(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3647944号
(P3647944)
(45)発行日　平成17年5月18日(2005.5.18)　(24)登録日　平成17年2月18日(2005.2.18)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03C 1/498　G03C 1/498 502
B41M 5/30　B41M 5/18 102Z

請求項の数 4　(全 27 頁)

(21)出願番号　特願平7-277503
(22)出願日　平成7年10月25日(1995.10.25)
(65)公開番号　特開平8-211543
(43)公開日　平成8年8月20日(1996.8.20)
審査請求日　平成14年9月3日(2002.9.3)
(31)優先権主張番号　331683
(32)優先日　平成6年10月31日(1994.10.31)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590000846
イーストマン　コダック　カンパニー
アメリカ合衆国，ニューヨーク１４６５０，ロチェスター，ステイト　ストリート３４３
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100105706
弁理士　竹内　浩二
(74)代理人　100087871
弁理士　福本　積
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光熱写真および感熱写真成分

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）感光性ハロゲン化銀；

（ｂ）式

R^3-X-（CH_2-CH_2-X）$_n$-L-CR^1R^2-COO^{-+}Ａｇ

（式中：

R^1及びR^2はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、アルキル基又はアリール基であり；

R^3はアルキル基、アリール基、Ｌ-CR^1R^2-COO^{-+}Ａｇであり；

ＬはＣR^1R^2をＸに結合する結合基であり；

ＸはＯ、及びＮR^4からなる群から選択され、ここでR^4はアルキル、置換アルキル、芳香族、又は置換芳香族から選択され；及び

ｎは０～12の整数である）の銀カルボキシレート化合物を含有する非感光性還元性銀源；

（ｃ）非感光性還元性銀源用還元剤；及び

（ｄ）バインダー

を含有する少なくとも１つの熱現像可能な感光性画像形成光熱写真エマルジョン層を有する支持体を包含する光熱写真成分。

【請求項２】

（ａ）式

R^3-X-（CH_2-CH_2-X）$_n$-L-CR^1R^2-COO^{-+}Ａｇ

（式中：
R^1及びR^2はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、アルキル基又はアリール基を表し；
R^3はアルキル基、アリール基、L-CR^1R^2-COO^{-+}Agであり；
LはCR^1R^2をXに結合する結合基であり；
XはO、及びNR^4からなる群から選択され、ここでR^4はアルキル、置換アルキル、芳香族、又は置換芳香族から選択され；及び
nは０～12の整数である）の銀カルボキシレート化合物を含有する非感光性還元性銀源；
（ｂ）非感光性還元性銀源用還元剤；及び
（ｃ）バインダーを
含有する画像形成層で被覆された支持体を包含する非感光性感熱写真成分。
【請求項３】
R^1及びR^2が水素、R^3がアルキル基、XがO、Lが単結合であるか又はCH_2もしくはアリーレン基、及びnが０～５である請求項１又は２の成分。
【請求項４】
R^1及びR^2が水素、R^3が１～４個の炭素原子を有するアルキル基、XがO、Lが単結合であるか又はCH_2、及びnが０、１又は２である請求項１～３のいずれか一項の成分。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、白黒及びカラー光熱写真および感熱写真画像形成成分における新規な銀カルボキシレート化合物の使用に関する。
【０００２】
【従来の技術】
液体現像剤なしに熱で処理されるハロゲン化銀含有光熱写真画像形成材料（即ち、熱現像可能な写真成分）は長年この分野で知られてきた。これらの材料はまた、「ドライシルバー」組成物又はエマルジョンとしれ公知であり、一般にその上に：（ａ）光照射時に銀原子を発生する感光性材料；（ｂ）非感光性還元性銀源；（ｃ）銀イオン（例えば、非感光性還元性銀源中の銀イオン）用還元剤（即ち、現像剤）；及び（ｄ）バインダーが被覆形成されてなる支持体を含有している。
【０００３】
感光性材料は一般に感光性ハロゲン化銀であり、これは非感光性還元性銀源に触媒近接しなければならない。触媒近接は、銀原子（銀スペック、クラスター、又は核としても公知）を写真ハロゲン化銀の光照射又は露光により生じた時に、その核が還元性銀源の還元を触媒することができるようなこれら２つの材料の密接した物理的関係を必要とする。銀原子（Ag^0）は銀イオン還元用触媒であり、感光性ハロゲン化銀は非感光性還元性銀源に多くの異なった状態で触媒的に近接するように配置することができると長らく理解されている。例えば、触媒近接を還元性銀源のハロゲン含有源との部分メタセシスによって（例えば、米国特許第3,457,075号参照）；ハロゲン化銀と還元性銀源材料との共沈によって（例えば、米国特許第3,839,049号参照）；及び感光性写真ハロゲン化銀と非感光性還元性銀源とを密接に結び付ける他の方法によって達成することができる。
【０００４】
非感光性還元性銀源は銀イオンを含有する材料である。典型的には、好ましい非感光性還元性銀源は10～30個の炭素原子を有する長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩である。ベヘン酸又は類似の分子量の酸の混合物の銀塩が一般的に使用される。他の有機酸の塩又は他の有機材料、例えば銀イミダゾレート類が提案されている。米国特許第4,260,677号は無機又は有機銀塩の錯体の非感光性還元性銀源としての使用を開示している。
【０００５】
写真及び光熱写真成分では共に、写真ハロゲン化銀の露光は銀原子（Ag^0の小さいクラ

スターを生じる。これらクラスターの画像状分布は潜像としてこの分野で公知である。この潜像は一般に通常の手段によっては見ることができない。従って、感光性エマルジョンは更に処理して可視画像を製造しなければならない。これは銀原子のクラスター（即ち、潜像）を有するハロゲン化銀粒子に触媒近接した銀イオンの還元によって達成される。高温で、潜像の存在中で非感光性還元性銀源（例えば、銀ベヘネート）を銀イオン用還元剤によって還元する。これは銀元素の白黒画像を形成する。

【０００６】

有機銀塩用還元剤（しばしば「現像剤」として示される）は、銀イオンを金属銀に還元することができるいかなる材料でも、好ましくは有機材料でもよい。常套の写真現像剤、例えばメチルガレート、ヒドロキノン、置換ヒドロキノン類、ヒンダードフェノール類、カテコール、ピロガロール、アスコルビン酸、及びアスコルビン酸誘導体が有用であるが、ヒンダードビスフェノール還元剤が伝統的に好ましい。

【０００７】

白黒光熱写真成分における可視画像は銀元素（Ag^0）によって全て製造されるので、エマルジョン中の銀の量を最大画像濃度を減少させることなく容易に減少させることはできない。しかし、銀の量の低減はエマルジョン中に使用される源材料のコストを減少させ及び／又は機能を向上させる為にしばしば求められる。例えば、調整剤を導入して光熱写真成分の銀画像の色を改良してもよい。エマルジョン層中の銀の量を増加させることなく写真及び光熱写真エマルジョンにおける最大画像濃度を増加させる他の方法はエマルジョン中に染料形成材料（例えば、ロイコ染料）を導入することによる。画像形成時、染料形成材料を酸化し、染料及び還元した銀画像が同時に露光領域中に形成される。このようにして、染料増強銀画像を製造することができる。

【０００８】

多くの方法がドライ銀システムを用いてカラー画像を得るために提案されてきた。ある方法は染料形成カップラー材料をドライ銀システム中に導入することを包含している。色形成ドライ銀システムは有機銀化合物、マゼンタ、イエロー、又はシアン染料形成カップラー、アミノフェノール現像剤、塩基性放出剤（例えば、グアニジニウムトリクロロアセテート）、及びポリ（ビニルブチラール）中の臭化銀の組み合わせを含有してもよい。例えば、色形成ドライ銀システムは銀ベヘネート、２価又は４価のイエロー、マゼンタ又はシアン染料形成カップラー、スルホンアミドフェノール現像剤、アミン（例えばｎ-オクタデシルアミン）及びポリ（ビニルブチラール）中の臭化ヨウ化銀の組み合わせを含有してもよい。

【０００９】

カラー画像は染料形成又は染料放出化合物のエマルジョン中への導入によって形成することもできる。画像形成時、染料形成又は染料放出材料を酸化して、染料及び還元した銀画像を同時に露光領域中に形成する。例えば、ロイコ染料化合物がしばしばエマルジョン中に導入される。ロイコ染料は色保有染料の還元状態である。これは一般に無色又はわずかに着色している。画像形成時、ロイコ染料を酸化して、染料及び還元した銀画像を同時に露光領域中に形成する。

【００１０】

多色光熱写真画像形成成分は典型的にバリヤー層によってお互いに個別に保持された２以上の単色形成エマルジョン層（しばしば各エマルジョン層は色形成反応物を有する１組の２重層を含有している）を含有している。ある感光性光熱写真エマルジョン層を覆うバリヤー層は典型的に次の感光性光熱写真エマルジョン層の溶剤に不溶である。少なくとも２又は３の個別の色形成エマルジョン層を有する光熱写真成分が米国特許第4,021,240号及び4,460,681号に開示されている。染料画像及びロイコ染料を有する多色画像を製造する種々の方法が、米国特許第3,180,731号；3,531,286号；3,761,270号；4,022,617号；4,460,681号；4,883,747号；及びリサーチ・ディスクロージャー(Reseach Disclosure)1989年３月、第29963項に示されるようにこの分野で公知である。

【００１１】

液体現像剤なしに熱を用いて画像形成及び処理する感熱写真画像形成構造（即ち、熱現像可能な材料）は画像形成の分野で幅広く知られており画像形成を助けるために熱の使用に依存している。これらの成分は一般にその上に：（ａ）感熱性還元性銀源；（ｂ）感熱性還元性銀源用還元剤（即ち現像剤）；及び（ｃ）バインダーが被覆形成されてなる支持体（例えば、紙、プラスチック、金属、ガラス等）を含有している。

【００１２】

典型的な感熱写真構造では、画像形成層は長鎖脂肪酸の銀塩に基づいている。典型的に、好ましい非感光性還元性銀塩は10～30個の炭素原子を有する長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩である。ベヘン酸又は類似の分子量の酸の混合物の銀塩が一般的に使用される。高温時、銀ベヘネートを銀イオン用還元剤、例えばメチルガレート、ヒドロキノン、置換ヒドロキノン類、ヒンダードフェノール類、カテコール、ピロガロール、アスコルビン酸、及びアスコルビン酸誘導体等によって還元し、これによって、銀元素を有する画像を形成する。還元剤が酸化して染料を形成又は放出することができる材料、例えばロイコ染料である場合に、着色画像を形成する。

【００１３】

多くの場合、感熱構造を感熱写真記録装置、例えば、熱プリンター、熱ファクシミリ等のサーマルヘッドと接触させる。このような場合には、粘着防止層を画像形成層の表面に被覆形成して感熱写真構造の使用する装置のサーマルヘッドへの粘着を防止する。得られた感熱写真構造を次に高温、典型的に約60～225℃の範囲で加熱し、画像形成する。

【００１４】

画像形成分野は光熱写真および熱写真の分野を写真の分野と明らかに異にするものとして長く認めてきた。光熱写真および熱写真成分はウエット処理を必要とする常套のハロゲン化銀写真成分とは全く異なっている。

【００１５】

光熱写真および熱写真画像形成成分では可視画像を熱によって成分内部に導入された現像剤の反応の結果として製造する。熱は現像にとって不可欠であり100℃以上の温度が一般に必要である。一方、常套のウエット処理写真画像形成成分は水性処理浴中で処理することを要して可視画像を提供し（例えば、現像及び定着浴）、現像は通常中程度の温度（例えば、30～50℃）で行われる。

【００１６】

光熱写真成分では、少量のハロゲン化銀しか光を獲得するのに用いず、異なった状態の銀（例えば、銀ベヘネート）を用いて熱で画像を生じさせる。従って、ハロゲン化銀は非感光性還元性銀源の現像用の触媒として作用する。一方、常套のウエット処理写真成分は現像時に銀に変化する１状態の銀（例えば、ハロゲン化銀）のみを使用する。更に、光熱写真成分は常套のウエット処理ハロゲン化銀に使用する単位面積当たりのハロゲン化銀の量の100分の１程度の少量しか要しない。

【００１７】

光熱写真および熱写真システムは非感光性銀塩、例えば銀ベヘネートを用い、これは現像剤と共に潜像を現像するのに寄与する。一方、写真システムは画像形成処理において直接非感光性銀塩を用いない。その結果、光熱写真および熱写真成分における画像は主に非感光性銀塩（銀ベヘネート）の還元によって製造されるのに対して、写真白黒成分における画像は主にハロゲン化銀によって製造される。

【００１８】

光熱写真および熱写真成分では、システム中の「化学薬品」のすべてを成分自身に導入する。例えば、光熱写真および熱写真成分は現像剤（即ち、非感光性還元性銀源用還元剤）を成分内に有するが、常套の写真成分はそうでない。現像剤の光熱写真成分中への導入は写真成分に比べて光熱写真成分の被覆形成時の「かぶり」の増加した状態を導く。一般にインスタント写真とよばれるものでさえ現像剤化学薬品は物理的に現像を要するまでハロゲン化銀と分離されている。光熱写真および熱写真成分の調製及び製造において被覆形成、貯蔵、及び後処理エージング時のかぶりの形成を最小限にする多くの努力がなされてき

た。
【００１９】
同様に、光熱写真成分では、非露光のハロゲン化銀は現像後にそのまま残り、その成分は更なる現像に対して安定でなければならない。一方、写真成分からはハロゲン化銀は現像後除去され、更なる画像形成（即ち、定着工程）を防止する。
【００２０】
光熱写真および熱写真成分では、バインダーは幅広い変更が可能であり、多くのバインダーがこれらの成分を調製するのに有用である。一方、写真成分はだいたい排他的に親水性バインダー、例えばゼラチンに限定される。
【００２１】
光熱写真および熱写真成分は熱処理を要するので、違った考え方を提案し製造及び使用に全く異なった問題を提案する。更に、画像形成工程時に直接的な効果を持たせる添加剤（例えば、安定化剤、かぶり防止剤、速度向上剤、増感剤、超増感剤等）の効果は、それらが光熱写真および熱写真成分中に導入されるか写真成分中に導入されるかに依存して変化する。
【００２２】
光熱写真成分と写真成分との間の相違はＤ．Ｈ．クロスターボール(Klosterboer)によって画像形成処理及び材料(Imaging Processes and Materials)（ネブレッツ(Neblette's)第８版），Ｊ．スタージ(Sturge)等編集，バン・ノーストランド・レインホールド(Van Nostrand Reinhold)：ニューヨーク，1989年，第９章に；及び非常套的画像形成処理(Unconventional Imaging Processes)，Ｅ．ブリンクマン(Brinckman)等，ザ・フォーカル・プレス(The Focal Press)：ロンドン及びニューヨーク，1978年，74～75ページに記載されている。
【００２３】
感光性記録材料は、記録された画像の品質に低下を生じるハレーションとして公知の現象の被害を受けている。このような低下は感光性層に当てる画像形成光の一部が吸収されず、代わりに感光性層が被覆形成されているフィルムベースへと通過する時に生じる。ベースに到達した光の一部は逆に反射して裏側から感光性層に当たる可能性がある。従って、反射した光は、ある場合には感光性層の総露光に顕著に寄与する可能性がある。感光性成分中のいかなる粒子物質も成分を通過した光を散乱させる可能性がある。ベースフィルムから反射した散乱光は、その感光性層を第２の経路をとって、予定の露光位置に隣接する領域上に露光を生じる。この効果が画像低下をもたらす。感光性層は光散乱粒子を含有するのでハロゲン化銀に基づく写真材料（光熱写真材料を含む）はこの状態の画像低下になりがちであり（Ｔ．Ｈ．ジェームス(James)，写真処理理論(The Theory of the Photographic Process)第４版，マクミラン(MacMillan)1977年第２０章参照）、ハレーション防止及びアキュータンス剤をしばしば光熱写真成分に添加し又はそれとともに被覆形成する。減少した光散乱特性を備えた光熱写真材料を有することが望ましい。
【００２４】
直視又は投影用の透明支持体上に被覆形成する場合には、感熱写真記録材料はくもりとして公知の現象の被害を受ける。くもりは直視画像の品質に低下を生じ、感熱写真層に当たる光の一部が伝達されずに代わりに散乱された場合に生じる。感熱写真成分中のいかなる粒子物質でも成分を通過した光を散乱させる可能性がある。銀ベースの感熱写真材料は熱的に感応性の層が光散乱粒子、例えば銀塩を含有するのでこの状態の画像の低下になりがちである。
【００２５】
光に安定な銀カルボキシレート類は、室温で有機溶剤に貧溶解性であることで公知である。その結果、銀カルボキシレート／有機溶剤混合物を基材上に被覆形成し乾燥た場合には銀カルボキシレートの不連続(discrete)粒子（分子の均一分布の反対）を基材上に形成する。銀カルボキシレートのような不連続粒子は光散乱を生じるので、これは高い透明度を要する光熱写真および熱写真成分における銀源としてのこれらの使用を制限する。材料の

炭化水素鎖の長さを増加して溶解させることによる有機溶剤への溶解性を改善する通常の処理は銀カルボキシレートの場合には効果を与えない。長いアルキル鎖（例えば８～22個の炭素原子を有するもの）を有するカルボン酸の銀塩は短いアルキル鎖を有するカルボン酸の銀塩ほど良好な溶解性を有さない。従って、光熱写真および熱写真成分に使用するための溶解性の銀カルボキシレート化合物に対する必要性が残っている。

【００２６】

Ｇ．スミス(Smith)，Ｄ．サガティス(Sagatys)，Ｃ．チャンプベル(Campbell)，Ｄ．リンチ(Lynch)及びＣ．ケナード(Kennard)，オースト・ジェイ・ケミストリー(Aust.J,Chemistry)1990年，第43巻，1707頁は置換フェノキシアセテート類の銀錯体の分子構造を記載している。

【００２７】

特開昭54-131922号公報(1978年)は安息香酸のアルコキシ誘導体の銀錯体を液晶材料として開示している。

【００２８】

米国特許第3,330,663号及び3,554,750号はチオエーテル結合を有するカルボキシレート類の銀錯体を写真成分におけるハロゲン化銀にたいする置き換え材料として開示している。

【００２９】

米国特許第4,994,352号はアロコキシ基で置換されていてもよいカルボン酸の金属塩を開示している。これらの材料を金属塩を熱的に分解することを可能にする光吸収染料とともに導入する。アリコキシ又はポリアルコキシ基の特別な効果は記載されていない。

【００３０】

米国特許第4,943,515号は染料が銀カルボキシレート錯体によって提供された銀原子と錯形成する情報記録システムを開示している。銀カルボキシレート化合物は酢酸のフェノキシ誘導体を含有している。アルコキシ又はポリアルコキシ基の特別な効果は記載されていない。

【００３１】

【発明の要旨】

本発明によれば、ある新規の銀カルボキシレートが白黒感熱写真又は光熱写真成分における銀源として、又は染料ベースの感熱写真又は光熱写真カラー画像形成構造における酸化剤として作用することができることを見いだした。このような銀カルボキシレート類は調製した光熱写真および熱写真成分用に使用される溶剤に増加した溶解性を有する。このような増加した溶解性のために、銀カルボキシレート／溶剤混合物を光熱写真又は感熱写真基材上に被覆形成し乾燥したとき、得られたエマルジョン層は個々の銀カルボキシレート分子がバインダー全体に一様に分布してなる。従来の場合のようなエマルジョン層中のもっと大きな銀カルボキシレート粒子にくらべて、発明のカルボキシレート類のエマルジョン層全体へのより完全で繊細な分布は光散乱を十分に低下させ鮮明度を増加させることとなる。

【００３２】

本発明の銀カルボキシレート類は一般式；

R^3-X-（CH_2-CH_2-X）$_n$-L-CR^1R^2-COO^{-+}Ａｇ（Ｉ）

（式中：

R^1及びR^2はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、アルキル基又はアリール基であり；

R^3はアルキル基、アリール基、Ｌ-CR^1R^2-COO^{-+}Ａｇであり；

ＬはＣR^1R^2をＸに結合する結合基であり；

ＸはＯ、Ｓ、及びＮR^4からなる群から選択され、ここでR^4はアルキル、置換アルキル、芳香族、又は置換芳香族から選択され；及び

ｎは０～12の整数である）

によって表すことができる。

【００３３】

好ましくはR^1及びR^2はそれぞれ独立して水素、１～４個の炭素原子のアルキル基、５～

６個の炭素原子のアリール基、又はハロゲン基であり、より好ましくは、R^1及びR^2は水素である。

【００３４】

R^3は好ましくは１～４個の炭素原子のアルキル基、又は５～６個の炭素原子のアリール基である。より好ましくは、R^3は１～４個の炭素原子のアルキル基である。最も好ましくは、R^3はメチル又はエチルである。

【００３５】

Ｘは好ましくはＯである。

【００３６】

R^4は好ましくは１～４個の炭素原子のアルキル基である。最も好ましくは、R^4はメチル又はエチルである。

【００３７】

好ましくは、Ｌは単結合、CH_2、CR^1R^2又はアリーレン基（例えば、C_6H_4）である。より好ましくは、Ｌは単結合である。

【００３８】

ｎは好ましくは０～５の整数である。

【００３９】

R^3及びR^4の選択に依存して、ＬによってCR^1R^2に結合される鎖部分の原子の総数（即ち、Ｌ、Ｘ、炭素、水素、及びR^3中の原子）は約14～22の間であることが好ましい。

【００４０】

従って、本発明のある実施態様は、安定で高解像度の高濃度画像を与えることができる熱現像可能な光熱写真成分を提供する。これらの成分は：

（ａ）感光性ハロゲン化銀；

（ｂ）式（Ｉ）の銀カルボキシレート化合物を含有する非感光性還元性銀源；

（ｃ）非感光性還元性銀源用還元剤；及び

（ｄ）バインダー

を含有する少なくとも１つの感光性画像形成光熱写真エマルジョン層を有する支持体を包含する。

【００４１】

更なる実施態様では、本発明は

（ａ）式（Ｉ）の銀カルボキシレート化合物を含有する非感光性還元性銀源；

（ｂ）非感光性還元性銀源用還元剤；及び

（ｃ）バインダー

を含有する画像形成層で被覆された支持体を包含する感熱写真成分を提供する。

【００４２】

発明の感熱写真及び光熱写真成分ではともに、非感光性還元性銀源用還元剤は任意に酸化して染料を形成する又は事前に形成されている染料を放出することができる化合物を含有してもよい。好ましくは、染料形成材料はロイコ染料である。

【００４３】

本明細書中で使用する「エマルジョン層」の語により、感光性銀塩と銀源材料を含有する光熱写真成分の層を意味する。本明細書中で使用する「光熱写真成分」の語により、少なくとも１つの光熱写真エマルジョン層と支持体、表面コート層、ブロッキング層等のいずれかを含有する構造を意味する。

【００４４】

本明細書中で用いる実質的に水なし条件での加熱は、80～250℃の温度での加熱を意味する。「実質的に水なし条件」という用語は反応システムが空気中で水と等価であり、反応を後退又は促進させるための水は外部から成分に特別に又は積極的に供給されないことを意味する。このような条件はＴ．Ｈ．ジェームズ(James')写真処理理論(The Theory of the Photographic Process)，第４版，374頁に開示されている。

【００４５】

この技術領域でよく理解されているように、かなりの程度の置換が許されているだけでなく、しばしば有効である。この出願全体で使用されるある種の技術の論議及び説明を簡略化する手段として、「基」及び「部分」という用語は置換が許される又は置換してもよい化学種と、置換が許されない又はそのような置換をしてはならない化学種とに区別して使用する。従って、「基」という用語を使用して化学置換基を記載する場合には、記載された化学材料は基本的な基と常套の置換を有する基とを包含する。「部分」という用語を使用して化学化合物又は置換基を記載する場合には、非置換化学材料しか含まれないことを意図している。例えば、「アルキル基」という言い方は純粋なオープン鎖及び環状置換炭化水素アルキル置換基、例えばメチル、エチル、プロピル、ｔ-ブチル、シクロヘキシル、アダマンチル、オクタデシル等だけでなく、この分野で公知の更なる置換基、例えばヒドロキシル、アルコキシ、ビニル、フェニル、ハロゲン原子（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩ）、シアノ、ニトロ、アミノ、カルボキシル等を有するアルキル置換基も包含することを意図している。一方、「アルキル部分」という言い方は純粋なオープン鎖及び環状置換炭化水素アルキル置換基、例えばメチル、エチル、プロピル、ｔ-ブチル、シクロヘキシル、アダマンチル、オクタデシル等だけの包含に限定される。活性な構成成分と反応する置換基、例えば非常に強い求電子性又は酸化性置換基は不活性又は無害ではないのでもちろん通常の当業者によって排除される。

【００４６】

本発明の他の特色、効果及び利益は詳細な説明、実施例及び請求の範囲から明らかである。

【００４７】

【発明の詳細な説明】

白黒感熱写真又は光熱写真成分における銀源として、又は染料ベースの感熱写真又は光熱写真カラー画像形成構造用の酸化剤として作用することができる銀カルボキシレート類は一般式：

R^3-X-（CH_2-CH_2-X）$_n$-L-CR^1R^2-$COO^-{}^+$Ａｇ（Ｉ）

によって表すことができる。

R^1及びR^2はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、アルキル基又はアリール基である。R^1及びR^2は水素であるのが好ましい。

R^3はアルキル基、アリール基、又はＬ-CR^1R^2-$COO^-{}^+$Ａｇである。好ましくは、R^3は１～４個の炭素原子のアルキル基、又は５～６個の炭素原子のアリール基である。より好ましくは、R^3は１～４個の炭素原子のアルキル基である。最も好ましくは、R^3はメチル又はエチルである。

ＬはＣR^1R^2をＸに結合する結合基である。好ましくは、Ｌは単結合、CH_2-、CR^1R^2又はアリーレン基（例えば、C_6H_4）である。より好ましくは、Ｌは単結合である。

ＸはＯ、Ｓ、及びＮR^4からなる群から選択され、ここでR^4はアルキル、置換アルキル、芳香族、又は置換芳香族から選択さる。Ｘは好ましくはＯである。ＸがＮR^4の場合には、R^4は好ましくは１～４個の炭素原子のアルキル基である。もっとも好ましくは、R^4はメチル又はエチルである。

ｎは０～12、好ましくは０～５の整数である。

【００４８】

R^3及びR^4の選択に依存して、ＬによってCR^1R^2に結合される鎖部分の原子の総数（即ち、Ｌ、Ｘ、炭素、水素、及びR^3中の原子）は約１４～２２の間であることが好ましい。一般に、カルボキシレート鎖が長いほど（即ちｎが大きいほど）式（Ｉ）の化合物は溶解性であろう。逆にR^1-R^4の鎖の長さが長いほど及び／又はR^1-R^4で表されるアリール基の数が大きいほど式（Ｉ）の化合物は溶解性が低くなるであろう。従って、これら２つの末端間の調整をとって所望のレベルの溶解度を達成しなければならない。

【００４９】

本発明の感光性成分は：

（ａ）感光性ハロゲン化銀；

（ｂ）式（Ｉ）の銀カルボキシレート化合物を含有する非感光性還元性銀源；
（ｃ）非感光性還元性銀源用還元剤；及び
（ｄ）バインダー
を含有する少なくとも１つの感光性画像形成光熱写真エマルジョン層を有する支持体を包含する。

【００５０】

他の実施態様では、本発明は
（ａ）式（Ｉ）の銀カルボキシレート化合物を含有する非感光性還元性銀源；
（ｂ）非感光性還元性銀源用還元剤；及び
（ｃ）バインダー
を含有する画像形成層で被覆された支持体を包含する感熱写真構造を提供する。

【００５１】

発明の感熱写真及び光熱写真構造ではともに、非感光性銀源用還元剤は任意に酸化して染料を形成する又は事前に形成されている染料を放出することができる化合物を含有してもよい。好ましくは、染料形成材料はロイコ染料である。

【００５２】

本発明の銀カルボキシレート化合物は当業者に明らかな合成無機化学の方法により形成することができる。例えば、化合物１～５は１分子の無機酸の銀塩（即ち、硝酸銀）の１分子のアルコキシ-カルボン酸のアルカリ金属塩との反応によって調製される。このような化合物の調製はまた後のこの出願の実施例１に詳述する。

【００５３】

代表的な本発明の銀カルボキシレート化合物を以下に示す。これらの代表的なものは例示であり限定を意図するものではない。

【化１】

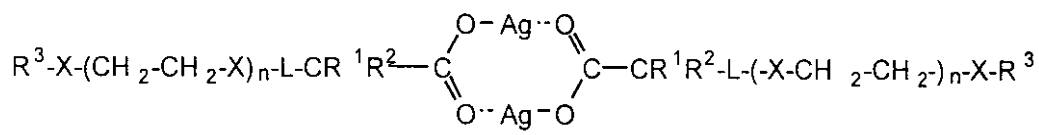
化合物１	C_2H_5-O-CH_2-COO^- $^+$Ag
化合物２	C_4H_9-O-CH_2-COO^- $^+$Ag
化合物３	Ag^+ $^-$OOC-CH_2-O-CH_2-COO^- $^+$Ag
化合物４	CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2-COO^- $^+$Ag
化合物５	CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-COO^- $^+$Ag

【００５４】

式（Ｉ）の銀カルボキシレート化合物（上記のものを含む）はカルボン酸の銀塩として記載される。実際の使用では、これらの銀カルボキシレート化合物は２つの銀原子の２つのカルボキシレート基との配位錯体を形成すると信じられている。このような配位錯体は以下の式で表すことができる：

【００５５】

【化２】



【００５６】

前述したような式（Ｉ）の銀カルボキシレート化合物に加えて、さらに非感光性有機銀塩を式（Ｉ）の化合物とともに使用してもよい。このような追加の非感光性有機銀塩は比較的光に安定で還元剤と反応して銀画像を形成する銀塩である。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10～30、好ましくは15～28個の炭素原子を含有する。

【００５７】

銀石鹸分散体を形成するために使用する方法はこの分野で公知でありリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)1983年４月，22812項、リサーチ・ディスクロージャー1983年８月，23419項、及び米国特許第3,985,565号に開示されている。

【００５８】

ハロゲン含有化合物を式（Ｉ）の銀カルボキシレート化合物及びいずれかの追加の有機銀塩に添加して銀カルボキシレート化合物及びいずれかの追加の有機銀塩の銀をハロゲン化銀に部分的に変換することを含む未精製の処理を使用することも有効である。

【００５９】

本発明の光熱写真成分に使用するとき、追加の有機銀塩は好ましくは80℃以上の温度に露光された光触媒（例えばハロゲン化銀）と還元剤の存在中で加熱したときに銀画像を形成する銀塩である。

【００６０】

本発明の光熱写真成分を使用して白黒、モノクロ、又はフルカラー画像を調製してもよい。本発明の光熱写真成分を、例えば常套の白黒又はカラー光熱写真に、電気的に生じる白黒又はカラーハードコピー記録に、グラフィックアートの分野に、及びデジタルカラープルーフィングに使用することができる。本発明の成分は高い写真速度、強吸収白黒又はカラー画像、及びドライで高速の処理を提供する。

【００６１】

光熱写真成分に使用するとき、現像の出発点を形成するハロゲン化銀及び非感光性還元性銀源材料は触媒近接、即ち反応的結び付きでなければならない。「触媒近接」又は「反応的結び付き」とはこれらが同じ層中に、隣接層中に、又は１マイクロメートル（１μｍ）以下の厚さを有する中間層によって互いに分離された層中にあるべきことを意味する。ハロゲン化銀及び非感光性還元性銀源材料は同じ層中に存在することが好ましい。

【００６２】

光熱写真成分に使用するとき、感熱構造の露光後に得られる潜像は約80～約250℃（176°F～482°F）のかなりの高温で約１秒から２分間材料を加熱することによって現像することができる。露光及び現像は潜像露光後又はこれと同時に実質的に水なし条件で行い白黒銀画像を形成する。

【００６３】

非感光性銀源用還元剤が酸化して染料を形成する又は事前に形成されていた染料を放出することができる化合物を含有する場合には、染料画像は露光領域又は非露光領域中のいずれかに露光された感光性ハロゲン化銀とともに銀画像の形成と同時に得られる。

【００６４】

本発明の感熱写真成分を使用する場合には、追加の有機銀塩は好ましくは80℃以上に還元剤の存在中で加熱したときに銀画像を形成する銀塩である。

【００６５】

本発明の感熱写真成分を使用して白黒又はモノクロ画像を調製することもできる。

【００６６】

非感光性還元性銀源の総量（式（Ｉ）の銀カルボキシレート化合物と任意に追加の有機銀塩化合物）は好ましくはエマルジョン層の15～70重量％の量存在する。より好ましくはエマルジョン層の30～55重量％のレベルで存在する。

【００６７】

（感光性ハロゲン化銀）

前述したように、本発明は光熱写真構造中に感光性ハロゲン化銀を含有する。感光性ハロゲン化銀はいかなる感光性ハロゲン化銀、例えば、臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、臭化ヨウ化銀、塩化臭化ヨウ化銀、塩化臭化銀等でもよい。還元性銀源として機能する有機銀化合物に触媒近接して配置されるかぎり、感光性ハロゲン化銀をいかなる状態でエマルジョン

層に添加することもできる。

【００６８】

ハロゲン化銀は感光性であればいかなる形態であってもよく、限定されないが、立方体、八面体、斜方12面体、斜方晶、四面体、他の多面体等があり、その上にエピタキシャル成長を有してもよい。平板状粒子は好ましくなく、本発明の光熱写真成分に使用される最も好ましくない結晶状態であることは事実である。真に平板状粒子（例えば５：１以上のアスペクト比を有する）の狭い粒子サイズ分布を現存の技術によって0.10μｍの平均直径サイズ以下の好ましい粒子サイズで容易に提供することはできない。５：１以下のアスペクト比を有する「平板状」、「薄片状(laminar)」又は「シグマ」粒子としてこの分野で示される粒子があり、例えば米国特許第4,806,461号に開示されており、これは２：１以上のアスペクト比と0.5μｍ以下の厚さ及び0.3以下の粒子直径平均を備えた薄片状粒子と呼ばれる「平板状」二重平面粒子を示しているが、このような粒子が薄片状又は平板状粒子として当業者の考慮の範囲内であるかは明確でないとともに、これらは、ハロゲン化銀粒子について体積に対するより高い占有表面積比（例えば、米国特許第4,425,425号及び4,425,426号のような粒子の被膜重量に対するより高い投影領域）を提供するという平板状粒子の本来の開示の認識された利益を伴わず、この用語の範囲を曖昧にする定義に過ぎない。

【００６９】

ハロゲン化銀粒子は全体に均一な比のハロゲン化物を有してもよく；例えば、臭化銀とヨウ化銀を連続的に変化するの割合で有する勾配のあるハロゲン化物濃度を有してもよく；又はあるハロゲン化物の割合の不連続コアと別のハロゲン化物の割合の不連続シェルを有するコア-シェルタイプのものでもよい。光熱写真成分及びこれらの材料を調製する方法に有用なコア-シェルタイプハロゲン化銀粒子は係属中の米国特許出願第08/199,114号（1994年２月22日出願）に記載されている。イリジウムをドープしたコアを有するコア-シェルハロゲン化銀はとくに好ましい。イリジウムをドープしたこのタイプのコア-シェル粒子は係属中の米国特許出願第08/239,984号（1994年５月９日出願）に記載されている。

【００７０】

ハロゲン化銀を前もって（即ち事前形成）調製しバインダー中で有機銀塩と混合した後被膜溶液を調製するのに使用してもよい。ハロゲン化銀はいかなる手段によって、例えば米国特許第3,839,049号により事前形成してもよい。ハロゲン化銀を事前形成し式（Ｉ）の銀カルボキシレート化合物及び追加の有機銀塩とともにバインダー中で混合して被膜溶液を調製してもよい。ハロゲン化銀、銀カルボキシレート化合物及びいずれかの追加の有機銀塩をボールミル中で混合スル、又はこれらを長時間にわたってホモジナイザー（homogenizer）中で均一にすることも効果的である。このタイプの材料はしばしば「事前形成エマルジョン」として示される。ハロゲン化銀及び有機銀塩を調製する方法及びこれらを混合する手段はリサーチ・ディスクロージャー，1978年６月，17029項；米国特許第3,700,458号及び4,076,539号及び日本特許出願昭49-13224号、昭51-42529号及び昭和50-17216号に記載されている。

事前形成されたハロゲン化銀エマルジョンを本発明の材料に使用する場合には、非洗浄又は洗浄して溶解性塩を除去することができる。後者の場合、溶解性塩を冷却保存及び濾過して除去することができ、又はエマルジョンを凝結洗浄、例えば米国特許第2,618,556号；2,614,928号；2,565,418号；3,241,969号及び2,489,341号に記載されている操作によってすることができる。

【００７１】

未精製処理、即ちハロゲン含有化合物を有機銀塩に添加して部分的に有機銀塩の銀をハロゲン化銀に変換する処理を用いることも効果的である。

【００７２】

本発明に使用する感光性ハロゲン化銀を約0.005モル～約0.5モル；好ましくは約0.01モル～約0.15モル／１モルの非感光性還元性銀塩；より好ましくは0.03モル～0.12モル／１モルの非感光性還元性銀塩の範囲で使用することができる。

【００７３】
本発明に使用するハロゲン化銀を化学的及び光学的に常套のウエット処理のハロゲン化銀又は最新の熱現像性写真材料を増感するのに使用するのと同様な方法で増感してもよい。例えば、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、又は金、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、還元剤、例えばハロゲン化錫等、又はその組み合わせで化学的に増感してもよい。これらの操作の詳細はＴ．Ｈ．ジェームズ，写真処理理論，第４版，第５章149～169頁に記載されている。好適な化学増感操作はシェパード(Shepard)，米国特許第1,623,499号；ウォーラー(Waller)，米国特許第2,399,083号；マックベイフ(McVeigh)，米国特許第3,297,447号；及びダン(Dunn)，米国特許第3,297,446号にも記載されている。

【００７４】
増感染料の感光性ハロゲン化銀への添加は、可視及び赤外光に対してスペクトル増感によって高い感応性を有するハロゲン化銀を提供する作用をする。従って、感光性ハロゲン化銀はスペクトル的にハロゲン化銀を増感させる種々の公知の染料でスペクトル的に増感してもよい。使用することができる増感染料の非限定的な例としては、シアニン染料、メロシアニン染料、錯体シアニン染料、錯体メロシアニン染料、ホロポーラ(holopolar)シアニン染料、ヘミシアニン染料、スチリル染料及びヘミオキサノール染料がある。これらの染料のうち、シアニン染料、メロシアニン染料、及び錯体メロシアニン染料が特に有用である。

【００７５】
添加される増感染料の適量は一般に約10^{-10}～10^{-1}モル／１モルのハロゲン化銀；より好ましくは約10^{-8}～10^{-3}モル／１モルのハロゲン化銀である。

【００７６】
（非感光性還元性銀源用還元剤）
白黒光熱写真及び感熱写真構造に使用する場合には、本発明は非感光性還元性銀源材料用還元剤を含有する。

【００７７】
有機銀塩用還元剤は銀イオンを金属銀に還元することができるいかなる材料でも、好ましくは有機材料でもよい。常套の写真現像剤には、例えばメチルガレート、ヒドロキノン、置換ヒドロキノン類、ヒンダードフェノール類、カテコール、ピロガロール、アスコルビン酸、アスコルビン酸誘導体、ロイコ染料等がある。ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。

【００７８】
幅広い範囲の還元剤がドライ銀システムにおいて開示されており、アミドキシム類、例えばフェニルアミドキシム、２-チエニルアミドキシム、及びｐ-フェノキシ-フェニルアミドキシム；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類とアスコルビン酸の組み合わせ、例えばアスコルビン酸と組み合わせた2,2'-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオニルベータフェニルヒドラジド；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンとの組み合わせ；レダクトン及び／又はヒドラジン、例えばヒドロキノン及びビス（エトキシエチル）ヒドロキシルアミンの組み合わせ、ピペリジノヘキソースレダクトン、又はホルミル-4-メチルフェニルヒドラジン；ヒドロキサム酸類、例えばフェニルヒドロキサム酸、ｐ-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸及びｏ-アラニンヒドロキサム酸；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ、例えばフェノチアジンとｐ-ベンゼンスルホンアミドフェノール又は2,6-ジクロロ-４-ベンゼンスルホンアミドフェノール；α-シアノフェニル酢酸誘導体、例えばエチルα-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチルα-シアノ-フェニルアセテート；ビス-ｏ-ナフトール類、例えば2,2'-ジヒドロキシル-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、及びビス（2-ヒドロキシ-１-ナフチル）メタンによる；ビス-ｏ-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン又は2,4-ジヒドロキシアセトフェノン；5-ピラゾロン類、例え

ば3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン；レダクトン類、例えば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、及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；スルホン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及びｐ-ベンゼンスルホンアミドフェノール；インダン-1,3-ジオン類、例えば2-フェニルインダン-1,3-ジオン；クロマン類、例えば2,2-ジメチル-7-ｔ-ブチル-6-ヒドロキシクロマン；1,4-ジヒドロピリジン類、例えば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；ビスフェノール類、例えばビス（2-ヒドロキシ-3-ｔ-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、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、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）、及び2,2-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン；アスコルビン酸誘導体、例えば1-アスコルビルパルミテート及びアスコルビルステアレート；不飽和アルデヒド類及びケトン類；及び3-ピラゾリドン類（フェニドン類）がある。

【００７９】

還元剤は画像形成層の１～10重量％存在するべきである。多層構造においては還元剤をエマルジョン層以外の層に添加するならば、約２～15重量％のわずかにより高い割合がより好ましい傾向にある。

【００８０】

（任意の染料形成又は染料放出材料）

必要であれば、還元性銀源用還元剤は酸化して直接又は間接的に染料を形成又は放出することができる化合物でもよい。

【００８１】

染料形成又は放出材料は、好ましくは約80℃～約250℃（176°F～482°F）の温度に約１秒～約２分間継続して加熱したときに酸化して着色状態になることができるいかなる無色又はわずかに着色した化合物であってもよい。染料又は画像受容層とともに使用する場合には、染料はエマルジョン層及び中間層を通過して本発明の成分の画像受容層中へと拡散することができる。

【００８２】

ロイコ染料は酸化時に染料を形成する染料放出材料の一種である。銀イオンによって酸化されて可視画像を形成することができればいかなるロイコ染料をも本発明に使用することができる。pH感応性及び酸化性の両方であるロイコ染料を使用することができるが、好ましくはない。pHの変化にのみ感応性であるロイコ染料は、酸化して着色状態になるのではないので、本発明に有用な染料の範囲に含まれない。

【００８３】

ここで使用するように、「色に変化がある」という用語は：（１）無色またはわずかな着色状態（0.2以下の光強度）から着色状態（少なくとも0.2ユニットの光強度における増加）への変化；及び（２）色味の実質的変化を包含する。

【００８４】

ここで使用するように、「ロイコ染料」又は「ブロックロイコ染料」とは一般に無色又は非常にわずかに着色した染料の還元状態であって、ロイコ又はブロックロイコ染料の染料状態への酸化時に着色画像を形成することができる。従って、ロイコ又はブロックロイコ染料（即ち、ブロック染料放出化合物）は対応する染料が吸収するよりも電磁波スペクトルの可視範囲を強く吸収しない。得られた染料は直接染料が形成されたシート上に、又は染料又は画像受容層とともに使用する場合にはエマルジョン層及び中間層を通過して拡散し画像受容層上に画像を生成する。

【００８５】

本発明の光熱写真成分に使用することができる代表的な種類のロイコ染料としてはこれに限定されないが：色原体ロイコ染料、例えばインドアニリン、インドフェノール又はアゾメチンロイコ染料；イミダゾールロイコ染料、例えば米国特許第3,985,565号に記載されているような2-(3,5-ジ-ｔ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール

；アジン、ジアジン、オキサジン又はチアジン核を有する染料、例えば米国特許第4,563,415号；4,622,395号；4,710,570号；及び4,782,010号に記載されているようなもの；及び米国特許第4,923,792号に記載されているようなベンジリデンロイコ化合物がある。

【００８６】

本発明に有用なある種のロイコ染料はアゾメチンロイコ染料又はインドアニリンロイコ染料から誘導されたものである。多くのこれらの染料は常套のウエット処理写真に有用であるので、これらはしばしばここでは「色原体ロイコ染料」として示される。色原体染料はｐ-フェニレンジアミン化合物又はｐ-アミノフェノール化合物の写真タイプのカップラーとの酸化的カップリングによって調製する。例えば米国特許第4,374,921号に記載されるような対応する染料の還元は、色原体ロイコ染料を形成する。ロイコ色原体染料は米国特許4,594,307号にも記載されている。短鎖カルバモイル保護基を有するシアンロイコ色原体染料はヨーロッパ公開特許出願第533,008号に記載されてイる。色原体ロイコ染料の評論に対してはＫ．ベンカタラマン(Venkataraman)，合成染料の化学(The Chemistry of Synthetic Dyes)，アカデミック・プレス(Academic Press)：ニューヨーク，1952年；第４巻，第ＶＩ章を参照。：

【００８７】

本発明に有用な他の種類のロイコ染料は「アルダジン」及び「ケタジン」ロイコ染料である。このタイプの染料は米国特許第4,587,211号及び4,795,697号に記載されている。ベンジリデンロイコ染料もまた本発明に有用である。このタイプの染料は米国特許第4,923,792号に記載されている。

【００８８】

酸化時に拡散性の染料を形成するまた別の種類の染料放出材料は事前形成染料放出（ＰＤＲ）又は酸化還元染料放出（ＲＤＲ）材料として公知である。これらの材料では有機銀化合物用還元剤は酸化時に容易に移動する事前形成染料を放出する。これらの材料の例はスワイン(Swain)，米国特許第4,981,775号に開示されている。

【００８９】

更に、他の画像形成材料のように、例えば、日本特許出願第昭59-165,054に記載されているように、染料部分を有する化合物の移動度が、ハロゲン化銀又は有機銀塩との高温での酸化還元反応の結果として変化する材料を使用することができる。

【００９０】

また更に、この分野で公知のように還元剤は常套の写真染料カップラー又は現像剤を酸化時に放出する化合物でもよい。

【００９１】

異なった色形成層中で形成又は放出される染料はもちろん異なっているべきである。反射最大吸収において少なくとも60nmの差が好ましい。より好ましくは、形成又は放出される染料の吸収最大は少なくとも80～100nmの差がある。３つの染料が形成される場合には、２つは好ましくは少なくともこれら最小限の差があり、第３の物は好ましくは他の染料の少なくとも１つと少なくとも150nm、より好ましくは少なくとも200nmの差がある。銀イオンによって酸化されて可視染料を形成又は放出することができる還元剤が前述したように本発明に有用である。

【００９２】

本発明に使用する還元剤として使用する任意のロイコ染料の総量は、還元剤が使用されるそれぞれ独立した層の総重量に基づいて、好ましくは0.5～25重量％の範囲、より好ましくは１～10重量％の範囲である。

【００９３】

（バインダー）

感光性ハロゲン化銀（使用するとき）、非感光性還元性銀源（例えば、銀アルコキシ-カルボキシレート化合物）、還元剤、任意のロイコ染料、及び他の本発明に使用する添加剤は一般にここで以下に記載するような少なくとも１つのバインダーに添加される。

【００９４】

本発明に使用することができるバインダーは個々に又は互いに組み合わせて使用することができる。バインダーはポリマー状材料、例えば天然及び合成樹脂から選択され、バインダーが溶液又はけん濁液中のエマルジョンの他の構成成分を保持できるほど十分に極性であることが好ましい。

【００９５】

典型的な親水性バインダーは透明又は半透明親水性コロイドである。親水性バインダーの例としては：天然物質、例えばタンパク質（例えば、ゼラチン、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体等）；多糖類（例えば、澱粉、アラビアゴム、プルラン、デキストリン等）；及び合成ポリマー、例えば、水溶性ポリビニル化合物（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）がある。親水性バインダーの他の例はラテックス状に分散されたビニル化合物であり、これは写真成分の寸法安定性を向上させる目的で使用される。

【００９６】

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類、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、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、マレイン酸無水物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。コポリマー及びターポリマーもポリマーの定義に含まれる。ポリビニルアセタール類、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、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塩化ビニルは特に好ましい。バインダーは個々に又は互いに組み合わせて使用することができる。バインダーは親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

【００９７】

バインダーは親水性であっても疎水性であってもよいが、好ましくは銀含有層においては疎水性である。任意に、ポリマーバインダーを２以上組み合わせて使用してもよい。

【００９８】

バインダーは一般にエマルジョン層の約30～約90重量％、好ましくは約45～約85重量％のレベルで使用する。ロイコ染料の割合及び活性が特別の現像時間及び温度を必要とする場合には、バインダーはそれらの条件に対抗できねばならない。一般に、バインダーはその構造的完全性を20°Ｆ（121℃）で60秒間で分解したり損失したりしないことが好ましく、その構造的完全性を350°Ｆ（177℃）で60秒間で分解したり損失したりしないことがより好ましい。

【００９９】

ポリマーバインダーはその内部に成分を分散させて保持するのに十分な量、即ち、バインダーとしての活性の有効範囲内で使用する。有効範囲は当業者によって適宜決定される。

【０１００】

（光熱写真及び感熱写真配合）

光熱写真及び感熱写真エマルジョン層用の配合はバインダー、感光性ハロゲン化銀（使用するとき）、非感光性還元性銀源（式（Ｉ）の銀カルボキシレート及び任意に、追加の有機銀塩化合物を含む）、非感光性還元性銀源用還元剤（例えば、任意のロイコ染料）及び任意の添加剤を不活性有機溶剤、例えばトルエン、２-ブタノン又はテトラヒドロフラン中に溶解及び分散させることによって調製することができる。

【０１０１】

画像を改良する「調整剤」又はその誘導体の使用が非常に望ましいが、成分にとって本質的ではない。調整剤はエマルジョン層の0.01～10重量％、好ましくは0.1～10重量％の量存在してもよい。調整剤は米国特許第3,080,254号；3,847,614号及び4,123,282号に示されているように光熱写真の分野で公知の材料である。

【０１０２】

調整剤の例としては：フタルイミド及びＮ-ヒドロキシフタルイミド；環状イミド類、例えばスクシンイミド、ピラゾリン-5-オン類、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-オン及び2,4-チアゾリジンジオン；ナフタルイミド類、例えばN-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド；コバルト錯体、例えばコバルトヘキサミントリフルオロアセテート；メルカプタン類、例えば、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、及び2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール；N-（アミノメチル）アリールジカロボキシイミド類、例えば（N，N-ジメチルアミノメチル）-フタルイミド、及び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；ブロックピラゾール類、イソチウロニウム誘導体、及びある種の光漂白剤の組み合わせ、例えばN，N-ヘキサメチレン-ビス（1-カロバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、1,8-(3,6-ジアゾオクタン)ビス（イソチウロニウム）トリフルオロアセテート、及び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；メロシアニン染料、例えば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；フタラジノン、フタラジノン誘導体、又は金属塩又はこれらの誘導体の、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、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン；フタラジン＋１以上のフタル酸誘導体の組み合わせ、例えばフタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、及びテトラクロロフタル酸無水物、キナゾリンジオン類、ベンゾキサジン又はナフトキサジン誘導体；トーン改良剤としてだけでなく未精製ハロゲン化銀形成用のハロゲン化物イオン源として機能するロジウム錯体、例えばアンモニウムヘキサクロロロデート（III）、臭化ロジウム、硝酸ロジウム及びカリウムヘキサクロロロデート（III）；無機過酸化物及び過硫酸物、例えばアンモニウムパーオキシドスルフェート及び過酸化水素；ベンゾキサジン-2,4-ジオン類、例えば1,3-ベンゾキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンゾキサジン-2,4-ジオン及び6-ニトロ-1,3-ベンゾキサジン-2,4-ジオン；ピリミジン類及びアシム-トリアジン類、例えば2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ジヒドロキシ-4-アミノピリミジン、及びアザウラシル；及びテトラアザペンタレン誘導体、例えば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及び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がある。

【０１０３】

光熱写真成分に使用する場合には、本発明に使用する光熱写真成分を更に、更なるかぶりの生成に対して保護してもよく、保存中の感応性の損失に対して安定化させることができる。発明の実施にとって必要ではないが、水銀（II）塩をエマルジョン層にかぶり防止剤として添加することが有効であってもよい。この目的に対して好ましい水銀（ＩＩ）塩は酢酸水銀及び臭化水銀である。

【０１０４】

単独で又は組み合わせて使用することができる好適なかぶり防止剤及び安定化剤としては、米国特許第2,131,038号及び米国特許第2,694,716号に記載されているチアゾリウム塩；米国特許第2,886,437号及び2,444,605号に記載されているアザインデン類；米国特許第2,728,663号に記載されている水銀塩；米国特許第3,287,135号に記載されているウラゾール類；米国特許第3,235,652号に記載されているスルホカテコール類；英国特許第623,448号に記載されているオキシム類；米国特許第2,839,405号に記載されている多価金属塩；米国特許第3,220,839号に記載されているチウロニウム塩；米国特許第2,566,263号及び2,597,915号に記載されているパラジウム、白金及び金の塩がある。

【０１０５】

発明の光熱写真及び感熱写真成分は可塑剤及び潤滑剤、例えば、ポリアルコール類例えば、グリセリン及び米国特許第2,960,404号に記載されているタイプのジオール類；脂肪酸又はエステル類、例えば米国特許第2,588,765号及び3,121,060号に記載されている物；及びシリコン樹脂、例えば英国特許第955,061号に記載されているものを含んでもよい。

【０１０６】

本発明の光熱写真及び感熱写真成分は画像染料安定化剤を含有してもよい。このような画像染料安定化剤は英国特許第1,326,889号；及び米国特許第3,432,300号；3,698,909号；3

,574,627号；3,573,050号；3,764,337号；及び4,042,394号によって例示される。

【０１０７】

本発明による光熱写真成分は更に、米国特許第3,253,921号；2,274,782号；2,527,583号；2,956,879号；5,266,452号及び5,314,795号に記載されているもののような光吸収材料、ハレーション防止、アキュータンス、及びフィルター染料を含有することができる。必要であれば、染料を例えば米国特許第3,282,699号に記載されているように媒染することができる。

【０１０８】

ここに記載するエマルジョン層を含有する光熱写真及び感熱写真成分はつや消し剤、例えば澱粉、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、及び米国特許第2,992,101号及び2,701,245号に記載されているタイプのビーズを含有するポリマー状ビーズを含有してもよい。

【０１０９】

本発明によるエマルジョンを帯電防止又は導電性層を含有する光熱写真及び感熱写真成分に使用してもよく、このような層は溶解性塩、例えば塩化物、硝酸塩、蒸着金属層、イオン性ポリマー、例えば米国特許第2,861,056号及び3,206,312号に記載されているもの又は不溶性無機塩例えば米国特許第3,428,451号に記載されているものを含有する。

【０１１０】

（光熱写真及び感熱写真配合及び構造）

本発明の光熱写真及び感熱写真成分は支持体上の１又は複数の層から構成されていてもよい。単一層構造はハロゲン化銀（使用するとき）、非還元性銀源材料、還元剤、及びバインダーだけでなく、任意の材料、例えば調整剤、染料形成材料、被覆助剤、及び他の補助剤を含有するべきである。２層構造はあるエマルジョン層（通常支持体に隣接する層）中にハロゲン化銀（使用するとき）、非還元性銀源材料を、第２の層又は両層中にいくつかの他の構成成分を含有するべきであるが、すべての構成成分を含有する単一エマルジョン層被膜と保護表面コートを含有する２層構造を想定することが可能である。多色光熱写真ドライ銀構造はこれら２重層のセットを各色に対して有してもよく、又は米国特許第4,708,928号に記載されているようにすべての構成成分を単一層内に有してもよい。多層、多色光熱写真成分の場合、米国特許第4,460,681号に記載されているように、個々のエマルジョン層は一般に個々の感光性層の間の官能性、又は非官能性バリヤー層の使用によって互い分離して保持される。

【０１１１】

本発明に使用する光熱写真及び感熱写真成分をワイヤー巻き付けロッド被覆形成、浸漬被覆形成、エアーナイフ被覆形成、カーテン被覆形成、又は米国特許第2,681,294号に記載されているタイプのホッパーを用いた押し出し被覆形成を含む種々の被覆形成操作によって被覆形成することができる。必要であれば、２以上の層を米国特許第2,761,791号及び英国特許第837,095号に記載されている操作によって同時に被覆形成してもよい。エマルジョン層の典型的な湿潤厚さは約10～約100マイクロメートル（μｍ）の範囲であり、層を20℃～100℃の範囲の温度で強制的エアー内で乾燥することができる。層の厚さは、染料の色に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・モデル(MacBeth Color Densitometer Model)ＴＤ 504で測定して、0.2以上、より好ましくは0.5～2.5の範囲の最大画像濃度を提供するように選択する。

【０１１２】

更に、いくつかの場合、特に異なったエマルジョン層の画像形成化学薬品を分離することが望ましい場合には、異なったエマルジョン層を透明な支持体の両側上に被覆形成することが望ましくてもよい。

【０１１３】

好ましくはポリマー状材料を含有するバリヤー層が本発明の光熱写真成分中に存在してもよい。バリヤー層の材料用のポリマーは天然及び合成ポリマー、例えばゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、スロホネート化ポリスチレン等から選択することができる。ポリマーは任意にバリヤー助剤、例えばシリカと混合することができる。

【０１１４】
場合によっては、配合をスプレイ乾燥又はカプセル化して固形粒子を形成し、これを次に第２のおそらく異なったバインダー中に再分散することができ、次いで支持体上に被覆形成してもよい。
【０１１５】
エマルジョン層用の配合は被膜助剤、例えばフルオロ脂肪族ポリエステル類を含有することもできる。
【０１１６】
現像条件は使用する構造に依存して変化するが、典型的には潜像露光した材料を好適な高温で加熱することを包含するであろう。
【０１１７】
光熱写真成分に使用する場合には、感熱構造の露光後に得られた潜像は、材料を適当な高温、例えば約80℃～約250℃、好ましくは約120℃～約200℃で、充分な時間、一般には１秒～２分間加熱することによって現像することができる。加熱は典型的な加熱手段、例えばホットプレート、アイロン、加熱ローラー、カーボン又はチタンホワイト等を用いた熱発生剤によって行ってもよい。
【０１１８】
いくつかの手段では、現像は２段階で行われる。熱現像をより高温、例えば約150℃で約10秒間行った後、熱拡散をより低い温度、例えば80℃で移動性溶剤の存在中で行う。より低温での第２の加熱工程は更なる現像を防止し、既に形成された染料をエマルジョン層から受容層へ拡散させる。
【０１１９】
感熱写真成分に使用する場合には、画像は単に熱スタイル又はプリントヘッドを用いて前述の温度で加熱することによって、又は熱吸収材料と全体的に接触させて加熱することによって現像してもよい。
【０１２０】
（支持体）
本発明に使用する光熱写真及び感熱写真エマルジョンは幅広い種類の支持体上に被覆形成することができる。支持体又は基材は画像形成の要求に依存して幅広い範囲の材料から選択することができる。支持体は透明であっても不透明であってもよい。典型的な支持体としてはポリエステルフィルム、副（ｓｕｂｂｅｄ）ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、セルロースニトレートフィルム、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、ポリカーボネートフィルム、及び関連する又は樹脂状材料だけでなく、ガラス、紙、金属等がある。典型的には、可撓性支持体、特に部分的にアセチレート化された又はバライタ及び／又はα-オレフィンポリマー、特に２～１０個の炭素原子を有するα-オレフィンのポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンブテンコポリマー等で被覆された紙支持体を使用する。支持体用の好ましいポリマー状材料として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類がある。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）である。
【０１２１】
また、耐熱背面層を有する支持体を例えば米国特許第4,460,681号及び4,374,921号に示されているようなカラー光熱写真画像形成システムに使用してもよい。
【０１２２】
（画像受容層）
酸化して染料を形成又は放出することができる化合物を含有する光熱写真及び感熱写真システムの反応物及び反応生成物が画像形成後に接触して残る場合には、種々の問題が生じる。例えば、エマルジョンの露光領域上の還元した金属の銀画像による染料汚染のために、熱現像がしばしば不鮮明でくもったカラー画像を形成する。更に、得られた印刷は非画像背景領域中に色を現像する傾向にある。これはしばしば「ロイコ染料背景」として示される。この「背景ステイン」は染料形成又は染料放出化合物と還元剤との間のゆっくりと

した後処理反応によって生じる。従って、画像形成時に形成された染料を受容体、又は画像受容層に転写することが望ましい。

【０１２３】

従って、光熱写真及び感熱写真成分は更に画像受容層を含有してもよい。酸化して染料を形成する又は放出することができる化合物、例えばロイコ染料を用いた光熱写真成分から誘導される画像は、典型的に画像受容層へと転写される。

【０１２４】

使用するならば、エマルジョン層の露光領域の熱現像時に発生する染料は現像条件下画像受容又は染料受容層内へと移動してそこに止まる。染料受容層を使用する染料と類似のポリマー状材料から構成してもよい。当然、これは染料のイオン的又は本質的特性に依存して変化する。

【０１２５】

画像受容層はいかなる可撓性又は剛直で透明な熱可塑性ポリマーから作られた層でもありうる。画像受容層は好ましくは少なくとも0.1μｍ、より好ましくは約１～10μｍの厚さと、約20℃～約200℃のガラス転移温度（T_g）を有する。本発明では、ポリマーが染料を吸収し定着することができればいかなる熱可塑性ポリマー又はポリマーの組み合わせをも使用することができる。ポリマーが染料媒染剤として機能するので、追加の定着剤は必要でない。画像受容層を調製するのに使用することができる熱可塑性ポリマーとしてはポリエステル類、例えばポリエチレンテレフタレート類；ポリオレフィン類、例えばポリエチレン；セルロース類、例えばセルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート；ポリスチレン；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリビニルアセテート；塩化ビニルとビニルアセテートのコポリマー；塩化ビニリデンとアクリロニトリルのコポリマー；スチレンとアクリロニトリルのコポリマー；等がある。

【０１２６】

染料画像の光強度及び画像受容層中の染料画像の実際の色は、染料媒染剤として、及び染料を吸収及び定着することができるものとして機能する画像受容層のポリマーの特性に大きく依存する。0.3～3.5（好ましくは1.5～3.5）の範囲の反射光強度、又は0.2～2.5（好ましくは1.0～2.5）の範囲の透過光強度を有する染料画像が望ましい。

【０１２７】

画像受容層は少なくとも１つの熱可塑性ポリマーを有機溶剤（例えば２-ブタジエン、アセトン、テトラヒドロフラン）に溶解し、得られた溶液を支持体ベース又は基材上に種々のこの分野で公知の被覆形成手段、例えばカーテン被覆形成、押し出し被覆形成、浸漬被覆形成、エアーナイフ被覆形成、ホッパー被覆形成及び被膜溶液を用いた他の被覆形成手段により塗布することによって形成することができる。溶液を被覆形成した後、画像受容層を乾燥（例えば、オーブン中で）し溶剤を除去する。画像受容層は光熱写真成分に剥離可能に接着していてもよい。剥離可能な画像受容層は米国特許第4,594,307号に記載されている。

【０１２８】

エマルジョン層を調製するのに使用するバインダー及び溶剤の選択は画像受容層の感光性成分からの剥離可能性に顕著に影響する。好ましくは、画像受容層用バインダーはエマルジョン層を被覆形成するのに使用する溶剤に非混和性でエマルジョン層用に使用するバインダーと適合性である。好ましいバインダー及び溶剤の選択はエマルジョン層と画像受容層との間の弱い接着を生じ、エマルジョン層の良好な剥離可能性を促進する。

【０１２９】

光熱写真成分はまた、被膜添加剤を含有してエマルジョン層の剥離可能性を改良することができる。例えば、エチルアセテートに溶解するフルオロ脂肪族ポリエステルをエマルジョン層の約0.02～0.5重量％、好ましくは0.1～0.3重量％の量で添加することができる。このようなフルオロ脂肪族ポリエステルの代表的な例は「フルオラド(Fluorad)ＦＣ 431」（ミネソタ州，セント・ポール，３Ｍ社から入手することができるフルオリネート化界面活性剤）である。場合によっては、被膜添加剤を画像受容層に同量の範囲で添加して剥

離可能性を向上させることができる。溶剤は剥離工程では使用する必要ない。剥離可能な層は好ましくは１～50g/cmの層割れ抵抗(delaminating resistance)とその層割れ抵抗以上、好ましくは少なくとも２倍以上の破断時の引っ張り強度を有する。

【０１３０】

好ましくは、画像受容層は潜像露光されたエマルジョン層が熱現像、例えば加熱シュー-アンド-ローラータイプ(shoe-and-roller-type)の熱プロセッサーにさらした後に形成する染料の転写を促進するために、エマルジョン層に隣接する。

【０１３１】

黄色染料形成又は染料放出化合物を含有する青感応性エマルジョンを有する光熱写真多層構造をマゼンタ染料形成又は染料放出化合物を含有する緑感応性エマルジョンでオーバーコートすることができる。一方これらの層をシアン染料形成又は染料放出化合物を含有する赤感応性エマルジョン層でオーバーコートすることができる。画像形成及び加熱して潜像状態中に黄色、マゼンタ、及びシアン染料を形成又は放出する。このように形成又は放出された染料は画像受容層へと移動してもよい。画像受容層は永久的に構造の一部であってもよく、除去可能、「すなわち剥離可能に接着」し、次いで構造から剥離してもよい。色形成層は米国特許第4,460,681号に記載されているように互い個々の感光性層間の官能性又は非官能性バリヤー層の使用によって分離して保持されることができる。例えば米国特許第4,619,892号に示されているような違った色の対応もまた感応性と染料形成又は放出との間の青-黄色、緑-マゼンタ、又は赤-シアンの関係よりもむしろ使用することができる。違った色の対応は特に画像形成がより長い波長の光源、特に赤又は近赤外光源を使用して行われたときに有用であり、レーザー及びレーザーダイオードによるデジタルアドレスを可能にする。

【０１３２】

必要であれば、エマルジョン層中に形成又は放出される染料を分離して被覆形成された画像受容シート上に露光エマルジョン層を画像受容シートと密接に対面させて配置し得られたコンポジット構造を加熱することによって転写することができる。層が約0.5～300秒間約80～220℃の温度で均一に接触した場合に、良好な結果がこの第２の実施態様で達成することができる。

【０１３３】

別の実施態様では、多色画像は単一の画像受容シートを２以上の潜像露光された光熱写真成分（各成分は異なった色の染料を形成又は放出する）と連続的に見当合わせして重ね、前述したように加熱してこのように形成又は放出した染料を転写することによって調製することができる。この方法は特に形成又は放出する染料が色再現用に国際的に認められた標準（標準ウェブオフセット印刷色又はＳＷＯＰ色）に適合した色味を有する場合にカラープルーフの製造に特に好適である。この性質を有する染料は米国特許第5,023,229号に開示されている。この実施態様では光熱写真成分は好ましくは形成又は放出する染料の色にかかわらず同じ波長範囲にすべて増感する。例えば、成分は紫外線に常套の印刷フレーム上で正面の接触露光で増感することができ、又はより長い波長、特に赤又は近赤外に増感することができ、レーザー及びレーザーダイオードによるデジタルアドレスを可能にする。

【０１３４】

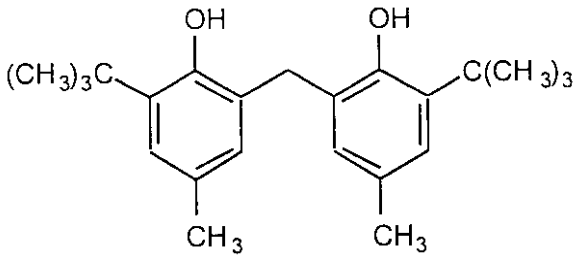
請求の範囲に定義されるように本発明の精神又は範囲から逸脱することなく、適当な改良及び変更が前述の開示から可能である。本発明の目的及び効果を以下の実施例によりここで例示するが、これらの実施例で示す特定の材料及びその量は他の条件及び細部とともに本発明を不当に限定するものと解されるべきでない。

【０１３５】

【実施例】

以下の実施例で使用するすべての材料は特に示さない限り例えばアルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical)社（ウィスコンシン州、ミルウォーキー）のような標準的市販源から容易に入手できた。以下の追加の用語及び材料を用いた。

2-（2-メトキシエトキシ）酢酸（化合物４の調製に使用）及び2-［2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ］酢酸（化合物５の調製に使用）はスイス，ブッヘス(Buchs)，フルカ・ケミカル(Fluka Chemical)社から得た。
他のアルコキシカルボン酸はアルドリッチ・ケミカル社から得た。
ブトバー(Butvar)^{TM}Ｂ-72はミズーリ州，セント・ルイス，モンサント(Monsanto)社から入手可能なポリビニルブチラールである。
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、4,5-ベンゾ-1,2-ジアジンである。
ＣＡＯ-５はビス（2-ヒドロキシ-3-ｔ-ブチル-5-メチルフェニル）メタンであって、ペンシルバニア州，フィラデルフィア，ローム・アンド・ハース(Rohm and Haas)社から入手可能である酸化防止剤である。これは光熱写真及び感熱写真成分用の現像剤として使用し以下に示す構造を有する。
【化３】



CAO-5

ビノール(Vinol)523はポリビニルアルコールである。
ＶＹＮＳはユニオン・カーバイド(Union Cabide)から入手可能である塩化ビニル／ビニルアセテートコポリマーである。
【０１３６】
（銀アルコキシカルボキシレート化合物の調製）
銀アルコキシカルボキシレート類を対応するアルコキシ-カルボン酸のナトリウム塩の硝酸銀との反応によって調製した。CH_3CH_2-O-$CH_2COO^-Ag^+$（R^1、R^2＝Ｈ；R^3＝CH_3CH_2；Ｌ＝単結合；Ｘ＝Ｏ；ｎ＝０）の調製を示す。80ミリリットルの水に、0.90ｇのCH_3CH_2-O-CH_2COOHを、次いで0.27gのＮａＯＨ、及び20ミリリットルの水中に溶解した1.13gの$AgNO_3$の溶液を添加した。無色の固体を濾過し洗浄し及び空気乾燥した。化合物は非常にアセトン及びテトラヒドロフランに溶解性である。
【０１３７】
ｎが２以上の場合には式（Ｉ）の化合物の過剰に高い溶解性のために、わずかに異なった操作を使用した。硝酸銀(1.68g)を25ミリリットルlのアセトニトリルに溶解した。トリエチルオルトホルメート（１ミリリットル）を、次いで1.84gの2-［2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ］酢酸（化合物５の調製に使用）及び1.01gのトリエチルアミンを添加した。トリエチルアンモニウムニトレートを除去するための濾過、次いで減圧で溶剤除去して銀塩を得た。この材料はアセトン、トルエン及び水に0.1モル/リットル以上の溶解性を有する。
【０１３８】
一方、比較例の非アルコキシ化合物、銀ブチレート、$CH_3CH_2CH_2COO^-Ag^+$はアセトン又はテトラヒドロフランに不溶性である。追加の銀アルコキシ-カルボキシレート類を類似の手段で調製した。
【０１３９】
（実施例１）
以下の実施例は感熱写真成分における銀アルコキシ-カルボキシレート類の使用を例示す

る。
7.0gの銀カルボキシレートと7.0gのポリビニルブチラール（ブトバー^{TM}Ｂ-72）の５％エタノール溶液の混合物を暗所で２時間ガラスボールとともに振ることによってミルした。得られた溶液を４ミル（101.6μｍ）の透明ポリエステル支持体上に＃40ワイヤー巻き付けロッド（メイヤー・ロッド(Meyer Rod)）を用いて被覆形成した。試料をオーブン中で80℃で２分間乾燥し、１インチ×６インチ（2.54cm×15.24cm）のストリップに切断した。このストリップをＣＡＯ-５現像剤の２％エタノール溶液又はＣＡＯ-５現像剤とＰＨＺ調整剤の（各２％）エタノール溶液で層形成し(streak)、空気乾燥した。試料をサーマルエッジ（レイカート・ホット・ベンチ(Reichert Hot Bench^{TM})）上に15秒間置き、除去してすぐに実験室のベンチ表面に置くことによって室温に戻した。熱画像形成のオンセットに対する温度及びおおよそのD$_{max}$を測定した。表１に示す結果は熱構造における銀アルコキシ-カルボキシレート類の効果を例示する。

【０１４０】
以下の表では、T$_{onset}$は試料の暗くなり始める温度であり、T$_{Dmax}$は試料の最大暗さに達する温度である。調整剤を有して及び有さないで調製した試料を評価した。
【表１】

表１－感熱構造での銀－アルコキシ－カルボキシレート類

実施例	化合物	T_{onset}℃	T_{Dmax}℃	調整剤
1-1	化合物１	130	145	なし
1-2	化合物２	125	140	なし
1-3	化合物３	＞140	-	なし
1-4	化合物５	95	120	なし
1-5	化合物１	室温	-	フタラジン
1-6	化合物２	室温	-	フタラジン
1-7	化合物３	室温	-	フタラジン
1-8	化合物５	100	150	フタラジン

【０１４１】
（実施例２）
以下の操作を用いて画像形成構造を未精製で、即ち中間の銀錯体を分離せずに調製した。アルコキシ-カルボン酸と水酸化ナトリウムの１：１モル比をポリビニルアルコール（ビノール523）の５％水溶液中で混合した。化学量論量の硝酸銀を添加し反応物を撹拌して溶液にした。溶液をナイフコーターを用いて４ミル（101.6μｍ）の湿潤厚さに４ミルのポリエステル上に被覆形成し、空気乾燥した。結晶性の透明なフィルムを得た。熱反応性を上述のように決定した。
【０１４２】
以下の表２Ａに示す結果は感熱成分を未精製で生じた銀アルコキシ-カルボキシレート錯体を使用して調製することができることを例示している。
【表２】

表２Ａ－未精製で調製した$CH_3O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2COO^-Ag^+$

実施例	n	T_{onset}℃	T_{Dmax}℃	調整剤
2-1	1	140	155	なし
2-2	2	130	140	なし
2-3	1	150	160	フタラジン
2-4	2	120	130	フタラジン

【０１４３】
２Ｃ-１～２Ｃ-４で表示し銀デカノエート及び銀ヘキサノエート分散体を用いた比較例被膜を調製し上述のように被覆形成した。これらの化合物は発明の銀アルコキシ-カルボキシレート化合物と同程度の鎖長さを有する。各々これらの化合物を用いたフィルムは白色で、不透明の外観を有し、銀デカノエート及び銀ヘキサノエートのポリビニルアルコール／水溶剤混合物中への貧溶解性を示した。これらのフィルムの画像形成特性を以下の表２Ｂに示し、公知の構造に対して典型的な方法で画像形成した。
【表３】

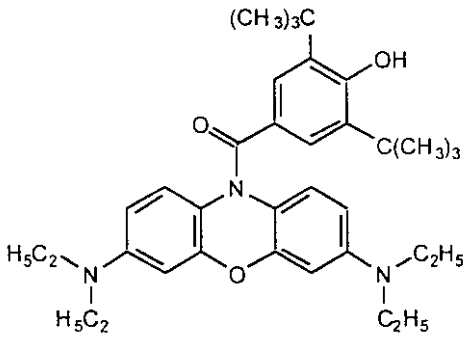
表２Ｂ－未精製で調製した$CH_3O-(CH_2)_p-COO^-Ag^+$

実施例	p	T_{onset}℃	T_{Dmax}℃	調整剤
2C-1	4	130	150	なし
2C-2	8	120	140	なし
2C-3	4	室温	-	フタラジン
2C-4	8	100	130	フタラジン

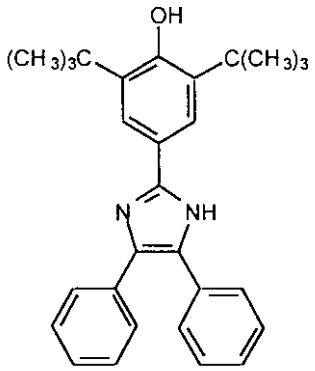
【０１４４】
（実施例３）
以下の実施例は銀アルコキシ-カルボキシレート類のカラー画像形成構造における使用を例示している。上記実施例１及び２で調製した感熱写真成分をロイコ染料の２％エタノール又はテトラヒドロフラン溶液で層形成し空気乾燥した。試料をサーマルエッジ（レイカート・ホット・ベンチ(Reichert Hot Bench™)）上に６秒間置き、すぐに実験室のベンチ上にて室温に熱的に戻した。熱画像形成のオンセットに対する温度及びおおよそのD_{max}を測定した。結果は添付の表に示し、単純な構造が光熱写真及び感熱写真カラー画像形成のためにこれら新規の銀アルコキシ-カルボキシレート化合物の熱的に活性化された画像形成特性を可能にすることを例示している。
【０１４５】
試験したロイコ染料は以下の構造を有する。
ロイコ染料１は米国特許第4,782,010号に記載されているロイコオキサジン染料である。
ロイコ染料２はロイコベンズイミダゾール染料であって米国特許第3,985,565号に記載されている。
ロイコ染料３はヒドロキノンロイコ染料であって米国特許第4,460,681号に記載されている。

ロイコ染料４は米国特許第4,587,211号及び4,795,697号に記載されているロイコケタジン染料である。

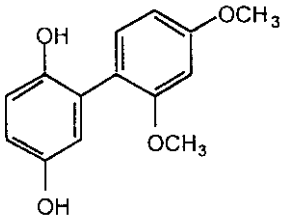
【化４】



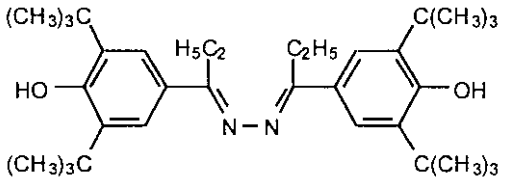
ロイコ染料－１



ロイコ染料－２



ロイコ染料－３



ロイコ染料－４

【表４】

実施例	試料	ロイコ染料	T_{onset}°C	T_{Dmax}°C	色
3-1	2-2	1	RT	---	シアン
3-2	1-2	1	95	120	深い青
3-3	2-2	2	130	135	緑
3-4	1-2	2	100	115	黄
3-5	2-2	3	95	100	金～黄
3-6	1-2	3	RT	---	黒
3-7	2-2	4	110	130	マゼンタ
3-8	1-2	4	RT	---	マゼンタ

RT＝　室温

【０１４６】

（実施例４）

以下の実施例は本発明の銀アルコキシ-カルボキシレート化合物の光熱写真成分における

使用を例示している。
硝酸銀（0.176g）及び2-［2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ］酢酸（0.170g）をポリビニルアルコール（ビノール523）の５％水溶液10.0gに溶解した。1.0gの水酸化ナトリウム水溶液（0.10gの水酸化ナトリウムを1.0gの水に溶解して調製した）の添加、次いで1.0gの臭化亜鉛溶液（0.17gの臭化亜鉛を10.0ミリリットルのメタノールに溶解して調製した）の添加を行った。ナイフコーターを用いて混合物を被覆形成した。赤色安全光を使用した。混合物を３ミル（76.2μｍ）の間隔設定で４ミル（101.6μｍ）の透明なポリエステル支持体上に被覆形成した。被膜を15分間空気乾燥し、次いでオーブン中で80℃で８分間乾燥した。この材料は未精製で調製した臭化銀を含有しているので紫外線にのみ感応性である。

【０１４７】
乾燥したフィルムを次に以下の材料から調製された表面コート溶液でオーバーコートした。

【表５】

成分	量
CAO-5	0.72 g
PHZ	0.26 g
２－ブタノン	30. g
VYNS	6. g

溶液を＃24ワイヤー巻き付けロッド（メイヤー・バー）を用いて被覆形成し空気中で乾燥させた。
【０１４８】
試料をマイクロフィッチ複写機を用いて20秒間露光した。試料の1/2を黒色の紙で覆った。試料の他の半分を露光した。試料を加熱ドラムタイプの装置で240°F（115.6℃）で８秒間現像した。露光領域は現像し（即ち黒色に変化した）、一方非露光領域は透明に残った。
【０１４９】
（実施例５）
以下の実施例は本発明の銀アルコキシ-カルボキシレート化合物の感熱写真成分における使用を例示している。
化合物２（0.5g）と10gのブトバー^{TM}Ｂ-76ポリビニルブチラール樹脂の５％エタノール溶液を２時間ガラスボールとともに容器内で振った。ナイフコーターを用いて混合物を被覆形成した。溶解した化合物２と溶解していない化合物２の両方を含有する混合物を３ミル（76.2μｍ）の湿潤厚さで４ミル（101.6μｍ）の透明ポリエステル支持体上に被覆形成した。被膜を15分間空気中で乾燥し次いでをオーブン中で65℃で１分間乾燥した。
乾燥したフィルムを次いで0.72gのＣＡＯ-５を36gのＶＹＮＳの７％2-ブタノン溶液に溶解することによって調製した表面コート溶液でオーバーコートした。表面コート溶液を＃26ワイヤー巻き付けロッド（メイヤー・バー）を用いて被覆形成し2.34ミル（59μｍ）の表面コート厚さを得空気中で乾燥した。
感熱写真成分のシートを熱画像形成システムとして評価した。電気信号を用いてアトランテック・サーマル・レスポンス・テスター、モデル(Atlantek Thermal Response Tester, Model)200のサーマルヘッドを駆動した。装置は300ドット/インチのプリントヘッドを有し15.5ボルト、1156オーム、３ｍｓの「オンタイム」、及び２５ｍｓの「サイクルタイム」にセットされていた。テキスト及びチェッカーボードの両方のパターンを達成した。

【０１５０】
表３は種々の有機溶剤における本発明の化合物５の溶解度を比較している。銀ラルレート及び銀ベヘネートの溶解度は文献に報告されている値から取っている。以下に示すように、本発明の写真及び感熱写真成分に使用した化合物５は銀ラルレート及び銀ステアレートの溶解度の約1,000～10,000倍の溶解度を有する。
【表６】

表３－種々の有機溶剤中への銀塩の溶解度(mol/L)

溶剤	銀ラウレート[1]	銀ステアレート[1]	化合物５
水	1.13×10^{-5}	0.72×10^{-5}	$> 1. \times 10^{-1}$
トルエン	1.19×10^{-5}	2.12×10^{-5}	$> 1. \times 10^{-1}$
アセトン	2.16×10^{-5}	2.91×10^{-5}	$> 1. \times 10^{-1}$
エタノール	25.01×10^{-5}	22.13×10^{-5}	$>> 1. \times 10^{-1}$

[1]W.U.マリック(Malik)ら、ジェイ・ケム・ソク.（J.Chem.Soc.)(A)1971,1514

請求の範囲に定義するような本発明の精神又は範囲から逸脱することなく適当な改良及び変更が前述の記載より可能である。

フロントページの続き

(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 デイビッド・ロバート・ウィットコウム
アメリカ合衆国５５１４４－１０００ミネソタ州セント・ポール、スリーエム・センター（番地の表示なし）

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 英国特許第０１３６６２９８（ＧＢ，Ｂ）
米国特許第０３３３０６６３（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０３５５４７５０（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03C 1/498
B41M 5/28 - 5/34