



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 20 047 T2 2006.12.14**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 168 069 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G03C 1/498 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 20 047.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 201 547.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.12.2006**

(30) Unionspriorität:  
**201858 P      04.05.2000      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE**

(73) Patentinhaber:  
**Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US**

(72) Erfinder:  
**Whitcomb, Eastman Kodak Company, David R.,  
Rochester, New York 14650-2201, US; Pham,  
Eastman Kodak Company, Oanh, Rochester, New  
York 14650-2201, US**

(74) Vertreter:  
**WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und  
Rechtsanwälte, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **ORGANISCHE KERN-HÜLLEN-SILBERSALZE UND BILDAUFZEICHNUNGS-ZUSAMMENSETZUNGEN, MATERIALIEN SOWIE VERFAHREN UNTER VERWENDUNG DERSELBEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft neue, nicht-fotosensitive Kern-Hüllen-Silbersalze sowie ihre Verwendung in Bildaufzeichnungs-Zusammensetzungen, Materialien und Verfahren. Insbesondere betrifft die Erfindung Kern-Hüllen-Silbersalze mit einem oder mehreren Silbersalzen im Kern und einem oder mehreren unterschiedlichen Silbersalzen in der Hülle. Diese Salze eignen sich in auf thermischem Wege entwickelbaren Bildaufzeichnungs-Materialien, wie thermografischen und fothermografischen Bildaufzeichnungs-Materialien.

**[0002]** Silber enthaltende, thermografische und fothermografische Bildaufzeichnungs-Materialien (d.h. durch Einwirkung von Wärme entwickelbare, fotografische Materialien), die durch Einwirkung von Wärme und ohne flüssige Entwicklung entwickelt werden, sind aus dem Stande der Technik seit vielen Jahren bekannt.

**[0003]** Die thermografische oder thermische Bildaufzeichnung ist ein Aufzeichnungsprozess, bei dem Bilder durch Einwirkung von thermischer Energie erzeugt werden. Im Falle der direkten Thermografie wird ein sichtbares Bild erzeugt durch bildweise Erhitzung eines Aufzeichnungs-Materials mit einem Stoff, der seine Farbe verändert oder optische Dichte beim Erhitzen. Thermografische Materialien enthalten im Allgemeinen einen Träger, auf dem Aufgetragen sind: (a) ein relativ oder vollständig nicht-fotosensitiver Lieferant von reduzierbaren Silberionen, (b) eine reduzierende Zusammensetzung (gewöhnlich einschließlich eines Entwicklers) für die reduzierbaren Silberionen und (c) ein hydrophiles oder hydrophobes Bindemittel.

**[0004]** Im Falle einer typischen thermografischen Zusammensetzung liegen den ein Bild erzeugenden Schichten Silbersalze von langkettigen Fettsäuren zugrunde. In typischer Weise ist der bevorzugte, nicht-fotosensitive, reduzierbare Silberlieferant ein Silbersalz einer langkettigen, aliphatischen Carboxylsäure mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen. Im Allgemeinen werden das Silbersalz der Behensäure oder Mischungen von Säuren von ähnlichem Molekulargewicht verwendet. Bei erhöhten Temperaturen wird Silberbehenat durch ein Reduktionsmittel für Silberionen, wie Methylgallat, Hydrochinon, substituierte Hydrochinone, gehinderte Phenole, Brenzkatechine, Pyrogallol, Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivate und dergleichen reduziert, wodurch ein Bild aus elementarem Silber erzeugt wird. Einige thermografische Zusammensetzungen führen zu einem Bild durch Kontaktieren derselben mit dem Thermodruckerkopf einer thermografischen Aufzeichnungsvorrichtung, wie einem Thermodrucker, einem thermischen Facsimile-Gerät und dergleichen. Im Falle derartiger Materialien wird eine Antiklebschicht auf die Bildaufzeichnungsschicht aufgetragen, um das Ankleben der thermografischen Zusammensetzung an dem Thermodruckerkopf der verwendeten Vorrichtung zu verhindern. Die erhaltene, thermografische Zusammensetzung wird dann auf eine erhöhte Temperatur erhitzt, in typischer Weise eine Temperatur im Bereich von 60 bis 225 °C, was zur Formation eines Bildes führt.

**[0005]** Thermografische Aufzeichnungsmaterialien werden zu fothermografischen Aufzeichnungs-Materialien durch Einführung eines fotoempfindlichen Katalysators (wie Silberhalogenid), der bei Exponierung mit Strahlungsenergie (ultravioletter, sichtbarer oder IR-Strahlung) dazu in der Lage ist, ein latentes Bild zu erzeugen. Dieses latente Bild kann durch Einwirkung von thermischer Energie entwickelt werden. Fothermografische Materialien sind ferner bekannt als "trockene Silber-" Materialien.

**[0006]** In derartigen Materialien ist der fotosensitive Katalysator im Allgemeinen ein fotosensitives Silberhalogenid vom fotografischen Typ, von dem angenommen wird, dass es sich in katalytischer Nähe zu dem nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen befindet. Eine katalytische Nähe erfordert eine innige physikalische Assoziation von diesen zwei Komponenten entweder vor oder während des thermischen Bildentwicklungsprozesses, sodass, wenn Silberatome ( $\text{AgO}_n$ ), auch bekannt als Silberflecken, Cluster, Keime oder Latentbilder durch Strahlung oder Lichtexponierung des fotosensitiven Silberhalogenides erzeugt werden, wobei diese Atome dazu in der Lage sind, die Reduktion der reduzierbaren Silberionen innerhalb einer katalytischen Sphäre von Einfluss rund um die Silberatome zu katalysieren [Klosterboer, Neblette's Eighth Edition: Imaging Processes and Materials, Sturge, Walworth & Shepp (Herausgeber), Verlag Van Nostrand-Reinhold, New York, Kapitel 9, Seiten 279–291, 1989]. Es ist seit langem bekannt, dass Silberatome als Katalysatoren für die Reduktion von Silberionen wirken und dass die fotosensitiven Silberhalogenide in katalytische Nähe mit dem nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen in einer Anzahl von unterschiedlichen Methoden gebracht werden können (vergleiche zum Beispiel Research Disclosure, Juni 1978, Nr. 17029). Andere fotosensitive Materialien, wie Titandioxid, Cadmiumsulfid und Zinkoxid, wurden ebenfalls als geeignet anstelle von Silberhalogenid als Fotokatalysator in fothermografischen Materialien beschrieben [vergleiche zum Beispiel Shepard, J. Appl. Photog. Eng. 1982, 8(5), 210—212, Shigeo u.A., Nippon Kagaku Kaishi, 1994, 11, 992—997 und die FR 2 254 047 (Robillard)].

**[0007]** Das fotosensitive Silberhalogenid kann "in situ" hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen

eines organischen oder anorganischen Halogenid enthaltenden Lieferanten mit einem Lieferanten von reduzierbaren Silberionen, um eine teilweise Metathese zu erzielen und um dadurch die in-situ-Formation von Silberhalogenid-(AgX) Körnern in dem Silberlieferanten zu erzeugen [vergleiche beispielsweise die US-A-3 457 075 (Morgan u.A.)]. Weiterhin können fotosensitive Silberhalogenide und Lieferanten von reduzierbaren Silberionen gemeinsam ausgefällt werden [vergleiche Usanov u.A., J. Imag. Sci. Tech. 40, 104 (1996)]. Alternativ kann ein Teil der reduzierbaren Silberionen vollständig in Silberhalogenid überführt werden und dieser Teil kann dem Lieferanten von reduzierbaren Silberionen wieder zugegeben werden (vergleiche Usanov u.A., International Conference on Imaging Science, 7.–11. September 1998).

**[0008]** Das Silberhalogenid kann ferner "vorgebildet" werden und nach einem "ex situ-" Prozess hergestellt werden, wobei die Silberhalogenid-(AgX) Körner getrennt voneinander hergestellt und gezüchtet werden. Bei dieser Verfahrensweise hat man die Möglichkeit, die Korngröße, die Korngrößenverteilung und Dotiermittelgrade sowie die Zusammensetzung genauer zu steuern, sodass man den Silberhalogenidkörnern wie auch dem fothermografischen Material speziellere Eigenschaften verleihen kann. Die bevorzugten Silberhalogenidkörner können vor der Formation des Lieferanten von reduzierbaren Silberionen eingeführt werden und während der Formation des Lieferanten von reduzierbaren Silberionen vorliegen. Eine gemeinsame Fällung des Silberhalogenides und des Lieferanten von reduzierbaren Silberionen führt zu einer innigeren Mischung der zwei Materialien [vergleiche beispielsweise die US-A-3 839 049 (Simons)]. Alternativ können die vorgebildeten Silberhalogenidkörner dem Lieferanten von reduzierbaren Silberionen zugesetzt und mit diesem physikalisch vermischt werden.

**[0009]** Der nicht-fotosensitive Lieferant von reduzierbaren Silberionen ist ein Material, das reduzierbare Silberionen enthält. In typischer Weise ist der bevorzugte nicht-fotosensitive Lieferant von reduzierbaren Silberionen ein Silbersalz einer langkettigen, aliphatischen Carboxylsäure mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder eine Mischung von derartigen Salzen. Derartige Säuren sind auch bekannt als "Fettsäuren" oder "Carboxylfettsäuren". Silbersalze von anderen organischen Säuren oder andere organische Verbindungen, wie Silberimidazole, Silbertetrazole, Silberbenzotriazole, Silberbenzotetrazole, Silberbenzothiazole und Silberacetylide wurden ebenfalls bereits vorgeschlagen. Die US-A-4 260 677 (Winslow u.A.) beschreibt die Verwendung von Komplexen von verschiedenen, anorganischen oder organischen Silbersalzen.

**[0010]** In fothermografischen Materialien führt die Exponierung des fotografischen Silberhalogenides mit Licht zur Erzeugung von kleinen Clustern, die Silberatome  $(AgO)_n$  enthalten. Die bildweise Verteilung dieser Cluster, aus dem Stande der Technik bekannt als Latentbild, ist im Allgemeinen mit normalen Mitteln nicht sichtbar. Infolgedessen muss das fotosensitive Material weiter entwickelt werden, um ein sichtbares Bild zu erzeugen. Erreicht wird dies durch die Reduktion von Silberionen, die sich in katalytischer Nähe zu den Silberhalogenidkörnern befinden, die die Silber enthaltenden Cluster des Latentbildes tragen: Dies erzeugt ein Schwarz-Weiß-Bild. Der nicht-fotosensitive Silberlieferant wird katalytisch reduziert unter Erzeugung des sichtbaren, negativen Schwarz-Weiß-Bildes, wobei ein großer Teil des Silberhalogenides im Allgemeinen als Silberhalogenid zurückbleibt und nicht reduziert wird.

**[0011]** Im Falle von fothermografischen Materialien kann das Reduktionsmittel für die reduzierbaren Silberionen, oftmals als "Entwickler" bezeichnet, aus jeder beliebigen Verbindung bestehen, die in Gegenwart des Latentbildes Silberionen zu metallischem Silber reduzieren kann und die vorzugsweise von relativ geringer Aktivität ist, bis sie erhitzt wird auf eine Temperatur, die ausreicht, um die Reaktion zu bewirken. Eine große Vielzahl von Klassen von Verbindungen ist in der Literatur beschrieben worden, die als Entwickler für fothermografische Materialien wirken. Bei erhöhten Temperaturen werden die reduzierbaren Silberionen durch das Reduktionsmittel für Silberionen reduziert. Im Falle von fothermografischen Materialien erfolgt diese Reaktion bei Erhitzung vorzugsweise in den Bereichen, die das Latentbild umgeben. Diese Reaktion erzeugt ein negatives Bild aus metallischem Silber mit einer Farbe, die reicht von Gelb bis zu tiefem Schwarz in Abhängigkeit von dem Vorhandensein von Tonungsmitteln und anderen Komponenten in der oder den Bildschichten.

#### Unterschiede zwischen der Fothermografie und der Fotografie

**[0012]** Auf dem Gebiet der Bildaufzeichnung ist seit langem bekannt, dass sich das Gebiet der Fothermografie eindeutig von der Fotografie unterscheidet. Fothermografische Materialien unterscheiden sich wesentlich von üblichen fotografischen Silberhalogenidmaterialien, die eine Entwicklung mit wässrigen Verarbeitungs-lösungen erfordern.

**[0013]** Wie im Vorstehenden erwähnt, wird in fothermografischen Bildaufzeichnungs-Materialien ein sichtbares Bild erzeugt durch Einwirkung von Wärme als Folge einer Reaktion eines Entwicklers, der innerhalb des

Materials vorliegt. Eine Erhitzung auf 50 °C oder darüber ist wesentlich für diese trockene Entwicklung. Im Gegensatz hierzu erfordern übliche fotografische Bildaufzeichnungs-Materialien eine Entwicklung in wässrigen Verarbeitungsbädern bei mehr moderaten Temperaturen (von 30 °C bis 50 °C), um ein sichtbares Bild zu erzeugen.

**[0014]** In fothermografischen Materialien wird lediglich eine geringe Menge an Silberhalogenid dazu verwendet, um Licht einzufangen und ein nicht-fotosensitiver Lieferant von reduzierbaren Silberionen (zum Beispiel ein Silbercarboxylat) wird dazu verwendet, um das sichtbare Bild zu erzeugen unter Anwendung einer thermischen Entwicklung. Infolgedessen dient das zur Bildaufzeichnung verwendete, fotosensitive Silberhalogenid als Katalysator für den physikalischen Entwicklungsprozess unter Einschluss des nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen und dem eingeführten Reduktionsmittel. Im Gegensatz hierzu verwenden übliche nass entwickelte, fotografische Schwarz-Weiß-Materialien lediglich eine Form von Silber (d.h. Silberhalogenid), die durch chemische Entwicklung selbst in das Silberbild überführt wird, oder die Materialien erfordern bei einer physikalischen Entwicklung den Zusatz eines externen Silberlieferanten (oder anderer reduzierbarer Metallionen, die schwarze Bilder bei Reduktion zum entsprechenden Metall liefern). Infolgedessen erfordern fothermografische Materialien eine Menge an Silberhalogenid pro Flächeneinheit, bei der es sich lediglich um einen Bruchteil der Menge handelt, die in fotografischen Materialien verwendet wird, die in üblicherweise nass entwickelt werden.

**[0015]** In fothermografischen Materialien befindet sich die ganze "Chemie" für die Bildaufzeichnung innerhalb des Materials selbst. Beispielsweise umfasst sie einen Entwickler (d.h. ein Reduktionsmittel für die reduzierbaren Silberionen), während übliche, fotografische Materialien einen solchen Entwickler nicht enthalten. Selbst im Falle der so genannten "Instant-Fotografie" ist die Entwicklerchemie physikalisch von dem fotosensitiven Silberhalogenid bis zu dem Zeitpunkt, zu dem die Entwicklung gewünscht wird, getrennt. Die Einführung des Entwicklers in fothermografische Materialien kann zu einer erhöhten Formation von verschiedenen Typen des "Schleiers" führen oder anderer unerwünschter, sensitometrischer Nebeneffekte. Infolgedessen sind große Anstrengungen unternommen worden zur Herstellung von fothermografischen Materialien, um diese Probleme während der Herstellung der fothermografischen Emulsion wie auch während der Beschichtung, Verwendung, Aufbewahrung und Nachentwicklungs-Behandlung zu minimieren.

**[0016]** Überdies bleibt in fothermografischen Materialien das nicht-exponierte Silberhalogenid im Allgemeinen nach der Entwicklung intakt und das Material muss gegenüber einer weiteren Bildaufzeichnung und Entwicklung stabilisiert werden. Im Gegensatz hierzu wird im Falle üblicher, fotografischer Materialien Silberhalogenid nach der Lösungsentwicklung entfernt, um eine weitere Bildaufzeichnung zu vermeiden (d.h. in der wässrigen Fixierstufe).

**[0017]** In fothermografischen Materialien kann das Bindemittel sehr verschieden sein und eine Anzahl von Bindemitteln (sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bindemittel) sind geeignet. Im Gegensatz hierzu sind übliche fotografische Materialien nahezu ausschließlich beschränkt auf die Verwendung von hydrophilen, kolloidalen Bindemitteln, wie Gelatine.

**[0018]** Da fothermografische Materialien eine trockene, thermische Entwicklung erfordern, führen sie zu ausgeprägt unterschiedlichen Problemen und erfordern unterschiedliche Materialien für die Herstellung und Verwendung im Vergleich zu üblichen, auf nassem Wege zu entwickelnden, fotografischen Silberhalogenid-Materialien. Additive, die einen Effekt im Falle üblicher fotografischer Silberhalogenid-Materialien haben, können sich ganz anders verhalten, wenn sie in fothermografische Materialien eingeführt werden, in denen die den Materialien zugrunde liegende Chemie beträchtlich komplexer ist. Die Einführung von solchen Additiven, zum Beispiel von Stabilisatoren, Antischleiermitteln, Mitteln zur Steigerung der Empfindlichkeit, Supersensibilisierungsmitteln und spektralen und chemischen Sensibilisierungsmitteln in übliche, fotografische Materialien besagt nichts darüber, ob derartige Additive in fothermografischen Materialien zu vorteilhaften oder nachteiligen Effekten führen. Beispielsweise ist es im Falle von fotografischen Antischleiermitteln, die für übliche fotografische Materialien geeignet sind, nicht unüblich, dass sie zu verschiedenen Schleiertypen führen, wenn sie in fothermografische Materialien eingeführt werden, oder im Falle von Supersensibilisierungsmitteln, die in fotografischen Materialien wirksam sind, können diese in fothermografischen Materialien unwirksam sein.

**[0019]** Diese und andere Unterschiede zwischen fothermografischen Materialien und fotografischen Materialien werden beschrieben in *Imaging Processes and Materials* (Neblette's 8. Auflage), wie oben angegeben, *Unconventional Imaging Processes*, E. Brinckman u.A. (Herausgeber), The Focal Press, London und New York, 1978, Seiten 74–75 und in Zou u.A., *J. Imaging Sci. Technol.* 1996, 40, 94–103.

**[0020]** Obgleich eine Anzahl von geeigneten, thermografischen und fothermografischen Produkten auf dem Markt für medizinische Zwecke und Zwecke des grafischen Gebietes zur Verfügung steht, besteht ein fortgesetztes Bedürfnis zur Verbesserung der Reaktivität der Verbindungen, die dazu verwendet werden, um reduzierbare Silberionen zu liefern. Insbesondere besteht ein Bedürfnis nach Bildaufzeichnungs-Materialien, die eine verbesserte Bildstabilität aufweisen, und in denen Bilder aufgezeichnet werden können, und/oder die entwickelt werden können bei niedrigeren Temperaturen unter Erzeugung von hohen  $D_{max}$ -Werten und die einen guten Bildton und eine gute Qualität beibehalten.

**[0021]** Die vorliegende Erfindung stellt ein nicht-fotosensitives Silbersalz bereit, das gekennzeichnet ist durch ein nicht-fotosensitives Kern-Hüllen-Silbersalz mit:  
einem Kern mit einem nicht-fotosensitiven ersten Silbersalz mit einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden, und  
mindestens einer Hülle, die den Kern mindestens teilweise bedeckt, wobei die Hülle ein nicht-fotosensitives, zweites Silbersalz mit einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden aufweist,  
worin der erste und der zweite, organische Silber-Koordinationsligand voneinander verschieden sind und worin das molare Verhältnis von erstem Salz zu zweitem Salz bei 0,01:1 bis 100:1 liegt.

**[0022]** Diese Erfindung stellt ferner eine Zusammensetzung bereit mit:  
a) einem nicht-fotosensitiven Nicht-Kern-Hüllen-Silbersalz, und  
b) wobei die Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, dass sie ferner ein nicht-fotosensitives Kern-Hüllen-Silbersalz enthält mit:  
einem Kern mit einem nicht-fotosensitiven, ersten Silbersalz mit einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden, und  
mindestens einer Hülle, die den Kern mindestens teilweise bedeckt, wobei die Hülle ein nicht-fotosensitives, zweites Silbersalz mit einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden aufweist,  
wobei der erste und der zweite, organische Silber-Koordinationsligand voneinander verschieden sind und wobei das molare Verhältnis von erstem Salz zu zweitem Salz bei 0,01:1 bis 100:1 liegt.

**[0023]** Weiter stellt diese Erfindung eine Zusammensetzung bereit mit:  
a) einem Bindemittel, und  
b) wobei die Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, dass sie ferner ein nicht-fotosensitives Kern-Hüllen-Silbersalz aufweist mit:  
einem Kern mit einem nicht-fotosensitiven, ersten Silbersalz mit einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden, und  
mindestens einer Hülle, die den Kern mindestens teilweise bedeckt, wobei die Hülle ein nicht-fotosensitives, zweites Silbersalz mit einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden aufweist,  
worin der erste und der zweite, organische Silber-Koordinationsligand voneinander verschieden sind und worin das molare Verhältnis von erstem Salz zu zweitem Salz bei 0,01:1 bis 100:1 liegt.

**[0024]** Eine thermisch-empfindliche Emulsion dieser Erfindung umfasst:  
a) eine reduzierende Zusammensetzung für die nicht-fotosensitiven Silberionen und  
b) ein Bindemittel, und  
c) wobei die Emulsion dadurch gekennzeichnet ist, dass sie ferner einen Lieferanten für nicht-fotosensitive Silberionen enthält mit einem nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalz mit:  
einem Kern mit einem nicht-fotosensitiven, ersten Silbersalz mit einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden und  
mindestens einer Hülle, die den Kern mindestens teilweise bedeckt, wobei die Hülle ein nicht-fotosensitives, zweites Silbersalz mit einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden aufweist,  
worin der erste und der zweite, organische Silber-Koordinationsligand voneinander verschieden sind, und worin das molare Verhältnis von erstem Salz zu zweitem Salz bei 0,01:1 bis 100:1 liegt.

**[0025]** Weiter umfasst ein thermisch-empfindliches Bildaufzeichnungsmaterial dieser Erfindung einen Träger, auf dem sich befinden, ein oder mehrere Schichten mit:  
a) einer reduzierenden Zusammensetzung für nicht-fotosensitive Silberionen,  
b) ein Bindemittel, und  
c) wobei das Material dadurch gekennzeichnet ist, dass es einen Lieferanten für nicht-fotosensitive Silberionen enthält mit einem nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalz mit:  
einem Kern mit einem nicht-fotosensitiven, ersten Silbersalz mit einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden, und  
mindestens einer Hülle, die den Kern mindestens teilweise bedeckt, wobei die Hülle ein nicht-fotosensitives,

zweites Silbersalz mit einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden aufweist, wobei der erste und der zweite, organische Silber-Koordinationsligand voneinander verschieden sind, und wobei das molare Verhältnis von erstem Salz zu zweitem Salz bei 0,01:1 bis 100:1 liegt.

**[0026]** Überdies umfasst eine fothermografische Zusammensetzung dieser Erfindung:

- a) eine reduzierende Zusammensetzung für nicht-fotosensitive Silberionen,
- b) einen Fotokatalysator,
- c) ein Bindemittel, und
- d) die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie weiterhin umfasst einen Lieferanten von nicht-fotosensitiven Silberionen mit einem nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalz mit:  
einem Kern mit einem nicht-fotosensitiven, ersten Silbersalz mit einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden, und  
mindestens einer Hülle, die den Kern mindestens teilweise bedeckt, wobei die Hülle ein nicht-fotosensitives, zweites Silbersalz mit einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden aufweist, worin der erste und der zweite, organische Silber-Koordinationsligand voneinander verschieden sind, und wobei das molare Verhältnis von erstem Salz zu zweitem Salz bei 0,01:1 bis 100:1 liegt.

**[0027]** Eine bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung ist ein fothermografisches Material mit einem Träger, auf dem sich ein oder mehrere Schichten befinden mit:

- a) einer reduzierenden Zusammensetzung für nicht-fotosensitive Silberionen,
- b) ein Fotokatalysator,
- c) ein Bindemittel, und
- d) wobei das Material dadurch gekennzeichnet ist, dass es ferner einen Lieferanten für nicht-fotosensitive Silberionen enthält mit einem nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalz mit:  
einem Kern mit einem nicht-fotosensitiven, ersten Silbersalz mit einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden, und  
mindestens einer Hülle, die den Kern mindestens teilweise bedeckt, wobei die Hülle ein nicht-fotosensitives, zweites Silbersalz mit einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden aufweist, worin der erste und der zweite, organische Silber-Koordinationsligand voneinander verschieden sind, und worin das molare Verhältnis von erstem Salz zu zweitem Salz bei 0,01:1 bis 100:1 liegt.

**[0028]** Diese Erfindung bezieht sich ferner auf ein Verfahren zur Herstellung der nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze, wie oben beschrieben, wobei das Verfahren umfasst:

- A) die Herstellung einer Dispersion eines ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes von Silberionen und einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden, und
- B) die Herstellung eines zweiten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes als Hülle auf dem ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalz durch Zugabe von Silberionen und einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden oder des zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden allein zur Dispersion des ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes, wobei der erste und der zweite, organische Koordinationsligand voneinander verschieden sind.

**[0029]** Andere bevorzugte Ausführungsformen dieser Erfindung beruhen auf einem Verfahren zur Herstellung einer fotosensitiven Bildaufzeichnungs-Zusammensetzung, das umfasst:

- A) die Herstellung einer Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern,
- B) die Zugabe von Silberionen und einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden zu der Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern unter Erzeugung eines ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes auf den fotosensitiven Silberhalogenidkörnern, und
- C) die Herstellung eines zweiten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes als Hülle auf dem ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalz durch Zugabe von Silberionen und einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden zur Dispersion, wobei der erste und der zweite, organische Koordinationsligand verschieden sind.

**[0030]** Thermografische und fothermografische Materialien mit den hier beschriebenen, neuen Kern-Hüllen-Silbersalzen als dem nicht-fotosensitiven Silbersalz können Bilder bereitstellen mit einer verbesserten Bildstabilität, die bei niedrigeren Temperaturen entwickelt werden können unter Erzeugung von Bildern hoher Qualität mit hohen  $D_{max}$ -Werten und gutem Bildton.

**[0031]** Die thermografischen und fothermografischen Materialien dieser Erfindung können beispielsweise verwendet werden in der üblichen Schwarz-Weiß-Thermografie und Fothermografie, auf dem Gebiet der elektronisch erzeugten Schwarz-Weiß-Hardcopy-Bildaufzeichnung, auf dem grafischen Gebiet (zum Beispiel auf dem Gebiet des Imagesetting und Phototypesetting), bei der Herstellung von Druckplatten, bei der Herstel-

lung von Abzügen (proofing), im Falle von Mikrofilm-Anwendungen und auf dem Gebiet der radiografischen Bildaufzeichnung. Weiterhin ist die Absorption dieser fothermografischen Materialien zwischen 350 und 450 nm ausreichend niedrig (weniger als 0,5), um ihre Verwendung auf dem grafischen Gebiet zu ermöglichen, wie dem Kontaktdruck, der Herstellung von Probeabzügen und zur Herstellung von Duplikaten ("duping").

**[0032]** In den thermografischen und fothermografischen Materialien dieser Erfindung können die Komponenten der Bildaufzeichnungsschicht in einer oder mehreren Schichten vorliegen. Die Schicht oder die Schichten, die einen fotosensitiven Fotokatalysator (für fothermografische Materialien) und einen nicht-fotosensitiven Lieferanten für reduzierbare Silberionen enthalten, oder beide, werden hier als Emulsionsschicht bzw. Emulsionsschichten bezeichnet. Der fotosensitive Fotokatalysator und der nicht-fotosensitive Lieferant von reduzierbaren Silberionen befinden sich in katalytischer Nähe zueinander und vorzugsweise in der gleichen Emulsionsschicht.

**[0033]** Gewöhnlich werden verschiedene Schichten auf der "Rückseite" (Nicht-Emulsionsseite) der Materialien abgeschieden, wozu gehören schützende Deckschichten, Primer-Schichten, Zwischenschichten, opazifizierende Schichten, antistatisch wirksame Schichten, Lichthofschutzschichten, Acutance-Schichten, Hilfsschichten und andere Schichten, die für den Fachmann leicht erkennbar sind.

**[0034]** Im Falle der erfindungsgemäßen, thermografischen Materialien wird ein Bild (gewöhnlich ein Schwarz-Weiß-Bild) erzeugt durch Exponierung der Materialien mit Wärme von einer geeigneten Wärmequelle in bildweiser Form. Die thermische Entwicklung des Bildes erfolgt im Wesentlichen zur gleichen Zeit.

**[0035]** Hier wird ferner ein Verfahren zur Herstellung eines sichtbaren Bildes (gewöhnlich eines Schwarz-Weiß-Bildes) beschrieben durch zunächst Exponierung mit elektromagnetischer Strahlung und daraufhin Erhitzen des erfindungsgemäßen, fothermografischen Materials. Dieses Verfahren umfasst:

(A) die Exponierung des fothermografischen Materials dieser Erfindung mit elektromagnetischer Strahlung der gegenüber der fotosensitive Katalysator des Materials empfindlich ist unter Erzeugung eines Latentbildes, und

(B) die gleichzeitige oder nachfolgende Erhitzung des exponierten Materials unter Entwicklung des Latentbildes zu einem sichtbaren Bild.

**[0036]** Das Bildaufzeichnungsverfahren kann die weiteren Stufen umfassen:

(C) die Anordnung des exponierten Materials mit einem sichtbaren Bild zwischen einem Lieferanten von Bildaufzeichnungsstrahlung und einem für eine Aufzeichnung geeigneten Material, das empfindlich gegenüber der Bildaufzeichnungsstrahlung ist, und

(D) Die nachfolgende Exponierung des zur Bildaufzeichnung geeigneten Materials mit Bildaufzeichnungsstrahlung durch das sichtbare Bild in dem exponierten und entwickelten, fothermografischen Material unter Erzeugung eines sichtbaren Bildes in dem für eine Bildaufzeichnung geeigneten Material.

**[0037]** Dieses sichtbare Bild kann ferner als Maske für eine Exponierung von anderen fotosensitiven, zur Bildaufzeichnung geeigneten Materialien verwendet werden, wie Filmen des grafischen Gebiets, Probeabzugsfilmen, Druckplatten und Filmen für gedruckte Schaltungen, die empfindlich gegenüber einer geeigneten Bildaufzeichnungsstrahlung sind (zum Beispiel UV-Strahlung). Dies kann geschehen durch Aufzeichnung eines Bildes auf einem zur Bildaufzeichnung geeigneten Material (wie einem Photopolymer, einem Diazomaterial, einem Photoresistmaterial oder einer fotosensitiven Druckplatte) durch das exponierte und durch Wärme entwickelte, fothermografische Material dieser Erfindung unter Anwendung der Stufen C und D, wie oben angegeben.

**[0038]** Werden die fothermografischen Materialien, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden, durch Einwirkung von Wärme entwickelt in einem im Wesentlichen wasserfreien Zustand nach oder gleichzeitig mit einer bildweisen Exponierung, so wird ein Silberbild (vorzugsweise ein Schwarz-Weiß-Silberbild) erhalten. Das fothermografische Element kann exponiert werden in der Stufe (a) mit ultraviolettem Licht, sichtbarem Licht und infraroter Strahlung unter Verwendung eines Infrarot-Lasers, einer Laserdiode, einer Infrarot-Laser-Diode, einem Licht emittierenden Film, einer CRT-Röhre, einer Licht emittierenden Diode oder anderen Licht- oder Strahlungsquellen, die für den Fachmann leicht erkennbar sind.

#### Definitionen

**[0039]** Hier werden folgende Definitionen verwendet:

In den Beschreibungen der thermografischen und fothermografischen Materialien der vorliegenden Erfin-

dung bezieht sich "eine" Komponente auf "mindestens eine" Komponente. Beispielsweise können die hier beschriebenen Kern-Hüllen-Silbersalze, die für die chemische Sensibilisierung verwendet werden, einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

**[0040]** Eine Erhitzung in einem praktisch wasserfreien Zustand, wie hier angewandt, bedeutet eine Erhitzung auf eine Temperatur von 50 °C bis 250 °C mit wenig mehr als dem vorhandenen Wasserdampf der Umgebung. Das Merkmal "praktisch wasserfreier Zustand" bedeutet, dass sich das Reaktionssystem in einem angenäherten Gleichgewicht mit Wasser in der Luft befindet und das Wasser für die Einleitung oder Förderung der Reaktion nicht besonders oder in positiver Weise von Außerhalb in das Material zugeführt werden muss. Ein solcher Zustand wird beschrieben in dem Buch von T. H. James, *The Theory of the Photographic Process*, 4. Auflage, Verlag Macmillan 1977, Seite 374.

**[0041]** Das Merkmal "fotothermografisches Material(ien)" bezieht sich auf einen Aufbau mit mindestens einer fotothermografischen Emulsionsschicht oder einem fotothermografischen Satz von Schichten (worin sich das Silberhalogenid und der Lieferant von reduzierbaren Silberionen in einer Schicht befinden und die anderen wesentlichen Komponenten oder wünschenswerten Additive verteilt sind, wie erwünscht, in einer angrenzenden Beschichtungsschicht) und beliebigen Trägern, Deckschichten, Bildempfangsschichten, blockierenden Schichten, Lichthofschutzschichten, die Haftung verbessernden Schichten oder Primer-Schichten. Zu diesen Materialien gehören ferner mehrschichtige Konstruktionen, in denen ein oder mehrere Bildaufzeichnungskomponenten in verschiedenen Schichten angeordnet sind, sich jedoch in "reaktiver Verbindung zueinander" befinden, sodass sie leicht in Kontakt miteinander gelangen können während der Bildaufzeichnung und/oder Entwicklung. Beispielsweise kann eine Schicht den nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen enthalten und eine andere Schicht kann die reduzierende Zusammensetzung enthalten, doch befinden sich die zwei reaktiven Komponenten in reaktiver Verbindung miteinander.

**[0042]** Das Merkmal "thermografisches Material(ien)" ist in entsprechender Weise definiert mit der Ausnahme, dass kein fotosensitiver Fotokatalysator vorhanden ist.

**[0043]** "Emulsionsschicht", "Bildaufzeichnungsschicht", "thermografische Emulsionsschicht" oder "fotothermografische Emulsionsschicht" steht für eine Schicht eines thermografischen oder fotothermografischen Materials, das das fotosensitive Silberhalogenid enthält (sofern verwendet) und/oder den nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen im Falle von fotothermografischen Materialien. Dieses Merkmal kann ferner stehen für eine Schicht des fotothermografischen Materials, das zusätzlich zu dem fotosensitiven Silberhalogenid (sofern verwendet) und/oder dem nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Ionen zusätzliche, wesentliche Komponenten und/oder wünschenswerte Additive enthält. Diese Schichten werden üblicherweise verwendet auf der Seite des Trägers, die als "Vorderseite" bekannt ist.

**[0044]** Das Merkmal "ultravioletter Bereich des Spektrums" bezieht sich auf den Bereich des Spektrums geringer als oder gleich 410 nm und vorzugsweise 100 nm bis 410 nm. Obgleich Teile dieses Bereiches für das unbewaffnete, menschliche Auge sichtbar sein können. Weiter bevorzugt ist der ultraviolette Bereich des Spektrums der Bereich von 190 bis 405 nm.

**[0045]** Das Merkmal "sichtbarer Bereich des Spektrums" bezieht sich auf den Bereich des Spektrums von 400 nm bis 750 nm.

**[0046]** Das Merkmal "kurwelliger, sichtbarer Bereich des Spektrums" bezieht sich auf den Bereich des Spektrums von 400 nm bis 450 nm.

**[0047]** Das Merkmal "roter Bereich des Spektrums" bezieht sich auf den Bereich des Spektrums von 600 nm bis 750 nm.

**[0048]** Das Merkmal "infraroter Bereich des Spektrums" bezieht sich auf den Bereich des Spektrums von 750 nm bis 1400 nm.

**[0049]** Das Merkmal "nicht-fotosensitiv" bedeutet nicht-beabsichtigt lichtempfindlich.

**[0050]** Das Merkmal "transparent" steht für die Fähigkeit der Übertragung von sichtbarem Licht oder Bildaufzeichnungsstrahlung ohne merkliche Streuung oder Absorption.

**[0051]** Wie auf diesem Gebiet bekannt ist, gilt für die verschiedenen Verbindungen, die hier definiert werden



(einschließlich der Kern-Hüllen-Silbersalze), dass eine Substitution nicht nur toleriert wird, sondern oftmals auch ratsam ist und verschiedene Substituenten werden für die Verbindungen, die in dem Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, empfohlen. Dies bedeutet, dass, wenn auf eine Verbindung Bezug genommen wird als solche mit "einer angegebenen Struktur" einer vorgegebenen Formel, jede beliebige Substitution mit eingeschlossen ist, die die Bindungsstruktur der Formel nicht verändert oder die dargestellten Atome innerhalb der Struktur, sofern eine derartige Substitution nicht speziell durch den Wortlaut ausgeschlossen wird (wie "frei von Carboxy-substituiertem Alkyl"). Ist beispielsweise eine Benzolring-Struktur dargestellt (einschließlich kondensierter Ringstrukturen), so können Substituenten-Gruppen an der Benzolring-Struktur vorhanden sein, doch können die Atome, die die Benzolring-Struktur bilden, nicht ersetzt werden.

**[0052]** Als Mittel zur Vereinfachung der Diskussion und Wiedergabe von bestimmten Substituenten-Gruppen bezieht sich das Merkmal "Gruppe" auf chemische Spezies, die substituiert sein können wie auch auf solche, die nicht substituiert sind. Somit soll das Merkmal "Gruppe" wie "Alkylgruppe" umfassen nicht lediglich die reinen Kohlenwasserstoff-Alkylketten, wie Methyl, Ethyl, Propyl, t-Butyl, Cyclohexyl, iso-Octyl, Octadecyl und dergleichen, sondern auch Alkylketten, die Substituenten aufweisen, wie sie aus dem Stande der Technik bekannt sind, wie Hydroxyl, Alkoxy, Phenyl, Halogenatome (F, Cl, Br und I), Cyano, Nitro, Amino, Carboxy und dergleichen. Beispielsweise gehören zu Alkylgruppen solche mit Ether- und Thioethergruppen (zum Beispiel  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ ), Haloalkyl, Nitroalkyl, Carboxyalkyl, Hydroxyalkyl, Sulfoalkyl und andere Gruppen, die für den Fachmann leicht erkennbar sind. Substituenten, die in nachteiliger Weise mit anderen aktiven Bestandteilen reagieren, wie sehr stark elektrophile oder oxidierende Substituenten werden vom Fachmann natürlich ausgeschlossen als inert oder schädlich.

**[0053]** Research Disclosure ist eine Veröffentlichung der Firma Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ England (auch erhältlich von Emsworth Design Inc., 147 West 24th Street, New York, N.Y. 10011).

**[0054]** Andere Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung sind aus der detaillierten Beschreibung, den Beispielen und Ansprüchen dieser Anmeldung erkennbar.

#### Fotosensitives Silberhalogenid

**[0055]** Wie oben angegeben, enthalten die fothermografischen Materialien der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Fotokatalysatoren in der oder den fothermografischen Emulsionsschichten. Geeignete Fotokatalysatoren sind in typischer Weise Silberhalogenide, wie Silberbromid, Silberiodid, Silberchlorid, Silberbromiodid, Silberchlorobromiodid, Silberchlorobromid und andere, die für den Fachmann leicht erkennbar sind. Auch können Mischungen von Silberhalogeniden in jedem geeigneten Verhältnis verwendet werden. Silberbromid und Silberbromiodid sind die bevorzugteren Halogenide, wobei das zuletzt genannte Silberhalogenid bis zu 10 Mol % Iodid enthalten kann. Die Form der fotosensitiven Silberhalogenidkörner, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, ist in keiner Weise beschränkt. Die Silberhalogenidkörner können jeden geeigneten, kristallinen Habitus aufweisen, wozu gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, kubische, octaedrische, tetraedrische, dodecaedrische, andere polyhedrale, rhombische, orthorhombische, tafelförmige, laminare, gezwillingte oder plättchenförmige Morphologien und sie können ein epitaxiales Wachstum von Kristallen hierauf aufweisen. Falls erwünscht, kann eine Mischung von diesen Kristallen verwendet werden. Silberhalogenidkörner mit einer kubischen und tafelförmigen Morphologie werden bevorzugt verwendet.

**[0056]** Die Silberhalogenidkörner können ein gleichförmiges Verhältnis an Halogenid über die gesamten Körner aufweisen. Sie können einen abgestuften Halogenidgehalt aufweisen mit einem sich kontinuierlich verändernden Verhältnis von beispielsweise Silberbromid und Silberiodid oder sie können dem Kern-Hüllen-Typ angehören mit einem diskreten Kern von einem Halogenidverhältnis und einer diskreten Hülle von einem anderen Halogenidverhältnis. Kern-Hüllen-Silberhalogenidkörner, die in fothermografischen Materialien geeignet sind sowie Verfahren zur Herstellung dieser Materialien werden beispielsweise beschrieben in der US-A-5 382 504 (Shor u.A.). Mit Iridium und/oder Kupfer dotierte Kern-Hüllen- und Nicht-Kern-Hüllen-Körner werden beschrieben in der US-A-5 434 043 (Zou u.A.) und in der US-A-5 939 249 (Zou).

**[0057]** Das fotosensitive Silberhalogenid kann der oder den Emulsionsschichten zugesetzt werden (oder hierin erzeugt werden) in jeder beliebigen Weise solange es in katalytische Nähe zu den nicht-fotosensitiven Lieferanten der reduzierbaren Silberionen gebracht wird.

**[0058]** Vorzugsweise werden die Silberhalogenide vorgebildet und nach einem ex-situ-Prozess erzeugt. Die

Silberhalogenidkörner, die ex-situ erzeugt werden, können dem nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen zugesetzt und physikalisch hiermit vermischt werden. Weiter bevorzugt wird der Lieferant von reduzierbaren Silberionen in Gegenwart von ex-situ erzeugtem Silberhalogenid erzeugt. Im Falle dieses Verfahrens wird der Lieferant von reduzierbaren Silberionen, wie ein langkettiges Fettsäuresilbercarboxylat (üblicherweise bezeichnet als Silber-"Seife"), in Gegenwart der vorgebildeten Silberhalogenidkörner erzeugt. Eine Co-Fällung des reduzierbaren Lieferanten von Silberionen in Gegenwart von Silberhalogenid führt zu einer innigeren Mischung der zwei Materialien [vergleiche zum Beispiel die US-A-3 839 049 (Simons)]. Materialien diese Typs werden oftmals bezeichnet als "vorgebildete Seifen".

**[0059]** Die Silberhalogenidkörner, die in den Bildaufzeichnungs-Formulierungen verwendet werden, können bezüglich ihres mittleren Durchmessers variieren bis zu mehreren Mikrometern ( $\mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit von ihrem erwünschten Verwendungszweck. Bevorzugte Silberhalogenidkörner sind solche mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 1,5  $\mu\text{m}$  und weiter bevorzugte Körner sind solche mit einer mittleren Teilchengröße von 0,03 bis 1,0  $\mu\text{m}$  und die am meisten bevorzugten Körner sind solche mit einer mittleren Teilchengröße von 0,05 bis 0,8  $\mu\text{m}$ . Dem Fachmann ist bekannt, dass es eine endliche, untere, praktische Grenze für Silberhalogenidkörner gibt, die teilweise abhängig ist von der Wellenlänge, der gegenüber die Körner spektral sensibilisiert werden. Eine solche untere Grenze liegt beispielsweise in typischer Weise bei 0,01 bis 0,005  $\mu\text{m}$ .

**[0060]** Die mittlere Größe der fotoempfindlichen, dotierten Silberhalogenidkörner wird ausgedrückt durch den mittleren Durchmesser der Körner, wenn die Körner sphärisch sind, und durch das Mittel der Durchmesser von äquivalenten Kreisen für die projizierten Bilder, wenn die Körner kubisch sind, oder in einer anderen nicht-sphärischen Form vorliegen.

**[0061]** Die Körngröße kann bestimmt werden nach beliebigen Methoden, die üblicherweise nach dem Stande der Technik für Teilchengrößen-Messungen angewandt werden. Repräsentative Methoden werden beschrieben in "Particle Size Analysis," ASTM Symposium on Light Microscopy, R. P. Loveland, 1955, Seiten 94–122 und in dem Buch von C. E. K. Mees und T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 3. Auflage, Kapitel 2, Verlag Macmillan Company, 1966. Teilchengrößen-Messungen können ausgedrückt werden in Form der projizierten Flächen der Körner oder in Form von Annäherungen von ihren Durchmessern. Dies führt zu ausreichend genauen Ergebnissen, wenn die Körner von Interesse von praktisch gleichförmiger Form sind.

**[0062]** Vorgebildete Silberhalogenidemulsionen, die in dem Material dieser Erfindung verwendet werden, können hergestellt werden nach wässrigen oder organischen Verfahren und sie können ungewaschen sein oder gewaschen sein, um lösliche Salze zu entfernen. Im letzteren Falle können die löslichen Salze entfernt werden durch Ultrafiltration, durch Abschrecken und Auslaugen oder durch Waschen des Koagulums [zum Beispiel nach den Verfahren, die beschrieben werden in der US-A-2 618 556 (Hewitson u.A.), der US-A-2 614 928 (Yutzy u.A.), der US-A-2 565 418 (Yackel), der US-A-3 241 969 (Hart u.A.) und der US-A-2 489 341 (Waller u.A.)].

**[0063]** Es ist ferner effektiv, einen in-situ-Prozess anzuwenden, in dem eine Halogenid enthaltende Verbindung einem organischen Silbersalz zugesetzt wird, um das Silber des organischen Silbersalze teilweise in Silberhalogenid zu überführen. Die Halogenid enthaltende Verbindung kann anorganisch sein (zum Beispiel Zinkbromid oder Lithiumbromid) oder sie kann organisch sein (zum Beispiel im Falle von N-Bromosuccinimid).

**[0064]** Zusätzliche Methoden der Herstellung dieser Silberhalogenide und organischer Silbersalze sowie Methoden zur Vermischung derselben werden beschrieben in Research Disclosure, Juni 1978, Nr. 17029, in der US-A-3 700 458 (Lindholm) und in der US-A-4 076 539 (Ikenoue u.A.) und in den japanischen Anmeldungen 13224/74, 42529/76 und 17216/75.

**[0065]** Das eine oder mehrere lichtempfindliche Silberhalogenide, die in den fothermografischen Materialien der vorliegenden Erfindung verwendet werden, liegen vorzugsweise in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Molen vor, weiter bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 0,25 Molen pro Mol und in am meisten bevorzugter Weise in einer Menge von 0,03 bis 0,15 Molen pro Mol des nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen.

**[0066]** Das Silberhalogenid, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann ohne Modifizierung verwendet werden. Vorzugsweise ist es chemisch und/oder spektral sensibilisiert in einer Weise ähnlich derjenigen, die angewandt wird, um auf nassem Wege zu entwickelnde, fotografische Silberhalogenid-Materialien zu sensibilisieren oder um durch Wärme entwickelbare, fothermografische Materialien des Standes der Technik zu sensibilisieren.

**[0067]** Beispielsweise können die fothermografischen Materialien chemisch sensibilisiert werden mit einem oder mehreren chemischen Sensibilisierungsmitteln, wie einer Verbindung, die Schwefel, Selen oder Tellur enthält, oder mit einer Verbindung, die Gold, Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium oder Kombinationen hiervon enthält, mit einem reduzierenden Mittel, wie Zinnhalogenid oder einer Kombination derselben. Die Details dieser Verfahren werden beschrieben in dem Buch von T. H. James, *The Theory of the Photographic Process*, 4. Auflage, Kapitel 5, Seiten 149–169. Geeignete, chemische Sensibilisierungsverfahren werden ferner beschrieben in der US-A-1 623 499 (Sheppard u.A.), in der US-A-2 399 083 (Waller u.A.), in der US-A-3 297 447 (McVeigh) und in der US-A-3 297 446 (Dunn). Eine bevorzugte Methode der chemischen Sensibilisierung besteht in einer oxidativen Zersetzung eines spektral sensibilisierenden Farbstoffes in Gegenwart einer fothermografischen Emulsion, wie sie beschrieben wird in der US-A-5 891 615 (Winslow u.A.).

**[0068]** Die Gesamtmenge an chemischen Sensibilisierungsmitteln, die während der Formulierung der Bildaufzeichnungs-Zusammensetzung verwendet werden, variieren im Allgemeinen in Abhängigkeit von der mittleren Größe der Silberhalogenidkörner. Die Gesamtmenge liegt im Allgemeinen bei mindestens  $10^{-7}$  Molen pro Mol Gesamtsilber und vorzugsweise bei  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  Molen pro Mol Gesamtsilber im Falle von Silberhalogenidkörnern mit einer mittleren Größe von 0,01 bis 2  $\mu\text{m}$ . Die obere Grenze kann variieren in Abhängigkeit von der verwendeten Verbindung, der Menge an Silberhalogenid und der mittleren Korngröße und sie ist von einem Durchschnittsfachmann leicht bestimmbar.

**[0069]** Im Allgemeinen kann es ferner wünschenswert sein, spektral sensibilisierende Farbstoffe zuzugeben, um die Silberhalogenidempfindlichkeit gegenüber ultraviolettem Licht, sichtbarem Licht und infrarotem Licht zu erhöhen. Dies bedeutet, dass die fotosensitiven Silberhalogenide spektral sensibilisiert werden können mit verschiedenen Farbstoffen, die dafür bekannt sind, dass sie Silberhalogenid spektral zu sensibilisieren vermögen. Zu nichtbeschränkenden Beispielen von Sensibilisierungsfarbstoffen, die verwendet werden können, gehören Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, komplexe Cyaninfarbstoffe, komplexe Merocyaninfarbstoffe, holopolare Cyaninfarbstoffe, Hemicyaninfarbstoffe, Styrylfarbstoffe und Hemioxanolfarbstoffe. Die Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexen Merocyaninfarbstoffe sind besonders geeignet. Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe, wie jene, die beschrieben werden in der US-A-3 719 495 (Lea), der US-A-5 393 654 (Burrows u.A.), der US-A-5 441 866 (Miller u.A.) und in der US-A-5 541 054 (Miller u.A.), in der US-A-5 281 515 (Delprato u.A.) und in der US-A-5 314 795 (Helland u.A.) sind im Rahmen der Erfindung wirksam.

**[0070]** Eine geeignete Menge an Sensibilisierungsfarbstoff, die zugesetzt wird, liegt im Allgemeinen bei  $10^{-10}$  bis  $10^{-1}$  Molen und vorzugsweise  $10^{-7}$  bis  $10^{-2}$  Molen pro Mol Silberhalogenid.

**[0071]** Um die Eigenschaften der fothermografischen Materialien weiter zu steuern (zum Beispiel den Kontrast,  $D_{\text{min}}$ , die Empfindlichkeit oder den Schleier), hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ein oder mehrere heteroaromatische Mercaptoverbindungen zuzusetzen oder heteroaromatische Disulfidverbindungen. Zu Beispielen gehören Verbindungen der Formeln: Ar-S-M und Ar-S-S-Ar, worin M steht für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom und Ar steht für einen heteroaromatischen Ring oder einen kondensierten, heteroaromatischen Ring mit einem oder mehrere Stickstoff-, Schwefel-, Sauerstoff-, Selen- oder Telluratomen. Vorzugsweise umfasst der heteroaromatische Ring einen Benzimidazol-, Naphthimidazol-, Benzothiazol-, Naphthothiazol-, Benzoxazol-, Naphthoxazol-, Benzoselenazol-, Benzotellurazol-, Imidazol-, Oxazol-, Pyrazol-, Triazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Tetrazol-, Triazin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Pyridin-, Purin-, Chinolin- oder Chinazolinonkern. Verbindungen mit anderen heteroaromatischen Ringen und Verbindungen, die zu einer gesteigerten Sensibilisierung führen bei anderen Wellenlängen sind ebenfalls geeignet. Viele der obigen Verbindungen werden beschrieben in der EP-A-0 559 228 (Philip Jr. u.A.) als Supersensibilisierungsmittel für infrarote, fothermografische Materialien.

**[0072]** Der heteroaromatische Ring kann ferner Substituenten aufweisen. Beispiele für bevorzugte Substituenten sind Halogruppen (wie Bromo und Chloro), Hydroxy-, Amino-, Carboxy-, Alkylgruppen (zum Beispiel mit 1 oder mehreren Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und Alkoxygruppen (zum Beispiel mit 1 oder mehr Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen).

**[0073]** Heteroaromatische Mercaptoverbindungen sind die am meisten bevorzugten Verbindungen. Beispiele von bevorzugten, heteroaromatischen Mercaptoverbindungen sind 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercapto-5-methylbenzimidazol, 2-Mercaptobenzothiazol und 2-Mercaptobenzoxazol und Mischungen hiervon.

**[0074]** Bei Verwendung liegt die heteroaromatische Mercaptoverbindung im Allgemeinen in einer Emulsionsschicht in einer Menge von mindestens 0,0001 Molen pro Mol Gesamtsilber in der Emulsionsschicht vor. Weiter bevorzugt liegt die heteroaromatische Mercaptoverbindung in einer Menge von 0,001 Molen bis 1,0 Molen und

in am meisten bevorzugter Weise in einer Menge von 0,005 Molen bis 0,2 Molen pro Mol Gesamtsilber vor.

#### Nicht-fotosensitives, reduzierbares Silberlieferanten-Material

**[0075]** Der primäre Lieferant von reduzierbarem, nicht-fotosensitivem Silber in der Praxis dieser Erfindung sind die Kern-Hüllen-Silbersalze, die hier beschrieben werden, die umfassen ein oder mehrere Silbersalze im Kern und ein oder mehrere Silbersalze in der Hülle, wobei jedoch mindestens eines der Silbersalze im Kern verschieden ist von mindestens einem der Silbersalze in der Hülle.

**[0076]** Es gibt keine spezielle Begrenzung der Struktur von jedem der nicht-fotosensitiven Silbersalze, die zur Herstellung des Kernes und der Hülle der nicht-fotosensitiven Silbersalze verwendet werden. Im Falle einiger Ausführungsformen umfasst der Kern eine Mischung von zwei oder mehr verschiedenen Silbersalzen oder die Hülle kann eine Mischung von zwei oder mehr unterschiedlichen Silbersalzen aufweisen oder sowohl der Kern als auch die Hülle können Mischungen von zwei oder mehr unterschiedlichen Silbersalzen aufweisen, solange mindestens ein Silbersalz im Kern verschieden ist von mindestens einem Silbersalz in der Hülle.

**[0077]** In noch anderen Ausführungsformen kann der Kern aus einem oder mehreren Silbersalzen bestehen, eine "innere" Hülle kann aufgebaut sein aus einem oder mehreren unterschiedlichen Silbersalzen und eine "äußere" Hülle kann aufgebaut sein aus einem oder mehreren Silbersalzen, die gleich oder verschieden sind von jenen in dem Kern. Weiterhin können die "innere" und "äußere" Hülle bestehen aus der gleichen Mischung von Silbersalzen, jedoch können sie unterschiedliche molare Verhältnisse der Salze in jenen Mischungen haben. Ferner kann der Übergang zwischen der Oberflächenschicht (Hülle) und der internen Phase (Kern) des nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalzes abrupt sein unter Erzeugung einer ausgeprägten Grenze oder diffus, sodass ein allmählicher Übergang von einem nicht-fotosensitiven Silbersalz zu einem anderen erfolgt.

**[0078]** Innerhalb der Kern-Hüllen-Silbersalze der Erfindung liegt das molare Verhältnis von einem oder mehreren Kern-(ersten) Silbersalzen zu dem einen oder mehreren Hüllen-(zweiten) Silbersalzen bei 0,01:1 bis 100:1 und vorzugsweise bei 0,1:1 bis 10:1.

**[0079]** Die Silbersalze, die zur Herstellung der Kern-Hüllen-Salze verwendet werden, umfassen Silbersalze von organischen Silber-Koordinationsliganden. Viele Beispiele von solchen organischen Koordinationsliganden werden weiter unten in diesem Abschnitt der Beschreibung beschrieben. Vorzugsweise besteht einer oder bestehen beide der ersten (Kern-) und zweiten (Hüllen) organischen Silber-Koordinationsliganden aus Carboxylaten, die auch weiter unten definiert werden. Weiter bevorzugt besteht der erste (Kern) und der zweite (Hüllen) organische Silber-Koordinationsligand aus Carboxylaten mit unterschiedlichen Kettenlängen, wie jenen, bei denen sich die Kettenlänge um mindestens zwei Kohlenstoffatome unterscheidet.

**[0080]** Obgleich die am meisten geeigneten Kern-Hüllen-Silbersalze lediglich ein Silbersalz im Kern und ein einzelnes unterschiedliches Silbersalz in der Hülle aufweisen, umfassen andere Kern-Hüllen-Strukturen der vorliegenden Erfindung eine Mischung von zwei oder mehr unterschiedlichen Silbersalzen im Kern, eine Mischung von zwei oder mehr unterschiedlichen Silbersalzen in der Hülle oder Mischungen von zwei oder mehr unterschiedlichen Silbersalzen in sowohl dem Kern als auch der Hülle (solange mindestens einer der organischen Silber-Koordinationsliganden im Kern verschieden ist von mindestens einem organischen Silber-Koordinationsliganden in der Hülle).

**[0081]** Andere Zusammensetzungen, die für diese Erfindung geeignet sind, können enthalten ein oder mehrere Kern-Hüllen-Silbersalze, wie oben beschrieben, und ein weiteres übliches Silbersalz, wie unten beschrieben, (d.h. Nicht-Kern-Hüllen-Silbersalze oder Mischungen hiervon).

**[0082]** Der nicht-fotosensitive Lieferant von reduzierbaren Silberionen (d.h. Silbersalze), der im Kern oder Hülle verwendet wird, kann jede beliebige Verbindung sein, die reduzierbare Silber (1+) Ionen enthält. Vorzugsweise ist es ein Silbersalz, das gegenüber Licht vergleichsweise stabil ist und ein Silberbild erzeugt, wenn es auf 50 °C oder darüber in Gegenwart eines exponierten Fotokatalysators erhitzt wird (wie eines Silberhalogenides) und einer reduzierenden Zusammensetzung.

**[0083]** Silbersalze von organischen Säuren, insbesondere Silbersalze von langkettigen Carboxylsäuren werden bevorzugt verwendet. Die Ketten enthalten in typischer Weise 10 bis 30 und vorzugsweise 15 bis 28 Kohlenstoffatome. Zu geeigneten, organischen Silbersalzen gehören Silbersalze von organischen Verbindungen mit einer Carboxylsäuregruppe. Zu Beispielen hiervon gehören ein Silbersalz einer aliphatischen Carboxylsäure oder ein Silbersalz einer aromatischen Carboxylsäure. Zu bevorzugten Beispielen der Silbersalze von ali-

phatischen Carboxylsäuren gehören Silberbehenat, Silberarachidat, Silberstearat, Silberoleat, Silberlaurat, Silbercaprat, Silbermyristat, Silberpalmitat, Silbermaleat, Silberfumarat, Silbertartarat, Silberfuroat, Silberlino-  
 leat, Silberbutyrat, Silbercamphorat und Mischungen hiervon. Zu bevorzugten Beispielen von Silbersalzen von  
 aromatischen Carboxylsäuren und anderen eine Carboxylsäuregruppe enthaltenden Verbindungen gehören,  
 ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Silberbenzoat, Silber-substituierte Benzoate, wie Silber-3,5-di-  
 hydroxybenzoate, Silber-o- methylbenzoat, Silber-m-methylbenzoat, Silber p-methylbenzoat, Silber-2,4-di-  
 chlorobenzoat, Silberacetamidobenzoat, Silber-p-phenylbenzoat, Silbertannat, Silberphthalat, Silbertereph-  
 thalat, Silbersalicylat, Silberphenylacetat, Silberpyromellitat, ein Silbersalz von 3-Carboxy-methyl-4-me-  
 thyl-4-thiazolin-2-thion oder andere, wie sie beschrieben werden in der US-A-3 785 830 (Sullivan u.A.) und Sil-  
 bersalze von aliphatischen Carboxylsäuren, die eine Thioethergruppe enthalten, wie sie beschrieben werden  
 in der US-A-3 330 663 (Weyde u.A.). Lösliche Silbercarboxylate mit Kohlenwasserstoffketten mit Ether- oder  
 Thioetherbindungen oder mit einer sterisch gehinderten Substitution in der  $\alpha$ -Position (an einer Kohlenwasser-  
 stoffgruppe) oder einer ortho-Position (an einer aromatischen Gruppe) und die eine erhöhte Löslichkeit in Be-  
 schichtungs-Lösungsmitteln aufweisen und die zu Beschichtungen mit einer geringeren Lichtstreuung führen,  
 können ebenfalls verwendet werden. Derartige Silbercarboxylate werden beschrieben in der US-A-5 491 059  
 (Whitcomb). Falls erwünscht, können auch Mischungen von beliebigen der Silbersalze verwendet werden, die  
 hier beschrieben werden.

**[0084]** Silbersalze von Sulfonaten sind ebenfalls in der Praxis dieser Erfindung geeignet. Derartige Materia-  
 lien werden beispielsweise beschrieben in der US-A-4 504 575 (Lee). Silbersalze von Sulfosuccinaten, die bei-  
 spielsweise beschrieben werden in der EP-A-0 227 141 (Leenders u.A.), sind ebenfalls geeignet.

**[0085]** Silbersalze von Verbindungen, die Mercapto- oder Thiongruppen enthalten und Derivate hiervon kön-  
 nen ebenfalls verwendet werden. Zu bevorzugten Beispielen von diesen Verbindungen gehören, ohne dass  
 eine Beschränkung hierauf erfolgt, ein Silbersalz von 3-Mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol, ein Silbersalz von  
 2-Mercaptobenzimidazol, ein Silbersalz von 2-Mercapto-5-aminothiadiazol, ein Silbersalz von 2-(2-Ethylglyco-  
 lamido)benzothiazol, Silbersalze von Thioglykolsäuren (wie ein Silbersalz einer S-Alkylthioglykolsäure, in der  
 die Alkylgruppe 12 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist), Silbersalze von Dithiocarboxylsäuren (wie ein Silbersalz  
 der Dithioessigsäure), ein Silbersalz von Thioamid, ein Silbersalz von 5-Carboxyl-1-methyl-2-phenyl-4-thiopy-  
 ridin, ein Silbersalz von Mercaptotriazin, ein Silbersalz von 2-Mercaptobenzoxazol, Silbersalze, wie sie in der  
 US-A-4 123 274 (Knight u.A.) beschrieben werden (zum Beispiel ein Silbersalz eines 1,2,4-Mercaptothiazolde-  
 rivates, wie ein Silbersalz von 3-Amino-5-benzylthio-1,2,4-thiazol) und ein Silbersalz von Thionverbindungen,  
 wie ein Silbersalz von 3-(2-Carboxyethyl)-4-methyl-4-thiazolin-2-thion [wie in der US-A-3 201 678 (Meixell) be-  
 schrieben].

**[0086]** Weiterhin kann ein Silbersalz einer Verbindung verwendet werden, die eine Iminogruppe enthält. Zu  
 bevorzugten Beispielen von diesen Verbindungen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Sil-  
 bersalze von Benzotriazol und substituierten Derivaten hiervon (zum Beispiel Silbermethylbenzotriazol und Sil-  
 ber-5-chlorobenzotriazol), Silbersalze von 1,2,4-Triazolen oder 1-H-Tetrazolen, wie Phenylmercaptotetrazol,  
 wie sie beschrieben werden in der US-A-4 220 709 (deMauriac) und Silbersalze von Imidazolen und Imida-  
 zolderivaten, wie sie in der US-A-4 260 677 (Winslow u.A.) beschrieben werden. Überdies können Silbersalze  
 von Acetylenen verwendet werden, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der US-A-4 761 361 (Ozaki  
 u.A.) und in der US-A-4,775,613 (Hirai u.A.).

**[0087]** Es ist ferner möglich Silberhalbseifen zu verwenden. Ein bevorzugtes Beispiel für eine Silberhalbseife  
 ist eine äquimolare Mischung von Silbercarboxylat und Carboxylsäure mit gemäß einer Analyse 14,5 Ge-  
 wichts-Prozenten Feststoffen aus Silber in der Mischung, wobei die Halbseife hergestellt wird durch Fällung  
 aus einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes, einer im Handel erhältlichen Carboxylfettsäure oder durch Zu-  
 gabe der freien Säure zu der Silberseife. Für transparente Filme kann eine Silbercarboxylat-Vollseife verwen-  
 det werden, die nicht mehr als 15 % freier Carboxylfettsäure enthält und gemäß einer Analyse 22 % Silber. Für  
 opaque, fothermografische Materialien können unterschiedliche Mengen verwendet werden.

**[0088]** Die Verfahren, die angewandt werden, um Silberseifen-Emulsionen herzustellen, sind aus dem Stande  
 der Technik allgemein bekannt und werden beschrieben in Research Disclosure, April 1983, Nr. 22812, in Re-  
 search Disclosure, Oktober 1983, Nr. 23419 und in der US-A-3 985 565 (Gabrielsen u.A.) sowie nach den Li-  
 teraturstellen, die oben zitiert werden.

**[0089]** Es gibt jedoch besondere Methoden zur Herstellung der Kern-Hüllen-Silbersalze der vorliegenden Er-  
 findung, wie auch zur Herstellung von fotosensitiven Dispersionen, die diese enthalten. Beispielsweise umfasst  
 in einer Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung des nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalzes:

- A) die Herstellung einer Dispersion eines ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes aus Silberionen und einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden, und
- B) die Herstellung eines zweiten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes als Hülle auf dem ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalz durch Zugabe von Silberionen und einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden oder des zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden allein zur Dispersion des ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes, wobei der erste und der zweite, organische Koordinationsligand verschieden sind.

**[0090]** Die Details für die Anwendung dieser Methoden werden in den Beispielen 1–5 unten veranschaulicht.

**[0091]** Weiterhin umfasst ein Verfahren zur Herstellung einer fotosensitiven Bildaufzeichnungs-Zusammensetzung:

- A) die Herstellung einer Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern,
- B) die Zugabe von Silberionen und einem ersten, organischen Silber-Koordinationsliganden zu der Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern unter Erzeugung eines ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes auf den fotosensitiven Silberhalogenidkörnern, und
- C) die Herstellung eines zweiten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes als Hülle auf dem ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalz durch Zugabe von Silberionen und einem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden zur Dispersion, wobei der erste und der zweite, organische Koordinationsligand voneinander verschieden sind.

**[0092]** Bei dieser Methode können die fotosensitiven Silberhalogenidkörner bereits chemisch und/oder spektral sensibilisiert sein, wie es hier beschrieben wird. Infolgedessen kann die Silberhalogeniddispersion ferner ein oder mehrere spektral sensibilisierende Farbstoffe enthalten.

**[0093]** Alternativ werden die Silberhalogenidkörner chemisch nach der Stufe A sensibilisiert, beispielsweise zwischen den Stufen A und B, zwischen den Stufen B und C oder nach der Stufe C.

**[0094]** Bei Verwendung in Emulsionen von fothermografischen Materialien können die nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze hergestellt werden in jeder Stufe der Herstellung der fothermografischen Emulsion. Nicht-beschränkende Beispiele von anderen Verfahren zur Herstellung von nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalzen sind:

Die nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze können hergestellt werden nach der Zugabe von und in Gegenwart von vorgebildeten Silberhalogenidkörnern.

Die nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze können hergestellt werden vor der Zugabe von vorgebildeten Silberhalogenidkörnern.

Der Kern der nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze kann hergestellt werden vor der Zugabe der vorgebildeten Silberhalogenidkörner. Die Hülle kann dann rund um die zuvor hergestellten Körner erzeugt werden und in Gegenwart von vorgebildeten Silberhalogenidkörnern.

Die nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze können hergestellt werden und das Silberhalogenid kann in situ hergestellt werden, d.h. in Gegenwart der nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze.

Der Kern der nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze kann hergestellt werden und das Silberhalogenid kann in situ hergestellt werden, d.h. in Gegenwart der nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze. Die Hülle kann dann rund um die zuvor hergestellten Kerne gebildet werden.

Der Kern der nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze kann hergestellt werden und das Silberhalogenid kann in situ hergestellt werden, d.h. in Gegenwart der nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze. Die Hülle kann dann rund um diese zuvor hergestellten Kerne erzeugt werden und in Gegenwart der vorgebildeten Silberhalogenidkörner.

In sämtlichen der obigen Herstellungsverfahren muss die Grenze zwischen dem Kern und der Hülle der nicht-fotosensitiven Silbersalze nicht diskret sein, sondern kann kontinuierlich verlaufen und das Verhältnis von dem ersten und dem zweiten, organischen Silber-Koordinationsliganden kann kontinuierlich abnehmen, wenn die Entfernung von dem Zentrum des Kernes ansteigt.

Der Fotokatalysator und der nicht-fotosensitive Lieferant von reduzierbaren Silberionen müssen sich in katalytischer Nähe zueinander befinden (d.h. in reaktiver Verbindung zueinander). "Katalytische Nähe" oder "reaktive Verbindung" bedeutet, dass sie sich in der gleichen Schicht befinden sollen oder in einander benachbarten Schichten. Vorzugsweise liegen diese reaktiven Komponenten in der gleichen Emulsionsschicht vor.

Der eine oder mehrere nicht-fotosensitive Lieferanten von reduzierbaren Silberionen liegen vorzugsweise in sowohl thermografischen wie auch fothermografischen Materialien in einer Menge von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% vor und weiter bevorzugt in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Trockengewicht der Emulsionsschichten. Anders ausgedrückt, liegt die Menge an den Lieferanten von reduzierbaren

Silberionen im Allgemeinen bei 0,001 bis 0,2 Molen/m<sup>2</sup> von getrocknetem, thermografischem oder fotothermografischem Material und bevorzugt bei 0,01 bis 0,05 Molen/m<sup>2</sup> des Materials.

#### Reduktionsmittel

**[0095]** Das Reduktionsmittel (oder die Reduktionsmittel-Zusammensetzung) aus zwei oder mehr Komponenten für den Lieferanten von reduzierbaren Silberionen kann aus irgendeinem Material bestehen, vorzugsweise einem organischen Material, das Silber (I) Ionen zu metallischem Silber zu reduzieren vermag. Übliche fotografische Entwickler, wie Methylgallat, Hydrochinon, substituierte Hydrochinone, gehinderte Phenole, Amidoxime, Azine, Brenzkatechine, Pyrogallol, Ascorbinsäure (und Derivate hiervon), Leucofarbstoffe und andere Materialien, die für den Fachmann erkennbar sind, können in dieser Weise verwendet werden, wie es beispielsweise beschrieben wird in der US-A-6 020 117 (Bauer u.A.).

**[0096]** In manchen Fällen umfasst die Reduktionsmittel-Zusammensetzung zwei oder mehr Komponenten, wie einen Entwickler auf Basis eines gehinderten Phenols sowie einen Co-Entwickler, der ausgewählt werden kann aus verschiedenen Klassen von Reduktionsmitteln, wie sie unten beschrieben werden. Ternäre Entwicklermischungen mit dem weiteren Zusatz von Kontrast steigernden Mitteln sind ebenfalls geeignet. Derartige, den Kontrast steigernde Mittel können aus den verschiedenen Klassen, die unten beschrieben werden, ausgewählt werden.

**[0097]** Reduktionsmittel auf Basis gehinderter Phenole werden bevorzugt verwendet (allein oder in Kombination mit einem oder mehreren Co-Entwicklern und den Kontrast steigernden Mitteln).

**[0098]** Dies sind Verbindungen, die lediglich eine Hydroxygruppe an einem vorgegebenen Phenylring aufweisen und die mindestens einen zusätzlichen Substituenten enthalten, der sich in ortho-Position zur Hydroxygruppe befindet. Aus gehinderten Phenolen bestehende Entwickler können mehr als eine Hydroxygruppe aufweisen, solange jede Hydroxygruppe sich an verschiedenen Phenylringen befindet. Zu aus gehinderten Phenolen bestehenden Entwicklern gehören zum Beispiel Binaphthole (d.h. Dihydroxybinaphthyle), Biphenole (d.h. Dihydroxybiphenyle), Bis(hydroxynaphthyl)methane, Bis(hydroxyphenyl)methane und gehinderte Naphthole, wobei jede dieser Verbindungen in verschiedener Weise substituiert sein kann.

**[0099]** Zu repräsentativen Binaphtholen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 1,1'-Bi-2-naphthol; 1,1'-Bi-4-methyl-2-naphthol und 6,6'-Dibromo-bi-2-naphthol. Bezüglich weiterer Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-3 094 417 (Workman) und die US-A-5,262,295 (Tanaka u.A.).

**[0100]** Zu repräsentativen Biphenolen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5,5-dimethylbiphenyl; 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-t-butylbiphenyl; 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5,5'-dichlorobiphenyl; 2-(2-Hydroxy-3-t-butyl-5-methylphenyl)-4-methyl-6-n-hexylphenol; 4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-t-butylbiphenyl und 4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl. Bezüglich weiterer Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-5 262 295 (wie oben angegeben).

**[0101]** Zu repräsentativen Bis(hydroxyphenyl)methanen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 4,4'-Methylenbis(2-methyl-1-naphthol). Bezüglich weiterer Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-5 262 295 (wie oben angegeben).

**[0102]** Zu repräsentativen Bis(hydroxyphenyl)methanen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Bis(2-hydroxy-3-t-butyl-5-methylphenyl)methan (CAO-5); 1,1-Bis(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-3,5,5-trimethylhexan (NONOX oder PERMANAX WSO, [CAS RN= 7292-14-0]); 1,1-Bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)methan; 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan; 4,4-ethyliden-bis(2-t-butyl-6-methylphenol) und 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan. Bezüglich weiterer Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-5 262 295 (wie oben angegeben).

**[0103]** Zu repräsentativen, gehinderten Phenolen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 2,6-Di-t-butylphenol; 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol; 2,4-Di-t-butylphenol; 2,6-Dichlorophenol; 2,6-Dimethylphenol und 2-t-Butyl-6-methylphenol.

**[0104]** Zu repräsentativen, gehinderten Naphtholen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 1-Naphthol, 4-Methyl-1-naphthol, 4-Methoxy-1-naphthol, 4-Chloro-1-naphthol und 2-Methyl-1-naphthol. Bezüglich weiterer Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-5 262 295 (wie oben angegeben).

**[0105]** Zu spezielleren, alternativen Reduktionsmitteln, die für trockene Silbersysteme beschrieben wurden, gehören Amidoxime, wie Phenylamidoxim, 2-Thienylamidoxim und p-Phenoxyphenylamidoxim, Azine (zum Beispiel 4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehydhydrazin), eine Kombination von aliphatischen Carboxylsäurearylhidraziden und Ascorbinsäure, wie 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-propionyl- $\beta$ -phenylhydrazid in Kombination mit Ascorbinsäure, eine Kombination von Polyhydroxybenzol und Hydroxylamin, einem Reduktionsmittel und/oder einem Hydrazin [zum Beispiel eine Kombination von Hydrochinon und Bis(ethoxyethyl)hydroxylamin], Piperidinoxosereduktionsmittel oder Formyl-4-methylphenylhydrazin, Hydroxaminsäuren (wie Phenylhydroxaminsäure, p-Hydroxyphenylhydroxaminsäure und o-Alaninhydroxaminsäure), eine Kombination von Azinen und Sulfonamidophenolen (zum Beispiel Phenothiazin und 2,6-Dichloro-4-benzolsulfonamidophenol),  $\alpha$ -Cyanophenylacetat-derivate (wie Ethyl- $\alpha$ -cyano-2-methylphenylacetat und Ethyl- $\alpha$ -cyanophenylacetat), Bis-o-naphthole [wie 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl, 6,6'-Dibromo-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl und Bis(2-hydroxy-1-naphthyl)methan], eine Kombination von Bis-o-naphthol und einem 1,3-Dihydroxybenzolderivat (zum Beispiel 2,4-Dihydroxybenzophenon oder 2,4-Dihydroxyacetophenon), 5-Pyrazolone, wie 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, Reduktionsmittel (wie Dimethylaminohexosereduktionsmittel, Anhydrodihydro-amino-hexosereduktionsmittel und Anhydrodihydro-piperidon-hexosereduktionsmittel), Sulfonamidophenol-Reduktionsmittel (wie 2,6-Dichloro-4-benzolsulfonamidophenol und p-Benzolsulfonamidophenol), 2-Phenylindan-1,3-dion und ähnliche Verbindungen, Chromane (wie 2,2-Dimethyl-7-t-butyl-6-hydroxychroman), 1,4-Dihydropyridine (wie 2,6-Dimethoxy-3,5-dicarbethoxy-1,4-dihydropyridin), Bisphenole [wie Bis(2-hydroxy-3-t-butyl-5-methylphenyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, 4,4-Ethyliden-bis(2-t-butyl-6-methylphenol) und 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan], Ascorbinsäurederivate (wie 1-Ascorbylpalmitat, Ascorbylstearat und ungesättigte Aldehyde und Ketone), 3-Pyrazolidone und bestimmte Indan-1,3-dione.

**[0106]** Eine zusätzliche Klasse von Reduktionsmitteln, die als Entwickler verwendet werden kann, besteht aus substituierten Hydrazinen, wozu gehören die Sulfonylhydrazide, die in der US-A-5 464 738 (Lynch u.A.) beschrieben werden. Noch andere geeignete Reduktionsmittel werden beispielsweise beschrieben in der US-A-3 074 809 (Owen), in der US-A-3 094 417 (Workman), in der US-A-3 080 254 (Grant, Jr.) und in der US-A-3 887 417 (Klein u.A.). Auch können Hilfs-Reduktionsmittel geeignet sein, wie sie beschrieben werden in der US-A-5 981 151 (Leenders u.A.).

**[0107]** Geeignete Co-Entwickler-Reduktionsmittel können ebenfalls verwendet werden, wie solche, die beispielsweise beschrieben werden in der mitschwebenden US-Serial Nr. 09/239,182 (angemeldet am 28. Januar 1999 von Lynch und Skoog). Zu Beispielen von diesen Verbindungen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 2,5-Dioxo-cyclopentancarboxaldehyd; 5-(Hydroxymethylen)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion; 5-(Hydroxymethylen)-1,3-dialkylbarbitursäuren; 2-(Ethoxymethylen)-1H-inden-1,3(2H)-dion.

**[0108]** Zusätzliche Klassen von Reduktionsmitteln, die als Co-Entwickler verwendet werden können, sind Triethylhydrazide und Formylphenylhydrazide, wie sie in der US-A-5 496 695 (Simpson u.A.) beschrieben werden, 3-heteroaromatisch-substituierte Acrylonitrilverbindungen, wie sie in der US-A-5 635 339 (Murray) beschrieben werden, 2-substituierte Malondialdehydverbindungen, wie sie in der US-A-5 654 130 (Murray) beschrieben werden, substituierte Propenitrile, wie sie in der US-A-5 686 228 (Murray u.A.) beschrieben werden und 4-substituierte Isoxazolverbindungen, wie sie in der US-A-5 705 324 (Murray) beschrieben werden, 2,5-Dioxo-cyclopentancarboxaldehyde, 5-(Hydroxymethylen)-1,3-dialkylbarbitursäuren und 2-(Ethoxymethylen)-1H-inden-1,3(2H)-dione. Zusätzliche Entwickler werden in der US-A-6 100 022 (Inoue u.A.) beschrieben.

**[0109]** Verschiedene, den Kontrast steigernde Verbindungen können in einigen fothermografischen Materialien mit speziellen Co-Entwicklern verwendet werden. Zu Beispielen von geeigneten, den Kontrast erhöhenden Verbindungen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Hydroxylamin, Alkanolamine und Ammoniumphthalamatverbindungen, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der US-A-5 545 505 (Simpson), Hydroxaminsäureverbindungen, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der US-A-5 545 507 (Simpson u.A.), N-Acylhydrazinverbindungen, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der US-A-5 558 983 (Simpson u.A.) und Wasserstoffatom-Donorverbindungen, wie sie in der US-A-5 637 449 (Harring u.A.) beschrieben werden.

**[0110]** Diese Reduktionsmittel (oder Mischungen hiervon), die hier beschrieben werden, liegen im Allgemeinen in Mengen von 1 bis 10 % (Trockengewicht) der Emulsionsschicht vor. Im Falle von mehrschichtigen Konstruktionen, falls das Reduktionsmittel einer Schicht zugesetzt wird, die eine andere Schicht ist, als eine Emulsionsschicht, können geringfügig höhere Anteile von 2 bis 15 Gew.-% wünschenswerter sein. Jeder Co-Entwickler kann im Allgemeinen in einer Menge von 0,001 % bis 1,5 % (Trockengewicht) der Emulsionsschichtbeschichtung vorliegen.



## Andere Zusätze

**[0111]** Die thermografischen und fothermografischen Materialien der Erfindung können ferner andere Additive enthalten, wie Stabilisatoren zur Erhöhung der Lebensdauer, Toner, Antischleiermittel, den Kontrast steigernde Mittel, Entwicklungsbeschleuniger, Acutance-Farbstoffe, Nach-Entwicklungs-Stabilisatoren oder Stabilisator-Vorläufer und andere, das Bild modifizierende Mittel, die für den Fachmann leicht erkennbar sind.

**[0112]** Die Materialien der vorliegenden Erfindung können ferner gegenüber einer Erzeugung von Schleier geschützt werden und sie können stabilisiert werden gegenüber einem Empfindlichkeitsverlust während der Aufbewahrung. Obgleich für die Praxis der Erfindung nicht erforderlich, kann es vorteilhaft sein, Quecksilber (II) Salze zu der oder den Emulsionsschichten als Antischleiermittel zuzusetzen. Bevorzugte Quecksilber (II) Salze für diesen Zweck sind Mercuriacetat und Mercuribromid. Zu anderen geeigneten Quecksilbersalzen gehören jene, die in der US-A-2 728 663 (Allen) beschrieben werden.

**[0113]** Zu anderen geeigneten Antischleiermitteln und Stabilisatoren, die allein oder in Kombination miteinander verwendet werden können, gehören Thiazoliumsalze, wie sie in der US-A-2 131 038 (Staud) beschrieben werden und in der US-A-2 694 716 (Allen), Azaindene, wie sie beschrieben werden in der US-A-2 886 437 (Piper), Triazaindolizine, wie sie beschrieben werden in der US-A-2 444 605 (Heimbach), die Urazole, die beschrieben werden in der US-A-3 287 135 (Anderson), Sulfobrenzkatechine, wie sie beschrieben werden in der US-A-3 235 652 (Kennard), die Oxime, die in der GB 623 448 (Carrol u.A.) beschrieben werden, polyvalente Metallsalze, wie sie beschrieben werden in der US-A-2 839 405 (Jones), Thiuroniumsalze, wie sie beschrieben werden in der US-A-3 220 839 (Herz), Palladium-, Platin- und Goldsalze, wie sie beschrieben werden in der US-A-2 566 263 (Trirelli) und in der US-A-2 597 915 (Damshroder) und 2-(Tribromomethylsulfonyl)chinolinverbindungen, wie sie beschrieben werden in der US-A-5 460 938 (Kirk u.A.). Stabilisator-Vorläuferverbindungen, die Stabilisatoren bei Einwirkung von Wärme während der Entwicklung freisetzen, können ebenfalls verwendet werden. Derartige Vorläuferverbindungen werden beispielsweise beschrieben in der US-A-5 158 866 (Simpson u.A.), in der US-A-5 175 081 (Krepiski u.A.), in der US-A-5 298 390 (Sakizadeh u.A.) und in der US-A-5 300 420 (Kenney u.A.).

**[0114]** Weiterhin haben sich bestimmte substituierte Sulfonylderivate von Benzotriazolen (zum Beispiel Alkylsulfonylbenzotriazole und Arylsulfonylbenzotriazole) als geeignete, stabilisierende Verbindungen erwiesen (zum Beispiel zur Nach-Entwicklungs-Print-Stabilisierung), wie sie beschrieben werden in der mitschwebenden US-Serial Nr. 09/301,652 (angemeldet am 28. April 1999 von Kong, Sakizadeh, LaBelle, Spahl und Skoug).

**[0115]** Ferner werden andere spezielle, geeignete Antischleiermittel/Stabilisatoren im größeren Detail in der US-A-6 083 681 (Lynch u.A.) beschrieben.

**[0116]** Andere Antischleiermittel sind Bromwasserstoffsäuresalze von heterozyklischen Verbindungen (wie Pyridiniumhydrobromidperbromid), wie sie zum Beispiel beschrieben werden in der US-A-5 028 523 (Skoug), Verbindungen mit  $-SO_2CBr_3$ -Gruppen, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der US-A-5 594 143 (Kirk u.A.) und in der US-A-5 374 514 (Kirk u.A.), Benzoylsäureverbindungen, wie sie zum Beispiel beschrieben werden in der US-A-4 784 939 (Pham), substituierte Propennitrilverbindungen, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der US-A-5 686 228 (Murray u.A.), Silyl-blockierte Verbindungen, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der US-A-5 358 843 (Sakizadeh u.A.), Vinylsulfone, wie sie zum Beispiel beschrieben werden in der EP-A-0 600 589 (Philip, Jr. u.A.) und in der EP-A-0 600 586 (Philip, Jr. u.A.) und Tribromomethylketone, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der in EP-A-0 600 587 (Oliff u.A.).

**[0117]** Vorzugsweise enthalten die Materialien dieser Erfindung ein oder mehrere Polyhalo-Antischleiermittel, die ein oder mehrere Polyhalo-Substituenten aufweisen, wozu gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Dichloro-, Dibromo-, Trichloro- und Tribromogruppen. Die Antischleiermittel können aliphatische, alizyklische oder aromatische Verbindungen sein, wozu gehören aromatische, heterozyklische und carbozyklische Verbindungen.

**[0118]** Die Verwendung von "Tonern" oder Derivaten hiervon, die das Bild verbessern, ist höchst wünschenswert. Falls verwendet liegt ein Toner vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 10 % vor und weiter bevorzugt in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-Trockengewicht der Schicht, in die er eingeführt wurde. Toner können in die fothermografische Emulsionsschicht eingeführt werden oder in eine angrenzende Schicht. Toner sind auf dem fothermografischen Gebiet allgemein bekannte Materialien, wie sie beschrieben werden in der US-A-3 080 254 (Grant, Jr.), in der US-A-3 847 612 (Winslow),

in der US-A-4 123 282 (Winslow), in der US-A-4 082 901 (Laridon u.A.), in der US-A-3 074 809 (Owen), in der US-A-3 446 648 (Workman), in der US-A-3 844 797 (Willems u.A.), in der US-A-3 951 660 (Hagemann u.A.), in der US-A-5 599 647 (Defieuw u.A.) und in der GB 1 439 478 (AGFA).

**[0119]** Zu Beispielen von Tonern gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Phthalimid und N-Hydroxyphthalimid, zyklische Imide (wie Succinimid), Pyrazolin-5-one, Chinazolinon, 1-Phenylurazol, 3-Phenyl-2-pyrazolin-5-on und 2,4-Thiazolidindion, Naphthalimide (wie N-Hydroxy-1,8-naphthalimid), Cobaltkomplexe [wie Hexaammincobalt(3+)trifluoroacetat], Mercaptane (wie 3-Mercapto-1,2,4-triazol; 2,4-Dimercaptopyrimidin; 3-Mercapto-4,5-diphenyl-1,2,4-triazol und 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol); N-(Aminomethyl)aryldicarboximide [wie (N,N-Dimethylaminomethyl)phthalimid und N-(Dimethylaminomethyl)naphthalin-2,3-dicarboximid, eine Kombination von blockierten Pyrazolen, Isothiuroniumderivaten und bestimmten Fotobleichmitteln [wie eine Kombination von N,N'-Hexamethylen-bis(1-carbamoyl-3,5-dimethylpyrazol); 1,8-(3,6-Diazaoc-tan)bis(isothiuronium)trifluoroacetat und 2-(Tribromomethylsulfonylbenzothiazol)], Merocyaninfarbstoffe (wie 3-Ethyl-5-[(3-ethyl-2-benzothiazolinylyden)-1-methyl-ethyliden]-2-thio-2,4-o-azolidindion); Phthalazin und Derivate hiervon [wie jene, die beschrieben werden in der US-A-6 146 822 (Asanuma u.A.)], Phthalazinon und Phthalazinonderivate oder Metallsalze von diesen Derivaten (wie 4-(1-Naphthyl) phthalazinon, 6-Chlorophthalazinon, 5,7-Dimethoxyphthalazinon und 2,3-Dihydro-1,4-phthalazinon), eine Kombination von Phthalazin (oder Derivaten hiervon) plus einem Phthalsäurederivate oder mehreren Phthalsäurederivaten (wie Phthalsäure, 4-Methylphthalsäure, 4-Ni-trophthalsäure und Tetrachlorophthalsäureanhydrid), Chinazolidione, Benzoxazin- oder Naphthoxazinderivate, Rhodiumkomplexe, die nicht nur als den Ton modifizierende Mittel wirken, sondern auch als Lieferanten von Halogenidionen für die Silberhalogenidformation in situ [wie Ammoniumhexachlororhodat (III), Rhodumbromid, Rhodiumnitrat und Kaliumhexachlororhodat (III)], anorganische Peroxide und Persulfate (wie Ammoniumperoxydisulfat und Wasserstoffperoxid), Benzoxazin-2,4-dione (wie 1,3-Benzoxazin-2,4-dion, 8-Methyl-1,3-benzoxazin-2,4-dion und 6-Nitro-1,3-benzoxazin-2,4-dion), Pyrimidine und asym. Triazine (wie 2,4-Dihydroxypyrimidin, 2-Hydroxy-4-aminopyrimidin und Azauracil) und Tetraazapentalenderivate (wie 3,6-Dimercapto-1,4-diphenyl-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalen und 1,4-Di-(o-chlorophenyl)-3,6-dimercapto-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalen).

#### Bindemittel

**[0120]** Der Fotokatalysator (wie das fotosensitive Silberhalogenid), der nicht-fotosensitive Lieferant von reduzierbaren Silberionen, die Reduktionsmittel-Zusammensetzung und beliebige andere Additive, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden im Allgemeinen einem oder mehreren Bindemitteln zugesetzt, die entweder hydrophil oder hydrophob sind. Somit können entweder wässrige Formulierungen oder solche auf Lösungsmittelbasis zur Herstellung der Materialien der Erfindung verwendet werden. Auch können Mischungen von einem Typ oder beiden Typen der Bindemittel verwendet werden. Vorzugsweise wird das Bindemittel aus hydrophoben, polymeren Materialien ausgewählt, wie zum Beispiel natürlichen oder synthetischen Harzen, die ausreichend polar sind, um die anderen Bestandteile in Lösung oder in Suspension zu halten.

**[0121]** Zu Beispielen von typischen, hydrophoben Bindemitteln gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Polyolefine, Polyester, Polystyrole, Polyacrylonitril, Polycarbonate, Methacrylatcopolymer, Maleinanhidridesterpolymer, Butadien-Styrolcopolymer und andere Materialien, die für den Fachmann leicht erkennbar sind. Copolymer (einschließlich Terpolymer) fallen ebenfalls in die Definition der Polymeren. Die Polyvinylacetale (wie Polyvinylbutyral und Polyvinylformal) und Vinylcopolymeren (wie Polyvinylacetat und Polyvinylchlorid) sind besonders bevorzugt. Besonders geeignete Bindemittel sind Polyvinylbutyralharze, die erhältlich sind als BUTVAR® B79 (Solutia, Inc.) und Pioloform BS-18 oder Pioloform BL-16 (Wacker Chemical Company).

**[0122]** Zu Beispielen von geeigneten, hydrophilen Bindemitteln gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Gelatine und gelatineartige Derivate (gehärtet oder ungehärtet), Cellulosematerialien, wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Hydroxymethylcellulose, Acrylamid/Methacrylamidpolymer, Acryl/Methacrylpolymer, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylacetate, Polyvinylalkohole und Polysaccharide (wie Dextrane und Stärkeether).

**[0123]** Härter für verschiedene Mittel können, falls erwünscht, vorhanden sein. Geeignete Härtungsmittel sind allgemein bekannt und hierzu gehören Diisocyanatverbindungen, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der EP-0 600 586B1 und Vinylsulfonverbindungen, wie sie beschrieben werden in der EP-0 600 589B1.

**[0124]** In den Fällen, in denen die Anteile und Aktivitäten der thermografischen und fothermografischen Ma-

terialien eine besondere Entwicklungszeit und Entwicklungstemperatur erfordern, muss das Bindemittel oder müssen die Bindemittel diesen Bedingungen widerstehen. Im Allgemeinen ist es vorteilhaft, wenn das Bindemittel nicht zersetzt wird oder seine strukturelle Integrität verliert, wenn es 60 Sekunden lang auf 120 °C erhitzt wird. Weiter bevorzugt soll es sich nicht zersetzen oder seine strukturelle Integrität verlieren, wenn es 60 Sekunden lang auf 177 °C erhitzt wird.

**[0125]** Das polymere Bindemittel oder die polymeren Bindemittel werden in einer Menge verwendet, die ausreicht, um die dispergierten Komponenten zu tragen. Der wirksame Bereich kann in geeigneter Weise von dem Fachmann festgestellt werden. Vorzugsweise wird ein Bindemittel in einer Menge von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% verwendet und weiter bevorzugt in einer Menge von 20 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-Trockengewicht der Schicht, in der es vorliegt.

#### Trägermaterialien

**[0126]** Die thermografischen und fothermografischen Materialien dieser Erfindung enthalten einen Polymerträger, der vorzugsweise ein flexibler, transparenter Film ist, der jede beliebige erwünschte Dicke hat und besteht aus einem oder mehreren polymeren Materialien, in Abhängigkeit von seiner Verwendung. Die Träger sind im Allgemeinen transparent (insbesondere, wenn das Material als Fotomaske verwendet wird) oder mindestens transluzent, doch können in machen Fällen auch opaque Träger geeignet sein. Erforderlich ist, dass sie dimensionsstabil während der thermischen Entwicklung sind und geeignete, adhäsive Eigenschaften bezüglich der aufliegenden Schichten aufweisen. Zu geeigneten, polymeren Materialien für die Herstellung derartiger Träger gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Polyester (wie Polyethylenterephthalat und Polyethylnaphthalat), Celluloseacetat und andere Celluloseester, Polyvinylacetal, Polyolefine (wie Polyethylen und Polypropylen), Polycarbonate und Polystyrole (und Polymere von Styrolderivaten). Bevorzugte Träger sind aufgebaut aus Polymeren mit einer guten Wärmestabilität, wie Polyestern und Polycarbonaten. Ein Polyethylenterephthalatfilm ist der am meisten bevorzugte Träger. Verschiedene Trägermaterialien werden beispielsweise beschrieben in gust 1979, Nr. 18431. Ein Verfahren zur Herstellung von dimensionsstabilen Polyesterfilmen wird beschrieben in Research Disclosure, September 1999, Nr. 42536.

**[0127]** Auch können opaque Träger verwendet werden, wie gefärbte Polymerfilme und mit Harz beschichtete Papiere, die gegenüber hohen Temperaturen stabil sind.

**[0128]** Trägermaterialien können verschiedene Färbemittel enthalten, Pigmente, Lichthofschutzfarbstoffe oder Acutance-Farbstoffe, falls dies erwünscht ist. Trägermaterialien können unter Anwendung üblicher Verfahren behandelt werden (zum Beispiel einer Corona-Entladung unterworfen werden), um die Adhäsion der aufliegenden Schichten zu verbessern oder es können die Haftung verbessernde oder andere die Adhäsion fördernde Schichten verwendet werden. Zu geeigneten, die Haftung verbessernden Schichten-Formulierungen gehören jene, die üblicherweise im Falle fotografischer Materialien verwendet werden, wie Vinylidenhalidpolymere.

#### Fothermografische Formulierungen

**[0129]** Die Formulierung für die Emulsionsschicht oder die Emulsionsschichten können hergestellt werden durch Lösen oder Dispergieren eines hydrophoben Bindemittels, des Fotokatalysators für fothermografische Materialien, den nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen, der reduzierenden Zusammensetzung und gegebenenfalls Zusätzen in einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, 2-Butanon, Aceton oder Tetrahydrofuran.

**[0130]** Alternativ können diese Komponenten mit einem hydrophilen Bindemittel in Wasser formuliert werden oder in Mischungen aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel, um Beschichtungsformulierungen auf Wasserbasis zu erzeugen.

**[0131]** Thermografische und fothermografische Materialien dieser Erfindung können ferner Plastifizierungsmittel und Gleitmittel enthalten, wie Polyalkohole und Diöle des Typs, der in der US-A-2 960 404 (Milton u.A.) beschrieben wird, Fettsäuren oder Ester, wie jene, die in der US-A-2 588 765 (Robijns) beschrieben werden und in der US-A-3 121 060 (Duane) und Siliconharze, wie jene, die in der GB 955 061 (DuPont) beschrieben werden. Die Materialien können ferner Mattierungsmittel enthalten, wie Stärke, Titandioxid, Zinkoxid, Kieselsäure und Polymerkügelchen, einschließlich der Kügelchen des Typs, der in der US-A-2 992 101 (Jelley u.A.) beschrieben wird und in der US-A-2 701 245 (Lynn). Polymere, fluorierte, oberflächenaktive Mittel können ebenfalls für eine oder mehrere Schichten der Bildaufzeichnungs-Materialien für verschiedene Zwecke geeig-

net sein, wie für eine verbessernde Beschichtbarkeit und verbesserte Gleichförmigkeit der optischen Dichte, wie es in der US-A-5 468 603 (Kub) beschrieben wird.

**[0132]** Die EP-A-0 792 476 (Geisler u.A.) beschreibt verschiedene Mittel zur Modifizierung der fothermografischen Materialien, um den als "Woodgrain-" Effekt bekannten Effekt oder eine ungleichmäßige, optische Dichte zu reduzieren. Dieser Effekt kann reduziert werden oder eliminiert werden durch verschiedene Mittel, einschließlich der Behandlung des Trägers durch Zusatz von Mattierungsmitteln zur Deckschicht unter Verwendung von Acutance-Farbstoffen in bestimmten Schichten oder durch Anwendung anderer Verfahren, die in den aufgeführten Publikationen beschrieben werden.

**[0133]** Die thermografischen und fothermografischen Materialien können antistatische Schichten oder leitende Schichten aufweisen. Derartige Schichten können lösliche Salze enthalten (zum Beispiel Chloride oder Nitrate), aufgedampfte Metallschichten oder ionische Polymere, wie jene, die beschrieben werden in der US-A-2 861 056 (Minsk) und in der US-A-3 206 312 (Sterman u.A.) oder unlösliche, anorganische Salze, wie jene, die beschrieben werden in der US-A-3 428 451 (Trevoy), elektroleitfähige Unterschichten, wie jene, die beschrieben werden in der US-A-5 310 640 (Markin u.A.), elektronisch leitende Metallantimontteilchen, wie jene, die in der US-A-5 368 995 (Christian u.A.) beschrieben werden, und elektrisch leitende, Metall enthaltende Teilchen, die in einem polymeren Bindemittel dispergiert sind, wie jene, die in der EP-A-0 678 776 (Melpolder u.A.) beschrieben werden. Andere antistatische Mittel sind aus dem Stande der Technik allgemein bekannt.

**[0134]** Die thermografischen und fothermografischen Materialien können aus einer oder mehreren Schichten auf einem Träger aufgebaut sein. Materialien mit einer einzelnen Schicht sollten den Fotokatalysator (im Falle von fothermografischen Materialien), den nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen, die reduzierende Zusammensetzung, das Bindemittel wie auch gegebenenfalls verwendete Materialien, wie Toner, Acutance-Farbstoffe, Beschichtungshilfsmittel und andere Zusätze enthalten.

**[0135]** Konstruktionen mit zwei Schichten mit einer einzelnen Bildaufzeichnungsschicht, die sämtliche Bestandteile aufweist und mit einer schützenden Deckschicht, befinden sich ganz allgemein unter den Materialien dieser Erfindung. Jedoch sind auch aus zwei Schichten bestehende Konstruktionen geeignet, die den Fotokatalysator und den nicht-fotosensitiven Lieferanten von reduzierbaren Silberionen in einer Bildaufzeichnungsschicht enthalten (gewöhnlich der Schicht benachbart zum Träger) und die die reduzierende Zusammensetzung und andere Bestandteile in der zweiten Bildaufzeichnungsschicht enthalten oder in denen die Bestandteile in beiden Schichten verteilt vorliegen.

**[0136]** Schichten zur Förderung der Adhäsion von einer Schicht gegenüber einer anderen Schicht sind ebenfalls bekannt, beispielsweise aus der US-A-5 891 610 (Bauer u.A.), der US-A-5 804 365 (Bauer u.A.) und aus der US-A-4 741 992 (Przezdziecki). Die Adhäsion kann ferner gefördert werden unter Verwendung von speziellen, polymeren, adhäsiven Materialien, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der US-A-5 928 857 (Geisler u.A.).

**[0137]** Thermografische und fothermografische Formulierungen, wie hier beschrieben, können nach verschiedenen Beschichtungsverfahren hergestellt werden, wozu gehören die Beschichtung mit einem mit einem Draht umwickelten Stab, die Tauchbeschichtung, die Luftmesserbeschichtung, die Vorhangbeschichtung, die Gleittrichterbeschichtung oder die Extrusionsbeschichtung unter Verwendung von Beschichtungstrichtern des Typs, der in der A-2 681 294 (Beguín) beschrieben wird. Die Schichten können nacheinander aufgetragen werden oder es können zwei oder mehr Schichten gleichzeitig aufgetragen werden nach Verfahren, wie sie beschrieben werden in der US-A-2 761 791 (Russell), der US-A-4 001 024 (Dittman u.A.), der US-A-4 569 863 (Keopke u.A.), der US-A-5 340 613 (Hanzalik u.A.), der US-A-5 405 740 (LaBelle), der US-A-5 415 993 (Hanzalik u.A.), der US-A-5 525 376 (Leopard), der US-A-5 733 608 (Kessel u.A.), der US-A-5 849 363 (Yapel u.A.), der US-A-5 843 530 (Jerry u.A.), der US-A-5 861 195 (Bhave u.A.) und der GB 837 095 (Ilford). Ein typischer Beschichtungsspalt für die Emulsionsschicht kann bei 10 bis 750 µm liegen und die Schicht kann mit umgewälzter Luft bei einer Temperatur von 20 °C bis 100 °C getrocknet werden. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die Dicke der Schichte so ausgewählt wird, dass die maximalen Bilddichten größer als 0,2 sind und weiter bevorzugt bei 0,5 bis 5,0 oder darüber liegen, gemessen mit einem Densitometer vom Typ MacBeth Color Densitometer Model TD 504.

**[0138]** Werden die Schichten gleichzeitig aufgetragen unter Anwendung verschiedener Beschichtungsverfahren, so kann eine "Träger-" Schicht-Formulierung angewandt werden mit einer aus einer einzelnen Phase bestehenden Mischung der zwei oder mehr Polymeren, wie oben beschrieben. Derartige Formulierungen werden beschrieben in der WO 00/50957, angemeldet am 31. August 2000 von Ludemann u.A.

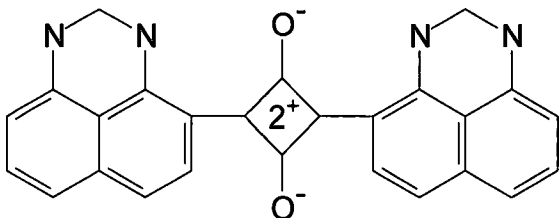
**[0139]** Spreneffekte und andere Oberflächen-Anomalitäten können in den Materialien der Erfindung reduziert werden durch Einführung eines fluorierten Polymeren, wie es beispielsweise beschrieben wird in der US-A-5 532 121 (Yonkonski u.A.) oder durch Anwendung besonderer Trocknungstechniken, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der US-A-5 621 983 (Ludemann u.A.).

**[0140]** Vorzugsweise werden zwei oder mehr Schichten auf einen Filmträger aufgebracht unter Anwendung einer Gleittrichterbeschichtung. Die erste Schicht kann auf die zweite Schicht aufgebracht werden, während die zweite Schicht noch feucht ist. Die erste und die zweite Flüssigkeit, die zum Auftragen dieser Schichten verwendet werden, können die gleichen oder verschiedene, organische Lösungsmittel (oder Mischungen von organischen Lösungsmitteln) enthalten.

**[0141]** Obgleich die erste Schicht und die zweite Schicht auf eine Seite des Filmträgers aufgetragen werden können, kann das Verfahren auch die Erzeugung von einer oder mehreren zusätzlichen Schichten auf der gegenüberliegenden Seite oder Rückseite des Polymerträgers einschließen, einschließlich einer Lichthofschuttschicht, einer antistatisch wirksamen Schicht oder einer Schicht, die ein Mattierungsmittel enthält (wie Kieselsäure) oder eine Kombination von derartigen Schichten. Es ist ferner festzustellen, dass die thermografischen und fothermografischen Materialien dieser Erfindung Emulsionsschichten auf beiden Seiten des Trägers aufweisen können.

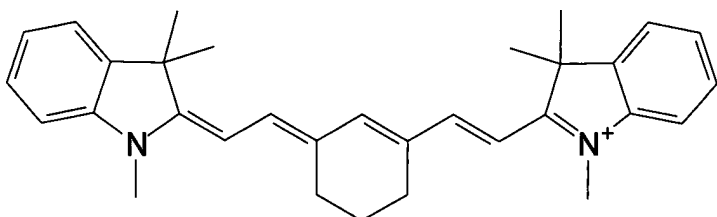
**[0142]** Um die Bildschärfe zu fördern, können die fothermografischen Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Schichten aufweisen, die Acutance- und/oder Lichthofschutzfarbstoffe enthalten. Diese Schichten werden derart ausgewählt, dass sie eine Absorption nahe der Exponierungswellenlänge aufweisen und sie sind so ausgestaltet, dass sie gestreutes Licht absorbieren. Ein oder mehrere Lichthofschutzfarbstoffe können in eine oder mehrere Lichthofschuttschichten nach bekannten Methoden eingeführt werden unter Erzeugung einer Lichthofschutz-Rückschicht, einer Lichthofschutz-Unterschicht oder einer Lichthofschutz-Deckschicht. Zusätzlich kann einer oder können mehrere Acutance-Farbstoffe in eine oder mehrere Vorderseiten-Schichten eingeführt werden, wie die fothermografische Emulsionsschicht, eine Primerschicht, eine Unterschicht oder eine Deckschicht unter Anwendung bekannter Methoden. Vorzugsweise enthalten die fothermografischen Materialien dieser Erfindung eine Lichthofschutz-Beschichtung auf der Trägerseite gegenüber der Seite, auf der sich die Emulsions- und Deckschichten befinden.

**[0143]** Zu Farbstoffen, die besonders als Lichthofschutz- und Acutance-Farbstoffe geeignet sind, gehören Dihydroperimidinsquarain-Farbstoffe mit einem Kern, der durch die folgende, allgemeine Struktur dargestellt wird:



**[0144]** Details derartiger Farbstoffe mit dem Dihydroperimidinsquarain-Kern und Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe finden sich in der US-A-6 063 560 (Suzuki u.A.) und in der US-A-5 380 635 (Gomez u.A.). Diese Farbstoffe können ebenfalls als Acutance-Farbstoffe in den Vorderseiten-Schichten der Materialien dieser Erfindung verwendet werden. Ein besonders geeigneter Dihydroperimidinsquarain-Farbstoff besteht aus Cyclobutendylium, 1,3-bis[2,3-dihydro-2,2-bis[[1-oxohexyl]oxy]methyl]-1H-perimidin-4-yl]-2,4-dihydroxy-, Bis(inneres Salz).

**[0145]** Zu Farbstoffen, die besonders als Antilichthofschutz-Farbstoffe in einer rückseitigen Schicht des fothermografischen Materials geeignet sind, gehören auch Indolenincyanin-Farbstoffe mit einem Kern, der durch die folgende, allgemeine Struktur dargestellt wird:



**[0146]** Details derartiger Lichthofschutz-Farbstoffe mit dem Indolenincyanin-Kern und Verfahren zur Herstel-

lung derartiger Farbstoffe werden beschrieben in der EP-A-0 342 810 (Leichter). Ein besonders geeigneter Cyanin-Farbstoff, die Verbindung (6), wie hier beschrieben, besteht aus 3H-Indolium, 2-[2-[2-chloro-3-[(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)ethyliden]-5-methyl-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,3,3-trimethyl-, Perchlorat.

**[0147]** Es ist ferner im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, Acutance- oder Lichthofschutz-Farbstoffe zu verwenden, die durch Einwirkung von Wärme während der Entwicklung entfärbt werden. Farbstoffe und Konstruktionen, die diese Typen von Farbstoffen verwenden, werden beschrieben beispielsweise in der US-A-5 135 842 (Kitchin u.A.), in der US-A-5 266 452 (Kitchin u.A.), in der US-A-5 314 795 (Helland u.A.) und in der EP-A-0 911 693 (Sakurada u.A.).

#### Bildaufzeichnung/Entwicklung

**[0148]** Während in den Bildaufzeichnungsmaterialien der vorliegenden Erfindung Bilder in jeder geeigneten Weise aufgezeichnet werden können, die dem Typ des Materials entspricht, unter Anwendung beliebiger, geeigneter Bildaufzeichnungsquellen (in typischer Weise mittels einigen Typen von Strahlung oder elektronischem Signal für fothermografische Materialien und einigen Typen von thermischen Quellen für thermografische Materialien) ist die folgende Diskussion gerichtet auf bevorzugte Bildaufzeichnungsmittel für fothermografische Materialien. Im Allgemeinen sind die Materialien gegenüber Strahlung im Bereich von 300 bis 850 nm empfindlich.

**[0149]** Eine Bildaufzeichnung kann erreicht werden durch Exponierung der fothermografischen Materialien mit einer geeigneten Strahlungsquelle, der gegenüber die Materialien empfindlich sind, wozu gehören eine Strahlungsquelle für ultraviolettes Licht, sichtbares Licht oder für nahe infrarote Strahlung und infrarote Strahlung unter Erzeugung eines Latentbildes. Geeignete Exponierungsmittel sind allgemein bekannt und hierzu gehören Laserdioden, die Strahlung in dem gewünschten Bereich emittieren, Fotodioden und andere Strahlungsquellen, die im Stande der Technik beschrieben werden, einschließlich in der Literaturstelle Research Disclosure, September 1996, Nr. 38957 (wie Sonnenlicht, Xenonlampen und fluoreszierende Lampen). Besonders geeignete Exponierungsmittel verwenden Laserdioden, einschließlich Laserdioden, die moduliert sind zur Erhöhung der Bildaufzeichnungs-Wirksamkeit unter Anwendung einer Technik, die bekannt ist als multilongitudinale Exponierungstechnik, wie sie beschrieben wird in der US-A-5 780 207 (Mohapatra u.A.). Andere Exponierungstechniken werden beschrieben in der US-A-5 493 327 (McCallum u.A.).

**[0150]** Bei der Verwendung der Materialien dieser Erfindung sind die Entwicklungsbedingungen verschieden in Abhängigkeit von der Konstruktion der Materialien, doch umfassen sie in typischer Weise eine Erhitzung des bildweise exponierten Materials auf eine geeignete, erhöhte Temperatur. Dies bedeutet, dass das Latentbild entwickelt werden kann durch Erhitzung des exponierten Materials auf eine mäßig erhöhte Temperatur von beispielsweise 50 °C bis 250 °C (vorzugsweise von 80 °C bis 200 °C) und weiter bevorzugt auf eine Temperatur von 100 °C bis 200 °C) eine ausreichende Zeitspanne lang, im Allgemeinen 1 bis 120 Sekunden lang. Die Erhitzung kann erfolgen unter Anwendung beliebiger geeigneter Erhitzungsmittel, wie einer heißen Platte, einem Bügeleisen, einer heißen Walze oder einem Heizbad.

**[0151]** Im Falle einiger Methoden erfolgt die Entwicklung in zwei Stufen. Die thermische Entwicklung findet statt bei einer höheren Temperatur während einer kürzeren Zeitspanne (beispielsweise bei 150 °C bei bis zu 10 Sekunden), gefolgt von einer thermischen Diffusion bei einer geringeren Temperatur (zum Beispiel bei 80 °C) in Gegenwart eines Übertragungs-Lösungsmittels.

#### Verwendung als Fotomaske

**[0152]** Die thermografischen und fothermografischen Materialien der vorliegenden Erfindung sind ausreichend durchlässig im Bereich von 350 bis 450 nm in Bereichen, in denen kein Bild aufgezeichnet wurde, um ihre Verwendung in einem Verfahren zu ermöglichen, in dem eine nachfolgende Exponierung eines Bildaufzeichnungsmediums erfolgt, das empfindlich ist für eine ultraviolette Strahlung oder kurzwellige, sichtbare Strahlung. Beispielsweise führt eine Bildaufzeichnung in den Materialien und eine nachfolgende Entwicklung zu einem sichtbaren Bild. Die durch Einwirkung von Wärme entwickelten, fothermografischen Materialien absorbieren ultraviolette Strahlung oder kurzwellige, sichtbare Strahlung in den Bereichen, in denen sich ein sichtbares Bild befindet, und sie lassen ultraviolette Strahlung oder kurzwellige, sichtbare Strahlung durch in den Bereichen, in denen sich kein sichtbares Bild befindet. Die durch Wärme entwickelten Materialien können dann als Maske verwendet werden und zwischen einer Quelle für Bildaufzeichnungsstrahlung (wie einer Quelle für ultraviolette Strahlung oder kurzwellige, sichtbare Strahlung) und einen für eine Bildaufzeichnung geeig-

neten Material angeordnet werden, das empfindlich gegenüber einer solchen Bildaufzeichnungsstrahlung ist, wie einem Photopolymer, einem Diazomaterial, einem Photoresist oder einer fotoempfindlichen Druckplatte. Die Exponierung des für eine Bildaufzeichnung geeigneten Materials (imageable material) mit Bildaufzeichnungsstrahlung durch das sichtbare Bild in dem exponierten und durch Einwirkung von Wärme entwickelten, thermografischen oder fothermografischen Material führt zu einem Bild in dem für eine Bildaufzeichnung geeigneten Material. Dieses Verfahren ist besonders geeignet in den Fällen, in denen das für eine Bildaufzeichnung geeignete Medium eine Druckplatte aufweist und das thermografische oder fothermografische Material als ein Imagesetting-Film dient.

**[0153]** Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Praxis dieser Erfindung und sollen die Erfindung in keiner Weise begrenzen.

#### Beispiele 1–5:

##### Herstellung und Verwendung der thermografischen Materialien zur Bildaufzeichnung

**[0154]** Die Herstellung der nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalze der vorliegenden Erfindung muss in einer speziell definierten Weise durchgeführt werden. Beispielsweise führt ein einfaches Vermischen von zwei unterschiedlichen Silbersalzen von Carboxylfettsäuren in dem gewünschten Verhältnis nicht zu der Kern-Hüllen-Struktur. In entsprechender Weise führt die Bildung der Silbersalze aus einer Mischung von zwei Fettsäuren, wie sie beschrieben wird in der EP-0 964 300 (Loccufier u.A.), nicht zu den Silbercarboxylatsalzen mit einer Kern-Hüllen-Struktur. Im Allgemeinen beginnt die Herstellung der Kern-Hüllen-Silbercarboxylat-Verbindungen der vorliegenden Erfindung mit der Herstellung von dem einen oder von mehreren Silbersalzen, die als "Kern" verwendet werden, worauf sich die Herstellung von dem einen oder von mehreren Silbersalzen anschließt, die für die "Hülle" verwendet werden.

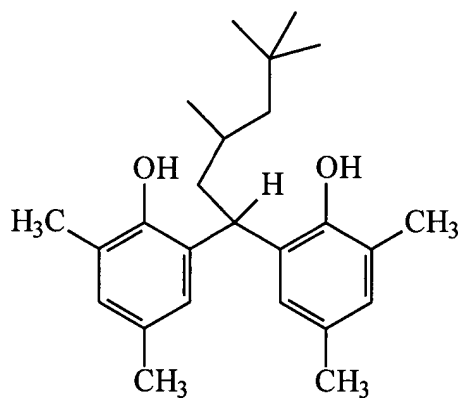
**[0155]** Speziell wurde im Falle einer Ausführungsform die Herstellung eines "Kerns" durchgeführt durch Auflösen von Natriumhydroxid (5 mMole) in Wasser (250 ml) bei Raumtemperatur, worauf sich die Zugabe von Dodecanoessäure (5 mMole) anschloss. Die erhaltene Lösung wurde 5 Minuten lang gerührt. Silbernitrat (10 mMole in 15 ml Wasser) wurde zugegeben unter Erzeugung einer Dispersion des Silberdodecanoates, das als "Kern-" Silbersalz verwendet wurde.

**[0156]** Inzwischen wurde Behensäure (5 mMole) in 250 ml Wasser in Wasser (250 ml) bei 80 °C gelöst, das Natriumhydroxid (5 mMole) enthielt. Nach 5 Minuten langem Rühren wurde die erhaltene Natriumbehenatlösung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und danach zu der Silberdodecanoat-"Kern-" Dispersion zugegeben. Die Zeitwahl war derart, dass das Silberdodecanoat überschüssiges Silbernitrat eine Minute vor der Zugabe des Natriumbehenats enthielt. Die erhaltene Mischung wurde weitere 10 Minuten lang gerührt und filtriert. Das erhaltene, feste Kern-Hüllen-Silbersalz wurde in einem gleichen Volumen Wasser redispersiert, gerührt, gefiltert und an der Luft getrocknet.

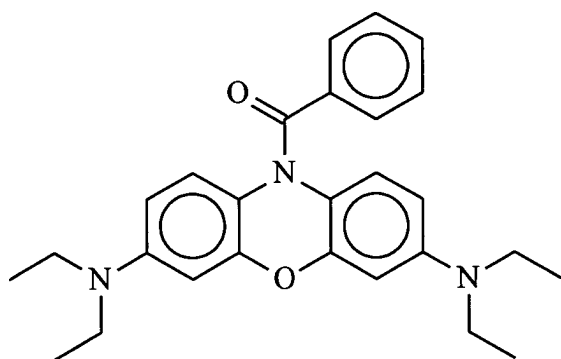
**[0157]** Das umgekehrte Verfahren wurde dazu verwendet, um ein Kern-Hüllen-Silbersalz herzustellen, das einen Silberbehenat-Kern aufwies sowie einer Silberdodecanoat-Hülle.

**[0158]** Die Bildaufzeichnungseigenschaften dieser Kern-Hüllen-Dispersionen wurden untersucht durch Homogenisierung (10 Minuten) einer 3 %-igen Dispersion in Polyvinylbutyral (Pioloform BL-16, Wacker Chemical Company), 10 % Aceton und Auftragen auf einen 4 mil (102 µm) starken, transparenten Polyesterträger in einer Dicke nach gemessen von 100 µm. Die erhaltenen Filme wurden an der Luft getrocknet und mit Entwicklern beschichtet (reduzierende Zusammensetzung), wie unten dargestellt, um thermografische Materialien dieser Erfindung herzustellen. Die Bildaufzeichnungs-Ergebnisse der verschiedenen, thermografischen Materialien der Erfindung (Beispiele 1–5) sind in Tabelle I unten zusammengestellt.

**[0159]** Ein Silbersalz wurde ferner hergestellt unter Anwendung der oben beschriebenen Verhältnisse, jedoch wurden die Fettsäuren einfach physikalisch zugemischt vor Zugabe von AgNO<sub>3</sub>. Ein thermografisches Material (Vergleich A) außerhalb der vorliegenden Erfindung wurde in entsprechender Weise hergestellt unter Verwendung dieses gemischten Silbersalzes. Filme, gekennzeichnet als Vergleiche B und C, wurden hergestellt unter Verwendung von homogenen Silbersalzen (keinen Kern-Hüllen-Silbersalzen).



NONOX Entwickler

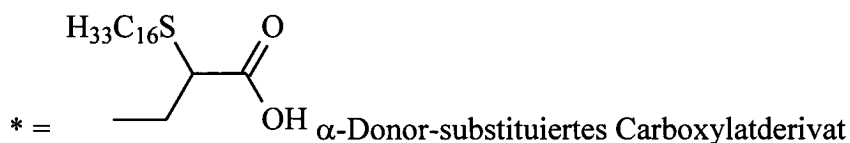


Pergascript Turquoise ("PT")



TABELLE I

Film	Kern	Hülle	Entwickler	Farbe	T <sub>Onset</sub> °C
Vergleich A	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )/Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )		NONOX	Schwarz	135
Vergleich B	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )	”	“	154
Vergleich C	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )	“	“	138
Beispiel 1	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )	“	“	122
Beispiel 2	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )	“	“	130
Beispiel 3	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> )/ Ag(O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> )	“	“	90
Beispiel 4	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> )	Ag-Imidazol	“	“	100
Beispiel 5	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> S)*	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> )	“	“	114
Vergleich A	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )/Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )		“PT”	Blaugrün	140
Vergleich B	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )	“	“	142
Vergleich C	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )	“	“	145
Beispiel 1	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )	“	“	135
Beispiel 2	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> )	“	“	138



[0160] Es ist festzustellen, dass das Silbersalz von Beispiel 3 einen mehrschichtigen Kern-Hüllen-Aufbau hatte. Beispiel 4 hatte ein Silbersalz einer Nicht-Carboxylsäure in der Hülle. Im Falle von Beispiel 5 wurde ein Silbersalz einer α-substituierten Carboxylsäure im Kern verwendet.

Beispiele 6–8:

Herstellung und Bildaufzeichnung in fothermografischen Materialien

[0161] Fothermografische Materialien dieser Erfindung wurden hergestellt durch Einführung von geeigneten Fotokatalysatoren (wie einem Silberhalogenid) mit einem Kern-Hüllen-Silbersalz als den nicht-fotosensitiven Lieferanten von Silberionen und durch Verwendung eines Bindemittels und einer reduzierenden Zusammensetzung (zum Beispiel eines Entwicklers) in entweder der gleichen Schicht oder einer separaten Schicht.

[0162] Das Kern-Hüllen-Silbersalz von Beispiel 2, 3 oder 4 (0,6 g) wurde in Aceton (10 ml) dispergiert, das das Polyvinylbutyral, wie oben angegeben (10 mg), enthält, worauf 15 Minuten lang homogenisiert wurde. Die Zugabe von Calciumbromid (60 mg) in Ethanol (2 ml) erzeugte ~ 20 Mol-% fotosensitive in-situ Silberbromidkörnchen. Nach 15 Minuten wurde Polyvinylbutyral (0,5 g) zugegeben und die Dispersion wurde auf einen transparenten Polyesterträger einer Dicke von 4 mil (102 µm) in einer Schichtstärke von nass gemessen 100 µm aufgetragen und an der Luft getrocknet unter Erzeugung einer Bildaufzeichnungsschicht. Eine Deckschicht-Formulierung mit Polyvinylbutyral (0,3 g), Phthalazin (0,2 g), 4-Methylphthalsäure (0,2 g) und NON-OX-Entwickler (0,2 g) in Ethanol (10 ml) wurde auf die Bildaufzeichnungsschicht aufgebracht in einer Schichtstärke von ~ 50 µm (feucht gemessen) und an der Luft getrocknet.

[0163] Proben wurden untersucht durch Exponierung der Hälfte eines Streifens (längsweise) des Films bei 364 nm unter Verwendung einer ultraviolettes Licht aussendenden Lampe vom Typ Spectraline ENF-24, worauf sich eine thermische Entwicklung unter Verwendung eines thermalen Gradienten-Stabes vom Typ Hot-bench® (Cambridge Instruments, Buffalo, N.Y.) anschloss. In diesen negativ arbeitenden Systemen definieren die onset-Temperaturen des durch Licht aktivierten, thermisch entwickelten Bereiches  $T_{\text{exponiert}}$  und  $T_{\text{unexponiert}}$  die Bildaufzeichnungsfähigkeit der Konstruktion. Die Differenz zwischen diesen  $\Delta T$ , ist ein Maß für den thermischen Entwicklungsspielraum. Die Ergebnisse sind unten in Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

Beispiel	Kern	Hülle	$T_{\text{exponiert}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{unexponiert}} (^\circ\text{C})$	$\Delta T (^\circ\text{C})$
6	$\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19})$	Ag-Imidazol	126	131	5
7	$\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_{22}\text{H}_{43})$	$\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_{23})$	100	103	3
8	$\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_{22}\text{H}_{43})$	$\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{35})/$ $\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19})$	105	115	10

Beispiele 9–10:

## In-situ-Herstellung von Kern-Hüllen-Carboxylatsalzen

[0164] Eine fotothermografische Silberseifen-Dispersion wurde hergestellt, wie in der US-A-5 434 043 beschrieben. Ein zweiter Ligand, Tetrachlorophthalsäure, geeignet zur Koordination mit Silber wurde dann zugegeben und es wurde ihm ermöglicht, einen Austausch mit dem dispergierten Silbersalz herbeizuführen unter Erzeugung einer Hülle von Silbertetrachlorophthalat auf dem Originalkern. Fotothermografische Filme wurden dann ferner hergestellt, wie in der US-A-5 434 043 beschrieben.

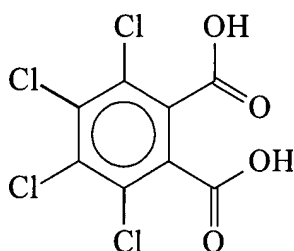
[0165] Wie der folgenden Tabelle III entnehmbar ist, kann Tetrachlorophthalsäure der Formulierung für die Bildaufzeichnungsschicht zugegeben werden, und zwar in bestimmten Mengen, um Kern-Hüllen-Silbersalze in situ zu erzeugen und um eine verbesserte Bildaufzeichnungsfähigkeit herbeizuführen, d.h. eine verminderte Veränderung von  $D_{\text{min}}$  im Verlaufe der Zeit. Wie für den Fachmann aus den Daten in Tabelle III ersichtlich, kann die Menge an Tetrachlorophthalsäure optimiert werden unter Erzeugung der erwünschten Bildstabilität unter Beibehaltung des erwünschten  $D_{\text{max}}$ -Wertes und der Fotoempfindlichkeit. Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt mit 2-Chloro-4-nitrobenzoesäure, 2,4-Dichlorobenzoessäure und p-Bromophenyllessigsäure.

TABELLE III

Beispiel	Menge %*	$D_{\text{min}}$	$D_{\text{max}}$	Empfindl.	$\Delta D_{\text{min}}$
9	5,0	0,242	3,55	1,52	0,009
10	10	0,261	1,44	0,70	-0,002

\*Mol-% von Tetrachlorophthalsäure relativ zum gesamten Silbergehalt

[0166] Tetrachlorophthalsäure hat die folgende Struktur:



## Beispiele 11–12:

Fotothermografische Filme auf Basis eines wässrigen und organischen Lösungsmittels unter Verwendung von vorgebildetem Silberhalogenid

**[0167]** Zwei fotothermografische Materialien der vorliegenden Erfindung wurden in folgender Weise hergestellt. Es wurde rotes Sicherheitslicht verwendet.

**[0168]** Vorgebildete Kern-Hüllen-Silberbromid-Körner (1 g) in Gelatine (0,055 µm Würfel, 1,32mMol/g, Bromid enthaltend Kupfer und 2 % Iodid) wurden zugesetzt zu einer Natriumstearatdispersion (hergestellt von 1,3 g Stearinsäure und 0,18 g Natriumhydroxid in 140 ml Wasser bei 70 °C) und abgekühlt auf 48 °C. Nach 15 Minuten wurde Silbernitrat (0,75 g) in Wasser (10 ml) zugegeben. Nach 20 Minuten langem Rühren unter Umgebungs-Abkühlung wurde Silbernitrat (0,41 g) in Wasser (5 ml) zugegeben, worauf unmittelbar darauf eine Natrium-Decanoatdispersion zugesetzt wurde (hergestellt aus 0,41 g Decanoesäure und 0,088 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser). Nach 15 Minuten wurde die erhaltene Dispersion filtriert und gewaschen. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Silberseifen-Dispersion in zwei Teile unterteilt zur Herstellung von zwei unterschiedlichen, fotothermografischen Filmen.

**[0169]** Der Film von Beispiel 11 wurde hergestellt durch Dispersion der Silberseifen-Dispersion (2 g), wie oben beschrieben, während sie noch feucht war, in Wasser (14 g), enthaltend Gelatine (1 g) von 35 % Lösung bei 45 °C. Phthalazin (0,16 g) wurde zugegeben und die erhaltene Dispersion wurde homogenisiert unter Verwendung eines üblichen Mischers 15 Minuten lang. Diese Formulierung wurde dann in einer Dicke von 100 µm, feucht gemessen, auf einen 4 mil (102 µm) starken, transparenten Polyesterträger aufgebracht und an der Luft getrocknet unter Erzeugung einer Bildaufzeichnungsschicht. Eine Deckschicht-Formulierung, enthaltend Polyvinylbutyral (Pioloform BL-16, 0,3 g), 4-Methylphthalsäure (0,2 g) und NONOX Entwickler (0,2 g) in Ethanol (10 ml), wurde auf die Bildaufzeichnungsschicht aufgebracht in einer Stärke von 30 µm (feucht) und an der Luft getrocknet. Die Ergebnisse der Bildaufzeichnung und Wärme-Entwicklung sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

**[0170]** Der Film von Beispiel 12 wurde hergestellt durch Dispergieren der Silberseifen-Dispersion (0,6 g), wie oben beschrieben, nach der Lufttrocknung, in Aceton (10 g), enthaltend Polyvinylbutyral (12 %-ige Lösung), bei Raumtemperatur. Phthalazin (0,2 g) wurde zugegeben und die erhaltene Dispersion wurde homogenisiert unter Anwendung eines üblichen Mischgerätes 15 Minuten lang. Diese Formulierung wurde dann in einer Dicke, nass gemessen, von 100 µm auf einen (102 µm) starken, transparenten Polyesterträger aufgetragen und an der Luft getrocknet unter Erzeugung einer Bildaufzeichnungsschicht. Eine Deckschicht-Formulierung, enthaltend Polyvinylbutyral (Pioloform BL-16, 0,3 g), 4-Methylphthalsäure (0,2 g) und NONOX-Entwickler (0,2 g) in Ethanol (10 ml), wurde auf die Bildaufzeichnungsschicht aufgebracht in einer Stärke von 30 µm (nass gemessen) und an der Luft getrocknet. Die Ergebnisse der Bildaufzeichnung und der Wärme-Entwicklung sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

TABELLE IV

Beispiel	Kern	Hülle	T <sub>exponiert</sub> (°C)	T <sub>unexponiert</sub> (°C)	ΔT (°C)
11	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> )	115	125	10
12	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> )	Ag(O <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> )	118	120	2

## Patentansprüche

1. Nicht-fotosensitives Silbersalz, gekennzeichnet als ein nicht-fotosensitives Kern-Hüllen-Silbersalz mit: einem Kern mit einem nicht-fotosensitiven ersten Silbersalz mit einem ersten organischen Silber-Koordinationsliganden, und mindestens einer Hülle, die den Kern mindestens teilweise bedeckt, wobei die Hülle ein nicht-fotosensitives zweites Silbersalz mit einem zweiten organischen Silber-Koordinationsliganden aufweist, worin der erste und der zweite organische Silber-Koordinationsligand voneinander verschieden sind und worin das molare Verhältnis von erstem Salz zu zweitem Salz bei 0,01:1 bis 100:1 liegt.

2. Nicht-fotosensitives Kern-Hüllen-Silbersalz nach Anspruch 1, worin das molare Verhältnis von erstem

Salz zu zweitem Salz bei 0,1:1 bis 10:1 liegt.

3. Nicht-fotosensitives Kern-Hüllen-Silbersalz nach Anspruch 1 oder 2, worin eines oder beide der ersten und zweiten organischen Silber-Koordinationsliganden Carboxylate sind.

4. Nicht-fotosensitives Kern-Hüllen-Silbersalz nach Anspruch 3, worin beide der ersten und zweiten organischen Silber-Koordinationsliganden Carboxylate mit unterschiedlichen Kettenlängen sind.

5. Nicht-fotosensitives Kern-Hüllen-Silbersalz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in dem der Kern eine Mischung aus zwei oder mehr verschiedenen Silbersalzen umfasst, oder die Hülle eine Mischung von zwei oder mehr verschiedenen Silbersalzen umfasst, oder sowohl der Kern wie auch die Hülle eine Mischung aus zwei oder mehr verschiedenen Silbersalzen umfassen, solange mindestens ein organischer Silber-Koordinationsligand im Kern verschieden von mindestens einem organischen Silber-Koordinationsliganden in der Hülle ist.

6. Zusammensetzung mit:

- a) einem nicht-fotosensitiven Nicht-Kern-Hüllen-Silbersalz, und
- b) dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin das nicht-fotosensitive Kern-Hüllen-Silbersalz nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

7. Zusammensetzung mit:

- a) einem Bindemittel, und
- b) das sie dadurch gekennzeichnet ist, dass sie weiterhin das nicht-fotosensitive Kern-Hüllen-Silbersalz nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

8. Thermisch-empfindliche Emulsion mit:

- a) einer reduzierenden Zusammensetzung für nicht-fotosensitive Silberionen, und
- b) einem Bindemittel, und
- c) das sie dadurch gekennzeichnet ist, dass sie weiterhin einen Lieferanten für nicht-fotosensitive Silberionen enthält, der das nicht-fotosensitive Kern-Hüllen-Silbersalz nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.

9. Thermisch-empfindliches Bildaufzeichnungsmaterial mit einem Träger, auf dem sich ein oder mehrere Schichten befinden mit:

- a) einer reduzierenden Zusammensetzung für nicht-fotosensitive Silberionen,
- b) einem Bindemittel, und
- c) das dadurch gekennzeichnet ist, dass es weiterhin einen Lieferanten von nicht-fotosensitiven Silberionen enthält, der das nicht-fotosensitive Kern-Hüllen-Silbersalz nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.

10. Fotothermografische Zusammensetzung mit:

- a) einer reduzierenden Zusammensetzung für nicht-fotosensitive Silberionen,
- b) einem Bindemittel,
- c) einem Fotokatalysator, und
- d) das dadurch gekennzeichnet ist, dass es weiterhin einen Lieferanten von nicht-fotosensitiven Silberionen enthält, der das nicht-fotosensitive Kern-Hüllen-Silbersalz nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.

11. Fotothermografische Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin der Fotokatalysator ein Silberhalogenid oder eine Mischung von Silberhalogeniden ist.

12. Fotothermografisches Material mit einem Träger, auf dem sich ein oder mehrere Schichten befinden mit:

- a) einer reduzierenden Zusammensetzung für nicht-fotosensitive Silberionen,
- b) einem Bindemittel,
- c) einem Fotokatalysator, und
- d) das dadurch gekennzeichnet ist, dass es ferner ein nicht-fotosensitives Kern-Hüllen-Silbersalz nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfasst.

13. Fotothermografisches Material nach Anspruch 12, worin der Fotokatalysator ein Silberhalogenid oder eine Mischung von Silberhalogeniden ist.

14. Verfahren zur Herstellung eines nicht-fotosensitiven Kern-Hüllen-Silbersalzes nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das umfasst:

- A) die Herstellung einer Dispersion eines ersten nicht-fotosensitiven Silbersalzes aus Silberionen und einem ersten organischen Silber-Koordinationsliganden, und  
B) die Herstellung eines zweiten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes als Hülle auf dem ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalz durch Zugabe von Silberionen und einem zweiten organischen Silber-Koordinationsliganden oder des zweiten organischen Silber-Koordinationsliganden allein zur Dispersion des ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes, wobei der erste und der zweite organische Koordinationsligand verschieden sind.

15. Verfahren zur Herstellung einer fotosensitiven Bildaufzeichnungszusammensetzung, das umfasst:

- A) die Herstellung einer Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern,  
B) die Zugabe von Silberionen und einem ersten organischen Silber-Koordinationsliganden zu der Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern unter Erzeugung eines ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes auf den fotosensitiven Silberhalogenidkörnern, und  
C) die Herstellung eines zweiten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes als Hülle auf dem ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalz durch Zugabe von Silberionen und einem zweiten organischen Silber-Koordinationsliganden zur Dispersion, wobei der erste und der zweite organische Koordinationsligand verschieden sind.

16. Verfahren nach Anspruch 15, worin die Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern Silberhalogenidkörner umfasst, die chemisch sensibilisiert sind.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, worin die Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern ferner einen spektral sensibilisierenden Farbstoff umfasst.

18. Verfahren nach Anspruch 15, worin die Silberhalogenidkörner chemisch nach der Stufe A sensibilisiert werden.

19. Verfahren nach Anspruch 15, worin die Stufe C vor Beendigung der Stufe B beginnt, um einen graduellen Übergang von dem ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalz zu dem zweiten, nicht fotosensitiven Silbersalz zu bewirken.

20. Verfahren zur Herstellung einer fotosensitiven Bildaufzeichnungszusammensetzung, das umfasst:

- A) die Herstellung einer Dispersion eines ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes aus Silberionen und einem organischen Silber-Koordinationsliganden, und in einer Reihenfolge  
B) die Zugabe einer vorgebildeten Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern, und  
C) die Herstellung eines zweiten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes als eine Hülle auf dem ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalz durch Zugabe von Silberionen und einem zweiten organischen Silber-Koordinationsliganden zu der Dispersion, wobei der erste und der zweite organische Koordinationsligand voneinander verschieden sind.

21. Verfahren zur Herstellung einer fotosensitiven Bildaufzeichnungszusammensetzung, das umfasst:

- A) die Herstellung einer Dispersion eines ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes aus Silberionen und einem organischen Silber-Koordinationsliganden, und in einer Reihenfolge  
B) die Erzeugung einer Dispersion von fotosensitiven Silberhalogenidkörnern in Gegenwart der Dispersion des ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes, und  
C) die Herstellung eines zweiten, nicht-fotosensitiven Silbersalzes als Hülle auf dem ersten, nicht-fotosensitiven Silbersalz durch Zugabe von Silberionen und einem zweiten organischen Silber-Koordinationsliganden zur Dispersion, wobei der erste und der zweite organische Koordinationsligand voneinander verschieden sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen