

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3665149号

(P3665149)

(45) 発行日 平成17年6月29日(2005.6.29)

(24) 登録日 平成17年4月8日(2005.4.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G03C 1/498

F1

G03C 1/498 503

請求項の数 2 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願平8-219132	(73) 特許権者	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
(22) 出願日	平成8年8月2日(1996.8.2)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(65) 公開番号	特開平10-48773	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(43) 公開日	平成10年2月20日(1998.2.20)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
審査請求日	平成14年11月1日(2002.11.1)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
前置審査		(72) 発明者	稲垣 由夫 神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地 富士写 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

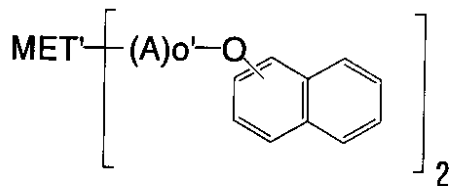
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上の少なくとも一方に、感光性ハロゲン化銀粒子、非感光性有機銀塩、銀イオン還元剤及びバインダーを含んでなる熱現像感光材料において、該熱現像感光材料が下記一般式(I)で表されるメチン色素を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

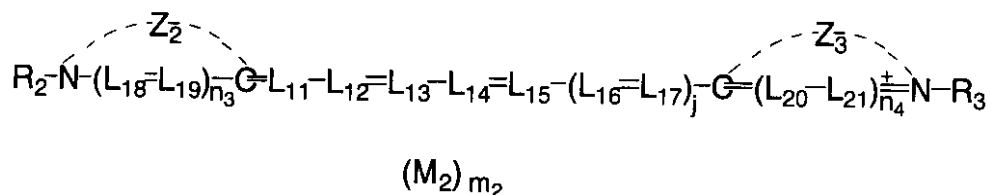
一般式(I)



一般式(I)中、Aはメチレン基を表わし、o'は1、2、3、4または5を表わし、MET'は下記一般式(III)で表わされるペンタメチンシアニンまたはヘプタメチンシアニンを表わす。MET'とメチレン基の結合位置は、塩基性核のN位であり、ナフタレン環と酸素原子の結合位置は1位または2位である。

【化2】

## 一般式 (III)



一般式 (III) 中、 $Z_2$  および  $Z_3$  はそれぞれ 5 または 6 員の含窒素複素環を形成するに必要な原子群を表わす。 $R_2$  および  $R_3$  はそれぞれアルキル基を表わす。 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $L_{14}$ 、 $L_{15}$ 、 $L_{16}$ 、 $L_{17}$ 、 $L_{18}$ 、 $L_{19}$ 、 $L_{20}$  および  $L_{21}$  はそれぞれメチン基または置換メチン基を表わし、また、他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成してもよい。 $n_3$  および  $n_4$  は 0 または 1 を表わす。 $j$  は 0 又は 1 を表わす。 $M_2$  は電荷中和対イオンを表わし、 $m_2$  は分子内の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数である。

## 【請求項2】

該感光性ハロゲン化銀粒子が 600 ~ 1400 nm の範囲に分光増感されていることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮明さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

## 【0003】

この目的に適合し得ると考えられる熱現像処理用感光材料の例としては、例えば特公昭 43 - 4924 号に記載されたような、感光性ハロゲン化銀とともに非感光性有機銀塩（特にベヘン酸銀などの長鎖アルカンカルボン酸の銀塩）および銀イオン用還元剤を比較的疎水的なバインダー中に共存せしめたものが知られている。

## 【0004】

ここで用いられるハロゲン化銀に分光増感色素を吸着せしめることによって、この感光材料を種々の波長の光に対して分光増感することができる。

## 【0005】

通常ハロゲン化銀写真感光材料におけるハロゲン化銀写真乳剤は、ゼラチン水溶液に代表される親水性コロイド中にハロゲン化銀の微結晶が分散されているのと異なり、疎水的な有機銀塩を用いる上述の熱現像処理用感光材料の感光性ハロゲン化銀は、疎水的なバインダー及び水をほとんど含有しない有機溶剤中に存在する。通常ハロゲン化銀乳剤の分光増感に用いられる分光増感色素は、一般に有機溶剤中ではハロゲン化銀微結晶に吸着し難いため、上述の有機銀塩を用いる感光材料のハロゲン化銀の分光増感に用いた場合には、十分な感度が得られず、また保存中に著しい感度の低下やカブリの上昇といった、性能の変化を起こしやすいという問題があった。

## 【0006】

10

20

30

40

50

このような低感度化は、特に近年急激に進歩してきた。半導体レーザー光による走査露光の走査速度を高める場合に必要の高感度化に対して大きな障害となる。また、ハロゲン化銀微結晶からの脱着及び分解は赤外域の分光増感色素の場合に特に顕著であり、その改善が望まれていた。

【0007】

一方、近年急激な進歩をしている半導体レーザーの技術は医療用画像出力装置の小型化を可能としてきた。当然、半導体レーザーを光源として利用できる感赤外線性光熱ハロゲン化銀写真材料の技術も開発され、分光増感技術として特公平3-10391号、特公平6-52387号、特開平5-341432号、特開平6-194781号、特開平6-301141号が開示されており、さらにハレーション防止技術として特開平7-13295号、米国特許第5,380,635号が開示されている。赤外線露光を前提とした感光材料では増感色素、ハレーション防止染料の可視吸収を大幅に少なくすることができ、実質的に色のない感光性材料を容易に作ることができる。

10

【0008】

さらに、赤外線を吸収し分光増感する色素は一般的にHOMOが高いため強い還元能を有し、感光材料中の銀イオンを還元し感光材料の被りを悪化させる傾向にある。特に、高温、高湿といった条件での保存や、長期間の保存では著しい性能変化が伴う問題がある。さらに保存性の劣化を防ぐためにHOMOの低い色素を用いると、相対的にLUMOも低くなり分光増感効率が低下し感度が低くなる。このような感度、保存性に対する問題は、湿式写真材料だけでなく本発明に係る熱現像写真材料においてはさらに顕著となる。

【0009】

20

また、色素の還元能は当然のことながら色素量が多いほど強くなる傾向を示す。しかし、色素量が少ないと感材への入射光を十分に吸収することができないため感度が不足することになる。特に、親油性の高いバインダーを用いる熱現像感材においては、上述のごとく、感光素子であるハロゲン化銀への色素の吸着が弱く十分な量を添加しないと感度が不足することとなる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、保存性が良好であり、低カブリでかつ高感度な感光性の熱現像写真感光材料を提供することにある。

【0011】

30

【課題を解決するための手段】

この課題は下記手段によって達成された。

(1) 支持体上の少なくとも一方に、バインダー、有機銀塩、銀イオン用還元剤および感光性ハロゲン化銀粒子を含んでなる熱現像感光材料において、該熱現像感光材料が、下記一般式(I)で表されるシアニン色素を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0012】

(2) 該感光性ハロゲン化銀粒子が600～1400nmの範囲に分光増感されていることを特徴とする(1)または(2)に記載の熱現像感光材料。

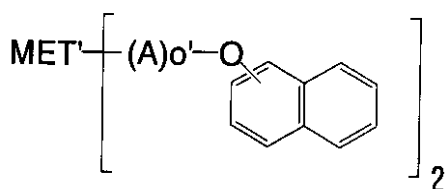
一般式(I)

【0013】

40

【化3】

一般式(I)



【0014】

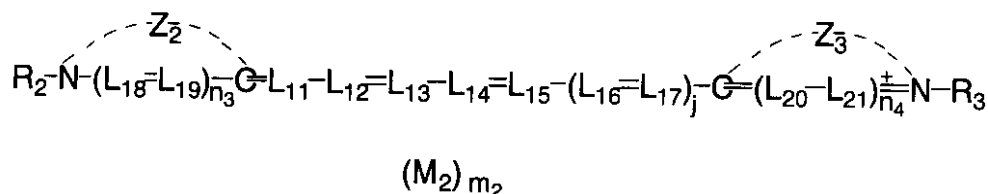
50

前記一般式 ( I ) 中、A はメチレン基を表わし、o' は 1、2、3、4 または 5 を表わし、MET' は下記一般式 ( III ) で表わされるペンタメチンシアニンまたはヘプタメチンシアニンを表わす。MET' とメチレン基の結合位置は、塩基性核の N 位であり、ナフタレン環と酸素原子の結合位置は 1 位または 2 位である。

【 0 0 1 5 】

【 化 4 】

一般式 ( III )



10

【 0 0 1 6 】

一般式 ( III ) 中、Z<sub>2</sub> および Z<sub>3</sub> はそれぞれ 5 または 6 員の含窒素複素環を形成するに必要な原子群を表わす。R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> はそれぞれアルキル基を表わす。L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>、L<sub>13</sub>、L<sub>14</sub>、L<sub>15</sub>、L<sub>16</sub>、L<sub>17</sub>、L<sub>18</sub>、L<sub>19</sub>、L<sub>20</sub> および L<sub>21</sub> はそれぞれメチン基または置換メチン基を表わす。また、他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成してもよい。n<sub>3</sub> および n<sub>4</sub> は 0 または 1 を表わす。j は 0 又は 1 を表わす。M<sub>2</sub> は電荷中和対イオンを表わし、m<sub>2</sub> は分子内の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数である。

20

【 0 0 3 2 】

最初に一般式 ( III ) を更に詳細に説明する。R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> として好ましくは、炭素数 18 以下の無置換アルキル基 (例えば、メチル、エチル、ブルピル、ブチル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル)、または置換アルキル基 {例えば、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子 (例えば、フッ素、塩素、臭素である。)、ヒドロキシ基、炭素数 8 以下の置換されてもよいアルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル)、炭素数 8 以下の置換されてもよいアルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、ベンジルオキシ、フェネチルオキシ)、炭素数 10 以下の単環式の置換されてもよいアリーロキシ基 (例えば、フェノキシ、p-トリルオキシ)、炭素数 3 以下の置換されてもよいアシルオキシ基 (例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ)、炭素数 8 以下の置換されてもよいアシル基 (例えば、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル、メシル)、炭素数 8 以下の置換されてもよいカルバモイル基 (例えば、カルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、モルホリノカルボニル、ピペリジノカルボニル)、炭素数 8 以下の置換されてもよいスルファモイル基 (例えば、スルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、ピペリジノスルホニル)、又は炭素数 10 以下の置換されてもよいアリール基 (例えば、フェニル、4-クロルフェニル、4-メチルフェニル、ナフチル) で置換された炭素数 18 以下のアルキル基} が挙げられる。

30

40

【 0 0 3 3 】

好ましくは無置換アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基)、カルボキシアルキル基 (例えば、2-カルボキシエチル基、カルボキシメチル基)、スルホアルキル基 (例えば、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、3-スルホブチル基) である。

【 0 0 3 4 】

(M<sub>2</sub>)<sub>m<sub>2</sub></sub> は、色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在または不存在を示すために式の中に含まれている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷をもつかどうかは、その助色団および置換

50

基に依存する。典型的な陽イオンは無機または有機のアンモニウムイオンおよびアルカリ金属イオンであり、一方、陰イオンは具体的に無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、例えばハロゲン陰イオン（例えば、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリアルスルホン酸イオン（例えば、p - トルエンスルホン酸イオン、p - クロロベンゼンスルホン酸イオン）、アリアルジスルホン酸イオン（例えば、1, 3 - ベンゼンジスルホン酸イオン、1, 5 - ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6 - ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えば、メチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。好ましくは、アンモニウムイオン、ヨウ素イオン、p - トルエンスルホン酸イオンである。

10

## 【0035】

Z<sub>2</sub>およびZ<sub>3</sub>によって形成される核としては、チアゾール核{チアゾール核（例えば、チアゾール、4 - メチルチアゾール、4 - フェニルチアゾール、4, 5 - ジメチルチアゾール、4, 5 - ジフェニルチアゾール）、ベンゾチアゾール核（例えば、ベンゾチアゾール、4 - クロロベンゾチアゾール、5 - クロロベンゾチアゾール、6 - クロロベンゾチアゾール、5 - ニトロベンゾチアゾール、4 - メチルベンゾチアゾール、5 - メチルベンゾチアゾール、6 - メチルベンゾチアゾール、5 - プロモベンゾチアゾール、6 - プロモベンゾチアゾール、5 - ヨードベンゾチアゾール、5 - フェニルベンゾチアゾール、5 - メトキシベンゾチアゾール、6 - メトキシベンゾチアゾール、5 - エトキシベンゾチアゾール、5 - エトキシカルボニルベンゾチアゾール、5 - カルボキシベンゾチアゾール、5 - フェネチルベンゾチアゾール、5 - フルオロベンゾチアゾール、5 - クロロ - 6 - メチルベンゾチアゾール、5, 6 - ジメチルベンゾチアゾール、5, 6 - ジメトキシベンゾチアゾール、5 - ヒドロキシ - 6 - メチルベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5 - フェニルベンゾチアゾール）、ナフトチアゾール核（例えば、ナフト〔2, 1 - d〕チアゾール、ナフト〔1, 2 - d〕チアゾール、ナフト〔2, 3 - d〕チアゾール、5 - メトキシナフト〔1, 2 - d〕チアゾール、7 - エトキシナフト〔2, 1 - d〕チアゾール、8 - メトキシナフト〔2, 1 - d〕チアゾール、5 - メトキシナフト〔2, 3 - d〕チアゾール）}、チアゾリン核（例えば、チアゾリン、4 - メチルチアゾリン、4 - ニトロチアゾリン）、オキサゾール核{オキサゾール核（例えば、オキサゾール、4 - メチルオキサゾール、4 - ニトロオキサゾール、5 - メチルオキサゾール、4 - フェニルオキサゾール、4, 5 - ジフェニルオキサゾール、4 - エチルオキサゾール）、ベンゾオキサゾール核（例えば、ベンゾオキサゾール、5 - クロロベンゾオキサゾール、5 - メチルベンゾオキサゾール、5 - プロモベンゾオキサゾール、5 - フルオロベンゾオキサゾール、5 - フェニルベンゾオキサゾール、5 - メトキシベンゾオキサゾール、5 - ニトロベンゾオキサゾール、5 - トリフルオロメチルベンゾオキサゾール、5 - ヒドロキシベンゾオキサゾール、5 - カルボキシベンゾオキサゾール、6 - メチルベンゾオキサゾール、6 - クロロベンゾオキサゾール、6 - ニトロベンゾオキサゾール、6 - メトキシベンゾオキサゾール、6 - ヒドロキシベンゾオキサゾール、5, 6 - ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6 - ジメチルベンゾチアゾール、5 - エトキシベンゾオキサゾール）、ナフトオキサゾール核（例えば、ナフト〔2, 1 - d〕オキサゾール、ナフト〔1, 2 - d〕オキサゾール、ナフト〔2, 3 - d〕オキサゾール、5 - ニトロナフト〔2, 1 - d〕オキサゾール）}、オキサゾリン核（例えば、4, 4 - ジメチルオキサゾリン）、セレナゾール核{セレナゾール核（例えば、4 - メチルセレナゾール、4 - ニトロセレナゾール、4 - フェニルセレナゾール）、ベンゾセレナゾール核（例えば、ベンゾセレナゾール、5 - クロロベンゾセレナゾール、5 - ニトロベンゾセレナゾール、5 - メトキシベンゾセレナゾール、5 - ヒドロキシベンゾセレナゾール、6 - ニトロベンゾセレナゾール、5 - クロロ - 6 - ニトロベンゾセレナゾール、5, 6 - ジメチルベンゾセレナゾール）、ナフトセレナゾール核（例えば、ナフト〔2, 1 - d〕セレナゾール、ナフト〔1, 2 - d〕セレナゾール）}、セレナゾリン核（例えば、セレナゾリン、4 - メチルセレナゾリン）、テルラゾール

20

30

40

50

核 { テルラゾール核 (例えば、テルラゾール、4 - メチルテルラゾール、4 - フェニルテルラゾール)、ベンゾテルラゾール核 (例えば、ベンゾテルラゾール、5 - クロロベンゾテルラゾール、5 - メチルベンゾテルラゾール、5, 6 - ジメチルベンゾテルラゾール、6 - メトキシベンゾテルラゾール)、ナフトテルラゾール核 (例えば、ナフト [2, 1 - d] テルラゾール、ナフト [1, 2 - d] テルラゾール) }、テルラゾリン核 (例えば、テルラゾリン、4 - メチルテルラゾリン)、3, 3 - ジアルキルインドレニン核 (例えば、3, 3 - ジメチルインドレニン、3, 3 - ジエチルインドレニン、3, 3 - ジメチル - 5 - シアノインドレニン、3, 3 - ジメチル - 6 - ニトロインドレニン、3, 3 - ジメチル - 5 - ニトロインドレニン、3, 3 - ジメチル - 5 - メトキシインドレニン、3, 3, 5 - メチルインドレニン、3, 3 - ジメチル - 5 - クロロインドレニン)、イミダゾール核 { イングダゾール核 (例えば、1 - アルキルイミダゾール、1 - アルキル - 4 - フェニルイミダゾール、1 - アリールイミダゾール)、ベンゾイミダゾール核 (例えば、1 - アルキルベンゾイミダゾール、1 - アルキル - 5 - クロロベンゾイミダゾール、1 - アルキル - 5, 6 - ジクロロベンゾイミダゾール、1 - アルキル - 5 - メトキシベンゾイミダゾール、1 - アルキル - 5 - シアノベンゾイミダゾール、1 - アルキル - 5 - フルオロベンゾイミダゾール、1 - アルキル - 5 - トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1 - アルキル - 6 - クロロ - 5 - シアノベンゾイミダゾール、1 - アルキル - 6 - クロロ - 5 - トリフルオロメチルベンゾイミダゾール、1 - アリル - 5, 6 - ジクロロベンゾイミダゾール、1 - アリル - 5 - クロロベンゾイミダゾール、1 - アリールベンゾイミダゾール、1 - アリール - 5 - クロロベンゾイミダゾール、1 - アリール - 5, 6 - ジクロロベンゾイミダゾール、1 - アリール - 5 - メトキシベンゾイミダゾール、1 - アリール - 5 - シアノベンゾイミダゾール)、ナフトイミダゾール核 (例えば、アルキルナフト [1, 2 - d] イミダゾール、1 - アリールナフト [1, 2 - d] イミダゾール)、前述のアルキル基は炭素原子 1 ~ 8 個のもの、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の無置換アルキル基やヒドロキシアルキル基 (例えば、2 - ヒドロキシエチル、3 - ヒドロキシプロピル) が好ましい。特に好ましくはメチル基、エチル基である。前述のアリール基は、フェニル、ハロゲン (例えばクロロ) 置換フェニル、アルキル (例えばメチル) 置換フェニル、アルコキシ (例えばメトキシ) 置換フェニルを表わす。 }、ピリジン核 (例えば、2 - ピリジン、4 - ピリジン、5 - メチル - 2 - ピリジン、3 - メチル - 4 - ピリジン)、キノリン核 { キノリン核 (例えば、2 - キノリン、3 - メチル - 2 - キノリン、5 - エチル - 2 - キノリン、6 - メチル - 2 - キノリン、6 - ニトロ - 2 - キノリン、8 - フルオロ - 2 - キノリン、6 - メトキシ - 2 - キノリン、6 - ヒドロキシ - 2 - キノリン、8 - クロロ - 2 - キノリン、4 - キノリン、6 - エトキシ - 4 - キノリン、6 - フェニル - 4 - キノリン、8 - クロロ - 4 - キノリン、8 - フルオロ - 4 - キノリン、8 - メチル - 4 - キノリン、8 - メトキシ - 4 - キノリン、6 - メチル - 4 - キノリン、6 - メトキシ - 4 - キノリン、6 - クロロ - 4 - キノリン)、イソキノリン核 (例えば、6 - ニトロ - 1 - イソキノリン、3, 4 - ジヒドロ - 1 - イソキノリン、6 - ニトロ - 3 - イソキノリン) }、イミダゾ [4, 5 - b] キノキサリン核 (例えば、1, 3 - ジエチルイミダゾ [4, 5 - b] キノキサリン、6 - クロロ - 1, 3 - ジアリールイミダゾ [4, 5 - b] キノキサリン)、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

#### 【0036】

Z<sub>2</sub> および Z<sub>3</sub> によって形成される核として好ましくは、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾイミダゾール核、2 - キノリン核、4 - キノリン核である。

#### 【0043】

L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>、L<sub>13</sub>、L<sub>14</sub>、L<sub>15</sub>、L<sub>16</sub>、L<sub>17</sub>、L<sub>18</sub>、L<sub>19</sub>、L<sub>20</sub> および L<sub>21</sub> はそれぞれメチン基または置換メチン基 { 例えば置換もしくは無置換のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、2 - カルボキシエチル基)、置換もしくは無置換のアリール基 (例えば、フェニル基、o - カルボキシフェニル基)、複素環基 (例えば、バルビツール酸)、ハロ

10

20

30

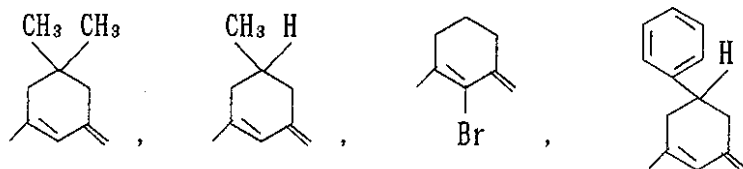
40

50

ゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基）、アミノ基（例えば、N, N - ジフェニルアミノ基、N - メチル - N - フェニルアミノ基、N - メチルピペラジノ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基）などで置換されたものなどを表わし、また、他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成することもできる。また、L<sub>12</sub>とL<sub>14</sub>、L<sub>13</sub>とL<sub>15</sub>、L<sub>14</sub>とL<sub>16</sub>の組のうち1つは互いに環を形成することが好ましい。L<sub>12</sub>とL<sub>14</sub>、L<sub>14</sub>とL<sub>16</sub>が形成する環として特に好ましい環構造を次に挙げる。

【0044】

【化9】



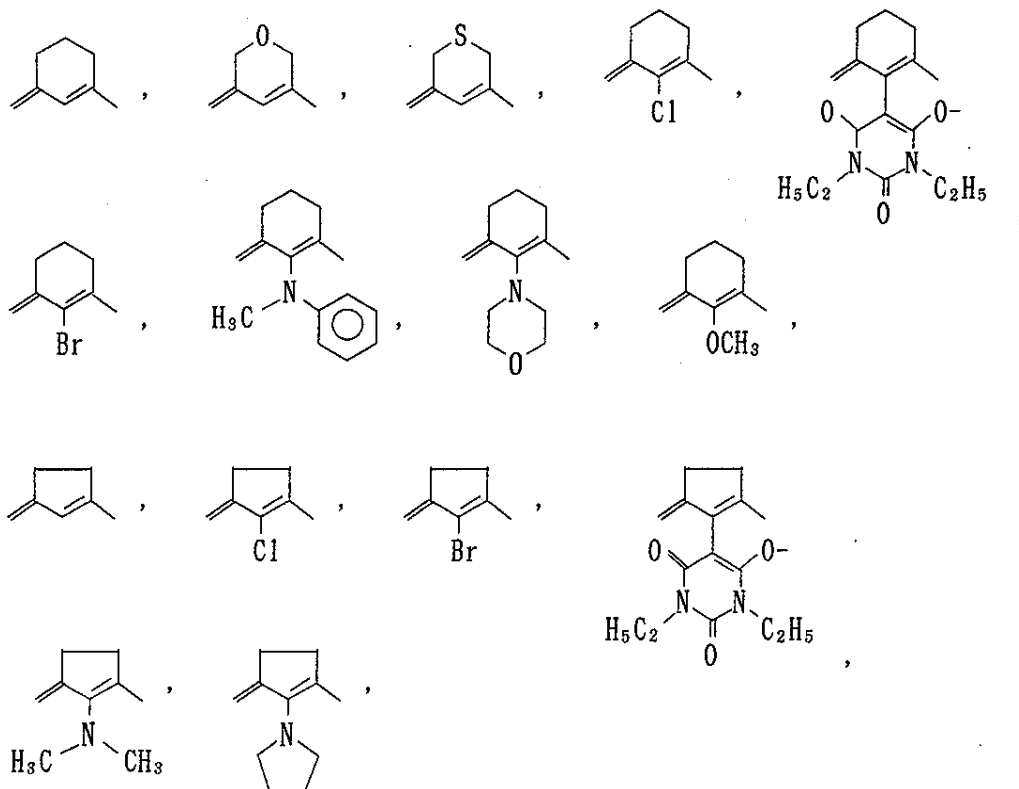
10

【0045】

L<sub>13</sub>とL<sub>15</sub>が形成する環として特に好ましい環構造を次に挙げる。

【0046】

【化10】



30

40

【0047】

L<sub>14</sub>として好ましくは、無置換メチン基であるか、無置換アルキル基（例えばメチル）

50

、アルコキシ基（例えばメトキシ）、アミノ基（例えば、N, N - ジフェニルアミノ）、またはハロゲン原子（例えば塩素）で置換されたメチン基である。他のLとして好ましくは無置換メチン基である。また、一般式(III)には、2つの-(A) o' - O - (ナフタレン環)が置換しているが、その置換位置は例えば、一般式(III)のZ<sub>2</sub>およびZ<sub>3</sub>で表わされる5または6員の含窒素複素環、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>で表わされるアルキル基、またはL<sub>11</sub> ~ L<sub>21</sub>で表わされるメチン基いずれでもよい。好ましくは、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>への置換である。

【0051】

次に一般式(I)中のAについて、以下に詳細に説明する。Aは好ましくは、メチレン基または置換メチレン基{例えば、置換もしくは無置換のアルキル基(例えば、メチル基、2 - カルボキシエチル基)、置換もしくは無置換のアリール基(例えば、フェニル基、o - カルボキシフェニル基)、カルボキシ基、ハロゲン原子(例えば、塩素原子)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基)などで置換されたもの}を表わす。好ましくは無置換のメチレン基である。

【0052】

ナフタレン環に置換基が置換していてもよいが、具体的にはハロゲン原子(例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子)、好ましくは炭素数6以下の無置換のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基など)、好ましくは炭素数10以下の置換アルキル基(例えば、ベンジル基、- ナフチルメチル基、2 - フェニルエチル基、トリフルオロメチル基)、好ましくは炭素数10以下のアシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基、メシル基など)、好ましくは炭素数10以下のアシルオキシ基(例えば、アセトキシ基など)、好ましくは炭素数10以下のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など)、置換もしくは無置換のカルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基など)、置換もしくは無置換のスルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N, N - ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基など)、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、好ましくは炭素数8以下のアシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基など)、好ましくは炭素数10以下のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など)、アリール基(例えば、フェニル、トリル基など)などが挙げられる。pは特に好ましくは2である。

【0053】

METにおいてZ<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>によって完成されるヘテロ環核のうち特に好ましいものは、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、4 - キノリン核、およびこれらの核にさらにベンゼン環が縮合した核であり、さらに置換基を有していてもよい。

【0054】

特に好ましい置換基としては、フェニル基(さらに低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい)、低級アルキルチオ基、低級アルコキシ基(さらにフェノキシ基、ナフトキシ基で置換されていてもよい)が挙げられる。

【0055】

またMETがペンタメチンシアニン色素の場合には、Z<sub>2</sub>とZ<sub>3</sub>はナフトチアゾール核もしくはベンゾチアゾール核と4 - キノリン核との組合せが特に好ましく、METがヘプタメチンシアニン色素の場合には、Z<sub>2</sub>とZ<sub>3</sub>はベンゾチアゾール核又はナフトチアゾール核から選ばれる場合が特に好ましい。

【0056】

以下に一般式(I)で表わされるメチン色素の典型的な例を挙げるが、これに限定されるものではない。

【0057】

【化12】

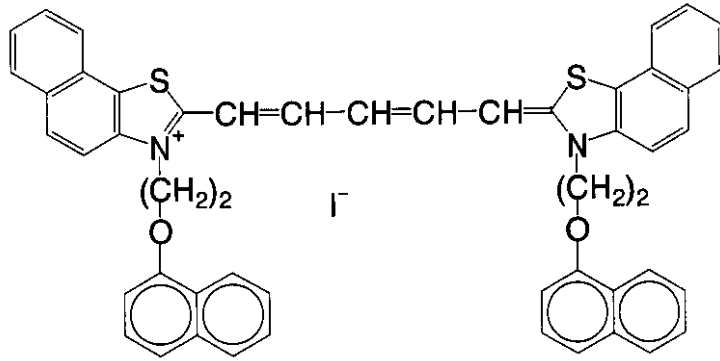
10

20

30

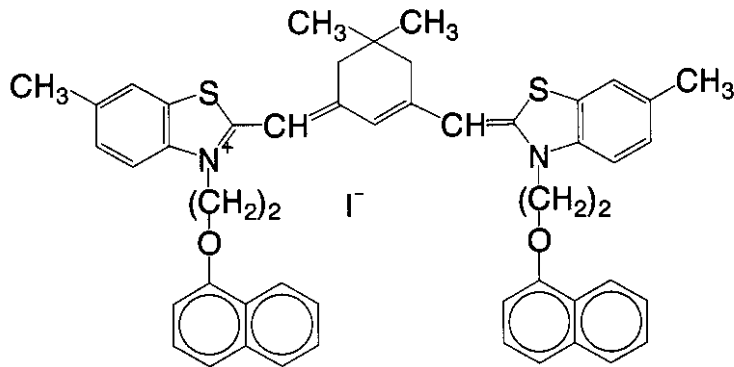
40

1.



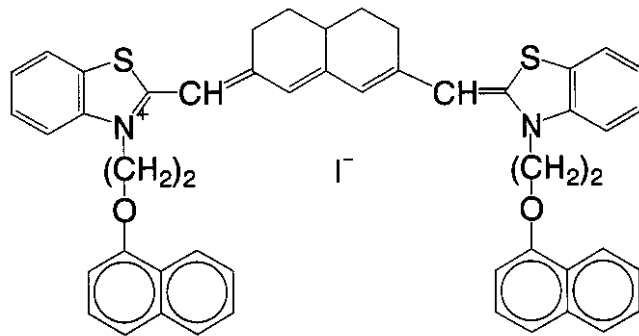
10

2.



20

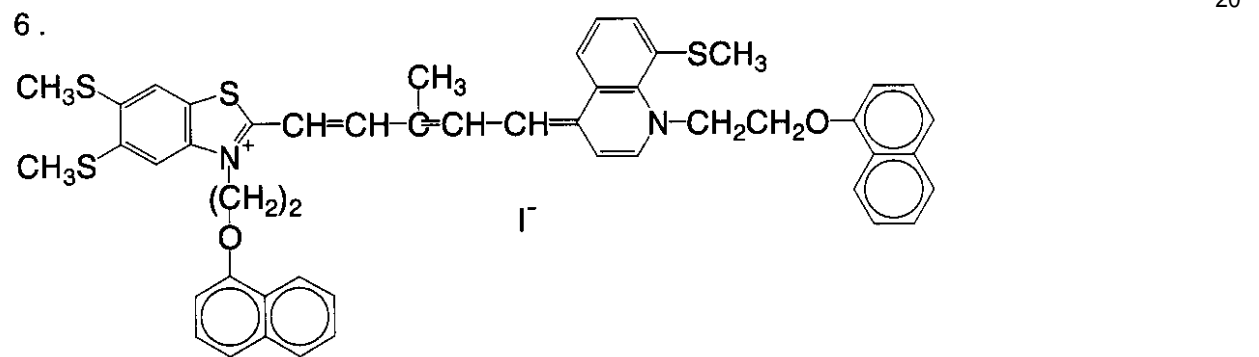
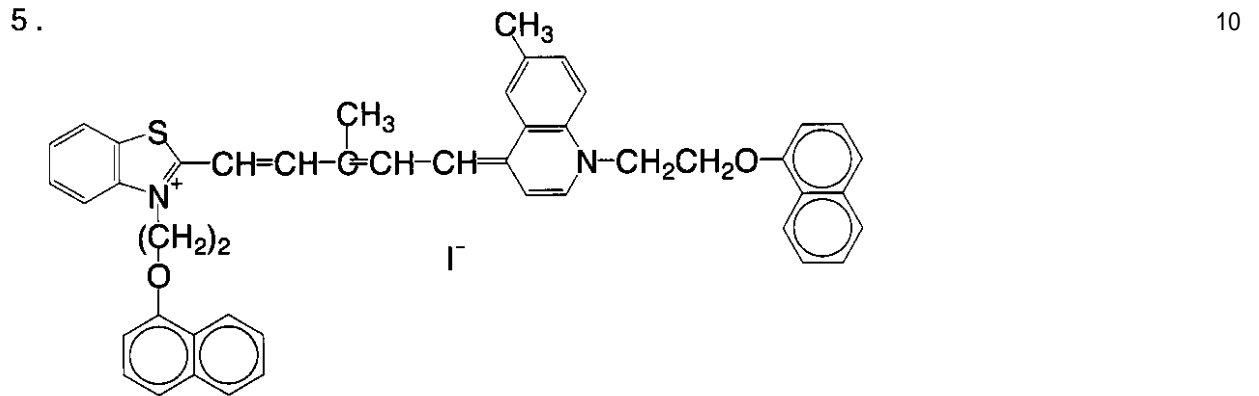
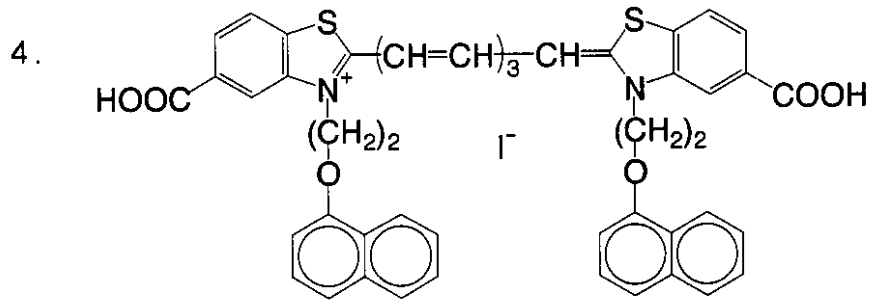
3.



30

【 0 0 5 8 】

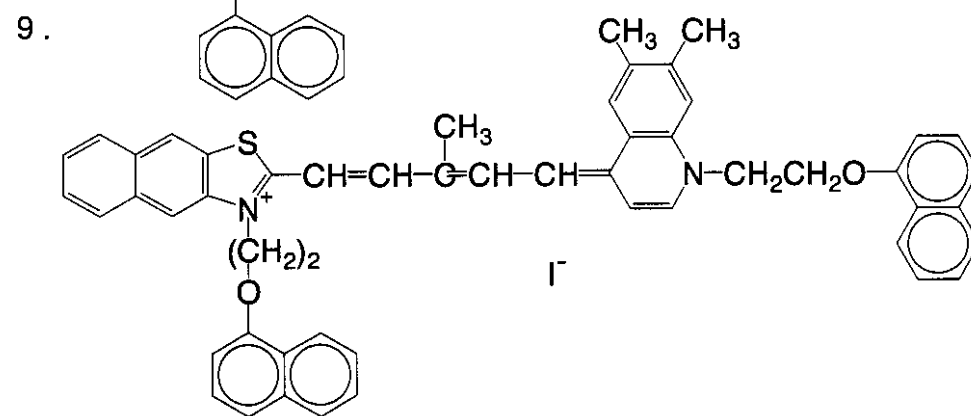
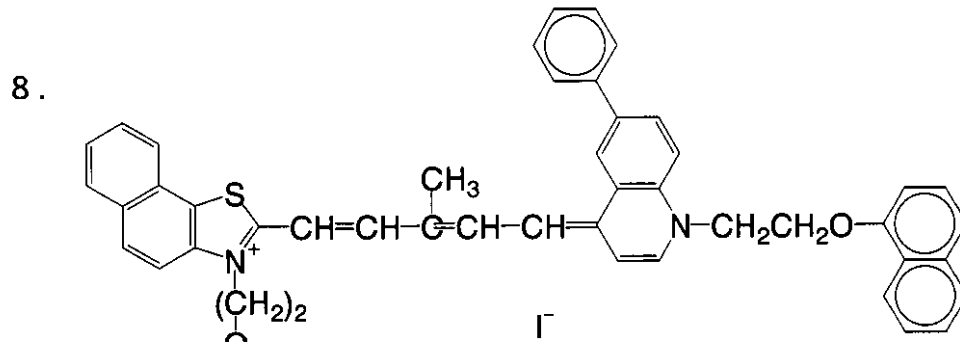
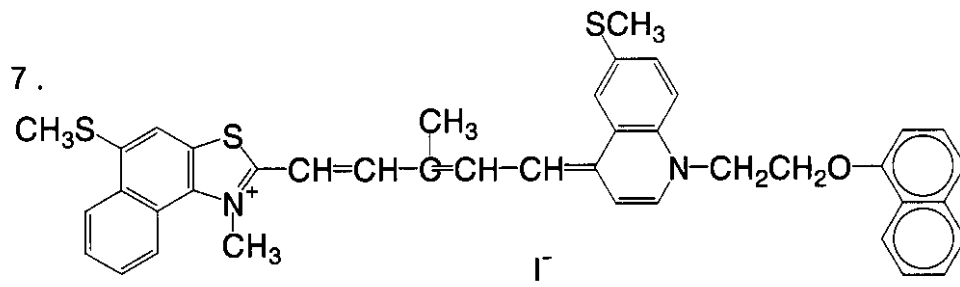
【 化 1 3 】



30

【 0 0 5 9 】

【 化 1 4 】



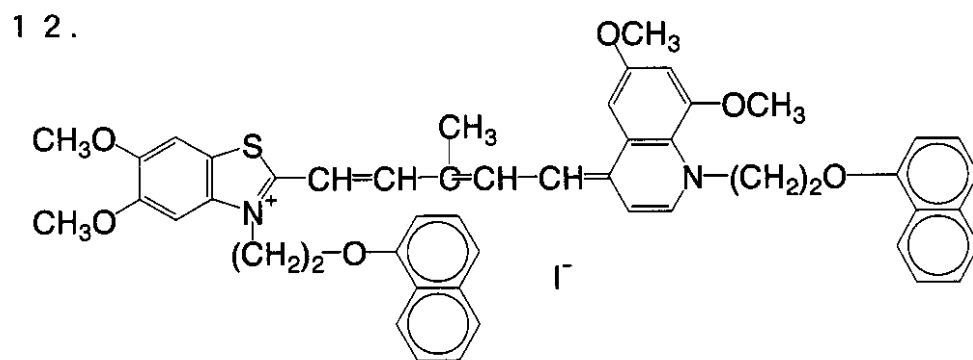
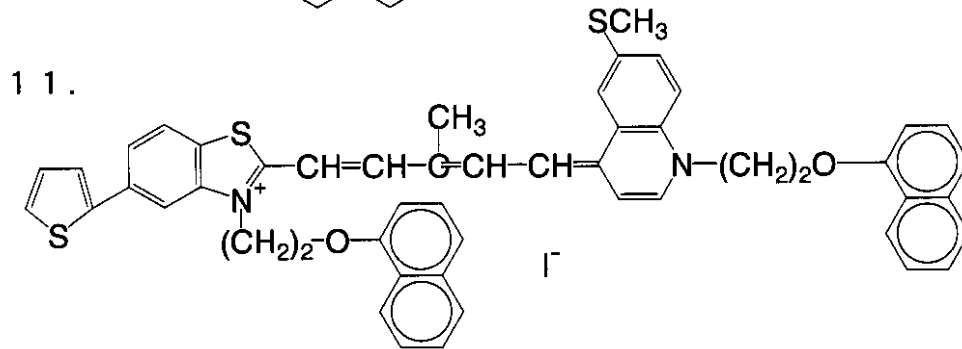
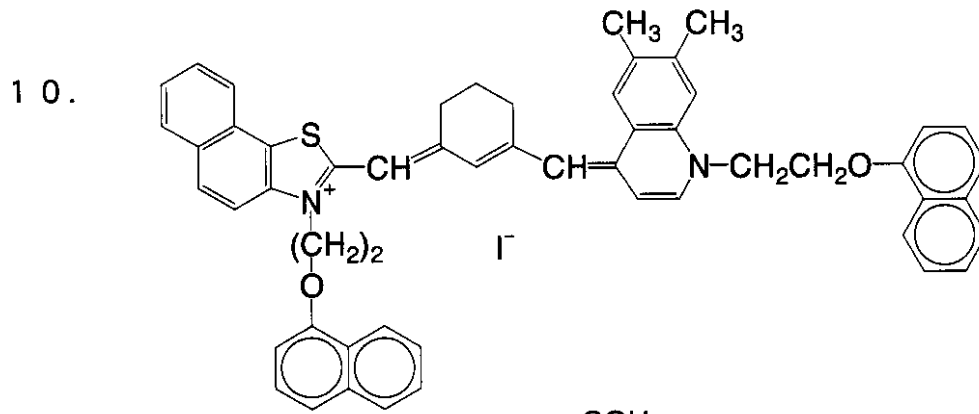
【 0 0 6 0 】

【 化 1 5 】

10

20

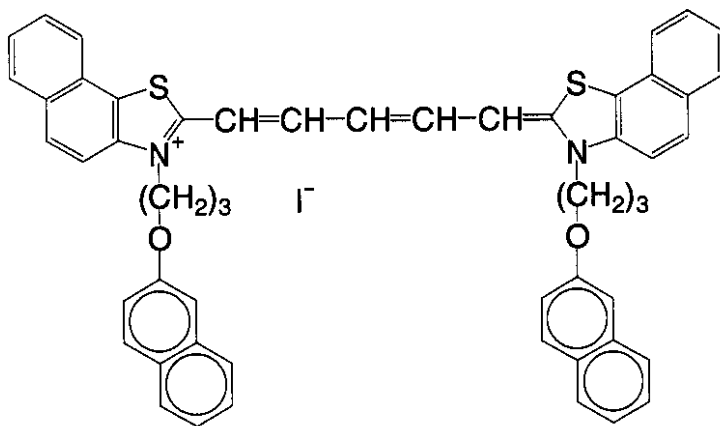
30



【 0 0 6 1 】

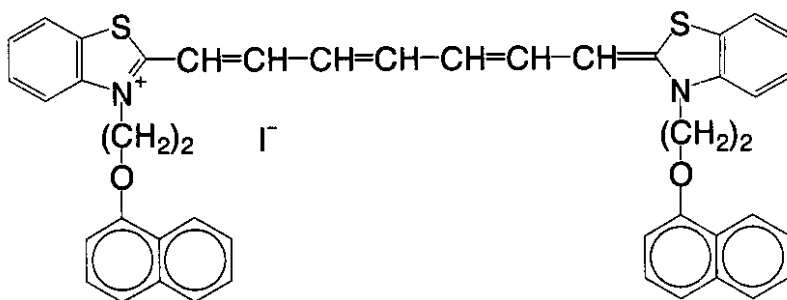
【 化 1 6 】

13.



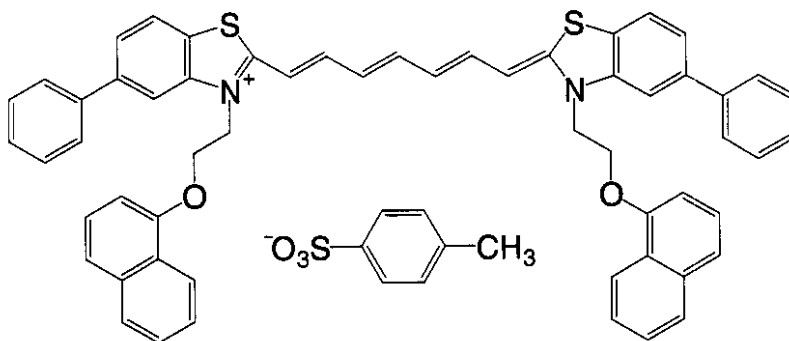
10

14.



20

15.

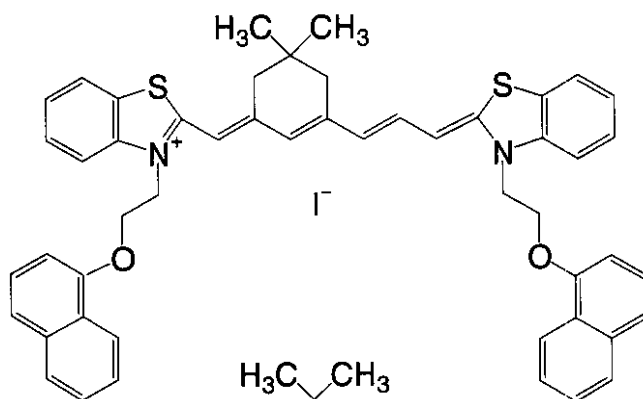


30

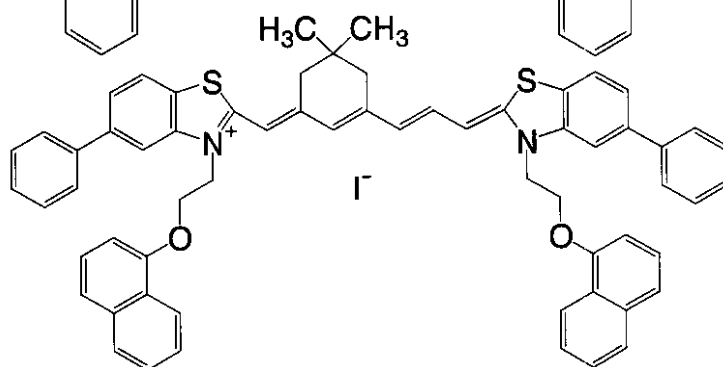
【 0 0 6 2 】

【 化 1 7 】

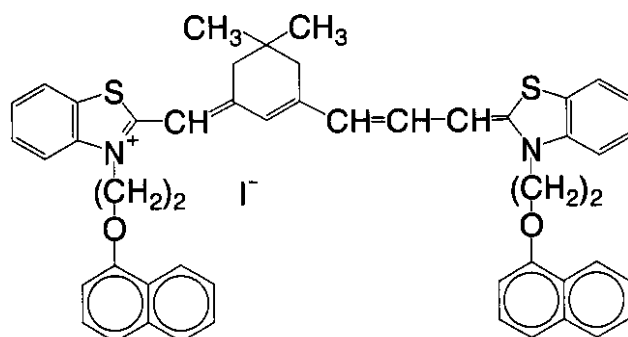
16.



17.



18.



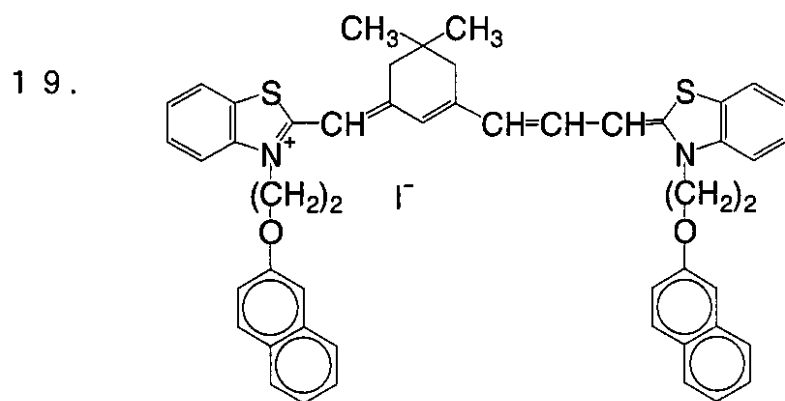
【 0 0 6 3 】

【 化 1 8 】

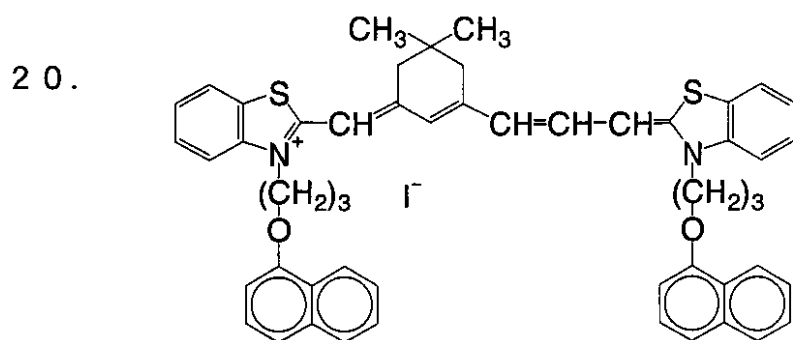
10

20

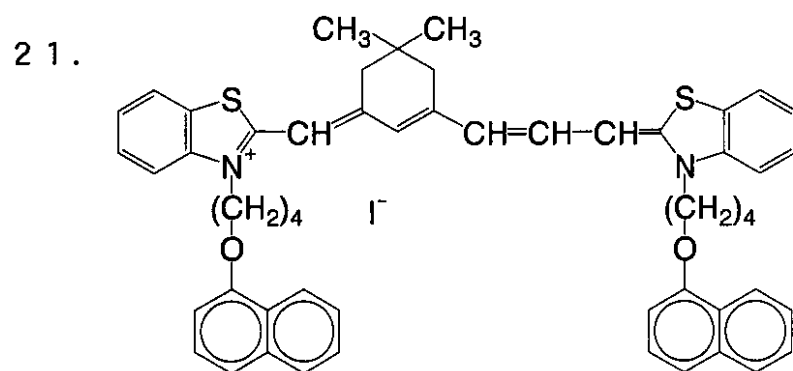
30



10



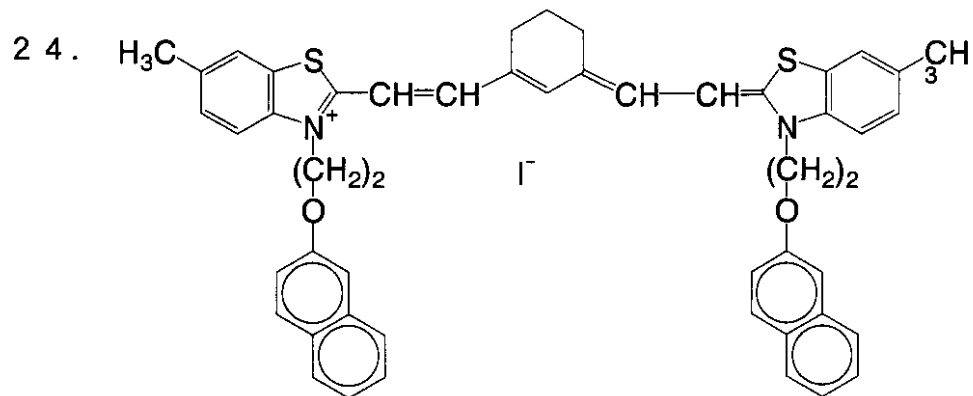
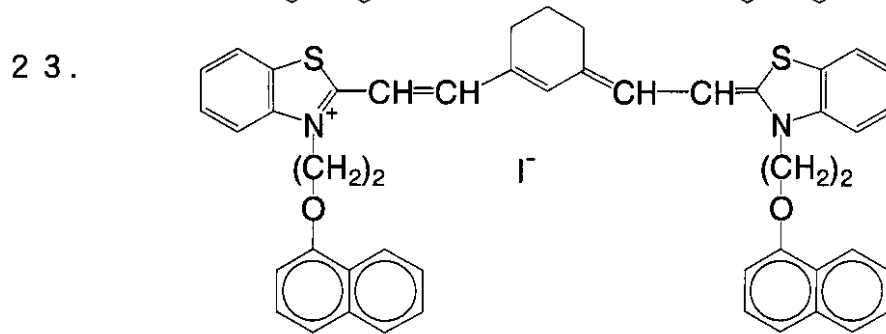
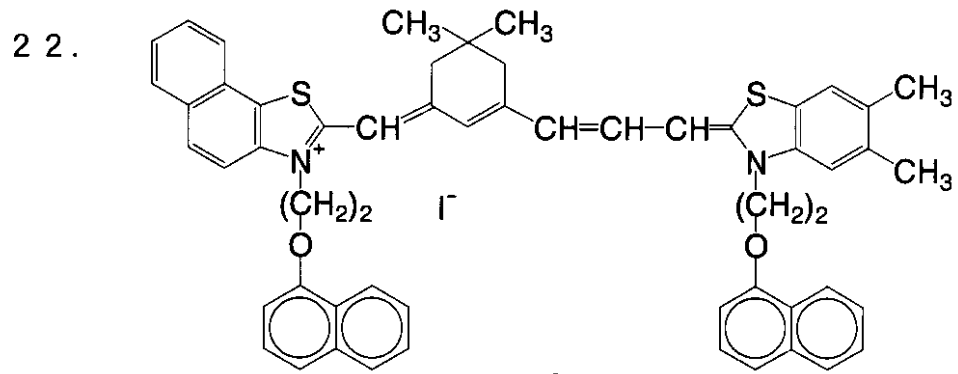
20



30

【 0 0 6 4 】

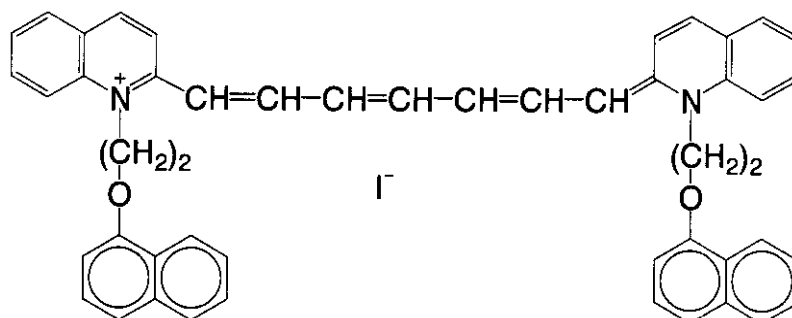
【 化 1 9 】



【 0 0 6 5 】

【 化 2 0 】

2 5.



【 0 0 7 3 】

本発明に用いられる一般式 (I) で表わされるポリメチン色素は以下の文献に記載の方法に基づいて合成することができる。

a) エフ・エム・ハーマー (F.M.Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ - シアニ

ン・ダイ・アンド・リレイテイド・コンパウンズ - (Heterocyclic Compounds-Cyanine dyes and related compounds - )」(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons 社 - ニューヨーク、ロンドン - 、1964年刊)

b) デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer) 著 - 「ヘテロサイクリック・コンパウンズ - スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー - (Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry - )」第8章、第4節第482~515頁(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons社 - ニューヨーク、ロンドン - 、1977年刊)

c) ジュルナル・オルガニチエスコイ・ヒミー(Zh.Org.Khim.)第17巻第1号第167~169頁(1981年)、第15巻第2号第400~407頁(1979年)、第14巻第10号第2214~2221頁(1978年)、第13巻第11号第2440~2443頁(1977年)、第19巻第10号第2134~2142頁(1982年)、ウクラインスキー・ヒミチエスキー・ジュルナル(UKr.Khim.Zh.)第40巻第6号第625~629頁(1974年)、ヒミヤ・ゲテロチクリチエスキフ・ソエデイネーニー(Khim.Geterotsikl.soedin.)第2号第175~178頁(1976年)、露国特許420643号、同341823号、特開昭59-217761号、米国特許第4,334,000号、同3,671,648号、同3,623,881号、同3,573,921号、欧州特許288,261A1号、同102,781A2号、同102,781A2号、特公昭49-46930号、特開平3-243944号。

#### 【0074】

以下に本発明の一般式(I)で表わされる化合物の合成法について具体例を挙げて説明する。

#### 合成例1 化合物29の合成

2-(3-エトキシ-3-メチル-2-プロペニル)-5,6-ジメトキシ-3-[2-(1-ナフトキシ)エチル]ベンゾチアゾリウム ヨウ化物塩 1.18gおよび6,8-ジメトキシ-4-メチル-1-[2-(1-ナフトキシ)エチル]キノリニウム パラトルエンスルホン酸塩 1.09gをメチルアルコール10mlに混合し、トリエチルアミン1mlを加えた。反応液を5分間加熱還流したあと室温まで放冷し、生じた結晶を濾取し、メチルアルコールで洗浄することによって化合物29を得た。

max(MeOH) = 759 nm

#### 【0075】

#### 合成例2 化合物36の合成

2-メチル-3-[2-(1-ナフトキシ)エチル]-5-フェニルベンゾチアゾリウム パラトルエンスルホン酸塩 1.7gおよび1,7-ジフェニル-1,7-ジアザ-1,3,5-ヘプタトリエン 塩酸塩 0.43gをピリジン15mlに溶解し、トリエチルアミン1.4mlを加え、続いて無水酢酸0.5mlを加えた。反応液を室温で1時間攪拌したのち、酢酸エチルエステル50mlを加えて生じた粗結晶を濾取した。これをDMFおよびメチルアルコールより再結晶することによって0.35gの化合物36を得た。

max(MeOH) = 779 nm

#### 【0076】

#### 合成例3 化合物37の合成

2-メチル-3-[2-(1-ナフトキシ)エチル]ベンゾチアゾリウム パラトルエンスルホン酸塩 9.8g、イソホロン6ml、酢酸アンモニウム2gおよび酢酸6.8mlをトルエン50mlに溶解し、共沸によって水を除きながら2時間加熱還流する。室温まで放冷した後、水50mlを加えて塩化メチレン50mlで抽出し、ヨウ化ナトリウム10gを加えて攪拌した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去し、酢酸エチルエステル30mlを加えて生じた固体3-[2-(1-ナフトキシ)エチル]-2-(3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセニリデン)メチルベンゾチアゾリウム ヨウ化物塩 10.1gを濾取した。この固体5.7gおよび1,3-ジフェニル-1,3-ジアザプロペン4.9gを無水酢酸20mlに溶解し、反応液を4時間加熱還流した後室温まで放冷し、酢酸エ

10

20

30

40

50

チルエステル 30 ml を加えて生じた固体 3 - { 2 - ( 1 - ナフトキシ ) エチル } - 2 - { 3 - ( 2 - アセトアニリドエテニル ) - 5 , 5 - ジメチル - 2 - シクロヘキセニリデン } メチルベンゾチアゾリウム ヨウ化物塩 5 . 0 g を濾取する。この固体 2 . 5 g および 2 - メチル - 3 - { 2 - ( 1 - ナフトキシ ) エチル } ベンゾチアゾリウム パラトルエンスルホン酸塩 1 . 7 g をピリジン 15 ml に 80 度で溶解し、トリエチルアミン 4 ml を加えた。反応液を室温で 1 . 5 時間攪拌したのち、酢酸エチルエステル 50 ml を加えて生じた粗結晶を濾取する。これを塩化メチレンおよびメチルアルコールより再結晶することによって 0 . 65 g の化合物 37 を得た。

max(MeOH) = 771 nm

【 0077 】

合成例 4 化合物 38 の合成

2 - メチル - 3 - { 2 - ( 1 - ナフトキシ ) エチル } - 5 - フェニルベンゾチアゾリウム パラトルエンスルホン酸塩 11 . 3 g、イソホロン 6 ml、酢酸アンモニウム 2 g および酢酸 6 . 8 ml をトルエン 50 ml に溶解し、共沸によって水を除きながら 3 . 5 時間加熱還流する。室温まで放冷した後、水 50 ml を加えて塩化メチレン 50 ml で抽出し、ヨウ化ナトリウム 10 g を加えて攪拌した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去し、酢酸エチルエステル 30 ml を加えて生じた固体 3 - { 2 - ( 1 - ナフトキシ ) エチル } - 2 - ( 3 , 5 , 5 - トリメチル - 2 - シクロヘキセニリジン ) メチル - 5 - フェニルベンゾチアゾリウム ヨウ化物塩 8 . 6 g を濾取した。この固体 4 . 5 g および 1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - ジアザプロペン 3 . 4 g を無水酢酸 25 ml に溶解し、反応液を 2 時間加熱還流した後室温まで放冷し、酢酸エチルエステル 40 ml を加えて生じた固体 3 - { 2 - ( 1 - ナフトキシ ) エチル } - 2 - { 3 - ( 2 - アセトアニリドエテニル ) - 5 , 5 - ジメチル - 2 - シクロヘキセニリデン } メチル - 5 - フェニルベンゾチアゾリウム ヨウ化物塩 3 . 4 g を濾取した。この固体 2 . 0 g および 2 - メチル - 3 - { 2 - ( 1 - ナフトキシ ) エチル } - 5 - フェニルベンゾチアゾリウム パラトルエンスルホン酸塩 1 . 4 g をピリジン 15 ml に 80 度で溶解し、トリエチルアミン 3 ml を加える。反応液を室温で 2 時間攪拌したのち、酢酸エチルエステル 50 ml を加えて生じた粗結晶を濾取する。これを塩化メチレンおよびメチルアルコールより再結晶することによって 1 . 08 g の化合物 38 を得た。

max(MeOH) = 784 nm

【 0080 】

本発明の一般式 ( I ) で表されるシアニン色素は、ハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-6}$  モル ~ 1 モルの量で使用することが好ましい。さらに好ましくは、 $10^{-5}$  モル ~  $10^{-2}$  モルである。

【 0081 】

本発明のメチン色素の添加法としてはハロゲン化銀形成時から塗布直前までのいかなる工程でもよいが、塗布直前が好ましい。

本発明におけるメチン色素は複数混用し、所望の分光増感スペクトルを得ることもできる。

【 0082 】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオン還元剤およびバインダーを含むものであり、色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含むことが好ましい。二層の構成は、第 1 乳剤層 ( 通常は基材に隣接した層 ) 中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第 2 層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第 4,708,928 号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第 4,460,681 号に記載されているように、各感光層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別

10

20

30

40

50

されて保持される。

【0083】

本発明における増感色素は複数混用し所望の分光増感スペクトルを得ることもできる。

【0084】

本発明における増感色素としては一般式(Ⅰ)以外の構造のものを併用してもよい。該併用する色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、好ましくは600~1400、特に好ましくは750~1400nmの範囲の波長領域内の波長の光に対してハロゲン化銀粒子を分光増感するものが用いられる。具体的には、感光性ハロゲン化銀を、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサントン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルピツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。特に、米国特許第3,761,279号、同第3,719,495号、同第3,877,943号、英国特許第1,466,201号、同第1,469,117号、同第1,422,057号、特公平3-10391号、特公平6-52387号、特開平5-341432号、特開平6-194781号、特開平6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。該併用する色素は、一般にハロゲン化銀1モルあたり約10 $\mu$ モル~約1モルの量で使用することができる。また、複数の色素を混用し

10

20

【0085】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバッキング層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0086】

本発明の感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20 $\mu$ m以下、より好ましくは0.01 $\mu$ m以上0.15 $\mu$ m以下、更に好ましくは0.02 $\mu$ m以上0.12 $\mu$ m以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、たとえば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

30

40

【0087】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い〔100〕面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数

50

〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29、165(1985年)に記載の方法により求めることができる。感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであっても良いが、本発明においては臭化銀、あるいはヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に好ましくはヨウ臭化銀であり、ヨウ化銀含有率は0.1モル%以上40モル%以下が好ましく、0.1モル%以上20モル%以下がより好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよいが、好ましい例として粒子内部のヨウ化銀含有率の高いヨウ臭化銀粒子を使用することができる。また、好ましくはコア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を用いることができる。構造としては好ましくは2~5重構造、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。

#### 【0088】

本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウム、コバルトまたは鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10mモルの範囲が好ましく、10nモルから100 $\mu$ モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有相は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

#### 【0089】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

#### 【0090】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド、あるいは米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

#### 【0091】

本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

#### 【0092】

本発明に用いることのできる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80 或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10~30、好ましくは15~28の）長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~30重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀及び樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

#### 【0093】

メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩及びこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸（ここでアルキル基の炭素数は12~22である）の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物を使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩及びそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾール及びイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,361号及び同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物を使用することもできる。

#### 【0094】

本発明に用いることのできる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。感光性ハロゲン化銀感材でよく知られているように銀塩結晶粒子のサイズとその被覆力との反比例の関係は本発明における熱現像感光材料においても成立するため、即ち該熱現像感光材料の画像形成部である有機銀塩粒子が大きいと被覆力が小さく画像濃度が低くなることを意味することから有機銀塩のサイズを小さくすることが必要である。本発明においては短軸0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.20 $\mu\text{m}$ 以下、長軸0.10 $\mu\text{m}$ 以上5.0 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.15 $\mu\text{m}$ 以下、長軸0.10 $\mu\text{m}$ 以上4.0 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好まし

10

20

30

40

50

くは100 %以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積荷重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積荷重平均直径で割った値の100分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化にたいする自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積荷重平均直径)から求めることができる。

【0095】

本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、 $0.1 \sim 5g/m^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3g/m^2$ である。

10

【0096】

銀イオン用の還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層の1~10重量%として存在すべきである。多層構成において、還元剤をエマルジョン層以外の層に加える場合は、わずかに高い割合である約2~15%がより望ましい傾向がある。

【0097】

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；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などのアジン；2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリアルヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；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および-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-シアノフェニルアセテートなどの-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2-ジヒドロキシ-1,1-ピナフチル、6,6-ジブプロモ-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ピナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-ナフトール；ビス-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(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、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)、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および2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

20

30

40

50

## 【0098】

前述の成分に加えて、画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと有利になることがある。例えば、色調剤材料は全銀保持成分の0.1～10重量%の量で存在してよい。色調剤は、米国特許第3,080,254号、同第3,847,612号および同第4,123,282号に示されるように、写真技術において周知の材料である。

## 【0099】

色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド（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）；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、（例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,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）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤（例えば、N,N-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリプロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール)）；ならびに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-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン（例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およ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、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン）などがある。

## 【0100】

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものであっても良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジ

10

20

30

40

50

ン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をとっては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-(ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0101】

これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01~0.3モルの量である。

#### 【0102】

本発明における感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

#### 【0103】

本発明における乳剤層もしくは乳剤層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を含む写真要素において使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1~3が好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

本発明における乳剤層もしくは乳剤層の保護層には、艶消剤、例えばデンプン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第2,992,101号および同第2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかにようでも良いが、ベック平滑度が1000秒以上10000秒以下が好ましく、特に2000秒以上10000秒以下が好ましい。

#### 【0104】

本発明における乳剤層のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、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、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、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましいポリマーは、親油性のものであり、特に好ましくはポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、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、ポリスチレンおよびブタジエン-スチレンコポリマーである。必要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組合せて使用することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲

10

20

30

40

50

は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダー対有機銀塩の割合は、15：1～1：2、特に8：1～1：1の範囲が好ましい。

【0105】

本発明における、非感光性有機銀塩と感光性ハロゲン化銀とを含有する感光性乳剤を上記のバインダーとともに支持体上に塗布する際に用いられる溶剤は、使用するバインダーを溶解し得るものである必要がある。これらの溶剤の例は、新版溶剤ポケットブック（オーム社、1994年刊）などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40以上180以下のものが好ましい。

【0106】

特に好ましい溶剤の具体例としては、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、2-プロパノール（イソプロピルアルコール）、ブタノール、2-ブタノン（メチルエチルケトン）、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、チオフェン、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、パーフルオロペンタン、キシレン、フェノールアニソール、ジブチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、1,1,1-トリクロロエタンなどが挙げられ、これらは2種以上併用してもよく、溶質の溶解度を高めるためにモルホリン、トリエチルアミン、パーフルオロトリブチルアミン、酢酸などの塩基あるいは酸を添加してもよく、これらの溶剤は水分を含有していてもよい。

【0107】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0108】

本発明において片面感光材料は、搬送性改良のためにマット剤を添加しても良い。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては0.1 μm～30 μmの粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感材のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ま

10

20

30

40

50

しい。

【0109】

本発明においてバックング層のマット度としてはベック平滑度が250 秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは180 秒以下50秒以上である。

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0110】

本発明においてバックング層の好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、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(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセター)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール)、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

10

20

【0111】

本発明においてバックング層は、750 ~ 1400nmの範囲での最大吸収が0.3 以上2 以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5 以上2 以下のIR吸収であり、かつ可視領域においての吸収が0.001 以上0.5 未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001 以上0.3 未満の光学濃度を有するハレーション防止層であることが好ましい。

【0112】

本発明でハレーション防止染料を使用する場合、該染料は750 ~ 1400nmの範囲で目的の吸収を有し、可視領域での吸収が充分少なく、上記バックング層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば、特開平7-13295 号、米国特許5,380,635 号記載の化合物、特開平2-68539 号公報第13頁左下欄1 行目から同第14頁左下欄9 行目、同3-24539 号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があげられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

30

【0113】

米国特許第4,460,681 号および同第4,374,921 号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0114】

本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/ および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なかぶりの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038 号および同第2,694,716 号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437 号および同第2,444,605 号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663 号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135 号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652 号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448 号に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405 号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839 号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263 号および同第2,597,915 号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665 号および同第4,442,202 号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557 号および同第4,137,079 号、第4,138,365 号および同第4,459,350 号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985 号に記載のリン化合物などがある。

40

【0115】

50

本発明における感光性層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0116】

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0117】

本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,382,504号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0118】

本発明にはヒドラジン誘導体を使用しても良い。本発明にヒドラジン誘導体を使用する場合は、特願平6-47961号に記載の一般式(I)の化合物が用いられる。具体的には、同明細書に記載のI-1 ~ I-53で表される化合物が用いられる。

【0119】

また下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。

特公平6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~18頁に記載の1~38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1~化合物4-10、28頁~36頁に記載の化合物5-1~5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1~化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~7頁に記載の化合物1-1)~1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁~19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁~5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~10頁に記載の化合物I-1~I-38。特開平7-77783号に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10頁~27頁に記載の化合物II-1~II-102。特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~15頁に記載の化合物H-1~H-44。特願平7-191007に記載のヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1~N-30。特願平7-191007に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1~D-55。

【0120】

本発明にヒドラジン系造核剤を使用する場合は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラ

10

20

30

40

50

ジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0121】

本発明にヒドラジン系造核剤を使用する場合は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側の該ハロゲン化銀乳剤層あるいは他の親水性コロイド層のどの層に添加してもよいが、該ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する親水性コロイド層に添加することが好ましい。本発明の造核剤添加量はハロゲン化銀1モルに対し1 $\mu$ ~10mモルが好ましく、10 $\mu$ ~5mモルがより好ましく、20 $\mu$ ~5mモルが最も好ましい。

【0122】

本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する感光性ハロゲン化銀は、一般に、有機銀塩の0.75~25モル%、好ましくは2~20モル%の範囲で使用できる。

10

【0123】

本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗り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、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはバライタおよび/または - オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10の - オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。該支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

20

【0124】

本発明における感光材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同第3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0125】

本発明における熱現像感材を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および同第4,042,394号に例示されている。

30

【0126】

本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用い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り被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

40

【0127】

本発明における熱現像写真材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感材はその感材一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感材とならないことが好ましい。

【0128】

本発明の感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80~250であり、さらに好ましくは100~140である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさら

50

に好ましい。

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0129】

【実施例】

以下、実施例をもって本願発明を説明するが、本願発明はこれらに限定されない。

実施例1

《ハロゲン化銀粒子の調製》

水700mlにフタル化ゼラチン20gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを4.9に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムと沃化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gを含む水溶液480mlと六塩化イリジウム酸二カリウムを9μモル/リットルと臭化カリウムを1モル/リットルで含む水溶液pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後、pHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をし、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調製し沃臭化銀粒子(沃素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ0.05μm、投影面積変動係数9%、(100)面比率82%の立方体粒子)の調製を終えた。

【0130】

こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム92μモルと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを12μモル、12μモルのテルル化合物1、塩化金酸2.5μモル、チオシアン酸180μモルを添加し、120分間熟成した後30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤を得た。

【0131】

《有機酸銀乳剤の調製》

ステアリン酸1.3g、アラキジン酸0.5g、ベヘン酸8.5g、蒸留水300mlを90℃で15分間混合し、激しく攪拌しながら1N-NaOH水溶液31.1mlを15分かけて添加した後、50℃に降温した。次に、1N-燐酸水溶液7mlを添加し、より激しく攪拌しながらN-プロモスクシンイミド0.12gを添加した後、あらかじめ調製したハロゲン化銀粒子をハロゲン化銀量として2.5mモル添加した。さらに、1N-硝酸銀水溶液25mlを3分かけて添加し、そのまま90分間攪拌し続けた。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30μS/cmになるまで水洗した。こうして得た固形分にポリ酢酸ビニルの1.2重量%の酢酸ブチル溶液37gを加え攪拌し、攪拌を止めて放置し油層と水層に分離させ含まれる塩と共に水層を除去し油層を得た。次に、この油層にポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#3000-K)の2.5wt%2-ブタノン溶液20gを添加し攪拌した。さらに、過臭化臭化ピリジニウム0.12mモルと臭化カルシウム二水和物0.14mモルを0.7gメタノールとともに添加した後、2-ブタノン40gとポリビニルブチラール(モンサント社製BUTVAR<sup>TM</sup>B-76)の7.8gを添加しホモジナイザーで分散し、有機酸銀塩乳剤(平均短径0.05μm、平均長径1.8μm、変動係数28%の針状粒子)を得た。

【0132】

《乳剤層塗布液の調製》

上記で得た有機酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25でフェニルチオスルホン酸ナトリウム9mg、0.18mモルの比較色素1、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール2.2g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸21.5gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加し3時間放置した。ついで、5-トリプロモメチルスルフォニル-2-メチルチアジアゾール8g、2-トリプロモメチルスルフォニルベンゾチアゾール6.2g、4,6-ジトリクロロメチル-2-フェニルトリアジン4.8g、ジスルフィド化合物1を2g、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキササン152g、メガファックスF-176P(大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界

10

20

30

40

50

面活性剤)1.1g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。

【0133】

《乳剤面保護層塗布液》

CAB171-15S(イーストマンケミカル(株)製酢酸酪酸セルロース)75g、4-メチルフタル酸5.7g、テトラクロロフタル酸無水物1.5g、テトラクロロフタル酸5.2g、フタラジン12.6g、0.3gのメガファックスF-176P、シルデックスH31(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ3 $\mu$ m)1.5g、sumidur N3500(住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート)6gを2-ブタノン3070gと酢酸エチル30gに溶解したものを調製した。

【0134】

《バック面塗布液》

カルシウム化合物1を以下のように合成した。0.08モルの3,5-di-tert-butylcatecholを含有するエタノール溶液1リットルに0.019モルの塩化カルシウムを含有する水溶液167mlと25%のアンモニア水125mlを添加し室温で3時間空気を吹き込んでbis[2-(3,5-di-tert-butyl-o-benzoquinone monoimine)-4,6-di-tert-butyl phenolato] Calcium(II)の結晶(カルシウム化合物1)を析出させた。

ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#4000-2)12g、CAB381-20(イーストマンケミカル(株)製酢酸酪酸セルロース)12g、120mgの染料1、280mgのカルシウム化合物1、310mgの染料2、6mgの染料3、シルデックスH121(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ12 $\mu$ m)0.4g、シルデックスH51(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ5 $\mu$ m)0.4g、0.1gのメガファックスF-176P、2.2gのsumidur N3500を2-ブタノン500g、2-プロパノール500gに攪拌しながら添加し、溶解および混合させた。

【0135】

上記のごとく調製した乳剤層塗布液を青色染料で色味付けした175 $\mu$ mポリエチレンテレフタレート支持体上に銀が2.3g/m<sup>2</sup>となるように塗布した後、乳剤層と反対の面上にバック面塗布液を810nmの光学濃度0.7となるように塗布した。さらに、乳剤面上に乳剤面保護層塗布液を乾燥厚さ2 $\mu$ mとなるように塗布し、感材1-01を得た。また比較色素1の代わりに等モルの比較色素2~4、色素29および色素36ないし40を添加したものを感材1-02~10とした。こうして得られた感光材料の平滑度(J.TAPPI紙パルプ試験法No.5記載の王研式平滑度測定を用いベック平滑度を調べた)はいずれも乳剤面800秒、バック面75秒であった。

【0136】

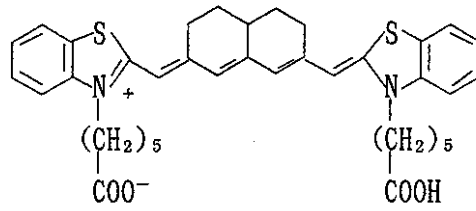
【化28】

10

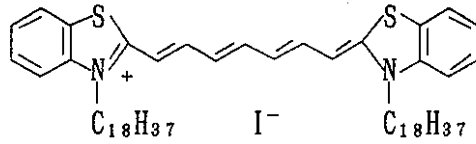
20

30

比較色素 1

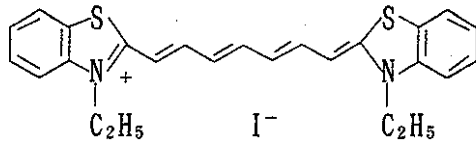


比較色素 2

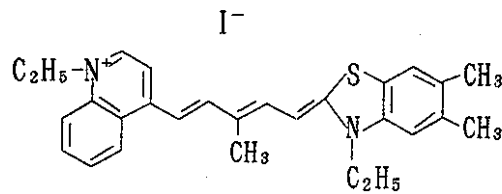


10

比較色素 3



比較色素 4



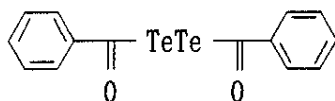
20

【 0 1 3 7 】

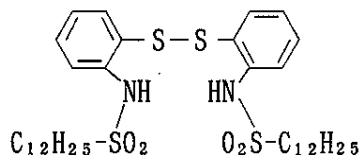
【 化 2 9 】

30

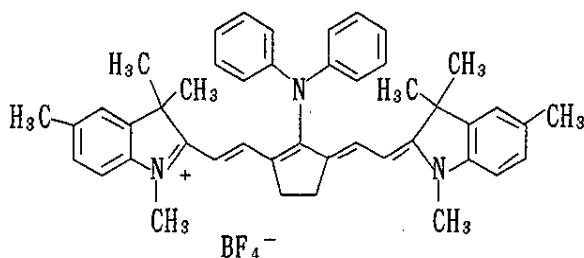
テルル化合物 1



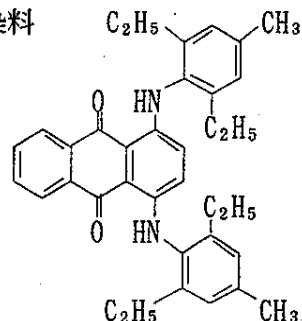
ジスルフィド化合物 1



染料 1

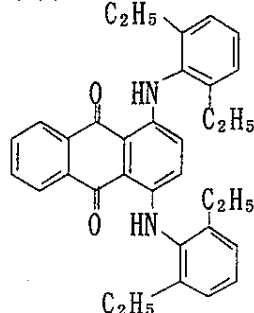


青色染料

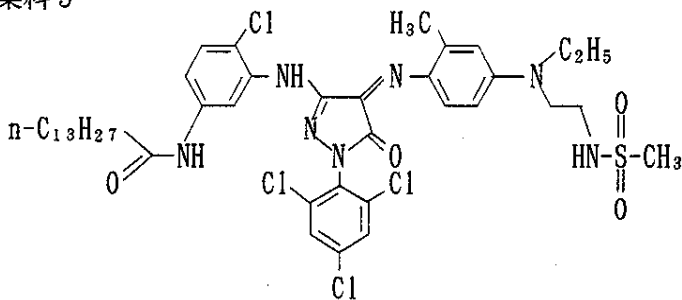


10

染料 2



染料 3



20

【 0 1 3 8 】

30

( 写真性能の評価 )

820nm ダイオードを備えたレーザー感光計で写真材料を露光した後、写真材料を120 で15秒間処理(現像)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、Dmin、感度(Dminより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数)で評価した。感度は、感材1-01を100とした相対値で表した。

【 0 1 3 9 】

( 経時保存性の評価 )

搬送性評価と同様に加工した各試料を25 -60%RHの条件下1日放置し、写真材料それぞれ10枚ずつを防湿材料でできた袋の中に密閉し、さらに35.1cm×26.9cm×3.0cmの化粧箱に入れ、50 で7日間経時した後、Dmin、感度(経時していない感材1-01を100とした相対値で表した)を測定し、なお、Dminより1.0高い濃度が得られなかったものは-で表した。

40

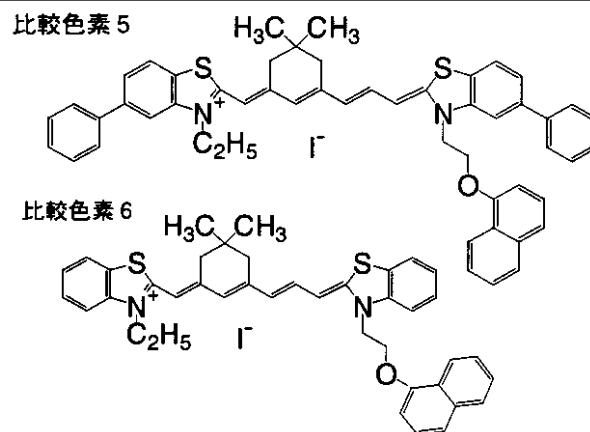
【 0 1 4 0 】

結果を表1に示す。本発明の領域で高感かつ経時保存性に優れることがわかる。

【 0 1 4 1 】

【 表 1 】

	色素	感度	Dmin	経時后感度	経時後Dmin	
1-01	比較色素1	100	0.22	3	0.50	比較例
1-02	比較色素2	40	0.17	3	0.44	比較例
1-03	比較色素3	50	0.17	-	0.32	比較例
1-04	比較色素4	30	0.18	-	0.35	比較例
1-05	例示化合物12	100	0.17	105	0.19	本発明
1-06	例示化合物15	200	0.17	190	0.18	本発明
1-07	例示化合物16	120	0.17	120	0.19	本発明
1-08	例示化合物17	97	0.18	90	0.18	本発明
1-09	比較色素5	90	0.17	65	0.18	比較例
1-10	比較色素6	100	0.17	80	0.19	比較例



## 【0142】

## 実施例2

## 《有機酸銀乳剤の調製》

ベヘン酸840g、ステアリン酸95gを10リットルの水に添加し90 に保ちながら、水酸化ナトリウム48g、炭酸ナトリウム63gを1.5リットルの水に溶解したものを添加した。30分攪拌した後50 とし、N-プロモサクシイミド1%水溶液1.1リットルを添加し、次いで硝酸銀17%水溶液2.3リットルを攪拌しながら徐々に添加した。さらに液温を35 とし、攪拌しながら臭化カリウム2%水溶液1.5リットルを2分間かけて添加した後30分間攪拌し、N-プロモサクシイミド1%水溶液2.5リットルを添加した。この水系混合物に攪拌しながら1.2重量%ポリ酢酸ビニルの酢酸ブチル溶液3300gを加えた後10分間静置し2層に分離させ水層を取り除き、さらに残されたゲルを水で2回洗浄した。こうして得られたゲル状のベヘン酸/ステアリン酸銀および臭化銀の混合物をポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#3000-K)の2.6%イソプロピルアルコール溶液1800gで分散し、さらにポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#4000-2)600g、イソプロピルアルコール300gと共に分散し有機酸銀塩乳剤(平均短径0.04 $\mu$ m、平均長径1.5 $\mu$ m、変動係数30%の針状粒子)を得た。

## 【0143】

## 《乳剤層塗布液の調製》

上記で得た有機酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25 でフェニルチオスルホン酸ナトリウム10mg、0.1mモルの比較色素1、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール2.1g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸22gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加

し、3時間放置した。ついで、5 - トリプロモメチルスルフォニル - 2 - メチルチアジアゾール 8 g、2 - トリプロモメチルスルフォニルベンゾチアジアゾール 6 g、4, 6 - ジトリクロロメチル - 2 - フェニルトリアジン 5 g、ジスルフィド化合物 1 を 2 g、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 180 g、テトラクロロフタル酸 5.5 g、フタラジン 13.3 g、3 g のヒドラジン化合物 a、メガファックス F-176P (大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤) 1 g、2 - ブタノン 590 g、メチルイソブチルケトン 10 g を攪拌しながら添加した。

【0144】

《乳剤面保護層塗布液》

CAB171-15S (イーストマンケミカル(株)製酢酸酪酸セルロース) 75 g、4 - メチルフタル酸 5.7 g、テトラクロロフタル酸無水物 1.5 g、0.3 g のメガファックス F-176P、シルデックス H31 (洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ 3 μm) 2 g、sumidur N3500 (住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート) 7.2 g を 2 - ブタノン 3070 g と酢酸エチル 30g に溶解したものを調製した。

10

【0145】

《バック面を有した支持体の作成》

CAB381-20 (イーストマンケミカル(株)製酢酸酪酸セルロース) 12 g、120 mg の染料 1、シルデックス H121 (洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ 12 μm) 0.4 g、シルデックス H51 (洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ 5 μm) 0.4 g、0.1 g のメガファックス F-176P、2.2 g の sumidur N3500 を 2 - ブタノン 500 g、2 - プロパノール 500 g に攪拌しながら添加し、溶解および混合させた。このように調製したバック面塗布液を両面が塩化ビニリデンを含む防湿下塗りからなる着色していないポリエチレンテレフタレートフィルム上に 810 nm の光学濃度 0.7 となるように塗布した。

20

【0146】

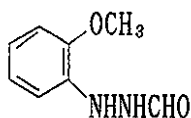
上記のごとく調製した支持体上に乳剤層塗布液を銀が 2 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した後、乳剤面上に乳剤面保護層塗布液を乾燥厚さ 2 μm となるように塗布し感材 2 - 01 をを得た。比較色素 1 の代わりに色素 36、37、40 を用いたものを感材 2 - 02 ~ 04 とした。

【0147】

【化30】

ヒドラジン化合物 a

30



【0148】

(感材写真性能の評価)

633 nm He-Ne レーザー感光計で写真材料を露光した後、写真材料を 115 で 25 秒間処理(現像)した。さらに現像後の材料をハロゲンランプで 15 秒露光しバック層の染料を消色させた。こうして得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、D<sub>min</sub>、感度(D<sub>min</sub> より 3.0 高い濃度を与える露光量の比の逆数)で評価した。また、特性曲線で濃度 0.3 と 3.0 の点を結ぶ直線の傾きを階調として示した。感度は、感材 2 - 01 を 100 とした相対値で表した。

40

【0149】

(経時保存性の評価)

搬送性評価と同様に加工した各試料を 25 - 60% RH の条件下 1 日放置し、写真材料

50

それぞれ10枚ずつを防湿材料でできた袋の中に密閉し、さらに35.1cm×26.9cm×3.0cmの化粧箱に入れ、50で7日間経時した後、感度（経時していない感材2-01を100とした相対値で表した）を測定した。なお、Dminより3.0高い濃度が得られなかったものは-で表した。

【0150】

結果を表2に示す。本発明の領域で高感、低カブリ、かつ保存性の良い感材が得られた。

【0151】

【表2】

	色素	感度	Dmin	$\gamma$	経時後感度	
2-01	比較色素1	100	0.18	10	-	比較例
2-02	例示化合物15	100	0.15	12	100	本発明
2-03	例示化合物16	120	0.15	14	110	本発明
2-04	比較色素6	100	0.16	12	90	比較例

10

【0152】

【発明の効果】

本発明により、高感、低カブリ、硬調、かつ保存性が良好で面状の優れた感材を得た。

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 花木 直幸  
神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 都築 博彦  
神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 大瀧 真理

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 3 0 1 1 4 1 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 3 2 9 5 4 1 ( J P , A )  
特開平 0 3 - 2 4 3 9 4 4 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)  
G03C 1/498