



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 27 615 T2 2005.10.06

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 974 073 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 27 615.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/06835

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 914 545.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/045754

(86) PCT-Anmeldetag: 06.04.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 15.10.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 26.01.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 17.11.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.10.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: G03C 1/498  
G03C 1/09

(30) Unionspriorität:

841953 08.04.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE, DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(72) Erfinder:

WINSLOW, M. Eastman Kodak Company, John, Rochester, US; FEATHERSTONE, L., Gary, Saint Paul, US; LYNCH, C., Doreen, Saint Paul, US; MILLER, R., James, Saint Paul, US; SIMPSON, M., Sharon, Saint Paul, US; SKINNER, C., Mark, Saint Paul, US

(74) Vertreter:

WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und Rechtsanwälte, 80538 München

(54) Bezeichnung: CHEMISCHE SENSIBILISIERUNG PHOTOTHERMOGRAPHISCHER SILBERHALOGENIDEMULSIONEN

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 eingelebt, 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]** Die vorliegende Erfindung betrifft die chemische Sensibilisierung von fotothermografischen Silberhalogenidemulsionen.

**[0002]** Silberhalogenidhaltige, fotothermografische Bebilderungsmaterialien (d.h. durch Wärme entwicklungsfähige fotografische Elemente), die unter Wärmeeinwirkung und ohne Nassentwicklung verarbeitet werden, sind seit vielen Jahren in der Technik bekannt. Diese Materialien sind auch als „Trockensilber“-Zusammensetzungen oder -Emulsionen bekannt und umfassen im Allgemeinen einen Träger mit folgenden Aufträgen: (a) einer lichtempfindlichen Verbindung, die bei Bestrahlung Silberatome erzeugt; (b) eine relativ oder gar nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle; (c) ein Reduziermittel (d.h. einen Entwickler) für Silberionen, beispielsweise das Silberion in einer nicht lichtempfindlichen, reduzierbaren Silberquelle, und (d) ein Bindemittel.

**[0003]** Fotografische Silberhalogenide reagieren auf Strahlung in eigener Weise, sowohl was die Wellenlänge (d.h. die Spektralempfindlichkeit) und die Effizienz (d.h. Empfindlichkeit) angeht. Jedes der verschiedenen, reinen Halogenide (Silberbromid, Silberchlorid und Silberiodid) hat seine eigenen Wellenlängen innerhalb der UV-, Nah-UV- und blauen Bereiche des elektromagnetischen Spektrums, in denen es empfindlich ist. Die in der Bildung fotografischer Silberhalogenide verwendeten primären Halogenide sind Chloride und Bromide, wobei die Iodide in kleineren Anteilen vorhanden sind, und zwar zumeist in einer Menge von weniger als 25 Mol% der gesamten Kristallzusammensetzung. Mischungen der verschiedenen Silberhalogenide in einzelnen Körnern (z.B. Silberchlorbromid, Silberchloriodid, Silberbromchloriodid, Silberiodbromid usw.) weisen Empfindlichkeiten gegenüber unterschiedlichen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums auf, jedoch immer noch innerhalb des UV- oder blauen Bereichs des Spektrums. Wenn die Silberhalogenidkörner nur aus Silber- und Halogenatomen aufgebaut und zusammengesetzt sind, weisen sie zudem einen bestimmten Empfindlichkeitsgrad je nach Halogenidgehalt, Kristallmorphologie (Form und Struktur der Kristalle oder Körner) und anderer Artefakte auf, die durch die Silberhalogenidchemiker im Laufe der Jahre möglicherweise beeinflusst oder nicht beeinflusst worden sind. Merkmale, wie beispielsweise Kristallfehler, Kristallspannungen, Dotierungen, Halogenidzusammensetzung und andere strukturelle Merkmale wirken sich bekanntermaßen auf die sensitometrische Reaktion der Körner aus und sind im Laufe der Jahre absichtlich eingebracht worden, um die Sensitometrie der Emulsionen zu beeinflussen.

**[0004]** Die Bemühungen zur Beeinflussung der Empfindlichkeit von Silberhalogenidkörnern im Allgemeinen lassen sich in folgende Kategorien unterteilen:

- 1) Kristallzusammensetzung
- 2) Kristallform oder Morphologie
- 3) Kristallstruktur
- 4) Chemische Sensibilisierung (und insbesondere Schwefelsensibilisierung)
- 5) Reduktionssensibilisierung
- 6) Dotierungen
- 7) Spektrale Sensibilisierung und
- 8) Supersensibilisierung

**[0005]** Die ersten drei Mechanismen sind zuvor kurz beschrieben worden.

**[0006]** Die chemische Sensibilisierung erfolgt im Zuge der Kristallherstellung; bei diesem Prozess werden kleine Mengen an Sensibilisierungsmaterial, wie Silbersalze (z.B.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) oder Silbermetall normalerweise auf oder in die einzelnen Körner eingebracht. Die Einbringung von Silbersulfidmaterial erfolgt beispielsweise durch direkte Reaktion aktiver Schwefelverbindungen mit dem Silberhalogenid während verschiedener Stufen in dem Silberhalogenidwachstumsprozess. Das Vorhandensein des Materials steigert die Empfindlichkeit der Körner gegenüber Licht und/oder Entwicklung. Die erste Beobachtung der Schwefelsensibilisierung stammt aus frühen Erkenntnissen, dass verschiedene Gelatinebindemittel häufig ein unterschiedliches Maß an Sensibilisierung in Silberhalogenidemulsionen erzeugen, weshalb die Quelle der empfindlichkeitssteigernden Komponente untersucht und in Form schwefelhaltiger Verbindungen ermittelt wurde. Thiosulfatverbindungen werden häufig als eine labile Schwefelverbindung verwendet. Darüber hinaus werden auch andere Materialien verwendet, wie Allylthioharnstoff. In bestimmten mikrografischen Untersuchungen (z.B. von Sheppard, Trevelli und Wightman J. Franklin Inst., 1923, 196, 653, 779) wurde festgestellt, dass die Behandlung von Silberhalogenidkörnern mit Allylthioharnstofflösung, gefolgt von einer Karbonatlösung, zur Bildung schwarzer Substanzen anstelle einer Verteilung von Silberhalogenid über die Kornoberfläche führte (Mees und James, The Theory of the Photographic Process, 4. Auflage, 1977, Seite 152.). Darüber hinaus wurde zudem festgestellt, dass sich der

Thioharnstoff selbst auf der Oberfläche der Körner zu aktiven Konfigurationen bei der Erzeugung von Silbersulfidsubstanzen neu anordnet (Mees and James, *supra*, Seite 153). Thiosulfat dient demnach zur Sensibilisierung des Silberhalogenids durch auf der Kristalloberfläche absorbierten  $\text{AgSO}_3^-$ .

**[0007]** Die Reduktionssensibilisierung ist in gewisser Weise ähnlich der chemischen Sensibilisierung, kann jedoch davon unterschieden werden, wobei es sich hier um einen Prozess handelt, bei dem andere chemische Substanzen neben Silbersulfid auf Silberhalogenidkörnern während eines Segments des Wachstums und der Fertigstellung der Silberhalogenidkörner abgelagert werden oder damit reagieren. Der Begriff Reduktionssensibilisierung hat zwar im Bereich der chemischen Sensibilisierung allgemeine Bedeutung, bezieht sich hier aber konkret auf Emulsionen, die durch die Wirkung von Reduktionsmitteln auf Silberhalogenidkörner sensibilisiert werden. Materialien, die als Reduktionssensibilisierer Verwendung finden, sind u.a. Zinndichlorid, Hydrazin, Ethanolamin und Thioharnstoffoxid.

**[0008]** Die Dotierungen umfassen vor allem eine Goldsensibilisierung, bei der die Silberhalogenidkörner mit Gold behandelt werden, das Ionen enthält, wie Tetrachloraurat (III) oder Dithiocyanurat (I). Nach Beschreibung ist Thiocyanat in der Lage, die Goldsensibilisierung zu erhöhen (Mees und James, *supra*, Seite 155). Das Gold wird vorzugsweise zu einem späteren Zeitpunkt der Silberhalogenidkornbildung hinzugefügt, beispielsweise während der Reifung nach dem Kornwachstum. Andere Metalle, wie Platin und Palladium, haben bekanntermaßen eine ähnliche Wirkung, jedoch nicht in einem solchen Maße wie Gold. Andere Metalldotierungen, wie Iridium, Rhodium, Ruthenium usw. sind mehr durch ihre Wirkung in Bezug auf Kontrast oder Reziprozitätsverhalten bekannt als durch ihre Empfindlichkeitssteigerung.

**[0009]** Die spektrale Sensibilisierung erfolgt durch Zusatz von Verbindungen zu den Silberhalogenidkörnern, welche Strahlung bei Wellenlängen aufnehmen, die sich von denen unterscheiden, für die Silberhalogenid natürlicherweise empfindlich ist (d.h. nur innerhalb des UV- oder blauen Bereichs), oder welche Strahlung effizienter als Silberhalogenid aufnehmen (sogar innerhalb der natürlichen Bereiche der spektralen Empfindlichkeit). Es sei allgemein darauf hingewiesen, dass Spektralsensibilisierer das Ansprechverhalten lichtempfindlichen Silberhalogenids auf längere Wellenlängen erweitern und eine spektrale Sensibilisierung im UV-, sichtbaren oder infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums erzielen können.

**[0010]** Diese Verbindungen übertragen nach Absorption der Strahlung Energie zu den Silberhalogenidkörnern, um die notwendige, örtlich fotoinduzierte Reduktion von Silbersalz zu Silbermetall zu bewirken. Die Verbindungen sind normalerweise Farbstoffe, und das beste Verfahren zur Spektralsensibilisierung von Silberhalogenidkörnern bewirkt oder ermöglicht es, dass die Farbstoffe sich selbst auf der Oberfläche des Silberhalogenidkorns ausrichten, und zwar konkret in einem stapelartigen, nahezu kristallinen Muster auf der Oberfläche der einzelnen Körner.

**[0011]** Bei der Supersensibilisierung handelt es sich um einen Prozess, durch den die Empfindlichkeit eines spektral sensibilisierten Silberhalogenids durch Zugabe einer weiteren Verbindung erhöht wird, bei der es sich um einen Farbstoff handeln kann. Dabei handelt es sich bekanntlich nicht einfach um eine additive Wirkung von zwei Verbindungen. Wenn beispielsweise zwei getrennte Farbstoffe verwendet werden, nämlich einer als Spektralsensibilisierer und der andere als Supersensibilisierer, liegt auf der Oberfläche des Korns möglicherweise nicht mehr als eine definierte Menge Farbstoff vor, wobei die Kombination der beiden Farbstoffe dennoch eine Empfindlichkeit bewirkt, die höher ist als die eines der beiden Farbstoffe alleine, auch wenn diese optimiert werden.

**[0012]** Die verschiedenen Empfindlichkeitsverstärkungsprozesse können selbstverständlich zur Formulierung einer bestimmten fotografischen Emulsion miteinander je nach Lage kombiniert werden.

**[0013]** In fotothermografischen Emulsionen ist die lichtempfindliche Verbindung im Allgemeinen fotografisches Silberhalogenid, das sich in katalytischer Nähe zu der nicht lichtempfindlichen, reduzierbaren Silberquelle befinden muss. Die katalytische Nähe erfordert eine enge physische Zuordnung der beiden Materialien, so dass bei Bildung von Silberatomen (auch als Silbergruppen, Cluster oder Kerne bekannt) durch Belichtung des fotografischen Silberhalogenids mittels Strahlung oder Licht die Kerne in der Lage sind, die Reduktion der reduzierbaren Silberquelle innerhalb einer katalytischen Beeinflussungssphäre um die Silberkerne herum zu katalysieren.

**[0014]** Seit langem ist bekannt, dass Silberatome ( $\text{Ag}^\circ$ ) ein Katalysator für die Reduktion von Silberionen sind, und dass das lichtempfindliche Silberhalogenid auf unterschiedliche Weise in katalytische Nähe zu der nicht lichtempfindlichen, reduzierbaren Silberquelle angeordnet werden kann. Das Silberhalogenid ist "in situ" her-

stellbar, beispielsweise durch Zugabe einer halogenhaltigen Quelle zu der reduzierbaren Silberquelle, um eine teilweise erfolgende Metathese zu erzielen (siehe beispielsweise US-A-3,457,075) oder durch Mitfällung von Silberhalogenid und der reduzierbaren Silberquelle (siehe beispielsweise US-A-3,839,049). Das Silberhalogenid kann auch vorgeformt (d.h. „ex situ“) und zum organischen Silbersalz zugegeben werden. Die Zugabe von Silberhalogenidkörnern zu fotothermografischen Materialien wird in der Forschungsveröffentlichung "Research Disclosure", Juni 1978, Artikel 17029, beschrieben. Die reduzierbare Silberquelle kann auch in Anwesenheit dieser ex situ vorgeformten Silberhalogenidkörner erfolgen. In der Technik wird darauf hingewiesen, dass bei der ex-situ-Herstellung von Silberhalogenid die Möglichkeit besteht, die Zusammensetzung und Größe der Körner wesentlich genauer zu steuern, so dass man dem fotothermografischen Element konkretere Eigenschaften und eine höhere Konstanz verleihen kann als mit der in-situ-Technik.

**[0015]** Die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle ist eine Verbindung, die Silberionen enthält. Typischerweise ist die bevorzugte, nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle ein Silbersalz einer langketigen, aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen. Im Allgemeinen wird das Silbersalz von Behensäure oder Mischungen von Säuren mit ähnlicher Molmasse verwendet. Die Salze anderer organischer Säuren oder anderer organischer Verbindungen, wie Silberimidazolate, wurden ebenfalls beschrieben. US-A-4,260,677 beschreibt die Verwendung von Komplexen aus anorganischen oder organischen Silbersalzen als nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquellen.

**[0016]** In fotografischen und fotothermografischen Emulsionen erzeugt die Belichtung des fotografischen Silberhalogenids mit Licht kleine Cluster aus Silberatomen ( $\text{Ag}^\circ$ ). Die bildweise Verteilung dieser Cluster wird in der Technik als Latentbild bezeichnet. Dieses Latentbild ist im Allgemeinen nicht durch übliche Mittel sichtbar. Die lichtempfindliche Emulsion muss daher weiter verarbeitet werden, um ein sichtbares Bild zu erzeugen. Dies erfolgt durch Reduktion von Silberionen, die sich in katalytischer Nähe zu Silberhalogenidkörnern befinden, die Cluster aus Silberatomen aufweisen (d.h. dem Latentbild). Dadurch wird ein Schwarzweißbild erzeugt. In fotografischen Elementen wird das Silberhalogenid zur Bildung des Schwarzweiß-Negativbildes in einem konventionellen Schwarzweiß-Negativbebilderungsprozess reduziert. In fotothermografischen Elementen wird die lichtempfindliche Silberquelle reduziert, um das sichtbare Schwarzweiß-Negativbild zu erzeugen, während ein Teil des Silberhalogenids als Silberhalogenid zurückbleibt und nicht reduziert wird.

**[0017]** Das Reduziermittel für Silberionen des lichtunempfindlichen Silbersalzes, das häufig als „Entwickler“ bezeichnet wird, kann eine beliebige Verbindung sein, vorzugsweise eine organische Verbindung, die Silberionen zu metallischem Silber reduzieren kann, und vorzugsweise eine relativ geringe Aktivität aufweist, bis diese auf eine Temperatur von über 100°C erwärmt wird. Bei erhöhten Temperaturen und in Anwesenheit des Latentbildes wird die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle (d.h. Silberbehenat) durch das Reduktionsmittel für Silberionen reduziert. Dies erzeugt ein negatives Schwarzweißbild aus elementarem Silber.

**[0018]** Herkömmliche fotografische Entwickler, wie Methylgallat, Hydrochinon, substituierte Hydrochinone, Katechol, Pyrogallol, Ascorbinsäure und Ascorbinsäurederivate sind zwar verwendbar, aber diese erzeugen sehr reaktionsfreudige fotothermografische Formulierungen und führen zur Schleierbildung während der Herstellung und Beschichtung von fotothermografischen Elementen. Daher werden Entwickler aus gehinderten Phenolen (d.h. Reduktionsmittel) traditionell bevorzugt.

**[0019]** Da das sichtbare Bild in schwarzweißen, fotothermografischen Elementen normalerweise vollständig durch elementares Silber ( $\text{Ag}^\circ$ ) gebildet wird, lässt sich die Menge des Silbers in der Emulsion nicht ohne Weiteres reduzieren, ohne die maximale Bilddichte zu reduzieren. Die Reduzierung der Menge des Silbers ist jedoch oft wünschenswert, um die Kosten der in der Emulsion verwendeten Rohmaterialien zu senken und/oder die Leistung zu verbessern. Beispielsweise lassen sich Tönungsmittel einbringen, um die Farbe des Silberbildes der fotothermografischen Elemente zu verbessern, wie in US-A-3,846,136; 3,994,732 und 4,021,249 beschrieben.

**[0020]** Ein weiteres Verfahren zur Steigerung der maximalen Bilddichte in fotografischen und fotothermografischen Emulsionen ohne Erhöhung der Silbermenge in der Emulsionsschicht erfolgt durch Einbringung von farbstoffbildenden oder farbstofffreisetzenden Verbindungen in die Emulsion. Bei der Bebilderung wird die farbstofferzeugende oder farbstofffreisetzende Verbindung oxidiert, und ein Farbstoff sowie ein reduziertes Silberbild werden gleichzeitig in dem belichteten Bereich gebildet. Auf diese Weise ist ein farbstoffverbessertes Schwarzweißsilberbild erzeugbar. Elemente und Prozesse, die farbstoffverbesserte Schwarzweißsilberbilder erzeugen, werden beispielsweise in US-A-5,185,231 beschrieben.

**[0021]** Viele Cyanin- und verwandte Farbstoffe sind für ihre Fähigkeit bekannt, einem Gelatine-Silberhalogenid

nidelement eine Spektralempfindlichkeit zu verleihen. Die Wellenlänge der Spitzeneempfindlichkeit ist eine Funktion der Wellenlänge der größten Lichtabsorption des Farbstoffs. Viele dieser Farbstoffe erzeugen zwar eine gewisse Sensibilisierung in fotothermografischen Formulierungen, aber die Farbstoffsensibilisierung ist oft sehr ineffizient, und es ist nicht möglich, die Leistung eines Farbstoffs in Gelatine-Silberhalogenidelementen auf fotothermografische Elemente zu übertragen. Die Emulsionsherstellungsverfahren und die chemische Umgebung fotothermografischer Elemente sind im Vergleich zu denen von Gelatine-Silberhalogenidelementen sehr rau. Das Vorhandensein großer Oberflächenbereiche von Fettsäuren und Fettsäuresalzen hindert die Oberflächenaufbringung von Sensibilisierungsfarbstoffen auf den Silberhalogenidoberflächen und kann eine Entfernung von Sensibilisierungsfarbstoff aus den Silberhalogenidkörnern bewirken. Die großen Abweichungen in Bezug auf Druck, Temperatur, pH-Wert und Löslichkeit, die in der Herstellung fotothermografischer Formulierungen anzutreffen sind, verstärken diese Problematik. Derart sensibilisierende Farbstoffe, die in Gelatine-Silberhalogenidelementen einwandfrei funktionieren, sind in fotothermografischen Formulierungen oft wirkungslos. Im Allgemeinen wurde festgestellt, dass Merocyaninfarbstoffe den Cyaninfarbstoffen in fotothermografischen Formulierungen überlegen sind, wie beispielsweise im britischen Patent Nr. 1,325,312 und in US-A-3,719,495 beschrieben. Kürzlich sind bestimmte Cyaninfarbstoffe als Spektralsensibilisierer zur Verwendung in fotothermografischen Elementen beschrieben worden. Beispielsweise beschreiben US-A-5,441,866 und 5,541,054 fotothermografische Elemente, die spektral mit Benzothiazolheptamethinfarbstoffen sensibilisiert werden, die durch verschiedene Gruppen substituiert sind, u.a. Alkoxy und Thioalkyl.

**[0022]** Zwar sind Spektralsensibilisierungsfarbstoffe für fotothermografische Elemente bekannt, die durch den sichtbaren und Nahinfrarotbereich absorbieren (d.h. 400850 nm), aber fotothermografische Emulsionen, die höhere Empfindlichkeiten aufweisen und Verbesserungen in Bezug auf Lagerstabilität, Empfindlichkeit, Kontrast und niedrigere Minimaldichte aufweisen, werden für die Fotothermografie weiterhin benötigt.

**[0023]** US-A-4,207,108 (Hiller) beschreibt eine verbesserte Empfindlichkeit in fotothermografischen Materialien durch Zugabe einer die fotografische Empfindlichkeit steigernden Konzentration aus einem bestimmten, farbstofffremden Thionzusatz (der Verbindungen mit Thiocarbonylgruppen [ $> \text{C}=\text{S}$ ] mit zyklischer Struktur enthält). Über eine Zersetzung der zyklischen Thionverbindungen wird nicht berichtet.

**[0024]** US-A-5,541,055 (Ooi et al.) beschreibt fotothermografische Elemente, die sowohl einen Cyaninfarbstoff als auch eine farblose, zyklische Carbonylverbindung enthalten. Rhodanin, Hydantoin, Barbitursäure oder Derivate davon (die in Spalten 4-6 monozyklisch sind, werden insbesondere als farblose, zyklische Carbonylverbindung bevorzugt.

**[0025]** Die seit jüngstem kommerziell verfügbaren, relativ leistungsstarken Halbleiterlichtquellen und insbesondere Laserdioden, die im roten und nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums abstrahlen, um elektronisch gespeicherte Bilddaten auf lichtempfindlichen Film oder Papier zu bringen, finden immer größere Verbreitung. Dies hat zu einem Bedarf nach hochwertigen Bebilderungsvorrichtungen geführt, die bei diesen Wellenlängen empfindlich sind, und einen Bedarf nach mehr hochempfindlichen, fotothermografischen Elementen geweckt, die mit diesen Belichtungsquellen in Bezug auf Wellenlänge und Intensität übereinstimmen. Derartige Artikel finden insbesondere in Laserscannern Verwendung.

#### Unterschiede zwischen Fotothermografie und Fotografie

**[0026]** In der Bebilderungstechnik wird seit langem ein Unterschied zwischen Fotothermografie und Fotografie gemacht. Fotothermografische Elemente unterscheiden sich wesentlich von konventionellen fotografischen Silberhalogenidelementen, die einer Nassverarbeitung bedürfen.

**[0027]** In fotothermografischen Abbildungselementen wird ein sichtbares Bild durch Wärme als Ergebnis der Reaktion eines in dem Element vorhandenen Entwicklers erzeugt. Wärme ist für die Entwicklung unerlässlich, wobei üblicherweise Temperaturen von über 100°C erforderlich sind. Im Unterschied dazu benötigen konventionelle, nassverarbeitete Abbildungselemente die Verarbeitung in wässrigen Verarbeitungsbädern, um ein sichtbares Bild zu erzeugen (z.B. Entwicklungs- und Fixierbäder), wobei die Entwicklung üblicherweise bei einer deutlich niedrigeren Temperatur (z.B. 30-50°C) durchgeführt wird.

**[0028]** In fotothermografischen Elementen wird nur eine kleine Menge Silberhalogenid zur Lichterfassung verwendet, und eine andere Form von Silber (z.B. Silberbehenat) wird verwendet, um das Bild mit Wärme zu erzeugen. Das Silberhalogenid dient somit als Katalysator für die physische Entwicklung einer nicht lichtempfindlichen, reduzierbaren Silberquelle. Im Unterschied dazu verwenden nassverarbeitete, fotografische Schwarzweißelemente nur eine Form von Silber (z.B. Silberhalogenid), das bei chemischer Entwicklung selbst

in das Silberbild umgewandelt wird, oder das bei physischer Entwicklung eine Zugabe einer externen Silberquelle erfordert. Fotothermografische Elemente benötigen zudem eine Menge an Silberhalogenid je Flächeneinheit, die nur einem Hundertstel der für konventionell nassverarbeitetes Silberhalogenid verwendeten Menge entspricht.

**[0029]** Fotothermografische Systeme setzen ein lichtunempfindliches Silbersalz ein, beispielsweise Silberbehenat, das zusammen mit dem Entwickler an der Entwicklung des Latentbildes beteiligt ist. Im Unterschied dazu verwenden chemisch entwickelte fotografische Systeme kein lichtunempfindliches Silbersalz direkt für den Bilderzeugungsprozess. Das Bild in fotothermografischen Elementen wird daher vorwiegend durch Reduktion der lichtunempfindlichen Silberquelle (Silberbehenat) erzeugt, während das Bild in fotografischen Schwarzweißelementen vorwiegend durch das Silberhalogenid erzeugt wird.

**[0030]** In fotothermografischen Elementen befindet sich die gesamte „Chemie“ des Systems in dem eigentlichen Element. Beispielsweise beinhalten fotothermografische Elemente einen Entwickler (z.B. ein Reduziermittel für die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle) innerhalb des Elements, während dies bei der konventionellen Fotografie nicht der Fall ist. Die Einbringung des Entwicklers in fotothermografische Elemente kann zu einer erhöhten Bildung von „Schleier“ bei Beschichtung fotothermografischer Emulsionen führen. So- gar in der sogenannten Sofortbildfotografie ist die Entwicklerchemie physisch von dem lichtempfindlichen Silberhalogenid bis zur Entwicklung getrennt. Zur Minimierung der Schleierbildung bei Beschichtung, Lagerung und Alterung im Anschluss an die Verarbeitung ist bislang bei der Entwicklung und Fertigung fotothermografischer Elemente viel Aufwand betrieben worden.

**[0031]** In fotothermografischen Elementen verbleibt das unbelichtete Silberhalogenid inhärent auch nach der Entwicklung, und das Element muss gegen weitere Entwicklung stabilisiert werden. Im Unterschied dazu wird das Silberhalogenid aus fotografischen Elementen nach der Entwicklung entfernt (d.h. durch Fixierung), um eine weitere Bebilderung zu vermeiden.

**[0032]** In fotothermografischen Elementen ist eine Vielzahl von Bindemitteln zur Herstellung dieser Elemente verwendbar. Im Unterschied dazu sind fotografische Elemente nahezu vollständig auf hydrophile, kolloidale Bindemittel, wie Gelatine, beschränkt.

**[0033]** Weil fotothermografische Elemente einer thermischen Verarbeitung bedürfen, machen sie andere Überlegungen erforderlich und werfen andere Probleme in Bezug auf Herstellung und Verwendung auf. Die Auswirkung von Additiven (z.B. Stabilisatoren, Antischleiermittel, Empfindlichkeitsverbesserer, Sensibilisierer, Supersensibilisierer usw.), die für eine direkte Wirkung auf den Bebilderungsprozess vorgesehen sind, können variieren, je nachdem, ob sie in ein fotothermografisches Element oder in ein fotografisches Element eingebracht worden sind.

**[0034]** Additive, die in der konventionellen Silberhalogenidfotografie eine bestimmte Wirkung besitzen, können sich wegen dieser und anderer Differenzen deutlich anders in fotothermografischen Elementen verhalten, bei denen der zugrundeliegende chemische Aufbau sehr viel komplexer ist. Beispielsweise ist es nicht unüblich, dass ein Antischleiermittel für ein Silberhalogenidsystem in fotothermografischen Elementen verschiedene Arten von Schleieren erzeugt.

**[0035]** Unterschiede zwischen fotothermografischen und fotografischen Elementen werden in „Imaging Processes and Materials“ (Nebblette, B. Auflage); J. Sturge et al.; herausgegeben von Van Nostrand Reinhold: New York, 1989, Kapitel 9; in „Unconventional Imaging Processes“; E. Brinckman et al, herausgegeben von The Focal Press: London und New York: 1978, Seite 74-75; und in C-f Zou, M.R.V. Shayun, B. Levy, and N. Serpone „J. Imaging Sci. Technol.“ 1996, 40, 94-103, beschrieben.

**[0036]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur chemischen Sensibilisierung von Silberhalogenidkörnern in einer fotothermografischen Emulsion mit folgenden Schritten bereit:

- (a) Bereitstellen einer fotothermografischen Emulsion, die Silberhalogenidkörner und eine nicht lichtempfindliche Silberquelle umfasst;
- (b) Bereitstellen einer schwefelhaltigen Verbindung, die auf den Silberhalogenidkörnern oder um diese herum angeordnet ist;
- (c) chemische Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner durch Zersetzen der schwefelhaltigen Verbindung auf den Silberhalogenidkörnern oder um diese herum.

**[0037]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines fotothermografischen Elements

mit folgenden Schritten bereit:

- (a) Herstellen einer chemisch sensibilisierten, fotothermografischen Emulsion, wie zuvor beschrieben;
- (b) Hinzufügen eines Reduktionsmittels und eines Bindemittels zur fotothermografischen Emulsion;
- (c) Auftragen der fotothermografischen Emulsion auf ein Substrat.

**[0038]** Die vorliegende Erfindung stellt zudem ein Verfahren zur chemischen Sensibilisierung von Silberhalogenidkörnern mit folgenden Schritten bereit:

- (a) Bereitstellen von Silberhalogenidkörnern;
- (b) Bereitstellen einer schwefelhaltigen Verbindung, die auf den Silberhalogenidkörnern oder um die Fläche dieser herum angeordnet ist;
- (c) Zersetzen der schwefelhaltigen Verbindung und dadurch bedingtes chemisches Sensibilisieren der Silberhalogenidkörner.

**[0039]** Die chemisch sensibilisierten, fotothermografischen Elemente der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise in der konventionellen schwarzweißen, monochromen oder farbigen Fotothermografie verwendbar, in der elektronisch erzeugten schwarzweißen oder farbigen Hardcopyaufzeichnung, im grafischen Bereich (z.B. Fotosatz), im digitalen Proofen und in der digitalen radiografischen Bebilderung. Die chemisch sensibilisierten, fotothermografischen, erfindungsgemäßen Elemente liefern eine hohe Lichtempfindlichkeit bei stabilen, stark absorbierenden, schwarzweißen oder farbigen Bildern mit hoher Dichte, hoher Auflösung und guter Schärfe und werden in einem trockenen und schnellen Prozess verarbeitet.

**[0040]** Wenn die fotothermografischen, erfindungsgemäßen Elemente bildweise belichtet und anschließend wärmeentwickelt werden, vorzugsweise bei einer Temperatur von ca. 80°C bis ca. 250°C für eine Dauer von ca. 1 Sekunde bis ca. 2 Minuten und im Wesentlichen ohne Wasser, wird ein (schwarzweißes oder farbiges) Silberbild erzeugt.

**[0041]** Unter Erwärmung in einem im Wesentlichen wasserfreien Zustand ist im vorliegenden Zusammenhang zu verstehen, dass eine Erwärmung auf 80 bis 250°C erfolgt, ohne dass mehr als die Umgebungsfeuchtigkeit vorhanden wäre. Der Begriff „im Wesentlichen wasserfreier Zustand“ bedeutet, dass das Reaktionssystem ungefähr im Gleichgewicht mit der in dem Luft enthaltenem Wasser steht, und dass Wasser zur Induzierung oder Auslösung der Reaktion nicht von außen dem Element zugeführt wird. Ein solcher Zustand wird beschrieben in T. H. James, „The Theory of the Photographic Process“, 4. Auflage, Macmillan 1977, Seite 374.

#### Begriffserläuterung:

„Fotothermografisches Element“ bezeichnet eine Konstruktion, die mindestens eine fotothermografische Emulsionsschicht oder einen Satz aus fotothermografischen Zweischichtkonstruktionen umfasst (bei der Zweischichtkonstruktion befindet sich das Silberhalogenid und die reduzierbare Silberquelle in einer Schicht, und die übrigen wesentlichen Komponenten oder wünschenswerten Additive sind nach Bedarf in einer benachbarten Schicht verteilt) sowie Träger, Schutzschichten, Bildempfangsschichten, Sperrsichten, Lichthofschutzschichten, Substrat- oder Haftvermittlerschichten usw.;

„Emulsionsschicht“ bezeichnet eine Schicht eines fotothermografischen Elements, die die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle und das lichtempfindliche Silberhalogenid enthält;

„UV-Bereich des Spektrums“ oder „Ultraviolettbereich des Spektrums“ bezeichnet einen Bereich des Spektrums von kleiner oder gleich ca. 400 nm, vorzugsweise von ca. 100 nm (bisweilen im Grenzbereich bis einschließlich 405 oder 410 nm, obwohl diese Bereiche für das menschliche Auge bereits oft sichtbar sind), vorzugsweise von ca. 100 nm bis ca. 400 nm. Vorzugsweise liegt der UV-Bereich des Spektrums zwischen ca. 190 nm und ca. 400 nm;

„Sichtbarer Kurzwellenbereich des Spektrums“ bezeichnet den Bereich des Spektrums zwischen ca. 400 nm bis ca. 450 nm;

„Infrarotbereich des Spektrums“ bezeichnet den Bereich von ca. 750 nm bis ca. 1400 nm, vorzugsweise von ca. 750 nm bis ca. 1000 nm;

„Sichtbarer Bereich des Spektrums“ bezeichnet den Bereich von ca. 400 nm bis ca. 750 nm; und

„Rotbereich des Spektrums“ bezeichnet den Bereich von ca. 600 nm bis ca. 750 nm.

Vorzugsweise liegt der Rotbereich des Spektrums zwischen ca. 630 nm und ca. 700 nm.

**[0042]** Wie in der Technik bekannt, wird eine Substitution nicht nur toleriert, sondern ist oft sogar ratsam, so dass eine Substitution für die in der vorliegenden Erfindung verwendeten schwefelhaltigen chemischen Sensibilisierungsverbindungen vorweggenommen wird.

**[0043]** Wenn bei den hier beschriebenen Verbindungen eine allgemeine Struktur als „eine Verbindung mit dem zentralen Kern“ einer bestimmten Formel bezeichnet wird, ist jede Substitution, die nicht die Bindungsstruktur der Formel oder der in der Struktur gezeigten Atome ändert, einbezogen, es sei denn, eine derartige Substitution ist durch entsprechende Bezeichnung ausdrücklich ausgeschlossen (wie z.B. „freies carboxysubstituiertes Alkyl“). Wenn sich eine feste Polymethinkette zwischen zwei definierten Benzothiazolgruppen befindet, können nachfolgende Gruppen auf der Kette, auf den Ringen in der Kette oder auf den Benzothiazolgruppen angeordnet werden, aber die Verbindung der Kette darf nicht geändert werden, und die in der Kette oder in den Benzothiazolgruppen gezeigten Atome dürfen nicht ersetzt werden.

**[0044]** Wenn eine allgemeine Struktur als „eine allgemeine Formel“ bezeichnet wird, ermöglicht sie eine weitgefasste Substitution der Struktur. Wenn eine allgemeine Struktur „die Formel“ aufweist, ist sie stärker eingeschränkt und ermöglicht nur eine konventionelle Substitution, die unter Fachleuten als äquivalent gilt (z.B. verschiebt die Absorptionswellenlänge, ändert die Löslichkeit, stabilisiert das Molekül usw.).

**[0045]** Zur Vereinfachung der Diskussion und Nennung bestimmter Substituentengruppen werden die Begriffe 1) „Gruppe“ und 2) „Verbindung“ oder „Rest“ verwendet, um zwischen den chemischen Substanzen zu unterscheiden, die substituiert werden können, und denen, die nicht substituiert werden können. Wenn der Begriff „Gruppe“, wie „Arylgruppe“, verwendet wird, um einen Substituenten zu beschreiben, umfasst dieser Substituent die Verwendung zusätzlicher Substituenten über die wörtliche Definition der Basisgruppe hinaus. Wenn der Begriff „Rest“ verwendet wird, um einen Substituenten zu beschreiben, ist nur die nicht substituierte Gruppe einbezogen. Beispielsweise umfasst die Nennung von „Alkylgruppe“ nur reine Kohlenwasserstoffalkylketten, wie Methyl, Ethyl, Propyl, t-Butyl, Cyclohexyl, Isooctyl, Octadecyl usw., aber auch Alkylketten, die in der Technik bekannte Substituenten aufweisen, wie Hydroxyl, Alkoxy, Phenyl, Halogenatome (F, Cl, Br und I), Cyan, Nitro, Amino, Carboxy usw. Beispielsweise umfassen Alkylgruppen Ethergruppen (z.B.,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2$ ), Haloalkyle, Nitroalkyle, Carboxyalkyle, Hydroxyalkyle, Sulfoalkyle usw. Auf der anderen Seite ist die Bezeichnung „Alkylrest“ auf die Einbindung nur reiner Kohlenwasserstoff-Alkylketten beschränkt, wie Methyl, Ethyl, Propyl, t-Butyl, Cyclohexyl, Isooctyl, Octadecyl usw. Substituenten, die mit aktiven Inhaltsstoffen reagieren, wie stark elektrophile oder oxidierende Substituenten, würden selbstverständlich von einem einschlägigen Techniker ausgeschlossen, weil sie nicht inert oder unschädlich sind.

**[0046]** Weitere Aspekte, Vorteile und Vorzüge der vorliegenden Erfindung werden anhand der detaillierten Beschreibung, der Beispiele und der Ansprüche deutlich.

**[0047]** Die chemische Sensibilisierung fotothermografischer Silberhalogenidemulsionen ist seit Jahren Gegenstand von Untersuchungen. Konventionelle chemische Sensibilisierungstechniken für nass verarbeitete Silberhalogenidemulsionen sind für fotothermografische Emulsionen, die Silberhalogenidkörner enthalten, erfolglos erprobt worden. Die Gründe dafür sind nicht vollständig bekannt, aber bislang konnte keine deutliche Spektralsensibilisierung erzielt werden, insbesondere nicht in Materialien von kommerzieller Qualität. Es ist daher überraschend, dass in der praktischen Verwertung der vorliegenden Erfindung ein neuartiges chemisches Sensibilisierungsverfahren beschrieben wird, das eine deutliche und sogar höhere chemische Sensibilisierung in Silberhalogenidkörnern erzeugt, als bei nass verarbeiteten fotografischen Emulsionen und trocken verarbeiteten fotothermografischen Emulsionen beobachtet wird.

**[0048]** Die Anmelder der vorliegenden Erfindung sind der Meinung, dass das erfindungsgemäße Verfahren im weiteren Sinne dahingehend beschrieben werden kann, dass eine schwefelhaltige Verbindung auf oder um die Oberfläche von Silberhalogenidkörnern in einer fotothermografischen oder fotografischen Silberhalogenidemulsion bereitgestellt wird, und dass dann die schwefelhaltige Verbindung zersetzt wird.

**[0049]** Die Zersetzung der schwefelhaltigen chemischen Sensibilisierungsverbindung und/oder der Quellen für die chemischen Sensibilisierungsverbindungen wird vorzugsweise in einer oxidierenden Umgebung durch ein Oxidationsmittel durchgeführt, vorzugsweise ein starkes Oxidationsmittel. Das Oxidationsmittel und das vorzugsweise starke Oxidationsmittel müssen stark genug sein, um diese schwefelhaltigen Verbindungen auf den Silberhalogenidkörnern und von den Substanzen, die als chemische Sensibilisierer dienen, zu zersetzen, und zwar entweder bei Umgebungstemperatur oder bei Temperaturen von bis zu ca. 40°C, vorzugsweise von bis zu ca. 30°C.

**[0050]** Die Effizienz der chemischen Sensibilisierungsprozesse wird durch die Funktion des Zersetzungsmittels (Oxidationsmittels), der schwefelhaltigen Sensibilisierungsverbindung, der Länge der Reaktionszeit und der verwendeten Temperatur beeinflusst. Wenn beispielsweise Pyridiniumperbromidhydromid (nachfolgend als PHP bezeichnet) als Oxidationsmittel zur Zersetzung der schwefelhaltigen Verbindung verwendet

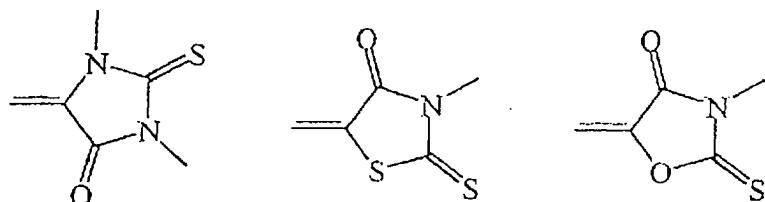
wird, wird vorzugsweise eine Temperatur von ca. 20°C bis ca. 40°C verwendet, vorzugsweise von ca. 20° bis ca. 30°C für eine Dauer von 30 Minuten. Andere Reaktions-/Oxidationsmittel sind bei niedrigeren Temperaturen oder für kürzere Zeiträume verwendbar (oder unter beiden Bedingungen), wobei weniger reaktionsfreudige Oxidationsmittel bei höheren Temperaturen oder für längere Zeiträume verwendbar wären (oder unter beiden Bedingungen).

**[0051]** Bevorzugte Oxidationsverbindungen umfassen Bromwasserstoffsäuresalze von stickstoffhaltigen, heterozyklischen Ringverbindungen, denen zudem zwei Bromatome zugeordnet sind. Diese Verbindungen sind auch als quaternäre stickstoffhaltige Ringe bekannt, denen Bromwasserstoffsäure (HBr)-Perbromid ( $\text{Br}_2$ ) als  $\text{HBr}[\text{Br}_2]$  zugeordnet ist. Verbindungen dieser Art werden in US-A-5,028,523 (Skoug) beschrieben. Die heterozyklische Ringgruppe kann unsubstituiert bleiben oder weiter mit derartigen Gruppen substituiert werden, wie Alkyl-, Alkoxy- und Arylgruppen, Halogenatomen, Hydroxygruppen, Cyangruppen, Nitrogruppen usw. Exemplarische und bevorzugte heterozyklische Ringgruppen umfassen Pyridin, Pyrrolidon, Pyrrolidin, Phthalazinon, Phthalazin usw. Eine besonders bevorzugte Verbindung ist Pyridiniumperbromidhydrobromid (PHP).

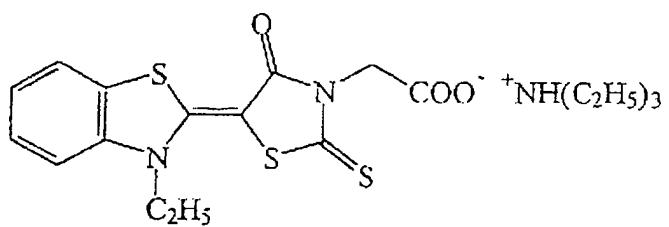
**[0052]** Die bevorzugten Materialien zur Verwendung als schwefelhaltige Quelle oder chemische Sensibilisierungsverbindungen sind Verbindungen mit Schwefelatomen, die direkt an den zyklischen Ringen innerhalb der Struktur anlagern, insbesondere Farbstoffstrukturen, vorzugsweise mit mindestens einigen Schwefelatomen, die als Thiocarbonylgruppen angelagert oder eingebracht sind (d.h.  $>\text{C}=\text{S}$ ) oder als  $-\text{S}-$  Gruppen innerhalb der eigentlichen Ringstruktur der Verbindungen. Verbindungen mit beiden Anordnungen von Schwefelatomen [d.h.  $>\text{C}=\text{S}$  und  $-\text{S}-$ ; oder  $\text{S}-(\text{C}=\text{S})-$ ] sind zur praktischen Verwertung der vorliegenden Erfindung ebenso wünschenswert.

**[0053]** Viele der schwefelhaltigen chemischen Sensibilisierungsvorläufer oder Verbindungen sind entweder Farbstoffe oder haben farbstoffähnliche Strukturen. Diese Arten von schwefelhaltigen Verbindungen werden bevorzugt. Sie werden deshalb bevorzugt, weil ihre Struktur es offenbar erlaubt, auf der Oberfläche der Silberhalogenidkörner in regelmäßiger und geordneter Weise verteilt zu werden. Die Mechanismen zur Förderung der Ausrichtung dieser Art von Verbindungen auf der Oberfläche von Silberhalogenidkörnern sind in der Technik gut bekannt. Die Auswirkung der Restprodukte dieser Art von Verbindungen auf fotografische und/oder fotothermografische Silberhalogenidkörner und Emulsionen ist in der Technik bekannt. Es ist somit ein geringerer struktureller Aufwand bei der Auswahl geeigneter Materialien aus den verfügbaren chemischen Verbindungen erforderlich. Der Fachmann aus der fotografischen oder fotothermografischen Chemie kennt zudem viele Klassen und Arten dieser Verbindungen, die Schwefelgruppen enthalten. Selbstverständlich sind bestimmte Verbindungen innerhalb dieser Klassen, die keine Farbstoffe sind und nicht als Farbstoffe bekannt sind, in der praktischen Verwertung der vorliegenden Erfindung verwendbar, um chemisch sensibilisierte Körner vor der Bildung von Latentbildern auf den Silberhalogenidkörnern zu bilden.

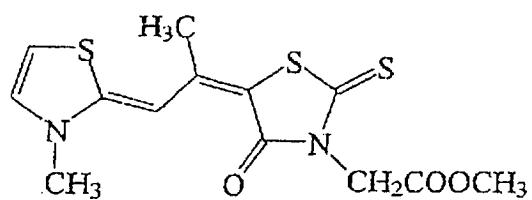
**[0054]** Besonders bevorzugte schwefelhaltige, chemische Sensibilisierungsverbindungen enthalten den Thiodydantoinkern, den Rhodaninkern und den 2-Thio-4-Oxooxazolidinkern. Diese Kerne werden nachfolgend gezeigt.



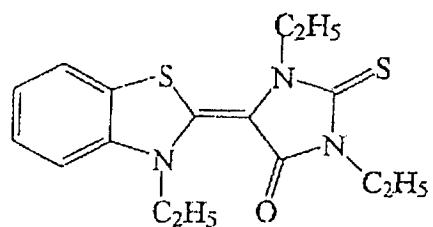
**[0055]** Repräsentative, schwefelhaltige, chemische Sensibilisierungsverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sowie deren Herstellungsverfahren und Quellen sind in der Technik bekannt. Die derzeit bevorzugten Strukturen werden nachfolgend gezeigt. Diese Darstellungen sind exemplarisch und nicht als einschränkend zu verstehen.



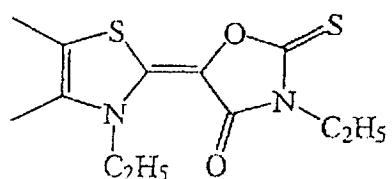
CS-1



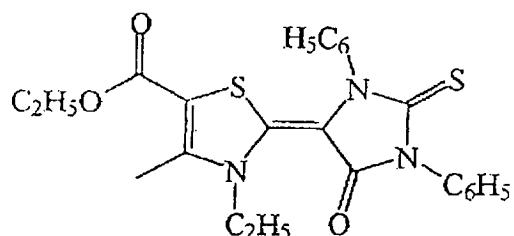
CS-2



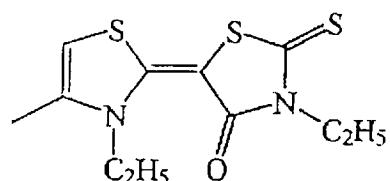
CS-3



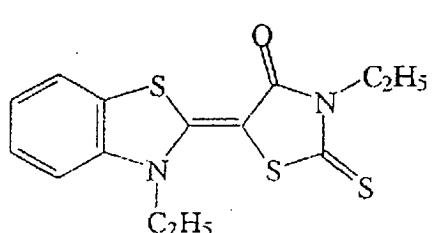
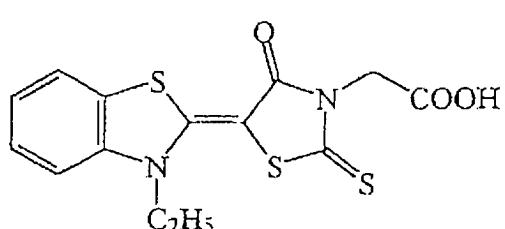
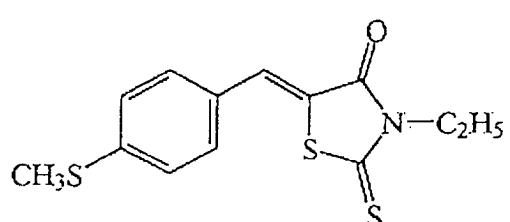
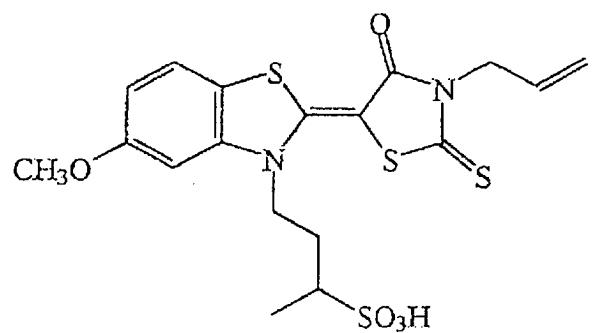
CS-4

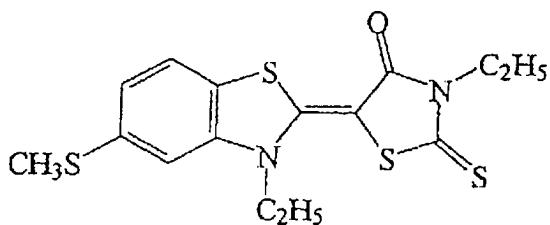


CS-5

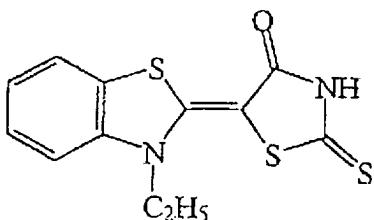


CS-6





CS-11



CS-12

**[0056]** Obwohl eine Theorie als Grundlage für die in der vorliegenden Erfindung beschriebene chemische Sensibilisierung nicht mit Sicherheit geliefert werden kann, ist eine mögliche Erklärung die, dass die schwefelhaltige Verbindung sich entlang der Oberfläche der Silberhalogenidkörner selbst ausrichtet, wie dies üblicherweise mit effizienten, Spektralsensibilisierungsfarbstoffen der Fall ist. Diese geordnete Anordnung von Farbstoffen auf der Oberfläche der Körner dient als Vorlage für die chemische Sensibilisierung. Bei Zersetzung der schwefelhaltigen Sensibilisierungsvorläufer oder Verbindungen reagiert der Rest des Reaktionsprodukts der schwefelhaltigen chemischen Verbindung örtlich mit den Silberhalogenidkörnern, um eine stärker geordnete und effiziente Verteilung von Sensibilisierungsstellen auf den Silberhalogenidkörnern zu erzeugen. Diese Stellen können als Silbersulfid oder Silberflecken auftreten. Je effizienter die Verteilung der Sensibilisierungsstellen auf den Silberkörnern ist, umso höher ist die Empfindlichkeit der Emulsion.

**[0057]** Wenn die Zersetzung beispielsweise durch die bevorzugten Oxidationsmittel ausgeführt wird (d.h. das PHP), können diese mit den schwefelhaltigen Verbindungen reagieren, die auf der Oberfläche des Silberhalogenidkorns ausgerichtet sind, um eine Verbindung zu erzeugen, wie beispielsweise HSBr, die dann ihrerseits direkt mit der Oberfläche des Silberhalogenidkorns reagiert, um die stärker geordnete Verteilung der Sensibilisierungsstellen darauf zu bewirken.

**[0058]** Für die Bildung derartiger Verbindungen, wie HSBr aus Brom, und derartiger Schwefelverbindungen, wie  $H_2S$  oder  $NaHS$  siehe M. Schmidt, J. Lowe Angew. Chem. 1960, Seite 72, 79, und V. A. Rimas, A. A. Sauka Uch. Zap. Rizhsk. Politekh. Inst. 1965, 16, Seite 229-203 (C.A. 1967, 67, 70148m).

#### Das lichtempfindliche Silberhalogenid

**[0059]** Wie zuvor erwähnt, umfasst die vorliegende Erfindung ein lichtempfindliches Silberhalogenid. Das lichtempfindliche Silberhalogenid kann ein beliebiges lichtempfindliches Silberhalogenid sein, wie beispielsweise Silberbromid, Silberiodid, Silberchlorid, Silverbromiodid, Silberchlorbromiodid, Silberchloriodid, Silberchlorbromid usw. Das lichtempfindliche Silberhalogenid kann der Emulsionsschicht in beliebiger Weise zugegeben werden, solange es in katalytischer Nähe zu der organischen Silberverbindung zugesetzt wird, die als Quelle des reduzierbaren Silbers dient.

**[0060]** Das Silberhalogenid kann in jeder Form vorliegen, die lichtempfindlich ist, beispielsweise, aber nicht abschließend, kubisch, achtflächig, rhombisch, zwölfflächig, orthorhombisch, tetraedrisch oder in anderer vielflächiger Form usw., und kann eine Epitaxie der darauf befindlichen Kristalle aufweisen.

**[0061]** Die Silberhalogenidkörner können ein gleichmäßiges Verhältnis an Halogeniddurchsatz aufweisen, sie können einen abgestuften Halogenidgehalt aufweisen, mit einem kontinuierlich wechselnden Verhältnis von beispielsweise Silberbromid und Silberiodid, oder sie können aus Kern-/Mantel-Körnern ausgebildet sein, und zwar mit einem diskreten Kern eines bestimmten Halogenidverhältnisses und einem diskreten Mantel eines

anderen Halogenidverhältnisses. In fotothermografischen Elementen verwendbare Kern-/Mantel-Silberhalogenidkörner sowie zur Herstellung dieser Materialien geeignete Verfahren werden in US-A-5,382,504 beschrieben. Besonders zu bevorzugen ist ein Kern-/Mantel-Silberhalogenidkorn mit einem iridiumdotierten Kern. Iridiumdotierte Kern-/Mantel-Silberhalogenidkörner dieser Art werden in US-A-5,434,043 beschrieben.

**[0062]** Das Silberhalogenid kann ex situ hergestellt werden (d.h. vorgebildet) und mit dem organischen Silbersalz in einem Bindemittel zur Verwendung in der Herstellung einer Beschichtungslösung gemischt werden. Das Silberhalogenid kann für die Zugabe zu dem fotothermografischen System mit beliebigen Mitteln vorgebildet werden (z.B. gemäß US-A-3,839,049). Materialien dieser Art werden auch als „vorgebildete Emulsionen“ bezeichnet. Verfahren zur Herstellung dieser Silberhalogenid- und organischen Silbersalze sowie deren Mischung werden in der Forschungsveröffentlichung "Research Disclosure", Juni 1978, Artikel 17029, in US-A-3,700,458 und 4,076,539 sowie in den japanischen Patentanmeldungen Nr. 13224/74, 42529/76 und 17216/75 beschrieben.

**[0063]** In der praktischen Verwertung der vorliegenden Erfindung mit fotothermografischen Elementen ist es wünschenswert, vorgebildete Halogenidkörner von kleiner als 0,25 µm und vorzugsweise von kleiner als 0,12 µm in einem fotothermografischen Element zu verwenden. Vorzugsweise beträgt die mittlere Partikelgröße der Körner in einem fotothermografischen Element zwischen 0,01 und 0,09 µm. Vorzugsweise werden iridiumdotierte Silberhalogenidkörner und iridiumdotierte Kern-/Mantel-Silberhalogenidkörner verwendet, wie in US-A-5,637,449 und 5,434,043 zuvor beschrieben.

**[0064]** Bei Verwendung in dem erfindungsgemäßen Element können vorgebildete Silberhalogenidemulsionen ungewässert oder zur Entfernung löslicher Salze gewässert sein. Im letzteren Fall lassen sich gelöste Salze durch Abschrecken und Auslaugen entfernen, oder die Emulsion kann einer Koagulationswässerung unterzogen werden, beispielsweise durch die in US-A-2,618,556, 2,614,928, 2,565,418, 3,241,969 und 2,489,341 beschriebenen Verfahren.

**[0065]** Wirksam ist auch die Verwendung eines in-situ-Prozesses (d.h. eines Prozesses, in dem eine halogenhaltige Verbindung einem organischen Silbersalz zugesetzt wird, um das Silber des organischen Silbersalzes teilweise in Silberhalogenid umzuwandeln).

**[0066]** Das in der vorliegenden Erfindung verwendete lichtempfindliche Silberhalogenid ist in einem Bereich von ca. 0,005 Mol bis ca. 0,5 Mol einsetzbar, vorzugsweise von ca. 0,01 Mol bis ca. 0,15 Mol/Mol und am besten von 0,03 Mol bis 0,12 Mol/Mol nicht lichtempfindlichen, reduzierbaren Silbersalzes, oder in anderen Parametern, von 0,5 bis 15 Gew.% der Emulsion (der lichtempfindlichen Schicht), vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.% der Emulsionsschicht.

#### Supersensibilisierer

**[0067]** Um eine maximale Empfindlichkeit der fotothermografischen Elemente zu erzielen und die Empfindlichkeit weiter zu erhöhen, ist oft die Verwendung von Supersensibilisierern wünschenswert. Ein Supersensibilisierer dient der zusätzlichen Erhöhung der Empfindlichkeit. Bevorzugte Infrarotsensibilisierer werden beispielsweise in EP 0 559 228 beschrieben und umfassen heteroaromatische Mercaptoverbindungen oder heteroaromatische Disulfidverbindungen von folgender Formel:

Ar-S-M

Ar-S-S-Ar

wobei M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom steht.

**[0068]** In den zuvor genannten Supersensibilisierern steht Ar für einen heteroaromatischen Ring oder einen kondensierten heteroaromatischen Ring, der ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel-, Sauerstoff-, Selen- oder Telluratome enthält. Vorzugsweise umfasst der heteroaromatische Ring Benzimidazol, Naphthimidazol, Benzothiazol, Naphthothiazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Benzoselenazol, Benzotellurazol, Imidazol, Oxazol, Pyrazol, Triazol, Thiazol, Thiadiazol, Tetrazol, Triazin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Pyridin, Purin, Quinolin oder Quinazolinon. Allerdings fallen auch andere heteroaromatische Ringe in den Geltungsbereich der vorliegenden Erfindung.

**[0069]** Der heteroaromatische Ring kann zudem Substituenten aufweisen, wobei bevorzugte Substituenten

beispielsweise aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Halogen (z.B. Br und Cl), Hydroxy, Amin, Carboxy, Alkyl (z.B. aus 1 oder mehr Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und Alkoxy (z.B. aus 1 oder mehr Kohlenstoffatomen und vorzugsweise aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) besteht.

**[0070]** Am meisten bevorzugte Supersensibilisierer sind 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercapto-5-Methylbenzimidazol (MMBI), 2-Mercaptobenzothiazol und 2-Mercaptobenzoxazol (MBO).

**[0071]** Die Supersensibilisierer werden im Allgemeinen in Mengen von mindestens 0,001 Mol Sensibilisierer je Silbermol in der Emulsionsschicht verwendet. Normalerweise liegt der Bereich zwischen 0,001 und 1,0 Mol der Verbindung je Silbermol und vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,3 Mol der Verbindung je Silbermol.

Nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle

**[0072]** Die vorliegende Erfindung umfasst eine nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle. Die in der vorliegenden Erfindung verwendbare, nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle kann eine beliebige Verbindung sein, die eine Quelle aus reduzierbaren Silberionen enthält. Vorzugsweise ist dies ein Silbersalz, das gegenüber Licht vergleichsweise stabil ist und bei Erwärmung auf 80°C oder höher in Anwesenheit eines belichteten Fotokatalysators (wie beispielsweise ein Silberhalogenid) und eines Reduziermittels ein Silberbild erzeugt.

**[0073]** Bevorzugt werden Silbersalze aus organischen Säuren, insbesondere Silbersalze aus langkettigen Carboxfettsäuren. Die Ketten enthalten typischerweise 10 bis 30 und vorzugsweise 15 bis 28 Kohlenstoffatome. Geeignete organische Silbersalze umfassen Silbersalze aus organischen Verbindungen mit einer Carboxylgruppe. Beispiele hierfür sind ein Silbersalz einer aliphatischen Carbonsäure und ein Silbersalz einer aromatischen Carbonsäure. Bevorzugte Beispiele von Silbersalzen aus aliphatischen Carbonsäuren sind Silberbenenat, Silberstearate, Silberoleat, Silberlaureat, Silbercaprat, Silbermyristat, Silberpalmitat, Silbermaleat, Silberfumarat, Silbertartarat, Silberfuroat, Silberlinoleat, Silberbutyrat, Silbercamphorat und Mischungen daraus. Es sind auch Silbersalze verwendbar, die mit einem Halogenatom oder einer Hydroxygruppe substituierbar sind. Bevorzugte Beispiele der Silbersalze aus aromatischer Carbonsäure und anderen carboxylgruppenhaltigen Verbindungen sind u.a.: Silberbenzoat, ein silbersubstituiertes Benzoat, wie Silber 3,5-Dihydroxybenzoat, Silber-o-Methylbenzoat, Silber-m-Methylbenzoat, Silber-p-Methylbenzoat, Silber-2,4-Dichlorbenzoat, Silber-Acetamidbenzoat, Silber-p-Phenylbenzoat usw.; Silbergallat; Silbertannat; Silberphthalat; Silberterephthalat; Silbersalicylat; Silberphenylacetat; Silberpyromellitat; ein Silbersalz von 3-Carboxymethyl-4-Methyl-4-Thiazolin-2-Thion oder ähnliches, wie in US-A-3,785,830 beschrieben, und ein Silbersalz einer aliphatischen Carbonsäure, die eine Thioethergruppe enthält, wie in US-A-3,330,663 beschrieben. Lösliche Silbercarboxylate mit erhöhter Löslichkeit in Beschichtungslösungsmitteln, die Beschichtungen mit geringerer Lichtstreuung erzeugen, sind ebenfalls verwendbar. Derartige Silbercarboxylate werden in US-A-5,491,059 beschrieben.

**[0074]** Silbersalze aus Verbindungen, die Mercapto- oder Thiongruppen enthalten sowie Derivate davon sind ebenfalls verwendbar. Bevorzugte Beispiele dieser Verbindungen sind u.a.: ein Silbersalz aus 3-Mercapto-4-Phenyl-1,2,4-Triazol; ein Silbersalz aus 2-Mercaptobenzimidazol; ein Silbersalz aus 2-Mercapto-5-Aminothiadiazol; ein Silbersalz aus 2-(2-Ethylglycolamid)benzothiazol; ein Silbersalz aus Thioglycolsäure, beispielsweise ein Silbersalz aus einer S-Alkylthioglycolsäure (wobei die Alkylgruppe zwischen 12 und 22 Kohlenstoffatome aufweist); ein Silbersalz aus einer Dithiocarbonsäure, beispielsweise ein Silbersalz aus Dithioessigsäure; ein Silbersalz aus Thioamid; ein Silbersalz aus 5-Carbon-1-Methyl 2-Phenyl-4-Thiopyridin; ein Silbersalz aus Mercaptotriazin; ein Silbersalz aus 2-Mercaptobenzoxazol; ein Silbersalz, wie in US-A-4,123,274 beschrieben, beispielsweise ein Silbersalz aus einem 1,2,4-Mercaptothiazolderivat, wie beispielsweise einem Silbersalz aus 3-Amino-5-Benzylthio-1,2,4-Thiazol und ein Silbersalz aus einer Thionverbindung, wie beispielsweise ein Silbersalz aus 3 -(2-Carboxyethyl)-4-Methyl-4-Thiazolin-2-Thion, wie in US-A-3,201,678 beschrieben.

**[0075]** Des weiteren ist ein Silbersalz aus einer Verbindung verwendbar, die eine Iminogruppe enthält. Bevorzugte Beispiele dieser Verbindungen sind u.a.: Silbersalze von Benzotriazol und substituierte Derivate davon, beispielsweise Silbermethylbenzotriazol und Silber-5-Chlorbenzotriazol usw.; Silbersalze von 1,2,4-Triazolen oder 1-H-Tetrazolen, wie in US-A-4,220,709 beschrieben, und Silbersalze von Imidazolen und Imidazolderivaten.

**[0076]** Silbersalze von Acetylenen sind ebenfalls verwendbar. Silberacetylide werden in US-A-4,761,361 und 4,775,613 beschrieben.

**[0077]** Auch die Verwendung von Silberhalbseifen hat sich als geeignet erwiesen. Ein bevorzugtes Beispiel einer Silberhalbseife ist eine äquimolare Mischung aus Silberbehenat und Behensäure mit ungefähr 14,5 Gew.-% festem Silber in der Mischung, die durch Ausfällen aus einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes einer kommerziellen Behensäure hergestellt wird.

**[0078]** Für transparente Folienelemente auf einem transparenten Filmrücken ist eine transparente Beschichtung erforderlich. Zu diesem Zweck ist eine Silberbehenat-Vollseife verwendbar, die nicht mehr als ca. 15% freier Behensäure und ca. 22% Silber enthält.

**[0079]** Das zur Herstellung der Silberseifenemulsionen verwendete Verfahren ist in der Technik bekannt und wird in der Forschungsveröffentlichung "Research Disclosure", April 1983, Artikel 22812, in der Forschungsveröffentlichung „Research Disclosure“, Oktober 1983, Artikel 23419 und in US-A-3,985,565 beschrieben.

**[0080]** Das Silberhalogenid und die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle, die einen Ausgangspunkt der Entwicklung bilden, sollten sich in katalytischer Nähe befinden (d.h. in reaktiver Zuordnung). Unter „katalytischer Nähe“ oder „reaktiver Zuordnung“ ist zu verstehen, dass sich diese in derselben Schicht, in benachbarten Schichten oder in Schichten befinden sollten, die voneinander durch eine Zwischenschicht mit einer Dicke von weniger als 1 µm getrennt sind. Vorzugsweise sind das Silberhalogenid und die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle in derselben Schicht vorhanden.

**[0081]** Die Quelle aus reduzierbarem Silber umfasst im Allgemeinen ca. 5 bis 70 Gew.% der Emulsionsschicht. Vorzugsweise beträgt sie ca. 10 bis ca. 50 Gew.% der Emulsionsschicht.

Das Reduktionsmittel für die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle

**[0082]** Bei Verwendung in fotothermografischen Schwarzweißelementen kann das Reduktionsmittel für das organische Silbersalz eine beliebige Verbindung sein, vorzugsweise eine organische Verbindung, die Silberionen zu metallischem Silber reduzieren kann. Herkömmliche fotografische Entwickler, wie Phenidon, Hydrochinon und Katechin sind zwar verwendbar, aber gehinderte Bisphenolreduktionsmittel werden bevorzugt.

**[0083]** Für Trockensilbersysteme finden sich Beschreibungen über eine Vielzahl von Reduktionsmitteln, u.a. Amidoxime, wie Phenylamidoxim, 2-Thienylamidoxim und p-Phenoxy-Phenylamidoxim; Azine, wie 4-Hydroxy-3,5-Dimethoxybenz-Aldehydazin; eine Kombination aus aliphatischen Carbonsäure-Arylhydraziden und Ascorbinsäure, wie 2,2'-Bis(hydroxymethyl)propionyl-β-Phenylhydrazid in Verbindung mit Ascorbinsäure; eine Kombination aus Polyhydroxybenzen und Hydroxylamin; ein Redukton und/oder ein Hydrazin, wie eine Kombination aus Hydrochinon und Bis(ethoxyethyl)hydroxylamin, Piperidinhexoseredukton oder Formyl-4-Methylphenylhydrazin; Hydroxamsäuren, wie Phenylhydroxamsäure, p-Hydroxyphenylhydroxamsäure und o-Alaninhydroxamsäure; eine Kombination aus Azinen und Sulfonamidphenolen, wie Phenothiazine mit p-Benzensulfonamidphenol oder 2,6-Dichlor-4-Benzensulfonamidphenol; α-Cyanophenylessigsäurederivate, wie Ethyl α-Cyano-2-Methylphenylacetat, Ethyl α-Cyano-Phenylacetat; eine Kombination aus Bis-o-Naphthol und ein 1,3-Dihydroxybenzenderivat, wie 2,4-Dihydroxybenzophenon oder 2,4-Dihydroxyacetophenon; 5-Pyrazolone, wie 3-Methyl-1-Phenyl-5-Pyrazolon; Reduktone, wie Dimethylaminohexoseredukton, Anhydrodihydroamino-hexoseredukton und Anhydrodihydroperidone-Hexoseredukton; Sulfonamidphenolreduktionsmittel, wie 2,6-Dichlor-4-Benzensulfonamidphenol und p-Benzensulfonamidphenol; Indan-1,3-Dione, wie 2-Phenylindan-1,3-Dion; Chromane, wie 2,2-Dimethyl-7-t-Butyl-6-Hydroxychroman; 1,4-Dihdropyridine, wie 2,6-Dimethoxy-3,5-Dicarbethoxy-1,4-Dihdropyridin; Ascorbinsäurederivate, wie 1-Ascorbylpalmitat, Ascorbylstearat; ungesättigte Aldehyde und Ketone, bestimmte 1,3-Indanedione und 3-Pyrazolidone (Phenidone).

**[0084]** Gehinderte Bisphenolentwickler sind Verbindungen, die nur eine Hydroxygruppe auf einem gegebenen Phenylring enthalten und mindestens einen zusätzlichen Substituenten aufweisen, der auf der Hydroxygruppe angeordnet ist. Diese unterscheiden sich von traditionellen fotografischen Entwicklern, die zwei Hydroxygruppen auf demselben Phenylring enthalten (wie er in Hydrochinonen zu finden ist). Gehinderte Phenolentwickler können mehr als eine Hydroxygruppe enthalten, solange sie sich auf unterschiedlichen Phenylringen befinden. Gehinderte Phenolentwickler umfassen beispielsweise Binaphthole (d.h. Dihydroxybinaphthyle), Biphenole (d.h. Dhydroxybiphenyle), Bis(hydroxynaphthyl)methane, Bis(hydroxyphenyl)methane, gehinderte Phenole und Naphthole.

**[0085]** Ohne dass dies einschränkend zu verstehen ist, sind repräsentative Bis-o-Naphthole u.a. 2,2'-Dihydroxyl-1-Binaphthyl, 6,6'-Dibrom-2,2'-Dihydroxy-1,1'-Binaphthyl und Bis(2-Hydroxynaphthyl)methan. Weitere Verbindungen siehe US-A-5,262,295 in Spalte 6, Zeile 12-13.

**[0086]** Ohne dass dies einschränkend zu verstehen ist, sind repräsentative Biphenole u.a. 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-Butyl-Biphenyl und 4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-Tetramethylbiphenyl. Weitere Verbindungen siehe US-A-5,262,295 in Spalte 4, Zeile 17-47.

**[0087]** Ohne dass dies einschränkend zu verstehen ist, sind repräsentative Bis(hydroxynaphthyl)methane u.a. 2,2'-Methylen-Bis(2-Methyl-1-Naphthol)methan. Weitere Verbindungen siehe US-A-5,262,295 in Spalte 6, Zeile 14-16.

**[0088]** Ohne dass dies einschränkend zu verstehen ist, sind repräsentative Bis(hydroxyphenyl)methane u.a. Bis(2-Hydroxy-3-t-Butyl-5-Methylphenyl)methan (CAO-5); 1,1-Bis(2-Hydroxy-3,5-Dimethylphenyl)-3,5,5-Tri-methylhexan; 1,1'-Bis(3,5-Tetra-t-Butyl-4-Hydroxy)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)propane.

**[0089]** Weitere Verbindungen siehe US-A-5,262,295 in Spalte 5, Zeile 63 bis Spalte 6, Zeile B.

**[0090]** Ohne dass dies einschränkend zu verstehen ist, sind repräsentative, gehinderte Phenole u.a. 2,6-Di-t-Butylphenol; 2,6-Di-t-Butyl-4-Methylphenol; 2,4-Di-t-Butylphenol; 2,6-Dichlorphenol; 2,6-Dimethylphe-nol und 2-t-Butyl-6-Methylphenol.

**[0091]** Ohne dass dies einschränkend zu verstehen ist, sind repräsentative, gehinderte Naphtole u.a. 1-Naphthol; 4-Methyl-1-Naphthol; 4-Methoxy-1-Naphthol; 4-Chlor-1-Naphthol und 2-Methyl-1-Naphthol. Weitere Verbindungen siehe US-A-5,262,295 in Spalte 6, Zeile 17-20.

**[0092]** Das Reduktionsmittel sollte in einer Menge von 1 bis 15 Gew.% der Bebilderungsschicht vorhanden sein. Wenn das Reduktionsmittel in mehrschichtigen Elementen nicht nur der Emulsionsschicht zugegeben wird, können etwas höhere Anteile wünschenswert sein, z.B. von ca. 2 bis 20%.

**[0093]** Erfindungsgemäße fotothermografische Elemente können Kontrastverstärker, Mitentwickler oder Mi-schungen daraus enthalten. Beispielsweise sind die in US-A-5,496,695 beschriebenen Tritylhydrazid- oder Formylphenylhydrazinverbindungen verwendbar, die in US-A-5,545,505 beschriebenen Aminverbindungen sind verwendbar, die in US-A-5,545,507 beschriebenen Hydroxamsäureverbindungen sind verwendbar, die in US-A-5,545,515 beschriebenen Acrylnitrilverbindungen sind verwendbar, die in US-A-5,558,983 beschriebenen N-Acyl-Hydrazidverbindungen sind verwendbar; die in US-A-5,705,324 beschriebenen 2-substituierten Malondialdehydverbindungen sind verwendbar, die in US-A-5,654,130 beschriebenen 4-substituierten Isoxa-zolverbindungen sind verwendbar, die in US-A-5,635,339 beschriebenen heteroaromatisch substituierten Acrylnitrilverbindungen sind verwendbar, und die in US-A-5,637,449 beschriebenen Wasserstoffatomspender-verbindungen sind verwendbar.

**[0094]** Das Reduktionsmittel kann wahlweise eine Verbindung umfassen, die zur Erzeugung oder Freisetzung eines Farbstoffs oxidierbar ist. Vorzugsweise ist das farbstofferzeugende Material ein Leukofarbstoff.

**[0095]** Erfindungsgemäße fotothermografische Elemente können zudem weitere Additive enthalten, wie Sta-bilisatoren, Toner, Entwicklungsbeschleuniger, Konturenfarbstoffe, Nachverarbeitungsstabilisatoren oder Sta-bilisatorvorläufer und andere Bildmodifikationsmittel.

#### Das Bindemittel

**[0096]** Das lichtempfindliche Silberhalogenid, die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle, das Re-duktionsmittel und andere in der vorliegenden Erfindung verwendete Zusätze werden im Allgemeinen mindestens einem Bindemittel zugesetzt. Die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Bindemittel können einzeln oder in Kombination mit anderen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Bindemittel aus Polymermate-rialien ausgewählt, wie beispielsweise natürliche und synthetische Harze, die ausreichend polar sind, um die anderen Inhaltsstoffe in Lösung oder Suspension zu halten.

**[0097]** Ein typisches hydrophiles Bindemittel ist ein transparentes oder durchscheinendes hydrophiles Colloid. Beispiele hydrophiler Bindemittel sind u.a.: eine natürliche Substanz, beispielsweise ein Protein, wie Gelatine, ein Gelatinederivat, ein Cellulosederivat usw., ein Polysaccharid, wie Stärke, Gummiarabicum, Pullulan, Dextrin usw., und ein synthetisches Polymer, beispielsweise eine wasserlösliche Polyvinylverbindung, wie Po-

lyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Acrylamidpolymer usw. Ein weiteres Beispiel eines hydrophilen Bindemittels ist eine dispergierte Vinylverbindung in Latexform, die zur Erhöhung der Formbeständigkeit eines fotografischen Elements verwendet wird.

**[0098]** Beispiele typischer hydrophober Bindemittel sind Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Celluloseacetat, Polyolefine, Polyester, Polystyrol, Polyacrylonitril, Polycarbonate, Methacrylatcopolymer, Maleinanhydrid-Estercopolymer, Butadien-Styrol-Copolymere usw. Copolymer (z.B. Terpolymer), zählen per Definition auch zu den Polymeren. Die Polyvinylacetale, wie Polyvinylbutyral und Polyvinylformal, sowie Vinylcopolymer, wie Polyvinylacetat und Polyvinylchlorid, werden besonders bevorzugt.

**[0099]** Das Bindemittel kann zwar hydrophil oder hydrophob sein, aber in silberhaltigen Schichten wird ein hydrophiles Bindemittel bevorzugt. Wahlweise sind diese Polymere in Kombination aus zwei oder mehr Polymeren verwendbar.

**[0100]** Die Bindemittel werden vorzugsweise in einer Menge von ca. 30-90 Gew.% der Emulsionsschicht verwendet und am besten in einer Menge von ca. 45-85 Gew.%. Wenn die Anteile und Aktivitäten des Reduktionsmittels für die nicht lichtempfindliche reduzierbare Silberquelle eine bestimmte Entwicklungszeit und Temperatur erfordern, sollte das Bindemittel diesen Bedingungen standhalten können. Im Allgemeinen wird bevorzugt, dass das Bindemittel sich bei 121°C für die Dauer von 60 Sekunden nicht zersetzt oder seine strukturelle Integrität verliert, besser noch bei 177°C für die Dauer von 60 Sekunden.

**[0101]** Das Polymerbindemittel wird in einer ausreichenden Menge verwendet, um die darin dispergierten Komponenten zu transportieren, d.h. innerhalb des effektiven Wirkungsbereichs als Bindemittel. Der effektive Bereich kann durch einen Fachmann entsprechend ermittelt werden.

#### Fotothermografische Formulierungen

**[0102]** Die Formulierung für die fotothermografische Emulsionsschicht lässt sich durch Lösen und Dispergieren des Bindemittels, des lichtempfindlichen Silberhalogenids, der nicht lichtempfindlichen, reduzierbaren Silberquelle, des Reduktionsmittels für die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle und optionale Additive in einem inerten organischen Lösungsmittel herstellen, wie beispielsweise Toluol 2-Butanon oder Tetrahydrofuran.

**[0103]** Die Verwendung von „Tonern“ oder Derivaten davon, die die Bildqualität verbessern, ist unbedingt wünschenswert, aber für das Element nicht wesentlich. Toner können in einer Menge von ca. 0,01-10 Gew.% der Emulsionsschicht vorhanden sein, vorzugsweise von ca. 0,1-10 Gew.%. Toner sind in der fotothermografischen Technik bekannte Verbindungen, wie in US-A-3,080,254, 3,847,612 und 4,123,282 gezeigt.

**[0104]** Beispiele von Tonern sind u.a.: Phthalimid und N-Hydroxyphthalimid; zyklische Imide, wie Succinimid, Pyrazolin-5-one, Quinazolinon, 1-Phenylurazol, 3-Phenyl-2-Pyrazolin-5-on und 2,4-Thiazolidinedion; Naphthalimide, wie N-Hydroxy-1,8-Naphthalimid; Kobaltkomplexe, wie auch Kobalt(III)-hexamintrifluoracetat; 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)naphthalen-2,3-Dicarboximid; eine Kombination aus geblockten Pyrazolen, Isothiuroniumderivaten und bestimmten Fotoleichmitteln, wie einer Kombination aus N,N'-Hexamethylen-Bis(1-Carbamoyl-3,5-Dimethylpyrazol), 1,8-(3,6-Diazaoctan)bis(isothiuronium)trifluoracetat und 2-(Tribrommethylsulfonylbenzothiazol); Merocyaninfarbstoffe, wie 3-Ethyl-5-[(3-Ethyl-2-Benzothiazolinylidene)-1-Methyl-Ethyliden]-2-Thio-2,4-o-Azolidin-Dion; Phthalazinon, Phthalazinonderivate oder Metallsalze dieser Derivate, wie 4-(1-Naphthyl)phthalazinon, 6-Chlorphthalazinon, 5,7-Dimethoxyphthalazinon und 2,3-Dihydro-1,4-Phthalazindion; eine Kombination aus Phthalazin plus einem oder mehreren Phthalsäurederivaten, wie Phthalsäure, 4-Methylphthalsäure, 4-Nitrophthalsäure und Tetrachlorphthalanhydrid, Quinazolindione, Benzoxazin oder Naphthoxazinderivate; Rhodiumkomplexe, die nicht nur als Tonmodifikatoren dienen, sondern auch als Halogenidionenquellen für die in-situ-Bildung von Silberhalogenid, wie Ammoniumhexachlorrhodat (III), Rhodiumbromid, Rhodiumnitrat und Kaliumhexachlorrhodat (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-Nitri, 1,3-Benzoxazin-2,4-Dion; Pyrimidine und Asym-Triazine, wie 2,4-Dihydroxypyrimidin, 2-Hydroxy-4-Aminopyrimidin und Azauracil sowie Tetraazapentalenderivate, wie 3,6-Dimercapto-1,4-Diphenyl-1H,4H-2,3a,5,6a-Tetraazapentalen und 1,4-Di-(o-Chlorphenyl)-3,6-Dimercapto-1H,4H-2,3a,5,6a-Tetra-Azapentalen.

**[0105]** Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten fotothermografischen Elemente können weiter gegen die Entstehung von Schleiern geschützt und gegen den Empfindlichkeitsverlust während der Lagerung stabilisiert werden. Obwohl dies für die praktische Verwertung der Erfindung nicht notwendig ist, kann es vorteilhaft sein, der Emulsionsschicht Quecksilber(II)-Salze als Antischleiermittel zuzugeben. Bevorzugte Quecksilber(II)-Salze für diesen Zweck sind Quecksilber(II)-Acetat und Quecksilber(II)-Bromid.

**[0106]** Weitere geeignete Antischleiermittel und Stabilisatoren, die gemeinsam oder in Kombination verwendbar sind, sind die in US-A-2,131,038 und US-A-2,694,716 beschriebenen Thiazoliumsalze, die in US-A-2,886,437 beschriebenen Azaindene, die in US-A-2,444,605 beschriebenen Triazaindolizine, die in US-A-2,728,663 beschriebenen Quecksilbersalze, die in US-A-3,287,135 beschriebenen Urazole; die in US-A-3,235,652 beschriebenen Sulfocatechole; die im britischen Patent Nr. 623,448 beschriebenen Oxime, die in US-A-2,839,405 beschriebenen mehrwertigen Metallsalze, die in US-A-3,220,839 beschriebenen Thioniumsalze, die in US-A-2,566,263 und 2,597,915 beschriebenen Palladium-, Platin- und Goldsalze und die in US-A-5,460,938 beschriebenen 2-(Tribrommethylsulfonyl)quinolinverbindungen. Stabilisatorvorläuferverbindungen, die Stabilisatoren bei Anwendung von Wärme während der Entwicklung freizusetzen vermögen, sind ebenfalls in Kombination mit den erfindungsgemäßen Stabilisatoren verwendbar. Derartige Vorläuferverbindungen werden beispielsweise in US-A-5,158,866, 5,175,081, 5,298,390 und 5,300,420 verwendet.

**[0107]** Erfindungsgemäße fotothermografische Elemente können Weichmacher und Schmiermittel enthalten, wie Polyalkohole und Diole der in US-A-2,960,404 beschriebenen Art, Fettsäuren oder Ester, wie in US-A-2,588,765 und 3,121,060 beschrieben, sowie Siliconharze, wie im britischen Patent Nr. 955,061 beschrieben.

**[0108]** Fotothermografische Elemente, die die hier beschriebenen Emulsionsschichten enthalten, können Mattiermittel enthalten, wie Stärke, Titaniumdioxid, Zinkoxid, Siliciumdioxid und Polymerkörner, einschließlich der in US-A-2,992,101 und 2,701,245 beschriebenen Körner.

**[0109]** Erfindungsgemäße Emulsionen sind in fotothermografischen Elementen verwendbar, die Antistatik- oder Leitschichten enthalten, beispielsweise Schichten, die lösliche Salze enthalten (z.B. Chloride, Nitrate usw.), aufgedampfte Metallschichten, ionische Polymere, wie die in US-A-2,861,056 und 3,206,312 beschriebenen, oder unlösliche anorganische Salze, wie die in US-A-3,428,451, beschriebenen.

**[0110]** Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Elemente können zudem elektroleitfähige Unterschichten enthalten, um die Auswirkungen statischer Elektrizität zu reduzieren und den Transport durch die Verarbeitungsgeräte zu verbessern. Derartige Schichten sind in US-A-5,310,640 beschrieben.

#### Fotothermografische Konstruktionen

**[0111]** Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Elemente können aus einer oder aus mehreren Schichten auf einem Träger aufgebaut sein. Einschichtige Elemente sollten das Silberhalogenid, die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle, das Reduktionsmittel für die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle, das Bindemittel sowie optionale Materialien enthalten, wie Toner, Konturenfarbstoffe, Beschichtungshilfen und andere Hilfsmittel.

**[0112]** Zweischichtige Konstruktionen (auch als Zweiwegekonstruktionen bezeichnet, weil zwei verschiedene Schichten auf dem Träger aufgebracht werden müssen) sollten Silberhalogenid und eine nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle in einer Emulsionsschicht enthalten (normalerweise die dem Träger benachbarte Schicht) und einige der anderen Inhaltsstoffe in der zweiten Schicht oder in beiden Schichten. Es gibt auch zweischichtige Konstruktionen, die aus einer einzelnen Emulsionsschicht mit sämtlichen Inhaltsstoffen und einer schützenden Deckschicht bestehen.

**[0113]** Mehrschichtige fotothermografische Trockensilberelemente können Sätze dieser Zweischichtkonstruktionen für jede Farbe enthalten oder sämtliche Inhaltsstoffe in einer einzelnen Schicht, wie in US-A-4,708,928 beschrieben.

**[0114]** Sperrsichten, vorzugsweise aus einem Polymermaterial, können in dem erfindungsgemäßen fotothermografischen Element ebenfalls vorhanden sein. Die Polymere für die Sperrsicht sind aus natürlichen und synthetischen Polymeren auswählbar, wie Gelatine, Polyvinylalkohole, Polyacrylsäuren, sulfonierte Polystyrol usw. Die Polymere können wahlweise mit Sperrzusatzstoffen gemischt werden, beispielsweise mit Siliciumdioxid.

**[0115]** Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten fotothermografischen Emulsionen sind mit verschiedenen Beschichtungsverfahren auftragbar, u.a. mit Drahtumspannbeschichten, Tauchbeschichten, Luftrakelbeschichten, Vorhangsbeschichten, Gleitbeschichten oder Extrusionsbeschichten unter Verwendung der in US-A-2,681,294 beschriebenen Trichter. Falls gewünscht können zwei oder mehr Schichten gleichzeitig mit den in US-A-2,761,791; 5,340,613 und im britischen Patent Nr. 837,095 beschriebenen Verfahren aufgetragen werden. Ein typischer Beschichtungsspalt für die Emulsionsschicht kann ca. 10-150 µm betragen, und die Schicht kann bei ca. 20-100°C unter Zwangsluft getrocknet werden. Vorzugsweise ist die Dicke der Schicht so wählbar, dass sie maximale Bilddichten von größer als 0,2 und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 4,5 erzeugt, wie mit einem MacBeth-Farbdichtemesser des Typs TD 504 unter Verwendung des zur Farbe des Farbstoffs komplementären Farbilters gemessen.

**[0116]** Erfindungsgemäße fotothermografische Elemente können Konturenfarbstoffe und Lichthofschutzfarbstoffe enthalten. Die Farbstoffe können anhand bekannter Techniken als Konturenfarbstoffe in die fotothermografische Emulsionsschicht eingebracht werden. Die Farbstoffe können zudem anhand bekannter Techniken in Lichthofschutzschichten als eine Lichthofschutzschicht-Rückschicht, als eine Lichthofschutzschicht-Unterschicht oder als eine Deckschicht eingebracht werden. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen fotothermografischen Elemente eine Lichthofschutzschichtbeschichtung auf dem Träger gegenüber der Seite, auf der die Emulsion und die Deckschichten aufgetragen sind. In der vorliegenden Erfindung verwendbare Konturenfarbstoffe und Lichthofschutzfarbstoffe werden in US-A-5,135,842, 5,226,452, 5,314,795 und 5,380,635 beschrieben.

**[0117]** Die Entwicklungsbedingungen hängen von der verwendeten Konstruktion ab, beinhalten aber typischerweise das Erwärmen des fotothermografischen Elements in einem im wesentlichen wasserfreien Zustand nach oder gleichzeitig mit der bildweisen Belichtung unter einer geeigneten, höheren Temperatur. Das nach Belichtung erzielte Latentbild kann durch Erwärmen des Elements auf eine moderat erhöhte Temperatur von ca. 80°C bis ca. 250°C und vorzugsweise von ca. 100°C bis 200°C für eine ausreichende Zeitdauer entwickelt werden, im Allgemeinen zwischen ca. 1 Sekunde und ca. 2 Minuten. Bei Verwendung in einem Schwarzweißelement wird ein schwarzweißes Silberbild erzeugt. Bei Verwendung in einem monochromen oder Farbelement wird ein Farbstoffbild gleichzeitig mit der Bildung eines schwarzweißen Silberbilds erzeugt. Die Erwärmung kann durch typische Heizmittel erfolgen, wie einem Ofen, einer Heizplatte, einer Heizwalze, einem Wärmeerzeuger unter Verwendung von Kohlenstoff oder Titanweiß usw.

**[0118]** Falls gewünscht kann das bebilderte Element einem ersten Erwärmungsschritt bei einer Temperatur für eine Zeit ausgesetzt werden, die ausreicht, um die Stabilität des Latentbildes zu verstärken oder zu verbessern, die jedoch nicht ausreicht, um ein sichtbares Bild zu erzeugen, wobei diese anschließend einem zweiten Erwärmungsschritt bei einer Temperatur für eine Zeit ausgesetzt wird, die ausreicht, um das sichtbare Bild zu erzeugen. Ein derartiges Verfahren sowie dessen Vorteile werden in US-A-5,279,928 beschrieben.

#### Der Träger

**[0119]** Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Emulsionen lassen sich auf einer Vielzahl unterschiedlicher Träger auftragen. Der Träger oder das Substrat können aus einem weiten Bereich von Materialien je nach Bebilderungsanforderungen ausgewählt werden. Die Träger können transparent oder zumindest durchscheinend sein. Typische Träger sind u.a. Polyesterfilm, Polyestersubstratfilm (z.B. Polyethylenterephthalat oder Polyethylennapthalat), Cellulosacetaatfilm, Celluloseesterfilm, Polyvinylacetalfilm, Polyolefinfilm (z.B. Polyethylen oder Polypropylen oder Mischungen daraus), Polycarbonatfilm und verwandte oder Harzmaterialien sowie Glas, Papier usw. Typischerweise wird ein flexibler Träger verwendet, und zwar konkret ein Polymerfilmträger, der teilweise acetyliert oder beschichtet sein kann, insbesondere mit einem Polymersubstrat oder einem Haftvermittler. Bevorzugte Polymermaterialien für den Träger sind Polymere mit einer guten Wärmestabilität, wie beispielsweise Polyester. Besonders bevorzugte Polyester sind Polyethylenterephthalat und Polyethylennapthalat.

**[0120]** Ein Träger mit einer rückseitigen Heizwiderstandsschicht ist ebenfalls in fotothermografischen Bebilderungssystemen verwendbar, wie in US-A-4,374,921 gezeigt.

#### Verwendung einer Fotomaske

**[0121]** Die mögliche geringe Absorption des fotothermografischen Elements im Bereich von 350-450 nm in den nicht bebilderten Bereichen ermöglicht die Verwendung der erfindungsgemäßen fotothermografischen Elementen in einem Prozess, in dem eine Nachfolgebelichtung mit ultravioletter oder kurzwelliger, sichtbarer

Strahlung erfolgt. Beispielsweise erzeugt die Bebildderung des fotothermografischen Elements mit kohärenter Strahlung und die nachfolgende Entwicklung ein sichtbares Bild. Das entwickelte fotothermografische Element absorbiert ultraviolette oder kurzwellige, sichtbare Strahlung in den Bereichen, in denen sich ein sichtbares Bild befindet, und lässt ultraviolette oder kurzwellige, sichtbare Strahlung in den Bereichen durch, in denen sich kein sichtbares Bild befindet. Das entwickelte Element kann dann als eine Maske verwendet und zwischen einer ultravioletten oder kurzweligen, sichtbaren Licht abgebenden Strahlungsquelle und einem durch ultraviolette oder kurzwellige, sichtbare Licht bebilderbarem Medium angeordnet werden, wie beispielsweise ein Fotopolymer, eine Diazoverbindung oder ein Fotolack. Der Prozess ist besonders geeignet, wenn das bebilderbare Medium eine Druckplatte umfasst und das fotothermografische Element als ein Beliehterfilm dient.

**[0122]** Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend durch Beispiele veranschaulicht, wobei die in den Beispielen genannten Materialien und Materialmengen sowie andere Bedingungen und Einzelheiten nicht als einschränkend zu verstehen sind.

#### Beispiele

**[0123]** Sämtliche in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten Materialien sind aus üblichen gewerblichen Quellen zu beziehen, wie beispielsweise von Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI, USA). Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Angaben von Teilen und Prozentsätzen auf Gewicht. Es werden folgende zusätzliche Begriffe und Materialien verwendet.

**[0124]** Acryloid A-21 ist ein Poly(methylmethacrylat)polymer von Rohm and Haas, Philadelphia, PA, USA.

**[0125]** Butvar B-79 ist ein Poly(vinylbutyral)harz von Monsanto Company, St. Louis, MO, USA.

**[0126]** BZT ist Benzotriazol.

**[0127]** CAB 171-155 und CAB 381-20 sind Celluloseacetatbutyratpolymere von Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, USA.

**[0128]** CBBA ist 2-(4-Chlorbenzoyl)benzoësäure.

**[0129]** MBO ist 2-Mercaptobenzoxazol. Dies ist ein Supersensibilisierer.

**[0130]** MEK ist Methyläthylketon (2-Butanon).

**[0131]** MMBI ist 5-Methyl-2-Mercaptobenzimidazol. Dies ist ein Supersensibilisierer.

**[0132]** 4-MPA ist 4-Methylphthalsäure.

**[0133]** Nonox ist 1,1-Bis(2-Hydroxy-3,5-Dimethylphenyl)-3,5,5-Trimethylhexan [CAS RN=7292-14-0] und ist von St. Jean PhotoChemicals, Inc., Quebec, Kanada, erhältlich.

**[0134]** Dabei handelt es sich um ein gehindertes Phenolreduktionsmittel (d.h. einen Entwickler) für die nicht lichtempfindliche, reduzierbare Silberquelle.

**[0135]** Vitel PE-2200 ist ein Polyesterharz von Shell, Houston TX, USA.

**[0136]** PET ist Polyethylenterephthalat.

**[0137]** PHZ ist Phthalazin.

**[0138]** PHP ist Pyridiniumhydrobromidperbromid.

**[0139]** Nr. 810 Scotch Brand Tape ist ein durchsichtiges Klebeband von 3M Company, St. Paul, MN, USA.

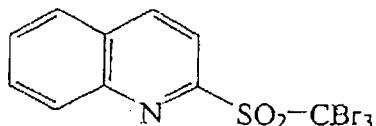
**[0140]** TCPAN ist Tetrachlorphthalanhydrid.

**[0141]** TCPA ist Tetrachlorphthalsäure.

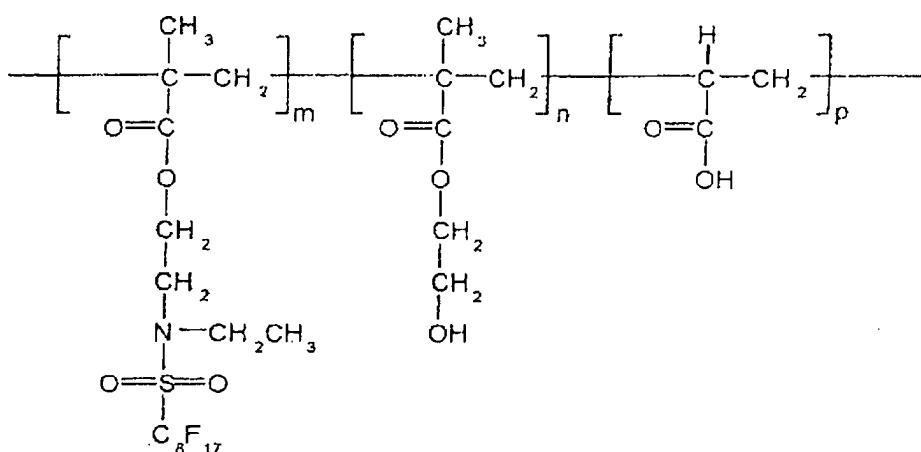
[0142] THDI ist Desmodur N-3300, ein Biuret-Hexamethylendiisocyanat von Bayer Chemical Corporation.

[0143] Vinol 523 ist ein Polyvinylalkohol von Air Products, Allentown, PA, USA.

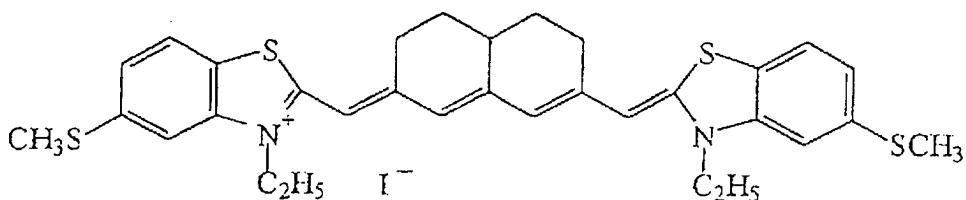
[0144] Antifoggant 1(AF-1) ist 2-(Tribrommethylsulfonyl)chinolin. Dies wird in US-A-5,460,938 beschrieben und hat die nachfolgende Struktur.



[0145] Fluoriertes Terpolymer A (FT-A) hat folgende Struktur des statistischen Polymers, wobei m=7, n=2 und p=1. Die Herstellung von fluoriertem Terpolymer A wird in US-A-5,380,644 beschrieben.

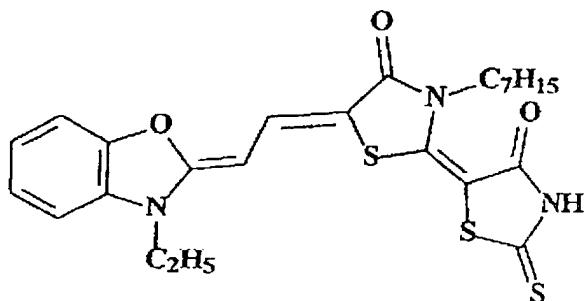


[0146] Spectral Sensitizing Dye-1 (SSD-1/Spektralsensibilisierungsfarbstoff) wird in US-A-5,541,054 beschrieben und weist folgende Struktur auf:



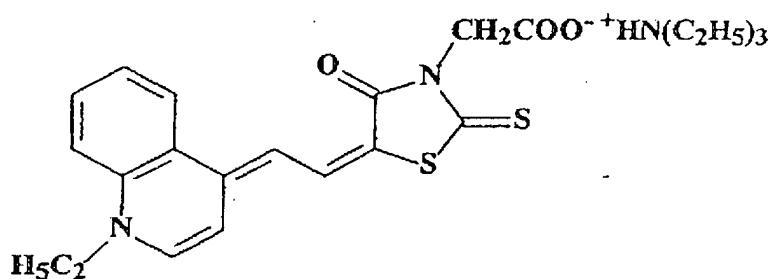
SSD-1

[0147] Spectral Sensitizing Dye-2 (SSD-2/Spektralsensibilisierungsfarbstoff) weist folgende Struktur auf:



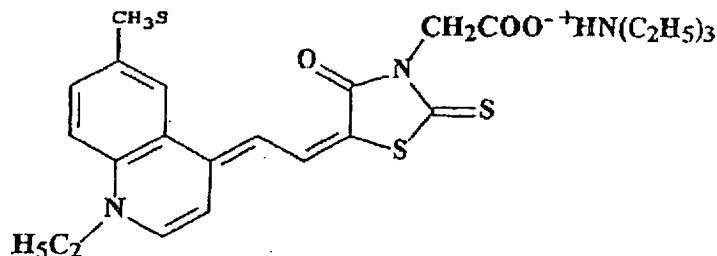
SSD-2

[0148] Spectral Sensitizing Dye-3 (SSD-3/Spektralsensibilisierungsfarbstoff) weist folgende Struktur auf:



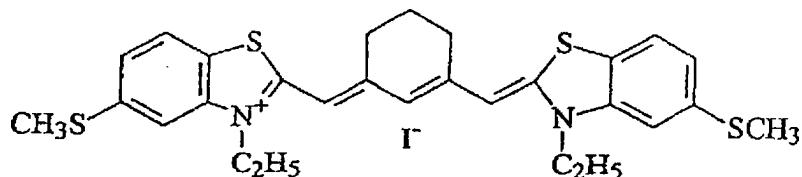
SSD-3

[0149] Spectral Sensitizing Dye-4 (SSD-4/Spektralsensibilisierungsfarbstoff) weist folgende Struktur auf:



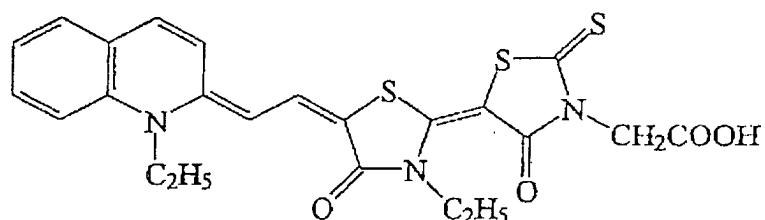
SSD-4

[0150] Spectral Sensitizing Dye-5 (SSD-5/Spektralsensibilisierungsfarbstoff) weist folgende Struktur auf:



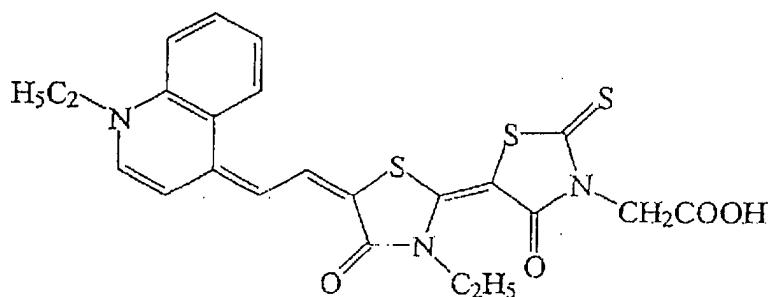
SSD-5

[0151] Spectral Sensitizing Dye-6 (SSD-6/Spektralsensibilisierungsfarbstoff) weist folgende Struktur auf:



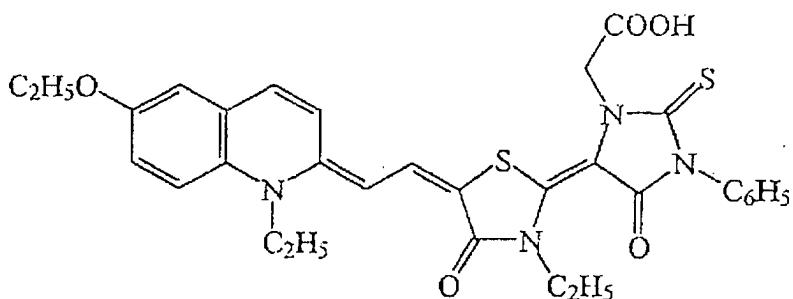
SSD-6

[0152] Spectral Sensitizing Dye-7 (SSD-7/Spektralsensibilisierungsfarbstoff) weist folgende Struktur auf:



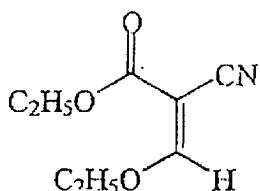
SSD-7

[0153] Spectral Sensitizing Dye-8 (SSD-8/Spektralsensibilisierungsfarbstoff) weist folgende Struktur auf:

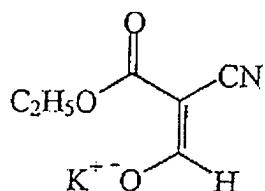


SSD-8

**[0154]** Die Verbindungen CN-02 und CN-08 werden in US-A-5,545,515 beschrieben und haben die nachfolgend gezeigten Strukturen:

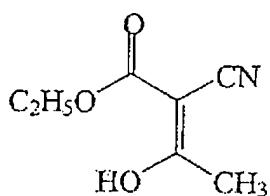


CN-02

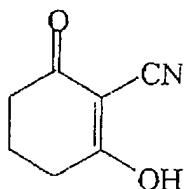


CN-08

**[0155]** Die Verbindungen PR-01 und PR-08 werden in der US-Patentanmeldung Nr. 08/687,213 (eingereicht am 25. Juli 1996) beschrieben und haben die nachfolgend gezeigten Strukturen:

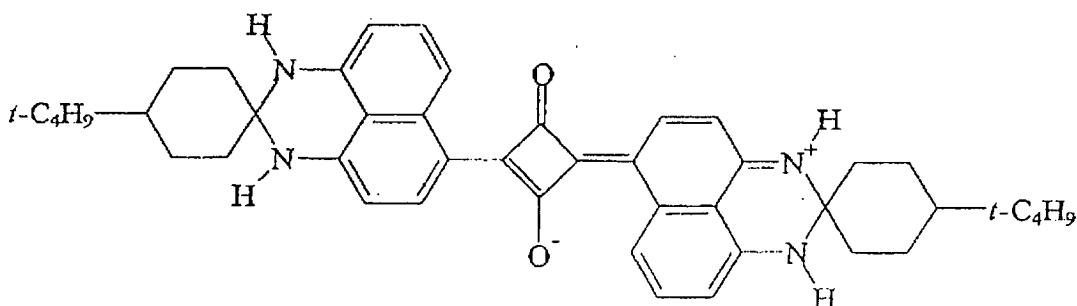


PR-01

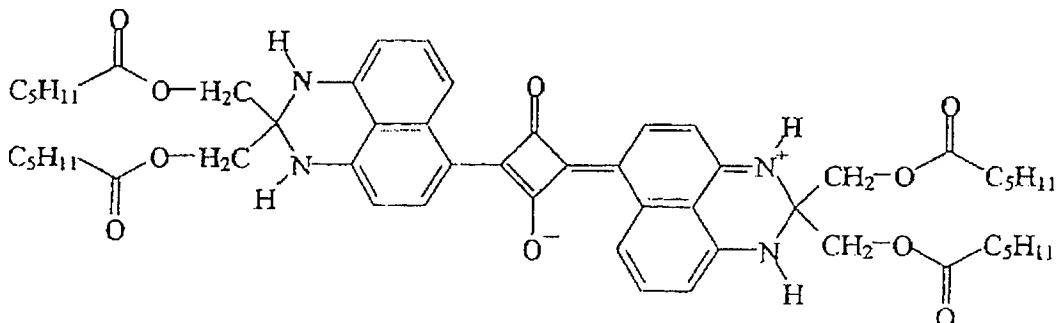


PR-08

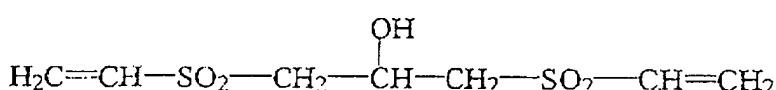
**[0156]** Der Lichthofschutzfarbstoff 2 (AH Dye-2) wird in der europäischen Offenlegungsschrift Nr. 0,748,465 A1 beschrieben und hat die nachfolgend gezeigte Struktur:



**[0157]** Der Lichthofschutzfarbstoff 2 (AH Dye-2) wird in der europäischen Offenlegungsschrift Nr. 0,748,465 A1 beschrieben und hat die nachfolgend gezeigte Struktur:



**[0158]** Vinyl Sulfone-1 (VS-1) wird in der europäischen Offenlegungsschrift Nr. 0 600 589 A2 beschrieben und hat die nachfolgend gezeigte Struktur:



**[0159]** Die fotothermografische Emulsion und Deckschicht wurden mit einem Zwillingsbeschichtungsrakel aufgetragen. Die Vorrichtung besteht aus zwei in Reihe schwenkbar angeordneten Rakellamellen. Nach Anheben der schwenkbaren Rakellamellen wurde der Träger auf dem Beschichtungsmaschinenbett platziert. Die Rakeln wurden dann abgesenkt und verriegelt. Die Höhe der Rakeln wurde durch mit Stellschrauben versehenen Keilen eingestellt und elektronisch gemessen. Rakel Nr. 1 wurde auf eine lichte Höhe angehoben, die der Dicke des Trägers plus des gewünschten Beschichtungsspalts für die Emulsionsschicht entsprach (Schicht Nr. 1). Rakel Nr. 2 wurde auf eine lichte Höhe angehoben, die der gewünschten Dicke des Trägers plus des gewünschten Beschichtungsspalts für die Emulsionsschicht (Schicht Nr. 1) plus des gewünschten Beschichtungsspalts für die Deckschicht (Schicht Nr. 2) entsprach.

**[0160]** Aliquote von fotothermografischer Emulsion Nr. 1 und Deckschicht Nr. 2 wurden gleichzeitig auf den Träger vor die entsprechenden Rakeln gegossen. Der Träger wurde sofort unter den Rakeln und in einen Ofen durchgezogen, um eine doppelte Schicht zu erzeugen. Das beschichtete fotothermografische oder thermografische Element wurde dann getrocknet, indem der Träger mit Klebestreifen auf einem Band befestigt wurde, das in einem Ofen des Typs BlueM rotierte.

**[0161]** Die fotothermografische Emulsion und die Deckschicht wurden auf einen Polyethylenterephthalatträger (PET) aufgebracht, der mit einer Lichthofschutzschicht auf der Rückseite des Trägers versehen war. Sämtliche Formulierungen und Proben wurden unter Sicherheitslicht entsprechend der Wellenlängen der Spektral-empfindlichkeit der fotothermografischen Emulsionen hergestellt und aufgetragen.

#### Sensitometriemessungen:

**[0162]** Die erzeugten Bilder wurden auf eigens konstruierten Computerscanner-Dichtemessern mithilfe eines Filters ausgewertet, der auf die Empfindlichkeit des fotothermografischen Elements (soweit erforderlich) abgestimmt war, wobei anzunehmen ist, dass die Messungen mit den Messungen von kommerziell erhältlichen Dichtemessern vergleichbar sind.

## Beispiele 1-4

**[0163]** Für die in Beispiel 1 bis 4 durchgeföhrten Sensitometriemessungen gelten die nachfolgenden Definitionen. Die Sensitometriewerte umfassen Dmin, Dmax, Empfindlichkeit-2, Empfindlichkeit-3, mittlerer Kontrast-1 und mittlerer Kontrast-3.

**[0164]** Dmin ist die Dichte der nicht belichteten Flächen nach der Entwicklung. Dies ist der Mittelwert aus den acht niedrigsten Dichtewerten auf der belichteten Seite der Bezugsskala.

**[0165]** Dmax ist der höchste Dichtewert auf der belichteten Seite der Bezugsskala.

**[0166]** Empfindlichkeit-2 ist der Wert  $\log(1/E) + 4$ , der dem Dichtewert bei 1,00 über Dmin entspricht. E ist die Belichtung in  $\text{Erg}/\text{cm}^2$ .

**[0167]** Empfindlichkeit-3 ist der Wert  $\log(1/E) + 4$ , der dem Dichtewert bei 2,90 über Dmin entspricht. E ist die Belichtung in  $\text{Erg}/\text{cm}^2$ . Empfindlichkeit-3 ist zur Bewertung des Belichtungsverhaltens eines fotothermografischen Elements gegenüber starken Lichtquellen wichtig.

**[0168]** AC-1 (mittlerer\_Kontrast 1) ist der Absolutwert der Kurve, die die Dichtepunkte bei 0,60 und 2,00 über Dmin kreuzt.

**[0169]** AC-3 (mittlerer\_Kontrast 3) ist der Absolutwert der Kurve, die die Dichtepunkte bei 2,40 und 2,90 über Dmin kreuzt.

## Beispiel 1

## Fotothermografische Emulsion A

**[0170]** Eine vorgeformte, iridiumdotierte Kern-/Mantel-Silberbehenatvollseife wurde nach Beschreibung in US-A-5,434,043 hergestellt.

**[0171]** Die vorgeformte Seife enthielt 2,0 Gew.% einer iridiumdotierten Kern-/Mantel-Silberiodbromidemulsion mit  $0,05 \mu\text{m}$  Durchmesser (25% Kern mit 8% Iodid und 92% Bromid; Mantel mit 75% Bromid mit  $1 \times 10^5$  Mol Iridium). Eine Dispersion der Silberbehenatvollseife wurde auf 21,9% Feststoffe in 2-Butanon homogenisiert, das 1,3% Butvar B-79 Polyvinylbutyralharz enthielt.

**[0172]** 208 g dieser Vollseifendispersion, die bei  $22^\circ\text{C}$  gehalten und bei 1000 U/min schnell geröhrt wurde, wurden 0,02 g einer in 4 g Methanol gelösten Lösung aus einer chemischen Sensibilisierungsverbindung CS-1 zugegeben.

**[0173]** Nach Röhren für eine Zeit von 30 Minuten wurden 0,20 g Pyridiniumhydrobromidperbromid zugegeben, das in 1 ml Methanol gelöst war. Nach 60 Minuten wurde eine Lösung aus 0,10 g  $\text{CaBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 1,0 ml Methanol, zugegeben. Nach dem Mischen für 30 Minuten wurde eine Lösung aus 0,128 g MMBI und 1,42 g CBBA in 5 g Methanol zugegeben.

**[0174]** Die Lösung wurde auf  $12,8^\circ\text{C}$  abgekühlt, worauf 40 g Butvar B-79 zugegeben wurden. Nach Umrühren für 30 Minuten wurde eine Lösung aus 1,10 g Antischleiermittel-1 (AF-1), gelöst in 15 ml 2-Butanon, zugegeben. Nach 15 Minuten wurden 10,45 g Nonox zugegeben. Nach 15 Minuten wurden 0,28 g THDI zugegeben. Abschließend wurden nach 15 Minuten 0,85 g PHZ und 0,36 g TCPA zugegeben.

**[0175]** Die Mischung wurde dann auf  $22^\circ\text{C}$  erwärmt, und 0,45 g 4-MPA in 4 g Methanol wurden zugegeben und für 15 Minuten geröhrt.

**[0176]** Anschließend wurde eine Deckschichtlösung auf folgende Weise hergestellt; 4,5 g Acryloid<sup>TM</sup> A-21 und 115 g CAB 171-155 wurden bis zur Lösung in 1.236 g 2-Butanon und 147 g Methanol gemischt. 100 g dieser Lösung wurden 0,515 g fluoriertes Terpolymer A (FT-A) zugegeben.

**[0177]** Es wurde eine zweite fotothermografische Emulsion und Deckschicht hergestellt, jedoch ohne Einbeziehung von CS-1 in die fotothermografische Emulsionsschicht. Diese Probe (1-2) diente zur Kontrolle.

**[0178]** Die Formulierungen der fotothermografischen Emulsion und Deckschicht wurden auf einen 176 µm dicken, blaugefärbten Polyethylenterephthalatträger aufgetragen, der mit einer rückseitig beschichteten Lichtschutzschicht versehen war, die AH-Farbstoff-1 in CAB 381-20 Harz enthielt. Der Beschichtungsspalt für die fotothermografische Emulsion betrug 96,5 µm über dem Träger und 140 µm über dem Träger für die Deckschicht. Die Proben wurden jeweils bei 185°C für 4 Minuten getrocknet.

**[0179]** Die beschichteten und getrockneten fotothermografischen Elemente wurden in 3,8 cm × 20,3 cm große Streifen geschnitten und unter Verwendung eines EG&G-Sensitometers für 0,001 Sekunden mit einer Xenon-Blitzlampe und einem von 0 bis 3 abgestuften Halbtonkeil belichtet. Wellenlängenfilter kamen nicht zum Einsatz. Die Proben wurden dann auf einem Trommelthermoprozessor für 15 Sekunden bei 121°C entwickelt.

**[0180]** Die unten aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Empfindlichkeit-2 der Probe, die die chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1 enthält, um 0,22 logE schneller als die Kontrollprobe war.

Beispiel		Dmin	Dmax	Empfindlichkeit-2	AC-1
1-1	Erfindung	0,214	4,12	2,63	7,1
1-2	Kontrollelement	0,229	4,08	2,41	7,5

**[0181]** Proben der beiden Beschichtungen wurden auch mit einem Keilspektrographen belichtet und bei 121°C für 15 Sekunden entwickelt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass keine Blaurestempfindlichkeit vorhanden war, wie man aufgrund von nicht zersetzen CS-1 Farbstoff schließen könnte. Es ist daher offensichtlich, dass die chemische Sensibilisierung von den CS-1 Fragmenten herröhrt, die aus der Reaktion mit dem PHP (Pyridiniumperbromidhydrobromid) entstehen.

## Beispiel 2

**[0182]** Das Beispiel zeigt die Verwendung eines Infrarot-Spektralsensibilisierers in chemisch sensibilisierten, fotothermografischen Emulsionen.

### Fotothermografische Emulsion B:

**[0183]** Eine vorgeformte, iridiumdotierte Kern-/Mantel-Silberbehenatvollseife wurde nach Beschreibung in US-A-5,434,043 hergestellt.

**[0184]** Die vorgeformte Seife enthielt 2,0 Gew.% einer iridiumdotierten Kern-/Mantel-Silberiodbromidemulsion mit 0,07 µm Durchmesser (25% Kern mit 8% Iodid und 92% Bromid; Mantel mit 75% Bromid mit  $1 \times 10^{-5}$  Mol Iridium). Eine Dispersion der Silberbehenatvollseife wurde auf 21,9% Feststoffe in 2-Butanon homogenisiert, das 1,3% Butvar B-79 Polyvinylbutyralharz enthielt.

**[0185]** 208 g dieser Vollseifendispersion, die bei 22°C gehalten und bei 1000 U/min schnell gerührt wurde, wurden 0,02 g einer in 3 g Methanol gelösten Lösung aus einer chemischen Sensibilisierungsverbindung CS-1 zugegeben.

**[0186]** Nach Rühren für eine Zeit von 30 Minuten wurden 0,20 g Pyridiniumhydrobromidperbromid zugegeben, das in 1 ml Methanol gelöst war. Nach 60 Minuten wurde eine Lösung aus 0,10 g  $\text{CaBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 1,0 ml Methanol, zugegeben. Nach dem Mischen für 30 Minuten wurde eine Lösung aus 0,003 g eines Spektralsensibilisierungsfarbstoffs SSD-1, 0,128 g MMBI und 1,42 g CBBA in 5 g Methanol zugegeben.

**[0187]** Die Lösung wurde auf 12,8°C abgekühlt, worauf 40 g Butvar B-79 zugegeben wurden. Nach Umrühren für 60 Minuten wurde eine Lösung aus 1,10 g Antischleiermittel-1, gelöst in 15 ml 2-Butanon, zugegeben. Nach 15 Minuten wurden 10,45 g Nonox zugegeben. Nach 15 Minuten wurden 0,28 g THDI zugegeben. Abschließend wurden nach 15 Minuten 0,85 g PHZ und 0,36 g TCPA zugegeben. Nach 15 Minuten wurde eine Lösung aus 0,45 g 4-MPA, gelöst in 4 g Methanol, zugegeben.

**[0188]** Die Mischung wurde auf 22°C erwärmt.

**[0189]** Es wurde eine zweite fotothermografische Emulsion und Deckschicht hergestellt, jedoch ohne Einbeziehung von CS-1 in die fotothermografische Emulsionsschicht. Diese Probe (2-2) diente zur Kontrolle.

[0190] Eine Deckschichtlösung wurde wie in Beispiel 1 hergestellt.

[0191] Die Lösungen wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen und wie zuvor beschrieben getrocknet.

[0192] Die Proben wurden dann mit einem Lasersensitometer belichtet, das mit einer 810 nm Laserdiode bestückt war. Nach der Belichtung wurden die Filmstreifen durch Erwärmen bei 121°C für 15 Sekunden verarbeitet, um ein Bild zu erzeugen.

[0193] Die unten aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die chemische Sensibilisierung die Empfindlichkeit-2 um 0,53 log E erhöht hat.

Beispiel		Dmin	Dmax
2-1	Erfindung	0,255	4,02
2-2	Kontrollelement	0,241	3,97

Beispiel	Empfindlichkeit-2	Kontrast-1	Kontrast-3
2-1	1,936	3,83	5,04
2-2	1,408	3,49	4,17

### Beispiel 3

[0194] Das Beispiel zeigt die Verwendung der erfindungsgemäßen chemischen Sensibilisierungsverbindungen mit einem Hochkontrast-Mitentwickler zur Erzeugung eines fotothermografischen Hochkontrastelements.

[0195] Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit einer fotothermografischen Emulsion B hergestellt, wie in Beispiel 2 beschrieben. Auch hier wurde eine zweite fotothermografische Emulsion hergestellt, jedoch ohne Einbeziehung von CS-1 in die fotothermografische Emulsionsschicht. Diese Probe (3-2) diente zur Kontrolle.

[0196] CN-02 (0,50 g je 100 g Deckschichtlösung) wurde der Deckschichtformulierung jeder Lösung zugegeben. Die Lösungen wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, bebildert und entwickelt, wie zuvor in Beispiel 2 gezeigt.

[0197] Die unten aufgeführten sensitometrischen Ergebnisse zeigen, dass die chemische Sensibilisierung der fotothermografischen Emulsion die Empfindlichkeit-2 um 0,45 log E erhöht hat.

Beispiel		Dmin	Dmax
3-1	Erfindung	0,285	4,57
3-2	Kontrollelement	0,253	4,88

Beispiel	Empfindlichkeit-2	Kontrast-1	Kontrast-3
3-1	2,408	20	26
3-2	1,95	28	36

### Beispiel 4

[0198] Dieses Beispiel zeigt die Verwendung der vorliegenden Erfindung mit einem im grünen Spektrum sensibilisierenden Farbstoff, dem Spektralsensibilisierungsfarbstoff SSD-2.

[0199] Es wurden zwei fotothermografische Emulsionen mit einer fotothermografischen Emulsion B hergestellt, wie in Beispiel 2 zuvor beschrieben. In dieser Emulsion ersetzten 0,20 g des im grünen Spektrum sensibilisierenden Farbstoffs SSD-2 den Infrarot-Sensibilisierungsfarbstoff SSD-1, der in Beispiel 2 Verwendung fand. Auch hier enthielt die zweite fotothermografische Emulsion kein CS-1 in der fotothermografischen Emul-

sionsschicht. Diese Probe (4-2) diente zur Kontrolle.

**[0200]** Eine Deckschichtlösung wurde dann wie in Beispiel 1 hergestellt.

**[0201]** Die Lösungen wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen und getrocknet, wie zuvor in Beispiel 1 beschrieben. Die Proben wurden wie zuvor beschrieben hergestellt und unter Verwendung eines EG&G-Sensitometers für 0,001 Sekunden mit einer Xenon-Blitzlampe und einem von 0 bis 4 abgestuften Keil durch einen Grünfilter belichtet und wie zuvor in Beispiel 1 beschrieben entwickelt.

**[0202]** Die unten aufgeführten sensitometrischen Ergebnisse zeigen, dass die chemische Sensibilisierung der fotothermografischen Emulsion die Empfindlichkeit-2 um  $0,4 \log E$  erhöht hat.

Beispiel		Dmin	Dmax	Empfindl.-2	Kontrast-1
4-1	Erfindung	0,076	4,2	2,79	7,2
4-2	Kontrollelement	0,09	3,8	2,37	5,5

#### Beispiele 5-24

**[0203]** Die Gewichte der Silberemulsionsbeschichtungen aus den in Beispiel 1-4 hergestellten Proben sind gegenüber denen aus Beispiel 5-24 sehr verschieden. Sie haben zudem verschiedene Mengen an Inhaltsstoffen und wurden auf verschiedenen Trägern mit verschiedenen Lichthofschutz-Rückschichten aufgetragen. Zudem wurden die Proben aus Beispiel 1-4 auf anderen Lasersensitometern mit verschiedener Punktgröße, Abtastlinienüberschneidung und Laserkontaktezeit als die Proben in Beispiel 5-24 bebildert. Die Proben aus Beispiel 1-4 wurden auf anderen Densitometern mit anderen Computerprogrammen als die Proben in Beispiel 5-24 evaluiert. Die Ergebnisse von Beispiel 1-4 sind mit denen aus Beispiel 5-24 daher nicht direkt vergleichbar.

#### Fotothermografische Emulsion C

**[0204]** Eine vorgeformte, iridiumdotierte Kern-/Mantel-Silberbehenatvollseife wurde nach Beschreibung in US-A-5,434,043 hergestellt.

**[0205]** Die vorgeformte Seife enthielt 2,0 Gew.% einer iridiumdotierten Kern-/Mantel-Silberiodbromidemulsion mit  $0,05 \mu\text{m}$  Durchmesser (25% Kern mit 8% Iodid und 92% Bromid; Mantel mit 75% Bromid mit  $1 \times 10^{-5}$  Mol Iridium). Eine Dispersion der Silberbehenatvollseife wurde auf 21,9% Feststoffe in 2-Butanon homogenisiert, das 1,3% Butvar B-79 Polyvinylbutyralharz enthielt.

**[0206]** 186,5 g dieser Vollseifendispersion, die bei  $21,1^\circ\text{C}$  gehalten und bei 500 U/min schnell gerührt wurde, wurden 0,0135 g einer in 2,788 g Methanol gelösten Lösung aus einer chemischen Sensibilisierungsverbindung CS-1 zugegeben.

**[0207]** Nach Mischen für eine Dauer von 30 Minuten wurden 1,00 ml einer Lösung aus 0,42 g Pyridiniumhydrobromidperbromid, gelöst in 2,35 g Methanol, zugegeben. Nach Mischen für eine Dauer von 60 Minuten wurden 1,00 ml einer Lösung aus 0,632 g  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 2,35 ml Methanol, zugegeben. Dem Mischen für eine Dauer von 30 Minuten folgte die Zugabe einer Lösung aus Spektralsensibilisierungsfarbstoff (SSD-01 - SSD-08), der durch Mischen folgender Inhaltsstoffe hergestellt wurde.

Material	Menge
CBBA	2,44 g
Spektralsensibilisierungsfarbstoff	wie angegeben
MMBI	0,0907 g
2-MBO	0,0118 g
MeOH	8,18 g

**[0208]** Nach Mischen für die Dauer von 1 Stunde wurde die Temperatur von  $21,1^\circ\text{C}$  auf  $11,6^\circ\text{C}$  abgesenkt. Nach 30 Minuten bei  $11,6^\circ\text{C}$  wurden 34,1 g Butvar B-79 zugegeben. Nach Rühren bei 1500 U/min für 30 Mi-

nuten wurden folgende Komponenten alle 15 Minuten zugegeben.

Material	Menge
Antischleiermittel-1	1,20 g
Peranax (Nonox-Reduktionsmittel)	10,02g
THDI	0,822 g gelöst in
MEK	0,822 g
PHZ	1,00 g gelöst in

MeOH	1,18g
TCPA	0,451 g gelöst in
MEK	0,226 g
MeOH	0,226 g
4-MPA	0,500 g
MeOH	3,03 g

**[0209]** Die fotothermografische Emulsion wurde ohne weitere Modifikation verwendet, um ein fotothermografisches Halbtonelement herzustellen. Die Halbtonbeschichtungen wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, indem die fotothermografische Schicht und die Deckschicht mit einer Dicke von 101,6 µm bzw. 147,3 µm auf den Träger aufgebracht wurden. Die Hochkontrastbeschichtungen wurden durch Zugabe einer Lösung aus 0,0072 g der Verbindung CN-08 hergestellt, gelöst in 1,5 g Methanol auf ein Aliquot von 15 g der farbstoffsensibilisierten Silbervormischung, wie zuvor beschrieben.

**[0210]** Anschließend wurde eine Deckschichtlösung auf folgende Weise hergestellt: 1,29 g Acryloid™ A-21 und 33,57 g CAB 171-155 wurden bis zur Lösung in 404,7 g 2-Butanon und 53,4 g Methanol gemischt. 197,2 g dieser Vormischung wurden 0,196 g Vinylsulfon VS-1 zugegeben. Die Deckschicht wurde durch Zugabe von 42,5 g 2-Butanon verdünnt.

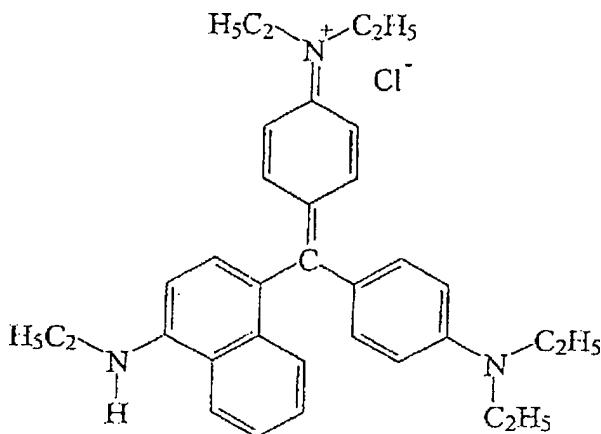
**[0211]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und Deckschicht wurden im Doppelrakel auf einen Polyesterräger von 101,6 µm Dicke aufgetragen. Der Beschichtungsspalt für die fotothermografische Emulsionsschicht war 60,96 µm bzw. 88,9 µm (über der fotothermografischen Emulsionsschicht) groß, und zwar auf einem PET-Träger von 101,6 µm Dicke, der eine entfernbare, rote Lichthofschutzschicht enthielt; die Emulsion wurde 5 Minuten lang bei 85°C getrocknet.

**[0212]** Die Proben wurden bei 633 nm oder bei 670 nm mit einem Laserdioden-Sensitometer belichtet. Die Beschichtungen wurden auf einem Prozessor mit beheizten Walzen 15 Sekunden bei 121,11°C verarbeitet, so weit nicht anders angegeben.

#### Entfernbare, rote Lichthofschutzrücksschicht

**[0213]** Eine entfernbare, rote Lichthofschutzrücksschicht wurde auf folgende Weise hergestellt: 405 g Wasser wurden bei 82,22°C 45 g Vinol 523 zugegeben. Nach Lösen des Vinols 523 wurde die Temperatur auf 60°C gesenkt, 450 g Methanol wurden zugegeben, und das Mischen wurde 60 Minuten lang fortgeführt. Eine Lösung aus 18,2 g Polyvinylpyrrolidon, gelöst in 72,7 g Methanol, wurde zugegeben und für 2 Stunden gemischt. Die Temperatur wurde auf 21,11°C abgesenkt, und 9,0 g Viktoriablau wurden zugegeben und für 1 Stunde gemischt.

**[0214]** Die resultierende Lichthofschutzlösung wurde auf der Rückseite des fotothermografischen Elements mit einem Rakelbeschichter aufgetragen. Der Beschichtungsspalt für die Rückseitenbeschichtung betrug 76,2 µm. Nach Belichtung und Verarbeitung wurde die Lichthofschutzrücksschicht mit einem Stück Scotch Klebeband Nr. 810 entfernt und die sensitometrische Empfindlichkeit gemessen.



Viktoriablau

**[0215]** Für die mit einem Laser von 633 nm oder 670 nm belichteten Proben gelten folgende Definitionen:  
 Dmin ist die Dichte der nicht belichteten Flächen nach der Entwicklung. Dies ist der Mittelwert aus den acht niedrigsten Dichtewerten auf der belichteten Seite der Bezugsskala.  
 Dmax ist der höchste Dichtewert auf der belichteten Seite der Bezugsskala.  
 Empfindlichkeit-1 ist der Wert  $\text{Log}(1/E) + 4$ , der dem Dichtewert bei 1,00 über Dmin entspricht, wobei E die Belichtung in  $\text{Erg}/\text{cm}^2$  ist.  
 Empfindlichkeit-2 ist der Wert  $\text{Log}(1/E) + 4$ , der dem Dichtewert bei 1,00 über Dmin entspricht, wobei E die Belichtung in  $\text{Erg}/\text{cm}^2$  ist.  
 Empfindlichkeit-3 ist der Wert  $\text{Log}(1/E) + 4$ , der dem Dichtewert bei 3,00 über Dmin entspricht, wobei E die Belichtung in  $\text{Erg}/\text{cm}^2$  ist.  
 Empfindlichkeit-5 ist der Wert  $\text{Log}(1/E) + 4$ , der dem Dichtewert bei 3,00 über Dmin entspricht, wobei E die Belichtung in  $\text{Erg}/\text{cm}^2$  ist.  
 Kontrast A ist der Absolutwert der Kurve, die die Dichtepunkte bei 0,07 und 0,17 über Dmin kreuzt.  
 Kontrast C ist der Absolutwert der Kurve, die die Dichtepunkte bei 0,50 und 2,50 über Dmin kreuzt.  
 Kontrast D ist der Absolutwert der Kurve, die die Dichtepunkte bei 1,00 und 3,00 über Dmin kreuzt.

#### Beispiel 5

**[0216]** Proben der fotothermischen Emulsion C wurden mit einer chemisch sensibilisierenden Verbindung CS-1 in drei Mengen hergestellt, nämlich 0,0090 g (-), 0,0135 g (0) und 0,018 g (+). Zudem wurde eine Probe ohne CS-1 hergestellt. Diese Probe diente zur Kontrolle. Die fotothermischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol im Rotspektrum sensibilisierenden Farbstoff SSD-3 sensibilisiert.

**[0217]** Die fotothermische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 633 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0218]** Proben 5-1 bis 5-4 waren fotothermische Halbtonelemente. Proben 5-6 bis 5-8 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente. Proben 5-1 und 5-5 enthielten kein CS-1 und dienten der Kontrolle.

**[0219]** Die nachfolgend gezeigten sensitometrischen Ergebnisse zeigen, dass die chemische Sensibilisierung einer fotothermografischen Silberhalogenidemulsion zu einer höheren Empfindlichkeit des resultierenden fotothermografischen Elements führt. Das trifft sowohl für Halbton- als auch für Hochkontrastemulsionen zu.

**[0220]** In den Hochkontrastelementen wurde eine Zunahme der Empfindlichkeit-2 von 0,1  $\log E$  bei der geringeren (-) Konzentration, von 0,2  $\log E$  bei der normalen (0) Konzentration und von 0,4  $\log E$  bei der höheren (+) Konzentration gemessen.

**[0221]** In den Halbtonelementen wurde eine Zunahme der Empfindlichkeit-2 von 0,06  $\log E$  bei der geringeren (-) Konzentration, von 0,2  $\log E$  bei der normalen (0) Konzentration und von 0,56  $\log E$  bei der höheren (+) Konzentration gemessen. Ein Kontrastverlust und eine Zunahme der Minimaldichte Dmin wurden in den fotothermografischen Elementen gemessen, die CS-1 bei der höheren (+) Konzentration enthielten.

Beispiel	Menge an CS-1	Dmin	Dmax
5-1	none	0,096	4,574
5-2	(-)	0,083	4,259
5-3	(0)	0,093	4,395
5-4	(+)	0,156	4,507
5-5	none	0,049	3,952
5-6	(-)	0,052	4,471
5-7	(0)	0,051	4,124
5-8	(+)	0,062	3,326

Beispiel	Empfindlichkeit-2	Empfindlichkeit-5	Kontrast-A	Kontrast-D
5-1	1,898	1,53	0,68	5,53
5-2	1,95	1,545	0,514	4,495
5-3	2,087	1,659	0,474	4,675
5-4	2,46	1,923	0,531	3,746
5-5	2,011	1,91	1,821	19,812
5-6	2,106	2,051	2,07	22,197
5-7	2,19	2,067	1,168	17,527
5-8	2,41	2,18	0,607	9,39

## Beispiel 6

**[0222]** Es wurde untersucht, wie sich der Austausch von  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gegen eine Äquivalentmasse von  $\text{InBr}_3$  auf die Empfindlichkeit des resultierenden fotothermografischen Elements auswirkt.

**[0223]** Es wurden Proben der fotothermografischen Emulsion C mit und ohne chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1 angefertigt. Zudem wurde  $\text{CaBr}_2$  durch  $\text{InBr}_3$  bei einem Molverhältnis von 0,28 oder 1,57 äquivalent zu  $\text{CaBr}_2$  ersetzt. Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol im Rotspektrum sensibilisierenden Farbstoff SSD-3 sensibilisiert.

**[0224]** Proben 6-1 bis 6-6 waren fotothermografische Halbtonelemente.

**[0225]** Proben 6-7 bis 6-12 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente.

**[0226]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 633 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0227]** Die erzielten Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt. In einem fotothermografischen Halbtonelement führte die chemische Sensibilisierung mit einer Äquivalentmasse von 1,00  $\text{CaBr}_2$  zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,25 logE, mit einer Äquivalentmasse von 0,78  $\text{InBr}_3$  zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit um 0,1 logE und mit einer Äquivalentmasse von 1,57  $\text{InBr}_3$  zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit um 0,32 logE. In einem fotothermografischen Hochkontrastelement führte die chemische Sensibilisierung mit einer Äquivalentmasse von 1,00  $\text{CaBr}_2$  zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,2 logE, mit einer Äquivalentmasse von 0,78  $\text{InBr}_3$  zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,1 logE und mit einer Äquivalentmasse von 1,57  $\text{InBr}_3$  zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,2 logE.

Beispiel	CS-Zusatz	Metallbromid	Dmin	Dmax
6-1	ohne	CaBr <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,101	4,077
6-2	CS-1	CaBr <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,127	3,905
6-3	ohne	0,78 äquiv., InBr <sub>3</sub>	0,092	3,898

6-4	CS-1	0,78 äquiv., InBr <sub>3</sub>	0,1	3,713
6-5	ohne	1,57 äquiv., InBr <sub>3</sub>	0,103	3,636
6-6	CS-1	1,57 äquiv., InBr <sub>3</sub>	0,111	4,139
6-7	ohne	CaBr <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,054	3,819
6-8	CS-1	CaBr <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,061	3,881
6-9	ohne	0,78 äquiv., InBr <sub>3</sub>	0,05	3,448
6-10	CS-1	0,78 äquiv., InBr <sub>3</sub>	0,062	3,714
6-11	ohne	1,57 äquiv., InBr <sub>3</sub>	0,058	3,099
6-12	CS-1	1,57 äquiv., InBr <sub>3</sub>	0,058	2,731

Beispiel	Empfindlichkeit-2	Empfindlichkeit-5	Kontrast-A	Kontrast-D
6-1	1,865	1,413	0,687	4,438
6-2	2,113	1,548	0,469	3,571
6-3	1,927	1,514	0,706	4,875
6-4	2,011	1,551	0,507	4,391
6-5	1,663	1,17	0,717	4,196
6-6	1,983	1,528	0,764	4,482
6-7	1,975	1,863	1,651	18,07
6-8	2,165	2,054	0,721	18,118
6-9	1,962	1,817	1,017	13,748
6-10	2,07	1,953	0,69	17,241
6-11	1,783	-	0,829	-
6-12	1,956	-	1,014	-

## Beispiel 7

**[0228]** Es wurde untersucht, wie sich der Austausch von CaBr<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O gegen eine Äquivalentmasse von 1,18 ZnBr<sub>2</sub> auf die Empfindlichkeit des resultierenden fotothermografischen Elements auswirkt. Die Auswirkung der Entwicklungszeit auf diese Proben wurde ebenfalls untersucht.

**[0229]** Es wurden Proben der fotothermografischen Emulsion C mit entweder CaBr<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O oder einer Äquivalentmasse von 1,18 ZnBr<sub>2</sub> hergestellt. Die fotothermografische Emulsion wurde mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol im Rotspektrum sensibilisierenden Farbstoff SSD-3 sensibilisiert. Zudem wurde eine Probe ohne CS-1 hergestellt. Diese Probe diente zur Kontrolle.

**[0230]** Sämtliche Proben enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente. Die Proben wurden auf einem Prozessor mit Heizwalzen für 15 Sekunden bei 121,11°C und für 20 Sekunden bei 121,11°C entwickelt.

**[0231]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 670 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0232]** Die erzielten Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt. Es wurde eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 von 0,17 logE bei Zugabe von CS-1 mit  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und um 0,30 logE mit  $\text{ZnBr}_2$  festgestellt. Bei Verarbeitung für 20 Sekunden unter 121,11°C waren diese Effekte noch stärker ausgeprägt. Es wurde eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 von 0,23 logE bei Zugabe von CS-1 mit  $\text{CaBr}_2$  und um 0,45 logE mit  $\text{ZnBr}_2$  festgestellt.

Beispiel	CS-Zusatz	Entwicklungsbedingungen	Metallbromid	Dmin	Dmax
7-1	ohne	15 s/121,11°C	$\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.062	4.733
7-2	CS-1	15 s/121,11°C	$\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.065	4.352
7-3	ohne	20 s/121,11°C	$\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.077	4.97
7-4	CS-1	20 s/121,11°C	$\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.089	4.753
7-5	ohne	15 s/121,11°C	$\text{ZnBr}_2$	0.052	4.478
7-6	CS-1	15 s/121,11°C	$\text{ZnBr}_2$	0.058	4.444
7-7	ohne	20 s/121,11°C	$\text{ZnBr}_2$	0.06	4.836
7-8	CS-1	20 s/121,11°C	$\text{ZnBr}_2$	0.093	4.939

Beispiel	Empfindl.-1	Empfindl.-3	Kontrast-A	Kontrast-C
7-1	1,666	1,556	1,373	17,4
7-2	1,839	1,738	1,046	18,517
7-3	1,876	1,8	2,85	21,117
7-4	2,108	2,009	1,782	20,383
7-5	1,729	1,648	2,278	23,121
7-6	2,031	1,929	1,429	18,665
7-7	1,946	1,872	4,097	21,446
7-8	2,405	2,264	1,256	13,008

#### Beispiel 8

**[0233]** Es wurden Proben der fotothermografischen Emulsion C mit und ohne chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1 angefertigt. Zudem wurde eine Probe ohne CS-1 hergestellt. Diese Probe diente zur Kontrolle. Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol Spektralsensibilisierungsfarbstoffen SSD-3, SSD-4 oder SSD-5 sensibilisiert.

**[0234]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 670 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0235]** Proben 8-1 bis 8-6 waren fotothermografische Halbtonelemente. Proben 8-7 bis 8-18 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente.

**[0236]** Die nachfolgend gezeigten sensitometrischen Ergebnisse zeigen, dass die chemische Sensibilisierung einer fotothermografischen Silberhalogenidemulsion zu einer höheren Empfindlichkeit des resultierenden fotothermografischen Elements führt. Das trifft sowohl für Halbtone- als auch für Hochkontrastemulsionen zu. In den Halbtonelementen konnte mit CS-1 und SSD-3 eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 um 0,14 logE beobachtet werden, mit CS-1 und SSD-4 eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 um 0,29 logE und mit CDS-1 und SSD-5 eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 um 0,23 logE. In den Hochkontrastelementen konnte mit CS-1 und SSD-3 eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 um 0,17 logE beobachtet werden, mit CS-1 und SSD-4 eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 um 0,28 logE und mit CS-1 und SSD-5 eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 um 0,23 logE.

**[0237]** Wie in Beispiel 8-13 bis 8-18 gezeigt, wurde eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit-1 festgestellt, wenn die Proben der fotothermografischen Hochkontrastelemente für 29 Sekunden bei 121,11°C entwickelt wurden (d.h. mit einer längeren Entwicklungszeit). Beispielsweise konnte mit CS-1 und SSD-3 eine Erhöhung

der Empfindlichkeit-1 um 0,23 logE beobachtet werden, mit CS-1 und SSD-4 eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 um 0,38 logE und mit CS-1 und SSD-5 eine Erhöhung der Empfindlichkeit-1 um 0,33 logE.

Beispiel	CS-Zusatz	SSD-Zusatz	Dmin	Dmax
8-1	ohne	SSD-3	0,098	3,968
8-2	CS-1	SSD-3	0,115	3,774
8-3	ohne	SSD-4	0,088	3,545

8-4	CS-1	SSD-4	0,104	3,545
8-5	ohne	SSD-5	0,076	4,129
8-6	CS-1	SSD-5	0,083	4,112
8-7	ohne	SSD-3	0,062	4,733
8-8	CS-1	SSD-3	0,065	4,352
8-9	ohne	SSD-4	0,056	4,622
8-10	CS-1	SSD-4	0,059	4,339
8-11	ohne	SSD-5	0,045	4,537
8-12	CS-1	SSD-5	0,052	4,488
8-13	ohne	SSD-3	0,077	4,97
8-14	CS-1	SSD-3	0,89	4,753
8-15	ohne	SSD-4	0,06	4,854
8-16	CS-1	SSD-4	0,074	4,848
8-17	ohne	SSD-5	0,05	4,788
8-18	CS-1	SSD-5	0,057	4,81

Beispiel	Empfindl.-1	Empfindl.-3	Kontrast-A	Kontrast-C
8-1	1,597	1,238	0,647	5,17
8-2	1,738	1,332	0,542	4,774
8-3	1,649	1,146	0,804	4,14
8-4	1,938	1,493	0,58	4,335
8-5	1,393	1,114	0,823	5,994
8-6	1,626	1,31	0,696	5,496
8-7	1,666	1,556	1,373	17,4
8-8	1,839	1,738	1,046	18,517
8-9	1,713	1,614	1,619	19,365
8-10	1,994	1,879	1,272	16,561
8-11	1,584	1,514	1,338	24,673
8-12	1,809	1,736	0,834	23,756
8-13	1,876	1,8	2,85	21,117
8-14	2,108	2,009	1,782	20,383
8-15	1,893	1,818	2,842	21,271
8-16	2,271	2,175	2,117	16,835
8-17	1,742	1,672	3,471	28,317
8-18	2,066	2,001	2,909	26,651

## Beispiel 9

**[0238]** Es wurden Proben der fotothermografischen Emulsion C mit und ohne chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1 angefertigt. Zudem wurde eine Probe ohne CS-1 hergestellt. Diese Probe diente zur Kontrolle. Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol Spektralsensibilisierungsfarbstoffen SSD-6 sensibilisiert.

**[0239]** Es wurden Halbtonformulierungen mit einem zusätzlichen Antischleiermittel PR-01 in der Deckschichtlösung hergestellt. Diese Verbindung wurde in einer Menge von 0,045 g je 15 g der Deckschichtlösung für die Proben 9-1 und 9-2 zugegeben.

**[0240]** Die Hochkontrastbeschichtungen wurden durch Zugabe einer Lösung aus 0,0108 g der Verbindung CN-08 hergestellt, gelöst in 1,5 g Methanol auf ein Aliquot von 15 g der farbstoffsensibilisierten Silbervormischung für die Proben 9-3 und 9-4.

**[0241]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 633 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0242]** Die nachfolgend gezeigten sensitometrischen Ergebnisse zeigen, dass die chemische Sensibilisierung einer fotothermografischen Silberhalogenidemulsion zu einer höheren Empfindlichkeit-2 des resultierenden fotothermografischen Elements führt. Das trifft sowohl für Halbton- als auch für Hochkontrastemulsionen zu. In den Halbtonelementen wurde eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 von 0,13 logE beobachtet. In einem Hochkontrastelement wurde eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 von 0,22 logE beobachtet.

Beispiel	CS-Zusatz	Dmin	Dmax
9-1	ohne	0,099	4,332
9-2	CS-1	0,104	4,142
9-3	ohne	0,055	4,65
9-4	CS-1	0,065	4,72

Beispiel	Empfindl.-2	Empfindl.-5	Kontrast-A	Kontrast-D
9-1	1,932	1,588	0,573	5,812
9-2	2,064	1,65	0,511	4,835
9-3	2,143	2,043	2,315	20,045
9-4	2,364	2,235	1,547	15,573

#### Beispiel 10

**[0243]** Es wurden Proben der fotothermografischen Emulsion C mit und ohne chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1 angefertigt. Zudem wurde eine Probe ohne CS-1 hergestellt. Diese Probe diente zur Kontrolle. Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol Spektralsensibilisierungsfarbstoff SSD-7 sensibilisiert. MBO wurde dieser Formulierung nicht zugegeben. Die Proben wurden mit und ohne Zugabe von MMBI hergestellt.

**[0244]** Proben 10-1 bis 10-8 waren fotothermografische Halbtonelemente. Proben 10-9 bis 10-16 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente.

**[0245]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 670 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0246]** Die erzielten Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt. In einem fotothermografischen Element mit MMBI erhöhte sich die Empfindlichkeit-1 durch Zugabe von CS-1 um 0,16 logE. Mit MMBI in der Deckschicht stieg bei Zugabe von CS-1 die Empfindlichkeit-1 um 0,21 logE, wobei allerdings auch eine Erhöhung der Minimaldichte Dmin zu beobachten war. Um die Minimaldichte zu verbessern, wurde das Antischleiermittel PR-01 in zwei Mengen zugegeben, nämlich 0,0225 g (-) und 0,0338 g (+) je 15 g der Deckschichtformulierung. Bei (-) PR-01 erhöhte sich durch Zugabe von CS-1 die Empfindlichkeit um 0,1 logE. Die Minimaldichte Dmin reduzierte sich mit Zugabe von PR-01 zur Deckschicht. Die Zugabe von CS-1 mit diesen Beschichtungen ergab 0,17 logE bei (-) PR-01 und 0,15 logE bei (+) PR-01.

**[0247]** In einem fotothermografischen Hochkontrastelement ohne MMBI erhöhte sich die Empfindlichkeit-1 durch Zugabe von CS-1 um 0,1 logE. Mit MMBI erhöhte sich die Empfindlichkeit-1 durch Zugabe von CS-1 um 0,32 logE. Die Zugabe von PR-01 in Höhe von 0,0117 g (-) oder 0,0176 g (+) zur Hochkontrastformulierung

bewirkte zudem eine Verbesserung der Minimaldichte Dmin der Beschichtungen mit CS-1. Mit diesen Beschichtungen erhöhte sich die Empfindlichkeit-1 um 0,27 logE bei (-) PR-01 und um 0,20 logE bei (+) PR-01.

Beispiel	CS-1 Zusatz	MMBI Zusatz	PR-O1 Zusatz	Dmin	Dmax
10-1	ohne	ohne	ohne	0,091	4,383
10-2	ja	ohne	ohne	0,138	4,434
10-3	ja	ohne	ja(-)	0,105	4,3
10-4	ja	ohne	ja(+)	0,099	4,258
10-5	ohne	ja	ohne	0,185	4,216
10-6	ja	ja	ohne	0,254	4,306
10-7	ja	ja	ja(-)	0,204	4,178
10-8	ja	ja	ja(+)	0,175	4,288
10-9	ohne	ohne	ohne	0,049	4,947
10-10	ja	ohne	ohne	0,059	4,81
10-11	ja	ohne	ja(-)	0,056	4,808
10-12	ja	ohne	ja(+)	0,057	4,723
10-13	ohne	ja	ohne	0,071	4,641
10-14	ja	ja	ohne	0,104	4,646
10-15	ja	ja	ja(-)	0,096	4,658
10-16	ja	ja	ja(+)	0,085	4,613

Beispiel	Empfindl.-1	Empfindl.-3	Kontrast-A	Kontrast-C
10-1	1,787	1,443	0,587	4,95
10-2	1,948	1,588	0,52	4,561
10-3	1,882	1,545	0,507	4,42
10-4	1,838	1,476	0,494	4,632
10-5	1,648	1,265	0,505	4,258
10-6	1,862	1,511	0,451	4,061
10-7	1,824	1,496	0,471	4,335
10-8	1,798	1,434	0,504	4,667
10-9	2,015	1,94	4,02	22,126
10-10	2,125	2,043	1,804	23,197
10-11	2,003	1,918	2,669	20,432
10-12	1,898	1,822	1,685	21,519

10-13	1,819	1,722	1,426	18,252
10-14	2,148	2,047	1,531	16,17
10-15	2,085	1,974	1,263	16,821
10-16	2,022	1,914	1,005	17,551

## Beispiel 11

**[0248]** Das vorliegende Beispiel zeigt die Verbesserung der chemischen Sensibilisierung durch Ausführung der chemischen Sensibilisierung bei einer erhöhten Temperatur.

**[0249]** Proben der fotothermografischen Emulsion C wurden hergestellt, indem die Anfangsschritte zur Herstellung der fotothermografischen Emulsion bei 23,9°C und durch Einbringung von CS-1 durchgeführt wurden. Zudem wurde eine Probe ohne CS-1 hergestellt. Diese Probe diente zur Kontrolle.

**[0250]** MMBI und MBO wurden nicht zugegeben.

**[0251]** Zudem wurde  $\text{CaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch 1,18 Äquivalentmasse von  $\text{ZnBr}_2$  ersetzt.

**[0252]** Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol des Spektralsensibilisierungsfarbstoffs SSD-8 sensibilisiert.

**[0253]** Die Proben 11-1 und 11-2 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente.

**[0254]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 670 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0255]** Die nachfolgend gezeigten sensitometrischen Ergebnisse zeigen, dass die chemische Sensibilisierung einer fotothermografischen Hochkontrast-Silberhalogenidemulsion bei erhöhten Temperaturen zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit-1 von 0,25 logE in dem resultierenden fotothermografischen Element führt, auch wenn keine Supersensibilisierer zugegeben werden.

Beispiel	CS-Zusatz	Dmin	Dmax
11-1	ohne	0,041	5,036
11-2	CS-1	0,043	5,05

Beispiel	Empfindl.-1	Empfindl.-3	Kontrast-A	Kontrast-D
11-1	2,372	2,289	2,682	24,384
11-2	2,618	2,534	2,669	23,811

## Beispiel 12

**[0256]** Die Wirkung der Temperatur auf die Empfindlichkeit-2 des resultierenden fotothermografischen Elements, bei der die chemischen Sensibilisierungsverbindungen zugegeben werden, wurde wie in Beispiel 11 beschrieben untersucht.

**[0257]** Proben der fotothermografischen Emulsion C wurden unter Einbringung der chemischen Sensibilisierungsverbindung CS-1 in die fotothermografische Emulsion bei einer Temperatur von 21,1°C oder 22,8°C angefertigt.

**[0258]** Formulierungen, die SSD-4 verwendeten, enthielten  $2 \times 10^{-5}$  Mol Spektralsensibilisierungsfarbstoff und weder MBO noch MMBI.

**[0259]** Formulierungen, die SSD-5 verwendeten, enthielten  $3 \times 10^{-5}$  Mol Spektralsensibilisierungsfarbstoff und MBO sowie MMBI.

**[0260]** Proben 12-1 bis 12-6 waren fotothermografische Halitonelemente.

**[0261]** Proben 12-7 bis 12-12 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente. Proben 12-1, 12-4, 12-7 und 12-10 enthielten keine chemische Sensibilisierungsverbindung und dienten zur Kontrolle.

**[0262]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 670 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0263]** Die unten gezeigten sensitometrischen Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur der Emulsion zum Zeitpunkt der Zugabe der chemischen Sensibilisierungsverbindung für den chemischen Sensibilisierungsprozess und zur Erhöhung der Empfindlichkeit-2 kritisch ist. Das trifft sowohl für Halbton- als auch für Hochkontrastemulsionen zu.

**[0264]** Wenn die chemische Sensibilisierung beispielsweise in Halbtonproben bei 21,1°C mit CS-1 als chemischer Sensibilisierungsverbindung und mit SSD-5 als Spektralsensibilisierer durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,1 logE beobachtet werden; wenn die gleiche chemische Sensibilisierung bei 22,8°C durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,15 logE beobachtet werden. Wenn die chemische Sensibilisierung 21,1°C mit CS-1 als chemischer Sensibilisierungsverbindung und mit SSD-4 als Spektralsensibilisierer durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,21 logE beobachtet werden; wenn die gleiche chemische Sensibilisierung bei 22,8°C durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,31 logE beobachtet werden.

**[0265]** Wenn die chemische Sensibilisierung beispielsweise in Hochkontrastproben bei 21,1°C mit CS-1 als chemischer Sensibilisierungsverbindung und mit SSD-5 als Spektralsensibilisierer durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,13 logE beobachtet werden; wenn die gleiche chemische Sensibilisierung bei 22,8°C durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,16 logE beobachtet werden. Wenn die chemische Sensibilisierung 21,1°C mit CS-1 als chemischer Sensibilisierungsverbindung und mit SSD-4 als Spektralsensibilisierungsfarbstoff durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,1 logE beobachtet werden; wenn die gleiche chemische Sensibilisierung bei 22,8°C durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,14 logE beobachtet werden.

Beispiel	CS-Zusatz	SSD-Zusatz	Temp.	Dmin	Dmax
12-1	ohne	SSD-4	21,1°C	0,081	3,315
12-2	CS-1	SSD-4	21,1°C	0,086	3,511
12-3	CS-1	SSD-4	22,8°C	0,093	3,425
12-4	ohne	SSD-5	21,1°C	0,079	4,116
12-5	CS-1	SSD-5	21,1°C	0,079	4,111
12-6	CS-1	SSD-5	22,8°C	0,085	4,171
12-7	ohne	SSD-4	21,1°C	0,049	4,857

12-8	CS-1	SSD-4	21,1°C	0,053	4,766
12-9	CS-1	SSD-4	22,8°C	0,051	4,746
12-10	ohne	SSD-5	21,1°C	0,051	4,713
12-11	CS-1	SSD-5	21,1°C	0,05	4,631
12-12	CS-1	SSD-5	22,8°C	0,053	4,514

Beispiel	Empfindl.-1	Empfindl.-3	Kontrast-A	Kontrast-C
12-1	1,419	0,84	0,711	3,763
12-2	1,63	1,086	0,814	3,918
12-3	1,726	1,116	0,763	3,884
12-4	1,485	1,167	0,945	5,765
12-5	1,573	1,228	0,708	5,161
12-6	1,639	1,331	0,738	5,455
12-7	1,74	1,671	3,305	25,601
12-8	1,843	1,773	2,12	23,851
12-9	1,877	1,797	2,326	20,714
12-10	1,698	1,646	3,996	30,64
12-11	1,825	1,771	2,375	29,452
12-12	1,86	1,798	2,216	25,732

## Beispiel 13

**[0266]** Es wurde untersucht, wie sich die Temperatur, bei der die chemischen Sensibilisierungsverbindungen zugegeben werden, und wie sich der Austausch von  $\text{CaBr}_2$  gegen eine Äquivalentmasse von  $\text{ZnBr}_2$  auf die Empfindlichkeit des resultierenden fotothermografischen Elements auswirkt.

**[0267]** Proben der fotothermografischen Emulsion C wurden hergestellt, indem die Anfangsschritte zur Herstellung der fotothermografischen Emulsion bei 21,1°C oder bei 23,9°C und einer Äquivalentmasse von  $\text{ZnBr}_2$  durchgeführt wurden. Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol Spektralsensibilisierungs-farbstoff SSD-3 sensibilisiert.

**[0268]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrake aufgetragen, getrocknet, mit einem 633 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0269]** Proben 13-1 bis 13-3 waren fotothermografische Halbtonelemente. Proben 13-4 bis 13-6 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente. Proben 13-1 und 13-4 enthielten kein CS-1 und dienten der Kontrolle. Die nachfolgend gezeigten sensitometrischen Ergebnisse zeigen die wichtige Bedeutung der Temperatur, unter der die chemische Sensibilisierung einer fotothermografischen Silberhalogenidemulsion durchgeführt wird.

**[0270]** Wenn die chemische Sensibilisierung beispielsweise in Halbtonelementen bei 21,2°C mit CS-1 als chemischer Sensibilisierungsverbindung und mit SSD-3 als Spektralsensibilisierungs-farbstoff durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um nur 0,02 logE beobachtet werden; wenn die gleiche chemische Sensibilisierung bei 23,9°C durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,24 logE beobachtet werden. Wenn die chemische Sensibilisierung in Hochkontrastproben bei 21,2°C mit CS-1 als chemischer Sensibilisierungsverbindung und mit SSD-3 als Spektralsensibilisierungs-farbstoff durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um nur 0,02 logE beobachtet werden; wenn die gleiche chemische Sensibilisierung bei 23,9°C durchgeführt wurde, konnte eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,34 logE beobachtet werden.

Beispiel	CS-Zusatz	SSD-Zusatz	Temp.	Dmin	Dmax
13-1	ohne	SSD-3	21,1°C	0,085	4,278
13-2	CS-1	SSD-3	21,1°C	0,086	4,162
13-3	CS-1	SSD-3	23,9°C	0,111	4,066
13-4	ohne	SSD-3	21,1°C	0,045	4,783
13-5	CS-1	SSD-3	21,1°C	0,053	4,797
13-6	CS-1	SSD-3	23,9°C	0,058	4,79

Beispiel	Empfindl.-2	Empfindl.-5	Kontrast-A	Kontrast-D
13-1	1,912	1,588	0,746	6,18
13-2	1,936	1,555	0,518	5,248
13-3	2,163	1,726	0,587	4,57
13-4	2,126	2,052	3,143	27,037
13-5	2,142	2,069	2,677	27,56
13-6	2,473	2,379	2,333	21,112

## Beispiel 14

**[0271]** Es wurde eine fotothermografische Emulsion mit  $2,98 \times 10^{-5}$  Mol verschiedener chemischer Sensibilisierungsverbindungen hergestellt. Zudem wurden Proben ohne chemische Sensibilisierungsverbindungen hergestellt. Diese Proben dienten zur Kontrolle. Außerdem wurde  $\text{CaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch 1,18 Äquivalentmasse von  $\text{ZnBr}_2$  ersetzt. Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol Spektralsensibilisierungsfarbstoff SSD-3 sensibilisiert.

**[0272]** Proben 14-1 bis 14-13 waren fotothermografische Halbtonelemente. Proben 14-14 bis 14-26 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente.

**[0273]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 633 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0274]** Die erzielten Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt. Für ein fotothermografisches Halbtonelement, das CS-7 enthielt, hatte die Verarbeitung für 15 Sekunden bei 121,11°C nur wenig Einfluss auf die Empfindlichkeit-2; die Zugabe von CS-3 erhöhte die Empfindlichkeit-2 nur um 0,06 logE, CS-4 und CS-5 erhöhten die Empfindlichkeit-2 um weniger als 0,1 logE, und CS-6 erhöhte die Empfindlichkeit-2 um 0,18 logE. Bei Zugabe von CS-1 erhöhte sich die Empfindlichkeit um 0,26 logE.

**[0275]** In fotografischen Hochkontrastelementen hatte CS-7 nur geringe Wirkung auf die Empfindlichkeit-2, CS-3 erhöhte die Empfindlichkeit-2 um nur 0,05 logE, CS-4 und CS-5 erhöhten die Empfindlichkeit-2 um 0,1 logE, CS-6 erhöhte die Empfindlichkeit-2 um 0,25 logE und CS-1 erhöhte die Empfindlichkeit-2 um 0,30 logE.

**[0276]** Wenn die fotothermografischen Elemente 20 Sekunden lang bei 121,11°C entwickelt wurden, erhöhte sich die Empfindlichkeit-2 stärker als bei identischen Proben, die 15 Sekunden lang entwickelt wurden. Wenn beispielsweise fotothermografische Hochkontrastelemente 20 Sekunden lang bei 121,11°C entwickelt wurden, erhöhte sich die Empfindlichkeit-2 für CS-1, CS-5 und CS-6 zusätzlich um 0,25 logE, für CS-3 zusätzlich um 0,24 logE, für CS-4 zusätzlich um 0,15 logE und für CS-7 zusätzlich um 0,15 logE.

Beispiel	CS-Zusatz	Entwicklungsbedingungen	Dmin	Dmax
14-1	ohne	15 s/121°C	0,08	4,466
14-2	CS-1	15 s/121°C	0,091	4,372
14-3	CS-5	15 s/121°C	0,07	4,268
14-4	CS-7	15 s/121°C	0,075	4,258
14-5	CS-3	15 s/121°C	0,086	4,342
14-6	CS-4	15 s/121°C	0,086	4,427
14-7	CS-6	15 s/121°C	0,094	4,33
14-8	CS-1	20 s/121°C	0,127	4,172
14-9	CS-5	20 s/121°C	0,101	4,238
14-10	CS-7	20 s/121°C	0,092	4,278
14-11	CS-3	20 s/121°C	0,093	4,233
14-12	CS-4	20 s/121°C	0,12	4,309
14-13	CS-6	20 s/121°C	0,139	4,214
14-14	ohne	15 s/121°C	0,042	4,323
14-15	CS-1	15 s/121°C	0,047	4,211
14-16	CS-5	15 s/121°C	0,046	4,277
14-17	CS-7	15 s/121°C	0,045	4,177
14-18	CS-3	15 s/121°C	0,043	4,291
14-19	CS-4	15 s/121°C	0,046	4,314
14-20	CS-6	15 s/121°C	0,049	4,216
14-21	CS-1	20 s/121°C	0,059	4,558
14-22	CS-5	20 s/121°C	0,054	4,719
14-23	CS-7	20 s/121°C	0,051	4,605
14-24	CS-3	20 s/121°C	0,051	4,612
14-25	CS-4	20 s/121°C	0,056	4,535
14-26	CS-6	20 s/121°C	0,064	4,533

Beispiel	Empfindl.-2	Empfindl.-5	Kontrast-A	Kontrast-C
14-1	1,843	1,53	0,763	6,444
14-2	2,096	1,639	0,595	4,442
14-3	1,928	1,538	0,554	5,17
14-4	1,819	1,457	0,685	5,617
14-5	1,9	1,564	0,642	5,994
14-6	1,924	1,561	0,587	5,514
14-7	2,019	1,593	0,577	4,726
14-8	2,211	1,63	0,469	3,44

14-9	2,01	1,47	0,546	3,8
14-10	1,928	1,453	0,772	4,257
14-11	1,962	1,378	0,529	3,485
14-12	2,00	1,491	0,623	3,929
14-13	2,147	1,602	0,502	3,688
14-14	1,972	1,885	2,345	23,075
14-15	2,265	2,158	1,413	18,781
14-16	2,07	1,979	1,742	22,177
14-17	1,99	1,905	2,339	23,585
14-18	2,019	1,929	1,755	22,351
14-19	2,076	1,99	2,168	23,427
14-20	2,22	2,122	1,748	20,652
14-21	2,522	2,396	2,512	16,488
14-22	2,313	2,226	2,594	23,13
14-23	2,151	2,082	3,124	29,029
14-24	2,26	2,18	3,282	25,178
14-25	2,246	2,156	2,545	22,577
14-26	2,488	2,39	2,284	20,336

## Beispiel 15

**[0277]** Die fotothermografische Emulsion C wurde bei 23,9°C unter Einbringung von  $2,98 \times 10^{-5}$  Mol CS-2 oder CS-6 hergestellt. Eine Probe ohne chemische Sensibilisierungsverbindung wurde ebenfalls hergestellt. Diese Probe diente zur Kontrolle.

**[0278]** MMBI und MBO wurden nicht zugegeben.

**[0279]** Außerdem wurde CaBr·2H<sub>2</sub>O durch 1,18 Äquivalentmasse von ZnBr<sub>2</sub> ersetzt.

**[0280]** Sämtliche Proben enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente.

**[0281]** Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol des Spektralsensibilisierungsfarbstoffs SSD-8 sensibilisiert.

**[0282]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 670 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

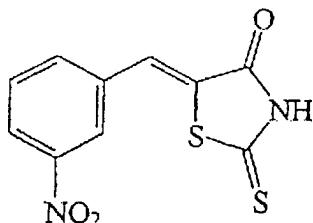
**[0283]** Die folgenden sensitometrischen Ergebnisse zeigen eine Zunahme der Empfindlichkeit-1 von 0,26 logE bei Zugabe von CS-2 und eine Zunahme der Empfindlichkeit um 0,30 logE bei Zugabe von CS-6 zu den Hochkontrastformulierungen.

Beispiel	CS-Zusatz	Dmin	Dmax
15-1	ohne	0,036	4,615
15-2	CS-2	0,04	4,733
15-3	CS-6	0,049	4,811

Beispiel	Empfindl.-1	Empfindl.-3	Kontrast-A	Kontrast-D
15-1	2,155	2,048	1,532	18,681
15-2	2,423	2,301	1,811	16,384
15-3	2,461	2,339	1,886	16,485

## Beispiel 16

**[0284]** Die fotothermografische Emulsion C wurde bei 23,9°C mit  $2,98 \times 10^{-5}$  Mol der chemischen Sensibilisierungsverbindungen CS-1 oder CS-8 hergestellt. Eine Probe ohne chemische Sensibilisierungsverbindung wurde ebenfalls hergestellt. Diese Probe diente zur Kontrolle. Eine Probe, die einen Farbstoff enthielt, der keine chemische Sensibilisierungsverbindung war, nämlich „Non-CS-A“, wurde ebenfalls bewertet.



"Non-CS-A"

**[0285]** MMBI und MBO wurden nicht zugegeben.

**[0286]** Außerdem wurde  $\text{CaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch 1,18 Äquivalentmasse von  $\text{ZnBr}_2$  ersetzt.

**[0287]** Die fotothermografischen Emulsionen wurden mit  $2 \times 10^{-5}$  Mol des Spektralsensibilisierungsfarbstoffs SSD-8 sensibilisiert.

**[0288]** Proben 16-1 bis 16-4 waren fotothermografische Halbtonelemente.

**[0289]** Proben 16-5 bis 16-8 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente. Proben 16-1 und 16-5 enthielten kein CS-1 und dienten der Kontrolle.

**[0290]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 670 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0291]** Die erzielten Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt. In einem fotothermografischen Halbtonelement führte die chemische Sensibilisierung bei Verwendung von CS-1 zu einer Zunahme der Empfindlichkeit-2 um 0,32 logE (und einer gewissen Zunahme der Minimaldichte Dmin), bei Verwendung von CS-8 zu einer Zunahme der Empfindlichkeit-2 um 0,12 logE (und keiner Zunahme der Minimaldichte Dmin) und bei Verwendung von Non-CS-A zu einer Abnahme der Empfindlichkeit-2 um 0,34 logE.

**[0292]** In einem fotothermografischen Hochkontrastelement führte die chemische Sensibilisierung bei Verwendung von CS-1 zu einer Zunahme der Empfindlichkeit-2 um 0,25 logE, bei Verwendung von CS-8 zu einer Zunahme der Empfindlichkeit-2 um 0,04 logE und bei Verwendung von Non-CS-A zu einer Abnahme der Empfindlichkeit-2 um 0,25 logE.

Beispiel	CS-Zusatz	Dmin	Dmax
16-1	ohne	0,086	3,888
16-2	CS-1	0,132	3,958
16-3	CS-8	0,085	3,924
16-4	Non-CS-A	0,094	3,515
16-5	ohne	0,041	5,036
16-6	CS-1	0,043	5,05
16-7	CS-8	0,042	4,963
16-8	Non-CS-A	0,04	4,99

Beispiel	Empfindl.-1	Empfindl.-3	Kontrast-A	Kontrast-D
16-1	1,968	1,452	0,481	3,882
16-2	2,28	1,612	0,526	2,996
16-3	2,09	1,467	0,544	3,213
16-4	1,635	0,998	0,395	3,144
16-5	2,372	2,289	2,628	24,384
16-6	2,618	2,534	2,669	23,811
16-7	2,411	2,332	2,744	25,525
16-8	2,112	2,009	1,76	19,457

## Beispiel 17

**[0293]** Es wurden die Auswirkungen der chemischen Sensibilisierung und der Korngröße in der fotothermografischen Emulsion untersucht. Eine fotothermografische Emulsion mit großer Korngröße, die Körner von 0,12 µm Größe enthielt, wurde mit einer Emulsion mit kleinen Körnern verglichen, wie sie in der fotothermografischen Emulsion C Verwendung fand. Beide Formulierungen wurden durch Einbringen von  $2 \times 10^{-5}$  Mol Spektralsensibilisierungsfarbstoff SSD-3 in die fotothermografische Emulsion hergestellt.

**[0294]** Proben 17-1 und 17-2 enthielten eine fotothermografische Emulsion mit kleinen Körnern.

**[0295]** Proben 17-3 und 17-4 enthielten eine fotothermografische Emulsion mit großen Körnern.

**[0296]** Sämtliche Proben enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente.

**[0297]** Die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht wurden mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 633 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0298]** Die erzielten Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt. Die Proben, die mit CS-1 in Emulsionen mit kleinen Silberhalogenidkörnern hergestellt wurden, wiesen eine um 0,04 logE erhöhte Empfindlichkeit-2 bei chemischer Sensibilisierung auf. Die mit CS-1 in großen Silberhalogenidkörnern erzeugte fotothermografische Emulsion wies eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,08 logE gegenüber der Silberhalogenidemulsion mit kleinen Körnern auf. Zudem wies die fotothermografische Emulsion mit großen Silberhalogenidkörnern bei chemischer Sensibilisierung eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit um 0,80 logE auf. Es sei darauf hingewiesen, dass die aus der fotothermografischen Emulsion mit großen Körnern hergestellten fotothermografischen Elemente eine etwas höhere Minimaldichte Dmin (+0,01) und einen geringeren Kontrast (15,9) gegenüber den Emulsionen aufwiesen, die mit der Emulsion mit kleinen Körnern hergestellt worden waren.

Beispiel	CS-Zusatz	Dmin	Dmax
17-1	ohne	0,056	4,908
17-2	CS-1	0,056	4,743
17-3	ohne	0,064	4,823
17-4	CS-1	0,096	4,515

Beispiel	Empfindl.-2	Empfindl.-5	Kontrast-A	Kontrast-D
17-1	2,166	2,092	2,812	26,975
17-2	2,204	2,112	2,268	21,839
17-3	2,247	2,12	2,214	15,886
17-4	3,043	2,864	1,271	11,203

## Beispiele 18-24

**[0299]** Beispiele 18-24 zeigen die Bedeutung der Reihenfolge der Zugabe einer chemischen Sensibilisierungsverbindung, des Oxidationsmittels und des Spektralsensibilisierungsfarbstoffs.

**[0300]** Die fotothermografische Emulsion C wurde mit  $2 \times 10$  Mol Spektralsensibilisierungsfarbstoff SSD-3 in der fotothermografischen Emulsion hergestellt. Wie zuvor beschrieben, wurden die ersten Schritte zur Herstellung der fotothermografischen Emulsion bei  $23,9^{\circ}\text{C}$  ausgeführt; die letzten Schritte wurden bei  $11,6^{\circ}\text{C}$  ausgeführt.

**[0301]** MBO wurde der Formulierung nicht zugegeben.

**[0302]** Zudem wurde  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch 1,18 Äquivalentmasse von  $\text{ZnBr}_2$  ersetzt.

**[0303]** Beispiele 18-24 enthielten 0,0072 g der Verbindung CN-08 und waren fotothermografische Hochkontrastelemente.

**[0304]** Die Reihenfolge der Zugabe der jeweiligen Materialien wird nachfolgend gezeigt.

## Beispiel 18 – Kontrollprobe

PHP  
 $\text{ZnBr}_2$   
 SSD-3/MMBI Spektralsensibilisierungs-Farbstofflösung  
 Antischleiermittel-1

**[0305]** Diese Probe enthielt keine chemische Sensibilisierungsverbindung

## Beispiel 19 – Erfindung

Chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1  
 PHP  
 $\text{ZnBr}_2$   
 SSD-3/MMBI Spektralsensibilisierungs-Farbstofflösung  
 Antischleiermittel-1

## Beispiel 20

PHP  
 $\text{ZnBr}_2$   
 Chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1  
 SSD-3/MMBI Spektralsensibilisierungs-Farbstofflösung

Antischleiermittel-1

**[0306]** In diesem Beispiel wurde die chemische Sensibilisierungsverbindung nach PHP und vor der Spektral-sensibilisierungs-Farbstofflösung zugegeben.

Beispiel 21

PHP

$ZnBr_2$

SSD-3/MMBI Spektralsensibilisierungs-Farbstofflösung

Chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1

Antischleiermittel-1

**[0307]** In diesem Beispiel wurde die chemische Sensibilisierungsverbindung nach PHP und nach der Spektralsensibilisierungs-Farbstofflösung zugegeben.

Beispiel 22

SSD-3/MMBI Spektralsensibilisierungs-Farbstofflösung

PHP

$ZnBr_2$

Chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1

Antischleiermittel-1

**[0308]** In diesem Beispiel wurde die Spektralsensibilisierungs-Farbstofflösung vor PHP und die chemische Sensibilisierungsverbindung nach PHP zugegeben.

Beispiel 23

PHP

$ZnBr_2$

Chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1

Antischleiermittel-1

**[0309]** In diesem Beispiel wurde die chemische Sensibilisierungsverbindung nach PHP und keine Spektral-sensibilisierungs-Farbstofflösung zugegeben.

Beispiel 24

Chemische Sensibilisierungsverbindung CS-1

$ZnBr_2$

SSD-3/MMBI Spektralsensibilisierungs-Farbstofflösung

Antischleiermittel-1

**[0310]** In diesem Beispiel wurde kein PHP zugegeben.

**[0311]** In allen Proben wurden die fotothermografische Emulsionsschicht und die Deckschicht mit einer Doppelrakel aufgetragen, getrocknet, mit einem 633 nm Laser belichtet, entwickelt und bewertet, wie zuvor beschrieben.

**[0312]** Die nachfolgend gezeigten Ergebnisse machen deutlich, dass die chemische Sensibilisierungsverbindung vor dem Oxidationsmittel zugegeben werden muss, um fotothermografische Materialien mit hoher Empfindlichkeit und geringer Schleierbildung zu erzeugen.

**[0313]** In Beispiel 19, bei dem CS-1 vor PHP zugegeben worden war, wurde eine Erhöhung der Empfindlichkeit-2 um 0,53 logE im Vergleich mit Beispiel 18 festgestellt, also der Kontrollprobe, die kein CS-1 enthielt. Es ist eine kleine Zunahme der Minimaldichte Dmin um 0,04 und ein geringer Kontrastverlust festzustellen. Wie in den vorausgehenden Beispielen gezeigt, lässt sich die kleine Zunahme der Minimaldichte und der Kontrastverlust reduzieren, indem man die Menge der chemischen Sensibilisierungsverbindung verringert oder die Anfangstemperatur während deren Zugabe senkt.

**[0314]** In Beispiel 20, bei dem dem CS-1 nach PHP zugegeben wurde, trat praktisch keine Wirkung auf die sensitometrische Reaktion auf, wie beispielsweise die in Beispiel 19 beobachtete Empfindlichkeitssteigerung. Die Sensitometrie von Beispiel 20 verhielt sich sehr ähnlich wie in Beispiel 18.

**[0315]** In Beispiel 21, bei dem dem CS-1 nach dem Spektralsensibilisierungsfarbstoff zugegeben worden war, trat praktisch keine Wirkung auf die sensitometrische Reaktion auf, wie beispielsweise die in Beispiel 19 beobachtete Empfindlichkeitssteigerung. Die Sensitometrie von Beispiel 21 verhielt sich sehr ähnlich wie in Beispiel 18.

**[0316]** In Beispiel 22, bei dem die chemische Sensibilisierungsverbindung vor PHP zugegeben worden war, wiesen die Proben Schleier auf.

**[0317]** In Beispiel 23, bei dem die chemische Sensibilisierungsverbindung nach PHP aber ohne einen Spektralsensibilisierungsfarbstoff zugegeben worden war, wurde kein Bild erzeugt.

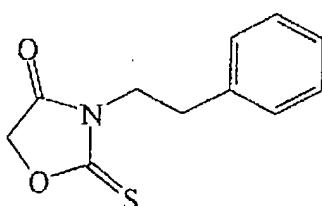
**[0318]** In Beispiel 24, bei dem zwar die chemische Sensibilisierungsverbindung, aber kein PHP zugegeben worden war, wiesen die Proben Schleier auf.

Beispiel	Dmin	Dmax
18	0,05	4,576
19	0,092	4,107
20	0,042	4,383
21	0,046	4,408
22	Schleierbildung	-
23	kein Bild	-
24	Schleierbildung	-

Beispiel	Empfindl.-2	Empfindl.-5	Kontrast-1	Kontrast-3
18	2,066	1,971	1,28	21,114
19	2,595	2,426	0,973	12,086
20	2,043	1,939	1,985	19,406
21	2,049	1,95	1,611	20,448
22	-	-	-	-
23	-	-	-	-
24	-	-	-	-

### Beispiele 25-30

**[0319]** Beispiele 25-30 zeigen die Bedeutung des Zeitpunkts der Zugabe der chemischen Sensibilisierungsverbindung bei der Herstellung der fotothermografischen Emulsion. Beispiele 25-30 zeigen zudem die Verwendung des in US-A-4,207,108 (Hiller) beschriebenen 2-Thio-3-Phenethyl-4-Oxooxazolidin in einem fotothermografischen Element. Diese Verbindung wurde durch das allgemeine Verfahren von Tsukamoto, S. et. al. J. Med. Chem. 1993, 36, 2292-2299, hergestellt. Es hat die nachfolgend gezeigte Struktur.



## Fotothermografische Emulsion D:

**[0320]** Eine vorgeformte, iridiumdotierte Kern-/Mantel-Silberbehenatvollseife wurde nach Beschreibung in US-A-5,434,043 hergestellt.

**[0321]** Die vorgeformte Seife enthielt 2,0 Gew.% einer iridiumdotierten Kern-/Mantel-Silberiodbromidemulsion mit 0,05 µm Durchmesser (25% Kern mit 8% Iodid und 92% Bromid; Mantel mit 75% Bromid mit  $1 \times 10^{-5}$  Mol Iridium). Eine Dispersion der Silberbehenatvollseife wurde auf 26,5% Feststoffe in 2-Butanon homogenisiert, das 1,3% Butvar B-79 enthielt.

**[0322]** 172 g dieser Vollseifendispersion, die bei 24,4°C gehalten und bei 400 U/min gerührt wurde, wurden 23 g 2-Butanon zugegeben. Für die Beispiele 27 und 28 folgte nach 10 Minuten Rühren die Zugabe einer Suspension oder Lösung der chemischen Sensibilisierungsverbindung in 3,00 g Methanol.

**[0323]** Nach 30 Minuten Mischen wurden 0,23 g Pyridiniumhydrobromidperbromid, gelöst in 1,5 g Methanol, zugegeben. Nach 30 Minuten wurde eine Lösung aus 0,17 g  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 1,5 ml Methanol zugegeben. Für Beispiel 29 folgte nach 5 Minuten Rühren die Zugabe einer Suspension oder Lösung der chemischen Sensibilisierungsverbindung in 3,00 g Methanol. Dem Mischen für eine Dauer von 30 Minuten folgte die Zugabe einer Lösung aus Spektralsensibilisierungsfarbstoff SSD-1, der durch Mischen folgender Inhaltsstoffe hergestellt wurde.

Material	Menge
MMBI	0,098g
CBBA	1,59g
SSD-1	0,0448
MeOH	72,1g
2-Butanon	22,4g

**[0324]** Nach 60 Minuten Mischen wurde die Temperatur von 24,4°C auf 10,0°C abgesenkt, und 0,96 g einer 25%igen Lösung Vitel PE-2200 in 2-Butanon wurden zugegeben. Nach 30 Minuten Mischen folgte die Zugabe von 45,8 g Butvar B-79. Nach 30 Minuten Rühren bei 850 U/min wurden folgende Komponenten alle 15 Minuten zugegeben.

Material	Menge	
Antischleiermittel-1	1,23 g	gelöst in
MEK	15 g	
Permanax	10,6 g	
THDI	0,63 g	gelöst in
MEK	1,5 g	
TCPA	0,35 g	gelöst in
MEK	1,0 g	
PHZ	1,05 g	gelöst in
MeOH	6,00 g	
4-MPA	0,47 g	gelöst in
MEK	3,5 g	und
MeOH	0,5 g	

**[0325]** In Beispiel 30 erfolgte nach 15 Minuten Rühren die Zugabe einer Suspension oder chemischen Sensibilisierungslösung in 3,00 g Methanol, wie nachfolgend beschrieben.

**[0326]** Die fotothermografische Emulsion wurde ohne weitere Modifikation verwendet, um ein fotothermogra-

fisches Halbtonelement herzustellen.

**[0327]** Aus 13,95 g CAB171-15S gelöst in 551 g 2-Butanon wurde eine Deckschichtlösung hergestellt. Dieser wurden 1,86 g Acryloid A-21 zugegeben. Der Mischung wurden 0,86 g Vinylsulfon VS-1 (71% Feststoffe in Ethanol), 0,51 g Lichthofschutzfarbstoff AH-2 und die angegebene Menge von PR-01 oder PR-08 zugesetzt, soweit verwendet.

**[0328]** Die fotothermografische Emulsions- und Deckschicht wurde mit einer Doppelrakel auf einen 176 µm dicken, blaugefärbten Polyethylenterephthalatträger aufgetragen, der mit einer rückseitig beschichteten Lichthofschutzschicht versehen war, die AH-Farbstoff-2 in CAB 381-20 Harz enthielt. Der Beschichtungsspalt für die fotothermografische Emulsion betrug 96,5 µm über dem Träger, und der Beschichtungsspalt für die Deckschicht betrug 132 µm über dem Träger. Die Proben wurden jeweils bei 185°C für 4 Minuten getrocknet.

**[0329]** Beispiel 25 enthielt keine chemische Sensibilisierungsverbindung. Diese Probe diente zur Kontrolle.

**[0330]** Beispiel 26 enthielt 0,020 g CS-1 (1-fache Menge).

**[0331]** Beispiel 27 enthielt 0,013 g 2-Thio-3-Phenethyl-4-Oxo-Oxazolidin (1-fache Menge).

**[0332]** Beispiel 28 enthielt 0,026 g 2-Thio-3-Phenethyl-4-Oxo-Oxazolidin (2-fache Menge).

**[0333]** Beispiel 29 enthielt 0,013 g 2-Thio-3-Phenethyl-4-Oxo-Oxazolidin (1-fache Menge), zugegeben nach  $\text{CaBr}_2$ .

**[0334]** Beispiel 30 enthielt 0,013 g 2-Thio-3-Phenethyl-4-Oxo-Oxazolidin (1-fache Menge), zugegeben nach Fertigstellung der fotothermografischen Emulsion.

**[0335]** Die Proben 25-2, 26-2, 27-2, 28-2, 29-2 und 30-2 enthielten 0,31 g PR-01.

**[0336]** Die Proben 25-3, 26-3, 27-3, 28-3, 29-3 und 30-3 enthielten 0,12 g PR-08.

**[0337]** Proben wurden in der Dunkelheit 5 Tage unter Raumbedingungen gelagert. Anschließend wurden sie in 3,8 cm × 20,3 cm breite Streifen geschnitten und mit einem Lasersensitometer mit 810 Laserdiode belichtet, wie in Beispiel 2 zuvor beschrieben. Nach dem Belichten wurden die Filmstreifen auf einem Trommelthermoprozessor 15 Sekunden bei 123,9°C entwickelt. Die Sensitometrie wurde wie in Beispiel 1-4 zuvor beschrieben ermittelt.

**[0338]** Die nachfolgend gezeigten Ergebnisse machen deutlich, dass die chemische Sensibilisierungsverbindung vor dem Oxidationsmittel zugegeben werden muss, um eine chemische Sensibilisierung zu erzielen und um fotothermografische Materialien mit hoher Empfindlichkeit und geringer Schleierbildung zu erzeugen. Die Proben, bei denen die chemische Sensibilisierungsverbindung vor dem Oxidationsmittel zugegeben worden war, wiesen im Allgemeinen eine höhere Maximaldichte  $D_{max}$ , eine höhere Empfindlichkeit-2, Empfindlichkeit-3 und einen höheren Kontrast-3 auf als die Proben, bei denen die chemische Sensibilisierungsverbindung entweder nach Zugabe von  $\text{CaBr}_2$  oder am Ende der Herstellung der fotothermografischen Emulsion zugegeben worden war. Die Proben, bei denen die chemische Sensibilisierungsverbindung nach Zugabe von  $\text{CaBr}_2$  erfolgte, wiesen eine starke Schleierbildung auf (d.h. eine hohe Minimaldichte  $D_{min}$ ). Die Proben, bei denen die chemische Sensibilisierungsverbindung zum Ende der Herstellung der fotothermografischen Emulsion zugegeben worden war, hatten eine ähnliche Sensitometrie wie die Kontrollprobe, die keine chemische Sensibilisierungsverbindung enthielt. Es sei darauf hingewiesen, dass 2-Thio-E-Phenethyl-4-Oxo-Oxazolidin der fotothermografischen Emulsion weniger chemische Sensibilisierung verleiht als CS-1, und zwar sogar bei Verwendung in doppelter Menge.

Beispiel	PR-Verbindungs-zusatz	Dmin	Dmax
25-1	ohne	0,228	3,85
25-2	PR-01	0,204	3,74
25-3	PR-08	0,204	3,67
26-1	ohne	0,219	4,37
26-2	PR-01	0,190	4,33
26-3	PR-08	0,190	4,17

27-1	ohne	0,191	3,63
27-2	PR-01	0,183	3,72
27-3	PR-08	0,181	3,52
28-1	ohne	0,195	3,69
28-2	PR-01	0,188	3,85
28-3	PR-08	0,186	3,74
29-1	ohne	1,04	4,38
29-2	PR-01	0,630	4,24
29-3	PR-08	0,581	4,04
30-1	ohne	0,209	3,55
30-2	PR-01	0,188	3,57
30-3	PR-08	0,188	3,61

Beispiel	Empfindl.-2	Empfindl.-3	Kontrast-1	Kontrast-3
25-1	1,59	1,11	4,08	2,99
25-2	1,50	1,07	4,13	3,98
25-3	1,48	0,99	3,63	3,72
26-1	1,98	1,55	4,11	3,69
26-2	1,92	1,54	4,46	4,71
26-3	1,87	1,46	3,94	5,04
27-1	1,58	1,07	4,00	2,70
27-2	1,50	1,08	4,12	4,27
27-3	1,48	0,98	3,58	3,58
28-1	1,68	1,19	4,03	2,75
28-2	1,64	1,22	4,39	3,63
28-3	1,59	1,12	3,77	3,85
29-1	2,23	1,26	3,27	1,12
29-2	2,12	1,59	3,49	2,87
29-3	2,02	1,38	2,90	2,72
30-1	1,52	1,03	3,88	3,07
30-2	1,44	0,98	4,28	3,26
30-3	1,44	0,96	3,77	3,64

## Beispiele 31-34

**[0339]** Beispiele 31-34 zeigen die Bedeutung des Zeitpunkts der Zugabe der chemischen Sensibilisierungsverbindung bei der Herstellung der fotothermografischen Emulsion. Sie zeigen zudem die Verwendung von dem in US-A-4,207,108 (Hiller) beschriebenen N-Ethylrhodanin in einem fotothermografischen Element.

## Fotothermografische Emulsion E:

**[0340]** Das folgende Verfahren wurde unter Rotlicht durchgeführt. Eine vorgeformte, iridiumdotierte Kern-/Mantel-Silberbehenatvollseife wurde nach Beschreibung in US-A-5,434,043 hergestellt.

**[0341]** Die vorgeformte Seife enthielt 2,0 Gew.% einer iridiumdotierten Kern-/Mantel-Silberiodbromidemulsion mit 0,05 µm Durchmesser (25% Kern mit 8% Iodid und 92% Bromid; Mantel mit 75% Bromid mit  $1 \times 10^{-5}$  Mol Iridium). Eine Dispersion der Silberbehenatvollseife wurde auf 22,3% Feststoffe in 2-Butanon homogenisiert, das 1,1% Butvar enthielt.

**[0342]** 257,87 g dieser Vollseifendispersion, die bei 19,4°C gehalten und bei 400 U/min gerührt wurde, wurden 11,19 g 2-Butanon zugegeben. In Beispielen 31 und 32 folgte nach 30 Minuten Rühren die Zugabe einer Suspension oder Lösung einer nachfolgend beschriebenen chemischen Sensibilisierungsverbindung.

**[0343]** Nach 30 Minuten Mischen wurden 0,286 g Pyridiniumhydrobromidperbromid, gelöst in 1,62 g Methanol, zugegeben. Nach 60 Minuten Mischen wurde eine Lösung aus 0,218 g  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 1,24 g Methanol, zugegeben. Das rote Sicherheitslicht wurde gegen Infrarot-Sicherheitslicht getauscht; dem Mischen für 30 Minuten folgte die Zugabe einer Lösung eines Spektralsensibilisierungsfarbstoffs, der durch Mischen folgender Inhaltsstoffe hergestellt wurde.

Material	Menge
SSD-1	0,0040 g
MMBI	0,181 g
CBBA	2,01 g
MeOH	10,44 g
2-Butanon	2,61 g

**[0344]** Nach 60 Minuten Mischen wurde die Temperatur auf 10°C abgesenkt. Nach 30 Minuten wurden 65,55 g Butvar B-79 zugegeben. Unter Rühren bei 1000 U/min für 30 Minuten wurden folgende Komponenten alle 15 Minuten zugegeben.

Material	Menge
Antischleiermittel-1	1,55 g gelöst in
MEK	17,88 g
Peranax	13,45 g
THDI	0,79 g gelöst in
MEK	0,79 g
TCPA	0,444 g gelöst in
MEK	1,26 g
PHZ	1,333 g gelöst in
MeOH	4,73 g
4-MPA	0,666 g gelöst in
MEK	3,87 g

**[0345]** In Beispielen 34 und 35 folgte nach 15 Minuten Rühren die Zugabe einer Suspension oder Lösung einer nachfolgend beschriebenen chemischen Sensibilisierungsverbindung.

**[0346]** Die fotothermografischen Emulsionen wurden ohne weitere Modifikation verwendet, um ein fotothermografisches Halbtonelement herzustellen.

**[0347]** Aus 45,52 g CAB171-15S, gelöst in 255,13 g 2-Butanon, wurde eine Deckschichtlösung hergestellt. Dieser Lösung wurde eine Lösung aus 1,15 g  $\text{CaCO}_3$  in 1,55 g CAB171-15S und 8,77 g 2-Butanon zugegeben.

**[0348]** 281,94 g MEK wurden zugegeben, gefolgt von 1,81 g Acryloid A-21. Dieser Vormischung wurden 0,79 g VS-1 zugegeben, einem Vinylsulfon (79% Feststoffe in Ethanol), 0,31 g BZT und 0,072 g Lichthofschutzfarbstoff AH-2.

**[0349]** Jede der fotothermografischen Emulsionen und 20 g eines aliquoten Teils der Deckschichtformulierungen wurden mit einer Doppelrakel auf einem 176 µm dicken, blau gefärbten Polyethylenterephthalatträger aufgetragen. Der Beschichtungsspalt für die fotothermografische Emulsionsschicht betrug 94,0 µm über dem Träger. Der Beschichtungsspalt für die Deckschicht betrug 124,5 µm über dem Träger. Die Proben wurden jeweils bei 175°C für 4 Minuten getrocknet. Alle Proben waren fotothermografische Halbtonelemente.

**[0350]** Beispiel 31 enthielt keine chemische Sensibilisierungsverbindung; es diente der Kontrolle.

**[0351]** Beispiel 32 enthielt 0,0195 g CS-1 in 11,19 g MEK/MeOH (50:50 Gew.%); es wurde vor dem PHP-Oxidationsmittel zugesetzt.

**[0352]** Beispiel 33 enthielt 0,0069 g N-Ethylrhodanin in 11,19 g MEK/MeOH (50:50 Gew.%); es wurde vor dem PHP-Oxidationsmittel zugesetzt.

**[0353]** Beispiel 34 enthielt 0,0195 g CS-1 in 8,0 g MEK/MeOH; es wurde zum Ende der Zubereitung der fotothermografischen Emulsion zugesetzt.

**[0354]** Beispiel 35 enthielt 0,0069 g N-Ethylrhodanin in 8,0 g MEK; es wurde zum Ende der Zubereitung der fotothermografischen Emulsion zugesetzt.

**[0355]** Proben wurden in der Dunkelheit 5 Tage unter Raumbedingungen gelagert. Anschließend wurden sie in 3,8 cm × 20,3 cm breite Streifen geschnitten und mit einem Lasersensitometer mit einer 810-nm-Laserdiode belichtet, wie in Beispiel 2 zuvor beschrieben. Nach dem Belichten wurden die Filmstreifen auf einem Trommelthermoprozessor 15 Sekunden bei 123,9°C entwickelt. Die Sensitometrie wurde wie in Beispiel 1-4 zuvor beschrieben ermittelt.

**[0356]** Die nachfolgend gezeigten Ergebnisse machen weiter deutlich, dass die chemische Sensibilisierungsverbindung vor dem Oxidationsmittel zugegeben werden muss, um eine chemische Sensibilisierung zu erzielen und um fotothermografische Materialien mit hoher Empfindlichkeit und geringer Schleierbildung zu erzeugen. Die Proben, bei denen die chemische Sensibilisierungsverbindung vor dem Oxidationsmittel zugegeben worden war, wiesen eine höhere Maximaldichte Dmax, eine höhere Empfindlichkeit-2, Empfindlichkeit-3 und einen höheren Kontrast-3 auf als die Proben, bei denen die chemische Sensibilisierungsverbindung zum Ende der Herstellung der fotothermografischen Emulsion zugegeben worden war. Die Proben, bei denen die chemische Sensibilisierungsverbindung zum Ende der Herstellung der fotothermografischen Emulsion zugegeben worden war, hatten eine ähnliche Sensitometrie wie die Kontrollprobe, die keine chemische Sensibilisierungsverbindung enthielt.

Beispiel	Dmin	Dmax
31	0,229	3,69
32	0,238	3,99
33	0,304	3,96
34	0,234	3,56
35	0,262	3,44

Beispiel	Empfindl.-2	Empfindl.-3	Kontrast-1	Kontrast-3
31	1,53	1,06	4,25	3,18
32	1,79	1,33	4,20	3,43
33	1,78	1,29	4,06	5,45
34	1,51	1,00	4,35	2,57
35	1,50	0,90	4,09	1,96

**[0357]** Obwohl die Erfindung mit besonderem Bezug auf bevorzugte Ausführungsbeispiele beschrieben wurde, ist die Erfindung nicht darauf beschränkt, sondern kann innerhalb des Geltungsbereichs Änderungen und Abwandlungen unterzogen werden.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung von Silberhalogenidkörnern in einer fotothermografischen Emulsion mit folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen einer fotothermografischen Emulsion, die Silberhalogenidkörner und eine nicht lichtempfindliche Silberquelle umfasst;
- b) Bereitstellen eines schwefelhaltigen, spektral sensibilisierenden Farbstoffs, der auf den Silberhalogenidkörnern oder um diese herum angeordnet ist;
- c) chemische Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner durch oxidatives Zersetzen des schwefelhaltigen, spektral sensibilisierenden Farbstoffs auf den Silberhalogenidkörnern oder um diese herum.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der schwefelhaltige, spektral sensibilisierende Farbstoff einen Thiohydantoinkern, einen Rhodaninkern oder den 2-Thio-4-Oxo-Oxazolidinkern beinhaltet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin nach chemischer Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner ein zweiter, spektral sensibilisierender Farbstoff der fotothermografischen Emulsion zur spektralen Sensibilisierung der Emulsion zugegeben wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Silberhalogenidkörner iridiumdotierte Silberhalogenidkörner sind.

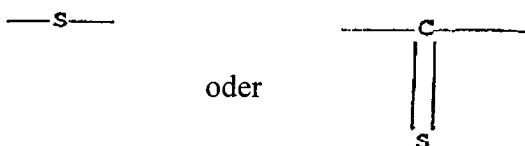
5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Silberhalogenidkörner Silberhalogenidkörner umfassen, die iridiumdotierte Kern-/Mantel-Silberhalogenidkörner sind, und worin nach chemischer Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner der fotothermografischen Emulsion ein zweiter spektral sensibilisierender Farbstoff zugegeben wird, um die Emulsion spektral zu sensibilisieren, und worin der zweite, spektral sensibilisierende Farbstoff die chemisch sensibilisierten Silberhalogenidkörner der fotothermografischen Emulsion auf den roten oder infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen 600 nm und 1000 nm sensibilisiert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das chemische Sensibilisieren das Bereitstellen einer Oxidationsverbindung umfasst, die das Zersetzen des schwefelhaltigen, spektral sensibilisierenden Farbstoffs bewirkt, worin die Oxidationsverbindung in einer Lösung vorhanden ist, die Lösung in Kontakt mit den Silberhalogenidkörnern ist und die chemische Sensibilisierung bei einer Temperatur oberhalb von ca. 20°C auftritt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Oxidationsverbindung Pyridiniumhydrobromidperbromid ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, das zudem das Hinzufügen eines Reduktionsmittels zur sensibilisierten, fotothermografischen Emulsion umfasst.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin der schwefelhaltige sensibilisierende Farbstoff eine Ringstruktur mit



in dem Ring umfasst.

10. Verfahren zur Herstellung eines fotothermografischen Elements unter Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit folgenden Schritten:

- a) Herstellen einer fotothermografischen Emulsion nach Anspruch 1;
- b) Hinzufügen eines Reduktionsmittels und eines Bindemittels zur fotothermografischen Emulsion;
- c) Auftragen der fotothermografischen Emulsion auf ein Substrat;

11. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung von Silberhalogenidkörnern mit folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen von Silberhalogenidkörnern,
- b) Bereitstellen eines schwefelhaltigen, spektral sensibilisierenden Farbstoffs, der auf den Silberhalogenidkörnern oder um diese herum angeordnet ist, und
- c) oxidatives Zersetzen des schwefelhaltigen, spektral sensibilisierenden Farbstoffs und dadurch bedingtes

chemisches Sensibilisieren der Silberhalogenidkörner.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 11, worin der schwefelhaltige, spektral sensibilisierende Farbstoff oxidativ auf den Silberhalogenidkörnern oder um diese herum bei einer Temperatur von 20°C bis 40°C unter Verwendung von Pyridiniumhydrobromidperbromid als Oxidationsmittel zersetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die chemisch sensibilisierten Silberhalogenidkörner in einem hydrophilen Bindemittel dispergiert sind, bei dem es sich um Gelatine oder ein Gelatinederivat, um ein Cellulosederivat, ein Polysaccharid, eine wasserlösliche Polyvinylverbindung oder einen wasserdispersierbaren Latex handeln kann.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen