

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-519978
(P2007-519978A)

(43) 公表日 平成19年7月19日(2007.7.19)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
GO3C 1/498 (2006.01)	GO3C 1/498	502 2H016
GO3C 5/17 (2006.01)	GO3C 1/498	2H023
GO3C 1/00 (2006.01)	GO3C 5/17 GO3C 1/00	2H123 A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2006-551215 (P2006-551215)	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14650 , ロチェスター, ステイト ストリート 3 43
(86) (22) 出願日	平成17年1月21日 (2005.1.21)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成18年9月22日 (2006.9.22)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/001611	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02005/073803	(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(87) 國際公開日	平成17年8月11日 (2005.8.11)		
(31) 優先権主張番号	10/764,704		
(32) 優先日	平成16年1月26日 (2004.1.26)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱現像可能な組成物及び画像形成材料

(57) 【要約】

非感光性の銀イオン源の銀イオンの還元剤として或る特定のアスコルビン酸誘導体を含むサーモグラフィ乳剤及びフォトサーモグラフィ乳剤等の熱現像可能な組成物。これらの組成物を、改良された処理後安定性を有するサーモグラフィ材料及びフォトサーモグラフィ材料の調製に用いることができる。そのような材料は、支持体の一方の側又は両側に熱現像可能な画像形成層を有し、画像形成集成体において1つ又は2つ以上の熒光体増感スクリーンと組み合わされて配置されることができる。これらの画像形成集成体をX線に曝露し、それによって励起され、最終的に医療診断に用いることができるフォトサーモグラフィ材料に潜像を形成する。

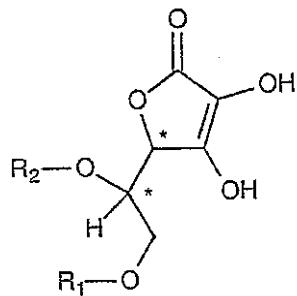
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダー、並びに、反応するように組み合わされた、イミノ基を含有する化合物を含む非感光性の被還元性銀イオン源、及び前記非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤を含んで成る熱現像可能な組成物であって、

該還元剤が、下記構造(I)：

【化 1】



(I)

10

20

(上記式中、R₁及びR₂は独立して水素、又は炭素原子数11以下のアシル基であるが、ただし、R₁及びR₂のうちの少なくとも一方はアシル基であるものとする)

によって表される化合物、又はそれらの混合物である熱現像可能な組成物。

【請求項 2】

該アシル基の炭素原子数が、2~11である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

該アシル基が、環状基又は分枝状アルキル基を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

R₁及びR₂が、同じ又は異なるアシル基である、請求項1に記載の組成物。

30

【請求項 5】

該還元剤が、構造Iで定義され、そして記載されたR₁及びR₂基を有する下記リスト：

【表1】

化合物	誘導元	R ₁	R ₂	
I-1	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	H	
I-2	D-イソアスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	H	
I-3	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	t-ブチル-(C=O)-	
I-4	D-イソアスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	t-ブチル-(C=O)-	
I-5	D-イソアスコルビン酸	H	t-ブチル-(C=O)-	
I-6	L-アスコルビン酸	i-ブロピル-(C=O)-	H	10
I-7	L-アスコルビン酸	Ph-(C=O)-	H	
I-8	L-アスコルビン酸	1-アダマンチル-(C=O)-	H	
I-9	L-アスコルビン酸	1-アダマンチルメチル-(C=O)-	H	
I-10	L-アスコルビン酸	1-メチルシクロヘキシル-(C=O)-	H	
I-11	L-アスコルビン酸	2-アダマンチルメチル-(C=O)-	H	
I-12	L-アスコルビン酸	2, 2-ジメチルブロピル-(C=O)-	H	
I-13	L-アスコルビン酸	シクロヘキシル-(C=O)-	H	
I-14	L-アスコルビン酸	1, 1-ジメチルブロピル-(C=O)-	H	
I-15	L-アスコルビン酸	1-イチルブロピル-(C=O)-	H	
I-16	L-アスコルビン酸	2, 4, 4-トリメチルペンチル-(C=O)-	H	20
I-17	L-アスコルビン酸	2-メチルブロピル-(C=O)-	H	
I-18	L-アスコルビン酸	シクロペンチル-(C=O)-	H	
I-19	L-アスコルビン酸	ジエチルアミノ-(C=O)-	H	
I-20	L-アスコルビン酸	ジエチルアミノ-(C=O)-	ジエチルアミノ-(C=O)-	
I-21	L-アスコルビン酸	フェニル-NH-(C=O)-	H	
I-22	L-アスコルビン酸	ヘキシル-NH-(C=O)-	ヘキシル-NH-(C=O)-	
I-23	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-	
I-24	L-アスコルビン酸	イチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-	
I-25	L-アスコルビン酸	イチル-O-(C=O)-	H	30
I-26	L-アスコルビン酸	フェニル-O-(C=O)-	H	
I-27	L-アスコルビン酸	4-HO-フェニル-(C=O)-	H	
I-28	L-アスコルビン酸	2-ノルボルニルメチル-(C=O)-	H	
I-29	L-アスコルビン酸	3, 4-(HO) ₂ -フェニル-(C=O)-	H	
I-30	L-アスコルビン酸	i-ブロピル-(C=O)-	i-ブロピル-(C=O)-	
I-31	L-アスコルビン酸	イチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-	

に特定される1種又は2種以上の化合物を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

該還元剤が、総銀量1モル当たり0.3~1.0モルの量で存在する、請求項1に記載の組成物 40

。

【請求項7】

さらに感光性ハロゲン化銀を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】

大部分が平板状粒子として提供される、予め形成された感光性ハロゲン化銀をさらに含み、そして該バインダーが、親水性バインダー又は水分散性高分子ラテックスである、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

感光性の予め形成された臭化銀又はヨウ臭化銀粒子をさらに含み、そして該バインダーが、ゼラチン、ゼラチン誘導体、セルロース系材料、又はポリ(ビニルアルコール)であり

、該非感光性の被還元性銀イオン源がベンゾトリアゾールの銀塩であり、該還元剤が構造1で定義され、そして記載されたR₁及びR₂基を有する下記リスト：

【表2】

化合物	誘導元	R ₁	R ₂
I-1	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	H
I-2	D-イソアスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	H
I-3	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	t-ブチル-(C=O)-
I-4	D-イソアスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	t-ブチル-(C=O)-
I-5	D-イソアスコルビン酸	H	t-ブチル-(C=O)-
I-6	L-アスコルビン酸	i-ブロヒル-(C=O)-	H
I-7	L-アスコルビン酸	Ph-(C=O)-	H
I-8	L-アスコルビン酸	1-アダマンチル-(C=O)-	H
I-9	L-アスコルビン酸	1-アダマンチルメチル-(C=O)-	H
I-10	L-アスコルビン酸	1-メチルシクロヘキシル-(C=O)-	H
I-11	L-アスコルビン酸	2-アダマンチルメチル-(C=O)-	H
I-12	L-アスコルビン酸	2,2-ジメチルブロヒル-(C=O)-	H
I-13	L-アスコルビン酸	シクロヘキシル-(C=O)-	H
I-14	L-アスコルビン酸	1,1-ジメチルブロヒル-(C=O)-	H
I-15	L-アスコルビン酸	1-エチルブロヒル-(C=O)-	H
I-16	L-アスコルビン酸	2,4,4-トリメチルヘンチル-(C=O)-	H
I-17	L-アスコルビン酸	2-メチルブロヒル-(C=O)-	H
I-18	L-アスコルビン酸	シクロヘンチル-(C=O)-	H
I-19	L-アスコルビン酸	ジエチルアミノ-(C=O)-	H
I-20	L-アスコルビン酸	ジエチルアミノ-(C=O)-	ジエチルアミノ-(C=O)-
I-21	L-アスコルビン酸	フェニル-NH-(C=O)-	H
I-22	L-アスコルビン酸	ヘキシル-NH-(C=O)-	ヘキシル-NH-(C=O)-
I-23	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-
I-24	L-アスコルビン酸	エチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-
I-25	L-アスコルビン酸	エチル-O-(C=O)-	H
I-26	L-アスコルビン酸	フェニル-O-(C=O)-	H
I-27	L-アスコルビン酸	4-HO-フェニル-(C=O)-	H
I-28	L-アスコルビン酸	2-ノルボルニルメチル-(C=O)-	H
I-29	L-アスコルビン酸	3,4-(HO) ₂ -フェニル-(C=O)-	H
I-30	L-アスコルビン酸	i-ブロヒル-(C=O)-	i-ブロヒル-(C=O)-
I-31	L-アスコルビン酸	エチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-

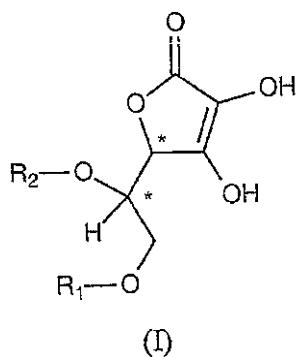
に特定される1種又は2種以上の化合物を含む、請求項1に記載の熱現像可能な組成物。

【請求項10】

支持体、並びに該支持体の少なくとも一方の側に、バインダー、及び反応するように組み合わされた、イミノ基を含有する化合物の銀塩を含む非感光性の被還元性銀イオン源、及び前記非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤を含んで成る熱現像可能な画像形成層を1つ又は2つ以上有する熱現像可能な画像形成材料であつて、

該還元剤が、下記構造(I)：

【化2】



10

20

30

40

50

(上記式中、R₁及びR₂は独立して水素、又は炭素原子数11以下のアシル基であるが、ただし、R₁及びR₂の少なくとも一方はアシル基であるものとする)

によって表される化合物、又はそれらの混合物である熱現像可能な画像形成材料。

【請求項11】

非感光性サーモグラフィ材料である、請求項10に記載の材料。

【請求項12】

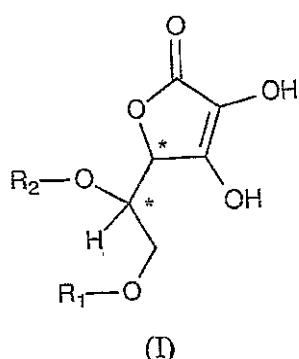
該バインダーが、親水性バインダー又は水分散性高分子ラテックスである、請求項11に記載の組成物。

【請求項13】

支持体、並びに該支持体の少なくとも一方の側に、バインダー、及び反応するように組み合わされた、感光性ハロゲン化銀、イミノ基を含有する化合物の銀塩を含む非感光性の被還元性銀イオン源、前記非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤を含む1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層、並びに隨意選択的に、該1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層上に配置された最も外側の保護層を含んで成る黑白フォトサーモグラフィ材料であって、

該還元剤が、下記構造(I)：

【化3】



(上記式中、R₁及びR₂は独立して水素、又は炭素原子数11以下のアシル基であるが、ただし、R₁及びR₂の少なくとも一方はアシル基であるものとする)

によって表される化合物、又はそれらの混合物である黑白フォトサーモグラフィ材料。

【請求項14】

該熱現像可能な画像形成層のうちの1つ以上に燐光体をさらに含む、請求項13に記載の材料。

【請求項15】

該非感光性の被還元性銀イオン源が、ベンゾトリアゾールの銀塩又はその置換型誘導体、又はこのような銀塩の混合物を含み、該材料が、水性材料であって、該1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層内に、主に1種又は2種以上の親水性バインダー又は1種又は2種以上の水分散性高分子ラテックス・バインダーを含み、そして該感光性ハロゲン化銀が、大部分が平板状粒子として提供される、1種又は2種以上の予め形成された感光性ハロゲン化銀を含む、請求項13に記載の材料。

【請求項16】

該還元剤が、総銀量1モル当たり0.3~1.0モルの量で存在する、請求項13に記載の材料。

【請求項17】

該アシル基の炭素原子数が、2~11である、請求項13に記載の材料。

【請求項18】

該アシル基が、環状基又は分枝状アルキル基を含む、請求項13に記載の材料。

【請求項19】

該還元剤が、構造Iで定義され、そして記載されたR₁及びR₂基を有する下記リスト：

【表3】

化合物	誘導元	R ₁	R ₂
I-1	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	H
I-2	D-イソアスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	H
I-3	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	t-ブチル-(C=O)-
I-4	D-イソアスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	t-ブチル-(C=O)-
I-5	D-イソアスコルビン酸	H	t-ブチル-(C=O)-
I-6	L-アスコルビン酸	i-ブロピル-(C=O)-	H
I-7	L-アスコルビン酸	Ph-(C=O)-	H
I-8	L-アスコルビン酸	1-アダマンチル-(C=O)-	H
I-9	L-アスコルビン酸	1-アダマンチルメチル-(C=O)-	H
I-10	L-アスコルビン酸	1-メチルシクロヘキシル-(C=O)-	H
I-11	L-アスコルビン酸	2-アダマンチルメチル-(C=O)-	H
I-12	L-アスコルビン酸	2, 2-ジメチルブロピル-(C=O)-	H
I-13	L-アスコルビン酸	シクロヘキシル-(C=O)-	H
I-14	L-アスコルビン酸	1, 1-ジメチルブロピル-(C=O)-	H
I-15	L-アスコルビン酸	1-エチルブロピル-(C=O)-	H
I-16	L-アスコルビン酸	2, 4, 4-トリメチルブンチル-(C=O)-	H
I-17	L-アスコルビン酸	2-メチルブロピル-(C=O)-	H
I-18	L-アスコルビン酸	シクロヘンチル-(C=O)-	H
I-19	L-アスコルビン酸	ジエチルアミノ-(C=O)-	H
I-20	L-アスコルビン酸	ジエチルアミノ-(C=O)-	ジエチルアミノ-(C=O)-
I-21	L-アスコルビン酸	フェニル-NH-(C=O)-	H
I-22	L-アスコルビン酸	ヘキシル-NH-(C=O)-	ヘキシル-NH-(C=O)-
I-23	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-
I-24	L-アスコルビン酸	エチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-
I-25	L-アスコルビン酸	エチル-O-(C=O)-	H
I-26	L-アスコルビン酸	フェニル-O-(C=O)-	H
I-27	L-アスコルビン酸	4-HO-フェニル-(C=O)-	H
I-28	L-アスコルビン酸	2-ノルボルニルメチル-(C=O)-	H
I-29	L-アスコルビン酸	3, 4-(HO) ₂ -フェニル-(C=O)-	H
I-30	L-アスコルビン酸	i-ブロピル-(C=O)-	i-ブロピル-(C=O)-
I-31	L-アスコルビン酸	エチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-

に特定される1種又は2種以上の化合物を含む、請求項13に記載の材料。

【請求項20】

1種又は2種以上のトナーを含み、該トナーのうちの少なくとも1種がメルカプトトリアゾール、トリアジンチオン、フタラジン、又はフタラジン誘導体である、請求項13に記載の材料。

【請求項21】

a) ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリ(ビニルアルコール)、もしくはセルロース系材料、又は水分散性高分子ラテックスである親水性バインダー、及び反応するように組み合わせられた、

大部分が平板状粒子として提供される、予め形成された感光性の臭化銀、ヨウ臭化銀、又はこれらの混合物、

少なくとも1種がベンゾトリアゾールの銀塩である1種又は2種以上の有機銀塩を含む非感光性の被還元性銀イオン源、

10

20

30

40

50

該非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤をそれぞれが含む1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層、及び

b) 該1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層上に配置されている隨意選択的な最も外側の保護層を少なくとも一方の側に有して成る透明な支持体を含む黑白水性フォトサーモグラフィ材料であつて、

該還元剤が、構造Iで定義され、そして記載されたR₁及びR₂基を有する下記リスト：

【表4】

化合物	誘導元	R ₁	R ₂	
I-1	L-アスコルビン酸	t-ブ'チル-(C=O)-	H	10
I-2	D-イソアスコルビン酸	t-ブ'チル-(C=O)-	H	
I-3	L-アスコルビン酸	t-ブ'チル-(C=O)-	t-ブ'チル-(C=O)-	
I-4	D-イソアスコルビン酸	t-ブ'チル-(C=O)-	t-ブ'チル-(C=O)-	
I-5	D-イソアスコルビン酸	H	t-ブ'チル-(C=O)-	
I-6	L-アスコルビン酸	i-ブ'ロビ'ル-(C=O)-	H	
I-7	L-アスコルビン酸	Ph-(C=O)-	H	
I-8	L-アスコルビン酸	1-アダ'マンチル-(C=O)-	H	
I-9	L-アスコルビン酸	1-アダ'マンチルメチル-(C=O)-	H	
I-10	L-アスコルビン酸	1-メチルシクロヘキシル-(C=O)-	H	20
I-11	L-アスコルビン酸	2-アダ'マンチルメチル-(C=O)-	H	
I-12	L-アスコルビン酸	2, 2-ジ'メチルブ'ロビ'ル-(C=O)-	H	
I-13	L-アスコルビン酸	シクロヘキシル-(C=O)-	H	
I-14	L-アスコルビン酸	1, 1-ジ'メチルブ'ロビ'ル-(C=O)-	H	
I-15	L-アスコルビン酸	1-エチルブ'ロビ'ル-(C=O)-	H	
I-16	L-アスコルビン酸	2, 4, 4-トリメチルペ'ンチル-(C=O)-	H	
I-17	L-アスコルビン酸	2-メチルブ'ロビ'ル-(C=O)-	H	
I-18	L-アスコルビン酸	シクロペ'ンチル-(C=O)-	H	
I-19	L-アスコルビン酸	ジ'エチルアミノ-(C=O)-	H	30
I-20	L-アスコルビン酸	ジ'エチルアミノ-(C=O)-	ジ'エチルアミノ-(C=O)-	
I-21	L-アスコルビン酸	フェニル-NH-(C=O)-	H	
I-22	L-アスコルビン酸	ヘキシル-NH-(C=O)-	ヘキシル-NH-(C=O)-	
I-23	L-アスコルビン酸	t-ブ'チル-(C=O)-	エチル-(C=O)-	
I-24	L-アスコルビン酸	イチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-	
I-25	L-アスコルビン酸	イチル-O-(C=O)-	H	
I-26	L-アスコルビン酸	フェニル-O-(C=O)-	H	
I-27	L-アスコルビン酸	4-HO-フェニル-(C=O)-	H	
I-28	L-アスコルビン酸	2-ブ'ルホ'ルニルメチル-(C=O)-	H	40
I-29	L-アスコルビン酸	3, 4-(HO) ₂ -フェニル-(C=O)-	H	
I-30	L-アスコルビン酸	i-ブ'ロビ'ル-(C=O)-	i-ブ'ロビ'ル-(C=O)-	
I-31	L-アスコルビン酸	イチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-	

に特定される1種又は2種以上の化合物を含む、黑白水性フォトサーモグラフィ材料。

【請求項22】

該親水性バインダーが、ゼラチン又はゼラチン誘導体であり、銀ベンゾトリアゾールが、主要な被還元性銀イオン源であり、そして該還元剤が、化合物I-1、I-2、I-7、及びI-9のうちの1種又は2種以上である、請求項21に記載の材料。

【請求項23】

a) 親水性ポリマー・バインダー又は水分散性ポリマー・ラテックス・バインダー、及び反応するように組み合わされた、感光性ハロゲン化銀、イミノ基を含有する化合物の銀塩を含む非感光性の被還元性銀イオン源、該非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤を含む1つ又は2つ以上の表側の熱現像可能な画像形成層を表側に有して成る支持体を含む黑白フォトサーモグラフィ材料であって、そして、

該材料が、該支持体の裏側に、親水性ポリマー・バインダー又は水分散性ポリマー・ラテックス・バインダー、及び反応するように組み合わされた、感光性ハロゲン化銀、イミノ基を含有する化合物の銀塩を含む非感光性の被還元性銀イオン源、及び該非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤を含む1つ又は2つ以上の裏側の熱現像可能な画像形成層を含み、そして、

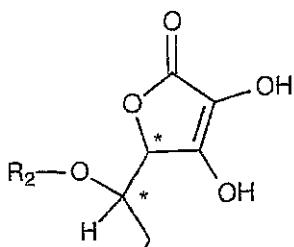
b) 該支持体のいずれか又は両方の側で、該1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層上に配置された最も外側の随意選択的な保護層を有し、そして、

ここで、該支持体の両側の該1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層、又は存在する場合は該1つ又は2つ以上の保護層は、同じ又は異なる組成を有しており、そして、

該支持体の両側の該還元剤は同じ又は異なるものであって、各還元剤が、下記構造(I)

:

【化4】



(I)

20

(上記式中、R₁及びR₂は独立して水素、又は炭素原子数11以下のアシル基であり、ただし、R₁及びR₂のうちの少なくとも一方はアシル基であるものとする)
によって表される化合物、又はそれらの混合物である、
黑白フォトサーモグラフィ材料。

【請求項24】

(A) 請求項13に記載のフォトサーモグラフィ材料に像様露光を施すことにより、潜像を形成し、

(B) 同時に又は続いて、該露光されたフォトサーモグラフィ材料を加熱することにより、該潜像を現像して可視像にする
ことを含む可視像形成方法。

【請求項25】

該熱現像可能な材料が透明な支持体を含み、該画像形成法が：

(C) 画像形成用輻射線源と、画像形成用輻射線に対して感光する画像形成性材料との間に、可視像を有する露光され熱現像された材料を置き、そして

(D) 該画像形成性材料を、該露光され熱現像された材料に含まれる該可視像を通過する画像形成用輻射線に暴露することにより、該画像形成性材料に画像を提供することをさらに含む、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

30

40

50

該像様露光が、可視光又はX線を使用して行われる、請求項24に記載の方法。

【請求項27】

該熱現像可能な材料が、画像形成中に1種又は2種以上の熒光増感スクリーンと組み合わされて配置される、請求項24に記載の方法。

【請求項28】

該露光されたフォトサーモグラフィ材料が、医療診断のために使用される、請求項24に記載の方法。

【請求項29】

(A) 請求項23に記載のフォトサーモグラフィ材料に像様露光を施すことにより、潜像を形成し、そして

(B) 同時に又は続いて、該露光されたフォトサーモグラフィ材料を加熱することにより、該潜像を現像して可視像にすることを含む可視像形成方法。

【請求項30】

つ又は2つ以上の熒光増感スクリーンと組み合わされて配置された、請求項13に記載のフォトサーモグラフィ材料を含む画像形成用集成体。

【請求項31】

請求項30に記載の画像形成用集成体をX線に暴露することを含む、黑白画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非感光性の銀イオン源のための還元剤として或る特定のアスコルビン酸化合物を含む熱現像可能な組成物及び画像形成材料(サーモグラフィ材料及びフォトサーモグラフィ材料の両方)に関する。これらの化合物を含有する画像形成材料は、改善された処理後安定性を有する。

【背景技術】

【0002】

化学線によって画像形成され、次いで熱を用いて、しかも液体処理なしで現像される銀含有フォトサーモグラフィ画像形成材料(すなわち熱現像可能な感光性画像形成材料)が長年にわたって当業者に知られている。このような材料は、特定の電磁線(例えばX線、紫外線、可視光、又は赤外線)による像様露光をフォトサーモグラフィ材料に施すことにより画像が形成され、この画像が熱エネルギーの使用により現像されるような記録プロセスにおいて使用される。「ドライシルバー」材料としても知られているこれらの材料は、一般に、下記の(a)~(d)がコーティングされている支持体を含む：(a)光触媒(すなわちハロゲン化銀のような感光性化合物)であって、前記露光が施されると露光された粒子に潜像を提供し、これらの粒子が現像工程において銀画像を続いて形成するための触媒として作用することができる、光触媒、(b)相対的又は完全に非感光性の被還元性銀イオン源、(c)被還元性銀イオンのための還元性組成物(通常は現像剤を含む)、及び(d)親水性又は疎水性のバインダー。この潜像は次いで熱エネルギーを加えることにより現像される。

【0003】

フォトサーモグラフィ材料において、写真ハロゲン化銀に露光を施すと、銀原子を含有する小さなクラスタ(Ag^0)_nが生成される。潜像として当業者に知られるこれらのクラスタの像様分布は一般に、通常の手段によっては見ることができない。このように感光性材料はさらに現像して可視像を生成しなければならない。このことは、潜像の銀含有クラスタを担持するハロゲン化銀粒子に触媒的に近接した関係にある銀イオンを還元することにより達成される。このことは黑白画像を生成する。非感光性銀源は可視黑白ネガティブ画像を形成するために触媒的に還元されるが、これに対して、ハロゲン化銀のほとんどは一般にはハロゲン化銀として残り、還元されない。

【0004】

フォトサーモグラフィ材料において、しばしば「現像剤」と呼ばれる被還元性銀イオン

10

20

30

40

50

のための還元剤は、潜像の存在において銀イオンを金属銀に還元することができ、そして、反応を引き起こすのに十分な温度に加熱されるまでは活性が好ましくは比較的低い任意の化合物となることができる。フォトサーモグラフィ材料のための現像剤として機能する種々様々なクラスの化合物が、文献において開示されている。高温において、被還元性銀イオンは還元剤によって還元される。フォトサーモグラフィ材料において、加熱時にはこの反応は、潜像を取り囲む領域内に優先的に発生する。この反応は、画像形成層内の調色剤及びその他の成分の存在に応じて、黄色から濃い黒までの範囲の色を有する金属銀のネガティブ画像を生成する。

【0005】

フォトサーモグラフィと写真との違い

10

画像形成の当業者は以前より、フォトサーモグラフィ分野は写真分野とは明らかに区別されることを認識している。フォトサーモグラフィ材料は、水性処理溶液による処理を必要とするコンベンショナルなハロゲン化銀写真材料とは著しく異なる。

【0006】

フォトサーモグラフィ画像形成材料の場合、材料内部に内蔵された現像剤の反応の結果として、熱によって可視像が形成される。この乾式現像にとっては50℃以上の加熱が必要である。対照的に、コンベンショナルな写真画像形成材料は、可視像を提供するために、より穏やかな温度(30℃～50℃)の水性処理浴内で処理することを必要とする。

【0007】

フォトサーモグラフィ材料の場合、光を捕らえるためにハロゲン化銀は少量しか使用されず、そして熱現像によって可視像を発生させるために、非感光性の被還元性銀イオン源(例えばカルボン酸銀塩又は銀ベンゾトリアゾール)が使用される。このように、画像形成済感光性ハロゲン化銀は、非感光性の被還元性銀イオン源及び内蔵された還元剤に関する物理的現像プロセスのための触媒として役立つ。対照的に、コンベンショナルな湿式処理型黑白写真材料は銀の1形態(すなわちハロゲン化銀)だけを使用する。この銀形態は、化学的現像時には、それ自体が少なくとも部分的に銀画像に変換され、又は、物理的現像時には、外部銀源(又は、対応する金属に還元されると黒画像を形成する他の被還元性金属イオン)の添加を必要とする。このように、フォトサーモグラフィ材料が必要とする単位面積当たりのハロゲン化銀量は、コンベンショナルな湿式処理型写真材料中に使用される量のわずかな割合にすぎない。

20

30

【0008】

フォトサーモグラフィ材料の場合、画像形成のための「化学物質」の全てが、材料自体内部に内蔵される。例えば、このような材料は現像剤(すなわち、被還元性金属イオンのための還元剤)を含むのに対して、コンベンショナルな写真材料は通常これを含まない。いわゆる「インスタント写真」においてでさえ、現像が望まれるまで、現像剤化学物質は、感光性ハロゲン化銀から物理的に分離されている。フォトサーモグラフィ材料内に現像剤を内蔵することにより、種々のタイプの「カブリ」又は他の望ましくないセンシトメトリーの副作用の生成が増大するおそれがある。従って、これらの問題を最小限に抑えるべく、フォトサーモグラフィ材料の調製及び製造に多大の努力が為されている。

40

【0009】

さらに、フォトサーモグラフィ材料の場合、未露光のハロゲン化銀は一般に、現像後に無傷のまま残り、材料は更なる画像形成及び現像に対して安定化されなければならない。対照的に、溶液現像後にコンベンショナルな写真材料からハロゲン化銀が除去されることにより、更なる画像形成が防止される(すなわち水性定着工程)。

【0010】

フォトサーモグラフィ材料は乾式熱処理を必要とするので、コンベンショナルな湿式処理型ハロゲン化銀写真材料と比較して、明らかに異なる問題を提示し、そして製造時及び使用時に異なる材料を必要とする。コンベンショナルなハロゲン化銀写真材料において1つの効果を有する添加剤は、基礎となる化学物質が著しく込み入っているフォトサーモグラフィ材料中に内蔵されると、全く異なった挙動を示すことがある。コンベンショナルな

50

写真材料における例えば安定剤、カブリ防止剤、スピード促進剤、超色増感剤、並びに分光増感剤及び化学増感剤のような添加剤を内蔵しても、このような添加剤がフォトサーモグラフィ材料において有益であるか又は有害であるかは予測できない。例えば、コンベンショナルな写真材料において有用な写真カブリ防止剤がフォトサーモグラフィ材料中に内蔵されると種々のタイプのカブリを引き起こすこと、又は、写真材料において効果的な超色増感剤が、フォトサーモグラフィ材料中では不活性であることは珍しいことではない。

【0011】

フォトサーモグラフィ材料と写真材料とのこれらの違い及びその他の違いは、上述の Imaging Processes and Materials, (Nebletteの第8版), Unconventional Imaging Processes, E. Brinckman他(編), The Focal Press, London and New York, 1978, 第74-75, Zou他, J. Imaging Sci. Technol. 1996, 40, 第94-103頁、及びM. R. V. Sahyun, J. Imaging Sci. Technol. 1998, 42, 23に記載されている。 10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

フォトサーモグラフィ材料は、X線ラジオグラフィにおいて幅広い用途を達成していない。なぜならば、これらは写真スピードが比較的に遅く、あるいは、種々のコンベンショナルな画像形成成分に伴うヘイズを示したからである。

【0013】

フォトサーモグラフィ材料は当業者において、ベンゾトリアゾールの銀塩及びその誘導体の銀塩を含む種々の非感光性の被還元性銀イオン源を含むことが記載されている[例えば米国特許第6,576,410号明細書(Zou他)参照]。 20

【0014】

フォトサーモグラフィ材料中で銀ベンゾトリアゾール中の銀イオンを銀金属に還元するためには、比較的強力な還元剤が必要となる。選択される典型的な現像剤は、アスコルビン酸であり、アスコルビン酸は、有用なフォトスピード、十分な D_{max} 及び低い D_{min} を提供することが判っている。アスコルビン酸の誘導体(例えばエステル)はまた、有機銀塩中の銀イオンのための還元剤として記載されている。例えばアスコルビン酸パルミテート及びジパルミテートが、米国特許第4,543,309号明細書(Hirabayashi他)及び同第4,451,561号明細書(Hirabayashi他)において、これを目的として記載されており、また、アスコルビン酸ステアレート、ミリストート及びラウレートが、米国特許第3,832,186号明細書(Masuda他)及び同第3,881,938号明細書(Masuda他)及び仏国特許第1,542,505号(Okubo他)において、これを目的として記載されている。 30

【0015】

銀ベンゾトリアゾール及び比較的強力な還元剤を必要とする他の有機銀塩を使用して、熱現像可能な材料を現像する作業が当業者において続けられている。いくつかの画像形成システムは、特に、水性画像形成材料において、画像不安定性を招くおそれのある成分を含むので、最適なセンシトメトリック特性を得るために、そして画像形成済材料の処理後光安定性を改善するために、最適な銀イオン還元剤を見いだすことが依然として必要である。 40

【課題を解決するための手段】

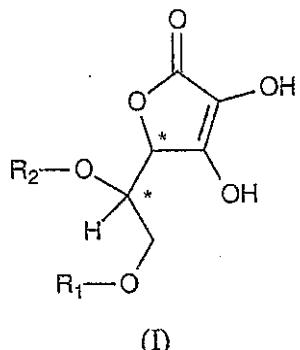
【0016】

本発明は、バインダー、並びに、反応するように組み合わされた、イミノ基を含有する化合物を含む非感光性の被還元性銀イオン源、及び前記非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤を含んで成る熱現像可能な組成物であって、

該還元剤が、下記構造(I):

【0017】

【化1】



10

20

30

40

50

【0018】

(上記式中、R₁及びR₂は独立して水素、又は炭素原子数11以下のアシル基であるが、ただし、R₁及びR₂のうちの少なくとも一方はアシル基であるものとする)

によって表される化合物、又はそれらの混合物である熱現像可能な組成物を提供する。

【0019】

本発明はまた、支持体、並びに該支持体の少なくとも一方の側に、バインダー、及び反応するように組み合わされた、感光性ハロゲン化銀、イミノ基を含有する化合物の銀塩を含む非感光性の被還元性銀イオン源、前記非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤を含む1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層、並びに随意選択的に、該1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層上に配置された最も外側の保護層を含んで成る黑白フォトサーモグラフィ材料であって、

該還元剤が、上記構造(I)によって表される化合物、又はそれらの混合物である黑白フォトサーモグラフィ材料を提供する。

【0020】

本発明の好ましい実施態様の場合、黑白水性フォトサーモグラフィ材料は、a) ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリ(ビニルアルコール)、もしくはセルロース系材料、又は水分散性高分子ラテックスである親水性バインダー、及び反応するように組み合わされた、

大部分が平板状粒子として提供される、予め形成された感光性の臭化銀、ヨウ臭化銀、又はこれらの混合物、

少なくとも1種がベンゾトリアゾールの銀塩である1種又は2種以上の有機銀塩を含む非感光性の被還元性銀イオン源、

該非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤をそれぞれが含む1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層、及び

b) 該1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層上に配置されている随意選択的な最も外側の保護層

を少なくとも一方の側に有して成る透明な支持体を含み、そして

該還元剤は、以下に記載の表I化合物リストから選択されるか、またはそれらの混合物である。

【0021】

更なる好ましい実施態様の場合、黑白フォトサーモグラフィ材料は、a)親水性ポリマーバインダー又は水分散性ポリマー・ラテックス・バインダー、及び反応するように組み合わされた、感光性ハロゲン化銀、イミノ基を含有する化合物の銀塩を含む非感光性の被還元性銀イオン源、該非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤を含む1つ又は2つ以上の表側の熱現像可能な画像形成層を表側に有して成る支持体を含み、そして、

該材料は、該支持体の裏側に、親水性ポリマーバインダー又は水分散性ポリマー・ラテ

ックス・バインダー、及び反応するように組み合わされた、感光性ハロゲン化銀、イミノ基を含有する化合物の銀塩を含む非感光性の被還元性銀イオン源、及び該非感光性の被還元性銀イオン源のための還元剤を含む1つ又は2つ以上の裏側の熱現像可能な画像形成層を含み、そして、

b) 該支持体のいずれか又は両方の側で、該1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層上に配置された最も外側の随意選択的な保護層を有し、そして、

ここで、該支持体の両側の該1つ又は2つ以上の熱現像可能な画像形成層、又は存在する場合は該1つ又は2つ以上の保護層は、同じ又は異なる組成を有しており、そして、

該支持体の両側の該還元剤は同じ又は異なるものであって、各還元剤は、上記構造(I)によって表される化合物、又はそれらの混合物である。

10

【0022】

本発明はまた、

(A) 本発明のフォトサーモグラフィ材料に像様露光を施すことにより、潜像を形成し、そして

(B) 同時に又は続いて、該露光されたフォトサーモグラフィ材料を加熱することにより、該潜像を現像して可視像にすることを含む、可視像形成方法を提供する。

【0023】

上記方法が、透明な支持体を含む該熱現像可能な材料を使用して実施される場合、該画像形成法はさらに：

(C) 画像形成用輻射線源と、画像形成用輻射線に対して感光する画像形成性材料との間に、可視像を有する露光され熱現像された材料を置き、そして

(D) 該画像形成性材料を、該該露光され熱現像された材料に含まれる該可視像を通過する画像形成用輻射線に暴露することにより、該画像形成性材料に画像を提供することを含む。

【0024】

本発明のサーモグラフィ材料は、画像を提供するために同じ様に使用することができるが、しかし、潜像は熱エネルギーを使用して形成され、現像は画像形成を伴って同時に起きる。

20

【0025】

本発明のサーモグラフィ材料及びフォトサーモグラフィ材料の両方において形成される画像は、医療診断のために使用することができる。

30

【0026】

本発明の画像形成用集成体は、1つ又は2つ以上の熒光体増感スクリーンと組み合わされて配置された、本発明のフォトサーモグラフィ材料を含む。黑白画像形成方法は、この場合、この画像形成用集成体をX線に暴露することを含むことができる。

40

【0027】

構造Iによって本明細書中に記載された特定のアスコルビン酸誘導体が、イミノ基を含有する銀塩、例えば銀ベンゾトリアゾール中の被還元性銀イオンを含む熱現像可能な材料中で得られる画像の改善された処理後安定性を提供することを、我々は見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明の熱現像可能な材料は、黑白又はカラーのフォトサーモグラフィ、並びに電子的に生成される黑白又はカラーのハードコピー記録に使用することができる。これらの材料は、マイクロフィルム用途、ラジオグラフィ画像形成(例えばデジタル医療用画像形成)、X線ラジオグラフィ、及び工業用ラジオグラフィにおいて使用することができる。さらに、これらの材料をグラフィックアーツ分野(例えばイメージセッティング、写真植字)、印刷版の製造、密着印画、複写(「デューピング」)及び校正に使用可能にするために、これらの材料の350~450 nmの吸光度は低い(0.5未満)ことが望ましい。

【0029】

50

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、医療診断に使用するための可視光又はX線に応答して、ヒト又は動物の患者の医学的な画像を形成するのに特に有用である。このような用途の一例としては、胸部画像形成、マンモグラフィ用、歯科用画像形成、整形外科用画像形成、一般医療用ラジオグラフィ、治療用ラジオグラフィ、獣医用ラジオグラフィ、及びオートラジオグラフィが挙げられる。X線に対する感度は、熒光体を使用することにより高めることができる。X線と一緒に使用される場合には、本発明のフォトサーモグラフィ材料は、1つ又は2つ以上の熒光体増感スクリーンとの組み合わせ、又はフォトサーモグラフィ乳剤内に内蔵された熒光体との組み合わせ、又はこれらの組み合わせで使用することができる。

【0030】

10

本発明のフォトサーモグラフィ材料を、任意の好適な波長の輻射線に対して感光させることができる。従つていくつかの実施態様の場合、これらの材料は、電磁スペクトルの紫外線、可視光、赤外線、又は近赤外線波長で感光する。これらの実施態様の場合、材料は、好ましくは350 nmを上回る輻射線に対して感光する(例えば350~1100 nmに対する感度)。特定のスペクトル領域に対する感度は、種々の増感色素を使用することにより高められる。

【0031】

20

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、可視光又はX線(例えばX線リソグラフィ及び工業用ラジオグラフィ)の非医療用途にも有用である。このような及びその他の画像形成用途において、フォトサーモグラフィ材料は「両側」型であることがしばしば望ましい。

【0032】

本発明の熱現像可能な材料のいくつかの実施態様の場合、画像形成に必要な成分は、支持体の一方の側(「表側」)上の1つ又は2つ以上の画像形成層又は乳剤層内にあることができる。フォトサーモグラフィ材料のための感光性光触媒(例えば感光性ハロゲン化銀)又は非感光性の被還元性銀イオン源、又はその両方を含有する層を、本明細書においては乳剤層と呼ぶ。フォトサーモグラフィ材料の場合、光触媒と非感光性の被還元性銀イオン源とは、触媒的に近接した関係にあり、同じ乳剤層内にある。材料の「裏側」(非乳剤側又は非画像形成側)上に、導電層、ハレーション防止層、保護層、及び静電防止層及び搬送可能化層を含む種々の非画像形成層を配置することもできる。

【0033】

30

またこのような事例において、支持体の「表側」又は画像形成側又は乳剤側上には、保護トップコート層、プライマー層、中間層、不透明層、静電防止層、ハレーション防止層、アキュータンス層、補助層、及び当業者にとって容易に明らかなその他の層を含む種々の非画像形成層を配置することもできる。

【0034】

40

いくつかの用途の場合、熱現像可能な材料は「両側」又は「デュプリタイプ」型であり、そして支持体の両側上に同じ又は異なるフォトサーモグラフィ・コーティング(又は画像形成層)を有することが有用である。このような構造において、それぞれの側は、1つ又は2つ以上の保護トップコート層、プライマー層、中間層、静電防止層、アキュータンス層、ハレーション防止層、補助層、導電層、クロスオーバー防止層、及び当業者にとって容易に明らかなその他の層を含むこともできる。

【0035】

本発明のフォトサーモグラフィ材料が、像様露光後又は像様露光と同時にほとんど水のない状態で以下に記載するように熱現像されると、銀画像(好ましくは黑白銀画像)が得られる。

【0036】

50

定義

本明細書中に使用するように：

本発明のフォトサーモグラフィ材料の説明中、「一つ」の成分とは、その成分の少なくとも1種を意味する[例えば、構造(I)の複数種のアスコルビン酸誘導体]。

【0037】

本明細書中に使用される、ほとんど水のない状態における加熱とは、存在する周囲水蒸気をほとんど上回らない状態で50 ~ 250 の温度で加熱することを意味する。「ほとんど水のない状態」という用語は、反応系が空気中の水とほぼ平衡しており、反応を誘発又は促進するための水が、材料外部からことさら又は積極的に供給されることはないと意味する。このような状態は、T. H. James, *The Theory of the Photographic Process*, 第4版, Eastman Kodak Company, Rochester, NY, 1977, 第374頁に記載されている。

【0038】

「フォトサーモグラフィ材料」は、1つ以上のフォトサーモグラフィ乳剤層又はフォトサーモグラフィ乳剤層セット(この場合、感光性ハロゲン化銀及び被還元性銀イオン源は1つの層内にあり、その他の主要成分又は望ましい添加剤は、所望の通りに、同じ層又は隣接するコーティング層内に分配される)を含む構造を意味する。これらの材料はまた多層構造を含む。これらの多層構造において、1種又は2種以上の画像形成成分は異なる層内にあるが、しかし「反応するように組み合わされた関係」にある。例えば、1つの層が非感光性の被還元性銀イオン源を含むことができ、別の層が還元剤及び/又は感光性ハロゲン化銀を含むことができる。

【0039】

「サーモグラフィ材料」は同様に構成することができるが、しかし意図的に非感光性である(従って感光性ハロゲン化銀は意図的に添加されない)。

【0040】

フォトサーモグラフィにおいて使用される場合、「像様露光」という用語は、電磁線を用いて潜像を提供する任意の露光手段によって材料が画像形成されることを意味する。このことは、例えば感光性材料上への投影によって画像が形成されるアナログ露光によるもの、並びに、走査レーザー線の変調のような、一度に1画素ずつ画像が形成されるデジタル露光によるものを含む。

【0041】

サーモグラフィにおいて使用される場合、「像様露光」という用語は、任意の好適な熱エネルギー画像形成用源、例えばサーマル印刷ヘッドを使用して材料が画像形成されることを意味する。

【0042】

「触媒的に近接した関係」又は「反応するように組み合わされた関係」は、材料が同一層内又は隣接層内にあるので、これらの材料が熱画像形成中及び熱現像中に互いに容易に接触するようになっていることを意味する。

【0043】

「乳剤層」、「画像形成層」、又は「フォトサーモグラフィ(又は「サーモグラフィ)乳剤層」は、感光性ハロゲン化銀(サーモグラフィ中には存在しない)及び/又は非感光性の被還元性銀イオン源を含有するフォトサーモグラフィ(サーモグラフィ)材料層を意味する。前記用語は、感光性ハロゲン化銀及び/又は非感光性の被還元性銀イオン源に加えて、追加の主要成分及び/又は望ましい添加剤、例えば還元剤を含有する材料層を意味することができる。これらの層は通常、支持体の「表側」として知られている面上に位置するが、しかし支持体の両側に位置することもできる。

【0044】

加えて「表側」はまた一般に、画像形成用輻射線に最初に当たられる熱現像可能な材料の側を意味し、そして「裏側」は一般に、熱現像可能な材料の反対側を意味する。

【0045】

「光触媒」とは、輻射線による露光の際に化合物を提供するハロゲン化銀のような感光性化合物を意味し、この感光性化合物により提供された化合物は、引き継ぎ行われる画像形成材料の現像のための触媒として作用することができる。

【0046】

本明細書中に使用される材料の多くは溶液として提供される。「活性成分」という用語

10

20

30

40

50

は、試料中に含有される所望の材料の量又はパーセンテージを意味する。本明細書中に挙げられた全ての量は、添加された活性成分の量である。

【0047】

「紫外スペクトル領域」とは、410 nm以下、好ましくは100 nm～410 nmのスペクトル領域を意味するが、これらの領域の一部は人間の肉眼で見ることができる場合がある。より好ましくは紫外スペクトル領域は、190～405 nmの領域である。

【0048】

「可視スペクトル領域」とは、400 nm～700 nmのスペクトル領域を意味する。

「短波長可視スペクトル領域」とは、400 nm～450 nmのスペクトル領域を意味する。

「赤スペクトル領域」とは、600 nm～700 nmのスペクトル領域を意味する。

10

【0049】

「赤外スペクトル領域」とは、700 nm～1400 nmのスペクトル領域を意味する。

「非感光性」とは、意図的には感光しないことを意味する。

「透明」とは、さほどの散乱又は吸収なしに可視光又は画像形成用輻射線を透過させることができることを意味する。

【0050】

センシトメトリックな用語である吸光度は光学濃度(OD)の別の用語である。

センシトメトリックな用語である「フォトスピード」、「スピード」又は「写真スピード」(感度としても知られる)、吸光度、コントラスト、 D_{min} 及び D_{max} は、画像形成分野の当業者に知られている従来通りの定義を有する。フォトサーモグラフィ材料の場合、 D_{min} は本明細書中では、フォトサーモグラフィ材料が輻射線による露光を予め施されることなしに熱現像されるときに達成される画像濃度として考えられる。 D_{min} は、基準マークの露光側上の8つの最低濃度値の平均である。 D_{max} は、画像形成済領域内のフィルムの最大濃度である。

20

【0051】

「スピード-2」は、 D_{min} を1.00上回る濃度値に相当する $\log 1/E + 4$ であり、Eは露光(ergs/cm^2)である。

【0052】

本明細書中に使用される「有機銀配位子」という用語は、銀原子と一緒に結合を形成することができる有機分子を意味する。このように形成された化合物は技術的には銀配位化合物であるが、銀塩ともしばしば呼ばれる。

30

【0053】

本明細書中に使用される化合物の場合、特に断りのない限りは、描かれた構造によって、特定の二重結合ジオメトリー(例えばcis又はtrans)を意図することはない。同様に、単結合及び二重結合を交互に有し、そして電荷が局在化されている化合物において、これらの構造は形式として描かれる。実際に、電子及び電荷双方の非局在化が、共役鎖全体にわたって存在する。

【0054】

当業者にはよく理解されているように、本明細書中に記載された化合物の場合、置換は許容されるだけではなくしばしば望ましく、そして特に断りのない限り、本発明において使用される化合物に関して、種々の置換基が予想される。従って、化合物が所与の式の「構造を有する」又は「誘導体」と称されるときには、当該置換が言語によって特定して排除されない限り、式の結合構造又はその構造内部の示された原子を変えない任意の置換が式内部に含まれる。

40

【0055】

或る特定の置換基の論議及び列挙を簡単にする手段として、「基」という用語は、置換することができる化学種、並びにこのように置換されない化学種を意味する。このように、「アルキル基」という用語は、純粋な炭化水素アルキル鎖、例えばメチル、エチル、n-プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、イソ-オクチル、及びオクタデシルだけでなく、当業者に知られた置換基を担持するアルキル鎖、例えばヒドロキシ、アルコキシ、フェニ

50

ル、ハロゲン原子(F、Cl、Br及びI)、シアノ、ニトロ、アミノ及びカルボキシをも含むものとする。例えば、アルキル基は、エーテル及びチオエーテル基(例えば $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2$ 及び $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2$)、ヒドロキシアルキル(例えば1,2-ジヒドロキシエチル)、ハロアルキル、ニトロアルキル、アルキルカルボキシ、カルボキシアルキル、カルボキサミド、スフホアルキル、及び当業者に容易に明らかな他の基を含む。他の活性成分と不都合に反応する置換基、例えば求電子性又は酸化性が極めて強い置換基はもちろん、不活性又は無害でないものとして当業者によって排除されることになる。

【0056】

リサーチディスクロージャ(Research Disclosure)は、Kenneth Mason Publications Ltd, Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, Englandの刊行物である(Emsworth Design Inc., 147 West 24th Street, New York, NY 10011からも入手可能)。

【0057】

本発明の他の観点、利点、及び利益が、本明細書中の詳細な説明、例及び特許請求の範囲から明らかである。

【0058】

光触媒

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、フォトサーモグラフィ乳剤層内に1種又は2種以上の光触媒を含む。有用な光触媒は典型的には感光性ハロゲン化銀、例えば臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、臭ヨウ化銀、塩臭ヨウ化銀、塩臭化銀、及び当業者には容易に明らかなその他のハロゲン化銀である。適切な比率でハロゲン化銀の混合物を使用することもできる。臭化銀及び臭ヨウ化銀がより好ましいハロゲン化銀であり、後者のハロゲン化銀は総ハロゲン化銀を基準として最大10モル%のヨウ化銀を有している。

【0059】

いくつかの実施態様の場合、係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/246,265号(Maskasky及びScacciaによって2002年9月18日付けで出願された)に記載されているように、より多くの量のヨウ化物が、ヨウ化物の飽和限界まで感光性ハロゲン化銀粒子内に存在することができる。

【0060】

ハロゲン化銀粒子は任意の晶癖、又は例えば立方体状、八面体状、四面体状、斜方晶系、菱形、十二面体状、その他の多面体状、平板状、薄層状、双晶状、又は小板状を含む形態を有してよく、また、結晶のエピタキシャル成長を有してよい。所望の場合には、異なる形態を有する粒子の混合物を採用することができる。立方体状及び平板状の形態(又はその両方)を有するハロゲン化銀粒子が好ましい。より好ましくは、ハロゲン化銀粒子は、大部分(総ハロゲン化銀量を基準として50%以上)が平板状粒子として存在する。

【0061】

ハロゲン化銀粒子は、全体にわたってハロゲン化物の均一な比を有していてよい。ハロゲン化銀粒子は、例えば臭化銀とヨウ化銀との比が連続的に変化する、段階的なハロゲン化物含量を有してよく、又はコア・シェル型であってもよい。このコア・シェル型のハロゲン化銀粒子は、1種又は2種以上のハロゲン化銀から成る不連続的なコアと、1種又は2種以上の異なるハロゲン化銀から成る不連続的なシェルとを有している。フォトサーモグラフィ材料に有用なコア・シェル型ハロゲン化銀粒子、及びこれらの材料の調製方法は、例えば米国特許第5,382,504号明細書(Shor他)に記載されている。イリジウム及び/又は銅でドープされたコア・シェル型及び非コア・シェル型粒子が、米国特許第5,434,043号明細書(Zou他)及び同第5,939,249号明細書(Zou)に記載されている。

【0062】

いくつかの事例において、米国特許第6,413,710号明細書(Shor他)に記載されているように、ヒドロキシテトラアザインデン又は1つ以上のメルカプト基を含むN-複素環式化合物の存在において、感光性ハロゲン化銀粒子を調製することが、有用であり得る。

【0063】

10

20

30

40

50

感光性ハロゲン化銀は、非感光性の被還元性銀イオン源と触媒的に近接した関係にある限り任意の様式で、乳剤層に添加する(又は乳剤層内部に形成する)ことができる。

【0064】

ハロゲン化銀粒子がex-situプロセスによって予め形成され、調製され、次いで非感光性の被還元性銀イオン源に添加されるか、又はこのイオン源と物理的に混合されることが好ましい。

【0065】

ex-situで調製されたハロゲン化銀の存在において、被還元性銀イオン源を形成することも好ましい。このようなプロセスにおいて、被還元性銀イオン源、例えばイミノ化合物の銀塩は、予め形成されたハロゲン化銀粒子の存在において形成される。ハロゲン化銀の存在において被還元性銀イオン源を共沈させると、2つの材料のより緊密な混合物が提供され[例えば米国特許第3,839,049号明細書(Simons)参照]、これにより「予め形成された乳剤」が提供される。

【0066】

ハロゲン化物含有化合物又はハロゲン含有化合物を有機銀塩に添加することにより、有機銀塩の銀をハロゲン化銀に部分的に変換するin-situプロセスを用いるのも効果的である。無機ハロゲン化物(例えば臭化亜鉛、臭化カルシウム又は臭化リチウム、又はヨウ化亜鉛、又はこれらの混合物)、又は有機ハロゲン含有化合物(例えばN-ブロモスクシニミド又は臭化水素酸ピリジニウムペルプロミド)を使用することができる。ハロゲン化銀のこのようなin-situ生成の詳細はよく知られており、例えば米国特許第3,457,075号明細書(Morgan他)に記載されている。

【0067】

これらのハロゲン化銀及び銀塩を調製する付加的な方法及びこれらのブレンドする様式が、リサーチディスクロージャ、1978年6月、第17029項、米国特許第3,700,458号明細書(Lindholm)及び同第4,076,539号明細書(Ikenoue他)、特開昭49-013224号公報(Fuji)、特開昭50-017216号公報(Fuji)、及び特開昭51-042529号公報(Fuji)に記載されている。

【0068】

一般に、本発明において使用される非平板状ハロゲン化銀粒子の、最大数マイクロメートル(μm)の平均直径は変化することができ、そしてハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズは通常0.01~1.5 μm である(好ましくは0.03~1.0 μm であり、より好ましくは0.05~0.8 μm である)。

【0069】

感光性ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズは、これらの粒子が球体の場合には平均直径によって表現され、これらの粒子が立体状、平板状又はその他の非球体形状の場合には、投影画像に対応する等価円の直径の平均によって表現される。代表的な粒子サイズ測定方法は、「Particle Size Analysis」、ASTM Symposium on Light Microscopy, R.P. Loveland, 1955, 第94-122頁、及びC. E. Mees 及びT. H. James, The Theory of the Photographic Process, 第3版, Macmillan, New York, 1966, 第2章に記載されている。粒子サイズ測定値は、粒子の投影面積又は直径の概算値で表すことができる。これらの測定値は、当該粒子の形状が実質的に均一ならば、相応に正確な結果をもたらす。

【0070】

本発明の最も好ましい実施態様の場合、ハロゲン化銀粒子は大部分が(50モル%以上の銀を基準とする)平板状ハロゲン化銀粒子として提供され、これらの平板状ハロゲン化銀粒子は、「超薄」と考えられ、0.02 μm 以上、0.10 μm 以下の平均厚を有している(好ましくは平均厚は、0.03 μm 以上、より好ましくは0.04 μm 以上であって、0.08 μm 以下、より好ましくは0.07 μm 以下である)。

【0071】

加えて、これらの超薄平板状粒子の等価円直径(ECD)は、0.5 μm 以上である(好ましくは0.75 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上である)。このECDは8 μm 以下である(好ましくは6 μm 以下、より好ましくは4 μm 以下である)。

10

20

30

40

50

【0072】

有用な平板状粒子のアスペクト比は最小5:1であり(好ましくは最小10:1、より好ましくは最小15:1である)、一般には50:1である。

【0073】

超薄平板状粒子の粒子サイズは、粒子サイズ測定分野において共通に採用される方法のいずれか、例えば上述の方法によって見極めることができる。

【0074】

このような目的で知られているコンベンショナルな金属ドーパントの1種又は2種以上を使用して、超薄平板状ハロゲン化銀粒子をドープすることもできる。これらの金属ドーパントの一例としては、リサーチディスクロージャ、第38957項、1996年9月及び米国特許第5,503,970号明細書(01m他)に記載されているものが挙げられる。好ましいドーパントは、イリジウム(III又はIV)塩及びルテニウム(II又はIII)塩を含む。

10

【0075】

in-situハロゲン化銀粒子とex-situハロゲン化銀粒子との混合物を使用することができる。

【0076】

本発明のフォトサーモグラフィ材料に使用される1種又は2種以上の感光性ハロゲン化銀は、好ましくは、非感光性の被還元性銀イオン源1モル当たり、0.005~0.5モル(より好ましくは0.01~0.25モル、最も好ましくは0.03~0.15モル)の量で存在する。

20

【0077】

化学増感剤

本発明のフォトサーモグラフィ材料において使用される感光性ハロゲン化銀は、任意の有用な化合物を使用して化学増感することができる。この化合物は、硫黄、テルル又はセレンを含有してよく、あるいは、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム又はイリジウム、又はこれらの組み合わせ、還元剤、例えばハロゲン化錫、又はこれらのうちのいずれかの組み合わせを含有する化合物を含んでよい。これらの材料の詳細は、例えば、T. H. James, *The Theory of the Photographic Process*, 第4版, Eastman Kodak Company, Rochester, NY, 1977, 第5章, 第149-169頁に記載されている。好適なコンベンショナルな化学増感処置及び化合物は、米国特許第1,623,499号明細書(Sheppard他)、同第2,399,083号明細書(Waller他)、同第3,297,447号明細書(McVeigh)、同第3,297,446号明細書(Dunn)、同第5,049,485号明細書(Deaton)、同第5,252,455号明細書(Deaton)、同第5,391,727号明細書(Deaton)、同第5,912,111号明細書(Lok他)、同第5,759,761号明細書(Lushington他)、同第6,296,998号明細書(Eikenberry他)、欧州特許出願公開第0 915 371号明細書(Lok他)、及び米国特許第5,691,127号明細書(Daubendiek他)にも記載されている。

30

【0078】

米国特許第6,296,998号明細書(Eikenberry他)及び同第6,322,961号明細書(Lam他)、同第4,810,626号明細書(Burgmaier他)、及び同第6,368,779号明細書(Lynch他)に記載されたものを含む、或る特定の置換型及び/又は無置換型チオ尿素を、化学増感剤として使用することができる。

40

【0079】

さらに別の有用な化学増感剤は、テルル及びセレン含有化合物を含む。これらの化合物は、米国特許出願公開第2002-0164549号明細書(Lynch他)、米国特許第5,158,892号(Sasaki他)、同第5,238,807号(Sasaki他)、同第5,942,384号(Arai他)、及び同第6,620,577号(Lynch他)に記載されている。

【0080】

本発明に使用するための貴金属増感剤は、金、白金、パラジウム及びイリジウムを含む。金(+1又は+3)増感が特に好ましく、米国特許第5,858,637号明細書(Eshelman他)及び同第5,759,761号明細書(Lushington他)に記載されている。金(III)化合物と、硫黄含有化合物又はテルル含有化合物との組み合わせが化学増感剤として有用であり、米国特許第6,423,481号明細書(Simpson他)に記載されている。

50

【0081】

加えて、酸化性条件においてハロゲン化銀粒子上で硫黄含有化合物を酸化的分解することができる。このような硫黄含有化合物の例は、米国特許第5,891,615号明細書(Winslow他)に記載された硫黄含有分光増感色素、及び係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/731,251号(Simpson, Burleva, 及びSakizadehにより2003年12月9日付けで出願)に記載された構造(PS)によって表されるジフェニルホスフィンスルフィド化合物を含む。

【0082】

化学増感剤は、一般にハロゲン化銀粒子の平均サイズに依存するコンベンショナルな量で、ハロゲン化銀乳剤を形成する際に使用することができる。一般に総量は、総銀1モル当たり 10^{-10} モル以上であり、そして好ましくは、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルである。上限は、使用される化合物、ハロゲン化銀のレベル、並びに平均粒子サイズ及び粒子形態に応じて変化することができる。

【0083】

分光増感剤

本発明のフォトサーモグラフィ構成要件において使用される感光性ハロゲン化銀は、紫外線、可視光及び/又は赤外線に対するハロゲン化銀の感度を高めることができる。採用可能な増感色素の一例としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポラー・シアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキサノール色素が挙げられる。分光増感色素は、フォトサーモグラフィ乳剤の化学的な仕上げ時ににおける任意の段階で添加することができるが、しかし一般には、化学増感が達成された後に添加される。

【0084】

米国特許第3,719,495号明細書(Lea)、同第4,396,712号明細書(Kinoshita他)、同第4,439,520号明細書(Kofron他)、同第4,690,883号明細書(Kubodera他)、同第4,840,882号明細書(Iwagaki他)、同第5,064,753号明細書(Kohno他)、同第5,281,515号明細書(Delprato他)、同第5,393,654号明細書(Burrows他)、同第5,441,866号明細書(Miller他)、同第5,508,162号明細書(Dankosh)、同第5,510,236号明細書(Dankosh)、同第5,541,054号明細書(Miller他)、特開2000-063690号公報(Tanaka他)、同2000-112054号公報(Fukusaka他)、同2000-273329号公報(Tanaka他)、同2001-005145号公報(Arai他)、同2001-064527号公報(Oshiyama他)、及び同2001-154305号公報(Kita他)に記載されているような好適な増感色素を本発明の実施において使用することができる。有用な分光増感色素は、リサーチディスクロージヤ、1989年12月、第308119項、セクションIVにも記載されている。

【0085】

分光増感色素の特定の組み合わせに関する教示はまた、米国特許第4,581,329号明細書(Sugimoto他)、同第4,582,786号明細書(Ikeda他)、同第4,609,621号明細書(Sugimoto他)、同第4,675,279号明細書(Shuto他)、同第4,678,741号明細書(Yamada他)、同第4,720,451号明細書(Shuto他)、同第4,818,675号明細書(Miyasaka他)、同第4,945,036号明細書(Arai他)、及び同第4,952,491号明細書(Nishikawa他)にも提供されている。

【0086】

光又は熱の作用により色を失う分光増感色素も有用である。このような色素は、米国特許第4,524,128号明細書(Edwards他)、特開2001-109101号公報(Adachi)、同2001-154305号公報(Kita他)、及び同2001-183770号公報(Hanyu他)に記載されている。

【0087】

色素は超色増感の目的で選択することにより、各色素を単独で使用することにより達成可能な感度の和よりも著しく高い感度を得ることも可能である。

【0088】

添加される分光増感色素の適量は一般に、ハロゲン化銀1モル当たり、 $10^{-10} \sim 10^{-1}$ モルであり、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルである。

【0089】

非感光性の被還元性銀イオン源

10

20

30

40

40

50

本発明の熱現像可能な材料中に使用される非感光性の被還元性銀イオン源は、被還元性銀(I)イオンを含有するいかなる金属有機化合物であってもよい。このような化合物は一般に、配位子の有機銀塩である。これらの銀塩は、光に対して比較的安定であり、そして、露光されたハロゲン化銀(フォトサーモグラフィ材料の場合)及び還元剤の存在において50以上に加熱されると、銀画像を形成する。

【0090】

窒素含有複素環式化合物の銀塩が好ましく、そして特に本発明において好ましい水性材料中では、イミノ基を含有する化合物の1種又は2種以上の銀塩が特に好ましい。このタイプの代表的な化合物の好ましい例としては、ベンゾトリニアゾールの銀塩及びこれらの置換型誘導体(例えば、銀メチルベンゾトリニアゾール及び銀5-クロロベンゾトリニアゾール)、1,2,4-トリニアゾール又は1-H-テトラゾール、例えば米国特許第4,220,709号明細書(deMauriac)に記載されているようなフェニルメルカプトテトラゾールの銀塩、及び、米国特許第4,260,677号明細書(Winslow他)に記載されているようなイミダゾール及びイミダゾール誘導体の銀塩が挙げられる。このタイプの特に有用な銀塩は、ベンゾトリニアゾールの銀塩及びこれらの置換型誘導体、又はこれらの塩類のうちの2種又は3種以上の混合物である。フォトサーモグラフィ乳剤及び本発明の材料中では、ベンゾトリニアゾールの銀塩が最も好ましい。

【0091】

他の銀塩は、有機銀塩の総モルを基準として「少」量(50モル%未満)で存在する場合には、使用することができる。

【0092】

メルカプト基又はチオ基、及びこれらの誘導体を含有する複素環式化合物の銀塩を使用することもできる。このような複素環式核の一例としては、米国特許第4,123,274号明細書(Knight他)及び同第3,785,830号明細書(Sullivan他)に記載されているようなトリニアゾール、オキサゾール、チアゾール、チアゾリン、イミダゾール、ジアゾール、ピリジン、及びトリアジンが挙げられる。複素環式核を含有しないメルカプト置換型化合物又はチオ置換型化合物の他の有用な銀塩の例は、チオグリコール酸の銀塩、ジチオカルボン酸の銀塩、及びチオアミドの銀塩を含む。

【0093】

長鎖脂肪族又は芳香族カルボン酸の銀塩を含む有機酸の銀塩は少量で含むこともできる。これらの鎖の炭素原子数は、10~30、好ましくは15~28である。ベヘン酸銀が、単独の、又は他のカルボン酸銀塩と混合された好ましいカルボン酸銀塩である。

【0094】

被還元性銀イオン源は、米国特許第6,355,408号明細書(Whitcomb他)(参考のため本明細書中に引用する)に記載されているようなコア・シェル型銀塩であってもよい。前記明細書の場合、コアは1種又は2種以上の銀塩を有し、シェルは1種又は2種以上の異なる銀塩を有する。

【0095】

他の有用な非感光性の被還元性銀イオン源は、米国特許第6,566,045号明細書(Whitcomb)に記載された2つの異なる銀塩を含む銀二量体化合物である。

【0096】

本発明の実施におけるさらに別の有用な非感光性の被還元性銀イオン源は、1種又は2種以上の感光性ハロゲン化銀、又は1種又は2種以上の非感光性無機金属塩又は銀非含有有機塩を含む一次コアと、一次コアを少なくとも部分的に覆うシェルとを含む銀コア・シェル型銀塩であって、シェルは1種又は2種以上の非感光性銀塩を含み、これらの銀塩のそれぞれは有機銀配位子を含む。このような化合物は、係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/208,603号明細書(Bokhonov, Burleva, Whitcomb, Howlader及びLeichterによって2002年7月30日付けで出願)に記載されている。

【0097】

1種又は2種以上の非感光性の被還元性銀イオン源は、乳剤層の総乾燥重量を基準として

10

20

30

40

50

、好ましくは5重量%～70重量%の量で、より好ましくは10重量%～50重量%の量で存在する。あるいは、被還元性銀イオン源の量は一般に、乾燥フォトサーモグラフィ材料の0.001～0.2モル/m²の量(好ましくは前記材料の0.01～0.05モル/m²の量)で存在する。

【0098】

本発明のフォトサーモグラフィ材料中の(全ての銀源からの)総銀量は一般に、0.002モル/m²以上、好ましくは0.01～0.05モル/m²である。本発明のサーモグラフィ材料中の銀量は一般に、0.02モル/m²である。

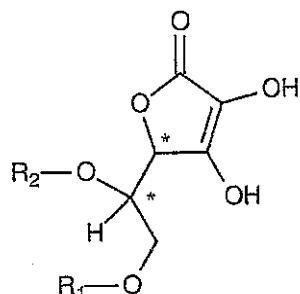
【0099】

還元剤

本発明において有用な還元剤(又は「現像剤」)は、下記構造(I)によって表されるアスコルビン酸化合物(又は誘導体)である：

【0100】

【化2】



(I)

10

20

30

40

【0101】

上記式中、R₁及びR₂は独立して水素及び/又は同じ又は異なるアシル基[R₃-(C=O)-又はR₃-L-(C=O)-]であるが、ただし、R₁及びR₂は両方ともに水素であることはないものとする。アシル基の炭素原子数はそれぞれ11以下であり、そして好ましくは各アシル基は分枝状であり、且つ/又は1つ以上の環を含有する。アシル基は、官能基、例えばエーテル、ハロゲン、エステル及びアミドで置換することができる。

【0102】

アシル基のR₃は水素であってよく、あるいは炭素原子数10以下の置換型又は無置換型アルキル基(例えばメチル、エチル、イソ-プロピル、t-ブチル、及びベンジル)、炭素環内炭素原子数6～10の置換型又は無置換型アリール(例えばフェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、及びナフチル)、鎖内炭素原子数10以下の置換型又は無置換型アルケニル(例えばエテニル、ヘキセニル及び1-メチルプロペニル)、又は複素環内の窒素、酸素、硫黄及び炭素原子数5～7の置換型又は無置換型複素環式基(例えばテトラヒドロフリル及びベンズチアゾイル)であってよい。Lは、オキシ、チオ、又は-NR₄-であってよく、R₄はR₃と同じように定義される。

【0103】

R₁及びR₂のうちの少なくとも一方はアシル基であり、R₁及びR₂のうちの他方は、好ましくは水素である。好ましくは、R₃はtert-ブチルであり、R₄は水素であり、そしてLは窒素である。

【0104】

所望の場合には、これらの化合物の混合物を任意の特定の比率で使用することができる。

【0105】

50

構造Iの化合物は2つのキラル中心(*によって示す)を有する。従って4つの異性体が可能であり、構造Iの化合物は、D-又はL-アスコルビン酸、又はD-又はL-イソアスコルビン酸から誘導することができる。

【0106】

構造Iを有する化合物の代表例を下記表Iに示す。

【0107】

【表1】

表I

10

化合物	誘導元	R ₁	R ₂
I-1	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	H
I-2	D-イソアスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	H
I-3	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	t-ブチル-(C=O)-
I-4	D-イソアスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	t-ブチル-(C=O)-
I-5	D-イソアスコルビン酸	H	t-ブチル-(C=O)-
I-6	L-アスコルビン酸	i-ブロビル-(C=O)-	H
I-7	L-アスコルビン酸	Ph-(C=O)-	H
I-8	L-アスコルビン酸	1-アダマンチル-(C=O)-	H
I-9	L-アスコルビン酸	1-アダマンチルメチル-(C=O)-	H
I-10	L-アスコルビン酸	1-メチルシクロヘキシル-(C=O)-	H
I-11	L-アスコルビン酸	2-アダマンチルメチル-(C=O)-	H
I-12	L-アスコルビン酸	2, 2-ジメチルブロビル-(C=O)-	H
I-13	L-アスコルビン酸	シクロヘキシル-(C=O)-	H
I-14	L-アスコルビン酸	1, 1-ジメチルブロビル-(C=O)-	H
I-15	L-アスコルビン酸	1-エチルブロビル-(C=O)-	H
I-16	L-アスコルビン酸	2, 4, 4-トリメチルペニチル-(C=O)-	H
I-17	L-アスコルビン酸	2-メチルブロビル-(C=O)-	H
I-18	L-アスコルビン酸	シクロペニチル-(C=O)-	H
I-19	L-アスコルビン酸	ジエチルアミノ-(C=O)-	H
I-20	L-アスコルビン酸	ジエチルアミノ-(C=O)-	ジエチルアミノ-(C=O)-
I-21	L-アスコルビン酸	フェニル-NH-(C=O)-	H
I-22	L-アスコルビン酸	ヘキシル-NH-(C=O)-	ヘキシル-NH-(C=O)-
I-23	L-アスコルビン酸	t-ブチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-
I-24	L-アスコルビン酸	イチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-
I-25	L-アスコルビン酸	イチル-O-(C=O)-	H
I-26	L-アスコルビン酸	フェニル-O-(C=O)-	H
I-27	L-アスコルビン酸	4-HO-フェニル-(C=O)-	H
I-28	L-アスコルビン酸	2-ノルボルニルメチル-(C=O)-	H
I-29	L-アスコルビン酸	3, 4-(HO) ₂ -フェニル-(C=O)-	H
I-30	L-アスコルビン酸	i-ブロビル-(C=O)-	i-ブロビル-(C=O)-
I-31	L-アスコルビン酸	イチル-(C=O)-	エチル-(C=O)-

20

30

40

【0108】

化合物I-1、I-2、I-7、及びI-9が好ましい。

【0109】

構造Iの化合物は、周知の方法によって調製することができる。例えば、H. Tanaka及びR. Yamamoto, Yakugaku Zasshi, 1966, 86(5), 376-83によって記載されているように、

50

アスコルビン酸とカルボン酸とを硫酸中で反応させることにより、アスコルビン酸の5-及び/又は6-置換型エステルを調製することができる。具体的には、化合物I-1は、K. R. Bh arucha他、J. Argic. Food Chem., 1980, 28(6), 1274-181によってこの方法を用いて調製されている。5-又は6-アシルアスコルビン酸誘導体の調製はまた、例えばT. Maugard他、Biotechnology Progress, 2000, 16(3), 358-362, Y. Watanabe他、Food Sci. Technol. Res., 1999, 5(2), 188-192, 米国特許第5,079,153号(Enomoto他)、及び国際公開第03/018,003号パンフレット(Rath他)に記載されているような、酵素の使用によって達成されている。あるいは、R. Dallacker及びF. Sanders, Chemiker-Zeitung, 1985, 109(6), 197-202によって記載されているように、2-O,3-O-ジベンジル-アスコルビン酸を調製することができる。この材料をアシル化し、そして水素化によってベンジル基を除去することにより、5-アシル、6-アシル、又は5,6-ジアシルアスコルビン酸誘導体が産出される。混合型アシル誘導体をこのように調製することができる。5,6-ジアシルアスコルビン酸誘導体はまた、JP49-87655(Shionogi & Co. Ltd.)及び米国特許第4,822,898号明細書(Kamaya他)に記載された方法を用いて調製されている。

10

20

30

40

50

【0110】

少量(還元剤総モルの20モル%未満)のコンベンショナルな還元剤[例えば構造(I)によって表されないアスコルビン酸又はアスコルビン酸誘導体、又はヒンダード・フェノール]を、所望の場合に構造(I)の還元剤との組み合わせで使用することができるが、しかし、本発明の材料は、排他的な還元剤として、構造(I)の化合物を含有することが好ましい。

【0111】

所望の場合には、共現像剤及びコントラスト促進剤を、本明細書中に記載されたアスコルビン酸及びレダクトン還元剤との組み合わせで使用することができる。有用な共現像剤還元剤は例えば、米国特許第6,387,605号明細書(Lynch他)に記載されたものを含む。

【0112】

共現像剤として使用することができる追加のクラスの還元剤は、米国特許第5,496,695号明細書(Simpson他)に記載されたトリチルヒドラジド及びホルミルフェニルヒドラジド、米国特許第5,654,130号明細書(Murray)に記載された2-置換型マロンジアルデヒド化合物、及び米国特許第5,705,324号明細書(Murray)に記載された4-置換型イソキサゾール化合物である。追加の現像剤が、米国特許第6,100,022号明細書(Inoue他)に記載されている。

【0113】

さらに別のクラスの共現像剤は、米国特許第5,635,339号明細書(Murray)に記載されたHET-01及びHET-02、及び同第5,545,515号明細書(Murray)に記載されたCN-01~CN-13として特定された置換型アクリロニトリル化合物を含む。

【0114】

いくつかのフォトサーモグラフィ材料において、特定の共現像剤とともに種々のコントラスト促進剤を使用することができる。有用なコントラスト促進剤の一例としては、ヒドロキシルアミン(ヒドロキシルアミン、並びにアルキル置換型及びアリール置換型誘導体を含む)、アルカノールアミン、及び例えば米国特許第5,545,505号明細書(Simpson)に記載されているようなフタルアミド酸アンモニウム化合物、例えば米国特許第5,545,507号明細書(Simpson他)に記載されているようなヒドロキサム酸化合物、例えば米国特許第5,558,983号明細書(Simpson他)に記載されているようなN-アシルヒドラジン化合物、米国特許第5,637,449号明細書(Harring他)に記載されているような水素原子供与体化合物が挙げられる。

【0115】

構造(I)の還元剤(又はそれらの混合物)は一般に、総銀量1モル当たり0.3~1.0モルの量で、本発明の熱現像可能な組成物中に存在する。本発明の熱現像可能な材料中では、これらの還元剤は一般に0.002~0.05モル/m²(好ましくは0.006~0.03モル/m²)の量で存在する。

【0116】

その他の添加物

本発明の熱現像可能な材料は、「トナー」として当業者に知られている1種又は2種以上の化合物を含むこともできる。トナーは、画像形成層に添加されると、現像済銀画像の色を、黄色がかった橙色から茶色がかった黒又は濃い藍色にシフトし、且つ/又は、熱現像をスピードアップするための現像促進剤として作用する化合物である。黑白画像を改善する「トナー」又はその誘導体は、本発明の熱現像可能な材料の高く望まれる成分である。

【0117】

従って、トナーとして作用するか又は還元剤と反応してトナーを提供する化合物は、このトナーを含む層の総乾燥重量を基準として、0.01重量%~10重量%の量(好ましくは0.1重量%~10重量%)で存在することができる。この量は、フォトサーモグラフィ材料中の非感光性の被還元性銀源1モル当たり 1×10^{-5} ~1.0モルの範囲内にあるものとして定義することができる。トナー化合物は、熱現像可能な層のうちの1つ又は2つ以上に、また隣接層、例えば保護オーバーコート又は下側の「キャリヤ」層内に内蔵されてよい。トナーは、熱現像可能な層が支持体の両側に存在する場合には、支持体の両側に配置することができる。

【0118】

トナーとして有用な化合物は、例えば米国特許第3,074,809号明細書(Owen)、米国特許第3,080,254号明細書(Grant, Jr.)、同第3,446,648号明細書(Workman)、同第3,844,797号明細書(Willems他)、同第3,847,612号明細書(Winslow)、同第3,951,660号明細書(Hageman他)、同第4,082,901号明細書(Laridon他)、同第4,123,282号明細書(Winslow)、同第5,599,647号明細書(Defieuw他)、同第3,832,186号明細書(Masuda他)、及び英國特許第1,439,478号明細書(AGFA)に記載されている。

【0119】

特に有用なトナーは、係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/193,443号明細書(Lynch, Zou及びUlrichにより2002年7月11日付けで出願)に記載されたメルカプトトリアゾール、係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/384,244号明細書(Lynch及びUlrichにより2003年3月7日付けで出願)に記載されているような複素環式ジスルフィド化合物、係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/341,754号明細書(Lynch, Ulrich及びSkouugにより2003年1月14日付けで出願)に記載されているようなトリアジン-チオン化合物である。

【0120】

さらにトナーとして有用なのは、フタラジン及びその誘導体[例えば米国特許第6,146,822号明細書(Asanuma他)に記載されたもの]、フタラジノン及びその誘導体、並びにフタラジニウム化合物[米国特許第6,605,418号明細書(Ramsden他)に記載されたもの]である。

【0121】

本発明のサーモグラフィ材料及びフォトサーモグラフィ材料は、その他の添加剤、例えば貯蔵寿命安定剤、カブリ防止剤、コントラスト促進剤、現像促進剤、アキュータンス色素、処理後安定剤又は安定剤前駆体、熱溶剤(メルトフォーマーとしても知られる)、湿潤剤、及び当業者には容易に明らかなその他の画像改質剤を含有することもできる。

【0122】

赤外線感光性材料においてフォトサーモグラフィ材料の特性(例えばコントラスト、 D_{m_i} 、スピード又はカブリ)をさらに制御するために、式 $Ar-S-M^1$ 及び $Ar-S-S-Ar$ の1種又は2種以上の複素環式芳香族メルカプト化合物又は複素環式芳香族ジスルフィド化合物を添加することが好ましいことがあり、上記式中、 M^1 は水素原子又はアルカリ金属原子を表わし、Arは、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子又はテルル原子のうちの1種又は2種以上を含有する複素環式芳香族環又は縮合複素環式芳香族環を表わす。有用な複素環式芳香族メルカプト化合物が、欧州特許第0 559 228号明細書(Philip Jr.他)において超色増感剤として記載されている。

【0123】

本発明のフォトサーモグラフィ材料はさらに、カブリの生成に対して保護することができる。

10

20

30

40

50

き、そして貯蔵中の感度の損失に対して安定化することができる。単独又は組み合わせで使用することができる好適なカブリ防止剤及び安定剤は、米国特許第2,131,038号明細書(Brooker他)及び同第2,694,716号明細書(Allen)に記載されているようなチアゾリウム塩、米国特許第2,886,437号明細書(Piper)に記載されているようなアザインデン、米国特許第2,444,605号明細書(Hembach他)に記載されているようなトリアザインドリジン、米国特許第3,287,135号明細書(Anderson他)に記載されているようなウラゾール、米国特許第3,235,652号明細書(Kennard他)に記載されているようなスルホカテコール、英国特許第623,448号明細書(Carrol他)に記載されているようなオキシム、米国特許第2,839,405号明細書(Jones)に記載されているような多価金属塩、米国特許第3,220,839号明細書(Herz)に記載されているようなチウロニウム塩、米国特許第2,566,263号明細書(Trirelli)及び同第2,597,915号明細書(Damshroder)に記載されているようなパラジウム塩、白金塩、及び金塩、例えば米国特許第5,594,143号明細書(Kirk他)及び同第5,374,514号明細書(Kirk他)に記載されているような $-SO_2CBr_3$ 基を有する化合物、及び米国特許第5,460,938号明細書(Kirk他)に記載されているような2-(トリブロモメチルスルホニル)キノリン化合物を含む。

10

【0124】

現像中に熱を加えると安定剤を放出することができる安定剤前駆体化合物を使用することができる。このような前駆体化合物は、例えば米国特許第5,158,866号明細書(Simpson他)、同第5,175,081号明細書(Krepski他)、同第5,298,390号明細書(Sakizadeh他)、及び同第5,300,420号明細書(Kenney他)に記載されている。

20

【0125】

加えて、米国特許第6,171,767号明細書(Kong他)に記載されたように、ベンゾトリアゾールの或る特定の置換型スルホニル誘導体(例えばアルキルスルホニルベンゾトリアゾール及びアリールスルホニルベンゾトリアゾール)が、処理後印刷安定化のために有用であることが判っている。

【0126】

別の有用なカブリ防止剤/安定剤が、米国特許第6,083,681号明細書(Lynch他)に記載されている。さらに他のカブリ防止剤は、米国特許第5,028,523号明細書(Skoug)に記載されているような複素環式化合物の臭化水素酸塩(例えば臭化水素酸ピリジニウムペルブロミド)、米国特許第4,784,939号明細書(Pham)に記載されているようなベンゾイル酸化合物、米国特許第5,686,228号明細書(Murray他)に記載されているような置換型プロペンニトリル化合物、米国特許第5,358,843号明細書(Sakizadeh他)に記載されているようなシリル・プロック型化合物、米国特許第6,143,487号明細書(Philip, Jr.他)に記載されているようなビニルスルホン、欧州特許出願公開第0 600 586号明細書(Philip, Jr.他)に記載されているようなジイソシアネート化合物、及び欧州特許出願公開第0 600 587号明細書(Offiiff他)に記載されているようなトリブロモメチルケトンである。

30

【0127】

フォトサーモグラフィ材料は、1種又は2種以上のポリハロカブリ防止剤を含んでもよい。このカブリ防止剤は、1種又は2種以上のポリハロ置換基、例えばジクロロ基、ジブロモ基、トリクロロ基及びトリブロモ基を含む。カブリ防止剤は、芳香族複素環式化合物及び炭素環式化合物を含む、脂肪族、脂環式又は芳香族化合物であってよい。このタイプの特に有用なカブリ防止剤は、ポリハロカブリ防止剤、例えば $-SO_2C(X')_3$ 基(この式中、X'は同じ又は異なるハロゲン原子を表わす)を有するポリハロカブリ防止剤である。

40

【0128】

別のクラスの有用なカブリ防止剤は、米国特許第6,514,678号明細書(Burgmaier他)に記載された化合物を含む。

【0129】

有利には、フォトサーモグラフィ材料は、1種又は2種以上の熱溶剤(「ヒート溶剤」、「サーモソルベント」、「メルトフォーマー」、「メルト改質剤」、「共融フォーマー」、「現像改質剤」、「ワックス」又は「可塑剤」とも呼ばれる)を含んでもよい。

【0130】

50

本発明における「熱溶剤」という用語は、60¹⁰を上回る温度で加熱すると、画像形成層のうちの少なくとも1層のための可塑剤又は液状溶剤になる有機材料を意味する。このような目的に有用なのは、米国特許第3,347,675号明細書(Henn他)に記載された、平均分子量が1,500~20,000のポリエチレングリコールである。さらに、米国特許第3,667,959号明細書(Bojara他)に記載された尿素、メチルスルホニアミド及びエチレンカーボネート、並びに、リサーチディスクロージャ、1976年12月、第15027項第26-28頁に熱溶剤として記載された化合物である。このような化合物のその他の代表例としては、ナイアシンアミド、ヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、サリチルアニリド、フタルイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-カリウム-フタルイミド、スクシニミド、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド、フタラジン、1-(2H)-フタラジノン、2-アセチルフタラジノン、ベンズアニリド、1,3-ジメチル尿素、1,3-ジエチル尿素、1,3-ジアリル尿素、meso-エリトリトール、D-ソルビトール、テトラヒドロ-2-ピリミドン、グリコールウリル、2-イミダゾリドン、2-イミダゾリドン-4-カルボン酸及びベンゼンスルホニアミドが挙げられる。これらの化合物の組み合わせ、例えばスクシニミドと1,3-ジメチル尿素との組み合わせを用いることができる。

【0131】

フォトサーモグラフィ材料中に塩基放出剤又は塩基前駆体を含むことが、しばしば有利である。代表的な塩基放出剤又は塩基前駆体は、グアニジニウム化合物、例えばトリクロロ酢酸グアニジニウム、及び塩基を放出するがしかし写真ハロゲン化銀材料に不都合な影響を与えないことが知られているその他の化合物、例えば米国特許第4,123,274号明細書(20 Knight他)に記載されたフェニルスルホニルアセテートを含む。

【0132】

燐光体

いくつかの実施態様において、米国特許第6,573,033号明細書(Simpson他)及び同第6,440,649号明細書(Simpson他)に記載されているように、化学増感されたフォトサーモグラフィ乳剤及び本発明の材料中に、X線感受性燐光体を内蔵することも効果的である。

【0133】

本発明の実施において、任意のコンベンショナル又は有用な蓄発光燐光体又は即発光性燐光体を、単独で又は混合物として使用することができる。

【0134】

本発明の実施において使用される1種又は2種以上の燐光体は、フォトサーモグラフィ材料中に総銀量1モル当たり0.1モル以上、好ましくは0.5~20モルの量でフォトサーモグラフィ材料中に存在することができる。一般に総銀量は0.002モル/m²以上である。

【0135】

本発明において使用される燐光体のサイズの理由から、燐光体が内蔵される層(通常は1つ又は2つ以上の乳剤層)の乾燥コーティング重量は一般に5 g/m²以上、好ましくは5 g/m²~200 g/m²である。最も好ましくは、1種又は2種以上の燐光体及び感光性ハロゲン化銀は、上記好ましい範囲内の乾燥コーティング重量を有する同じ画像形成層内部に内蔵される。

【0136】

バインダー

本発明に使用される感光性ハロゲン化銀(存在する場合)、非感光性の被還元性銀イオン源、還元剤、カブリ防止剤、トナー、及びその他の添加剤は、好適な溶剤を使用して、1種又は2種以上のバインダーに添加され、コーティングされる。こうして、有機溶剤系又は水性配合物を使用して、本発明のサーモグラフィ材料及びフォトサーモグラフィ材料を調製する。種々異なるタイプの親水性/疎水性バインダーの混合物を使用することもできる。好ましくは親水性バインダー、及び水分散性高分子ラテックスを使用することにより、本発明における水性材料を提供する。

【0137】

有用な親水性バインダーの一例としては、タンパク質及びタンパク質誘導体、ゼラチン

10

20

30

40

50

及びゼラチン誘導体(硬化又は未硬化)、セルロース系材料、アクリルアミド/メタクリルアミドポリマー、アクリル/メタクリルポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ(ビニルラクタム)、スルホアルキルアクリレート又はメタクリレートのポリマー、加水分解ポリビニルアセテート、ポリアミド、多糖、及び、水性写真乳剤に使用するものとして周知のその他の自然発生型又は合成型ビヒクル[例えばリサーチディスクロージャ, 1996年9月、第38957項(上述)参照]が挙げられる。

【0138】

特に有用な親水性バインダーはゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコール及びセルロース系材料である。ゼラチン及びゼラチン誘導体が最も好ましく、バインダー混合物を使用する場合には、ゼラチン及びゼラチン誘導体は総バインダー量の75重量%以上を占める。

【0139】

水分散性ポリマー・ラテックスの水性分散体を単独で、又は本明細書中に記載された親水性又は疎水性バインダーと一緒に使用することもできる。このような分散体は例えば、米国特許第4,504,575号明細書(Lee)、同第6,083,680号明細書(Ito他)、同第6,100,022号明細書(Inoue他)、同第6,132,949号明細書(Fujita他)、同第6,132,950号明細書(Ishigaki他)、同第6,140,038号明細書(Ishizuka他)、同第6,150,084号明細書(Ito他)、同第6,312,885号明細書(Fujita他)、同第6,423,487号明細書(Naoi他)に記載されている。

【0140】

いくつかの実施態様の場合、画像形成に必要とされる成分を、大部分(総バインダー量の50重量%以上)が性質上疎水性である1種又は2種以上のバインダーに添加することができる。典型的な疎水性バインダーの一例としては、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、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、及び当業者に容易に明らかなその他の材料が挙げられる。コポリマー(ターポリマーを含む)もポリマーの定義に含まれる。ポリビニルアセタール(例えばポリビニルブチラール及びポリビニルホルマール)、セルロースエステルポリマー、及びビニルコポリマー(例えばポリビニルアセテート及びポリビニルクロリド)が特に好ましい。特に好適なバインダーは、Solutia, Inc (St. Louis, MO)からBUTVAR(商標)B79の名称で、またWacker Chemical Company(Adrian, MI)からPILOFORM(商標)の名称で入手可能なポリビニルブチラール樹脂、及びセルロースエステルポリマーである。

【0141】

種々のバインダーのための硬膜剤が所望の場合には存在してよい。有用な硬膜剤がよく知られており、これらは例えば欧州特許第0 600 586号明細書(Philip, Jr他)に記載されているようなジイソシアネート化合物、米国特許第6,143,487号明細書(Philip, Jr他)及び欧州特許第0 640 589号明細書(Gathmann他)に記載されているようなビニルスルホン化合物、米国特許第6,190,822号明細書(Dickerson他)に記載されているようなアルデヒド及び種々の他の硬膜剤を含む。

【0142】

フォトサーモグラフィ材料の比率及び活性が特定の現像時間及び温度を必要とする場合、バインダーはこれらの条件に耐えることが可能であるべきである。一般に、バインダーは60秒間にわたって120°でその構造結合性を分解又は喪失しないことが好ましい。バインダーは60秒間にわたって177°でその構造結合性を分解又は喪失しないことがより好ましい。

【0143】

ポリマーバインダーは、バインダー中に分散された成分を担持するのに十分な量で使用される。バインダー量の効果的な範囲は、当業者によって適切に決定することができる。好ましくはバインダーは、バインダーが含まれる層の総乾燥重量を基準として、10重量%~90重量%のレベル、より好ましくは20重量%~70重量%のレベルで使用される。両側型材

10

20

30

40

50

料における支持体の互いに対向する側のバインダーの量は同じでも異なっていてもよい。

【0144】

支持体材料

本発明のフォトサーモグラフィ材料は高分子支持体を含む。この高分子支持体は、好ましくはフレキシブルな透明フィルムである。このフィルムは任意の所望の厚さを有しており、材料の用途に応じて、1種又は2種以上の高分子材料から成っている。支持体は、熱現象中に寸法安定性を示すこと、また、上側の層との好適な接着特性を有することが必要とされる。このような支持体を形成するための有用な高分子材料の一例としては、ポリエステル(例えばポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレート)、セルロースアセテート及びその他のセルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリオレフィン、ポリカーボネート、及びポリスチレンが挙げられる。好ましい支持体は、良好な熱安定性を有するポリマー、例えばポリエステル及びポリカーボネートから成っている。支持体材料を処理又はアニールすることにより、収縮を低減し、そして寸法安定性を促進することもできる。

10

【0145】

米国特許第5,795,708号明細書(Boutet)に記載されているような二色性ミラー層を含む支持体を使用することも有用である。

【0146】

2種以上の異なる高分子材料から成る多数の交互の層を含む透明多層高分子支持体も、有用である。このような材料は好ましくは、フォトサーモグラフィ感光性材料が感光する波長範囲内の化学線の50%以上を反射させる。このような高分子支持体は米国特許第6,630,283号明細書(Simpson他)に記載されている。

20

【0147】

支持体材料は、所望の場合には、種々の着色剤、顔料、ハレーション防止色素又はアキュータンス色素を含有することができる。例えば、青みがかった支持体は、医療診断に有用な画像を提供するのに特に有利である。コンベンショナルな処置(例えばコロナ放電)によって支持体材料を処理することにより、上側の層の接着力を改善することができ、あるいは、下塗り層又はその他の接着促進層を使用することができる。

【0148】

フォトサーモグラフィ配合物

30

乳剤層のための有機溶剤系コーティング配合物は、乳剤成分と、1種又は2種以上の疎水性バインダーとを、通常は有機溶剤、例えばトルエン、2-ブタノン(メチルエチルケトン)、アセトン又はテトラヒドロフランを含む好適な溶剤系中で混合することにより、乳剤層のための有機溶剤系コーティング配合物を調製することができる。

【0149】

あるいはそして好ましくは、水又は水-有機溶剤混合物中で親水性バインダー(例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、又はセルロース系材料)又は分散性ポリマーをラテックスの形態で含有する配合物中で乳剤成分を調製することにより、水性コーティング配合物を提供することもできる。

【0150】

本発明の材料は、可塑剤及び滑剤、例えば米国特許第2,960,404号明細書(Milton他)に記載されているようなポリ(アルコール)及びジオール、米国特許第2,588,765号明細書(Robijin他)及び同第3,121,060号明細書(Duane)に記載されているような脂肪酸又はエステル、及び英国特許第955,061号明細書(DuPont)に記載されているようなシリコーン樹脂を含有することができる。これらの材料は、米国特許第2,992,101号明細書(Jelley他)及び同第2,701,245号明細書(Lynn)に記載されているような無機又は有機艶消し剤を含有することもできる。高分子フッ素処理界面活性剤も、米国特許第5,468,603号明細書(Kub)に記載されているような1つ又は2つ以上の層内で有用である。

40

【0151】

米国特許第6,436,616号(Geisler他)には、「木目(woodgrain)」効果として知られるも

50

の、又は不均一な光学濃度を低減するための種々のフォトサーモグラフィ材料改質手段が記載されている。

【0152】

本発明の材料は、支持体のいずれかの側又は両側で、層のうちのいずれかに1種又は2種以上の静電防止剤を含むことができる。このように、導電性成分の一例としては、可溶性塩、蒸着金属層、又は米国特許第2,861,056号明細書(Minsk)及び同第3,206,312号明細書(Sterman他)に記載されているようなイオン性ポリマー、米国特許第3,428,451号明細書(Trevoy)に記載されているような不溶性無機塩、米国特許第5,310,640号明細書(Markin他)に記載されているような導電性下層、米国特許第5,368,995号明細書(Christian他)に記載されているような電子伝導性金属アンチモン酸塩粒子、及び欧州特許出願公開第0 678 776号明細書(Melpolder他)に記載されているような高分子バインダー中に分散された導電性金属含有粒子が挙げられる。特に有用な導電性粒子は、係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/304,224号明細書(LaBelle, Sakizadeh, Ludemann, Bhave及びPhamによって2002年11月27日付けで出願)に記載されているような、非針状金属アンチモン酸塩粒子である。

【0153】

さらに他の導電性組成物は、1種又は2種以上のフルオロ化学物質を含む。これらのそれぞれは、 $R_f - CH_2 CH_2 - SO_3 H$ とアミンとの反応生成物であり、 R_f は4つ又は5つ以上の完全フッ素化された炭素原子を含む。これらの静電防止組成物は、米国特許出願公開第2003-0198901号明細書(Sakizadeh他)に記載されている。

【0154】

追加の導電性組成物は、係属中の同一譲受人による米国特許出願第10/265,058号明細書(Sakizadeh, LaBelle及びBhaveによって2002年10月4日付けで出願)により詳細に記載された1種又は2種以上のフルオロ化学物質を含む。

【0155】

層間の接着を促進するための層も、米国特許第5,891,610号明細書(Bauer他)、同第5,804,365号明細書(Bauer他)、同第4,741,992号明細書(Przezdziecki)、及び米国特許第5,928,857号明細書(Geisler他)に記載されているように知られている。

【0156】

フィルムからの放出を低減するための層が存在してもよい。これらの層は、米国特許第6,352,819号明細書(Kenney他)、同第6,352,820号明細書(Bauer他)、及び同第6,420,102号明細書(Bauer他)、及び同第6,667,148号明細書(Rao他)、及び米国特許出願第10/351,814号明細書(Hunt)によって2003年1月27日付けで出願に記載された高分子バリヤ層を含む。

【0157】

本明細書中に記載された配合物(熱現像可能な配合物を含む)は、巻線ロッド・コーティング、浸漬コーティング、エアナイフ・コーティング、カーテン・コーティング、スライド・コーティング、又は、米国特許第2,681,294号明細書(Beguin)に記載されたタイプのホッパーを使用する押出コーティングを含む種々のコーティング操作によって、コーティングすることができる。層は一度に1層ずつコーティングすることができ、あるいは、例えば米国特許第2,761,791号明細書(Russell)、同第4,001,024号明細書(Dittman他)、同第4,569,863号明細書(Keopke他)、同第5,340,613号明細書(Hanzalik他)、同第5,405,740号明細書(LaBelle他)、同第5,415,993号明細書(Hanzalik他)、同第5,525,376号明細書(Leonard他)、同第5,733,608号明細書(Kessel他)、同第5,849,363号明細書(Yapel他)、同第5,843,530号明細書(Jerry他)、同第5,861,195号明細書(Bhave他)、及び英国特許第837,095号(Ilford)に記載されているような処置によって同時に2つ又は3つ以上の層をコーティングすることができる。乳剤層のための典型的なコーティング・ギャップは、10~750 μm であってよく、そして層は、温度20~100の強制空气中で乾燥させることができる。層の厚さは、MacBeth Color Densitometer Model TD 504によって測定して、0.2を上回る、そしてより好ましくは0.5~5.0又はそれ以上の最大画像濃度を提供するように選択されることが好ましい。

【0158】

例えば、乳剤配合物を支持体に塗布した後、又は塗布するのと同時に、乳剤配合物上に保護オーバーコート配合物を塗布することができる。

【0159】

好ましくは、スライド・コーティングを用いてフィルム支持体に2つ又は3つ以上の層配合物が塗布される。第1の層は、同じ又は異なる溶剤を使用して、第2の層がまだ湿っている間に、第2の層の上側にコーティングすることができる。

【0160】

他の実施態様において、米国特許第6,355,405号明細書(Ludemann他)に記載されているように、上述の2種又は3種以上のポリマーの単一相混合物を含む「キャリヤ」層配合物を、支持体上に直接的に塗布し、そしてこれにより、乳剤層の下側に配置することができる。キャリヤ層配合物は、乳剤層配合物の塗布と同時に、塗布することができる。

【0161】

例えば米国特許第5,532,121号明細書(Yonkoski他)に記載されているようなフッ素処理ポリマーを内蔵することにより、又は例えば米国特許第5,621,983号明細書(Ludemann他)に記載されているような特定の乾燥技術を用いることにより、斑模様(mottle)及びその他の表面異常を低減することができる。

【0162】

第1の層及び第2の層はフィルム支持体の一方の側にコーティングすることができるが、製造法は、前記高分子支持体の対向側又は裏側に、1つ又は2つ以上の付加的な層、例えば導電層、ハレーション防止層、又は艶消し剤(例えばシリカ)を含有する層、又はこのような層の組み合わせを形成することを含むこともできる。あるいは、1つの裏側層が所望の機能の全てを発揮することもできる。

【0163】

本発明の熱現像可能な材料が、支持体の両側に乳剤層を含み、且つ/又は、1つ以上の乳剤層の下方にハレーション防止下層を含むことも考えられる。

【0164】

画像鮮鋭度を促進するために、本発明のフォトサーモグラフィ材料は、アキュータンス色素及び/又はハレーション防止色素を含有することができる。これらの色素は、露光波長に近い吸光度を有するように選ばれ、散乱光を吸収するように構成される。1つ又は2つ以上のハレーション防止裏層、下層又はオーバーコート内に、1種又は2種以上のハレーション防止組成物を内蔵することができる。加えて、1つ又は2つ以上の表側層内に、1種又は2種以上のアキュータンス色素を内蔵することもできる。

【0165】

ハレーション防止色素及びアキュータンス色素として有用な色素は、米国特許第5,380,635号明細書(Gomez他)、同第6,063,560号明細書(Suzuki他)、同第6,432,340号明細書(Tanaka他)、及び欧州特許出願公開第1 083 459号明細書(Kimura)に記載されているスクアレイン色素、欧州特許出願公開第0 342 810号明細書(Leichter)に記載されたインドレニン色素、及び米国特許出願公開第2003-0162134号明細書(Hunt他)に記載されたシアニン色素を含む。

【0166】

例えば米国特許第5,135,842号明細書(Kitchin他)、同第5,266,452号明細書(Kitchin他)、同第5,314,795号明細書(Helland他)、同第6,306,566号明細書(Sakurada他)、特開2001-142175号公報(Hanyu他)、及び同第2001-183770号公報(Hanyu他)に記載されているように、処理中に熱で色を失うか又は白くなることになるアキュータンス色素又はハレーション防止色素を含む組成物を採用することも有用である。特開平11-302550号公報(Fujiwara)、特開2001-109101号公報(Adachi)、特開2001-51371号公報(Yabuki他)、及び特開2000-029168号公報(Noro)に記載された漂白組成物も有用である。

【0167】

他の有用な熱漂白可能な裏側ハレーション防止組成物は、ヘキサアリールビイミダゾー

10

20

30

40

50

ル(「HABI」としても知られる)との組み合わせで使用される輻射線吸収化合物、例えばオキソノール色素及び種々のその他の化合物、又はこれらの混合物を含むことができる。このようなHABI化合物は、例えば米国特許第4,196,002号明細書(Levinson他)、同第5,652,091号明細書(Perry他)及び同第5,672,562号明細書(Perry他)のように当業者に良く知られている。このような熱漂白可能な組成物の例は、例えば米国特許第6,455,210号明細書(Irving他)、同第6,514,677号明細書(Ramsden他)及び同第6,558,880号明細書(Goswami他)に記載されている。

【0168】

実際の使用条件下で、これらの組成物は、90 以上的温度で0.5秒以上にわたって、漂白を可能にするように加熱される。(好ましくは、100 ~ 200 の温度で5~20秒間にわたって漂白を行う。)

いくつかの好ましい実施態様の場合、本発明の熱現像可能な材料は、支持体の一方又は両方の側で、1つ又は2つ以上の画像形成層上に表面保護層を含む。他の実施態様の場合、材料は、1つ又は2つ以上の乳剤層と同じ支持体の側に、表面保護層を含み、そしてハレーション防止組成物及び/又は導電性静電防止組成物を含む層を裏側に含む。これらの実施態様には、別個の裏側表面保護層を含むこともできる。

【0169】

画像形成 / 現像

本発明のフォトサーモグラフィ材料は、任意の好適な画像形成用源(典型的には、何らかのタイプの輻射線又は電子信号)を使用して、材料のタイプと呼応した任意の好適な形式で画像形成することができる。いくつかの実施態様の場合、材料は、適切な分光増感色素の使用により、300 nm以上~1400 nm、好ましくは300 nm~850 nmの範囲の輻射線に対して感光する。好ましい1実施態様の場合、材料は、300 nm~450 nmの範囲の輻射線に対して感光する。

【0170】

本発明のフォトサーモグラフィ材料に、材料が感光する好適な輻射線源、例えば紫外線、可視光、近赤外線及び赤外線による露光を施すことにより潜像を提供することによって、画像形成を達成することができる。好適な露光手段がよく知られており、白熱灯又は蛍光灯、キセノン・フラッシュランプ、レーザー、レーザーダイオード、発光ダイオード、赤外線レーザー、赤外線レーザーダイオード、赤外線発光ダイオード、赤外線ランプ、又はリサーチディスクロージャ、第38957項(上記)に記載されているような、当業者には容易に明らかな任意の他の紫外線、可視光、又は赤外線源を含む。

【0171】

いくつかの実施態様の場合、本発明のフォトサーモグラフィ材料は、X線画像形成用源、及びフォトサーモグラフィ材料に隣接した1つ又は2つ以上の即発光性又は蓄発光性のX線感受性燐光スクリーンを使用して画像形成することができる。燐光体は、フォトサーモグラフィ材料を露光するのに適した輻射線を放出する。

【0172】

他の実施態様の場合、本発明のフォトサーモグラフィ材料は、X線画像形成用源を直接に使用して画像形成することにより、潜像を提供することができる。

【0173】

さらに別の実施態様の場合、本発明のフォトサーモグラフィ材料は、X線画像形成用源、及びフォトサーモグラフィ材料内部に内蔵された1つ又は2つ以上のX線感受性即発光性燐光体又は蓄発光性燐光体を使用して、画像形成することができる。

【0174】

本発明のサーモグラフィ材料の画像形成は、熱エネルギーの好適な画像形成用源、例えばサーマル印刷ヘッドを使用して行われる。

【0175】

熱現像条件は、使用される構造に応じて変化することになるが、しかし典型的には、好適に上昇させた温度、例えば50 ~ 250 で十分な時間、一般には1~120秒間にわたって

10

20

30

40

50

感熱性材料を加熱することを伴う。加熱は任意の好適な加熱手段を使用して達成することができる。本明細書中に記載されたフォトサーモグラフィ材料のための好ましい熱現像処置は、130 ~ 170 で10 ~ 25秒間にわたって加熱することを含む。特に好ましい現像処置は150 で15 ~ 25秒間にわたって加熱することである。

【0176】

フォトマスクとしての使用

いくつかの実施態様の場合、本発明のフォトサーモグラフィ及びサーモグラフィ材料は、画像形成されていない領域において350 ~ 450 nmの範囲で十分に透過性を有するので、紫外線又は短波長可視光に対して感光する画像形成性媒体を引き続き露光する方法においてこれらの材料を使用することが可能である。熱現像済フォトサーモグラフィ材料は、可視像がある領域では、紫外線又は短波長可視光を吸収し、そして可視像がない領域では、紫外線又は短波長可視光を透過させる。熱現像済材料を次いでマスクとして使用し、画像形成用輻射線源(例えば紫外線又は短波長可視光エネルギー源)と、このような画像形成用輻射線に対して感光する画像形成性材料、例えばフォトポリマー、ジアゾ材料、フォトレジスト、又は感光性印刷版との間に配置することができる。画像形成性材料を、露光・熱現像済フォトサーモグラフィ材料に含まれる可視像を通過する画像形成用輻射線に暴露することにより、画像形成性材料において画像が提供される。本発明の画像形成方法のこれらの実施態様は、発明の概要において上述した工程AからBを用いて実施される。

10

20

30

40

50

【0177】

画像形成用集成体

好ましい実施態様の場合、本発明のフォトサーモグラフィ材料は、「画像形成用集成体」として知られているものにおいて、1つ又は2つ以上の燐光体増感スクリーン及び/又は金属スクリーンと組み合わされて使用される。両側型X線感受性フォトサーモグラフィ材料は、好ましくは、2つの隣接する増感スクリーンと組み合わされて使用される。この場合一方のスクリーンは材料の「表側」にあり、他方のスクリーンは材料の「裏側」にある。表側及び裏側のスクリーンは、所望の発光タイプ、所望の透光性、乳剤スピード及びクロスオーバー%に応じて、適切に選ぶことができる。所望の場合には、金属(例えば銅又は鉛)スクリーンを含むこともできる。

【0178】

米国特許第6,573,033号明細書(上記)及びこれに引用された参考文献を含む、何百件もの刊行物に記載されているように、燐光体増感スクリーン内に配合することができる、当業者に知られた種々様々な燐光がある。

【0179】

1つ又は2つ以上の燐光体増感スクリーン、及び1つ又は2つ以上の金属スクリーンと組み合わせて好適なフォトサーモグラフィ材料を好適なホルダー(カセットとしても知られる)内に配列させ、そして、これらを搬送用途及び画像形成用途のために適切にパッケージングすることにより、画像形成用集成体を調製することができる。

【実施例】

【0180】

下記例は、本発明の実施を例示するために記載するものであって、本発明がこれらにより限定されるものではない。

【0181】

試験及び例のための材料及び方法:

下記例に使用される全ての材料は、他に特定しない限りは標準的な商業的供給元、例えばAldrich Chemical Co. (Milwaukee WI)から容易に入手可能である。全てのパーセンテージは、特に示さない限りは重量で示す。

【0182】

濃度測定は、X-Rite Inc.(Grandville, MI)から入手可能なX-Rite(商標)Model 301濃度計上で行った。

【0183】

Vinol 523は部分加水分解された(87 89%)ポリ(ビニルアルコール)である。これは、Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA)から得られた。

【0184】

ZONYL(商標)FSNは、E. I. DuPont de Nemours & Co. (Wilmington, DE)から入手可能な非イオン性フルオロ界面活性剤である。これはフッ素化ポリエチレンオキシドアルコールである。

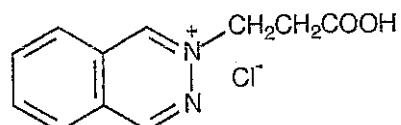
【0185】

化合物A-1は、米国特許第6,605,418号明細書(上記)に記載されており、下記構造を有すると考えられる。

【0186】

【化3】

10



(A-1)

20

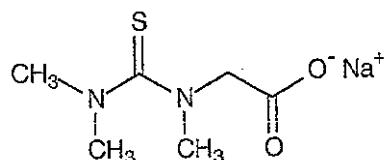
【0187】

化合物SS-1は、米国特許第6,296,998号明細書(Eikenberry他)に記載されており、下記構造を有すると考えられる。

【0188】

【化4】

30



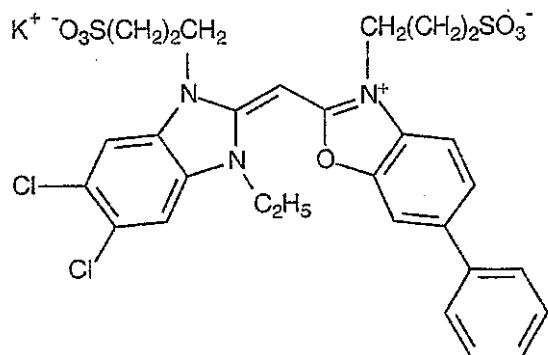
(SS-1a)

【0189】

青増感色素SSD-1は、下記構造を有すると考えられる。

【0190】

【化5】



(SSD-1)

10

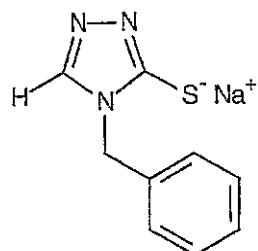
【0191】

化合物T-1は、2,4-ジヒドロ-4-(フェニルメチル)-3H-1,2,4-トリアゾール-3-チオンのナトリウム塩であり、下記構造を有すると考えられる。これはチオール形態のナトリウム塩として引き出されるが、しかし、チオン互変異性体のナトリウム塩として存在してもよい。

20

【0192】

【化6】



(T-1)

30

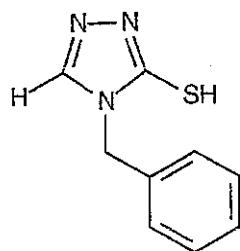
【0193】

化合物T-2は、2,4-ジヒドロ-4-(フェニルメチル)-3H-1,2,4-トリアゾール-3-チオンである。これは構造を有すると考えられる。これはチオール形態として引き出されるが、しかし、チオン互変異性体のナトリウム塩として存在してもよい。

40

【0194】

【化7】



(T-2)

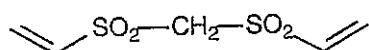
10

【0195】

ビスビニルスルホニルメタン(VS-1)は、1,1'-(メチレンビス(スルホニル))-ビス-エテンであり、構造を有すると考えられる。

【0196】

【化8】



(VS-1)

20

【0197】

構造1のアスコルビン酸化合物の調製

合成調製1: 2-0,3-0-ジベンジル-L-アスコルビン酸、5,-0,6-0-ビス(2-メチルプロピオネート)及び2-0,3-0-ジベンジル-L-アスコルビン酸、5,-0,6-0-ビス(2,2-ジメチルプロピオネート)

30

電磁攪拌しながら窒素下で5まで冷却された乾燥ピリジン60ml中10.42 g(29.24ミリモル)の溶液に、15分間にわたってシリングを介してイソブチリルクロリド7.79 g(73.10ミリモル)を添加した。混合物を室温まで加熱し、18時間にわたって保持し、水中に注ぎ込み、酢酸エチル中に抽出し、1 M塩酸溶液で4回、飽和型重炭酸ナトリウム溶液で1回洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空で濃縮した。HPLC/MS及びNMRは所望の生成物を示した。2-0,3-0-ジベンジル-L-アスコルビン酸、5,-0,6-0-ビス(2,2-ジメチルプロピオネート)も同様に調製した。この場合、イソブチリルクロリドの代わりに、2,2-ジメチルプロピオニルクロリドを使用した。

【0198】

合成調製2: L-アスコルビン酸、5,-0,6-0-ビス(2-メチルプロピオネート)(化合物I-30)、及びL-アスコルビン酸、5,-0,6-0-ビス(2,2-ジメチルプロピオネート)(化合物I-3)

40

合成調製1で得られた生成物(29ミリモル)を、50mlのエタノール及び30mlのシクロヘキセン中に溶解し、そして炭素上10%パラジウム200mgを電磁攪拌しながら窒素下で添加した。5時間にわたって還流温度で加熱した後、混合物を滴虫土を通して濾過し、土をエタノールで洗浄した。濾液を真空濃縮することにより、粗生成物11.84 gを提供した。これを20mlの酢酸エチル及び50mlのヘキサンから結晶化することにより、2.85 gの生成物(化合物I-30)、mp 118-120を提供した。HPLC/MS及びNMRは、割り当てられた構造と一致した。

【0199】

50

2-0,3-0-ジベンジル-L-アスコルビン酸、5,-0,6-0-ビス(2,2-ジメチルプロピオネート)で出発して、L-アスコルビン酸、5,-0,6-0-ビス(2,2-ジメチルプロピオネート)(化合物I-3)を同様に得た。

【0200】

合成調製3: 2-0,3-0-ジベンジル-6-0-フェニルアミノカルボニル-L-アスコルビン酸

電磁攪拌を伴う窒素下にある乾燥ピリジン35ml中5.21 g(14.6ミリモル)の2-0,3-0-ジベンジル-L-アスコルビン酸の氷温溶液に、2.26 g(19.0ミリモル)のフェニルイソシアネートを添加した。室温で20時間後、これを真空で濃縮することにより、出発材料、モノ付加物、ジフェニル尿素、及びビス付加物から成る混合物(HPLC/MS)を提供した。これを、ヘキサン中にパックされた5×26 cmシリカゲル・カラム上でカラムクロマトグラフィ処理し、そして5~50%酢酸エチルで勾配溶離した。溶離液4リットル(約30%の酢酸エチル)後、4gの80%の所期材料、15%のジフェニル尿素、及び5%のビス付加物が得られた。メタノールから複数回再結晶化することにより、HPLC/MS及びNMRにより95%を上回る所期2-0,3-0-ジベンジル-6-0-フェニルアミノカルボニル-L-アスコルビン酸である2.04 gの材料を提供了。

10

【0201】

合成調製4: 6-0-フェニルアミノカルボニル-L-アスコルビン酸(化合物I-21)

シクロヘキサン4 ml及びエタノール6.5 ml中の、合成調製3で得られた材料2.04 gの溶液を1.3時間にわたって、炭素上10%パラジウム130 mgを有する電磁攪拌を伴う窒素下で、還流温度に加熱した。滴虫土を通して濾過し、エタノールで洗浄した後、濾液を真空濃縮した。これとは別に、25 %ジフェニル尿素をも含有する2-0,3-0-ジベンジル-6-0-フェニルアミノカルボニル-L-アスコルビン酸の試料1.47 gを同様に処理した。濾過及び濃縮後、これを酢酸エチル中に溶解し、1M水酸化ナトリウム溶液9 ml中に抽出し、1M塩酸溶液10 mlで酸性化し、酢酸エチルで3回抽出し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、そして真空濃縮することにより、1.23 gの油を提供了。材料を合体させ、そして酢酸エチル/ヘキサンから再結晶化することにより、発泡及び分解を伴う1.87 gの6-0-フェニルアミノカルボニル-L-アスコルビン酸(化合物I-21)、mp 171-172 を提供了。構造をHPLC/MS及びNMRによって確認した。

20

【0202】

例1-水性フォトサー モグラフィ材料の調製:

30

本発明の水性フォトサー モグラフィ材料を下記のように調製した。

【0203】

銀ベンゾトリアゾール分散体の調製:

85 gの石灰処理ゼラチンと25 gのフタル化ゼラチンとを2000 gの脱イオン水中に溶解することにより、攪拌された反応容器内に溶液Aを調製した。

40

【0204】

185 gのベンゾトリアゾール、1405 gの脱イオン水、及び680 gの2.5 モル水酸化ナトリウム溶液を含有する溶液Bを調製した。必要に応じて2.5 モル水酸化ナトリウム溶液を添加し、そしてこれを温度36 に維持することにより、反応容器内の混合物をpAg 7.25及びpH 8.0に調節した。

【0205】

硝酸銀228.5 gと脱イオン水1222 gとを含有する溶液Cを、流量=16(1 + 0.002t²)ml/分(tは分で表す時間である)によって定義される加速流量で、反応容器に添加し、そして溶液Bを同時に添加することによりpAgを7.25で維持した。溶液Cが使い果たされた時にこのプロセスを終了した。この時点で、80 gのフタル化ゼラチンと700 gの脱イオン水とを含有する40 の溶液Dを反応容器に添加した。次いで混合物を攪拌し、そして2モルの硫酸でpHを2.5に調節することにより、銀塩乳剤を凝固させた。凝塊を5リットルの脱イオン水で2回洗浄し、そして2.5モル水酸化ナトリウム溶液及び溶液BでpHを6.0に、またpAgを7.0に調節することにより再分散させた。結果として生じた分散体は、銀ベンゾトリアゾールの微粒子を含有した。

50

【0206】

平板状粒子ハロゲン化銀乳剤の調製：

攪拌器を備えた反応容器に、4.21 gの石灰処理骨ゼラチン、4.63 gの臭化ナトリウム、37.65 mgのヨウ化カリウム、消泡剤、及び1.25 mlの0.1モル硫酸を含有する6リットルの水を装入した。溶液を5分間にわたって39 で保持した。次いで、5.96 mlの2.5378モル硝酸銀、及び5.96 mlの2.5モル臭化ナトリウムを4秒間にわたって同時に添加した。核生成後、次亜塩素酸ナトリウムの4.69%溶液0.745 mlを添加した。温度を9分間にわたって54 に上昇させた。5分間の保持後、54 の追加の消泡剤を含有する水1.412リットル中、酸化メチオニン石灰処理骨ゼラチン100 gを次いで反応器に添加した。反応器の温度を7分間にわたって保持し、その後、チオシアノ化ナトリウム2.103 gを含有する5モル塩化ナトリウム溶液106 mlを添加した。反応を1分間にわたって持続させた。

10

【0207】

次の38分間の間、第1の成長段が行われ、0.6モルAgNO₃、0.6モル臭化ナトリウムの溶液、及びヨウ化銀の0.29モル懸濁液(Lippmann)を添加することにより、公称均一ヨウ化物レベル4.2モル%を維持した。この成長セグメント中の流量を9から42 ml/分へ(硝酸銀)、そして0.8から3.7 ml/分へ(ヨウ化銀)高めた。臭化ナトリウムの流量を必要に応じて変動させておくことにより、一定のpBrを維持した。この成長セグメントの終わりに、78.8 mlの3.0モル臭化ナトリウムを添加し、そして3.6分間にわたって保持した。

20

【0208】

次の75分間の間、第2の成長段が行われ、3.5モル硝酸銀及び4.0モル臭化ナトリウムの溶液、及びヨウ化銀の0.29モル懸濁液(Lippmann)を添加することにより、公称均一ヨウ化物レベル4.2モル%を維持した。この成長セグメント中の流量を8.6から30 ml/分へ(硝酸銀)、そして4.5から15.6 ml/分へ(ヨウ化銀)高めた。臭化ナトリウムの流量を必要に応じて変動させておくことにより、一定のpBrを維持した。

20

【0209】

次の15.8分間の間、第3の成長段が行われ、3.5モル硝酸銀、4.0モル臭化ナトリウムの溶液、及びヨウ化銀の0.29モル懸濁液(Lippmann)を添加することにより、公称均一ヨウ化物レベル4.2モル%を維持した。このセグメント中の流量は35 ml/分(硝酸銀)、及び15.6 ml/分(ヨウ化銀)であった。このセグメント中、温度を47.8 に下げた。

30

【0210】

次の32.9分間の間、第4の成長段が行われ、3.5モル硝酸銀、4.0モル臭化ナトリウムの溶液、及びヨウ化銀の0.29モル懸濁液(Lippmann)を添加することにより、公称均一ヨウ化物レベル4.2モル%を維持した。このセグメント中の流量は35 ml/分(硝酸銀)、及び15.6 ml/分(ヨウ化銀)で一定に保持した。このセグメント中、温度を35 に下げた。

30

【0211】

全部で12モルのヨウ化銀(4.2%のバルクヨウ化物)を形成した。その結果生じた乳剤を、430.7 gの石灰処理骨ゼラチンを使用して凝固させ、そして脱イオン水で洗浄した。石灰処理骨ゼラチン(269.3 g)を殺生剤とともに添加し、そしてpH及びpBrをそれぞれ6及び2.5に調節した。

40

【0212】

走査電子顕微鏡法によって、結果として得られた乳剤を試験した。平板状粒子は総投影面積の99%を上回る面積を占めた。粒子の平均ECDは2.369 μm であった。平均平板厚は0.062 μm であった。

40

【0213】

この乳剤をハロゲン化銀1モル当たり1.0 ミリモルの青増感色素SSD-1で分光増感した。60 で10分間にわたってハロゲン化銀1モル当たり0.0055 ミリモルの硫黄増感剤(化合物S-1a)を使用して、化学増感を実施した。

【0214】

フォトサーモグラフィ材料の調製：

溶液A：銀ベンゾトリアゾール及びゼラチン(35%ゼラチン/65%水)をビーカー内に入

50

れ、そして15分間にわたって50まで加熱することにより、材料を溶融した。3-ヨウ化メチルベンゾチアゾリウムの5%水溶液を添加した。15分間の混合に続いて、40まで冷却した。ベンゾトリアゾールのナトリウム塩を添加し、混合物を15分間にわたって攪拌した。次いで化合物T-1を添加した。15分間の混合に続いて、2.5N硫酸を添加することにより、pHを5.5に調節した。次いでZONYL(商標)FSN界面活性剤を添加した。

【0215】

溶液B：上記のように調製された平板状粒子ハロゲン化銀乳剤の一部を、ビーカー内に入れ、そして40で溶融した。

溶液C：乾燥材料を水に添加し、そして40まで加熱することにより、溶液Cを調製した。

溶液D：乾燥材料を水に添加し、そして55まで加熱することにより、溶液Dを調製した。完成された溶液を使用前に40まで冷ましておいた。

【0216】

コーティング直前に溶液A、B及びCを混合することにより、フォトサーモグラフィ乳剤配合物を形成した。コーティング直前に溶液A、B及びDを混合することにより、フォトサーモグラフィ乳剤配合物を形成した。各配合物を、ナイフ・コーティングを用いて、7ミル(17.8μm)の青みがかった透明のポリ(エチレンテレフタレート)フィルム支持体上に単層としてコーティングすることにより、下記表IIに示された乾燥組成物を有する画像形成層を形成した。試料を7分間にわたって120°F(48.9)で乾燥させた。対照試料(試料1-1-C)はアスコルビン酸を含有するのに対して、本発明の例(試料1-2)は現像剤として化合物I-1を有した。本発明の現像剤化合物I-1は、対照試料1-1-C中に使用されるアスコルビン酸と等モル量で添加した。

【0217】

【表2】

表II

溶液	成分	乾燥コーティング重量(g/m ²)
A	銀(AgBr乳剤から)	1.82
A	石灰処理セラチン	1.10
A	3-ヨウ化メチルベンゾチアゾリウム	0.09
A	ベンゾトリアゾールナトリウム	0.10
A	メルカプトトリアゾール化合物T-1	0.07
A	ZONYL(商標)FSN界面活性剤	0.06
B	銀(AgBr乳剤から)	0.38
C	スクシニミド	0.13
C	ジメチル尿素	0.16
C	化合物A-1	0.06
C	化合物VS-1	0.09
C	アスコルビン酸	2.10
D	スクシニミド	0.13
D	ジメチル尿素	0.16
D	化合物A-1	0.06
D	化合物VS-1	0.09
D	化合物I-1(表I)	3.15

【0218】

10

20

40

50

フォトサーモグラフィ材料の評価

P-16フィルター及び0.7ニュートラル・デンシティ・フィルターを備えたEG&Gフラッシュ・センシトメーターを使用して、結果として得られたフォトサーモグラフィ・フィルムに10⁻²秒間にわたって像様露光を施した。露光に続いて、18秒間にわたって150°で、加熱されたドラム上で加熱することによりフィルムを現像し、これにより連続的なトーン楔を形成した。これらの試料は初期D_{min}、D_{max}、及び相対スピードを提供した。

【0219】

スピードを「相対スピード」として報告する。「相対スピード-2」は、D_{min}を1.00上回る濃度値で測定した。スピード値を標準化した。アスコルビン酸を含有する試料1-1に相対スピード値100を割り当てた。

10

【0220】

ISO標準5-2及び5-3を満たすカスタムメイドのコンピューター走査用濃度計で、濃度を測定した。このような濃度測定値は、商業的に入手可能な濃度計から得られる測定値に匹敵すると考えられる。次いで、フォトサーモグラフィ材料の感度に適したフィルターを使用して、コンピューター濃度計で楔の濃度を測定することにより、対数露光に対する濃度(D log E曲線)のグラフを得た。D_{min}は、現像後に露光されていない領域の濃度であり、これは8つの最低濃度値の平均である。

【0221】

2種の試験処置を用いて、処理後光安定性を評価した。第1の試験はPickerライトボックス上で行った。この場合、現像済試料を24時間にわたって108°F(42.2°C)の温度で600フート・キャンドルの光(6456ルクス)に当てた。24時間の試験完了後のD_{min}から初期D_{min}を差し引くことにより、D_{min}の変化(△D_{min})を計算した。D_{min}値をX-Riteポイント濃度計で読み取った。結果を下記表IIIに示す。

20

【0222】

現像済試料を処理後光安定性に関しても評価した。100フート・キャンドルの光(1076ルクス)に当てながら、70°F(21°C)及び50%RH(相対湿度)の制御された環境内に試料を24時間にわたって置いた。各試料の一部上に金属バーを置き、保護された部分を基準領域として使用した。24時間にわたって露光された試料のD_{min}から基準領域のD_{min}を差し引くことにより、D_{min}の変化(△D_{min})を計算した。D_{min}値をX-Riteポイント濃度計で読み取った。

30

【0223】

下記表IIIに示した結果は、初期センシトメトリー及び処理後光安定性の測定値を記録する。D_{min}の変化(△D_{min})の低減は、本発明による還元剤としての特定のアスコルビン酸誘導体を使用すると、処理後光安定性が改善されたフォトサーモグラフィ材料が提供されることを実証する。

【0224】

【表3】

表III

試料	環元剤	D _{min}	D _{max}	相対 スピード-2	ライトボックス試験 (△D _{min})	70/50試験 (△D _{min})	本発明(I) 又は比較(C)
1-1-C	アスコルビン酸	0.291	2.69	100	0.43	0.74	C
1-2	I-1	0.293	2.53	95	0.03	0.14	I

40

【0225】

例2 アスコルビン酸誘導体の評価

例1に記載のように、平板状粒子ハロゲン化銀乳剤を調製した。この乳剤を、ハロゲン化銀1モル当たり1.0ミリモルの青増感色素SSD-1で分光増感した。ハロゲン化銀1モル当

50

たり0.0055ミリモルの金増感剤(四塩化金酸カリウム)及びハロゲン化銀1モル当たり0.0055ミリモルの硫黄増感剤(化合物SS-1a)を使用して、10分間にわたって60°で、化学増感を実施した。

【0226】

フォトサーモグラフィ乳剤層の調製:

溶液B: 平板状粒子ハロゲン化銀乳剤の一部を、ビーカー内に入れ、そして40°で溶融した。

溶液E: 銀ベンゾトリアゾール及びゼラチン(35%ゼラチン/65%水)をビーカー内に入れ、20分間にわたって50°まで加熱することにより、材料を溶融した。3-ヨウ化メチルベンゾチアゾリウムの5%水溶液を添加した。15分間にわたる混合に続いて、40°まで冷却した。ZONYL(商標)FSN界面活性剤を添加することにより、溶液を完成させた。

【0227】

コーティング直前に溶液B及びEを混合することにより、銀乳剤配合物を形成した。同一の銀乳剤配合物の多重コーティングを調製した。各同等の配合物を、ナイフ・コーティングを用いて、7ミル(178 μm)の青みがかった透明のポリ(エチレンテレフタレート)フィルム支持体上に単層としてコーティングすることにより、下記表IVに示された乾燥組成物を有する層を形成した。試料を7.5分間にわたって120°F(48.9°)で乾燥させた。

【0228】

【表4】

20

表IV

溶液	成分	乾燥コーティング重量(g/m ²)
B	銀(AgBr乳剤から)	0.38
E	銀(Agベンゾトリアゾール塩から)	1.82
E	石灰処理ゼラチン	1.10
E	3-ヨウ化メチルベンゾチアゾリウム	0.09
E	ZONYL(商標)FSN界面活性剤	0.06

30

【0229】

アスコルビン酸誘導体を内蔵する現像剤層の調製:

溶液F: 乾燥材料をメタノールに添加することにより、溶液Fを調製した。

溶液G: 加熱しながらVinol 523を水中に溶解することにより、溶液Gを調製した。

【0230】

攪拌しながら溶液F及びGを混合することにより、50%メタノールと50%水とを含有する溶液が生じた。合体された溶液に、ベンゾトリアゾール及びアスコルビン酸化合物(下記表Vの材料H)を固形物として添加し、そして溶解した。本発明のために記載されたアスコルビン酸誘導体還元剤、及びアスコルビン酸(比較)を、同じモル当量で添加した。

【0231】

上記のように調製された、前にコーティングされた銀下側層の試料の上側に、各溶液をコーティングした。ナイフ・コーティングを使用してコーティングを実施することにより、下記表Vに示された乾燥組成物を有する層を形成した。試料を7.5分間にわたって120°F(48.9°)で乾燥させた。

【0232】

40

【表5】

表V

溶液	成分	乾燥コーティング重量 (g/m ²)
F	メルカプトトリアゾール化合物T-2	0.07
F	化合物VS-1	0.15
F	スクシニド	0.21
F	ジメチル尿素	0.21
F	化合物A-1	0.09
G	Vinol 523	2.82
H	ペソツトリアゾール	0.75
H	還元剤:アスコルビン酸又はアスコルビン酸誘導体	0.017モル/m ²

10

20

【0233】

フォトサーモグラフィ材料の評価

結果として生じたフォトサーモグラフィ材料に、例1と同様に像様露光を施し、そしてこれらを現像した。例1に記載されているように、100フート・キャンドルの光(1076ルクス)に当てながら、70°F(21°C)及び50% RH(相対湿度)の制御された環境内に24時間にわたって置いた後、現像済試料を処理後光安定性に関して評価した。

【0234】

下記表VIに示された最小濃度の変化(D_{min})は、本発明の化合物が、所定の時間経過後の D_{min} を低減し、そして印刷安定性を高めるのを助けたことを実証する。

【0235】

【表6】

表VI

例	環元剤	ΔD_{min}
2-1-C	I-アスコルビン酸(比較)	0.61
2-2	I-1(表I)	0.17
2-3	I-3(表I)	0.08
2-4	I-5(表I)	0.21
2-5	I-6(表I)	0.41
2-6	I-7(表I)	0.12
2-7	I-8(表I)	0.02
2-8	I-9(表I)	0.05
2-9	I-10(表I)	0.12
2-10	I-12(表I)	0.15
2-11	I-13(表I)	0.17
2-12	I-14(表I)	0.17
2-13	I-15(表I)	0.37
2-14	I-16(表I)	0.38
2-15	I-17(表I)	0.47
2-16	I-18(表I)	0.35
2-17	I-27(表I)	0.09
2-18	I-28(表I)	0.09
2-19	I-29(表I)	0.03
2-20	I-30(表I)	0.22
2-21	I-31(表I)	0.34

【0236】

30

例3:

下記例は、本発明の範囲に含まれるアスコルビン酸化合物を、サーモグラフィ材料中の還元剤として使用できることを実証する。

【0237】

40

例1に記載された材料を使用して、しかし感光性臭ヨウ化銀乳剤(溶液B)を用いずに、サーモグラフィ材料の20 cm × 1 cmのストリップを調製した。Reichert Heizbank加熱ブロッケ・システム(Kofler Reichert, Austria)上で、68 から 212 までの温度勾配で15秒間にわたって、ストリップを加熱した。X-Rite(商標)Model 301濃度計上で、濃度測定を行った。現像開始温度175 が見いだされた。 D_{max} 光学濃度3.9を得た。 D_{min} 光学濃度は、110 未満の温度で0.18のままであった。

【0238】

従って、本発明に含まれるアスコルビン酸を含有するサーモグラフィ材料は、優れた D_{in} 及び D_{max} を有する画像を提供することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/001611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G03C1/498		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 881 938 A (MASUDA ET AL) 6 May 1975 (1975-05-06) cited in the application column 1, line 7 - line 10 column 2, line 9 - line 46 column 3, line 27 - line 33 column 7, line 27 - line 53 column 9, line 53 - line 64 claims 1,4,9,10 ----- -/--	1,2,7, 10,13, 17,24,26
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
^a Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the International search 30 May 2005		Date of mailing of the International search report 06/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Binder, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/001611

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 4 211 839 A (SUZUKI ET AL) 8 July 1980 (1980-07-08)</p> <p>column 1, line 17 - line 25 column 2, line 2 - column 3, line 19 column 7, line 13 - column 8, line 43 column 9, line 1 - line 51 column 10, line 53 - line 60 column 14, line 5 - line 13 column 16, line 1 - line 12 claims 1,5,9,11,12</p> <p>-----</p>	1,2,5-7, 10,13, 16,17, 19,24,26
A	<p>FR 1 542 505 A (FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA) 18 October 1968 (1968-10-18) cited in the application</p> <p>page 1, paragraph 1 page 1, paragraph 4 - paragraph 7 page 2, paragraph 1 page 2, paragraph 3 - paragraph 5 page 3, paragraph 4 - paragraph 6 page 4, paragraph 3 claims 1-5,10,11</p> <p>-----</p>	1-31
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 214 (P-1044), 7 May 1990 (1990-05-07) & JP 02 048659 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 19 February 1990 (1990-02-19) abstract</p> <p>pages 3-5, compounds AS-3, 6, 9, 10, 12, 17, 22, 25, 29 table 2, samples 104, 105, 107 table 5, samples 204, 205, 207</p> <p>-----</p>	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2005/001611

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3881938	A	06-05-1975	JP DE GB	49005020 A 2321217 A1 1379868 A	17-01-1974 08-11-1973 08-01-1975	
US 4211839	A	08-07-1980	JP JP JP DE GB	1041323 C 52036020 A 55033054 B 2641964 A1 1546847 A	23-04-1981 19-03-1977 28-08-1980 24-03-1977 31-05-1979	
FR 1542505	A	18-10-1968	DE GB US	1547878 A1 1163187 A 3827889 A	11-12-1969 04-09-1969 06-08-1974	
JP 02048659	A	19-02-1990	NONE			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,L,U,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ラムズデン, ウィリアム ドナルド

アメリカ合衆国, ミネソタ 55001, アフトン, バレー クリーク トレイル 14001

(72)発明者 リンチ, ドレーン キャサリン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55001, アフトン, バレー クリーク トレイル 14001

(72)発明者 スコウグ, ポール ジョージ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55082, スティルウォーター, パレード アベニュー ノース 1
2180

(72)発明者 フィリップ, ジェイムズ バーナード, ジュニア

アメリカ合衆国, ミネソタ 55115, マートメディ, オールド ウィルドウッド ロード 7
0

F ターム(参考) 2H016 AA00 AA02 AA03 AC00 AC03

2H023 AA00 AA01

2H123 AB03 AB23 AB24 AB28 AE07 BA03 BA12 BA13 BA14 BA40
BA49 BB02 BB03 BB25 BB33 BB39 CA13 CA17 DA06 FA28