(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3720369号
(P3720369)
(45)発行日　平成17年11月24日(2005.11.24)　(24)登録日　平成17年9月16日(2005.9.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03C　1/498　G03C　1/498　503

請求項の数 8　(全 29 頁)

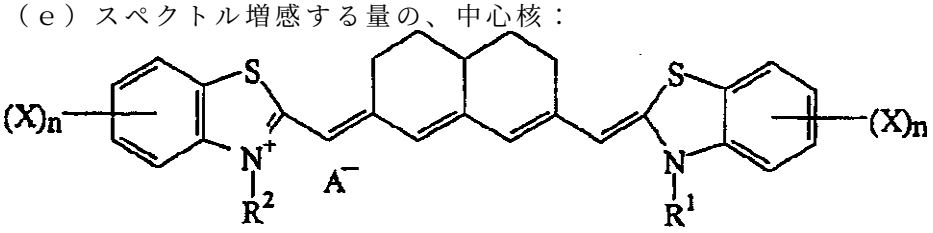
(21)出願番号　特願平8-531713
(86)(22)出願日　平成8年2月29日(1996.2.29)
(65)公表番号　特表平11-504127
(43)公表日　平成11年4月6日(1999.4.6)
(86)国際出願番号　PCT/US1996/002802
(87)国際公開番号　WO1996/033442
(87)国際公開日　平成8年10月24日(1996.10.24)
審査請求日　平成15年2月27日(2003.2.27)
(31)優先権主張番号　08/425,860
(32)優先日　平成7年4月20日(1995.4.20)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
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
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人
弁理士　竹内　浩二
(74)代理人
弁理士　小林　良博
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光熱写真要素用スペクトル増感染料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）感光性ハロゲン化銀、
（ｂ）非感光性還元性銀発生源、
（ｃ）銀イオン用還元剤、
（ｄ）バインダー、および
（ｅ）スペクトル増感する量の、中心核：



（式中、
Ｘは、独立して、炭素数1～20のチオアルキル基であり、
ｎは、独立して、0、1または2であって、かつ全てのｎの合計が少なくとも1であり、
R^1およびR^2は、カルボキシ置換アルキル以外の炭素数1～20のアルキル基を表し、並びに
A^-は、アニオンである。）
を有する化合物

を含有する少なくとも１つの感光性画像形成層を有する支持体を含んで成る、乾式処理可能な熱現像可能な光熱写真要素。

【請求項２】

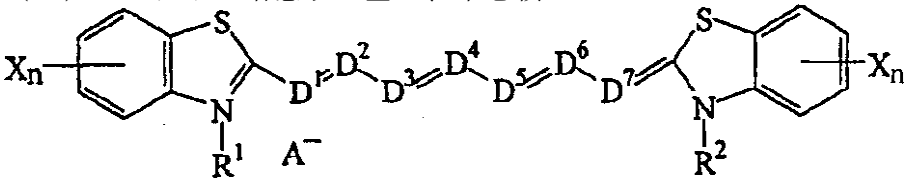
（ａ）感光性ハロゲン化銀、

（ｂ）非感光性還元性銀発生源、

（ｃ）銀イオン用還元剤、

（ｄ）バインダー、および

（ｅ）スペクトル増感する量の、中心核：



（式中、

Ｘは、独立して、炭素数1～20のチオアルキル基であり、

D^1～D^7は、それぞれ独立して、メチン基を表し、かつD^2、D^3、D^4、D^5およびD^6から選ばれる隣接するメチン基が環式基を形成することができ、

ｎは、独立して、0、1または2であって、かつ全てのｎの合計が少なくとも1であり、

R^1およびR^2は、カルボキシ置換アルキル以外の炭素数1～20のアルキル基を表し、並びに

A^-は、アニオンである。）

を有する化合物

を含有する少なくとも１つの感光性画像形成層を有する支持体を含んで成る、乾式処理可能な熱現像可能な光熱写真要素。

【請求項３】

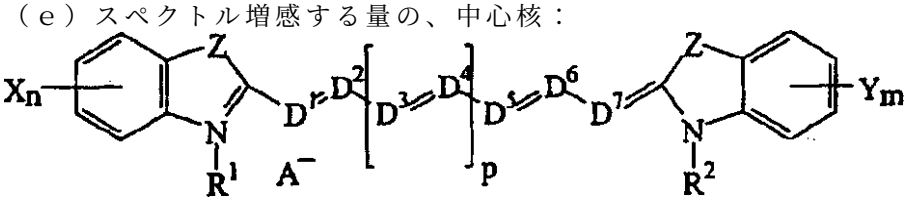
（ａ）感光性ハロゲン化銀、

（ｂ）非感光性還元性銀発生源、

（ｃ）銀イオン用還元剤、

（ｄ）バインダー、および

（ｅ）スペクトル増感する量の、中心核：



（式中、

Ｚは、Ｓ、Ｏ、ＳｅまたはN-R^3であり、

R^1およびR^2は、カルボキシ置換アルキル以外の炭素数1～20のアルキル基を表し、

R^3は、Ｈまたはアルキル基であり、

ＸおよびＹは、炭素数1～20のチオアルキル基であり、

ｎ＝0～4、

ｍ＝0～4、

ｍとｎの和は少なくとも1であり、

D^1～D^7は、それぞれ独立して、メチン基を表し、かつD^2、D^3、D^4、D^5およびD^6から選ばれる隣接するメチン基が環式基を形成することができ、

ｐ＝0または1、並びに

A^-は、アニオンである。）

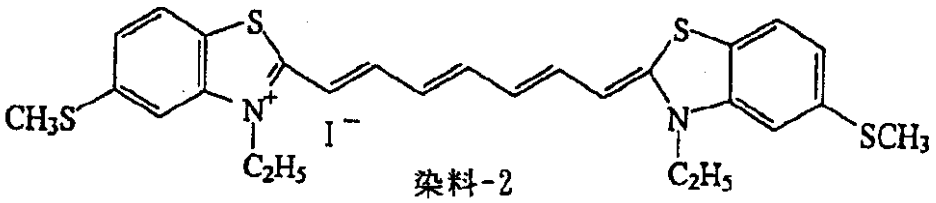
を有する化合物

を含有する少なくとも１つの感光性画像形成層を有する支持体を含んで成る、乾式処理可能な熱現像可能な光熱写真要素。

【請求項４】
D^2、D^3、D^4、D^5およびD^6から選ばれる少なくとも２つの隣接するメチン基が、炭素環状構造を形成する請求項２または３記載の要素。
【請求項５】
R^1基およびR^2基が炭素原子を1～8個有し、各置換基Ｘが、独立して、炭素数1～20のチオアルキル基を含み、およびｎがそれぞれ１または２である請求項１～３のいずれか一項に記載の光熱写真要素。
【請求項６】
前記スペクトル増感する化合物の濃度が、エマルション層において銀１モルに対して染料2×10^{-8}～4×10^{-2}モルの範囲である請求項１～５のいずれか一項に記載の光熱写真要素。
【請求項７】
前記化合物が、以下の式の１種の染料である請求項１～６のいずれか一項に記載の要素：



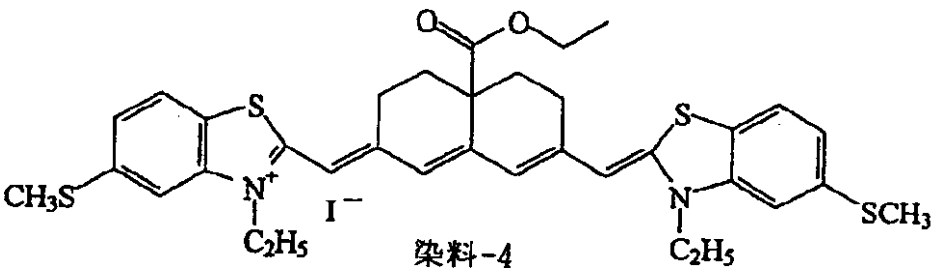
染料-1



染料-2



染料-3



染料-4

。
【請求項８】
画像形成層中に超増感剤を有する請求項１～７のいずれか一項に記載の光熱写真要素。
【発明の詳細な説明】
発明の分野
本発明は、剛直なまたは剛直でないチオアルキル置換シアニン染料、および光熱写真画像形成要素中におけるスペクトル増感染料としてのその使用に関する。
発明の背景
熱で現像するが液体現像しないハロゲン化銀含有光熱写真画像形成材料（すなわち、熱現像可能な写真要素）は、当該分野において長年知られている。これらの要素は、「乾燥銀

」組成物またはエマルションとしても知られており、一般に、（ａ）放射線照射すると銀原子を発生する感光性化合物；（ｂ）非感光性還元性銀発生源；（ｃ）銀イオン、例えば非感光性還元性銀発生源中の銀イオンのための還元剤（すなわち、現像剤）；および（ｄ）バインダーを上に塗布した支持体を含んで成る。

感光性化合物は、一般に、非感光性還元性銀発生源と触媒的に接近してしなければならない写真用ハロゲン化銀である。触媒的な接近は、写真用ハロゲン化銀の放射線もしくは光露光によって銀原子（銀斑点、クラスターまたは核としても既知である。）が発生すると、上記核が、還元性銀発生源の還元を触媒作用し得るような、この２種の物質の密な物理的関係を要する。銀原子（Ａｇ°）は、銀イオンの還元用触媒であって、感光性ハロゲン化銀は、非感光性還元性銀発生源と、多数の異なる形態で触媒的に接触させて配置できるものと長年解されてきた。ハロゲン化銀は、例えば、ハロゲン含有発生源を還元性銀発生源に添加して部分複分解することによって（例えば、米国特許第3,457,075号公報参照）；ハロゲン化銀と還元性銀発生源の共沈によって（例えば、米国特許第3,839,049号公報参照）"in situ"で生成され得る。ハロゲン化銀を、"ex situ"で生成して、有機銀塩に添加することもある。ハロゲン化銀の光熱写真材料への添加は、リサーチ・ディスクロージャー(Reserch Disclosure)1978年6月、第17029項に記載されている。当該分野において、ハロゲン化銀をex situで生成すると、組成や粒子寸法をより正確に制御できることから、in situ法で生成するよりも、光熱写真要素にもっと具体的な特性を付与したり、より矛盾なく行うことができることも報告されている。

非感光性還元性銀発生源は、銀イオンを含有する物質である。典型的に、好ましい非感光性還元性銀発生源は、炭素数10～30の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩である。ベヘン酸または同等の分子量の酸の混合物の銀塩が一般に、使用される。他の有機酸または他の有機化合物の塩（例えば、銀イミダゾレート）が提案されている。米国特許第4,260,677号公報には、非感光性還元性銀発生源としての無機または有機銀塩の錯体の使用が開示されている。

写真および光熱写真エマルションの両者において、写真用ハロゲン化銀の露光は、銀原子（Ａｇ°）の小さなクラスターを生成する。このクラスターの画像態様の分布は、当該分野では潜像として知られている。この潜像は、一般に、通常の手段では見ることができない。したがって、可視画像を得るためには、感光性エマルションをさらに現像しなければならない。これは、銀原子のクラスター（すなわち、潜像）を有するハロゲン化銀粒子と触媒的に接触している銀イオンの還元によって達成される。これによって、白黒画像が製造される。写真要素において、ハロゲン化銀は、還元されて白黒画像を形成する。光熱写真要素では、非感光性銀発生源が還元されて可視の白黒画像を形成するが、多数のハロゲン化銀は、ハロゲン化銀として残留して還元されない。

光熱写真要素において、有機銀塩のための還元剤（「現像剤」とも呼ばれる。）は、銀イオンを金属銀に還元することができるどのような化合物、好ましくはどのような有機化合物であってもよい。高温では、潜像の存在下、非感光性還元性銀発生源（例えば、ベヘン酸銀）は、銀イオンのための還元剤によって還元される。これは、銀元素のネガ型白黒画像を生成する。

メチルガレート、ヒドロキノン、置換ヒドロキノン、カテコール、ピロガロール、アルコルビン酸およびアスコルビン酸誘導体のような通常の写真現像剤は有用であるが、それらは非常に反応し易い光熱写真組成物となって、光熱写真要素の調製およびコーティング中に曇る傾向がある。結果として、ヒンダードフェノール現像剤（すなわち、還元剤）が伝統的に好ましい。

白黒光熱写真要素における可視画像は、専ら銀元素（Ａｇ°）によって生成されるため、最大画像密度を低下させずにエマルション中の銀の量を容易に減らすことはできない。しかしながら、銀の量を減量することは、エマルション内に使用する原料のコストを低減しおよび／または性能を向上させるため、しばしば望まれている。例えば、米国特許第3,846,136号公報;同第3,994,732号公報;および同第4,021,249号公報に記載の如く、青味剤を、光熱写真要素の銀画像の色を高めるために組み込むことがある。

写真および光熱写真用エマルションにおいてエマルション層中の銀の量を増やさずに最大画像密度を高める別法は、染料形成または染料放出化合物をエマルション中に組み込むことである。画像形成すると、染料形成または染料放出化合物が酸化されて、染料および還元された銀画像が、同時に露光部に形成される。この方法では、染料の質を高めた白黒銀画像を得ることができる。染料の質を高めた白黒銀画像形成要素とプロセスは、米国特許第5,185,231号公報に記載されている。

画像形成技術者らは、光熱写真技術分野が写真技術分野とは明白に異なると長年認識している。光熱写真要素は、ウエット現像を要する汎用のハロゲン化銀写真要素とはかなり相違する。

光熱写真画像形成要素において、可視画像は、要素内に組み込まれた現像剤の反応の結果として、熱によって作製される。熱は、本質的に現像のためであって、100℃を超える温度が通常必要である。対照して、汎用のウエット現像型写真画像形成要素は、可視画像を得るために水性現像浴（例えば、現像および定着浴）中での現像を要し、現像は通常、より中程度の温度（例えば、30～50℃）で行われる。

光熱写真要素では、少量のハロゲン化銀を使用して光を捕捉し、銀の異なる形態（例えば、ベヘン酸銀）を用いて熱で画像を発生させる。従って、ハロゲン化銀は、非感光性還元性銀発生源の現像のための触媒として供給される。それに対して、汎用のウエット現像型白黒写真要素は、通常、現像するとそれ自体が銀画像に転化される、ある形態の銀（例えば、ハロゲン化銀）のみを使用する。更に、光熱写真要素は、単位面積当たり、汎用のウエット現像型ハロゲン化銀で使用されるハロゲン化銀の100分の1程度の量のハロゲン化銀が必要である。

光熱写真要素は、潜像を現像する時に、現像剤に関するベヘン酸銀のような非感光性銀塩を用いる。対照して、写真系は、画像形成プロセスには直接、非感光性銀塩を用いない。結果として、光熱写真要素における画像は、非感光性銀発生源（ベヘン酸銀）の還元によって主に生成されるが、写真用白黒要素では、ハロゲン化銀によって主に生成される。

光熱写真要素では、系の全ての「化学物質」は、要素自体に組み込まれている。例えば、光熱写真要素は、要素内に現像剤（すなわち、非感光性還元性銀発生源のための還元剤）を組み込んでいるが、汎用の写真要素は、組み込んでいない。現像剤の光熱写真要素中への組み込みは、光熱写真要素をコーティングすると、「曇り」の形成を増やすことになり得る。いわゆるインスタント写真においても、現像薬剤は、現像を望むまで、感光性ハロゲン化銀とは物理的に分離されている。光熱写真要素の調製および製造において、コーティング、貯蔵および現像後のエージング時における曇りの形成を最小限にするために多くの努力がなされてきた。

同様に、光熱写真要素では、未露光のハロゲン化銀は、現像後、本質的に残っており、前記要素は、その後の現像に対して安定でなければならない。対照して、ハロゲン化銀は、現像後、写真要素から除去されて更なる画像形成（すなわち、定着工程）を阻止する。

光熱写真要素において、バインダーは、広く様々なものであり得、上記要素を調製する際、多数のバインダーが有用である。それに対し、写真要素は、ゼラチンのような親水性のコロイド状バインダーに専ら限定されている。

光熱写真要素は、熱現像を必要とするため、別の考慮が必要であり、製造および使用には全く別の問題が存在する。更に、画像形成プロセス時に直接影響を及ぼす傾向がある添加物（例えば、安定化剤、曇り防止剤、速度向上剤、増感剤、超増感剤等）の効果は、光熱写真要素に組み込まれているかまたは写真要素に組み込まれているかに依って変化し得る。

上記および他の相違点のために、汎用のハロゲン化銀写真技術において影響を及ぼす添加物は、基本的な化学が非常に複雑である光熱写真要素とは全く異なる作用を示すことがある。例えば、ハロゲン化銀系用の曇り防止剤が、光熱写真要素に組み込まれると、様々なタイプの曇りを生成することは稀ではない。

光熱写真要素と写真要素の差異は、ジェイ・スタージ(J. Sturge)ら編、イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ［Imaging Process and Materials（ネブレッツ・エン

グリッシュ・エディション、Neblett' s English Edition）］；ヴァン・ノストランド・ラインホールド(Van Nostrand Reinhold)：ニューヨーク、1989年；第９章、およびにイー・ブリンクマン（E. Brickman）ら編、アンコンヴェンショナル・イメージング・プロセス（Unconventional Imaging Process）；ザ・フォーカル・プレス（The Focal Press）：ロンドンおよびニューヨーク：1978年；74～75頁に記載されている。

多数のシアニンおよび関連する染料は、ゼラチン系ハロゲン化銀要素にスペクトル増感を付与するその能力について熟知されている。ピーク増感波長は、染料のピーク光吸収波長の関数である。多数のそのような染料は、光熱写真組成物においてスペクトル増感を与えるが、染料増感は、しばしば、非常に無能であり、ゼラチン系ハロゲン化銀要素内の染料の性能を光熱写真要素に翻訳することができない。光熱写真要素のエマルション作製手順や化学的環境は、ゼラチン系ハロゲン化銀要素に比べて非常に厳しい。脂肪酸および脂肪酸塩の大きな表面積の存在は、ハロゲン化銀表面上への増感染料の表面析出を制限し、増感染料をハロゲン可銀粒子の表面から除去することがある。光熱写真用組成物の調製において遭遇する圧力、温度、ｐＨおよび溶解性における大きな変化は、問題をさらに悪化させる。すなわち、ゼラチン系ハロゲン化銀要素内で上手く機能する増感染料は、光熱写真用組成物内ではしばしば無能である。一般に、例えば、英国特許第1,325,312号公報および米国特許第3,719,495号公報に開示されているように、光熱写真用組成物中では、メロシアニン染料がシアニン染料よりも優れていることが分かっている。

スペクトルの遠赤外域で増感しようとする試みは、多少可変的な結果をもたらしている。特に、光熱写真要素において遠赤外域および近赤外域で増感させるためのシアニン染料の使用は、汎用のゼラチン系ハロゲン化銀要素における前記染料の性能とは全く矛盾する結果を与えている。そのため、当業者は、メロシアニンを変成して、所望の性能基準を達成しようとしている。しかしながら、750nm以長で吸収できるメロシアニンは非常に少なく、そのような波長で吸収する染料が光熱写真要素を増感し得るか否かについても不確実である。

最近市販されている比較的高出力の半導体光源や、特に電子的に蓄積する画像データを感光性フィルムまたは紙に出力するための光源としての電磁波の赤色および近赤外領域で発光するレーザーダイオードは、徐々に拡販されてきている。これは、近赤外領域で感光する高品質の画像形成物品に体する需要をもたらし、そのような露光光源に適合させるために光熱写真要素を増感する必要をもたらした。特に、増感染料技術の最先端である780～850nmの波長範囲で発光する光源に適合させる必要がある。そのような物品は、レーザースキャンにおいて特定の有用性が見い出される。

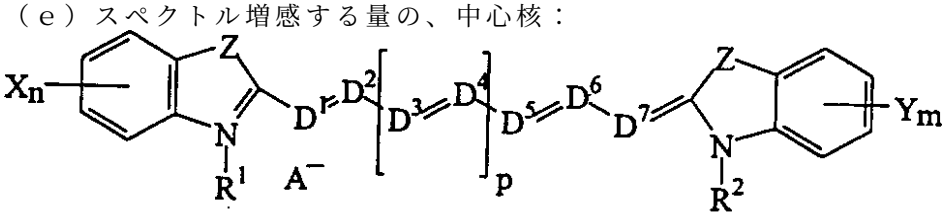
光熱写真要素用スペクトル増感染料が780～850nmの波長範囲で吸収することは知られているが、高い貯蔵寿命安定性、感度、コントラストおよび低いD_{min}を有する染料が、光熱写真技術では未だ必要とされている。

米国特許第5,108,662号公報および同第4,975,221号公報；並びにジェイ・アール・レンハード(J.R.Lenhard)ら著、ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー(J.Phys.Chem.)1993年、97、8269～8280頁には、様々な構造のヘプタメチンスペクトル増感染料で遠赤外域までスペクトル増感された写真要素が記載されている。上記特許公報にはいずれも、染料分子構造内において、１個の芳香環上に置換された少なくとも１つのチオアルキル基（例えば、チオメチル）を含み得るヘプタメチン染料が示されている。典型的に、染料の融合したフェニル環の５位に１つまたはそれ以上のチオメチル置換基が存在する。光熱写真要素については、上記の両特許公報には特に教示されていないが、いずれも、多層赤外線感光性写真要素を記載しており、カラー光熱写真用多層赤外線感光性要素も教示している米国特許第4,619,892号公報を引用している。

英国特許第425,417号公報には、アルコキシおよびチオアルキル（例えば、英国特許第425,417号公報の染料６および７）を含む種々の基で置換されたベンゾチアゾールヘプタメチン染料を包含するカルボシアニン染料でスペクトル増感された写真要素が開示されている。これらの染料は、写真系における使用について開示されている。

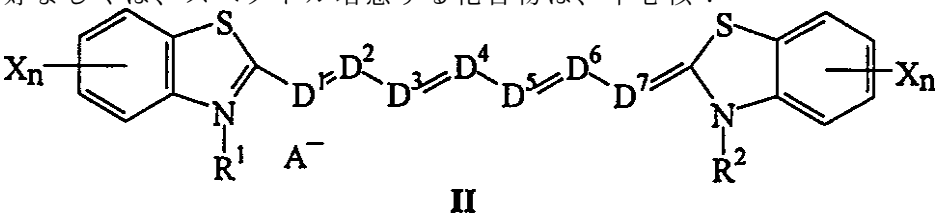
発明の要旨

本発明は、高い感光速度：高解像度および良好な鮮明性の安定で高密度の画像を提供し得る熱現像可能な光熱写真要素を提供する。
前記熱現像可能な光熱写真要素は、
（ａ）感光性ハロゲン化銀、
（ｂ）非感光性還元性銀発生源、
（ｃ）銀イオン用還元剤、
（ｄ）バインダー、および
（ｅ）スペクトル増感する量の、中心核：



I

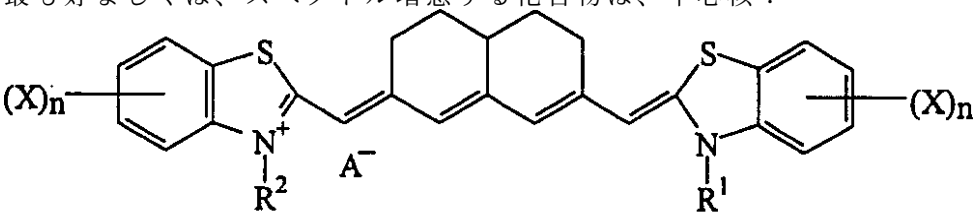
（式中、
Ｚは、Ｓ、Ｏ、ＳｅまたはＮ-Ｒ[3]であり、
Ｒ[1]およびＲ[2]は、カルボキシ置換アルキル以外の炭素数1～20のアルキル基、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、最も好ましくはエチル基を表し、
Ｒ[3]は、Ｈまたはアルキル基、好ましくは炭素数1～4、最も好ましくはメチルまたはエチルであり、
ＸおよびＹは、炭素数1～20のチオアルキル基であり、
ｎ＝0～4、
ｍ＝0～4、
ｍとｎの和は少なくとも1、好ましくは1、2、3または4であり
Ｄ[1]～Ｄ[7]は、それぞれ独立して、メチン基を表し、かつＤ[2]、Ｄ[3]、Ｄ[4]、Ｄ[5]およびＤ[6]から選ばれる隣接するメチン基が環式基を形成することができ、
ｐ＝0または1、並びに
Ａ[-]は、アニオンである。）
を有する化合物
から構成される少なくとも１つの感光性画像形成層を有する支持体を含んで成る。
好ましくは、スペクトル増感する化合物は、中心核：



II

（式中、
Ｘは、独立して、炭素数1～20のチオアルキル基であり、
Ｄ[1]～Ｄ[7]は、それぞれ独立して、メチン基を表し、かつＤ[2]、Ｄ[3]、Ｄ[4]、Ｄ[5]およびＤ[6]から選ばれる隣接するメチン基が環式基を形成することができ、
ｎは、独立して、0、1または2であって、かつ全てのｎの合計が少なくとも1、好ましくは1、2、3または4であり、
Ｒ[1]およびＲ[2]は、カルボキシ置換アルキル以外の炭素数1～20のアルキル基、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、最も好ましくはエチル基を表し、並びに
Ａ[-]は、アニオンである。）
を有する。当該分野において既知のＩ、Ｂｒ、Ｃｌ、ClO_4、p-トルエンスルホネート、ＰＥＣＨＳを有するアニオン、酸アニオン、溶解性に影響を与えるアニオン（例えば、パーフッ素化アルキルスルホニルメチドおよびアミド）のような染料化学で使用されている常套のアニオンが有用であるが、これらに限定されるものではない。

最も好ましくは、スペクトル増感する化合物は、中心核：



III

（式中、
Xは、独立して、炭素数1～20のチオアルキル基であり、
D^1～D^7は、それぞれ独立して、メチン基を表し、かつD^2、D^3、D^4、D^5およびD^6から選ばれる隣接するメチン基が環式基を形成することができ、
nは、独立して、0、1または2であって、かつ全てのnの合計が少なくとも1であり、
R^1およびR^2は、カルボキシ置換アルキル以外の炭素数1～20のアルキル基、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、最も好ましくはエチル基を表し、並びに
A^-は、アニオンである。）
を有する。
上記構造上の核は、シアニン染料において一般に知られているようなカルボキシ、スルホニル、アルキル、アルコキシ等の置換基を有していてもよい。
中心核Ｉ、IIまたはIIIを有する剛直なチオアルキル置換シアニン染料は、光熱写真用画像形成要素のスペクトル増感および製造の両者について、予期しなかった、特に有利な特性を有することが分かった。特に、そのような染料は、高い感光速度（すなわち、感度）、優れたコントラスト、高いD_{min}および低い曇りを有する本発明の要素を提供する。さらに、光熱写真要素の製造において、上記染料の使用は、コーティングエマルションのポットライフを長くするため、コーティングを遅らせた時にエマルションの感度変化がより少ない。驚くべきことには、中心核Ｉ、IIまたはIIIを有するチオアルキル置換染料によって与えられる速度、D_{min}、曇りおよびコントラストは、チオアルキル基を含まないこと以外は同様の構造の剛直でない染料や剛直な染料によって提供される速度やコントラストよりも優れている。このことは、特に、越増感化合物と組み合わせて用いる場合の上記染料に当てはまる。
本発明で使用する光熱写真要素は、画像態様での露光後または露光と同時に、好ましくは約80～約250℃（176～482°Ｆ）の温度で約１秒～約２分間、実質上水を含まない条件で熱現像すると、白黒銀画像が得られる。
非感光性銀発生源用還元剤は、メチルガレート、ヒドロキノン、置換ヒドロキノン、カテコール、ピロガロール、アスコルビン酸およびアスコルビン酸誘導体のような常套の写真現像剤であってよい。しかしながら、還元剤は、ヒンダードフェノール現像剤であることが好ましい。さらに、現像剤は、場合により、酸化されて染料を形成または放出し得る化合物を含んでいてもよい。好ましくは染料形成物質はロイコ染料である。
本発明は、先に記載した本発明の光熱写真要素を、最初に電磁波で露光した後、加熱することによって可視画像を形成する方法も提供する。
本発明の光熱写真要素は、白黒、モノクロ又はフルカラー画像を調製するために使用され得る。本発明の光熱写真要素は、例えば、汎用の白黒またはカラー写真技術において、電子的に発現された白黒またはカラーハードコピー記録において、グラフィックアート分野（例えば、写真植字）において、デジタルプルーフにおいて、およびデジタル放射線画像形成において使用できる。本発明の要素は、高い感光速度を与え、強く吸収する白黒またはカラー画像を提供し、ドライで迅速な方法を提供する。
ここで、実質上水を含まない条件での加熱とは、80～250℃の温度での加熱を意味する。「実質上水を含まない条件」とは、反応系が、空気中の水とほぼ平衡状態にあり、反応を誘導または促進する水が外部から要素へ、特にまたは全く供給されないことを意味する。そのような条件は、ティー・エイチ・ジェイムス(T.H.James)著、ザ・セオリー・オブ・

ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process)、第４版、マクミラン(Macmillan)、1977年、374頁に記載されている。
ここで、
「光熱写真要素」とは、少なくとも１つの光熱写真エマルションと、支持体、トップコート層、受像層、ブロック化層、ハレーション防止層、下塗りまたは上塗り層等を含んで成る構造物を意味し；
「エマルション層」とは、非感光性還元性銀発生源および感光性ハロゲン化銀を含む光熱写真要素の層を意味し；
「スペクトルの紫外線領域」とは、約400nm以短、好ましくは約100nm～約400nmのスペクトル領域を意味する。より好ましくは、スペクトルの紫外線領域は、約190nm～約400nmの間の領域である。；
「スペクトルの短波長可視領域」とは、約400nm～約450nmのスペクトル領域を意味し；
「スペクトルの赤外線領域」とは、約750nm～約1400nmを意味し；「スペクトルの可視領域」とは、約400nm～約750nmを意味し；「スペクトルの赤色領域」とは、約640nm～約750nmを意味する。好ましくは、スペクトルの赤色領域は、約650nm～約700nmである。
この領域ではよく知られているように、置換は認められないが、しばしば望ましく、置換は、本発明のチオアルキル置換増感染料化合物において予想される。
一般的な構造を前記式の「中心核を有する化合物」と呼ぶとき、そのような置換が（「カルボキシ置換アルキルを含まない」のような）言葉によって除外されない限り、式の結合構造または構造内の示された原子を変更しない置換はいずれも、式の範疇にある。例えば、２つの定義されたベンゾチアゾール基間に示される剛直なポリメチン鎖がある場合、置換基は、鎖上、鎖内の環上またはベンゾチアゾール基上に配置され得るが、鎖の共役を変更するものであってはならず、鎖内またはベンゾチアゾール基内に示された原子を置き換えてはいけない。
一般的な構造を「式」と呼ぶとき、構造のそのような幅広い方の置換を具体的に認めるものではないが、当該分野において通常の技量を有する者は、そのような通常の置換のみを、相当であるかまたは具体的に有益である（例えば吸収波長をシフトする、溶解性を変える、分子を安定化させる等）とみなすであろう。
特定の置換基の論議および詳細な説明を簡易にする方法として、「基」および「部位」という用語を用いて、置換されている化学種と置換されていない化学種を区別する。従って、「基」または「アリール基」という用語を用いて置換基を説明するときには、前記置換基は、基本的な基の正確な定義を超えて更に別の置換基の使用を包含する。「部位」を使用して置換基を説明する場合、未置換の基のみを包含するものとする。例えば、「アルキル基」という言葉は、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、イソオクチル、オクタデシル等のような単なる炭化水素アルキル鎖のみならず、ヒドロキシル、アルコキシ、フェニル、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩ）、シアノ、ニトロ、アミノ、カルボキシ等のような当該分野において既知の置換基を有するアルキル鎖も包含するものとする。例えば、アルキル基としては、エーテル基（例えば、CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-）、ハロアルキル類、ニトロアルキル類、カルボキシアルキル類、ヒドロキシアルキル類、スルホアルキル類等が挙げられる。他方、「アルキル部位」は、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、イソオクチル、オクタデシル等のような単なる炭化水素アルキル鎖のみの包含に限定される。非常に強い電子吸引性または酸化性置換基のように、活性な成分と反応する置換基は、当業者によって当然、不活性または無害でないとして除外される。
本発明の他の観点、長所および利益は、詳細な説明、実施例および請求の範囲から自明である。
発明の詳細な説明
中心核Ｉ、IIまたはIIIを有する染料は、光熱写真要素にとって特に有効な増感剤であり、驚くべきことには、赤色および近赤外線により良好な感度を付与し、同様の構造の他のシアニン染料と比べると、より優れたＤminおよび曇り基準を示す。驚くべきことに、上

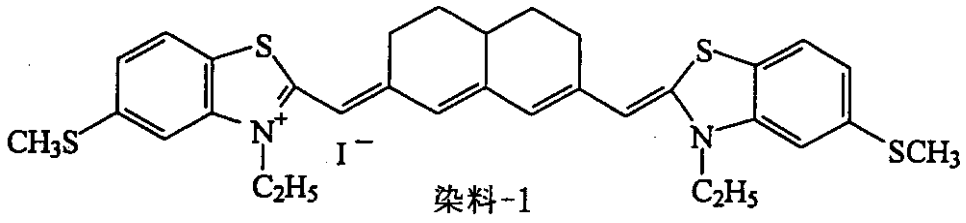
記染料の使用によって提供される安定性は、ポットライフ安定性にまで及ぶ。多くの場合、本発明の化合物は、少なくとも１個のチオアルキル基を有しない同様の化合物を使用して得られる結果に比べて、少なくとも２倍の感度を与えることが分かった。染料は、光熱写真要素を720～900nmの領域、特に780～850nmで増感するのに特に有用であり、それによって当該領域において発光する光源［例えば、赤外線発光ダイオード（ＩＲＥＤ）］に十分適した光熱写真要素を提供する。

好ましい染料は、ヘプタメチンシアニン染料であって、周知のものであり、文献［例えば、ハマー（Hamer）著、シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ(Cyanine Dyes and Related Compounds)、インターサイエンス(Interscience)、1964年］には汎用の写真用ハロゲン化銀エマルション用の化合物としておよび近赤外スペクトル増感剤として記載されている。ヘプタメチンシアニン類の合成は、例えば、フィッシャー(Fischer)およびハマー(Hamer)著、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー(J.Chem.Soc.)、1933年、189頁に記載されている。本発明の染料の存在および合成は、前記米国特許第5,108,662号公報および同第4,975,221号公報：並びにリサーチ・ディスクロージャー1978年９月、第17363項にも記載されている。

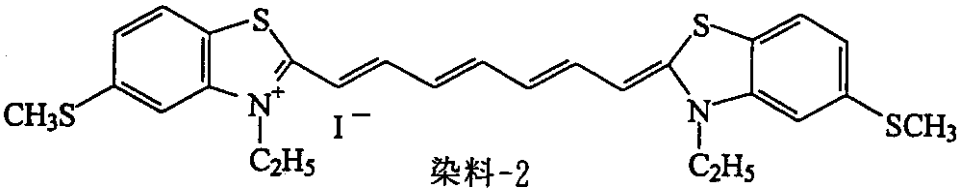
赤外線吸収染料の調製は、通常、色原体系内に長鎖（例えば、ヘプタメチン鎖）の存在を必要とする。しかしながら、鎖長が増加すると、それに付随して染料安定性が低下する。２個のベンゾチアゾール基を有するシアニン染料のポリメチン鎖へテトラヒドロナフチル基を組み込むことによる剛直化は、同様に貯蔵した剛直でない染料に比べて、スペクトル感度およびコーティングしたフィルム中での寿命を増加させることが分かった。驚くべきことには、２個の芳香族基（例えば、ベンゾチアゾール基）の少なくとも１個へのチオアルキル基の添加は、これらの特徴を欠く染料に比べて、コントラスト、Ｄmin、曇りおよび延長されたポットライフの向上と同様に、更に感度を増加させることが分かった。中心核Ｉ、IIまたはIIIを有する化合物は、そのような染料を表している。以下の実施例において示すように、この技術は、本発明者らによって光熱写真要素に上手く適用されている。

中心核Ｉ、IIまたはIIIを有する化合物は、常套の方法で、光熱写真用エマルション中にスペクトル増感剤として組み込まれてよい。一般に、中心核Ｉ、IIまたはIIIを有する化合物の濃度は、エマルション層において銀１モルに対して染料2×10^{-8}～4×10^{-2}モルの範囲である。本発明の実施において非常に驚くことは、より少ない量によって、多い量で提供される感度とほぼ同程度の高い感度が提供され得るということが分かったことである。このことは、特に意外なことであり、光熱写真構造中において高い基準の染料でのチオアルキル置換した赤外線増感染料の使用を表す上記の引例の少なくとも１つが、赤外線領域におけるスペクトル増感を低下させることから、写真技術と光熱写真技術の間の差異も示している。本発明の好ましい範囲の実施は、エマルション中、好ましくは銀１モルに対して増感染料2×10^{-5}～1×10^{-3}モル、最も好ましくは銀１モルに対して増感染料5×10^{-5}～8×10^{-4}モルの狭い範囲であろう。

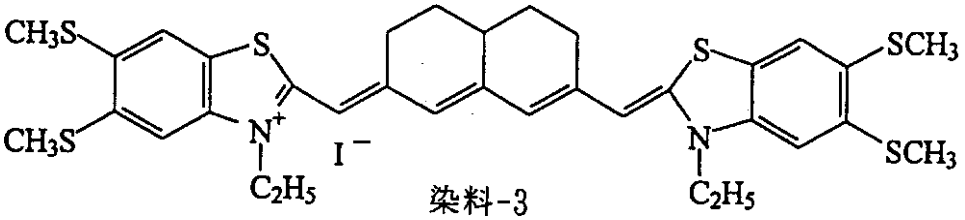
本発明において有用な代表的なスペクトル増感化合物（染料１、２、３および４）を以下に示す。これらの代表例は、例示的なものであってそれらに限定されるものではない。



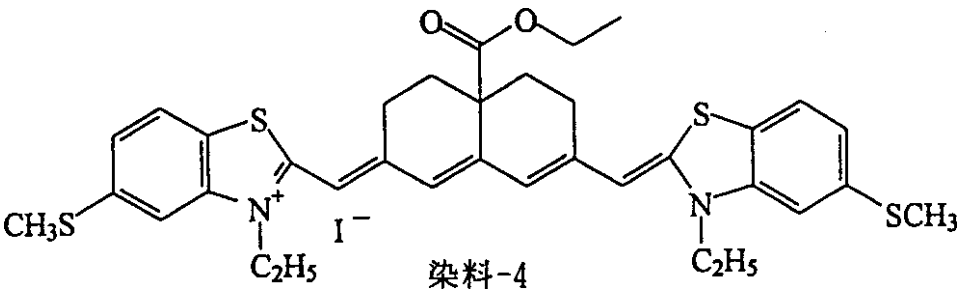
染料-1



染料-2



染料-3



染料-4

感光性ハロゲン化銀

前述の如く、本発明は、感光性ハロゲン化銀を包含する。感光性ハロゲン化銀は臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、ヨウ化臭化銀、ヨウ化臭化塩化銀、臭化塩化銀等のようないかなる感光性ハロゲン化銀でもあり得る。感光性ハロゲン化銀は、還元性銀の発生源として供給する有機銀化合物と触媒的に接近して配置されている限り、どのような形態でもエマルション層に添加することができる。

感光性であるハロゲン化銀は、立方晶、８面体晶、斜方晶、１２面体晶、オルト斜方晶、４面体晶、他の多角形晶等を含むがそれらに限定されないどのような形態であってもよく、その上に結晶のエピタキシャル成長を有していてよい。

ハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化物全体の均一な比を有し得る。それらは、臭化銀とヨウ化銀について連続的に変化する比を有する、勾配のついたハロゲン化物含量を有していてもよく；またはそれらは、あるハロゲン化物比の別個のコアと、別のハロゲン化物比の別個のシェルを有するコアーシェル型であってよい。光熱写真要素および上記材料を調製する方法において有用なコアーシェルハロゲン化銀粒子は、米国特許第5,382,504号公報に記載されている。イリジウムドープしたコアを有するコアーシェル型ハロゲン化銀粒子は、特に好ましい。この種のイリジウムドープしたコアーシェル型粒子は、米国特許出願第08/239,984号（1994年5月9日出願）に記載されている。

ハロゲン化銀は、ex situで調製（すなわち、予備成形）されて、コーティング溶液を調製する前に、バインダー中で有機銀塩と混合されてよい。ハロゲン化銀は、例えば、米国特許第3,839,049号公報に従って、どのような方法で予備成形されてもよい。例えば、長時間かけてホモゲナイザーを用いてハロゲン化銀と有機銀塩をブレンドすることが有効で

ある。この種の材料は、しばしば「予備成形エマルション」と呼ばれる。上記ハロゲン化銀と有機銀塩を調製する方法およびそれらをブレンドする方法は、リサーチ・ディスクロージャー(Reserch Disclosure)1978年6月、第17029項；米国特許第3,700,458号公報および同第4,076,539号公報；並びに特願昭49-13224号、同昭51-42529号および同昭50-17216号に記載されている。

本発明の実施では、赤外線増感光熱写真要素中において、0.10μｍ未満の予備成形ハロゲン化銀粒子を使用することが望ましい。粒子の好ましい数平均粒子寸法は、0.01～0.09μｍの間である。上記米国特許出願第08/072,153号公報および同第08/239,984号公報に開示されているように、イリジウムドープしたハロゲン化銀粒子とイリジウムドープしたコアーシェル型ハロゲン化銀粒子を使用することも好ましい。

本発明の要素中で使用する場合、予備成形したハロゲン化銀エマルションを、未洗浄であっても、または溶解性塩を除去するために洗浄することもできる。後者の場合、溶解性塩を、冷却および濾過によって除去するか、エマルションを、例えば、米国特許第2,618,556号公報;同第2,614,928号公報;同第2,565,418号公報;同第3,241,969号公報;および同第2,489,341号公報に記載の手順で、凝固洗浄することができる。

in situ法（すなわち、ハロゲン含有化合物を有機銀塩に添加して、有機銀塩の銀をハロゲン化銀に部分転化する法）を使用することも有効である。

本発明で使用する感光性ハロゲン化銀は、非感光性還元性銀塩１モルに対し、約0.005～約0.5モルの範囲、好ましくは約0.01～約0.15モル、特に0.03～0.12モル、または他のパラメーターでは、エマルション（感光層）の0.5～15重量％、好ましくは前記エマルション層の1～10重量％で用いられ得る。

本発明で使用されるハロゲン化銀は、常套のウエット現像型ハロゲン化銀写真材料または、従来技術の熱現像可能な光熱写真要素を増感させるのに使用する方法と同様の方法で化学増感され得る。

例えば、それは、化学増感剤（例えば、硫黄、セレン、テルル等を含有する化合物、または金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム等を含有する化合物）、ハロゲン化錫等のような還元剤、あるいはその組み合わせを用いて化学的に増感されてよい。この手順の詳細は、ティー・エイチ・ジェームズ著、ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、第5章、149～169頁に記載されている。適する化学増感手順は、米国特許第1,623,499号公報［シェパード(Shepard)］；同第2,399,083号公報［ウォーラー(Waller)］；同第3,297,447号公報［マクヴェイ(McVeigh)］；および同第3,297,446号公報［ダン(Dunn)］にも記載されている。

超増感剤

光熱写真要素の速度を最大基準まで上げて感度も向上させるために、超増感剤を使用することが望ましいことがある。感度を増加させる超増感剤ならどのようなものも使用できる。例えば、好ましい赤外線超増感剤は、米国特許出願第08/091,000号（1993年7月13日出願）に記載されており、式：

Ａｒ-Ｓ-M

Ａｒ-Ｓ-Ｓ-Ａｒ

（式中、Mは、水素原子またはアルカリ金属原子を表す。）

のヘテロ芳香族メルカプト化合物またはヘテロ芳香族ジスルフィド化合物が挙げられる。上記の超増感剤において、Ａｒは、１つまたはそれ以上の窒素、硫黄、酸素、セレンまたはテルル原子を含有するヘテロ芳香環または融合したヘテロ芳香環を表す。好ましくはヘテロ芳香環は、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。しかしながら、他のヘテロ芳香環も、本発明の範疇にある。

ヘテロ芳香環は、ハロゲン（例えば、ＢｒおよびＣｌ）、ヒドロキシ、アミノカルボキシ

、アルキル（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4のもの）およびアルコキシ（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4のもの）から成る群より選ばれる好ましい置換基の例に置換基を含んでもよい。

好ましい超増感剤は、5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、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および2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾールのような、メルカプト置換ベンズイミダゾール類、ベンズオキサゾール類およびベンゾチアゾール類である。超増感剤として用いられ得る他のメルカプト置換ヘテロ芳香族化合物としては、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１水和物、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-メチルピリミジンハイドロクロライド、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が挙げられる。

最も好ましい超増感剤は、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールおよび2-メルカプトベンズオキサゾールである。

超増感剤は、エマルション層中に、銀１モルにつき増感剤少なくとも0.001モルの一般的な量で使用される。通常、その範囲は、銀１モルにつき、化合物0.001～1.0モルの間、好ましくは銀１モルにつき化合物0.01～0.3モルの間である。

非感光性の還元性銀発生源

本発明は、非感光性の還元性銀発生源を包含する。本発明で使用できる非感光性の還元性銀発生源は、還元性銀イオンの発生源を含有する、どのような化合物でもあり得る。好ましくは、光に比較的安定で、露光した光触媒（例えば、ハロゲン化銀）と還元剤の存在下、80℃以上に加熱すると銀画像を形成する銀塩であり得る。

有機酸の銀塩、特に長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。鎖は、典型的には炭素数が10～30、好ましくは15～28である。適した有機銀塩としては、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩が挙げられる。その例としては、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩が挙げられる。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、フロ酸銀、リノール酸銀、酪酸銀、および樟脳酸銀、並びにそれらの混合物が挙げられる。ハロゲン原子または水酸基で置換できる銀塩も有効に使用できる。芳香族カルボン酸および他のカルボキシル基含有化合物の銀塩の好ましい例としては、安息香酸銀、置換安息香酸銀（例えば、3,5-ジヒドロキシ安息香酸銀、o-メチル安息香酸銀、m-メチル安息香酸銀、p-メチル安息香酸銀、2,4-ジクロロ安息香酸銀、アセトアミド安息香酸銀、p-フェニル安息香酸銀等）、ガレ酸銀、タンニン酸銀、フタル酸銀、テレフタル酸銀、サリチル酸銀、フェニル酢酸銀、ピロメリット酸銀、米国特許第3,785,830号に記載されているような3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩等、および米国特許第3,330,663号に記載されているようなチオエーテル基含有脂肪族カルボン酸の銀塩が挙げられる。

メルカプト基もしくはチオン基を含有する化合物またはそれらの誘導体の銀塩を使用することができる。上記の化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-（2-エチルグリコールアミド）ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸（ただし、アルキル基の炭素数は12～22である。）の銀塩のようなチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩のようなジチオカルボン酸の銀塩、チオアミ

ドの銀塩、5-カルボキシル1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載されているような銀塩（例えば、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チオアゾールの銀塩のような1,2,4-メルカプトチオアゾール誘導体の銀塩）、並びに米国特許第3,201,678号に開示されているような3-（2-カルボキシエチル）-4-メチル-4-チオアゾリン-2-チオンの銀塩のようなチオン化合物の銀塩が挙げられる。

さらに、イミノ基含有化合物の銀塩を使用することができる。この化合物の好ましい例としては、ベンゾチオアゾールおよびその誘導体の銀塩（例えば、銀メチルベンゾチアゾールおよび銀5-クロロベンゾトリアゾール等）、米国特許第4,220,709号に記載されているような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、並びにイミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩が挙げられる。

アセチレンの銀塩も使用できる。銀アセチリドは、米国特許第4,761,361号公報および同第4,775,613号公報に記載されている。

銀ハーフ石けんを使用することが便利であることも分かっている。銀ハーフ石けんの好ましい例は、ベヘン酸銀とベヘン酸の等量ブレンドであって、ブレンド中の銀固形分は約14.5重量％と分析され、市販のベヘン酸のナトリウム塩の水溶液からの沈殿によって調製される。

透明フィルム裏地上に製造された透明シート要素は、透明コーティングを要する。この目的のために、遊離ベヘン酸約15％以下を含有し銀固形分分析値22％であるベヘン酸銀フル石けんを使用することができる。

銀石けんエマルションを製造するのに使用される方法は、当業者に周知であり、リサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)、1983年4月号（第22812項）および同1983年10月号（第23419項）、並びに米国特許第3,985,565号に開示されている。

現像の出発点を形成するハロゲン化銀と非感光性還元性銀発生源は、触媒的に接近（すなわち、反応性会合）していなければならない。「触媒的に接近」または「反応性会合」とは、同じ層内、隣接する層内、または厚さ１μｍ未満の中間層によって互いに分離された層内にあるべきであることを意味する。ハロゲン化銀と非感光性の還元性銀発生源は、同じ層内に含まれていることが好ましい。

還元性銀発生源は、一般に、エマルション層の5～約70重量％を占めている。エマルション層の約10～約50重量％の基準で好ましくは含まれている。

非感光性の還元性銀発生源用還元剤

白黒光熱写真要素に使用する場合、有機銀塩のための還元剤は、どのような化合物であってもよく、好ましくは、銀イオンを金属銀に還元できる化合物であればよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールのような常用されている写真現像剤は有用であるが、ヒンダードビスフェノール還元剤が好ましい。

広い範囲の還元剤は、アミドオキシム（例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシム、およびp-フェノキシフェニルアミドオキシム）、アジン類（例えば、4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジン）、脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組み合わせ（例えば、アスコルビン酸と2,2'-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオニル-β-フェニルヒドラジドとの組み合わせ）、ポリヒドロキシベンゼンおよびヒドロキシルアミンと、レダクトン（reductone）および／またはヒドラジンとの組み合わせ［例えば、ヒドロキノンとビス（エトキシエチル）ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキゾースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンとの組み合わせ］、ヒドロオキサミド酸（例えば、フェニルヒドロオキサミド酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロオキサミド酸、およびo-アラニンヒドロオキサミド酸）、アジンとスルホンアミドフェノールとの組み合わせ（例えば、p-ベンゼンスルホンアミドフェノールまたは2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールとフェノチアジンとの組み合わせ）、α-シアノフェニル酢酸誘導体（例えば、α-シアノ-2-メチルフェニル酢酸エチル、α-シアノ-フェニル酢酸エチル）、1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体（2,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノン）とビス-o-ナフトールとの組み合

わせ、5-ピラゾロン（例えば、3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン）、ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトン、およびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンのようなレダクトン、スルホアミドフェノール還元剤（例えば、2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、およびp-ベンゼンスルホンアミドフェノール）、2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンのようなクロマン類、2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンのような1,4-ジヒドロピリジン、1-アスコルビルパルミチン酸エステル、アスコルビルステアリン酸エステルのようなアスコルビン酸誘導体、不飽和アルデヒド類およびケトン類、ある種の1,3-インダンジオンおよび3-ピラゾリドン（フェニドン）を含む乾燥銀系に開示されている。

ヒンダードビスフェノール現像剤は、特定のフェニル環上に１個の水酸基のみを含有し、かつ水酸基に対してオルト位に配置された少なくとも１個の別の置換基を有する化合物である。それらは、（ヒドロキノンにおいて見い出せるように）同じフェニル環上に２個の水酸基を含有する従来の写真現像剤とは異なる。ヒンダードフェノール現像剤は、異なるフェニル環上に配置されている限り、１個以上の水酸基を含有し得る。ヒンダードフェノール現像剤としては、例えば、ビナフトール類（すなわち、ジヒドロキシビナフチル）、ビフェノール類（すなわち、ジヒドロキシビフェニル）、ビス（ヒドロキシナフチル）メタン類、ビス（ヒドロキシフェニル）メタン類、ヒンダードフェノール類およびナフトール類が挙げられる。

非限定の代表的なビスo-ナフトール類は、例えば、2,2'-ジヒドロキシ-1-ビナフチル、6,6'-ジブロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、およびビス（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）メタンである。別の化合物については、米国特許第5,262,295号公報第6欄第12～13行を参照し、その内容をここに挿入する。

非限定の代表的なビフェノール類としては、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-t-ブチル-5,5-ジメチルビフェニル;2,2'-ジヒドロキシ-3,3'5,5'-テトラ-t-ブチルビフェニル;2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジクロロビフェニル;2-（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）-4-メチル-6-n-ヘキシルフェノール;4,4'-ジヒドロキシ-3,3'5,5'-テトラ-t-ブチルビフェニル;および4,4'-ジヒドロキシ-3,3'5,5'-テトラメチルビフェニルが挙げられる。別の化合物については、米国特許第5,262,295号公報第4欄第17～47行を参照し、その内容をここに挿入する。

非限定の代表的なビス（ヒドロキシナフチル）メタン類としては、2,2'-メチレン-ビス（2-メチル-1-ナフトール）メタンが挙げられる。別の化合物については、米国特許第5,262,295号公報第6欄第14～16行を参照し、その内容をここに挿入する。

非限定の代表的なビス（ヒドロキシフェニル）メタン類としては、ビス（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）メタン(CAO-5);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［パーマネックス(Permanax、登録商標)またはノノックス(Nonox、登録商標)］;1,1'-ビス（3,5-テトラ-t-ブチル-4-ヒドロキシ）メタン;2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン;4,4-エチリデン-ビス（2-t-ブチル-6-メチルフェノール）；および2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンが挙げられる。別の化合物については、米国特許第5,262,295号公報第5欄第63行～第6欄第8行を参照し、その内容をここに挿入する。

非限定の代表的なヒンダードフェノール類としては、2,6-ジ-t-ブチルフェノール;2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール;2,4-ジ-t-ブチルフェノール;2,6-ジクロロフェノール;2,6-ジメチルフェノール；および2-t-ブチル-6-メチルフェノールが挙げられる。

非限定の代表的なナフトール類としては、1-ナフトール;4-メチル-1-ナフトール；4-メトキシ-1-ナフトール；4-クロロ-1-ナフトール;および2-メチル-1-ナフトールが挙げられる。別の化合物については、米国特許第5,262,295号公報第6欄第17～20行を参照し、その内容をここに挿入する。

還元剤は、画像形成層の1～10重量％として存在すべきである。多層構造物において、還元剤をエマルション層以外の層に添加するのであれば、その割合が僅かに高くなるほど（

約2～15%）、望ましい傾向がある。

バインダー

本発明で使用される感光性ハロゲン化銀、非感光性還元性銀発生源、還元剤および他の添加剤は、一般に、少なくとも１種のバインダーに添加される。本発明において使用できるバインダーは、別個に、または互いに組み合わせて用いることができる。バインダーは、例えば、溶液または懸濁液中の他の成分を保持するのに十分に多孔質である、天然および合成の樹脂のようなポリマー材料から選ばれることが好ましい。

典型的な親水性バインダーは、透明または半透明のコロイドである。親水性バインダーの例としては、天然物質（例えば、ゼラチンのようなタンパク質、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体等；澱粉、アラビアガム、プルラン、デキストリン等のような多糖類）；および合成ポリマー（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドポリマー等のような水溶性ポリビニル化合物）が挙げられる。親水性バインダーのもう一つの例は、写真要素の寸法安定性を高めるために使用されるラテックス形態の分散ビニル化合物である。

典型的な疎水性バインダーの例は、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、酢酸セルロース、ポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート類、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー等である。コポリマー（例えば、ターポリマー）もポリマーの定義に包含される。ポリビニルブチラールおよびポリビニルホルマールのようなポリビニルアセタール、並びにポリ酢酸ビニルとポリ塩化ビニルのようなビニルコポリマーが特に好ましい。

バインダーは、親水性でも疎水性でもあり得るが、好ましくは銀含有層中では疎水性である。場合により、上記ポリマーを２つ以上組み合わせて使用してよい。

バインダーは、好ましくは、エマルション層の約30～約90重量%の基準で、特に約45～約85重量%の基準で使用される。非感光性還元性銀発生源に対する還元剤の割合および活性度が、特定の現像時間および温度を要する場合、バインダーは、その条件下で耐性がなければならない。一般に、バインダーは、250°F（121℃）において60秒間で分解しないかまたはその構造保全性を失わないことが好ましく、350°F（177℃）において60秒間で分解しないかまたはその構造保全性を失わないことがより好ましい。

ポリマーバインダーは、その中に分散される化合物を運ぶのに十分な量、すなわち、バインダーとしての作用の有効な範囲内で使用される。有効な範囲は、当業者によって適宜決定することができる。

光熱写真組成物

光熱写真エマルション層用組成物は、バインダー、感光性ハロゲン化銀、非感光性還元性銀発生源、非感光性還元性銀発生源用還元剤、および任意の添加物を、例えば、トルエン、2-ブタノンまたはテトラヒドロフランのような不活性な有機溶媒中に溶解および分散することによって調製できる。

画像を向上させる「トーナー（toner）」またはその誘導体の使用は、非常に望ましいが、前記要素に必須ではない。トーナーは、エマルション層の約0.01～10重量%の量、好ましくは約0.1～10重量%で存在し得る。トーナーは、米国特許第3,080,254号公報;同第3,847,612号公報;および同第4,123,282号公報に示されているように、光熱写真技術において周知の化合物である。

トーナーの例としては、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、キナゾリノン、1-フェニルウラゾール、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド類；N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミドのようなナフタルイミド類；コバルト-ヘキサミントリフルオロ酢酸のようなコバルト錯体類；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールのようなメルカプタン類；（N,N-ジメチルアミノメチル）フタルイミドおよびN-（ジメチルアミノメチル）ナフタレン2,3-ジカルボキシイミドのようなN-（アミノメチル）

アリールジカルボキシイミド類；N,N'-ヘキサメチレンビス（1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、1,8-（3,6-ジアザオクタン）ビス（イソチウロニウム）トリフルオロ酢酸および2-（トリブロモメチルスルホニルベンゾチアゾール）の組み合わせのような、ブロック化ピラゾール類、イソチウロニウム誘導体およびある種の光漂白剤の組み合わせ；3-エチル-5-[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-o-アゾリジンジオンのようなメロシアニン染料類；フタラジノン、フタラジノン誘導体、また金属塩もしくはその誘導体［例えば、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジノン］；フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロフタル酸無水物、キナゾリンジオン類、ベンズオキサジンまたはナフトキサジン誘導体のような、フタラジンと１種以上のフタル酸誘導体との組み合わせ；アンモニウムヘキサクロロローデート（III）、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびカリウムヘキサクロロローデート（III）のような、トーン変調剤としてのみならずハロゲン化銀のin situ形成用のハロゲン化物イオン発生源としても機能するロジウム錯体類；アンモニウムペルオキシジスルフェートおよび過酸化水素のような、無機過酸化物および過硫化物；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンのようなベンズオキサジン-2,4-ジオン類；2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンおよびアザウラシルのような、ピリミジン類およびアシメトリートリアジン類；並びに3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレンおよび1,4-ジ-(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレンのようなテトラアザペンタレン誘導体が挙げられる。

本発明において使用する光熱写真要素は、さらに曇りの生成を保護し、貯蔵中の感度の低下を安定化することができる。本発明の実施において必要ではないが、水銀（II）塩をエマルション層に曇り防止剤として添加することも有利で有ることがある。この目的の為に好ましい水銀（II）塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。

単独でまたは組み合わせて使用できる他の適する曇り防止剤および安定化剤は、米国特許第2,131,038号公報および同第2,694,716号公報に記載のチアゾリウム塩；米国特許第2,886,437号公報に記載のアザインデン類；米国特許第2,444,605号公報に記載のトリアザインドリジン類；米国特許第2,728,663号公報に記載の水銀塩；米国特許第3,287,135号公報に記載のウラゾール類；米国特許第3,235,652号公報に記載のスルホカテコール類；英国特許第623,448号公報に記載のオキシム類；米国特許第2,839,405号公報に記載の多価金属塩；米国特許第3,220,839号公報に記載のチウロニウム塩；並びに米国特許第2,566,263号公報および同第2,597,915号公報に記載のパラジウム塩、白金塩および金塩が挙げられる。

現像中に熱を加えると安定化剤を発生し得る安定化剤前駆体化合物は、本発明の安定化剤と組み合わせて使用することもできる。そのような前駆体化合物は、例えば、米国特許第5,158,866号公報、同第5,175,081号公報、同第5,298,390号公報および同第5,300,420号公報に記載されている。

本発明の光熱写真要素は、米国特許第2,960,404号公報に記載の種類の多価アルコールおよびジオール；米国特許第2,588,765号公報および同第3,121,060号公報に記載されているような脂肪酸またはエステル；並びに英国特許第955,061号公報に記載されているようなシリコーン樹脂のような可塑剤と潤滑剤を含有し得る。

ここに記載するエマルション層含有光熱写真要素は、デンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、および米国特許第2,992,101号公報および同第2,701,245号公報に記載の種類のビーズを含むポリマービーズのようなマット化剤を含有することがある。

本発明のエマルションは、溶解性塩（例えば、塩化物、硝酸化物等）を蒸着した金属層、米国特許第2,861,056号公報および同第3,206,312号公報に記載されているようなイオン性ポリマー、または米国特許第3,428,451号公報に記載されているような不溶性無機塩を含んで成る層のような帯電防止層または導電性層を含有する光熱写真要素において使用され得る。

本発明の光熱写真要素は、帯電効果を低減し、かつ加工用装置を通しての輸送を高めるた

めに、導電性下地層を含有していてもよい。そのような層は、米国特許第5,310,640号公報に記載されている。

光熱写真用構造物

本発明の光熱写真要素は、支持体上の１層以上の層から構成され得る。単層要素は、ハロゲン化銀、非感光性還元性銀発生源、非感光性還元性銀発生源用還元剤、バインダー、並びにトーナー、アキュタンス染料、コーティング助剤および他の助剤のような任意の物質を含んでいなければならない。

２層構造物は、１つのエマルション層（通常、支持体と隣接する層）中にハロゲン化銀と非感光性還元性銀発生源を含有し、第２層または両方の層中に他の成分のいくつかを含有していなければならない。全ての成分を含有する単一エマルション層と保護用トップコート層から成る２層構造物も考えられる。

多色光熱写真用乾燥銀要素は、それぞれの色に対する上記の２層を一組として含有するか、または米国特許第4,708,928号公報に記載のごとく、単層内に全ての成分を含有することができる。

好ましくはポリマー材料を含んで成るバリアー層を、本発明の光熱写真要素中に含んでいることもある。バリアー層のためのポリマーは、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、スルホン化ポリスチレン等のような天然および合成のポリマーから選択できる。ポリマーは、場合により、シリカのようなバリアー助剤とブレンドすることもある。

本発明で使用する光熱写真エマルションは、ワイヤーロッドコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンコーティング、または米国特許第2,681,294号公報に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを包含する様々なコーティング法で塗布できる。所望により、米国特許第2,761,791号公報;同第5,340,613号公報；および英国特許第837,095号公報に記載の方法によって、２層以上を同時に塗布することができる。エマルション層の典型的な湿潤膜厚は、約10～150μmであって、層は、対流空気中、約20～100℃の温度で乾燥され得る。染料の色に対して補色のカラーフィルターを用いたマクベス・カラー・デンシトメーター(MacBeth Color Densitometer)ＴＤ504型で測定した場合に、最大画像密度0.2以上、特に0.5～4.5の範囲を与えるように層の厚さを選ぶことが好ましい。

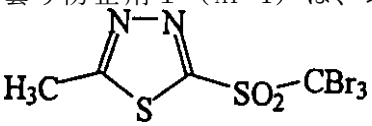
本発明の光熱写真要素は、アキュタンス染料およびハレーション防止染料を含有することがある。前記染料は、既知の技術に従って、アキュタンス染料として光熱写真エマルション層中に組み込まれてもよい。前記染料は、既知の技術に従って、ハレーション防止用裏地層、ハレーション防止用下地層としてまたはオーバーコートとしてハレーション防止層中に組み込まれてもよい。本発明の光熱写真要素は、ハレーション防止コーティングを、エマルションおよびトップコート層が塗布される側とは反対側の支持体上に含有することが好ましい。本発明において有用なハレーション防止用およびアキュタンス染料は、米国特許第5,135,842号公報;同第5,226,452号公報;同第5,314,795号公報;および同第5,380,635号公報に記載されている。

現像条件は、使用する構造物によって変化するが、典型的には、画像態様での露光後または露光と同時に、適した高温において、実質上水を含まない条件下で光熱写真要素を加熱することを伴う。すなわち、露光後に得られる潜像は、約80～約250℃（176～482°Ｆ）、好ましくは約100～約200℃（212～392°Ｆ）中程度の高温で、前記要素を十分な時間、一般に約１秒～約２分間加熱することによって現像できる。白黒の要素で使用すると、白黒銀画像が得られる。モノクロまたはフルカラーの要素で使用する場合、染料画像は、白黒銀画像の形成と同時に得られる。加熱は、オーブン、ホットプレート、アイロン、ホットローラー、カーボンまたはチタン白等を用いた熱発生源のような典型的な加熱手段によって行われてよい。

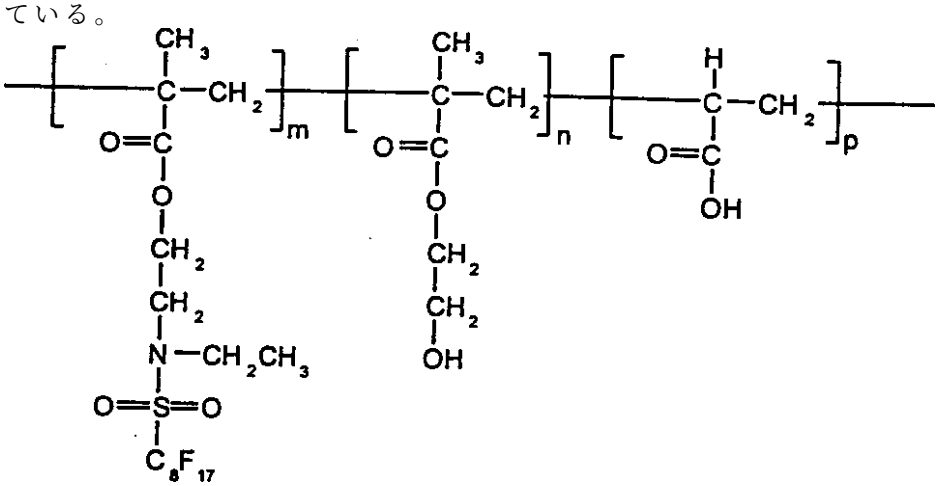
所望により、画像形成した要素を、潜像の安定化を強めてかつ向上させるのには十分であるが可視画像を生成するのには不十分な温度および時間において第１加熱工程に付した後、可視画像を生成するのに十分な温度および時間の第２加熱工程に付してよい。そのような方法およびその利点は、米国特許第5,279,928号公報に記載されている。

支持体
本発明において使用される光熱写真エマルションは、広く様々な支持体上に塗布できる。支持体または基材は、画像形成する必要条件に依存して、広範な材料から選択できる。支持体は、透明または少なくとも不透明であってよい。典型的な支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りしたポリエステルフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムまたはポリエチレンナフタレート）、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、ポリオレフィンフィルム（例えば、ポリエチレンもしくはポリプロピレンまたはそれらの混合物）、ポリカーボネートフィルム、および関連するまたは樹脂状の材料、並びに、ガラス、紙等が挙げられる。典型的には、可撓性支持体、部分的にアセチル化するか、または特にポリマー下塗り剤またはプライマー剤でコーティングできるポリマーフィルム支持体が用いられる。支持体に好ましいポリマー材料は、ポリエステルのような良好な熱安定性を有するポリマーを包含する。特に好ましいポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートである。
米国特許第4,374,921号公報に示されるような裏面耐熱層を有する支持体を光熱写真画像形成系に使用することもできる。
フォトマスクとしての使用
未露光部における350～450nmの範囲での光熱写真要素の低い吸光度の可能性は、紫外線または短波長の可視光に感光性を有する画像形成可能な媒体をその後露光するプロセスにおいて、本発明の光熱写真要素の使用を促進する。例えば、光熱写真要素をコヒーレント放射線で画像形成した後で現像することにより、可視画像が得られる。現像した光熱写真要素は、可視画像がある領域では紫外線または短波長の可視光を吸収し、可視画像のない領域では紫外線または短波長の可視光を透過する。その後、現像した要素は、マスクとして使用され、紫外線または短波長の可視光エネルギー発生源と、例えば感光性ポリマー、ジアゾ化合物またはフォトレジストのような紫外線または短波長の可視光感光性画像形成可能な媒体との間に配置され得る。このプロセスは、画像形成媒体が印刷用プレートを含んで成り、光熱写真要素が画像形成用フィルムとして供給される場合に、特に有用である。
本発明の目的および利点を、以下の実施例によって示すが、これらの実施例に引用された特定の物質およびその量、並びに他の条件および詳細は、本発明を不当に限定するものではないと考えるべきである。
実施例
以下の実施例において使用される物質はいずれも、特に特定していない限り、アルドリッチ・ケミカル・カンパニー(Aldrich Chemical Co.、ミルウォーキー、ウイスコンシン州)等の標準的な商品供給源から容易に入手した。以下の別称および材料を使用した。
アクリロイド（Acryloid、登録商標）A-21は、ローム・アンド・ハース(Rohm&Haas、フィラデルフィア、ペンシルバニア州)製ポリ（メチルメタクリレート）ポリマーである。
ブトヴァール(Butvar、登録商標)B-79は、モンサント・カンパニー［(Monsanto Company)、セント・ルイス(St.Loues)、ミズーリ州］製ポリ（ビニルブチラール）樹脂である。
ＣＡＢ171-15SおよびＣＡＢ381-20は、イーストマン・ケミカル・カンパニー［(Eastman Chemical Co.)、キングスポート（Kingsport）、テネシー州］製の酢酸セルロースブチレートポリマーである。
ＣＢＢＡは、2-(4-クロロベンゾイル)安息香酸である。
ＭＥＫは、メチルエチルケトン（すなわち、2-ブタノン）である。
ＭＭＢＩは、5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールである。これは、超増感剤である。
4-ＭＰＡは、4-メチルフタル酸である。
ノノックス（Nonox、登録商標）は、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［CAS RN=7292-14-0］であり、セント・ジーン・フォトケミカルズ・インコーポレイテッド［（St.Jean PhotoChemicals, Inc.）、ケベック(Quebec)］から入手できる。これは、非感光性還元性銀発生源のためのヒンダードフェノール還元剤（

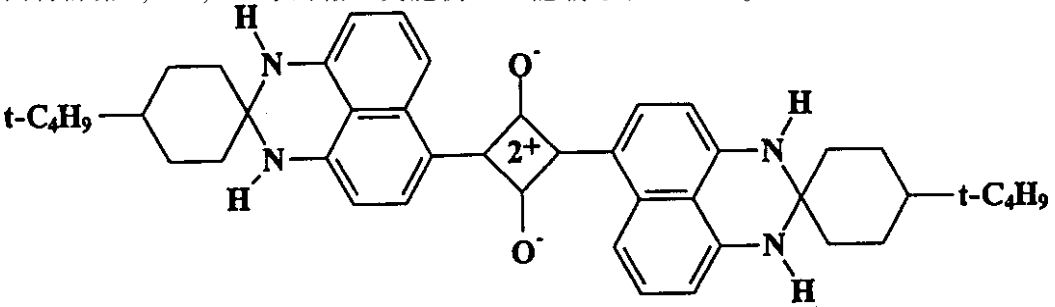
すなわち、現像剤）である。それは、パーマナックス（Permanax、登録商標）WSOとしても知られている。
ＰＥＴは、ポリ（エチレンテレフタレート）である。
ＰＨＺは、フタラジンである。
ＰＨＰは、ピリジニウムハイドロブロマイド過臭化物である。
ＴＣＰＡＮは、無水テトラクロロフタル酸である。
ＴＣＰＡは、テトラクロロフタル酸である。
ＴＨＤＩは、デスモデュール(Desmodur、登録商標)N-100であって、マイルス・ケミカル・コーポレイション（Miles Chemical Corporation）製のビゥレット化ヘキサメチレンジイソシアネートである。
曇り防止剤１（AF-1）は、以下の構造を有する。



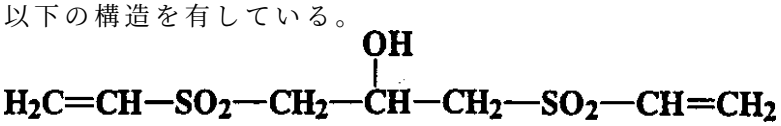
フッ素化ターポリマーＡ（FT-A）は、以下のランダムポリマー構造を有する：ｍ＝7、ｎ＝2、ｐ＝1。フッ素化ターポリマーＡの調製は、米国特許第5,380,644号公報に記載されている。



ハレーション防止染料-1（AH染料-1）は、以下の構造を有する。この化合物の調製は、米国特許第5,380,635号公報の実施例１に記載されている。

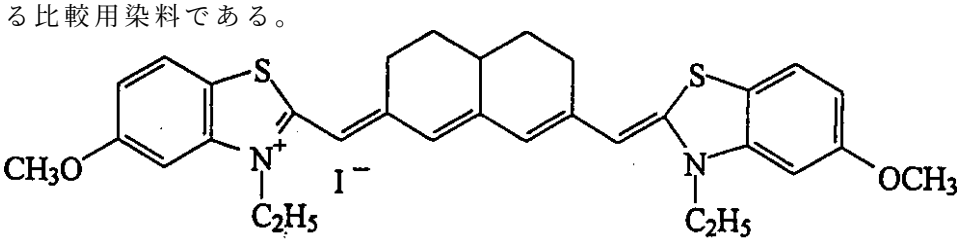


ビニルスルホン-1（VS-1）は、欧州特許出願公開第0600589A2号公報に記載されており、以下の構造を有している。

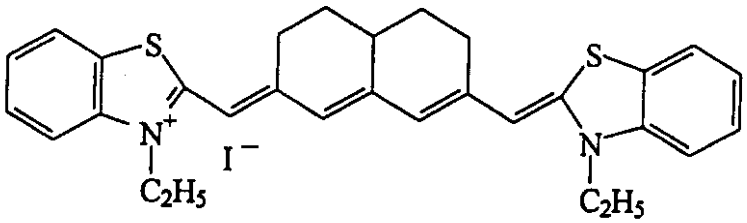


以下の染料を使用した、染料１～４は、本発明の染料である。染料C-1～C-4は、比較用染料である。
以下の比較用染料を評価した：
染料C-1は、チオメチル（CH_3S-）基の位置にメトキシ（CH_3O-）基を含有する剛直な構造の比較用染料である。
染料C-2は、チオメチル（CH_3S-）基の位置に水素（H-）基を含有する剛直な構造の比較用

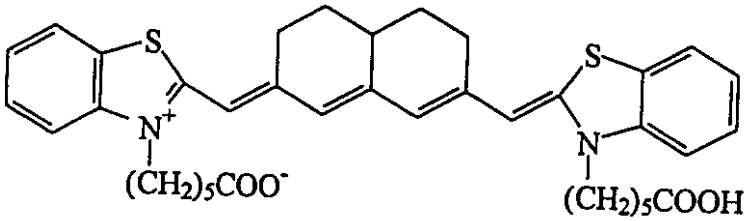
染料である。
染料C-3は、エチル基の位置にカルボキシアルキル基を、およびチオメチル（CH_3S-）基の位置に水素（H-）基を含有する剛直な構造の比較用染料である。
染料C-4は、剛直でない鎖、およびチオメチル（CH_3S-）基の位置に水素（H-）基を含有する比較用染料である。



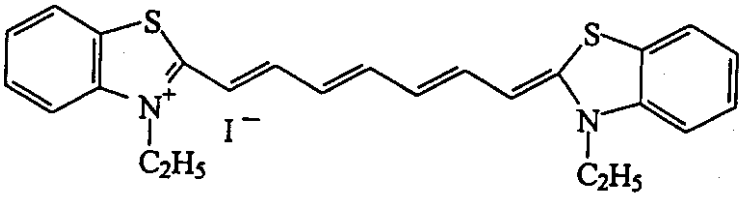
染料C-1



染料C-2



染料C-3



染料C-4

イリジウムドープしたコアーシェル型臭化ヨウ化銀エマルションの調製：
34℃に保持した、フタル化ゼラチン30gを脱イオン水1500mLに溶解した第１溶液（溶液Ａ）に、以下の材料を同時に添加した：臭化カリウムとヨウ化カリウムを含有する第２溶液（溶液Ｂ）、および硝酸銀1.4～1.8モル／Lを含有する水溶液である第３溶液（溶液Ｃ）。リサーチ・ディスクロージャー第17643号、米国特許第3,415,650号公報;同第3,782,954号公報;および同第3,821,002号公報に記載のｐＡｇフィードバックコントロールループを用いてｐＡｇを一定の値に保持した。誘導化硝酸銀の合計のある割合を添加した後、第２ハロゲン化物溶液（溶液Ｂ）を、臭化カリウムおよびイリジウム塩を含有する溶液Ｄと置き換えて、溶液Ｃを溶液Ｅに置き換えた。

例えば、エマルション１モルの調製方法を以下に示す。
以下の組成の溶液Ａを、32℃で調製した：
ゼラチン　30g
脱イオン水　1500mL
0.1M ＫＢｒ　6mL
（3N HNO_3を用いてｐＨ＝5.0に調節した。）。
以下の組成の溶液Ｂを、25℃で調製した：
ＫＢｒ　27.4g
ＫＩ　3.3g
脱イオン水　275.0g
以下の組成の溶液Ｃを、25℃で調製した：
$AgNO_3$　42.5g
脱イオン水　364.0g
溶液ＢとＣを、9.5分間かけて溶液Ａに噴出させた。
以下の組成の溶液Ｄを、25℃で調製した：
ＫＢｒ　179.0g
K_2IrCl_6　0.010g
脱イオン水　812.0g
以下の組成の溶液Ｅを、25℃で調製した：
$AgNO_3$　127.0g
脱イオン水　1090.0g
溶液ＤとＥを、28.5分間かけて溶液Ａに噴出させた。
エマルションを水で洗浄した後、脱塩した。平均粒子寸法は、0.045μｍであった。ハロゲン化銀粒子寸法は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により決定した。
イリジウムドープした予備成形ハロゲン化銀／有機銀塩分散液の調製：
以下の記述の如く、ハロゲン化銀／有機銀塩分散液を調製した。この材料は、銀石けん分散液またはエマルションともいう。
Ｉ．成分
１．42℃の水1.25L中、700g/モルにおいて上記で調製した予備成形ハロゲン化銀コア-シェル型エマルション0.10モル。
２．水1.50L中のＮａＯＨ89.18g。
３．水2.5L中の$AgNO_3$364.8g。
４．脂肪酸［ハンコ(Humko)型9718、ウィトコ・カンパニー(Witco.Co.、メンフィス、テネシー州)製］118g。
５．脂肪酸（ハンコ型9022、ウィトコ・カンパニー（メンフィス、テネシー州）製］570ｇ。
６．水50mL中の濃$HNO_3$19mL。
II．反応
１．成分＃４と＃５を、80℃において水13Lに溶解し、15分間混合する。
２．80℃において成分＃２を工程１に添加し、５分間混合して分散液を形成する。
３．80℃において成分＃６を分散液に添加し、分散液を55℃まで冷却して25分間撹拌する。
４．55℃において成分＃１を分散液に添加し、5分間混合する。
５．55℃において成分＃３を分散液に添加し、10分間混合する。
６．洗浄水の抵抗率が20,000/cm^2になるまで洗浄する。
７．45℃で72時間乾燥する。
予備成形した石けんの均質化（ホモジネート）：
以下の手順に従って、上記で調製した予備成形した石けん209ｇを、溶媒とブトヴァールB-79ポリ（ビニルブチラール）中で均質化することにより、予備成型した脂肪酸銀塩ホモジネートを調製した。

１．予備成形した石けん209gを2-ブタノン780gおよびブトヴァールB-79 11gに添加する。
２．分散液を10分間混合し、45°Ｆで一晩放置する。
３．6,000psiで均質化する。
４．6,000psiで再度均質化する。

光熱写真要素の調製：

予備成形した石けんホモジネート507gを55°Ｆで15分間撹拌し、（ＰＨＰ1.35gwｏメタノール12g中に溶解することにより調製した）ピリジニウムヒドロブロマイド過臭化物（ＰＨＰ）溶液3.9mLを添加した。２時間撹拌した後、（$CaBr_2$1.0gをメタノール8.00gに溶解して調製した）臭化カルシウム溶液5.2mLを添加した。撹拌を３０分間続けた後、ブトヴァールB-79ポリ（ビニルブチラール）117gを添加した。更に３０分間撹拌した後、パーマナックスWS027.3gを添加し、分散液を更に１５分間撹拌した。その後、曇り防止剤AF-1 2.73gを添加した後、更に１５分間撹拌した。これを、2-ブタノン12.3g中のＴＨＤＩ1.39gに添加し、分散液を更に１５分間撹拌し、その後70°Ｆで１５分間加熱した。

この分散液から、各試験用試料について100g採取した。上記各試料に以下の成分を含有する溶液を添加した：

ａ）１モル試験基準（ここでは、1Xという。）について増感染料0.0061～0.010gまたは1/10モル試験基準（ここでは、1/10Xという。）について増感染料0.0008～0.001g。量は、様々な染料間において当量モル基準を維持するように変化させた。
ｂ）ＣＢＢＡ0.47g、および
ｃ）2.6g中のＭＭＢＩ0.043g。

次に、ＰＨＺ0.368gおよびＴＣＰＡ0.123gを添加する前に、試料を70°Ｆで1.0時間混合し、添加後、コーティングする前に、更に１５分間混合した。

以下の材料を室温で混合して、トップコート溶液を調製した。

材料	量
2-ブタノン	512.0g
メタノール	61.0g
ＣＡＢ171-15S	48.0g
4-ＭＰＡ	2.08g
2-ブタノン中固形分16%溶液としてのFT-A	3.3g
アクリロイドA-21樹脂	1.9g
ビニルスルホン（VS-1）	0.5g

次に、試料を赤外線安全光の下で塗布した。光熱写真エマルションおよびトップコート組成物を、ＣＡＢ381-20樹脂中にAH-1を含有するハレーション防止裏地コーティングを施した7miL（176μｍ）の青色がかったポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布した。デュアルナイフコーターを使用した。この装置は、並んだ２本のナイフコーティング刃から成る。支持体を、使用した溶液の体積に見合う長さにカットした後、蝶番のついたナイフを上昇させて、コーター床上の位置に配置させた。次いで、ナイフを下げて所定の位置に固定した。スクリューノブで制御されかつ電流計で測定されるウエッジを用いてナイフの高さを調節した。ナイフ＃１を支持体の厚さと所望の湿潤厚さのエマルション層（層＃１）を合わせた厚さに対応する隙間まで上昇させた。ナイフ＃２を、支持体＋所望の湿潤厚さのエマルション層（層＃１）＋所望の厚さのトップコート層（層＃２）を合わせた所望の厚さと等しい高さまで上昇させた。

光熱写真エマルション層を、支持体上に湿潤厚さ3.7miL(94μｍ)で塗布した。トップコー

トを光熱写真エマルション層上に湿潤厚さ5.3miL(135μm)で塗布した。光熱写真要素を175°F（79.4℃）で４分間乾燥させた。

感度および熱安定性測定：

塗布して乾燥させた光熱写真要素を、1.5インチ×8インチ（3.8cm×20.3cm）の試験片にカットして、809nm、150mWの半導体レーザーを組み込んだレーザー感度計で露光した。露光後、フィルム試験片を255°F(124℃)で15分間加熱して現像し、画像を得た。

次に、得られた画像を、特別仕様のコンピューター走査型デンシトメーターで評価した。これは、市販のデンシトメーターから得られる測定結果と同等であると考えられる。感度結果は、Dmin、D-hi、速度-2、速度-3、平均コントラスト-1、平均コントラスト-3、およびDmaxを包含する。

Dminは、現像後の未露光部の濃度である。それは、校正マークの露光面における８個の最も低い濃度の値の平均値である。

D-hiは、Dmin上の0.20LogEに対応する露光よりも大きな1.40LogEでの露光に対応する濃度である。Eは、露光量（Ergs/cm^2）である。

速度-2は、D_{min}上の濃度1.00を得るのに要したLog1/E+4である。Eは、露光量(Ergs/cm^2)である。

速度-3は、D_{min}上の濃度2.90を得るのに要したLog1/E+4である。Eは、露光量(Ergs/cm^2)である。速度-3は、高強度の光源に対する光熱写真要素の露光応答性の評価において重要である。

ＡＣ-1（平均コントラスト-1）は、D_{min}上の濃度点0.60と2.00を結んだ線の傾きである。

ＡＣ-3（平均コントラスト-3）は、D_{min}上の濃度点2.40と2.90を結んだ線の傾きである。

Dmaxは、校正マークの露光面上で最も高い濃度値である。

実施例１

実施例１は、染料-2と染料C-4の比較であって、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を組み込んだ増感染料を含有する光熱写真エマルションが、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を含まない同様の染料よりも高い速度、高いコントラスト、および低いDminを有する光熱写真要素を与えることを示している。染料-2は、本発明の染料を表す。染料C-4は、比較用染料を表す。Δは、比較用染料（C-4）に対する本発明の染料の向上度を表す。

基準	化合物	Dmin	Dhi	速度-2	速度-3	AC-1	AC-3
1X	染料C-4	0.252	---	1.27	0.75	4.73	2.14
1X	染料-2	0.229	---	1.46	1.07	5.37	3.19
Δ		-0.023		0.19	0.32	0.64	1.05

実施例２

実施例２は、染料-1および染料-4と染料C-2の比較であって、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を組み込みかつ剛直な鎖を有する増感染料を含有する光熱写真エマルションが、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を含まないが剛直な鎖を有する同様の染料よりも高い速度、高いコントラスト、および低いDminを有する光熱写真要素を与えることを示している。染料-2は、本発明の染料を表す。染料-1および染料-4は、本発明の染料を表す。染料C-2は、比較用染料を表す。Δは、比較用染料（C-2）に対する本発明の各染料の向上度を表す。

基準	化合物	Dmin	Dhi	速度-2	速度-3	AC-1	AC-3
1X	染料C-2	0.274	---	1.39	0.86	4.33	2.41
1X	染料-1	0.247	---	1.96	1.57	6.11	3.00
Δ		-0.027		0.57	0.71	1.78	0.59
1X	染料-4	0.231	3.69	1.89	1.37	5.58	2.22*

*比較用染料よりも悪い値。

実施例３

実施例３は、染料-1と染料C-3の比較であって、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を組み込みかつ剛直な鎖を有する増感染料を含有する光熱写真エマルションが、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を含まない以外は剛直な鎖とアルキルカルボキシ基を有する同様の染料よりも高い速度、高いコントラスト、および低いＤminを有する光熱写真要素を与えることを示している。染料-1は、本発明の染料を表す。染料-3は、本発明の染料を表す。染料C-2は、比較用染料を表す。Δは、比較用染料に対する本発明の各染料の向上度を表す。

基準	化合物	Dmin	Dhi	速度-2	速度-3	AC-1	AC-3
1X	染料C-3	0.275	3.58	1.83	1.20	4.41	1.74
1X	染料-1	0.247	3.65	2.02	1.52	5.80	2.14
Δ		-0.028		0.19	0.32	1.39	0.40

実施例４および５

実施例４および５は、染料-1と染料C-3の比較であって、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を組み込みかつ剛直な鎖を有する増感染料を含有する光熱写真エマルションが、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を含まない以外は剛直な鎖とアルキルカルボキシ基を有する同様の染料と比べると1/10のモル基準（1/10X）で使用する場合でも、より高い速度、高いコントラスト（AC-1のみ）、および低いＤminを有する光熱写真要素を与えることを示している。染料-1は、本発明の染料を表す。染料-3は、本発明の染料を表す。染料C-3は、比較用染料を表す。

実施例4

基準	化合物	Dmin	Dhi	速度-2	速度-3	AC-1	AC-3
1X	染料C-3	0.256	3.61	1.89	1.29	4.63	1.98
1X	染料-1	0.241	3.75	2.10	1.62	5.67	2.41
1/10X	染料-1	0.235	3.51	2.05	1.45	5.56	1.74

実施例5

基準	化合物	Dmin	Dhi	速度-2	速度-3	AC-1	AC-3
1/10X	染料C-3	0.233	---	1.55	1.01	4.57	2.24
1X	染料C-3	0.260	3.63	1.85	1.30	4.92	2.14
1/10X	染料-1	0.228	3.85	1.98	1.56	6.17	3.03

実施例６

実施例６は、染料-3と染料C-3の比較であって、各ベンゾチアゾール環上に２つのチオメチル基（CH_3S-）を組み込みかつ剛直な鎖を有する増感染料を含有する光熱写真エマルションが、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を含まない以外は剛直な鎖とアルキルカルボキシ基を有する同様の染料よりも高い速度、高いコントラストおよび低いDminを有する光熱写真要素を与えることを示している。染料-3は、本発明の染料を表す。染料C-3は、比較用染料を表す。Δは、比較用染料に対する本発明の各染料の向上度を表す。

基準	化合物	Dmin	Dhi	速度-2	速度-3	AC-1	AC-3
1X	染料C-3	0.275	3.58	1.83	1.20	4.41	1.74
1X	染料-3	0.261	3.60	1.89	1.35	5.28	2.03
Δ		-0.014		0.06	0.15	0.87	0.29

実施例７

実施例７は、染料-1と染料C-3の比較であって、各ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を組み込みかつ剛直な鎖を有する増感染料を含有する光熱写真エマルションが、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を含まない以外は剛直な鎖とアルキルカルボキシ基を有する同様の染料に比べて、より長い貯蔵安定性を有する光熱写真要素を与えることを示している。更に、本発明の染料を組み込むことで、より高い速度、より高いコントラストおよびより低いDminが得られた。染料-1は、本発明の染料を表す。染料C-3は、比較用染料を表す。Δは、比較用染料（C-3）に対する本発明の各染料の向上度を表す。

基準	化合物	条件	Dmin	Dhi	速度-2	速度-3	AC-1	AC-3
1X	染料C-3	初期感度	0.238	3.45	1.73	1.13	4.00	1.79
1X	染料C-3	55°Fで25時間貯蔵	0.292	3.61	1.75	1.21	4.53	2.01
Δ			0.054		0.02	0.08	0.53	0.22
1X	染料-1	初期感度	0.230	3.67	1.94	1.50	5.13	2.77
1X	染料-1	55°Fで25時間貯蔵	0.244	3.88	1.98	1.62	5.51	3.93
Δ			0.014		0.04	0.12	0.38	1.16

実施例８

実施例８は、染料-1と染料C-3の比較であって、各ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-）を組み込みかつ剛直な鎖を有する増感染料を含有する光熱写真エマルションが、ベンゾチアゾール環上にチオメチル基（CH_3S-)を含まない以外は剛直な鎖とアルキルカルボキシ基を有する同様の染料に比べて、より熱い乾燥条件に付され得る光熱写真要素を与えることを示している。更に、本発明の染料を組み込むことで、より高い速度、より高いコントラストおよびより低いＤminが得られた。染料-1は、本発明の染料を表す。染料C-3は、比較用染料を表す。Δは、比較用染料（C-3）に対する本発明の各染料の向上度を表す。

基準	化合物	条件	Dmin	Dhi	速度-2	速度-3	AC-1	AC-3
1X	染料C-3	175°F/4分乾燥-標準	0.227	3.68	1.81	1.30	5.18	2.12
1X	染料C-3	205°F/4分乾燥	0.220	−	1.43	−	2.82	−
Δ			-0.007		-0.38		-2.36	
1/10X	染料C-3	175°F/4分乾燥-標準	0.212	3.85	1.86	1.54	5.63	5.14
1/10X	染料C-3	205°F/4分乾燥	0.209	−	1.63	1.05	4.18	1.94
Δ			-0.003		-0.23	-0.49	-1.45	-3.20

実施例９

実施例９は、ベンゾチアゾール環上のチオアルキル置換基とアルコキシ置換基との間の更なる比較を提供するものであって、チオアルキル置換基によって提供される新しい利点を示している。それは、チオアルキル基を含有する染料と共に超増感剤を光熱写真要素中に組み込むことによって与えられる別の改良点も示す。

先の記載と同様にして光熱写真要素を調製し、コーティングし、乾燥した。４種の染料を比較した。

試料9-1～9-10を比較のために調製した。

試料9-1は、超増感剤としての5-メチル-2-メルカプトベンズインダゾールと共に1X基準で染料C-3を含有する。

試料9-2は、超増感剤としての5-メチル-2-メルカプトベンズインダゾールと共に1X基準で染料1を含有する。

試料9-3は、超増感剤としての5-メチル-2-メルカプトベンズインダゾールと共に1/10X基準で染料1を含有する。

試料9-4は、超増感剤としての5-メチル-2-メルカプトベンズインダゾールと共に1X基準で染料C-2を含有する。

試料9-5は、超増感剤としての5-メチル-2-メルカプトベンズインダゾールと共に1/10X基準で染料C-2を含有する。

試料9-6は、超増感剤としての5-メチル-2-メルカプトベンズインダゾールと共に1X基準で染料C-1を含有する。

試料9-7は、超増感剤としての5-メチル-2-メルカプトベンズインダゾールと共に1/10X基準で染料1を含有する。

試料9-8は、超増感剤を含まず、1X基準で染料1を含有する。

試料9-9は、超増感剤を含まず、1X基準で染料C-2を含有する。

試料9-10は、超増感剤を含まず、1X基準で染料C-1を含有する。

以下に示すデータは、本発明の染料が、チオアルキル基を含まない以外は同様の構造のよ

り多量の染料に比べると、より少ない量（1/10X）で十分作用することを示している。
試料9-9および9-10は、以下に記載する画像形成条件および現像条件の下で、ベンゾチアゾール環上にチオアルキル基を組み込んでいない染料が、実施例において使用した150mWの半導体レーザーでさえ、測定するには遅すぎる感光速度を有する光熱写真要素を提供することを示している。

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

＊測定するには低すぎる値。@測定するには遅過ぎる感光速度。

請求の範囲で規定するような本発明の精神または範囲を逸脱することなく、前記記載から適当な改良および変更が可能である。

フロントページの続き

(74)代理人
弁理士　樋口　外治
(72)発明者　ミラー，ジェイムズ・アール
アメリカ合衆国５５１３３－３４２７ミネソタ州　セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス　３３４２７
(72)発明者　ウィレット，ブライアン・シー
アメリカ合衆国５５１３３－３４２７ミネソタ州　セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス　３３４２７
(72)発明者　リンチ，ドリーン・シー
アメリカ合衆国５５１３３－３４２７ミネソタ州　セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス　３３４２７
(72)発明者　クメス，ベッキー・ジェイ
アメリカ合衆国５５１３３－３４２７ミネソタ州　セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス　３３４２７

審査官　大瀧　真理

(56)参考文献　特開平０６－３０１１４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１３８６３８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０８８２９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０１９４３２（ＪＰ，Ａ）

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