한 선명도를 제공할 수 있는 열현상가능한 광열그래픽 요소를 제공한다.

본 발명의 열현상가능한 광열그래픽 요소는

(a) 감광성 할로겐화은;

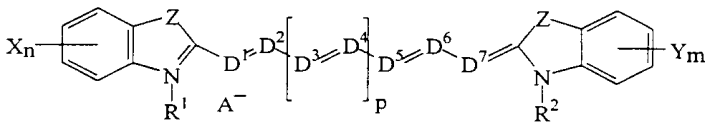
(b) 비감광성 환원성 은 공급원;

(c) 은 이온을 위한 환원제;

(d) 결합제; 및

(e) 스펙트럼에 감광하는 양의 하기 화학식 I의 중심 핵을 갖는 화합물을 포함하는 하나 이상의 감광성 화상 형성 층을 갖는 지지체를 포함한다.

화학식 I



상기 식에서,

Z는 S, O, Se 또는 N-R^3이고;

R^1 및 R^2는 카르복시-치환된 알킬 이외의 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 가장 바람직하게는 에틸기를 나타내고;

R^3은 H 또는 알킬 기(바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 가장 바람직하게는 메틸 또는 에틸기)이고;

X 및 Y는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬 기이고;

n은 0 내지 4이고;

m은 0 내지 4이고;

m과 n의 합은 1 이상, 바람직하게는 1, 2, 3, 또는 4이고;

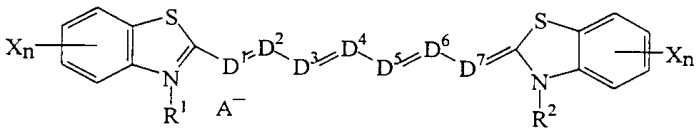
D^1 내지 D^7은 각각 독립적으로 메틴기를 나타내고, D^2, D^3, D^4, D^5 및 D^6으로부터 선택된 인접한 메틴기는 시클릭 기를 형성할 수 있고;

p는 0 또는 1이고;

A^-은 음이온이다.

스펙트럼에 감광하는 화합물은 하기 화학식 II의 중심핵을 갖는 것이 바람직하다.

화학식 II



상기 식에서,

X는 독립적으로 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬 기이고;

D^1 내지 D^7은 각각 독립적으로 메틴기를 나타내고, D^2, D^3, D^4, D^5 및 D^6으로부터 선택된 인접한 메틴기는 시클릭 기를 형성할 수 있고;

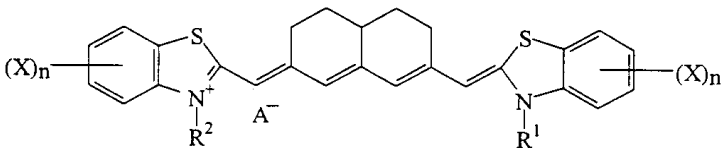
n은 독립적으로 0, 1 또는 2이고, 모든 n의 합은 1 이상이고, 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4이고;

R^1 및 R^2는 카르복시-치환된 알킬 이외의 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 가장 바람직하게는 에틸기를 나타내고;

A^-은 음이온이다. 음이온으로는 I, Br, Cl, ClO_4, 파라톨루엔술포네이트, PECHS, 산음이온, 용해도 작용 음이온(예, 과불소화 알킬술포닐 메티드 및 아미드) 등과 같은 그러나 이에 제한되지 않는 당 기술에 공지된 염료 화학에서 사용되는 통상의 음이온 중 어느것이나 유용하다.

스펙트럼에 감광하는 화합물은 하기 화학식 III의 중심핵을 갖는 것이 가장 바람직하다.

화학식 III



상기 식에서,

X는 독립적으로 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬 기이고;

n은 독립적으로 0, 1 또는 2이고, 모든 n의 합은 1 이상이고;

R^1 및 R^2는 카르복시-치환된 알킬 이외의 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 가장 바람직하게는 에틸기를 나타내고;

A^-은 음이온이다.

상기 서술한 구조식의 핵은 시아닌 염료 기술에 일반적으로 공지된 카르복시, 술폭시, 알킬, 알콕시 등과 같은 추가 치환체를 가질 수 있다.

화학식 I, II 또는 III의 중심핵을 갖는 고정된 티오알킬 치환 시아닌 염료가 광열그래픽 화상 형성 요소의 스펙트럼 증감 및 제작 모두에 특히 유리한 예상치 못한 특성을 갖고 있는 것으로 밝혀졌다. 구체적으로, 상기 염료는 본 발명의 요소에 높은 광속(즉, 감광성), 탁월한 대비, 개선된 Dmin 및 낮은 포그 형성을 제공한다. 그밖에, 광열그래픽 요소의 제작에 있어서, 이들 염료를 사용하면 코팅 에컬션의 저장 수명이 연장되어 기간이 경과한 후 코팅할 때 에멀션 내 감광도 변화가 덜하게 된다. 놀랍게도, 화학식 I, II 또는 III의 중심핵을 갖는 티오알킬 치환된 염료에 의해 제공되는 속도, Dmin, 포그 형성 및 대비가 유사한 구조를 갖고 있으나 티오알킬 기를 갖지 않은 비고정 염료 및 고정 염료에 의해 제공되는 속도 및 대비 보다 훨씬 우수하다. 이러한 사실은 상기 염료를 초감광제 화합물과 배합하여 사용할 때 특히 두드러진다.

본 발명에 사용되는 광열그래픽 요소는 바람직하게 약 80℃ 내지 약 250℃(176°F 내지 482°F) 온도의 실질적으로 물이 없는 조건하에 약 1 초 내지 약 2 분 동안 화상 방식 노출과 동시에 또는 화상 노출 후에 열현상시킬 때, 흑백 은 화상이 얻어진다.

비감광성 은 공급원을 위한 환원제는 메틸 갈레이트, 히드로퀴논, 치환 히드로퀴논, 카테콜, 피로갈롤, 아스코르브산 및 아스코르브산 유도체와 같은 임의의 통상적인 광그래픽 현상제일 수 있다. 그러나, 환원제가 입체장애된 페놀 현상제인 것이 바람직하다. 또한, 환원제는 임의로 산화되어 염료를 형성하거나

방출할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다. 바람직한 염료 형성 물질은 루코 염료이다.

본 발명은 또한 본원에서 앞서 서술한 본 발명의 광열그래픽 요소를 먼저 전자기선에 노출시킨 후 가열함으로써 가시 화상을 형성하는 방법을 제공한다.

본 발명의 광열그래픽 요소는 흑백 모노크롬 또는 완전한 칼라 화상을 제조하는데 사용할 수 있다. 본 발명의 광열그래픽 요소는 예를 들면 종래의 흑백 또는 칼라 광열그래피에, 전자적으로 발생된 흑백 또는 칼라 하드카피 기록에, 그래픽 예술 영역(예를 들면, 사진 식자)에, 디지털 가공 및 디지털 방사선 광그래픽 화상 형성에 사용할 수 있다. 본 발명의 요소는 높은 광속을 제공하고, 강하게 흡수하는 흑백 또는 칼라 화상을 제공하고, 건조하고 신속한 공정을 제공한다.

본원에서 사용된 실질적으로 물이 없는 조건에서 가열하는 것은 80℃ 내지 250℃ 온도에 가열하는 것을 의미한다. 용어 실질적으로 물이 없는 조건은 반응계가 공기 중에서 물과 거의 평형을 이루고 반응을 유도하거나 촉진하는 물이 외부에서 요소로 특별히 또는 실제로 공급되지 않는 것을 의미한다. 이러한 조건은 티.에이치. 제임스(T.H. James)의 문헌[The Theory of the Photographic Process, 제 4 판, Macmillan 1977, 374 페이지]에 서술되어 있다.

본원에서 사용된 용어 광열그래픽 요소는 하나 이상의 광열그래픽 에멀션 층 및 임의의 지지체, 탑코팅층, 화상 수용층, 차단층, 헐레이션(halation) 방지층, 부속층 또는 애벌칠층 등을 포함하는 구조를 의미하고, 에멀션 층은 비감광성, 환원성 은 공급원 및 감광성 할로겐화은을 함유한 광열그래픽 요소의 한 층을 의미하고, 스펙트럼 자외선 영역은 약 400 nm 이하, 바람직하게는 약 100 nm 내지 약 400 nm의 스펙트럼 영역을 의미한다. 보다 바람직한 스펙트럼의 자외선 영역은 약 190 nm 내지 약 400 nm 범위이다. 용어 스펙트럼의 단파장 가시 영역은 약 400 nm 내지 약 450 nm의 스펙트럼 범위를 의미하고, 스펙트럼의 적외선 영역은 약 750 nm 내지 약 1400 nm를 의미하고, 스펙트럼의 가시 영역은 약 400 nm 내지 약 750 nm을 의미하고, 스펙트럼의 적색 영역은 약 640 nm 내지 약 750 nm를 의미한다. 바람직한 스펙트럼의 적색 영역은 약 650 nm 내지 약 700 nm이다.

당 분야에 공지된 바와 같이 치환체는 단지 허용되는 것이 아니라 종종 바람직하며 본 발명에 사용된 티오알킬 치환 증감 염료 화합물의 치환이 예상된다.

일반적인 구조를 주어진 화학식의 중심핵을 갖는 화합물로서 나타낼 때, 화학식의 결합 구조를 변화시키지 않는 임의의 치환체 또는 구조식 내 나타낸 원자는 상기 치환체가 제외된 것으로 명시되지 않았다면 (예를 들면, 카르복시-치환된 알킬이 없는) 그 화학식 내 포함된 것이다. 예를 들면, 두 개의 정의된 벤조티아졸 기 사이에 고정된 폴리메틴 사슬이 있는 경우, 치환 기는 사슬 상, 또는 사슬 내 고리 상, 또는 벤조티아졸 기 상에 위치할 수 있지만, 사슬의 컨주게이션은 변화될 수 있고 사슬 내 또는 벤조 티아졸 기 내 나타난 원자가 치환될 수 없다.

일반적인 구조를 일반 식으로서 나타낼 때는 위와 같은 광범위한 구조의 치환을 특별히 허용하지는 않고, 단지 당업자가 동등물 또는 유리한 특성(예, 흡수 파장 변위, 용해도 변화, 분자 안정화 등)으로서 인정되는 통상적인 치환체만을 허용하는 것이다.

특정 치환기의 논의 및 인용을 간단히 하기 위해, 용어 기 및 부분은 치환될 수 있는 화학 종류와 치환될 수 없는 화학 종류를 구별하기 위해 사용한다. 그리하여, 용어 기 또는 아릴 기를 사용하여 치환체를 기재할 때는 상기 치환체가 기본 기의 문자 상의 정의 외에 추가 치환체의 사용을 포함한다. 용어 부분을 사용하여 치환체를 기재할 때는 오직 치환되지 않은 기만이 포함됨을 의도한 것이다. 예를 들면, 알킬 기는 순수한 탄화수소 알킬기, 예컨데 메틸, 에틸, 프로필, t-부틸, 시클로헥실, 이소-옥틸, 옥타데실 등 뿐만 아니라 당 기술에 공지된 치환체를 함유한 알킬 치환체, 예컨데, 히드록실, 알콕시, 페닐, 할로겐 원자(F, Cl, Br 및 I), 시아노, 니트로, 아미노, 카르복시 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 알킬 기는 에테르 기(예, CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-), 할로알킬, 니트로알킬, 카르복시알킬, 히드록시알킬, 술포알킬 등을 포함한다. 한편, 알킬 부분은 단지 순수한 탄화수소 알킬 사슬, 예컨데 메틸, 에틸, 프로필, t-부틸, 시클로헥실, 이소-옥틸, 옥타데실 등만을 포함하는 것으로 제한된다. 매우 강한 친전자성 또는 산화성 치환체와 같은 활성 성분과 반응하는 치환체는 당연히 불활성이지 않거나 또는 무해하지 않음으로 해서 당업자들이 제외할 것이다.

본 발명의 다른 양면, 잇점 및 장점이 상세한 설명, 실시예 및 청구의 범위로부터 명백할 것이다.

발명의 상세한 설명

화학식 I, II 또는 III의 중심핵을 갖는 염료는 광열그래픽 요소를 위한 특히 효과적인 감광제이며, 적색 및 근적외선 영역에 놀라우리만치 우수한 감광성을 부여하고 다른 유사한 구조를 갖는 시아닌 염료와 비교할 때 탁월한 Dmin 및 포그 수준을 보인다. 이러한 염료를 사용함으로써 제공되는 안정성은 또한 저장 수명 안정성도 월등히 연장시킨다. 여러 경우에 있어서, 본 발명의 화합물이 티오알킬 기를 하나도 갖지 않는 유사한 화합물을 사용하여 얻은 것 보다 두 배이상 큰 감광성을 부여하는 것으로 밝혀졌다. 염료는 특히 720 내지 900 nm, 보다 특히 780 내지 850 nm 범위의 광열그래픽 요소를 감광시키는데 유용하여 상기 영역에서 발산되는 공급원, 예를 들면 적외선 발산 다이오드(IRED)와 잘 조화되는 광열그래픽 요소를 제공한다.

바람직한 염료는 헤카메틴 시아닌 염료이고 이는 널리 공지되어 있고, 통상적인 광그래픽 할로겐화은 에멀션을 위한 화합물 및 근적외선 스펙트럼 감광제로서 문헌들, 예를 들면 [Hamer, Cyanine Dyes and Related Compounds, Interscience 1964]에 기재되어 있다. 헵트메틴 시아닌의 합성은 예를 들면 피셔(Fisher) 및 하머 (Hamer)의 문헌 [J. Chem. Soc. 1933, 189]에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 염료의 실존 및 합성은 앞서 언급한 미국 특허 제 5,108,662호 및 4,975,221호 및 문헌 [Research Disclosure, 1978년 9월 17363절]를 참고하기 바란다.

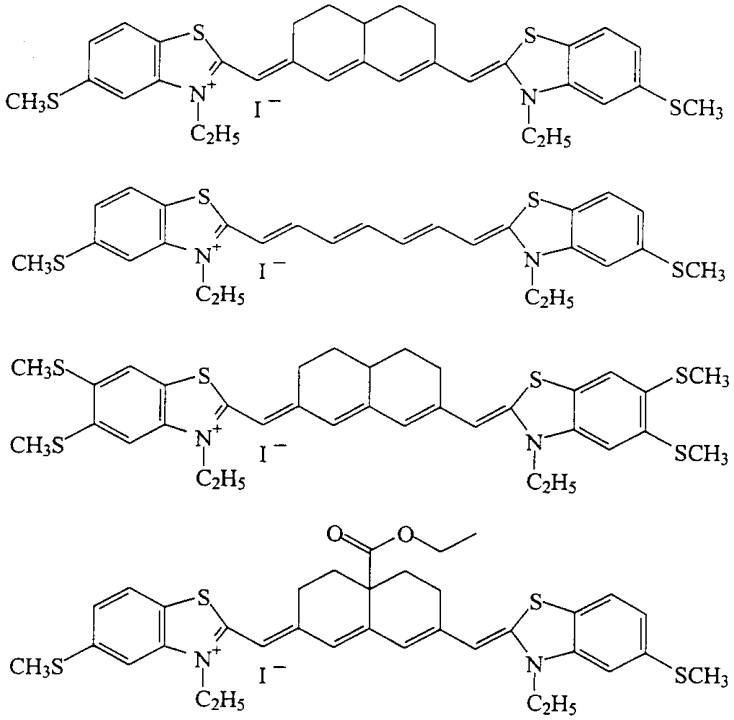
적외선 흡수 염료의 제조는 통상적으로 천연색 시스템 내에서 장쇄(예, 헵타메틴 사슬)의 존재가 요구된

다. 그러나, 장쇄가 증가하면, 염료 안정성의 저하가 부수적으로 발생된다.

두 개의 벤조티아졸 기를 갖는 시아닌 염료의 폴리메틴 사슬 내에 테트라히드로나프틸 기를 혼입시킴으로써 공정시키는 것이 유사하게 저장된 고정되지 않은 염료에 비해 코팅된 필름 내에서의 스펙트럼 감광성 및 저장 수명이 증가된 것으로 밝혀졌다. 놀랍게도, 티오알킬 기를 두 개의 방향족 기(예, 벤조티아졸 기) 중 적어도 하나에 첨가시키면 대비, Dmin, 포그 형성이 개선되고 저장 수명이 개선되는 것 뿐 만 아니라 이러한 특성이 결핍된 염료에 비해 감광성이 또한 증가되는 것으로 밝혀졌다. 화학식 I, II, 또는 III의 중심핵을 갖는 화합물이 위와 같은 염료를 나타낸다. 하기 실시예에서 입증되는 바와 같이, 본 발명자들은 상기 기법을 광열그래픽 요소에 적용하는데 성공하기에 이르렀다.

화학식 I, II 또는 III을 갖는 화합물은 통상적인 방식으로 스펙트럼 감광제로서 광열그래픽 에멀션 내 혼입될 수 있다. 일반적으로 화학식 I, II 또는 III의 중심핵을 갖는 화합물의 농도는 에멀션 내 은 몰 당 2×10^{-8} 내지 4×10^{-2} 몰의 감광 염료일 것이다. 본 발명을 실시하면 의외로 소량으로도 증가된 양에 의해 제공되는 감광성에 거의 동등한 정도의 높은 감광성을 제공할 수 있음을 발견하게 된다. 이는 특히 예상치 못한 것이며 티오알킬 치환된 적외선 염료를 고 농도로 사용하는 것을 제시하는 앞서 언급한 참고 문헌 중 하나 이상이 적외선에서 스펙트럼 감광성을 저하시키기 때문에 다시 한번 광그래피와 광열그래피의 차이점으로 지적된다. 본 발명의 실행에서 바람직한 범위는 은 몰 당 감광화 염료 2×10^{-5} 내지 1×10^{-3} 몰의 좁은 범위가 바람직하며, 은 몰 당 감광화 염료 5×10^{-5} 내지 8×10^{-4} 몰이 의 좁은 범위가 가장 바람직하다.

본 발명에 유용한 대표적인 스펙트럼 감광화 화합물(염료 1, 2, 3 및 4)가 하기에 제시된다. 이들은 예로서 제시된 것이며 제한하고자 하는 것이 아니다.



감광성 할로겐화은

앞서 지적한 바와 같이, 본 발명은 감광성 할로겐화은을 포함한다. 감광성 할로겐화은은 브롬화은, 요오드화은, 염화은, 브로모요오드화은, 크로로브로모요오드화은, 클로로브롬화은 등과 같은 임의의 감광성 할로겐화은일 수 있다. 감광성 할로겐화은은 환원성 은 공급원으로서 작용하는 유기 은 화합물에 촉매적으로 근접하게 위치하는 한 임의의 방식으로 에멀션에 첨가될 수 있다.

할로겐화은은 정방형, 8면체, 사방형 12면체, 사방정계, 4면체, 기타 다면체 등을 포함하는 그러나 이에 제한되지 않는 임의의 감광성 형태일 수 있으며 그 위에 크리스탈이 에피텍셜 성장할 수 있다.

할로겐화은 과립은 일정한 할라이드 출력율을 가질 수 있고 예를 들면 브롬화은 및 요오드화은의 비가 계속적으로 변화하는 것과 같은 변화되는 할라이드 함량을 가질 수 있고 또는 하나의 할라이드 비율을 갖는 분리된 코어와 다른 할라이드 비율을 갖는 분리된 쉘을 갖는 코어-쉘 유형일 수 있다. 광열그래픽 원소에 유용한 할로겐화은 과립 및 이러한 물질을 제조하는 방법이 미국 특허 제 5,382,504호에 서술되어 있다. 이리듐 도핑된 코어를 갖는 코어-쉘 할로겐화은 과립이 특히 바람직하다. 이러한 유형의 이리듐 도핑된 코어-쉘 과립이 미국 특허 출원 일련 번호 제 08/239,984호(1994년 5 월 9일 출원)에 서술되어 있다.

할로겐화은은 반응계 밖에서(즉, 사전에 형성) 제조하여 코팅 용액을 제조하는데 사용하기 전에 결합제 내 유기 은 염과 혼합할 수 있다. 할로겐화은은 임의의 방법, 예를 들면, 미국 특허 제 3,839,049호에 따라 사전에 형성할 수 있다. 예를 들면, 할로겐화은 및 유기 은 염을 장시간 동안 호모지나이저를 사용하여 블렌딩시키는 것이 효과적이다. 이 유형의 물질은 종종 사전 형성 에멀션으로 불린다. 이러한 할로겐화은 및 유기 은염을 제조하는 방법 및 이들을 블렌딩시키는 방식은 문헌[Research Disclosure, 1978

6 월, 17029; 미국 특허 제 3,700,458호 및 4.076,539호; 및 일본 특허 출원 제 13224/74호, 42529/76호 및 17216/75호에 기재되어 있다.

본 발명은 적외선 감광화 광열그래픽 요소에 0.10 ㎚ 미만의 사전 형성된 할로겐화은 과립을 사용하여 실행하는 것이 바람직하다. 과립의 수평균 입자 크기는 0.01 내지 0.09 ㎚인 것이 바람직하다. 또한 이리듐 도핑된 할로겐화은 과립 및 앞서 언급한 미국 특허 출원 일련번호 제 08/072,153호 및 08/239,984호에 개시된 바와 같은 이리듐 도핑된 코어-쉘 할로겐화은 과립을 사용하는 것이 바람직하다.

사전 형성된 할로겐화은 에멀션은 본 발명의 요소에 사용될 때, 가용성 염을 제거하기 위해 세척하지 않을 수도 있고 세척할 수도 있다. 세척하는 경우, 가용성 염은 냉각-응결 및 여과에 의해 제거할 수 있고 또는 에멀션을 미국 특허 제 2,618,556호, 2,614,928호, 2,565,418호, 3,241,969호 및 2,489,341호에 기재된 절차에 의해 응고 세척할 수 있다.

반응계 내 공정, 즉 할로겐 함유 화합물을 유기 은 염에 첨가하여 유기 은 염의 은을 부분적으로 할로겐화은으로 전환시키는 공정을 사용하는 것이 또한 효과적이다.

본 발명에 사용된 감광성 할로겐화은은 비감광성 환원성 은 염 몰당 약 0.005 몰 내지 약 0.5 몰, 바람직하게는 약 0.01 몰 내지 약 0.15 몰, 보다 바람직하게는 0.03 몰 내지 0.12 몰의 범위로 또는 다른 매개변수로서 에멀션(감광성 층)의 0.5 내지 15 중량%, 바람직하게는 에멀션 층의 1 내지 10 중량% 범위로 사용될 수 있다.

본 발명에 사용된 할로겐화은은 종래의 습식 가공 할로겐화은 광그래픽 물질 또는 최첨단의 열 현상가능한 광열그래픽 요소를 감광시키는데 사용된 것과 유사한 방식으로 화학적으로 감광화될 수 있다.

예를 들면, 화학적 감광제, 예컨데 황, 셀레늄, 텔루륨 등을 함유하는 화합물 또는 금, 백금, 팔라듐, 루테늄, 로듐, 이리듐 등을 함유하는 화합물, 환원제, 예컨데 주석 할라이드 등 또는 이들의 조합을 사용하여 화학적으로 감광시킬 수 있다. 상세한 절차는 티.에이치. 제임스의 문헌 [The Theory of the Photographic Process, 제 4 판 제 5 장, 149 내지 169 페이지]에 서술되어 있다. 적합한 화학적 감광화 절차는 또한 쉐퍼드(Shepard)의 미국 특허 제 1,623,499호, 웰러(Waller)의 미국 특허 제 2,399,083호, 맥베이(McVeigh)의 미국 특허 제 3,297,447호, 및 듄(Dunn)의 미국 특허 제 3,297,446호에 개시되어 있다.

초감광제

광열그래픽 요소의 속도를 최고 수준으로 높히고 감광성을 더 향상시키기 위해, 종종 초감광제를 사용한다. 감광성을 증가시키는 임의의 초감광제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 출원 일련 번호 제 08/091,000호(1993년 7월 13일 출원)에 서술된 적외선 초감광제가 바람직하고 하기 화학식의 헤테로방향족 메르캅토 화합물 또는 헤테로방향족 디술파이드 화합물이 포함된다.

Ar-S-M

Ar-S-S-Ar

상기 식에서, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속 원자를 나타낸다.

앞서 지적한 초감광제에서 Ar은 질소, 황, 산소, 셀레늄 또는 텔루륨 원자 중 하나 이상을 함유하는 헤테로방향족 고리 또는 융합된 헤테로방향족 고리를 나타낸다. 헤테로방향족 고리는 벤지미다졸, 나프티미다졸, 벤조티아졸, 나프토티아졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 벤조셀레나졸, 벤조텔루라졸, 이미다졸, 옥사졸, 피라졸, 트리아졸, 티아디아졸, 테트라졸, 트리아진, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 피리딘, 퓨린, 퀴놀린 또는 퀴나졸리논이 바람직하다. 그러나, 다른 헤테로방향족 고리가 본 발명의 범위 내에 포함될 수 있다.

헤테로방향족 고리는 또한 치환체를 함유할 수 있으며, 바람직한 치환체의 예는 할로겐(예, Br 및 Cl), 히드록시, 아미노, 카르복시, 알킬(예, 하나 이상, 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 가짐) 및 알콕시(예, 하나 이상, 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 가짐)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

바람직한 초감광제는 메르캅토-치환 벤지미다졸, 벤즈옥사졸 및 벤조티아졸, 예컨데, 5-메틸-2-메르캅토벤지미다졸, 2-메르캅토벤지미다졸, 2-메르캅토벤즈옥사졸, 2-메르캅토벤조티아졸 및 2-메르캅토-5-메틸벤지미다졸이다. 초감광제로 사용될 수 있는 다른 메르캅토-치환, 헤테로방향족 화합물로는 6-에톡시-2-메르캅토벤조티아졸, 2,2'-디티오비스-(벤조티아졸), 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 4,5-디페닐-2-이미다졸티올, 2-메르캅토이미다졸, 1-에틸-2-메르캅토벤지미다졸, 2-메르캅토퀴놀린, 8-메르캅토퓨린, 2-메르캅토-4(3H)-퀴나졸리논, 7-트리플루오로메틸-4-퀴놀린티올, 2,3,5,6-테트라클로로-4-피리딘티올, 4-아미노-6-히드록시-2-메르캅토피리미딘 일수화물, 2-아미노-5-메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 3-아미노-5-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 4-히드록시-2-메르캅토피리미딘, 2-메르캅토피리미딘, 4,6-디아미노-2-메르캅토피리미딘, 2-메르캅토-4-메틸피리미딘 히드로클로라이드 3-메르캅토-5-페닐-1,2,4-트리아졸, 2-메르캅토-4-페닐옥사졸이 있다.

가장 바람직한 초감광제는 2-메르캅토벤지미다졸, 2-메르캅토-5-메틸벤지미다졸, 2-메르캅토벤조티아졸 및 2-메르캅토벤즈옥사졸이다.

초감광제는 에멀션 층 내 은 몰 당 감광제 0.001 몰 이상의 양으로 일반적으로 사용된다. 은 몰 당 화합물 0.001 내지 1.0 몰의 범위가 통상적이고, 은 몰 당 화합물 0.01 내지 0.3 몰이 바람직하다.

비감광성 환원성 은 공급원

본 발명은 비감광성 환원성 은 공급원을 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 비감광성 환원성 은 공급원은 환원성 은 이온의 공급원을 함유한 임의의 화합물일 수 있다. 빛에 비교적 안정하고 노출된 광촉매(예, 할로겐화은) 및 환원제 존재하에 80℃ 이상으로 가열했을 때 은 화상을 형성하는 은 염이 바람직하다.

유기산의 은 염, 특히 장쇄 지방 카르복실산의 은염이 바람직하다. 사슬은 전형적으로 10 내지 30, 바람직하게는 15 내지 28 개의 탄소 원자를 함유한다. 적합한 유기 은염은 카르복실 기를 갖는 유기 화합물의 은염을 포함한다. 상기의 예는 징방족 카르복실산의 은염 및 방향족 카르복실산의 은염을 포함한다. 지방족 카르복실산의 은염의 예는 베헨산은, 은 스테아레이트, 은 올레이트, 은 라우레이트, 은 카프레이트, 은 미리스테이트, 은 팔미테이트, 은 말레이트, 은 푸마레이트, 은 타르타레이트, 은 푸로에이트, 은 리놀레이트, 은 부티레이트, 은 캄포레이트 및 이들의 혼합물 등을 포함한다. 할로겐 원자 또는 히드록실 기로 치환될 수 있는 은 염을 또한 효과적으로 사용할 수 있다. 방향족 카르복실산 및 다른 카르복실기 함유 화합물의 은 염의 바람직한 예는 은 벤조에이트, 은 치환 벤조에이트, 에컨데, 은 3,5-디히드록시벤조에이트, 은 o-메틸-벤조에이트, 은 m-메틸벤조에이트, 은 p-메틸벤조에이트, 은 2,4-디클로로-벤조에이트, 은 아세트아미도벤조에이트, 은 p-페닐벤조에이트 등, 은 갈레이트, 은 탄네이트, 은 프탈레이트, 은 테레프탈레이트, 은 살리실레이트, 은 페닐아세테이트, 은 피로멜릴레이트, 미국 특허 제 3,785,830호에 서술된 바와 같은 3-카르복시메틸-4-메틸-4-티아졸린-2-티온의 은 염; 및 미국 틀혀 제 3,330,663호에 기재된 바와 같은 티오에테르 기를 함유한 지방족 카르복실산의 은 염을 포함한다.

메르캅토 또는 티온 기를 함유한 화합물 및 이들의 유도체의 은 염을 또한 사용할 수 있다. 이러한 화합물의 바람직한 예는 3-메르캅토-4-페닐-1,2,4-트리아졸의 은염, 2-메르캅토벤지미다졸의 은염, 2-메르캅토-5-아미노티아디아졸의 은염, 2-(2-에틸글리콜아미도)벤조티아졸의 은염, 티오글리콜산의 은염, 예컨데 S-알킬티오글리콜산(이때, 알킬기는 12 내지 22 개의 탄소 원자를 가짐)의 은염, 디티오카르복실산의 은여, 예컨데 디티오아세트산의 은염, 티오아미드의 은염, 5-카르복실-1-메틸-2-페닐-4-티오피리딘의 은염, 메르캅토트리아진의 은염, 2-메르캅토벤즈옥사졸의 은염, 미국 특허 제 4,123,274호에 기재된 바와 같은 은염, 예를 들면, 1,2,4-메르캅토티아졸 유도체의 은염, 예컨데, 3-아미노-5-벤질티오-1,2,4-티아졸의 은염, 및 티온 화합물의 은염, 예컨데 미국 특허 제 3,201,678호에 개시된 바와 같은 3-(2-카르복시에틸)-4-메틸-4-티아졸린-2-티온의 은염을 포함한다.

그밖에, 이미노 기를 함유한 화합물의 은염을 사용할 수 있다. 이 화합물의 바람직한 예는 벤조트리아졸 및 그의 치환 유도체의 은염, 예를 들면, 은 메틸벤조트리아졸 및 은 5-클로로벤조트리아졸 등, 미국 특허 제 4,220,709호에 개시된 바와 같은 1,2,4-트리아졸 또는 1-H-테트라졸의 은염; 및 이미다졸 및 이미다졸 유도체의 은염을 포함한다.

아세틸렌의 은염을 또한 사용할 수 있다. 은 아세틸라이드는 미국 특허 제 4,761,361호 및 4,775,613호에 기재되어 있다.

은 반비누를 사용하는 것이 편리한 것으로 밝혀졌다. 은 반비누의 바람직한 예는 베헨산은 및 베헨산의 동몰량 블렌드인데 상기는 블렌드 내 은 고체가 약 14.5 중량%이고, 시판되는 베헨산의 나트륨염 수용액으로부터 침전시켜 제조한다.

투명한 필름 백킹 상에 제조된 투명한 시이트 요소는 투명한 코팅을 요한다. 이를 위해 유리 베헨산을 약 15% 이하 함유하고 약 22%가 은인 것으로 분석되는 베헨산은 완전 비누를 사용할 수 있다.

은 비누 에멀션을 제조하는데 사용되는 방법은 당 기술에 널리 공지되어 있으며, 문헌[Research Disclosure, 1983년 4월, 22812 절], [Research Disclosure, 1983년 10월, 23419 절] 및 미국 특허 제 3,985,565호에 개시되어 있다.

현상 개시점을 결정하는 은할라이드 및 비감광성 환원성 은 공급원은 촉매적으로 근사해야한다. 즉 반응이 연관되어 있어야 한다. 촉매적으로 근사한 또는 반응이 연관된은 동일한 층 내에, 인접한 층 내에 또는 1 ㎛ 미만의 두께를 갖는 중간 층에 의해 서로 분리된 층 내에 존재해야 함을 의미한다. 할로겐화은 및 비감광성 환원성 은 공급원은 동일 층 내에 존재하는 것이 바람직하다.

화누언성 은 공급원은 일반적으로 에멀션 층의 약 5 내지 약 70 중량%를 차지한다. 에멀션 층의 약 10 내지 약 50 중량% 수준으로 존재하는 것이 바람직하다.

비감광성 환원성 은 공급원을 위한 환원제

흑백 광열그래픽 요소에 사용될 때, 유기 은 염을 위한 환원제는 은 이온을 금속 은으로 환원시킬 수 있는 임의의 화합물, 바람직하게는 유기 화합물일 수 있다. 페니돈, 히드로퀴논 및 카테콜과 같은 종래의 광그래픽 현상제가 유용하지만 입체장애된 비스페놀 환원제가 바람직하다.

광범위한 환원제가 건조한 은 시스템으로 개시되었으며, 아미독심, 예컨데, 페닐아미독심, 2-티에닐아미독심 및 p-페녹시-페닐아미독심; 아진, 예컨데, 4-히드록시-3,5-디메톡시벤즈알데하이드아진; 지방족 카르복실산 아릴 히드라진 및 아스코르브산의 배합물, 예컨데 아스코르브산과 배합된 2,2'-비스(히드록시메틸)프로피오닐-β-페닐히드라지드; 폴리히드록시벤젠과 히드록실아민의 배합물; 리덕톤 및(또는) 히드라진, 예컨데 히드로퀴논 및 비스(에톡시에틸)히드록실아민, 피페리디노헥소스 리덕톤 또는 포르밀-4-메틸페닐히드라진; 히드록스아민산, 예컨데 페닐히드록스아민산, p-히드록시페닐히드록스아민 산 및 o-알라닌 히드록스아민산; 아진 및 술폰아미도페놀의 배합물, 예컨데 p-벤젠술폰아미도페놀 또는 2,6-디클로로-4-벤젠술폰아미도페놀과 페노티아진; α-시아노페닐아세트산 유도체, 예컨데 에틸 α-시아노-2-메틸페닐-아세테이트, 에틸 α-시아노-페닐아세테이트; 비스-o-나프톨 및 1,3-디히드록시벤젠 유도체의 배합물, 예컨데 2,4-디히드록시벤조페논 또는 2,4-디히드록시아세토페논; 5-피라졸론, 예컨데 3-메틸-1-페닐-5-피라졸론; 리덕톤, 예컨데 디메틸아미노헥소스 리덕톤, 안히드로디히드로아미노헥소스 리덕톤 및 안히드로디히드로-피페리돈-헥소스 리덕톤; 술폰아미도페놀 환원제, 예컨데 2,6-디클로로-4-벤젠-술폰아미도페놀 및 p-벤젠술폰아미도페놀; 인단-1,3-디온, 예컨데 2-페닐인단-1,3-디온; 크로만, 예컨데 2,2-디메틸-7-t-부틸-6-히드록시-크로만; 1,4-디히드로피리딘, 예컨데 2,6-디메톡시-3,5-디카르브에톡시-1,4-디히드로피리딘; 아스코르브산 유도체, 예컨데 1-아스코르빌팔미테이트 아스포르빌스테아레이트, 불포화 알데하이드 및 케톤; 특정 1,3-인단디온 및 3-피라졸리돈(페니돈)이 포함된다.

입체장애된 비스페놀 현상제는 주어진 페닐 고리에 히드록시 기를 오직 하나함유하고 히드록시 기에 대한 올쏘 위치에 하나 이상의 추가 치환체를 갖는 화합물이다. 이는 같은 페닐 고리 내 두 개의 히드록시 기

를 함유한(예, 히드로퀴논)종래의 광그래픽 현상제와 다르다. 입체장애된 페놀 현상제는 다른 페닐 고리들에 위치하는 한 하나 이상의 히드록시 기를 함유할 수 있다. 입체장애된 페놀 현상제는 예를 들면, 비나프톨(즉, 디히드록시비나프틸), 비페놀(즉, 디히드록시비페닐), 비스(히드록시나프틸)메탄, 비스(히드록시페닐)메탄, 입체장애된 페놀 및 나프톨을 포함한다.

비 제한 예에는 비스-o-나프톨, 예컨데 2,2'-디히드록실-1-비나프틸, 6,6'-디브로모-2,2'-디히드록시-1,1'-비나프틸 및 비스(2-히드록시-1-나프틸)메탄이 있다. 추가 화합물에 대해서는 본원에 참고 문헌으로 인용된 미국 특허 제 5,262,295호의 칼럼 6, 12-13 줄을 참고하기 바람.

비페놀의 비제한 예에는 2,2'-디히드록시-3,3'-디-t-부틸-5,5-디메틸비페닐; 2,2'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라-t-부틸비페닐; 2,2'-디히드록시-3,3'-디-t-부틸-5,5'-디클로로비페닐; 2-(2-히드록시-3-t-부틸-5-메틸페닐)-4-메틸-6-n-헥실페놀; 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라-t-부틸비페닐; 및 4,4'-디히드록시-3,3',5,5'-테트라메틸비페닐이 있다.

비스(히드록시나프틸)메탄의 비제한 예에는 2,2'-메틸렌-비스(2-메틸-1-나프톨)메탄이 있다. 추가 화합물에 대해서는 본원에 참고 문헌으로 인용된 미국 특허 제 5,262,295의 칼럼 6, 14-16 줄을 참고하기 바람.

비스(히드록시페닐)메탄 비제한 예에는 비스(2-히드록시-3-t-부틸-5-메틸페닐)메탄(CAO-5); 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)-3,5,5-트리메틸헥산(Permanax(상품명) 또는 Nonox(상품명)); 1,1'-비스(3,5-테트라-t-부틸-4-히드록시)메탄; 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)-프로판; 4,4-에틸리덴-비스(2-t-부틸-6-메틸페놀); 및 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판이 포함된다. 추가 화합물에 대해서는 본원에 참고 문헌으로 인용된 미국 특허 제 5,262,295의 칼럼 6, 8 줄을 참고하기 바람.

입체장애된 페놀의 비제한 예에는 2,6-디-t-부틸페놀; 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀; 2,4-디-t-부틸페놀; 2,6-디클로로페놀; 2,6-디메틸페놀; 및 2-t-부틸-6-메틸페놀이 포함된다. 추가 화합물에 대해서는 본원에 참고 문헌으로 인용된 미국 특허 제 5,262,295의 칼럼 6, 17-20 줄을 참고하기 바람.

환원제는 화상 형성 층의 1 내지 10 중량%로 존재하여야 한다. 다층 요소에서, 환원제를 에멀션 층이 아닌 다른 층에 첨가한다면, 약간 더 많은 양인 약 2 내지 15%가 바람직할 수 있다.

결합제

본 발명에 사용되는 감광성 할로겐화은, 비감광성 환원성 은 공급원, 환원제 및 임의의 다른 첨가물은 일반적으로 하나 이상의 결합제에 첨가된다. 본 발명에 사용될 수 있는 결합제(들)는 개별적으로 또는 서로 배합되어 사용될 수 있다. 결합제는 중합체 물질, 예를 들면, 용액 또는 현탁액 내 다른 성분을 보유하기에 충분한 극성인 천연 및 합성 수지로부터 선택하는 것이 바람직하다.

대표적인 친수성 결합제는 투명한 또는 반투명한 친수성 콜로이드이다. 친수성 결합제의 예로는 천연 물질, 예를 들면, 겔라틴, 겔라틴 유도체, 셀룰로오즈 유도체 등과 같은 단백질; 광당류, 예를 들면, 전분, 아랍 검, 풀루란, 덱스트린 등; 및 합성 중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 피롤리돈, 아크릴아미드 중합체 등과 같은 수용성 폴리비닐 화합물이 있다. 친수성 결합제의 다른 예는 광그래픽 요소의 칫수 안정성을 증가시킬 목적으로 사용되는 라텍스 형태로 분산된 비닐 화합물이다.

대표적인 소수성 결합제의 예는 폴리비닐 아세탈, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 셀룰로오즈 아세테이트, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카르보네이트, 메타크릴레이트, 공중합체, 말레산 무수물 에스테르 공중합체, 부타디엔-스티렌 공중합체 등이다. 폴리비닐 부티랄 및 폴리비닐 포르말과 같은 폴리비닐 아세탈 및 폴리비닐 아세테이트 및 폴리비닐 클로라이드와 같은 비닐 중합체가 특히 바람직하다.

결합제는 친수성이거나 소수성일 수 있지만 은 함유 층 내에서는 소수성인 것이 바람직하다. 임의로 이러한 중합체는 둘 이상의 배합물로 사용할 수 있다.

결합제는 에멀션 층의 약 30 내지 90 중량% 수준으로 사용하는 것이 바람직하고 약 45 내지 85 중량%의 수준으로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 은의 비감광성 환원성 공급원을 위한 환원제의 부분 및 활성이 특정한 현상 시간 및 온도를 필요로 하는 경우, 결합제는 그러한 조건을 견딜 수 있어야 한다. 일반적으로 결합제는 121℃(250°F)에서 60 초 동안 그의 구조가 분해되거나 손상되지 않는 것이 바람직하고 177℃(350°F)에서 60 초 동안 그의 구조가 분해되거나 손상되지 않는 것이 보다 바람직하다.

중합체 결합제는 그 안에 분산된 성분을 보유하기에 충분한 양으로 즉, 결합제로서의 작용에 효과적인 범위 내의 양으로 사용한다. 효과적인 범위는 당 업자에 의해 적절히 결정될 수 있다.

광열그래픽 배합물

광열그래픽 에멀션 층을 위한 배합물은 결합제, 감광성 할로겐화은, 비감광성 환원성 은 공급원, 비감광성 환원성 은 공급원을 위한 환원제 및 임의의 첨가물을 예를 들면, 톨루엔, 2-부타논, 또는 테트라히드로푸란과 같은 불활성 용매 내에 용해하고 분산시켜 제조할 수 있다.

화상을 개선하는 토너 또는 그의 유도체를 사용하는 것이 매우 바람직하지만 본 발명의 요소에 필수적이지는 않다. 토너는 에멀션 층의 약 0.01 내지 10 중량% 양으로 존재할 수 있으며, 약 0.1 내지 10 중량%가 바람직하다. 토너는 미국 특허 제 3,080,254호; 3,847,612호 및 4,123,282호에 제시된 바와 같이 광열그래픽 기술에 널리공지된 화합물이다.

토너의 예로는 프탈이미드 및 N-히드록시프탈이미드; 시클릭 이미드, 예컨데 숙신이미드, 피라졸린-5-온, 퀴나졸리논, 1-페닐우라졸, 3-페닐-2-피라졸린-5-온 및 2,4-티아졸리딘디온; 나프탈이미드, 예컨데 N-히드록시-1,8-나프탈이미드; 코발트 착화물, 예컨데 코발트 헥사민 트리플루오로아세테이트; 메르캅탄, 예컨데 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 2,4-디메르캅토-피리미딘, 3-메르캅토-4,5-디페닐-1,2,4-트리아졸 및 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸; N-(아미노메틸)아릴디카르보그이미드, 예컨데 (N,N-디메틸-아미노메틸)프탈이미드, 및 N-(디메틸아미노메틸)나프탈렌-2,3-디카르복스이미드; 블록킹된

피라졸, 이소티우로늄 유도체 및 특정 광표백제의 배합물, 예컨데 N,N'-헥사메틸렌-비스(1-카르바모일-3,5-디메틸피라졸), 1,8-(3,6-디아자옥탄)비스(이소티우로늄)-트리플루오로아세테이트 및 2-(트리브로모메틸술포닐 벤조티아졸); 메로시아닌 염료 예컨데 3-에틸-5-[(3-에틸-2-벤조티아졸리닐리덴)-1-메틸-에틸리덴]-2-티오-2,4-o-아졸리딘디온; 프탈라지논, 프탈라지논 유도체, 또는 금속 염 또는 이들의 유도체, 예컨데 4-(1-나프틸)프탈라지논, 6-크롤로프탈라지논, 5,7-디메톡시프탈라지논 및 2,3-디히드로-1,4-프탈라진디온; 프탈라진과 하나 이상의 프탈산 유도체, 예컨데 프탈산, 4-메틸프탈산, 4-니트로프탈산 및 테트라클로로프탈산 무수물, 퀴나졸린디온, 벤즈옥사진 또는 나프트옥사진 유도체의 배합물; 농담 조절제로서 뿐만 아니라 현장에서 할로겐화은 배합물을 위한 할라이드의 공급원으로서도 작용하는 로듐 착물, 예컨데 암모늄 헥사클로로로데이트(III), 로듐 브로마이드, 로듐 니트레이트 및 칼륨 헥사클로로로데이트(III); 무기 퍼옥사이드 및 퍼술페이트, 예컨데 암모늄 퍼옥시디술페이트 및 과산화수소; 벤즈옥사진-2,4-디온, 예컨데 1,3-벤즈옥사진-2,4-디온, 8-메틸-1,3-벤즈옥사진-2,4-디온 및 6-니트로-1,3-벤즈옥사진-2,4-디온; 피리미딘 및 아심-트리아진, 예컨데 2,4-디히드록시피리미딘, 2-히드록시-4-아미노-피리미딘 및 아자우라실; 및 테트라아자펜탈렌 유도체, 예컨데 3,6-디메르캅토-1,4-디페닐-1H,4H-2,3a,5,6a-테트라아자펜탈렌 및 1,4-디-(o-클로로페닐)-3,6-디메르캅토-1H,4H-2,3a,5,6a-테트라아자펜탈렌이 있다.

본 발명에 사용된 광열그래픽 요소는 또한 포그 생성으로부터 보호될 수 있고 또한 저장 중에 감광성의 손실에 대해 안정화 될 수 있다. 본 발명의 실행에 필수적이지는 않지만 에멀션 층(들)에 포그형성 방지제로서 수은(II)염을 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 용도로 바람직한 수은(II) 염은 아세트산 수은 및 브롬화 수은이다.

단독으로 또는 배합물로서 사용될 수 있는 다른 적합한 포그형성 방지제 및 안정화제는 미국 특허 제 2,131,038호 및 미국 특허 제 2,694,716호에 기재된 타아졸륨 염; 미국 특허 제 2,886,437호에 기재된 아자인덴; 미국 특허 제 2,444,605호에 기재된 트라아자인돌리진; 미국 특허 제 2,728,663호에 기재된 수은 염; 미국 특허 3,287,135호에 기재된 우라졸; 미국 특허 제 3,235,652호에 기재된 술포카테콜; 영구 특허 제 623,448호에 기재된 옥심; 미국 특허 제 2,839,405호에 기재된 다가 금속염; 미국 특허 제 3,220,839호에 기재된 티우로늄 염; 및 미국 특허 제 2.566,263호 및 2,597,915호에 기재된 팔라듐, 백금 및 금염을 포함한다. 현상 중에 열을 가하면 안정화제를 방출시킬 수 있는 안정화제 전구체 화합물을 또한 본 발명의 안정화제와 배합하여 사용할 수 있다. 이러한 전구체 화합물은 예를 들면, 미국 특허 제 5,158,866호, 5,175,081호, 5,298,390호 및 5,300,420호에 기재되어 있다.

본 발명의 광열그래픽 요소는 가소제 및 윤활제 예컨데 미국 특허 제 2,960,404호에 기재된 유형의 폴리알콜 및 디올; 미국 특허 제 2,588,765호 및 3,121,060호에 기재된 것과 같은 지방산 또는 에스테르; 및 영국 특허 제 955,061호에 기재된 것과 같은 실리콘 수지를 함유할 수 있다.

본원에 서술된 에멀션층을 함유한 광열그래픽 요소는 전분, 이산화 티탄, 산화 아연, 실리카 및 미국 특허 제 2,992,101호 및 2,701,245호에 기재된 유형의 비드를 포함하는 중합체 비드와 같은 광택소거제를 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 에멀션은 가용성 염, 예를 들면, 클로라이드, 니트레이트 등, 증발 금속층, 예컨데 미국 특허 제 2,861,056호 및 3,206,312호에 기재된 바와 같은 이온성 중합체 또는 미국 특허 제 3,428,451호에 기재된 것과 같은 불용성 무기 염을 포함하는 층과 같은 정전기 방지 층 또는 전도층을 함유하는 광열그래픽 요소에 사용할 수 있다.

본 발명의 광열그래픽 요소는 또한 정전기 효과를 감소시키고 가공 장치를 통한 운반을 개선하기 위해 전도성 기저층을 함유할 수 있다. 이러한 층은 미국 특허 제 5,310,640호에 기재되어 있다.

본 발명의 광열그래픽 요소는 지지체 상 하나 이상의 층으로 구성될 수 있다. 단일 층 요소는 할로겐화은, 비감광성 환원성 은 공급원, 비감광성 환원성 은 공급원을 위한 환원제, 결합제 및 토너, 아큐턴스 염료, 코팅 보조제 및 기타 첨가제를 함유해야 한다.

이층 구조는 한 에멀션 층 내에 할로겐화은 및 비감광성 환원성 은 공급원을 그리고 제 2 층 또는 두층 모두에 다른 성분 일부를 함유해야한다. 모든 성분 및 보호 탑코팅을 함유한 단일 에멀션 층 코팅을 포함하는 이층 구조가 또한 가능하다.

다색 광열그래픽 건조 은 요소는 각 색조에 대해 상기 이층 구조 셋트를 함유할 수 있고 또는 미국 특허 제 4,708,928호에 기재된 바와 같이 단일 층 내 모든 성분을 함유할 수 있다.

바람직하게 중합체 물질을 포함하는 방어층이 또한 본 발명의 광열그래픽 요소에 존재할 수 있다. 방어층을 위한 중합체는 천연 및 합성 중합체 예컨데 젤라틴, 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴산, 술폰화 폴리스티렌 등으로부터 선택될 수 있다. 중합체는 임의로 실리카와 같은 방어 보조제와 블렌딩시킬 수 있다.

본 발명에 사용되는 광열그래픽 에멀션을 미국 특허 제 2,681,294호에 기재된 유형의 호퍼를 사용하는 전선감긴 막대 코팅, 침지 코팅, 에어 나이프 코팅, 커튼 코팅, 또는 압출 코팅을 포함하는 다양한 코팅 절차로 코팅시킬 수 있다. 경우에 따라 이층 이상을 미국 특허 제 2,761,791호; 5,340,613호; 및 영국 특허 제 837,095호에 서술된 절차에 의해 동시에 코팅시킬 수 있다. 에멀션 층의 전형적인 습윤 두께는 약 10 내지 150 ㎛일 수 있고, 층을 약 20 내지 100℃ 온도의 가압 공기 내에서 건조시킬 수 있다. 층 두께를 선택함으로써 맥베쓰 색밀도계측기(MacBeth Color Densitometer) 모델 TD 504로 염료 색에 보색인 색필터를 사용하여 측정한 최대 화상 밀도가 0.2 보다 크게 하는 것이 바람직하고, 0.5 내지 4.5 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.

본 발명에 따른 광열그래픽 요소는 아큐턴스 염료 및 할레이션 방지 염료를 함유할 수 있다. 염료는 공지된 기법에 의해 아큐턴스 염료로서 광열그래픽 에멀션 층 내에 혼입될 수 있다. 염료는 또한 할레이션 방지 백킹 층, 할레이션 방지 기저층 또는 오버코팅으로서 공지된 기법에 따라 할레이션 방지 층으로 혼입될 수 있다. 본 발명의 광열그래픽 요소는 에멀션 및 탑코팅이 코팅되어 있는 면의 맞은편 지지체 상에 할레이션 방지 코팅을 함유한다. 본 발명에 유용한 할레이션 방지 염료 및 아큐턴스 염료는 미국 특허 제 5,135,842호, 5,226,452호, 5,314,795호 및 5,380,635호에 개시되어 있다.

현상 조건은 사용되는 구조에 따라 변화되지만 전형적으로는 적합하게 승온된 온도에서 화상 화상 단위로 노출시킴과 동시에 또는 노출시킨 후에 실질적으로 물이 없는 조건에서 광열그래픽 요소를 가열하는 것을 포함할 것이다. 그리하여 노출후 얻어지는 잠상은 약 80℃ 내지 약 250℃(176°F 내지 482°F), 바람직하게는 약 100℃ 내지 약 200℃(212°F 내지 392°F)의 온건히 승온된 온도에서 충분한 기간 동안, 일반적으로 약 1초 내지 약 2 분 동안 요소를 가열함으로써 현상할 수 있다. 흑백 요소에 사용하면, 흑백 은 화상이 얻어진다. 단색 또는 완전 칼라 요소에 사용하면 흑백 화상 형성과 동시에 염료 화상이 얻어진다. 가열은 오븐, 고온 플레이트, 다리미, 고온 롤러, 탄소 또는 티탄 화이트 등을 사용하는 열발생기와 같은 전형적인 가열 수단에 의해 수행할 수 있다.

경우에 따라 화상형성된 요소는 잠상의 안정성을 강화하고 개선하는데는 충분하지만 가시 화상을 생성하는데는 불충분한 시간 및 온도의 제 1 가열 단계에 적용시킨 후 가시 화상을 생성하기에 충분한 시간 및 온도의 제 2 가열 단계에 적용시킬 수 있다. 이러한 방법 및 이의 장점이 미국 특허 제 5,279,928호에 서술되어 있다.

지지체

본 발명에 사용되는 광열그래픽 에멀션은 다양한 지지체 상에 코팅시킬 수 있다. 지지체 또는 기판은 화상 형성 조건에 따라 광범위한 물질로부터 선택할 수 있다. 지지체는 투명하거나 적어도 반투명할 수 있다. 대표적인 지지체에는 폴리에스테르 필름, 부속층을 갖는 폴리에스테르필름(예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트), 셀룰로오즈 아세테이트 필름, 셀룰로오즈 에스테르 필름, 폴리비닐 아세탈 필름, 폴리올레핀계 필름(예, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 또는 이들의 블렌드), 폴리카르보네이트 필름 및 연관되거나 수지상인 물질 및 유리 종이 등이 있다. 대표적으로 가요성 지지체를 사용하며 특별히 중합체 부속층제 또는 애벌칠제로 부분적으로 아세틸화시키거나 코팅할 수 있는 중합체 필름 지지체를 사용한다. 특히 바람직한 폴리에스테르는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈레이트이다.

또한 미국 특허 제 4,374,921호에 제시된 바와 같은 광열그래픽 화상 형성 시스템에 배면 내열층을 갖는 지지체를 사용할 수 있다.

광마스크로서의 사용

비화상 형성 영역 내에서 350 내지 450 ㎚ 범위를 광열그래픽 요소가 낮게 흡수하면 자외선 또는 단파장 가시선 감광성 화상 형성가능한 매질의 노출이 후속 단계에 있는 과정에 본 발명의 광열그래픽 요소를 사용하는 것이 용이하다. 예를 들면, 간섭선 복사 및 후속 현상으로 광열그래픽 요소를 화상형성하면 가시 화상이 얻어진다. 현상된 광열그래픽 요소는 가시 화상이 없는 자외선 또는 단파장 가시선을 흡수한다. 이어서 현상된 요소를 마스크로 사용하여 자외선 또는 단파장 가시선 에너지 공급원과 예를 들면 광중합체, 디아조 화합물 또는 광레지스트와 같은 자외선 또는 단파장 가시선 감광성 화상 형성 매질 사이에 위치실 수 있다. 이러한 공정은 특히 화상 형성 매질이 인쇄 플레이트를 포함하고, 광열그래픽 요소가 화상고정 필름으로서의 기능을 수행할 때 유용하다.

본 발명의 목적 및 잇점은 하기 실시예에 의해 이제 예시될 것이지만 이 실시예에서 언급된 구체적인 물질 또는 그의 양 및 다른 조건 및 세부 사항이 본 발명을 부당히 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예

하기 실시예에서 사용된 모든 물질은 알드리히 케미칼 컴파니(Aldrich Chemical Co., 위스콘신 주 밀와키 소재)와 같은 정평이 있는 시판 업체로부터 쉽게 입수할 수 있다. 모든 퍼센트는 달리 지적이 없다면 중량을 기준으로 한다. 하기 추가 용어 및 물질을 사용하였다.

Acryloid(상품명) A-21은 펜실베니아주 필라델피아 소재의 롬 엔드 하스(Rohm and Haas)로부터 입수할 수 있는 폴리(메틸 메타크릴레이트) 중합체이다.

Butvar(상품명) B-79는 미주리주 세인트 루이스 소재의 몬산토 캄파니(Monsanto Company)로부터 입수할 수 있는 폴리(비닐 부티랄) 수지이다.

CAB 171-15S 및 CAB 381-20은 테네시 주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 캄파니(Eastman Chemical Co.)로부터 입수할 수 있는 셀룰로오즈 아세테이트 부티레이트 중합체이다.

CBBA는 2-(4-클로로벤조일)벤조산이다.

MEK는 메틸 에틸 케톤(2-부타논)이다.

MMBI는 5-메틸-2-메르캅토벤지미다졸이다. 초감광제이다.

4-MPA는 4-메틸프탈산이다.

Nonox(상품명)은 1,1-비스(2-히드록시-3,5-디메틸페닐)-3,3,5-트리메틸헥산[CAS RN=7292-14-0]이고 퀘벡 소재의 세인트 쟝 포토케미칼스 인코포레이트(St, Jean PhotoChemicals, Inc.)러브타 입수할 수 있다. 비감광성 환원성 은 공급원을 위한 입체장애된 페놀 환원제(즉 현상제)이다. Permanax(상품명) WSO로도 알려져 있다.

PET는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다.

PHZ는 프탈라진이다.

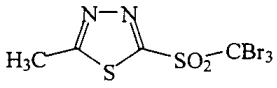
PHP는 피리디늄 히드로브로마이드 퍼브로마이드이다.

TCPAN은 테트라클로로프탈산 무수물이다.

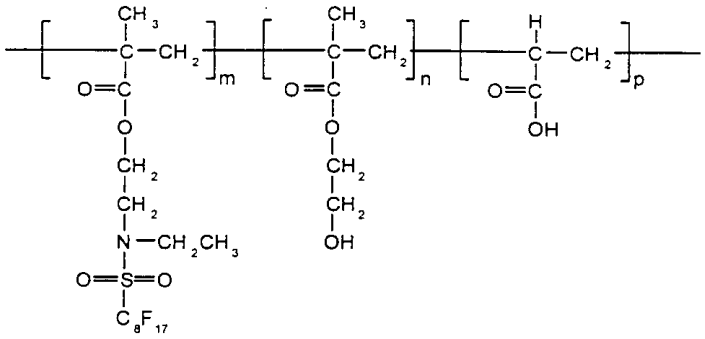
TCPA는 테트라클로로프탈산이다.

THDI는 마일스 케미칼 코포레이션(Miles Chemical Corporation)으로부터 입수할 수 있는 뷰겟화 헥사메틸렌디이소시아네이트인 Desmodur(상품명) N-100이다.

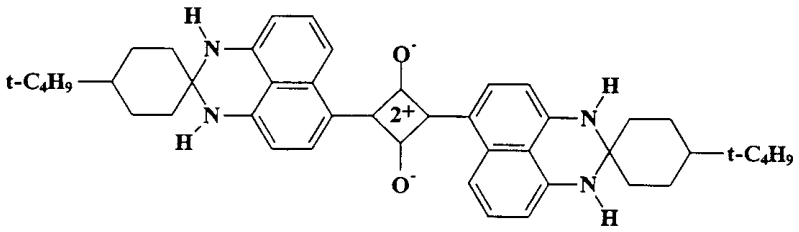
포그방지제 1(AR-1)은 하기 구조를 갖는다.



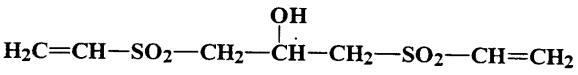
불소화 삼중합체 A(FT-A)는 상기 식에서 m이 7이고, n이 2이고 p가 1인 하기 무작위 중합체 구조를 갖는다. 불소화 삼중합체 A의 제조 방법은 미국 특허 제 5,380,644호에 서술되어 있다.



할레이션 방지 염료-1(AH Dye-1)은 하기 구조를 갖는다. 이 화합물의 제조 방법은 미국 특허 제 5,380,635호의 실시예 1f에 서술되어 있다.



비닐 술폰-1(VS-1)은 유럽 특허 출원 공개 제 0 600 589 A2에 개시되어 있고 하기 구조를 갖는다.



하기 염료들을 사용하였다. Dye 1부터 4는 본 발명의 염료이다.

Dye-C-1부터 Dye-C-4는 비교용 염료이다.

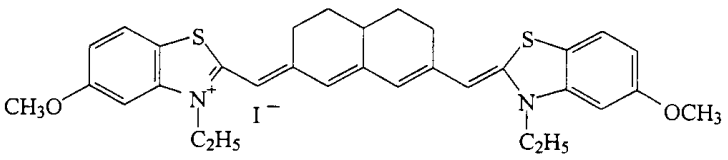
하기 비교용 염료를 평가하였다.

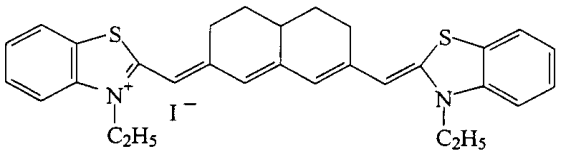
Dye-C-1은 티오메틸(CH_3S-) 기의 위치에 메톡시(CH_3O-)을 갖는 고정된 비교용 염료이다.

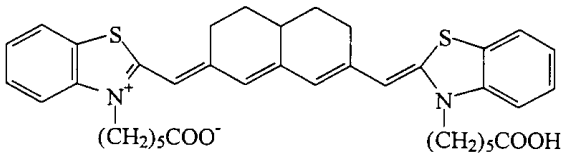
Dye-C-2는 티오메틸(CH_3S-) 기의 위치에 수소(H-)를 갖는 고정된 비교용 염료이다.

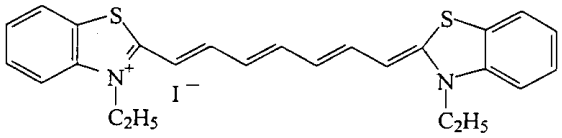
Dye-C-3은 에틸 기 위치에 카르복시알킬 기를 그리고 티오메틸(CH_3S-) 기의 위치에 수소(H-) 기를 갖는 고정된 비교용 염료이다.

Dye-C-4는 고정되지 않은 사슬을 갖고 티오메틸(CH_3S-) 기의 위치에 수소(H-) 기를 갖는 비교용 염료이다.









이리듐 도핑된 코어-쉘 은 요도브로마이드 에멀션의 제조: 34℃에 유지한 탈이온수 1500 ㎖ 내 용해시킨 프탈화 겔라틴 30 g을 갖는 제 1 용액(용액 A)에 칼륨 브로마이드 및 칼륨 요오다이드를 함유한 제 2 용액(용액 B) 및 ℓ 당 질산은 1.4 내지 1.8 몰을 갖는 수용액인 제 3 용액(용액 C)을 동시에 첨가하였다. pAg를 문헌 [Research Disclosure No. 17643], 미국 특허 제 3,415,650호; 3,872,954호; 및 3,821,002호에 개시되어 있는 바와 같이 pAg 피드백 제어 루프를 사용하여 일정한 값에 유지하였다. 전달된 질산 은 전체 중 일부를 첨가한 후, 제 2 할라이드 용액(용액 B)를 칼륨 브로마이드 및 이리듐 염(2×10^{-5} 몰 Ir/몰 할라이드)을 함유한 용액 D로 치환하고 용액 C를 용액 E로 치환하였다.

예로서, 에멀션 1 몰의 제조를 위한 과정을 하기에 제시한다.

용액 A는 32℃에서 다음과 같이 제조하였다.

겔라틴	30 g
탈이온수	1500 ㎖
0.1 M KBr	6 ㎖
3 N HNO_3을 사용하여 ph를 5.0으로 조정	

용액 B는 25℃에서 다음과 같이 제조하였다.

KBr	27.4 g
KI	3.3 g
탈이온수	275.0 g

용액 C는 25℃에서 다음과 같이 제조하였다.

$AgNO_3$	42.5 g
탈이온수	364.0 g

용액 B 및 C를 용액 A 내로 9.5 분 동안 분사하였다.

용액 D는 25℃에서 다음과 같이 제조하였다.

KBr	179. g
K_2IrCl_6	0.010 g
탈이온수	812. g

용액 E는 25℃에서 다음과 같이 제조하였다.

$AgNO_3$	127. g
탈이온수	1090. g

용액 D 및 E를 28.5 분에 걸쳐 용액 A에 분사하였다.

에멀션을 물로 세척하고 탈염하였다. 주사 전자 현미경(SEM)으로 측정한 평균 과립 크기는 0.045 ㎛였다.

이리듐 도핑된 예비 형성 할로겐화은/은 유기 염 분산액: 할로겐화은/ 은 유기 염 분산액을 하기 서술된 바와 같이 제조하였다. 이 물질은 또한 은 비누 분산액 또는 에멀션으로 불린다.

I. 성분

1. 42℃의 H_2O 1.25 ℓ 내 700 g/몰의 농도인 예비 형성된 할로겐화은 에멀션 0.10 몰

2. H_2O 1.50 ℓ 내 NaOH 89.18 g

3. H_2O 2.5 ℓ 내 $AgNO_3$ 364.8 g

4. 홈코 형 9718 지방산 118 g(테테시 주 멤피스 소재의 위트코 캄파니(Witco Co.)로부터 입수할 수 있음)

5. 홈코 형 9022 지방산 570 g(테테시 주 멤피스 소재의 위트코 캄파니로부터 입수할 수 있음)

6. H_2O 50 ㎖ 내 진한 HNO_3 19 ㎖

II. 반응

1. H_2O 13 ℓ 내 성분 4 번 및 5 번을 80℃에서 용해하고 15 분 동안 혼합한다.

2. 80℃에서 성분 2번을 단계 1에 첨가하고 5 분 동안 혼합하여 분산액을 형성한다.

3. 80℃에서 분산액에 성분 6 번을 첨가하고 분산액을 55℃로 냉각시키고 25 분 동안 교반시킨다.

4. 55℃에서 분산액에 성분 1 번을 첨가하고 5 분 동안 혼합한다.

5. 55℃에서 분산액에 성분 3 번을 첨가하고 10 분 동안 혼합한다.

6. 세척수가 20,000 오옴/㎠의 저항을 가질 때까지 세척한다.

7. 45℃에서 72 시간 동안 건조시킨다.

예비 형성된 비누의 균질화(호모지네이트): 예비 형성된 은 지방산 염 호모지네이트는 앞서 제조한 예비 형성된 비누 209 g을 하기 절차에 따라 용매 및 Butvar(상품명) B-79 폴리(비닐 부티랄) 내에 균질화시켜 제조한다.

1. 2-부타논 780 g 및 Butvar(상품명) B-79에 예비 형성된 비누 209 g을 첨가한다.

2. 분산액을 10 분 동안 혼합하고 밤새 45°F에 유지한다.

3. 6000 psi에서 균질화시킨다.

4. 6000 psi에서 다시 균질화시킨다.

광열그래픽 요소의 제조:

예비 형성된 비누 호모지네이트 507 g을 55°F에서 15 분 동안 교반하고 피리디늄 히드로브로마이드 퍼브로마이드(PHP) 용액(메탄올 12 g 내 PHP 1.35 g을 용해시켜 제조함) 3.9 ㎖을 첨가하였다. 2 시간 동안 교반한 후 칼슘 브로마이드 용액(메탄올 8.00 g 내 $CaBr_2$ 1.0 g을 용해시켜 제조함) 5.2 ㎖를 첨가하였다. 30 분 동안 교반한 후 Butvar(상품명) B-79 폴리(비닐 부티랄) 117 g을 첨가하였다. 추가로 30 분 동안 교반한 후, Permanax(상품명) WSO 27.3 g을 첨가하고, 분산액을 추가 15 분 동안 교반시켰다. 그리고 나서 포그 방지제 AF-1 2.73 g을 첨가한 후 15 분 동안 교반하였다. 이어서 2-부타논 12.3 g 내 THDI 1.39 g을 첨가하고 분산액을 추가 15 분 동안 교반한 후 70℃에서 15 분 동안 가열하였다.

이 분산액으로부터 100 g 씩의 검사 샘플을 취하였다. 이들 샘플 각각에 a) 1 몰농도 검사 수준의 경우(이후 1X로 표시)에는 감광제 염료 0.0061 내지 0.010 g 또는 1/10 몰농도 검사 수준의 경우(이후 1/10X로 표시)에는 0.0008 내지 0.001 g을 함유하는 용액을 첨가하였다. 이 양은 다양한 염료 중에서 동등한 몰 농도를 유지하기 위해 변화되었다 b) CBBA 0.47 g 및 c) 메탄올 2.6 g so MMBI 0.043 g. 그리고 나서 샘플을 1.0 시간 동안 70°F에서 혼합시킨 후 PHZ 0.368 g 및 TCPA 0.123 g을 첨가하고 추가 15 분 동안 서로 혼합시킨 후 코팅하였다.

탑코팅 용액은 실온에서 하기 물질을 혼합하여 제조하였다.

물질	양
2-부타논	512.0 g
메탄올	61.0 g
CAB 171-15S	48.0 g
4-MPA	2.08 g
FT-A(2-부타논 내 16% 고체 용액)	3.3 g
아크릴로이드 A-21 수지	1.9 g
비닐 술폰-1(VS-1)	0.5 g

그리고나서 샘플을 적외선 안전광 하에서 코팅시켰다. 광열그래픽 에멀션 및 탑코팅 배합물을 CAB 381-20 수지 내 AH Dye-1을 함유한 할레이션 방지 배면 코팅을 갖춘 7 mil(176 ㎛) 청색 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체 상에 코팅시켰다. 이중 나이프 코팅을 사용하였다. 이 장치는 두 개의 직렬 나이프 코팅 플레이드로 이루어져 있다. 지지체를 사용하는 용액의 부피에 적합한 길이로 절단하고 경첩달린 나이프를 들어올린 후 코팅기 베드 상의 제 위치에 고정시킨다. 그리고나서 나이프를 낮추고 제자리에 고정시킨다. 나이프의 높이를 나사 손잡이로 조절하는 웨지로 조정하고 전자 게이지로 측정하였다. 나이프 1

번을 지지체의 두께와 에멀션 층(층 1)의 원하는 습윤 두께를 합한 것에 해당하는 간격 만큼 올린다. 나이프 2 번을 원하는 지지체의 두께와 에멀션 층(층 1)의 원하는 습윤 두께 그리고 탑코팅 층(층 2)의 원하는 습윤 두께를 합한 것과 같은 높이로 올린다.

광열그래픽 에멀션 층을 상기 지지체 상 3.7 mil(94 ㎛)의 습윤 두께로 코팅시켰다. 탑코팅을 광열그래픽 에멀션 층 상에 지지체 상 습윤 두께 5.3 mil(135 ㎛)로 코팅시켰다. 이 광열그래픽 요소를 79.4℃(175°F)에서 4 분 동안 건조시켰다.

감광도계 및 열 안정성 측정: 코팅시키고 건조시킨 광열그래픽 요소를 3.8 ㎝ x 20.3 ㎝(1.5 인치 x 8 인치) 스트립으로 절단하고 809 ㎚, 150 ㎽ 레이저 다이오드가 합체된 감광도계에 노출시켰다. 노출 후, 필름 스트립을 124℃(°F)에서 15 초 동안 가열하여 처리함으로써 화상을 얻었다.

그리고나서 얻어진 화상을 주문 생산된 컴퓨터 스캐닝한 농도계 상에서 평가하였으며 시판되는 농도계로부터 얻어진 측정값에 비교하는 것으로 간주한다. 감광도계 결과는 Dmin, Dhi, 속도-2, 속도-3, 평균 대비-1, 평균 대비-3 및 Dmax를 포함한다.

Dmin은 현상 후 비노출 영역의 밀도값이다. 기준 점의 노출 면 상에서 8 개 최저 밀도값의 평균이다.

Dhi는 Dmin 보다 0.20 큰 것에 해당하는 노출 보다 큰 1.40 LogE에서의 노출에 해당하는 밀도값이다. E는 노출로 단위는 ergs/㎠이다.

속도-2는 Dmin 보다 1.00 큰 밀도를 얻는데 필요한 Log 1/E + 4이다.

속도-3dms Dmin 보다 2.90 큰 밀도를 얻는데 필요한 Log 1/E + 4이다. E는 노출로 단위는 ergs/㎠이다. 속도-3은 고강도 광원에 대한 광열그래픽 요소의 노출 반응을 평가하는데 중요하다.

AC-1(평균 대비 1)은 Dmin 보다 0.60 및 2.00 큰 밀도점과 만나는 선의 기울기이다.

AC-3(평균 대비 3)은 Dmin 보다 2.40 및 2.90 큰 밀도점과 만나는 선의 기울기이다.

Dmax sms 기준 점의 노출면 상에서의 최고 밀도값이다.

실시예 1

실시예 1은 Dye-2와 Dye-C-4을 비교하고 각각의 벤조티아졸 고리 상에 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖는 감광화 염료를 함유한 광열그래픽 에멀션이 벤조티아졸 고리 상에 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖지 않는 유사한 염료에 비해 보다 높은 속도, 보다 높은 대비 및 보다 낮은 Dmin을 갖는 광열그래픽 요소를 제공함을 입증한다. Dye-2는 본 발명의 염료를 나타낸다. Dye-C-4는 비교용 염료를 나타낸다. △은 비교 용 염료(C-4)에 대한 본 발명의 염료의 개선점을 나타낸다.

농도	화합물	Dmin	Dhi	속도-2	속도-3	AC-1	AC-3
1X	Dye-C-4	0.252	---	1.27	0.75	4.73	2.14
1X	Dye-2	0.229	---	1.46	1.07	5.37	3.19
△		-0.023		0.19	0.32	0.64	1.05

실시예 2

실시예 2는 Dye-1 및 Dye-4와 Dye-C-2를 비교하고 각각의 벤조티아졸 고리 상에 두 개의 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖고 고정된 사슬을 갖는 감광화 염료를 함유한 광열그래픽 에멀션이 고정된 사슬을 갖지만 벤조티아졸 고리 상에 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖지 않는 유사한 염료에 비해 보다 높은 속도, 보다 높은 대비 및 보다 낮은 Dmin을 갖는 광열그래픽 요소를 제공함을 입증한다. Dye-1 및 Dye-4는 본 발명의 염료를 나타낸다. Dye-C-2는 비교용 염료를 나타낸다. △은 비교 용 염료(C-2)에 대한 각각의 본 발명의 염료의 개선점을 나타낸다.

농도	화합물	Dmin	Dhi	속도-2	속도-3	AC-1	AC-3
1X	Dye-C-2	0.274	---	1.39	0.86	4.33	2.41
1X	Dye-1	0.247	---	1.96	1.57	6.11	3.00
△		-0.027		0.57	9.71	1.78	0.59
1X	Dye-4	0.231	3.69	1.89	1.37	5.58	2.22

* 비교용 보다 불량한 값.

실시예 3

실시예 3은 Dye-1과 Dye-C-3을 비교하고 벤조티아졸 고리 상에 두 개의 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖고 고정된 사슬을 갖는 감광화 염료를 함유한 광열그래픽 에멀션이 고정된 사슬을 갖고 알킬카르복시 기를 갖지만 벤조티아졸 고리 상에 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖지 않는 유사한 염료에 비해 보다 높은 속도, 보다 높은 대비 및 보다 낮은 Dmin을 갖는 광열그래픽 요소를 제공함을 입증한다. Dye-1은 본 발명의 염료를 나타낸다. Dye-C-3는 비교용 염료를 나타낸다. △은 비교 용 염료에 대한 각각의 본 발명의 염료의 개선점을 나타낸다.

농도	화합물	Dmin	Dhi	속도-2	속도-3	AC-1	AC-3
1X	Dye-C-3	0.275	3.5	1.83	1.20	4.41	1.74
1X	Dye-1	0.247	3.65	2.02	1.52	5.80	2.14
△		-0.028		0.19	0.32	1.39	0.40

실시예 4-5

실시예 4 및 5는 다시 한 번 Dye-1과 Dye-C-3을 비교하고 벤조티아졸 고리 상에 두 개의 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖고 고정된 사슬을 갖는 감광화 염료를 함유한 광열그래픽 에멀션이 1/10 몰 몰 농도(1/10X)를 사용할 때에도 고정된 사슬을 갖고 알킬카르복시 기를 갖지만 벤조티아졸 고리 상에 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖지 않는 유사한 염료와 비교할 때 보다 높은 속도, 보다 높은 대비 및 보다 낮은 Dmin을 갖는 광열그래픽 요소를 제공함을 입증한다. Dye-1은 본 발명의 염료를 나타낸다. Dye-C-3는 비교용 염료를 나타낸다.

실시예 4

농도	화합물	Dmin	Dhi	속도-2	속도-3	AC-1	AC-3
1X	Dye-C-3	0.256	3.61	1.89	1.29	4.63	1.98
1X	Dye-1	0.241	3.75	2.10	1.62	5.67	2.41
1/10X	Dye-1	0.235	3.51	2.05	1.45	5.56	1.74

실시예 5

농도	화합물	Dmin	Dhi	속도-2	속도-3	AC-1	AC-3
1/10X	Dye-C-2	0.233	---	1.55	1.01	4.57	2.24
1X	Dye-1	0.260	3.63	1.85	1.30	4.92	2.14
1/10X	Dye-1	0.228	3.85	1.98	1.56	6.17	3.03

실시예 6

실시예 6은 Dye-3과 Dye-C-3을 비교하고 다시 한 번 각각의 벤조티아졸 고리 상에 두 개의 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖고 고정 사슬을 갖는 감광화 염료를 함유한 광열그래픽 에멀션이 고정된 사슬 및 알킬 카르복시 기를 갖지만 벤조티아졸 고리 상에 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖지 않는 유사한 염료에 비해 보다 높은 속도, 보다 높은 대비 및 보다 낮은 Dmin을 갖는 광열그래픽 요소를 제공함을 입증한다. Dye-3은 본 발명의 염료를 나타낸다. Dye-C-3은 비교용 염료를 나타낸다. △은 비교 용 염료에 대한 본 발명의 염료의 개선점을 나타낸다.

농도	화합물	Dmin	Dhi	속도-2	속도-3	AC-1	AC-3
1X	Dye-C-3	0.275	3.58	1.83	1.20	4.41	1.74
1X	Dye-3	0.261	3.60	1.89	1.35	5.28	2.03
△		-0.014		0.06	0.15	0.87	0.29

실시예 7

실시예 7은 Dye-1과 Dye-C-3을 비교하고 각각의 벤조티아졸 고리 상에 두 개의 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖고 고정된 사슬을 갖는 감광화 염료를 함유한 광열그래픽 에멀션이 고정된 사슬 및 알킬카르복시 기를 갖지만 벤조티아졸 고리 상에 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖지 않는 유사한 염료에 비해 보다 긴 저장 안정성(저장 수명)을 갖는 광열그래픽 요소를 제공함을 입증한다. 역시 보다 높은 속도 높은 대비 및 낮은 Dmin을 본 발명의 염료를 사용하여 얻었다. Dye-1은 본 발명의 염료를 나타낸다. Dye-C-3은 비교용 염료를 나타낸다. △은 비교 용 염료(C-3)와 본 발명의 염료에 대한 특성 변화를 나타낸다.

농도	화합물	조건	Dmin	Dhi	속도-2	속도-3	AC-1	AC-3
1X	Dye-C-3	개시점 감광도	0.238	3.45	1.73	1.13	4.00	1.79
1X	Dye-C-3	55°F에서 25 시간 저장 후	0.292	3.61	1.75	1.21	4.53	2.01
△			0.054		0.02	0.08	0.53	0.22
1X	Dye-1	개시점 감광도	0.230	3.67	1.94	1.50	5.13	2.77
1X	Dye-1	55°F에서 25 시간 저장 후	0.244	3.88	1.98	1.62	5.51	3.93
△			0.0143		0.04	0.12	0.38	1.16

실시예 8

실시예 8은 Dye-1과 Dye-C-3을 비교하고 각각의 벤조티아졸 고리 상에 두 개의 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖고

고정된 사슬을 갖는 감광화 염료를 함유한 광열그래픽 에멀션이 고정된 사슬 및 알킬카르복시 기를 갖지만 벤조티아졸 고리 상에 티오메틸 기(CH_3S-)를 갖지 않는 유사한 염료에 비해 보다 고온의 건조 조건을 견딜 수 있는 광열그래픽 요소를 제공함을 입증한다. 역시 보다 높은 속도 높은 대비 및 낮은 Dmin을 본 발명의 염료를 사용하여 얻었다. Dye-1은 본 발명의 염료를 나타낸다. Dye-C-3은 비교용 염료를 나타낸다. △은 비교 용 염료(C-3)와 본 발명의 염료에 대한 특성 변화를 나타낸다.

농도	화합물	조건	Dmin	Dhi	속도-2	속도-3	AC-1	AC-3
1X	Dye-C-3	175°F/4 분 건조-표준	0.227	3.68	1.82	1.30	5.18	2.12
1X	Dye-C-3	205°F/4 분 건조	0.220	---	1.43	---	2.82	---
△			-0.007		-0.38		-2.36	
1/10X	Dye-1	175°F/4 분 건조-표준	0.212	3.85	1.86	1.54	5.63	5.14
1/10X	Dye-1	205°F/4 분 건조	0.209	---	1.63	1.05	4.18	1.94
△			-0.003		-0.23	-0.49	-1.45	-3.20

실시예 9

실시예 9는 벤조티아졸 고리 상의 티오알킬과 알콕시 치환체를 추가로 비교한 것을 제공하고 티오알킬 치환에 의해 제공되는 독특한 잇점을 증명해 보인다. 또한 티오알킬 기를 함유한 염료와 함께 초감광제를 광열그래픽 요소에 혼입시킴으로써 획득되는 추가 개선점을 증명해 보인다.

광열그래픽 요소는 앞서 서술한 바와 같이 제조하고, 코팅하고 건조시켰다. 4 개의 염료를 비교하였다.

샘플 9-1 내지 9-10은 비교 용으로 제조하였다.

샘플 9-1은 초감광제로서 5-메틸-2-메르캅토벤지미다졸과 함께 염료 C-3을 1X 수준으로 함유한다.

샘플 9-2는 초감광제로서 5-메틸-2-메르캅토벤지미다졸과 함께 염료 1을 1X 수준으로 함유한다.

샘플 9-3는 초감광제로서 5-메틸-2-메르캅토벤지미다졸과 함께 염료 1을 1/10X 수준으로 함유한다.

샘플 9-4는 초감광제로서 5-메틸-2-메르캅토벤지미다졸과 함께 염료 C-2을 1X 수준으로 함유한다.

샘플 9-5는 초감광제로서 5-메틸-2-메르캅토벤지미다졸과 함께 염료 C-2을 1/10X 수준으로 함유한다.

샘플 9-6은 초감광제로서 5-메틸-2-메르캅토벤지미다졸과 함께 염료 C-1을 1X 수준으로 함유한다.

샘플 9-7은 초감광제로서 5-메틸-2-메르캅토벤지미다졸과 함께 염료 1을 1/10X 수준으로 함유한다.

샘플 9-8은 초감광제 없이 염료 1을 1X 수준으로 함유한다.

샘플 9-9는 초감광제 없이 염료 C-2를 1X 수준으로 함유한다.

샘플 9-10은 초감광제 없이 염료 C-1을 1X 수준으로 함유한다.

하기 제시되는 데이터는 본 발명의 염료를 보다 적은 량(1/10X) 사용하여도 동일한 구조를 갖지만 티오알킬 기를 갖지 않는 염료를 다량 사용한 것에 비해 성능이 우수함을 입증한다.

샘플 9-9 및 9-10은 앞서 서술한 화상 형성 및 처리 조건 하에서, 티벤조티아졸 고리 상에 티오알킬 기를 함유하지 않은 염료가 실시예들에서 사용한 150 ㎽ 레이저 다이오드로도 광속이 너무 늦어 측정할 수 없는 광열그래픽 요소를 제공함을 입증한다.

실시예	염료	Dmin	Dhi	속도-2	속도-3	AC-1	AC-3	Dmax
9-1	Dye-C-3 1X	0.245	3.91	1.76	1.28	4.88	2.80	3.97
9-2	Dye-1 1X	0.240	3.39	1.92	1.53	6.01	3.04	4.02
9-3	Dye-1 1/10X	0.221	3.91	1.84	1.43	5.49	3.04	3.97
9-4	Dye-C-2 1X	0.242	*	1.06	*	4.42	*	2.95
9-5	Dye-C-2 1/10X	0.225	*	0.84	*	*	*	1.96
9-6	Dye-C-1 1X	0.247	*	1.34	0.79	4.20	2.16	3.35
9-7	Dye-C-1 1/10X	0.230	*	1.19	*	4.08	*	3.15
9-8	Dye-1 1X	0.233	*	1.39	0.87	4.97	2.22	3.49
9-9	C-2 1X	@	@	@	@	@	@	@
9-10	C-1 1X	@	@	@	@	@	@	@

* 너무 작아 측정할 수 없는 값.

@ 너무 늦어 측정할 수 없는 광속

합당한 수정 및 변형이 청구 범위에 정의되는 본 발명의 사상 또는 범위를 벗어남이 없이 앞서 개시된 내용으로부터 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

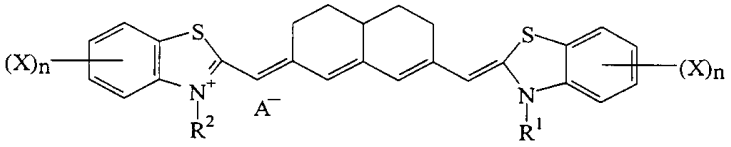
(a) 감광성 할로겐화은;

(b) 비감광성 환원성 은 공급원;

(c) 은 이온을 위한 환원제;

(d) 결합제; 및

(e) 스펙트럼에 감광하는 양의 하기 화학식의 중심 핵을 갖는 화합물을 포함하는 하나 이상의 감광성 화상 형성 층을 갖는 지지체를 포함하는 열현상가능한 광열그래픽 요소.



상기 식에서,

X는 독립적으로 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬 기이고,

n은 독립적으로 0, 1 또는 2이고, 모든 n의 합은 1 이상이고;

R^1 및 R^2는 카르복시-치환된 알킬 이외의 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고;

A^-은 음이온이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 할로겐화은이 브롬화은, 염화은, 요오드화은, 클로로브롬화은, 브로모요오드화은, 클로로브로모요오드화은 또는 이들의 혼합물인 광열그래픽 요소.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 환원성 은 공급원이 지방산의 은 염을 포함하는 광열그래픽 요소.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 은의 비감광성 환원성 공급원이 C_1 내지 C_{30} 카르복실 산의 은염을 포함하는 광열그래픽 요소.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 비감광성 은 공급원이 베헨산은을 포함하는 광열그래픽 요소.

청구항 6

제 20 항에 있어서, D^2, D^3, D^4, D^5 및 D^6 으로부터 선택된 두 개 이상의 인접한 메틴기가 카르보시클릭 고리 구조를 형성하는 광열그래픽 요소.

청구항 7

제 20 항에 있어서, 카르보시클릭 고리 구조가 테트라히드로나프틸 기를 포함하는 광열그래픽 요소.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 결합제가 소수성 중합체 결합제인 광열그래픽 요소.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 결합제가 폴리비닐부티랄, 셀룰로오즈 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오즈 아세테이트 프로피오네이트 및 비닐 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 광열그래픽 요소.

청구항 10

제 1항에 있어서, 결합제가 소수성이고, 각각의 n이 1 또는 2인 광열그래픽 요소.

청구항 11

제 1항에 있어서, 환원제가 입체장애된 페놀인 광열그래픽 요소.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 입체장애된 페놀이 비나프톨, 비페놀, 비스(히드록시-나프틸)메탄, 비스(히드록시페

닐)메탄, 입체장애된 페놀 및 나프톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 광열그래픽 요소.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 입체장애된 페놀이 비스(히드록시페닐)메탄인 광열그래픽 요소.

청구항 14

제 1 항에 있어서, R^1 및 R^2가 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 광열그래픽 요소.

청구항 15

제 14 항에 있어서, R^1 및 R^2가 에틸기를 나타내는 광열그래픽 요소.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 각 X 치환체가 독립적으로 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬 기를 포함하고, 각 n이 1 또는 2인 광열그래픽 요소.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 스펙트럼에 감광하는 화합물의 농도가 에멀션 층 내 은의 몰 당 2×10^{-8} 내지 4×10^{-2} 몰의 염료의 범위인 광열그래픽 요소.

청구항 18

제 1 또는 15 항에 있어서, 각 화상 형성 층에 감광제를 갖고, 초감광제가 방향족, 헤테로시클릭 메르캅토 또는 디술파이드 화합물, 메르캅토-치환 벤지미다졸, 메르캅토-치환 벤즈옥사졸 및 메르캅토-치환 벤조티아졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 광열그래픽 요소.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 각 n이 1 또는 2인 광열그래픽 요소.

청구항 20

(a) 감광성 할로겐화은;

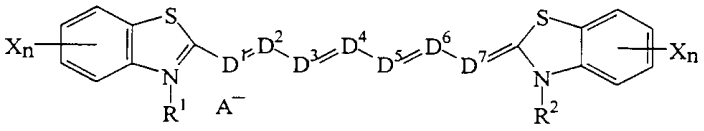
(b) 비감광성 환원성 은 공급원;

(c) 은 이온을 위한 환원제;

(d) 결합제; 및

(e) 스펙트럼에 감광하는 양의 하기 화학식의 중심 핵을 갖는 화합물

을 포함하는 하나 이상의 감광성 화상 형성 층을 갖는 지지체를 포함하는 열현상가능한 광열그래픽 요소.



상기 식에서,

X는 독립적으로 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬 기이고;

D^1 내지 D^7은 각각 독립적으로 메틴기를 나타내고, D^2, D^3, D^4, D^5 및 D^6으로부터 선택된 인접한 메틴기는 시클릭 기를 형성할 수 있고;

n은 독립적으로 0, 1 또는 2이고, 모든 n의 합은 1 이상이고;

R^1 및 R^2는 카르복시-치환된 알킬 이외의 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고;

A^-은 음이온이다.

청구항 21

(a) 감광성 할로겐화은;

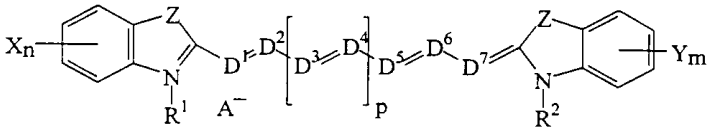
(b) 비감광성 환원성 은 공급원;

(c) 은 이온을 위한 환원제;

(d) 결합제; 및

(e) 스펙트럼에 감광하는 양의 하기 화학식의 중심 핵을 갖는 화합물

을 포함하는 하나 이상의 감광성 화상 형성 층을 갖는 지지체를 포함하는 열현상가능한 광열그래픽 요소.



상기 식에서,

Z는 S, O, Se 또는 N-R^3이고;

R^1 및 R^2는 카르복시-치환된 알킬 이외의 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고;

R^3은 H 또는 알킬 기이고;

X 및 Y는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 티오알킬 기이고;

n은 0 내지 4이고;

m은 0 내지 4이고;

m과 n의 합은 1 이상이고;

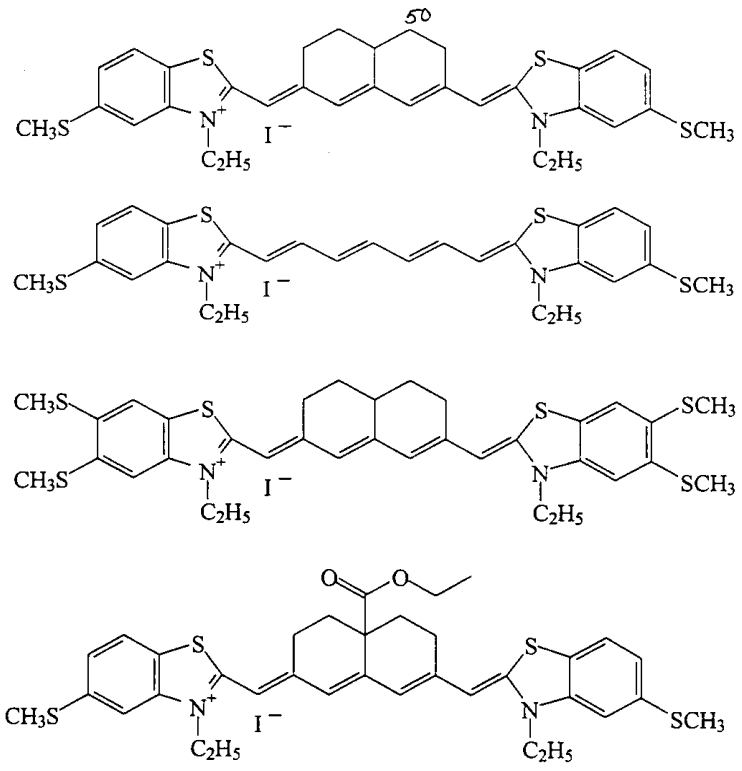
D^1 내지 D^7은 각각 독립적으로 메틴기를 나타내고, D^2, D^3, D^4, D^5 및 D^6으로부터 선택된 인접한 메틴기는 시클릭 기를 형성할 수 있고;

p는 0 또는 1이고;

A^-은 음이온이다.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 중 하나를 갖는 염료인 광열그래픽 요소.



청구항 23

제 20 또는 21 항에 있어서, 화상 형성 층 내 초감광제를 갖는 광열그래픽 요소.