(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 21 924 T3** 2006.07.27

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 821 811 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 21 924.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/02802**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 907 151.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1996/033442**
(86) PCT-Anmeldetag: **29.02.1996**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **24.10.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.02.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **19.06.2002**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **25.01.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.07.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***G03C 1/498*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
425860 **20.04.1995** **US**

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

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

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

(72) Erfinder:
MILLER, R., James, Saint Paul, US; WILLETT, C., Brian, Saint Paul, US; LYNCH, C., Doreen, Saint Paul, US; KUMMETH, J., Becky, Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: **FOTOTHERMOGRAFISCHE ELEMENTE MIT SPEKTRAL SENSIBILISIERENDEN FARBSTOFFEN**

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft rigidisierte und nicht-rigidisierte Thioalkyl-substituierte Cyaninfarbstoffe und ihre Verwendung als spektral sensibilisierende Farbstoffe in fotothermografischen Bildaufzeichnungselementen.

[0002] Silberhalogenid enthaltende fotothermografische Bildaufzeichnungsmaterialien (d.h. durch Wärme entwickelbare fotografische Elemente), die durch Wärme entwickelt werden und ohne flüssige Entwicklung, sind aus dem Stand der Technik seit vielen Jahren bekannt. Diese Elemente sind ferner als "trockene Silber"-Zusammensetzungen oder Emulsionen bekannt und weisen im allgemeinen einen Träger auf, auf den aufgetragen sind: (a) eine fotosensitive Verbindung, die Silberatome erzeugt, wenn sie bestrahlt wird; (b) ein nicht-fotosensitiver, reduzierbarer Silberlieferant; (c) ein Reduktionsmittel (d.h. einen Entwickler) für Silberionen, für beispielsweise die Silberionen in dem nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten; und (d) ein Bindemittel.

[0003] Die fotosensitive Verbindung besteht im allgemeinen aus fotografischem Silberhalogenid, das sich in katalytischer Nähe zu dem nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten befinden muss. Eine katalytische Nähe erfordert eine innige physikalische Assoziation dieser zwei Materialien, so dass, wenn Silberatome (auch bekannt als Silberflecken, Cluster oder Keime) durch Bestrahlung oder Licht-Exponierung des fotografischen Silberhalogenids erzeugt werden, jene Keime die Reduktion des reduzierbaren Silberlieferanten katalysieren können. Es ist seit langem bekannt, dass Silberatome (Ag^0) ein Katalysator für die Reduktion von Silberionen sind und dass das fotosensitive Silberhalogenid auf unterschiedliche Weise in katalytische Nähe zu dem nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten gebracht werden kann. Das Silberhalogenid kann beispielsweise "in situ" erzeugt werden durch Zugabe eines Halogen enthaltenden Lieferanten zu dem reduzierbaren Silberlieferanten, um eine partielle Metathesis zu erzielen (vgl. beispielsweise die US-A-3 457 075); oder durch gleichzeitige Fällung von Silberhalogenid und dem reduzierbaren Silberlieferanten (vgl. beispielsweise die US-A-3 839 049). Das Silberhalogenid kann ferner "ex situ " erzeugt werden und dem organischen Silbersalz zugesetzt werden. Die Zugabe von Silberhalogenidkörnern zu fotothermografischen Materialien wird beschrieben in Research Disclosure, Juni 1978, Nr. 17029. Aus dem Stand der Technik ist ferner bekannt, dass man, wenn Silberhalogenid ex situ erzeugt wird, die Möglichkeit hat, die Zusammensetzung und Größe der Körner genauer zu steuern, so dass dem fotothermografischen Element speziellere Eigenschaften verliehen werden können und dass dies viel konsequenter geschehen kann als im Falle der in situ Technik.

[0004] Der nicht-fotosensitive, reduzierbare Silberlieferant besteht aus einer Verbindung, die Silberionen enthält. In typischer Weise ist der bevorzugte nicht-fotosensitive, reduzierbare Silberlieferant ein Silbersalz einer langkettigen aliphatischen Carboxylsäure mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen. Im allgemeinen werden das Silbersalz der Behensäure oder Mischungen von Säuren von ähnlichem Molekulargewicht verwendet. Salze von anderen organischen Säuren oder anderen organischen Verbindungen wie Silberimidazolate sind vorgeschlagen worden. Die US-A-4 260 677 offenbart die Verwendung von Komplexen von anorganischen oder organischen Silbersalzen als nicht-fotosensitive, reduzierbare Silberlieferanten.

[0005] In sowohl fotografischen als auch fotothermografischen Emulsionen erzeugt die Exponierung des fotografischen Silberhalogenids mit Licht kleine Cluster von Silberatomen (Ag^0). Die bildweise Verteilung dieser Cluster ist aus dem Stand der Technik als ein latentes Bild bekannt. Dieses latente Bild ist im allgemeinen durch normale Mittel nicht sichtbar. Infolge dessen muss die fotosensitive Emulsion weiter entwickelt werden, um ein sichtbares Bild zu erzeugen. Dies geschieht durch Reduktion von Silberionen, die sich in katalytischer Nähe zu den Silberhalogenidkörnern befinden, die die Cluster von Silberatomen tragen (d.h. das latente Bild). Hierdurch wird ein Schwarz-Weiß-Bild erzeugt. In fotografischen Elementen wird das Silberhalogenid reduziert, um das Schwarz-Weiß-Bild zu erzeugen. Im Falle von fotothermografischen Elementen wird der lichtinsensitive Silberlieferant reduziert, um das sichtbare Schwarz-Weiß-Bild zu erzeugen, wobei ein großer Teil des Silberhalogenids als Silberhalogenid zurückbleibt und nicht reduziert wird.

[0006] Im Falle von fotothermografischen Elementen kann das Reduktionsmittel für das organische Silbersalz, oftmals als "Entwickler" bezeichnet, irgendeine beliebige Verbindung sein, vorzugsweise eine beliebige organische Verbindung, die Silberionen zu metallischem Silber zu reduzieren vermag. Bei erhöhten Temperaturen, in Gegenwart des latenten Bildes, wird der nicht-fotosensitive reduzierbare Silberlieferant (z.B. Silberbehenat) durch das Reduktionsmittel für Silberionen reduziert. Hierdurch wird ein negatives Schwarz-Weiß-Bild aus elementarem Silber erzeugt.

[0007] Obgleich übliche fotografische Entwickler wie Methylgallat, Hydrochinon, substituierte Hydrochinone,

Brenzcatechin, Pyrogallol, Ascorbinsäure und Ascorbinsäurederivate geeignet sind, neigen sie dazu, während der Herstellung und Beschichtung der fotothermografischen Elemente sehr reaktive fotothermografische Formulierungen und Schleier zu erzeugen. Infolge dessen werden gehinderte Phenol-Entwickler (d.h. Reduktionsmittel) traditionell bevorzugt verwendet.

[0008] Da das sichtbare Bild in fotothermografischen Schwarz-Weiß-Elementen gewöhnlich vollständig aus elementarem Silber (Ag^0) erzeugt wird, lässt sich die Menge an Silber in der Emulsion nicht leicht vermindern, ohne dass die maximale Bilddichte vermindert wird. Jedoch ist die Verminderung der Silbermenge oftmals wünschenswert, um die Kosten der Rohmaterialien zu verringern, die in der Emulsion verwendet werden und/oder um das Leistungsvermögen zu steigern. Beispielsweise können Toner zugesetzt werden, um die Farbe des Silberbildes der fotothermografischen Elemente zu verbessern, wie es bekannt ist aus den US-A-3 846 136; 3 994 732 und 4 021 249.

[0009] Ein anderes Verfahren zur Erhöhung der maximalen Bilddichte in fotografischen und fotothermografischen Emulsionen ohne Erhöhung der Silbermenge in der Emulsionssicht beruht auf der Einführung von einen Farbstoff erzeugenden oder einen Farbstoff freisetzenden Verbindungen in der Emulsion. Bei der Bildaufzeichnung wird die einen Farbstoff erzeugende oder einen Farbstoff freisetzende Verbindung oxidiert und in dem exponierten Bereich werden gleichzeitig ein Farbstoff und ein reduziertes Silberbild erzeugt. Auf diese Weise kann ein mit einem Farbstoff verstärktes Schwarz-Weiß-Silberbild erzeugt werden. Elemente zur Herstellung von mittels eines Farbstoffs verstärkten Schwarz-Weiß-Silberbildern und Verfahren werden beschrieben in der US-A-5 185 231.

[0010] Aus dem die Bildaufzeichnung betreffenden Stand der Technik ist seit langem bekannt, dass sich das Gebiet der Fotothermografie eindeutig von dem Gebiet der Fotografie unterscheidet.

[0011] Fotothermografische Elemente unterscheiden sieh wesentlich von üblichen fotografischen Silberhalogenidelementen, die eine nasse Entwicklung erfordern.

[0012] Im Falle von fotothermografischen Bildaufzeichnungselementen wird ein sichtbares Bild durch Wärme erzeugt als Folge der Reaktion eines Entwicklers, der in das Element eingeführt wurde. Für die Entwicklung ist Wärme wesentlich und Temperaturen von über 100°C sind routinemäßig erforderlich. Im Gegensatz hierzu erfordern übliche nass entwickelte fotografische Bildaufzeichnungselemente eine Entwicklung in wässrigen Entwicklungsbädern, um ein sichtbares Bild zu erzeugen (z.B. eine Entwicklung in Entwicklungs- und Fixierbädern), und die Entwicklung erfolgt gewöhnlich bei einer mäßigeren Temperatur (z.B. von 30° bis 50°C).

[0013] Im Falle von fotothermografischen Elementen wird lediglich eine geringe Menge an Silberhalogenid dazu verwendet, um Licht einzufangen, und eine unterschiedliche Form des Silbers (z.B. Silberbehenat) wird dazu verwendet, um das Bild durch Einwirkung von Wärme zu erzeugen. Dies bedeutet, dass das Silberhalogenid als ein Katalysator für die Entwicklung des nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten wirkt. Im Gegensatz hierzu verwenden übliche nass entwickelte fotografische Schwarz-Weiß-Elemente lediglich eine Form des Silbers (z.B. Silberhalogenid), das bei der Entwicklung selbst in das Silberbild überführt wird. Zusätzlich erfordern fotothermografische Elemente eine Menge an Silberhalogenid pro Flächeneinheit, die so gering ist wie ein Hundertstel der Menge, die im Falle von üblichen nass entwickelten Silberhalogenidmaterialien verwendet wird.

[0014] Fotothermografische Systeme verwenden ein lichtinsensitives Silbersalz, wie Silberbehenat, das mit dem Entwickler an der Entwicklung des latenten Bildes teilnimmt. Im Gegensatz hierzu verwenden fotografische Systeme kein lichtinsensitives Silbersalz direkt bei dem ein Bild erzeugenden Verfahren. Als Folge hiervon wird das Bild in fotothermografischen Elementen primär durch Reduktion des lichtintensitiven Silberlieferanten (Silberbehenat) erzeugt, während das Bild in fotografischen Schwarz-Weiß-Elementen primär durch das Silberhalogenid erzeugt wird.

[0015] In fotothermografischen Elementen wird die gesamte "Chemie" des Systems in das Element selbst eingeführt. Beispielsweise enthalten fotothermografische Elemente einen Entwickler (d.h. ein Reduktionsmittel für den nicht-fotosensitiven reduzierbaren Silberlieferanten) innerhalb des Elements, während übliche fotografische Elemente keinen Entwickler enthalten. Die Einführung des Entwicklers in fotothermografische Elemente kann zu einer erhöhten Formation von "Schleier' bei der Beschichtung von fotothermografischen Emulsionen führen. Selbst im Falle der sogenannten Instant-Fotografie ist die Entwickler-Chemie physikalisch von dem fotosensitiven Silberhalogenid getrennt, bis die Entwicklung erfolgen soll. Große Anstrengungen sind bei der Herstellung von fotothermografischen Elementen unternommen worden, um die Formation von Schleier bei

der Beschichtung, Aufbewahrung und Alterung nach der Entwicklung auf ein Minimum zu reduzieren.

[0016] Ebenso bleibt in fotothermografischen Elementen das nicht-exponierte Silberhalogenid nach der Entwicklung zurück und das Element muss gegenüber einer weiteren Entwicklung stabilisiert werden. Im Gegensatz hierzu wird das Silberhalogenid aus fotografischen Elementen nach der Entwicklung entfernt, um eine weitere Bildaufzeichnung zu verhindern (d.h. durch die Fixierstufe).

[0017] In fotothermografischen Elementen kann das Bindemittel weitestgehend variiert werden und eine Anzahl von Bindemitteln ist für die Herstellung dieser Elemente geeignet. Im Gegensatz hierzu sind fotografische Elemente praktisch ausschließlich beschränkt auf die Verwendung von hydrophilen kolloidalen Bindemitteln wie Gelatine.

[0018] Da fotothermografische Elemente eine thermische Entwicklung erfordern, erfordern sie unterschiedliche Überlegungen und führen zu ausgeprägt unterschiedlichen Problemen bei der Herstellung und Verwendung. Zusätzlich können die Effekte von Additiven (z.B. Stabilisatoren, Antischleiermitteln, die Empfindlichkeit steigernden Verbindungen, Sensibilisierungsmitteln, Supersensibilisierungsmitteln usw.), die einen direkten Effekt auf den Bildaufzeichnungsprozess haben sollen, verschieden sein, je nach dem, ob sie in ein fotothermografisches Element oder in ein fotografisches Element eingeführt werden.

[0019] Aufgrund dieser und anderer Unterschiede können Additive, die einen Effekt in der üblichen Silberhalogenid-Fotografie haben, sich ganz unterschiedlich in fotothermografischen Elementen verhalten, in denen die grundlegende Chemie viel komplexer ist. Beispielsweise ist es im Falle eines Antischleiermittels für ein Silberhalogenidsystem nicht ungewöhnlich, dass dieses verschiedene Schleiertypen erzeugen kann, wenn es in fotothermografische Elemente eingeführt wird.

[0020] Unterschiede zwischen fötothermografischen und fotografischen Elementen werden beschrieben in Imaging Processes and Materials (Neblette's Eighth Edition); J. Sturge u.a. Herausgeber; Van Nostrand Reinhold: New York, 1989; Kapitel 9 und in Unconventional Imaging Processes; E. Brinckmann u.a., Herausgeber; The Focal Press: London und New York: 1978; Seiten 74–75.

[0021] Viele Cyaninfarbstoffe und ähnliche Farbstoffe sind ganz allgemein dafür bekannt, dass sie einem Gelatino-Silberhalogenidelement eine spektrale Empfindlichkeit verleihen können. Die Wellenlänge der Spitzenempfindlichkeit ist eine Funktion der Wellenlänge der Spitzen-Licht Absorption des Farbstoffes. Obgleich viele derartiger Farbstoffe zu einer gewissen spektralen Sensibilisierung in fotothermografischen Formulierungen führen, ist die Farbstoff-Sensibilisierung oftmals sehr ineffizient und es ist nicht möglich, die Leistung eines Farbstoffes in Gelatino-Silberhalogenidelementen auf fotothermografische Elemente zu übertragen. Die Emulsions-Herstellungsverfahren und die chemische Umgebung von fotothermografischen Elementen sind sehr streng im Vergleich zu jenen der Gelatino-Silberhalognidelemente. Das Vorhandensein von großen Oberflächenbereichen von Fettsäuren und Fettsäuresalzen beschränkt die Oberflächen-Abscheidung von Sensibilisierungsfarbstoffen auf Silberhalogenidoberflächen und sie kann Sensibilisierungsfarbstoff von der Oberfläche der Silberhalogenidkörner entfernen. Die großen Variationen bezüglich Druck, Temperatur, pH-Wert und Löslichkeiten, die im Falle der Herstellung von fotothermografischen Formulierungen auftreten, verstärken das Problem. Dies bedeutet, dass Sensibilisierungsfarbstoffe, die sich im Falle von Gelatino-Silberhalogenidelementen gut verhalten, oftmals im Falle von fotothermografischen Formulierungen ineffizient sind. Ganz allgemein wurde gefunden, dass Merocyaninfarbstoffe Cyaninfarbstoffen in fotothermografischen Formulierungen überlegen sind, wie es beispielsweise offenbart wird in der GB-A-1 325 312 und in der US-A-3 719 495.

[0022] Versuche, an dem entfernten roten Ende des Spektrums zu sensibilisieren, haben zu etwas variablen Ergebnissen geführt. Insbesondere hat die Verwendung von Cyaninfarbstoffen zur Erzeugung einer Empfindlichkeit in fotothermografischen Elementen in dem entfernten roten und nahen infraroten Bereich zu Ergebnissen geführt, die ganz verschieden sind von dem Verhalten derartiger Farbstoffe in üblichen Gelatino-Silberhalogenidelementen. Der Stand der Technik führt den Fachmann dazu, Merocyanine zu modifizieren, um die gewünschten Verhaltensgrade zu erreichen. Es gibt jedoch nur sehr wenige Merocyanine, die bei mehr als 750 nm zu absorbieren vermögen, und ferner besteht eine Ungewissheit darüber, ob Farbstoffe, die bei solchen Wellenlängen absorbieren, auch fotothermografische Elemente sensibilisieren.

[0023] Die jüngste kommerzielle Verfügbarkeit von Halbleiter-Lichtquellen von relativ hoher Leistung, und insbesondere von Laserdioden, die in dem roten und nahen infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums emittieren, als Strahler für den Ausstoß von elektronisch gespeicherten Bilddaten auf fotosensitivem Film oder Papier verbreitet sich immer stärker. Dies hat zu einem Bedürfnis an Bildaufzeichnungs-Gegenstän-

den hoher Qualität geführt, die empfindlich sind in dem nahen infraroten Bereich, und dies hat zu einem Bedürfnis dazu geführt, fotothermografische Elemente so zu sensibilisieren, dass sie im Falle derartiger Exponierungsquellen verwendet werden können. Insbesondere ist es erforderlich, die Elemente Quellen anzupassen, die im Wellenlängenbereich von 780 bis 850 nm emittieren, wobei es sich um das extreme Ende des Sensibilisierungsfarbstoffe betreffenden Standes der Technik handelt. Derartige Gegenstände finden insbesondere eine Verwendung beim Laser-Scannen.

[0024] Obgleich nunmehr spektral sensibilisierende Farbstoffe für fotothermografische Elemente bekannt sind, die in dem 780–850 nm Wellenlängenbereich absorbieren, werden immer noch Farbstoffe für Fotothermografie benötigt, die eine verbesserte Haltbarkeits-Stabilität, Empfindlichkeit, einen verbesserten Kontrast und niedrige Dmin-Werte aufweisen.

[0025] Die US-A-5 108 662 und 4 975 221; sowie J. R. Lenhard u.a., J. Phys. Chem. 1993, 97, 8269–8280 beschreiben fotografische Elemente, die gegenüber dem infraroten Bereich spektral sensibilisiert sind mit spektral sensibilisierenden Heptamethinfarbstoffen von verschiedenen Strukturen. Beide dieser Patentschriften beschreiben Heptamethinfarbstoffe, die mindestens eine Thioalkylgruppe (z.B. Thiomethylgruppe) aufweisen können, durch die einer der aromatischen Ringe in der Farbstoffmolekül-Struktur substituiert ist. In typischer Weise befinden sich ein oder mehrere Thiomethyl-Substituenten an der 5-Position der ankondensierten Phenylringe der Farbstoffe. Keine der Patentschriften erwähnt speziell fotothermografische Elemente, doch nehmen beide Patentschriften Bezug auf die US-A-4 619 892, welche mehrschichtige, gegenüber dem infraroten Bereich empfindliche fotografische Elemente beschreibt und auch fotothermografische mehrschichtige, gegenüber dem infraroten Bereich empfindliche Farbelemente beschreibt.

[0026] Die GB-A-425 417 beschreibt fotografische Elemente, die spektral mit Carbocyaninfarbstoffen sensibilisiert sind, wozu Benzothiazol-Heptamethinfarbstoffe gehören, die durch verschiedene Gruppen substituiert sind, wozu Alkoxy- und Thioalkylgruppen gehören (z.B. die Farbstoffe 6 und 7 der GB-A-425 417). Diese Farbstoffe werden offenbart für die Verwendung in fotografischen Systemen.

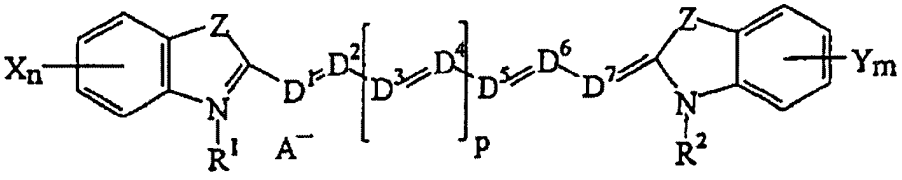
[0027] Die EP-A-0 530 827 bezieht sich auf Bildaufzeichnungsverfahren in einem fotosensitiven Silberhalogenidmaterial durch bildweise Exponierung desselben mit einem Halbleiter-Laser oder LD der längs gerichteten Einzelmode. Die fotosensitive Schicht hat einen γ-Wert von mindestens 1,5 und gegebenenfalls einen dynamischen Bereich von bis zu 2,0, ausgedrückt als logE-Einheit. Der Emissionswert während der Exponierung liegt in einem solchen Bereich, dass der Δlog-Wert (die spektrale Empfindlichkeit) der fotosensitiven Schicht pro nm innerhalb von ±0,015 und/oder in einem Bereich von ±10 nm von der maximalen Wellenlänge der spektralen Empfindlichkeit der fotosensitiven Schicht liegt.

[0028] Die EP-A-0 616 014 bezieht sich auf Heptamethin-Cyaninfarbstoffe, die dadurch gekennzeichnet sind, dass beide Stickstoffatome des Cyaninchromophoren einen 5-Carboxyalkyl-Substituenten aufweisen, der eine Alkylkette von mindestens fünf Kohlenstoffatomen umfasst.

[0029] Die vorliegende Erfindung stellt trockenverarbeitbare, durch Wärme entwickelbare fotothermografische Elemente bereit, die zu einer hohen Fotoempfindlichkeit befähigt sind und stabile Bilder hoher Dichte von hohem Auflösungsvermögen und guter Schärfe zu erzeugen vermögen.

[0030] Das durch Wärme entwickelbare, trockenverarbeitbare, fotothermografische Element weist einen Träger auf, auf dem sich mindestens eine fotosensitive, ein Bild erzeugende Schicht befindet mit:

(a) einem fotosensitiven Silberhalogenid;
(b) einem nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten;
(c) einem Reduktionsmittel für Silberionen;
(d) einem Bindemittel; und
(e) einer spektral sensibilisierenden Menge einer Verbindung der Formel:

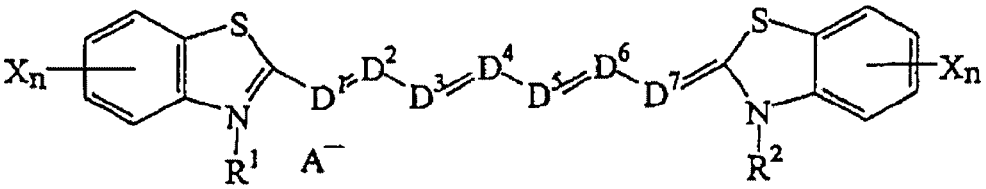


I

worin:

Z steht für S;
R^1 und R^2 stehen für eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die verschieden ist von einer Carboxy-substituierten Alkylgruppe; vorzugsweise für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, und am meisten bevorzugt für eine Ethylgruppe;
X und Y Thioalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen sind;
n = 0 bis 4 ist;
m = 0 bis 4 ist;
wobei die Summe von m plus n mindestens gleich 1 ist, vorzugsweise gleich 1, 2, 3 oder 4;
D^1 bis D^7 jeweils unabhängig voneinander für eine Methingruppe stehen und wobei einander benachbarte Methingruppen, ausgewählt aus D^2 D^3, D^4, D^5 und D^6 zyklische Gruppen bilden können;
p = 0 oder 1 ist; und
A^- ein Anion darstellt.

[0031] Vorzugsweise hat die spektral sensibilisierende Verbindung die Formel:

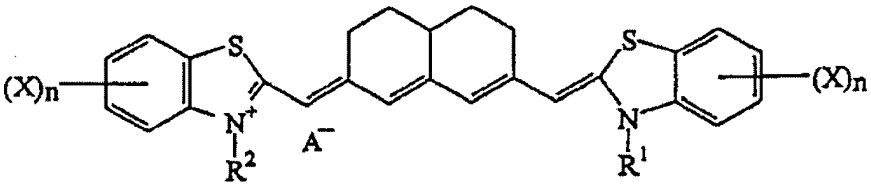


II

worin:
X unabhängig voneinander steht für eine Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
D^1 bis D^7 jeweils unabhängig voneinander für eine Methingruppe stehen und
wobei einander benachbarte Methingruppen, ausgewählt aus D^1, D^2, D^3, D^4, D^5 und D^6 Gruppen bilden können;
n unabhängig voneinander steht für 0, 1 oder 2, wobei der Gesamtwert von sämtlichen n's bei mindestens 1 liegt, und vorzugsweise bei 1, 2, 3 oder 4;
R^1 und R^2 Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, die sich unterscheiden von Carboxy-substituierten Alkylgruppen; wobei vorzugsweise eine Alkylgruppe 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, und in besonders bevorzugter Weise eine Ethylgruppe ist; und
A^- ein Anion darstellt.

[0032] Jedes Anion ist geeignet, wobei übliche Anionen verwendet werden, die in der Farbchemie üblich sind, wie z.B., ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, I, Br, Cl, ClO_4, para-Toluolsulfonat, PECHS und Säureanionen, die Löslichkeit beeinflussende Anionen (z.B. perfluorierte Alkylsulfonylmethide und -amide) und dergleichen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind.

[0033] In am meisten bevorzugter Weise hat die spektral sensibilisierende Verbindung die Formel:



III

worin:
X unabhängig voneinander steht für eine Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
n unabhängig voneinander steht für 0, 1 oder 2, wobei die Gesamtsumme sämtlicher n's bei mindestens 1 liegt;
R^1 und R^2 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, die sich von einer Carboxy-substituierten Alkylgruppe unterscheidet, vorzugsweise für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und in meist bevorzugter Weise für eine Ethylgruppe; und
A^- ein Anion ist.

[0034] Die oben angegebenen Strukturformeln können zusätzliche Substituenten aufweisen, wie z.B. Carbo-

xy-, Sulfoxy-, Alkyl- und Alkoxygruppen usw., wie sie allgemein aus dem Cyaninfarbstoffe betreffenden Stand der Technik bekannt sind.

[0035] Es wurde gefunden, dass die rigidisierten, Thioalkyl-substituierten Cyaninfarbstoffe der Formeln I, II oder III unerwartete und besonders vorteilhafte Eigenschaften für sowohl die spektrale Sensibilisierung als auch die Herstellung von fotothermografischen Bildaufzeichnungselementen aufweisen. Speziell verleihen derartige Farbstoffe den Elementen dieser Erfindung eine hohe Fotoempfindlichkeit (d.h. Empfindlichkeit), einen ausgezeichneten Kontrast, einen verbesserten Dmin-Wert und einen niedrigen Schleier. Zusätzlich vergrößert die Verwendung dieser Farbstoffe bei der Herstellung von fotothermografischen Elementen die Topfzeit der Beschichtungsemulsionen, so dass eine geringere sensitometrische Veränderung in den Emulsionen bei verzögerter Beschichtung auftritt. Überraschenderweise sind die Empfindlichkeit, Dmin, Schleier und Kontrast, die im Falle der Thioalkyl-substituierten Farbstoffe der Formel I, II oder III hervorgerufen werden, überlegen der Empfindlichkeit und dem Kontrast, die erhalten werden durch nicht-rigidisierte Farbstoffe und rigidisierte Farbstoffe von ähnlicher Struktur, jedoch ohne die Thioalkylgruppe. Dies gilt insbesondere für diese Farbstoffe, wenn sie in Kombination mit supersensibilisierenden Verbindungen verwendet werden.

[0036] Wird das fotothermografische Element, das im Rahmen dieser Erfindung verwendet wird, durch Wärme entwickelt, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 80°C bis etwa 250°C (176°F bis 482°F) während einer Dauer von etwa 1 Sekunde bis etwa 2 Minuten, in einem praktisch wasserfreien Zustand nach oder gleichzeitig mit bildweiser Exponierung, so wird ein schwarz-weißes Silberbild erhalten.

[0037] Das Reduktionsmittel für den nicht-fotosensitiven Silberlieferanten kann aus irgendeinem der üblichen fotografischen Entwickler bestehen, wie z.B. Methylgallat, Hydrochinon, substituierten Hydrochinonen, Brenzcatechin, Pyrogallol, Ascorbinsäure und Ascorbinsäurederivaten. Vorzugsweise jedoch wird als Reduktionsmittel ein aus einem gehinderten Phenol bestehender Entwickler verwendet. Weiterhin kann das Reduktionsmittel gegebenenfalls eine Verbindung enthalten, die unter Erzeugung oder Freisetzung eines Farbstoffes oxidiert werden kann. Vorzugsweise ist das einen Farbstoff erzeugende Material ein Leucofarbstoff.

[0038] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein Verfahren zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes bereit, bei dem das früher beschriebene erfindungsgemäße fotothermografische Element zunächst einer elektromagnetischen Strahlung exponiert und dann erhitzt wird.

[0039] Die fotothermografischen Elemente dieser Erfindung können dazu verwendet werden, um Schwarz-Weiß-Bilder, monochrome Bilder oder vollfarbige Bilder herzustellen. Das fotothermografische Element dieser Erfindung kann beispielsweise im Rahmen der üblichen Schwarz-Weiß-Fotothermografie oder der Farb-Fotothermografie verwendet werden, bei der elektronisch erzeugten Schwarz-Weiß- oder Farb-Hardcopy-Aufzeichnung, auf dem grafischen Gebiet (z.B. Phototypesetting) bei der Herstellung von digitalen Korrekturfahnen oder Abzügen und auf dem Gebiet der digitalen radiografischen Bildaufzeichnung. Das Element dieser Erfindung weist hohe Fotoempfindlichkeiten auf, liefert stark absorbierende Schwarz-Weiß- oder Farbbilder und ermöglicht eine trockene und rasche Entwicklung.

[0040] Das Erhitzen in einem praktisch wasserfreien Zustand, wie es hier durchgeführt wird, bedeutet ein Erhitzen auf eine Temperatur von 80° bis 250°C. Das Merkmal "praktisch wasserfreie Bedingung" bedeutet, dass das Reaktionssystem sich praktisch im Gleichgewicht befindet mit dem Wasser in der Luft und das Wasser zum Induzieren oder zur Förderung der Reaktion dem Element nicht besonders von außen zugeführt wird. Eine derartige Bedingung wird beschrieben in T. H. James, The Theory of the Photographic Process, vierte Ausgabe, Verlag Macmillan, 1977, Seite 374.

[0041] Das hier verwendete Merkmal:
"fotografisches Element" steht für eine Konstruktion mit mindestens einer fotothermografischen Emulsionsschicht und beliebigen Trägern, Deckschichten, Bildempfangsschichten, blockierenden Schichten, Lichthofschutzschichten, die Haftung verbessernden Schichten oder Primerschichten usw.;
das Merkmal "Emulsionsschicht" steht für eine Schicht eines fotothermografischen Elements, das den nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten und das fotosensitive Silberhalogenid enthält;
das Merkmal "ultravioletter Bereich des Spektrums" steht für den Bereich des Spektrums, der unter oder gleich etwa 400 nm liegt, vorzugsweise bei etwa 100 nm bis etwa 400 nm. Weiter bevorzugt ist der ultraviolette Bereich des Spektrums der Bereich zwischen etwa 190 nm und etwa 400 nm;
das Merkmal "kurzwelliger sichtbarer Bereich des Spektrums" steht für den Bereich des Spektrums von etwa 400 nm bis etwa 450 nm;
das Merkmal "infraroter Bereich des Spektrums" steht für den Bereich von etwa 750 nm bis etwa 1400 nm; das

Merkmal "sichtbarer Bereich des Spektrums" steht für den Bereich von etwa 400 nm bis etwa 750 nm; und das Merkmal "roter Bereich des Spektrums" steht für den Bereich von etwa 640 nm bis etwa 750 nm. Vorzugsweise liegt der rote Bereich des Spektrums bei etwa 650 nm bis etwa 700 nm.

[0042] Wie es auf diesem Gebiet bekannt ist, wird eine Substitution nicht nur toleriert, sondern sie ist oftmals auch ratsam und eine Substitution wird im Falle der Thioalkyl-substituierten sensibilisierenden Farbstoffverbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, erwartet.

[0043] Wird eine allgemeine Struktur als "eine allgemeine Formel" bezeichnet, so erlaubt diese nicht speziell eine breitere Substitution der Struktur, sondern lediglich eine solche übliche Substitution, die vom Fachmann auf diesem Gebiet als äquivalent oder speziell vorteilhaft betrachtet würde (z.B. die Verschiebung der Wellenlängen der Absorption, die Veränderung der Löslichkeit, die Stabilisierung des Moleküls usw.).

[0044] Als ein Mittel zur Vereinfachung der Diskussion und Wiedergabe von bestimmten Substituenten-Gruppen werden die Merkmale "Gruppe" und "Rest" dazu verwendet, um zwischen jenen chemischen Spezies zu unterscheiden, die substituiert sein können und jenen, die nicht substituiert sind. Wird somit das Merkmal "Gruppe" oder "Arylgruppe" verwendet, um einen Substituenten zu beschreiben, so umfasst der Substituent die Verwendung zusätzlicher Substituenten jenseits der literalen Definition der Grundgruppe. Wird das Merkmal "Rest" dazu verwendet, um einen Substituenten zu beschreiben, so ist damit lediglich die unsubstituierte Gruppe gemeint. Beispielsweise soll das Merkmal "Alkylgruppe" nicht nur die reinen Kohlenwasserstoff-Alkylketten umfassen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, t-Butyl, Cyclohexyl, isoOctyl, Octadecyl und dergleichen, sondern auch Alkylketten, die Substituenten aufweisen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, wie z.B. Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Phenylgruppen und Halogenatome (F, Cl, Br und I), Cyanogruppen, Nitrogruppen, Aminogruppen, Carboxygruppen usw. Beispielsweise umfasst das Merkmal Alkylgruppe Ethergruppen (z.B. CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-), Haloalkyle, Nitroalkyle, Carboxyalkyle, Hydroxyalkyle, Sulfoalkyle usw. Andererseits ist das Merkmal "Alkylrest" beschränkt auf lediglich die reinen Kohlenwasserstoff-Alkylketten, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, t-Butyl, Cyclohexyl, isoOctyl, Octadecyl und dergleichen. Substituenten, die mit aktiven Bestandteilen reagieren, wie sehr stark elektrophile oder oxidierende Substituenten, werden natürlich vom Fachmann als nicht inert oder harmlos ausgeschlossen.

[0045] Andere Aspekte, Vorteile und Nützlichkeiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der detaillierten Beschreibung, den Beispielen und den Ansprüchen.

[0046] Die Farbstoffe der Formeln I, II oder III sind besonders wirksame Sensibilisierungsmittel für fotothermografische Elemente, sie führen zu einer überraschend besseren Empfindlichkeit gegenüber roter und naher infraroter Strahlung und sie führen zu überlegenen Dmin-Werten und Schleiergraden im Vergleich zu anderen Cyaninfarbstoffen von ähnlicher Struktur. Die Stabilität, die bei Verwendung dieser Farbstoffe erreicht wird, erstreckt sich überraschenderweise auch auf die Topfzeit-Stabilität. Es wurde gefunden, dass in vielen Fällen die Verbindungen der Erfindung zu einer Empfindlichkeit führen, die mindestens zweimal so groß ist wie die, die bei Verwendung ähnlicher Verbindungen erreicht wird, die nicht mindestens eine Thioalkylgruppe aufweisen. Die Farbstoffe sind besonders geeignet für die Sensibilisierung von fotothermografischen Elementen im Bereich von 720 bis 900 nm und insbesondere im Bereich von 780 bis 850 nm, wodurch fotothermografische Elemente erzeugt werden, die den Strahlungsquellen angepasst sind, die in diesem Bereich emittieren, z.B. einer infrarote Strahlung emittierenden Diode (IRED).

[0047] Die bevorzugten Farbstoffe sind Heptamethin-Cyaninfarbstoffe und sind allgemein bekannt und werden in der Literatur beschrieben als Verbindungen und als spektrale Sensibilisierungsmittel für den nahen infraroten Bereich für übliche fotografische Silberhalogenidemulsionen, z.B. von Hamer, Cyanine Dyes and Related Compounds, Verlag Interscience 1964. Die Synthese von Heptamethin-Cyaninen wird beschrieben z.B. von Fischer und Hamer, in J. Chem. Soc. 1933, 189. Auf die Existenz und Synthese von Farbstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung wird ferner verwiesen in den US-A-5 108 662 und 4 975 221, wie oben beschrieben, und in Research Disclosure, September 1978, Nr. 17363.

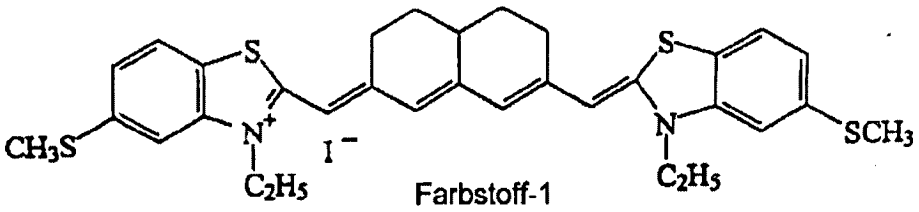
[0048] Die Herstellung von infrarote Strahlung absorbierenden Farbstoffen erfordert normalerweise das Vorhandensein einer langen Kette (z.B. einer Heptamethinkette) innerhalb des chromophoren Systems. Wird jedoch die Kettenlänge erhöht, so findet eine begleitende Abnahme der Farbstoffstabilität statt.

[0049] Es wurde gefunden, dass die Rigidisierung durch Einführung einer Tetrahydronaphthylgruppe in die Polymethinkette eines Cyaninfarbstoffes mit zwei Benzothiazolgruppen die spektrale Empfindlichkeit und Lebensdauer in dem beschichteten Film im Vergleich zu nicht-rigidisierten Farbstoffen, die entsprechend aufbe-

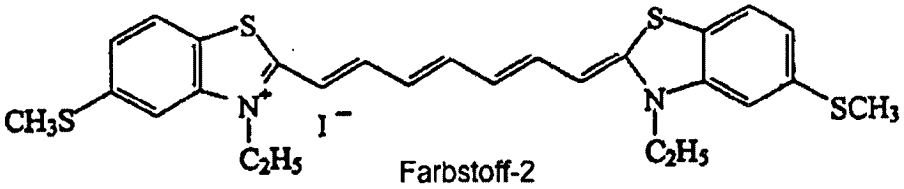
wahrt werden, erhöht. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Einführung einer Thioalkylgruppe in mindestens eine der zwei aromatischen Gruppen (z.B. Benzothiazolgruppen) zu einem weiteren Anstieg der Empfindlichkeit führt wie auch zu Verbesserungen bezüglich des Kontrastes, von Dmin, des Schleiers und zu einer ausgedehnten Topfzeit im Vergleich zu Farbstoffen ohne diese Merkmale. Die Verbindungen mit den Formeln I, II oder III beschreiben derartige Farbstoffe. Wie in den unten folgenden Beispielen beschrieben wird, ist diese Technologie erfolgreich durch die Erfinder auf fotothermografische Elemente angewandt worden.

[0050] Die Verbindungen mit den Formeln I, II oder III können in die fotothermografischen Emulsionen als spektrale Sensibilisierungsmittel in herkömmlicher Weise eingeführt werden. Im allgemeinen liegt die Konzentration der Verbindungen mit den Formeln I, II oder III im Bereich von 2×10^{-8} bis 4×10^{-2} Molen Sensibilisierungsfarbstoff pro Mol Silber in der Emulsion. Überraschenderweise wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden, dass geringere Mengen zu hohen Empfindlichkeitsgraden führen können, die praktisch äquivalent sind der Empfindlichkeit, die durch erhöhte Mengen erreicht wird. Dies ist besonders überraschend und wiederum Indikativ für die Unterschiede zwischen der Fotografie und Fotothermografie, da mindestens eine der oben angegebenen Literaturstellen zeigt, dass die Verwendung von Thioalkyl-substituierten Sensibilisierungsfarbstoffen für den infraroten Bereich in fotografischen Konstruktionen im Falle hoher Farbstoffmengen die spektrale Sensibilisierung im infraroten Bereich vermindert. Der bevorzugte Bereich, der im Falle der vorliegenden Erfindung praktisiert wird, ist ein enger Bereich von vorzugsweise 2×10^{-5} bis 1×10^{-3} Molen Sensibilisierungsfarbstoff pro Mol Silber, und in am meisten bevorzugter Weise liegt der Bereich bei 5×10^{-5} bis 8×10^{-4} Molen Sensibilisierungsfarbstoff pro Mol Silber in der Emulsion.

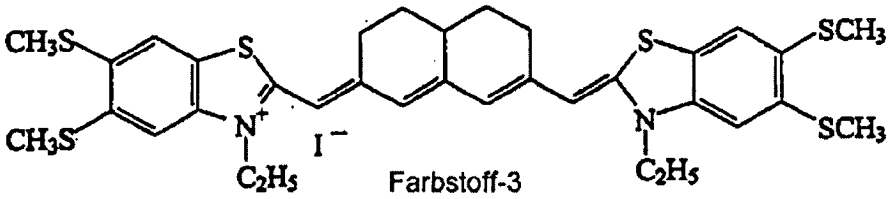
[0051] Im folgenden werden repräsentative spektral sensibilisierende Verbindungen (Farbstoffe 1, 2, 3 und 4), die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, beschrieben. Diese Repräsentationen sind beispielhaft und nicht beschränkend.



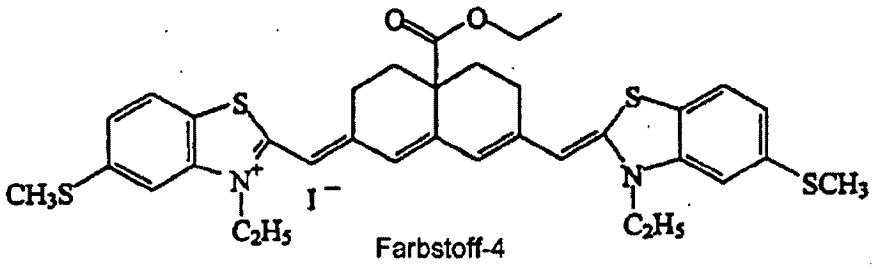
Farbstoff-1



Farbstoff-2



Farbstoff-3



Farbstoff-4

Das fotosensitive Silberhalogenid

[0052] Wie oben erwähnt, umfasst die vorliegende Erfindung ein fotosensitives Silberhalogenid. Das fotosensitive Silberhalogenid kann ein beliebiges fotosensitives Silberhalogenid sein, wie Silberbromid, Silberiodid, Silberchlorid, Silberbromoiodid, Silberchlorobromoiodid, Silberchlorobromid usw. Das fotosensitive Silberhalogenid kann der Emulsionsschicht in beliebiger Weise zugesetzt werden, so lange es in katalytische Nähe zu der organischen Silberverbindung gelangt, die als Lieferant von reduzierbarem Silber dient.

[0053] Das Silberhalogenid kann sich in beliebiger Form befinden, die fotosensitiv ist, wozu gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, ein kubischer, oktaedrischer, rhombischer, dodecaedrischer, orthorhombischer, tetraedrischer, oder anderer polyedrischer Habitus usw., und das Silberhalogenid kann ein epitaxiales Wachstum von Kristallen aufweisen.

[0054] Die Silberhalogenidkörner können ein gleichförmiges Verhältnis von Halogenid in den Körnern aufweisen; sie können einen abgestuften Halogenidgehalt aufweisen mit einem sich kontinuierlich verändernden Verhältnis von beispielsweise Silberbromid und Silberiodid; oder sie können vom Kern-Hüllen-Typ sein mit einem diskreten Kern eines Halogenidverhältnisses und einer diskreten Hülle eines anderen Halogenidverhältnisses.

Kern-Hüllen-Silberhalogenidkörner, die für die fotothermografischen Elemente geeignet sind und Verfahren zur Herstellung dieser Materialien werden in der US-A-5 382 504 beschrieben. Ein Kern-Hüllen-Silberhalogenidkorn mit einem mit Iridium dotierten Kern ist besonders vorteilhaft. Mit Iridium dotierte Kern-Hüllen-Körner dieses Typs werden beschrieben in der US-A-Anmeldung mit der Serial-Nr. 08/239,984 (angemeldet am 9. Mai 1994).

[0055] Das Silberhalogenid kann ex situ erzeugt werden (d.h. vorerzeugt werden) und mit dem organischen Silbersalz in einem Bindemittel vor der Verwendung vermischt werden, um eine Beschichtungslösung zu erzeugen. Das Silberhalogenid kann nach beliebigen Methoden vorerzeugt werden, z.B. nach der Methode der US-A-3 839 049. Beispielsweise ist es effektiv, das Silberhalogenid und das organische Silbersalz unter Verwendung eines Homogenisators über einen längeren Zeitraum zu vermischen. Materialien dieses Typs werden oftmals bezeichnet als "vorerzeugte Emulsionen". Methoden der Herstellung dieses Silberhalogenids und organischer Silbersalze sowie Methoden der Vermischung derselben werden beschrieben in Research Disclosure, Juni 1978, Nr. 17029; in den US-A-3 700 458 und 4 076 539 sowie in den japanischen Patentanmeldungen Nr. 13224/74, 42529/76 und 17216/75.

[0056] In der Praxis dieser Erfindung ist es wünschenswert, vorerzeugte Silberhalogenidkörner von weniger als 0,10 µm in einem gegenüber infraroter Strahlung sensibilisierten fotothermografischen Element zu verwenden. Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße der Größe zwischen 0,01 und 0,09 µm. Es hat sich ferner als vorteilhaft erwiesen, mit Iridium dotierte Silberhalogenidkörner zu verwenden sowie mit Iridium dotierte Kern-Hüllen-Silberhalogenidkörner, wie sie beschrieben werden in den US-A-Patentanmeldungen mit den Serial-Nrn. 08/072 153 und 08/239 984, wie oben beschrieben.

[0057] Die vorerzeugten Silberhalogenidemulsionen können, wenn sie in dem Element dieser Erfindung verwendet werden, ungewaschen sein oder gewaschen sein unter Entfernung von löslichen Salzen. Im letzteren Falle können die löslichen Salze durch Abschrecken und Auslaugen entfernt werden oder die Emulsion kann einer Koagulationswäsche unterworfen werden, beispielsweise nach den Verfahren, die beschrieben werden in den US-A-2 618 556; 2 614 928; 2 565 418; 3 241 969 und 2 489 341.

[0058] Es ist ferner effektiv, einen in situ Prozess anzuwenden, d.h. einen Prozess, in dem eine Halogen enthaltende Verbindung einem organischen Silbersalz zugesetzt wird, um das Silber des organischen Silbersalzes partiell in Silberhalogenid zu überführen.

[0059] Das lichtempfindliche Silberhalogenid, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann verwendet werden in einem Bereich von 0,005 Molen bis etwa 0,5 Molen; vorzugsweise in einem Bereich von etwa 0,01 Molen bis etwa 0,15 Molen pro Mol und weiter bevorzugt in einer Menge von 0,03 Molen bis 0,12 Molen pro Mol von nicht-fotosensitivem reduzierbarem Silbersalz oder in anderen Parametern von 0,05 bis 15 Gew.-% der Emulsion (lichtempfindliche Schicht), vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-% der Emulsionsschicht.

[0060] Das Silberhalogenid, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann chemisch sensibilisiert werden in einer Weise, die ähnlich ist derjenigen, die dazu verwendet wird, um übliche, nass zu entwickelnde fotografische Silberhalogenidmaterialien zu sensibilisieren oder um aus dem Stand der Technik bekannte, durch Wärme entwickelbare fotothermografische Elemente zu sensibilisieren.

[0061] Beispielsweise kann es chemisch mit einem chemischen Sensibilisierungsmittel sensibilisiert werden, wie einer Verbindung, die Schwefel, Selen, Tellur usw. enthält, oder mit einer Verbindung, die Gold, Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium usw. enthält, einem Reduktionsmittel, wie einem Zinnhalogenid usw., oder mit einer Kombination hiervon. Die Details dieser Verfahren werden beschrieben in dem Buch von T. H. James, The Theory of the Photographic Process, vierte Ausgabe, Kapitel 5, Seiten 149 bis 169. Geeignete chemische Sensibilisierungsverfahren werden ferner beschrieben in den US-A-1 623 499; 2 399 083; 3 297 447 und 3 297 446.

Supersensibilisierungsmittel

[0062] Um die Empfindlichkeit der fotothermografischen Elemente auf maximale Grade zu bringen und um die Empfindlichkeit weiter zu steigern, ist es oftmals wünschenswert, Supersensibilisierungsmittel zu verwenden. Jedes beliebige Supersensibilisierungsmittel kann verwendet werden, das die Empfindlichkeit erhöht. Beispielsweise werden bevorzugte Infrarot-Supersensibilisierungsmittel in der EP-A-559 228 beschrieben, und hierzu gehören heteroaromatische Mercaptoverbindungen oder heteroaromatische Disulfidverbindung der

Formeln:

Ar-S-M

Ar-S-S-Ar

worin: M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom steht.

[0063] Im Falle der oben angegebenen Supersensibilisierungsmittel steht Ar für einen heteroaromatischen Ring oder einen kondensierten heteroaromatischen Ring mit einem oder mehreren Stickstoff-, Schwefel-, Sauerstoff-, Selen- oder Telluratomen. Vorzugsweise ist der heteroaromatische Ring ein Benzimidazol, Naphthimidazol, Benzothiazol, Naphthothiazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Benzoselenazol, Benzotellurazol, Imidazol, Oxazol, Pyrazol, Triazol, Thiadiazol, Tetrazol, Triazin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Pyridin, Purin, Chinolin oder Chinazolinon. Jedoch fallen andere heteroaromatische Ringe unter den Schutzumfang dieser Erfindung.

[0064] Der heteroaromatische Ring kann ferner Substituenten aufweisen, wobei Beispiele von bevorzugten Substituenten ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Halogenatomen (z.B. Br und Cl), Hydroxy, Amino, Carboxy, Alkyl (z.B. mit 1 oder mehreren Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und Alkoxy (z.B. mit 1 oder mehreren Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen).

[0065] Bevorzugte Supersensibilisierungsmittel sind Mercapto-substituierte Benzimidazole, Benzoxazole und Benzothiazole, wie 5-Methyl-2-mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptobenzothiazol und 2-Mercapto-5-methylbenzimidazol. Zu anderen Mercapto-substituierten heteroaromatischen Verbindungen, die als Supersensibilisierungsmittel verwendet werden können, gehören: 6-Ethoxy-2-mercaptobenzothiazol; 2,2'-Dithiobis-(benzothiazol); 3-Mercapto-1,2,4-triazol; 4,5-Diphenyl-2-imidazolthiol; 2-Mercaptoimidazol; 1-Ethyl-2-mercaptobenzimidazol; 2-Mercaptochinolin; 8-Mercaptopurin; 2-Mercapto-4(3H)-chinazolinon; 7-Trifluoromethyl-4-chinolinthiol; 2,3,5,6-Tetrachloro-4-pyridinthiol; 4-Amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidinmonohydrat; 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol; 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol; 4-Hydroxy-2-mercaptopyrimidin; 2-Mercaptopyrimidin; 4,6-Diamino-2-mercaptopyrimidin; 2-Mercapto-4-methylpyrimidin-hydrochlorid; 3-Mercapto-5-phenyl-1,2,4-triazol; 2-Mercapto-4-phenyloxazol.

[0066] Besonders bevorzugte Supersensibilisierungsmittel sind 2-Mercaptobenzimidazol; 2-Mercapto-5-methylbenzimidazol; 2-Mercaptobenzothiazol und 2-Mercaptobenzoxazol.

[0067] Die Supersensibilisierungsmittel werden im allgemeinen verwendet in Mengen von mindestens 0,001 Molen Sensibilisierungsmittel pro Mol Silber in der Emulsionsschicht. Gewöhnlich liegt der Bereich zwischen 0,00 1 und 1,0 Molen der Verbindung pro Mol Silber und vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,3 Molen der Verbindung pro Mol Silber.

Der nicht-fotosensitive reduzierbare Silberlieferant

[0068] Die vorliegende Erfindung umfasst einen nicht-fotosensitiven reduzierbaren Silberlieferanten. Der nicht-fotosensitive reduzierbare Silberlieferant, der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, kann aus jeder beliebigen Verbindung bestehen, die einen Lieferanten für reduzierbare Silberionen enthält. Vorzugsweise besteht er aus einem Silbersalz, das vergleichsweise stabil gegenüber Licht ist und ein Silberbild erzeugt, wenn die Verbindung auf 80°C oder darüber in Gegenwart eines exponierten Fotokatalysators erhitzt wird (z.B. einem Silberhalogenid) sowie einem Reduktionsmittel.

[0069] Silbersalze von organischen Säuren, insbesondere Silbersalze von langkettigen Carboxylgruppen enthaltenden Fettsäuren werden bevorzugt verwendet. Die Ketten enthalten in typischer Weise 1 bis 30, vorzugsweise 15 bis 28 Kohlenstoffatome. Zu geeigneten organischen Silbersalzen gehören Silbersalze von organischen Verbindungen mit einer Carboxylgruppe. Zu Beispielen hiervon gehören ein Silbersalz einer aliphatischen Carboxylsäure und ein Silbersalz einer aromatischen Carboxylsäure. Zu bevorzugten Beispielen der Silbersalze von aliphatischen Carboxylsäuren gehören Silberbehenat, Silberstearat, Silberoleat, Silberlaureat, Silbercaprat, Silbermyristat, Silberpalmitat, Silbermaleat, Silberfumarat, Silbertartarat, Silberfuroat, Silberlinoleat, Silberbutyrat, Silbercamphorat und Mischungen hiervon usw. Silbersalze, die durch ein Halogenatom oder eine Hydroxylgruppe substituiert sein können, können ebenfalls effektiv verwendet werden. Zu bevorzugten Beispielen der Silbersalze von aromatischen Carboxylsäuren und anderen, Carboxylgruppen enthaltenden Verbindungen gehören: Silberbenzoat, ein Silber-substituiertes Benzoat, wie Silber-3,5-dihydroxybenzoat; Silber-o-methylbenzoat; Silber-m-methylbenzoat; Silber p-methylbenzoat; Silber-2,4-dichlorobenzoat; Silbera-

cetamidobenzoat; Silber p-phenylbenzoat usw.; Silbergallat; Silbertannat; Silberphthalat; Silberterephthalat; Silbersalicylat; Silberphenylacetat; Silberpyromellilat; ein Silbersalz von 3-Carboxymethyl-4-methyl-4-thiazolin-2-thion oder dergleichen, wie es beschrieben wird in der US-A-3 785 830; und ein Silbersalz einer aliphatischen Carboxylgruppe, die eine Thioethergruppe enthält, wie es beschrieben wird in der US-A-3 330 663.

[0070] Silbersalze von Verbindungen, die Mercapto- oder Thiongruppen enthalten und Derivate hiervon können ebenfalls verwendet werden. Zu bevorzugten Beispielen dieser Verbindungen gehören: ein Silbersalz von 3-Mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol; ein Silbersalz von 2-Mercaptobenzimidazol; ein Silbersalz von 2-Mercapto-5-aminothiadiazol; ein Silbersalz von 2-(2-Ethylglycolamido)benzothiazol; ein Silbersalz der Thioglycolsäure, wie ein Silbersalz einer S-Alkylthioglyclolsäure (worin die Alkylgruppe 12 bis 22 Kohlenstoffatome hat); ein Silbersalz einer Dithiocarboxylsäure, wie ein Silbersalz der Dithioessigsäure; ein Silbersalz von Thioamid; ein Silbersalz von 5-Carboxyl-1-methyl-2-phenyl-4-thiopyridin; ein Silbersalz von Mercaptotriazin; ein Silbersalz von 2-Mercaptobenzoxazol; ein Silbersalz, wie es in der USA-4 123 274 beschrieben wird, beispielsweise ein Silbersalz eines 1,2,4-Mercaptothiazolderivates, wie ein Silbersalz von 3-Amino-5-benzylthio-1,2,4-thiazol; sowie ein Silbersalz einer Thionverbindung, wie ein Silbersalz von 3-(2-Carboxyethyl)-4-methyl-4-thiazolin-2-thion, wie es in der US-A-3 201 678 beschrieben wird.

[0071] Ferner kann ein Silbersalz einer Verbindung verwendet werden, die eine Iminogruppe enthält. Zu bevorzugten Beispielen dieser Verbindungen gehören: Silbersalze von Benzotriazol und substituierten Derivaten hiervon, beispielsweise Silbermethylbenzotriazol und Silber-5-chlorobenzotriazol usw.; Silbersalze von 1,2,4-Triazolen oder 1-H-Tetrazolen, wie sie beschrieben werden in der US-A-4 220 709; und Silbersalze von Imidazolen und Imidazolderivaten.

[0072] Auch können Silbersalze von Acetylenen verwendet werden. Silberacetylide werden beschrieben in den US-A-4 761 361 und 4 775 613.

[0073] Es hat sich ferner als zweckmäßig erwiesen, Silber-Halbseifen zu verwenden. Ein bevorzugtes Beispiel für eine Silber-Halbseife ist eine äquimolare Mischung von Silberbehenat und Behensäure, die nach einer Analyse etwa 14,5 Gew.-% Feststoffe von Silber in der Mischung enthält und die hergestellt wird durch Ausfällung aus einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes von handelsüblicher Behensäure.

[0074] Elemente aus transparenten blattförmigen Materialien hergestellt auf transparenten Filmrückschichten erfordern eine transparente Beschichtung. Für diesen Zweck kann eine Silberbehenat-Vollseife, die nicht mehr als etwa 15% freie Behensäure enthält und nach einer Analyse etwa 22% Silber, verwendet werden.

[0075] Das Verfahren, das zur Herstellung von Silberseifen-Emulsionen angewandt wird, ist aus dem Stand der Technik allgemein bekannt und wird beschrieben in Research Disclosure, April 1983, Nr. 22812, Research Disclasure, Oktober 1983, Nr. 23419 und in der US-A-3 985 565.

[0076] Das Silberhalogenid und der nicht-fotosensitive reduzierbare Silberlieferant, die einen Ausgangspunkt der Entwicklung bilden, sollten sich in katalytischer Nähe zueinander befinden, d.h. in reaktiver Assoziation. "Katalytische Nähe" oder "reaktive Assoziation" bedeutet, dass sie sich in der gleichen Schicht befinden sollten, in einander benachbarten Schichten oder in Schichten, die voneinander durch eine Zwischenschicht getrennt sind, die eine Dicke von weniger als 1 Mikrometer (1 µm) hat. Vorzugsweise befinden sich das Silberhalogenid und der nicht-fotosensitive reduzierbare Silberlieferant in der gleichen Schicht.

[0077] Der Lieferant des reduzierbaren Silbers macht im allgemeinen etwa 5 bis etwa 70 Gew.-% der Emulsionsschicht aus. Vorzugsweise liegt er in einer Menge von etwa 10 bis 50 Gew.-% der Emulsionsschicht vor.

Das Reduktionsmittel für den nicht-fotosensitiven reduzierbaren Silberlieferanten

[0078] Bei Verwendung in fotothermografischen Schwarz-Weiß-Elementen kann das Reduktionsmittel für das organische Silbersalz jede beliebige Verbindung sein, vorzugsweise organische Verbindung, die Silberionen zu metallischem Silber zu reduzieren vermag. Übliche fotografische Entwickler, wie Phenidon, Hydrochinone und Brenzcatechin sind geeignet, doch werden bevorzugt aus gehinderten Bisphenolen bestehende Reduktionsmittel verwendet.

[0079] Ein breiter Bereich von Reduktionsmitteln ist für trockene Silbersysteme beschrieben worden, wozu gehören Amidoxime, wie Phenylamidoxim, 2-Thienylamidoxim und p-Phenoxyphenylamidoxim; Azine, wie 4-Hydroxy-3,5-diemethoxybenzaldehydazin; eine Kombination von aliphatischen Carboxylsäurearylhydrazi-

den und Ascorbinsäure, wie 2,2'-Bis(hydroxymethyl)propionyl-β-phenylhydrazid in Kombination mit Ascorbinsäure; eine Kombination aus Polyhydroxybenzol und Hydroxylamin; ein Reducton und/oder ein Hydrazit, wie eine Kombination aus Hydrochinon und Bis(ethoxyethyl)hydroxylamin, Piperidinohexosereducton oder Formyl-4-methylphenylhydrazin; Hydroxaminsäuren, wie Phenylhydroxaminsäure, p-Hydroxyphenylhydroxaminsäure und o-Alaninhydroxaminsäure; eine Kombination aus Azinen und Sulfonamidophenolen, wie Phenothiazin mit p-Benzolsulfonamidophenol oder 2,6-Dichloro-4-benzolsulfonamidophenol; α-Cyanonphenylessigsäurederivate, wie Ethyl-α-cyano-2-methylphenylacetat, Ethyl-α-cyano-phenylacetat; eine Kombination von Bis-o-naphthol und einem 1,3-Dihydroxybenzolderivat, wie 2,4-Dihydroxybenzophenon oder 2,4-Dihydroxyacetophenon; 5-Pyrazolone, wie 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon; Reductone, wie Dimethylaminohexosereducton, Anhydrodihydroaminohexosereducton und Anhydrodihydropiperidon-hexosereducton; Sulfonamidophenol-Reduktionsmittel, wie 2,6-Dichloro-4-benzolsulfonamidophenol und p-Benzolsulfonamidophenol; Indan-1,3-dione, wie 2-Phenylindan-1,3-dion; Chromane, wie 2,2-Dimethyl-7-t-butyl-6-hydroxychroman; 1,4-Dihydropy-ridine, wie 2,6-Dimethoxy-3,5-dicarbethoxy-1,4-dihydropyridin; Ascorbinsäurederivate, wie 1-Ascorbylpalmitat, Ascorbylstearat; ungesättigte Aldehyde und Ketone; bestimmte 1,3-Indandione und 3-Pyrazolidone (Phenidone).

[0080] Aus gehinderten Bisphenolen bestehende Entwickler sind Verbindungen, die lediglich eine Hydroxygruppe an einen gegebenen Phenylring aufweisen und mindestens einen zusätzlichen Substituenten enthalten, der sich in Orthostellung zu der Hydroxygruppe befindet. Sie unterscheiden sich von traditionellen fotografischen Entwicklern, die zwei Hydroxygruppen an dem gleichen Phenylring aufweisen (wie im Falle von Hydrochinonen). Aus gehinderten Phenolen bestehende Entwickler können mehr als eine Hydroxygruppe aufweisen, so lange sich diese an verschiedenen Phenylringen befinden. Zu aus gehinderten Phenolen bestehenden Entwicklern gehören beispielsweise Binaphthole (d.h. Dihydroxybinaphthyle), Biphenole (d.h. Dihydroxybiphenyle), Bis(hydroxynaphthyl)methane, Bis(hydroxyphenyl)methane, gehinderte Phenole und Naphthole.

[0081] Zu repräsentativen Bis-o-naphtholen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 2,2'-Dihydroxyl-1-binaphthyl; 6,6'-Dibromo-2,2'-dhydroxy-1,1'-binaphthyl und Bis(2-hydroxy-1-naphthyl)methan. Bezüglich zusätzlicher Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-5 262 295 in Spalte 6, Zeilen 12 bis 13, worauf hier Bezug genommen wird.

[0082] Zu repräsentativen Biphenolen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5,5-dimethylbiphenyl; 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-t-butylbiphenyl; 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5,5'-dichlorobiphenyl; 2-(2-Hydroxy-3-t-butyl-5-methylphenyl)-4-methyl-6-n-hexylphenol; 4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-t-butylbiphenyl sowie 4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl. Bezüglich weiterer Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-5 262 295 in Spalte 4, Zeilen 17 bis 47, worauf hier Bezug genommen wird.

[0083] Zu repräsentativen Bis(hydroxynaphthyl)methanen gehört, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, das 2,2'-Methylen-bis(2-methyl-1-naphthol)methan. Bezüglich weiterer Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-5 262 295 in Spalte 6, Zeilen 14 bis 16, worauf hier Bezug genommen wird.

[0084] Zu repräsentativen Bis(hydroxyphenyl)methanen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Bis(2-hydroxy-3-t-butyl-5-methylphenyl)methan (CAO-5); 1,1-Bis(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-3,5,5-trimethylhexan (Permanax® oder Nonox®); 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) sowie 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan. Bezüglich weiterer Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-5 262 295 in Spalte 5, Zeile 63 bis Spalte 6, Zeile 8, worauf hier Bezug genommen wird.

[0085] Zu repräsentativen gehinderten Phenolen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 2,6-Di-t-butylphenol; 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol; 2,4-Di-t-butylphenol; 2,6-Dichlo-rophenol; 2,6-Dimethylphenol sowie 2-t-Butyl-6-methylphenol.

[0086] Zu repräsentativen gehinderten Naphtholen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, 1-Naphthol; 4-Methyl-1-naphthol; 4-Methoxy-1-naphthol; 4-Chloro-1-naphthol und 2-Methyl-1 -Naphthol. Bezüglich weiterer Verbindungen sei verwiesen auf die US-A-5 262 295 in Spalte 6, Zeilen 17 bis 20, worauf hier Bezug genommen wird.

[0087] Das Reduktionsmittel sollte in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% der bildaufzeichnenden Schicht vorliegen. Im Falle von mehrschichtigen Elementen neigen, falls das Reduktionsmittel einer Schicht zugesetzt wird, die sich von einer Emulsionsschicht unterscheidet, geringfügig höhere Anteile von etwa 2 bis 15% dazu,

wünschenswerter zu sein.

Das Bindemittel

[0088] Das fotosensitive Silberhalogenid, der nicht-fotosensitive reduzierbare Lieferant von Silber, das Reduktionsmittel und beliebige andere Zusätze, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, werden im allgemeinen mindestens einem Bindemittel zugesetzt. Das Bindemittel oder die Bindemittel, das bzw. die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können individuell eingesetzt werden oder in Kombination miteinander. Vorzugsweise wird das Bindemittel aus polymeren Materialien ausgewählt, wie beispielsweise natürlich vorkommenden oder synthetischen Harzen, die ausreichend polar sind, um die anderen Bestandteile in Lösung oder Suspension zu halten.

[0089] Ein typisches hydrophiles Bindemittel ist ein transparentes oder transluzentes hydrophiles Kolloid. Zu Beispielen von hydrophilen Bindemitteln gehören: eine natürlich vorkommende Substanz, wie beispielsweise ein Protein, z.B. Gelatine, ein Gelatinederivat, ein Cellulosederivat usw.; ein Polysaccharid, wie z.B. Stärke, Gummi Arabicum, Pullulan, Dextrin usw.; sowie ein synthetisches Polymer, z.B. eine wasserlösliche Polyvinylverbindung, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, ein Acrylamidpolymer usw. Ein anderes Beispiel eines hydrophilen Bindemittels ist eine dispergierte Vinylverbindung in Latexform, die zu dem Zweck der Erhöhung der Dimensionsstabilität eines fotografischen Elements verwendet wird.

[0090] Beispiele für typische hydrophobe Bindemittel sind Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Celluloseacetat, Polyolefine, Polyester, Polystyrol, Polyacrylonitril, Polycarbonate, Methacrylatcopolymere, Maleinsäureanhydridester-Copolymere, Butadien-Styrol-Copolymere und dergleichen. Copolymere, z.B. Terpolymere gehören ebenfalls zur Definition der Polymeren. Die Polyvinylacetale, wie Polyvinylbutyral und Polyvinylformal und Vinylcopolymere, wie Polyvinylacetat und Polyvinylchlorid werden besonders bevorzugt verwendet.

[0091] Obgleich das Bindemittel hydrophil oder hydrophob sein kann, ist es vorzugsweise in der oder den Silber enthaltenden Schicht bzw. Schichten hydrophob. Gegebenenfalls können die Polymeren in Kombination von zwei oder mehreren Polymeren verwendet werden.

[0092] Die Bindemittel werden vorzugsweise in einer Menge von etwa 30–90 Gew.-% der Emulsionsschicht verwendet und in weiter bevorzugter Weise in einer Menge von etwa 45–85 Gew.-%. Wo die Verhältnisse und Aktivitäten des Reduktionsmittels für den nicht-fotosensitiven reduzierbaren Lieferanten von Silber eine besondere Entwicklungsdauer und Temperatur erfordern, sollte das Bindemittel diesen Bedingungen widerstehen können. Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Bindemittel nicht abgebaut wird oder seine strukturelle Integrität nicht verliert, wenn es 60 Sekunden lang auf 250°F (121°C) erhitzt wird, und weiter bevorzugt sind Bindemittel, die sich nicht zersetzen oder ihre strukturelle Integrität verlieren, wenn sie 60 Sekunden lang auf 350°F (177°C) erhitzt werden.

[0093] Das Polymer-Bindemittel wird in einer Menge eingesetzt, die ausreicht, um die in dem Bindemittel dispergierten Komponenten zu tragen, d.h. innerhalb des effektiven Bereiches der Aktion als Bindemittel. Der effektive Bereich kann in geeigneter Weise vom Fachmann ermittelt werden.

Fotothermografische Formulierungen

[0094] Die Formulierung für die fotothermografische Emulsionsschicht kann hergestellt werden durch Auflösen und Dispergieren des Bindemittels, des fotosensitiven Silberhalogenids, des nicht-fotosensitiven reduzierbaren Lieferanten für Silber, des Reduktionsmittels für den nicht-fotosensitiven reduzierbaren Silberlieferanten und gegebenenfalls von Additiven in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Toluol, 2-Butanon oder Tetrahydrofuran.

[0095] Die Verwendung von "Tonern" oder Derivaten hiervon, die das Bild verbessern, ist höchst wünschenswert, jedoch für das Element nicht wesentlich. Toner können in einer Menge von etwa 0,01–10 Gew.-% der Emulsionsschicht vorliegen, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1–10% Gew.-%. Toner sind auf dem fotothermografischen Gebiet allgemein bekannte Verbindungen, wie sie in den US-A-3 080 254; 3 847 612 und 4 123 282 beschrieben werden.

[0096] Zu Beispielen von Tonern gehören: Phthalimid und N-Hydroxyphthalimid; zyklische Imide, wie Succinimid, Pyrazolin-5-one, Chinazolinon, 1-Phenylurazol, 3-Phenyl-2-pyrazolin-5-one und 2,4-Thiazolidindion;

Naphthalimide, wie N-Hydroxy-1,8-Naphthalimid; Cobaltkomplexe, wie Cobaltihexamintrifluoroacetat; Mercaptane, wie 3-Mercapto-1,2,4-triazol; 2,4-Dimercaptopyrimidin; 3-Mercapto-4,5-diphenyl-1,2,4-triazol und 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol; N-(Aminomethyl)aryldicarboximide, wie (N,N-Dimethylaminomethyl)phthalimid und N-(Dimethylaminomethyl)naphthalin-2,3-dicarboximid; eine Kombination von blockierten Pyrazolen, Isothiuroniumderivaten und bestimmten Fotoausbleichmitteln, wie eine Kombination von N,N'-Hexamethylen-bis(1-carbamoyl-3,5-dimethylpyrazol); 1,8-(3,6-Diazaoctan)bis(isothiuronium)trifluoroacetat und 2-(Tribromomethylsulfonylbenzothiazol); Merocyanin-Farbstoffe, wie 3-Ethyl-5-[(3-ethyl-2-benzothiazolinyliden)-1-methyl-ethyliden]-2-thio-2,4-o-azolidindion; Phthalazinon, Phthalazinonderivate oder Metallsalze oder diese Derivate, wie 4-(1-Naphthyl)phthalazinon, 6-Chlorophthalazinon, 5,7-Dimethoxyphthalazinon und 2,3-Dihydro-1,4-phthalazindion; eine Kombination von Phthalazin plus einem oder mehreren Phthalsäurederivaten, wie Phthalsäure, 4-Methylphthalsäure; 4-Nitrophthalsäure und Tetrachlorophthalsäureanhydrid, Chinazolindione, Benzoxazin- oder Naphthoxazinderivate; Rhodiumkomplexe, die nicht nur als den Ton modifizierende Mittel wirken, sondern auch als Lieferanten für Halogenidionen für die Silberhalogenidformation in situ wirken, wie z.B. Ammoniumhexachlororhodat (III); Rhodiumbromid, Rhodiumnitrat sowie Kaliumhexachlororhodat (III); anorganische Peroxide und Persulfate, wie Ammoniumperoxydisulfat und Wasserstoffperoxid; Benzoxazin-2,4-dione, wie 1,3-Benzoxazin-2,4-dion, 8-Methyl-1,3-benzoxazin-2,4-dion und 6-Nitro-1,3-benzoxazin-2,4-dion; Pyrimidine und asym-Triazine, wie 2,4-Dihydroxypyrimidin; 2-Hydroxy-4-aminopyrimidin und Azauracil; sowie Tetraazapentalenderivate, wie 3,6-Dimercapto-1,4-diphenyl-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalen und 1,4-Di-(o-chlorophenyl)-3,6-dmereapto-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalen.

[0097] Die fotothermografischen Elemente, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden, können weiter gegenüber der Erzeugung von Schleier geschützt werden und können weiter gegenüber einem Verlust an Empfindlichkeit bei der Aufarbeitung stabilisiert werden.

[0098] Obgleich für die Praxis der Erfindung nicht notwendig, kann es vorteilhaft sein, Quecksilber (II) Salze zu der oder den Emulsionsschichten als Antischleiermittel zuzugeben. Bevorzugte Quecksilber (II) Salze für diesen Zweck sind Mercuriacetat und Mercuribromid.

[0099] Zu anderen geeigneten Antischleiermitteln und Stabilisatoren, die allein oder in Kombination miteinander verwendet werden können, gehören die Thiazoliumsalze, die in den US-A-2 131 038 und 2 694 716 beschrieben werden; die Azaindene, die in der US-A-2 886 437 beschrieben werden; die Triazaindolizine, die in der US-A-2 44 605 beschrieben werden; die Quecksilbersalze, die in der US-A-2 728 663 beschrieben werden; die Urazole, die in der US-A-3 287 135 beschrieben werden; die Sulfobrenzcatechine, die in der US-A-3 235 652 beschrieben werden; die Oxime, die in der GB-A-623 448 beschrieben werden; die polyvalenten Metallsalze, die in der US-A-2 839 405 beschrieben werden; die Thiuroniumsalze, die in der US-A-3 220 839 beschrieben werden; und die Palladium-, Platin- und Goldsalze, die in den US-A-2 566 263 und 2 597 915 beschrieben werden. Auch können Stabilisator-Vorläuferverbindungen, die Stabilisatoren bei Einwirkung von Wärme während der Entwicklung freizusetzen vermögen, in Kombination mit den Stabilisatoren dieser Erfindung verwendet werden. Derartige Vorläuferverbindungen werden beispielsweise beschrieben in den US-A-5 158 866, 5 175 081,5 298 390 und 5 300 420.

[0100] Fotothermografische Elemente der Erfindung können Plastifizierungsmittel und Gleitmittel enthalten, wie Polyalkohole und Diole des Typs, der in der US-A-2 960 404 beschrieben wird; Fettsäuren oder Ester, wie jene, die in den US-A-2 588 765 und 3 121 060 beschrieben werden und Siliconharze, wie jene, die in der GB-A-955 061 beschrieben werden.

[0101] Fotothermografische Elemente, die Emulsionsschichten wie hier beschrieben enthalten, können Mattierungsmittel enthalten, wie Stärke, Titandioxid, Zinkoxid, Silica und Polymerkügelchen, einschließlich Kügelchen des Typs, die beschrieben werden in den US-A-2 992 101 und 2 701 245.

[0102] Emulsionen gemäß dieser Erfindung können in fotothermografischen Elementen verwendet werden, die antistatisch wirksame Schichten oder leitende Schichten aufweisen, wie Schichten, die lösliche Salze enthalten, z.B. Chloride, Nitrate usw., aufgedampfte Metallschichten, ionische Polymere, wie jene, die in den US-A-2 861 056 und 3 206 312 beschrieben werden, oder unlösliche anorganische Salze, wie jene, die in der US-A-3 428 451 beschrieben werden.

[0103] Die fotothermografischen Elemente dieser Erfindung können ferner elektroleitfähige Unterschichten aufweisen, um Effekte statischer Elektrizität zu reduzieren und um den Transport durch eine Entwicklungsvorrichtung zu verbessern. Derartige Schichten werden beschrieben in der US-A-5 310 640.

[0104] Die fotothermografischen Elemente dieser Erfindung können aus einer oder mehreren Schichten auf einem Träger aufgebaut sein. Einschichtige Elemente sollten das Silberhalogenid, den nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten, das Reduktionsmittel für den nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten, das Bindemittel sowie gegebenenfalls verwendete Materialien, wie Toner, Kantenschärfe-Farbstoffe, Beschichtungshilfsmittel und andere Zusätze enthalten.

[0105] Zweischichtige Konstruktionen sollten enthalten Silberhalogenid sowie nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten in einer Emulsionsschicht (gewöhnlich der Schicht benachbart zum Träger) und einige der anderen Bestandteile in der zweiten Schicht oder in beiden Schichten. Zweischichtige Konstruktionen mit einer einzelnen Emulsionsschicht-Beschichtung, die sämtliche der Bestandteile enthält und eine schützende Deckschicht, sind ebenfalls möglich.

[0106] Mehrfarbige fotothermografische trockene Silberelemente können Sätze dieser Bi-Schichten für jede Farbe aufweisen oder sie können sämtliche Bestandteile innerhalb einer einzelnen Schicht enthalten, wie es in der US-A-4 708 928 beschrieben wird.

[0107] Trennschichten, vorzugsweise mit einem polymeren Material, können ebenfalls in dem fotothermografischen Element der vorliegenden Erfindung vorliegen. Polymere für die Trennschicht können aus natürlich vorkommenden und synthetischen Polymeren ausgewählt werden, wie Gelatine, Polyvinylalkoholen, Polyacrylsäuren, sulfoniertem Polystyrol und dergleichen. Die Polymeren können gegebenenfalls mit Trennsäuren wie Silica vermischt werden.

[0108] Fotothermografische Emulsionen, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden, können nach verschiedenen Beschichtungsverfahren aufgetragen werden, wozu gehören die Beschichtung mit einem mit einem Draht umwickelten Stab, die Tauchbeschichtung, die Luftmesserbeschichtung, die Vorhangbeschichtung oder die Extrusionsbeschichtung unter Verwendung von Beschichtungstrichtern des Typs, der beschrieben wird in der US-A-2 681 294. Falls erwünscht, können zwei oder mehr Schichten gleichzeitig nach Verfahren aufgetragen werden, wie sie beschrieben werden in den US-A- 2761 791 sowie 5 340 613 und in der GB-A-837 095. In typischer Weise kann die Dicke der Emulsionsschicht, nass gemessen, bei etwa 10–150 Mikrometern (μm) liegen, und die Schicht kann mittels komprimierter Luft bei einer Temperatur von etwa 20–100°C getrocknet werden. Vorzugsweise wird die Dicke der Schicht derart ausgewählt, dass eine maximale Bilddichte von größer als 0,2 erzielt wird und weiter bevorzugt eine Bilddichte im Bereich von 0,5 bis 4,5, gemessen mit einem MacBeth Farb-Densitometer, Model TD 504 unter Verwendung des Farbfilters, der der Farbstoff-Farbe komplementär ist.

[0109] Fotothermografische Elemente gemäß der vorliegenden Erfindung können Kantenschärfe-Farbstoffe (acutance dyes) und Lichthofschutz-Farbstoffe enthalten. Die Farbstoffe können in die fotothermografische Emulsionsschicht als Kantenschärfe-Farbstoffe nach bekannten Methoden eingeführt werden. Die Farbstoffe können ferner in die Lichthofschutzschichten nach bekannten Methoden eingeführt werden, wie in eine Lichthofschutz-Rückschicht, eine Lichthofschutz-Unterschicht oder eine Deckschicht. Vorzugsweise enthalten die fotothermografischen Elemente dieser Erfindung eine Lichthofschutz-Beschichtung auf dem Träger gegenüber der Seite, auf der die Emulsion und die Deckschichten aufgetragen werden. Lichthofschutz- und Kantenschärfe-Farbstoffe, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, werden beschrieben in den US-A-5 135 842; 5 226 452; 5 314 795 und 5 380 635.

[0110] Die Entwicklungsbedingungen sind unterschiedlich, wobei sie von der angewandten Konstruktion abhängen, doch erfolgt in typischer Weise ein Erhitzen des fotothermografischen Elementes in einem praktisch wasserfreien Zustand nach oder gleichzeitig mit einer bildweisen Exponierung auf eine geeignete erhöhte Temperatur. Somit kann das latente Bild, das nach der Exponierung erhalten wird, entwickelt werden durch Erhitzen des Elementes auf eine mäßig erhöhte Temperatur von etwa 80°C bis etwa 250°C (176°F bis 482°F), vorzugsweise auf eine Temperatur von etwa 100°C bis etwa 200°C (212°F bis 392°F), über einen ausreichenden Zeitraum, im allgemeinen von 1 Sekunde bis etwa 2 Minuten. Bei Verwendung eines Schwarz-Weiß-Elementes wird ein schwarz-weißes Silberbild erhalten. Bei Verwendung eines monochromen oder vollfarbigen Elementes wird ein Farbstoffbild gleichzeitig mit der Formation eines schwarz-weißen Silberbildes erhalten. Das Erhitzen kann erfolgen durch typische Erhitzungsmittel, wie einen Ofen, eine heiße Platte, ein Eisen, eine heiße Walze, einen Wärmegenerator unter Verwendung von Kohlenstoff oder Titanweiß oder dergleichen.

[0111] Falls erwünscht, kann das Element, in dem ein Bild erzeugt wurde, einer ersten Erhitzungsstufe bei

einer Temperatur und über einen Zeitraum erhitzt werden, die ausreichend sind, um die Stabilität des latenten Bildes zu intensivieren und zu verbessern, jedoch nicht ausreichend sind, um ein sichtbares Bild zu erzeugen, worauf das Element später einer zweiten Erhitzungsstufe unterworfen wird bei einer Temperatur und über eine Zeitspanne, die ausreicht, um das sichtbare Bild zu erzeugen. Ein solches Verfahren und seine Vorteile werden beschrieben in der US-A-5 279 928.

Der Träger

[0112] Fotothermografische Emulsionen, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden, können auf eine große Vielzahl von Trägern aufgetragen werden. Der Träger oder das Substrat kann ausgewählt werden aus einem breiten Bereich von Materialien, in Abhängigkeit von den Bildaufzeichnungs-Erfordernissen. Die Träger können transparent oder mindestens lichtdurchlässig sein. Zu typischen Trägern gehören ein Polyesterfilm, ein eine Haftschicht aufweisender Polyesterfilm (z.B. Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat), ein Celluloseacetatfilm, Celluloseesterfilm, Polyvinylacetalfilm, Polyolefinfilm (z.B. aus Polyethylen oder Polypropylen oder Mischung hiervon), ein Polycarbonatfilm und hiermit verwandte oder harzartige Materialien, wie auch Träger aus Glas, Papier und dergleichen. In typischer Weise wird ein flexibler Träger verwendet, insbesondere ein Polymer-Filmträger, der partiell acetyliert oder beschichtet werden kann, insbesondere mit einer Polymer-Haftschicht oder einem Primer-Mittel. Zu bevorzugten polymeren Materialien für den Träger gehören Polymere mit einer guten Wärmestabilität, wie Polyester. Besonders bevorzugte Polyester sind solche aus Polyethylenterephthalat und Polyethylennaphthalat.

[0113] Auch kann ein Träger mit einer Widerstands-Erhitzungsschicht auf der Rückseite in den fotothermografischen Bildaufzeichnungssystemen verwendet werden, wie er beschrieben wird in der US-A-4 374 921.

Die Verwendung als Fotomaske

[0114] Die Möglichkeit einer geringen Absorption des fotothermografischen Elementes im Bereich von 350–450 nm in Bereichen ohne Bildaufzeichnung erleichtert die Verwendung der fotothermografischen Elemente der vorliegenden Erfindung in einem Verfahren, wo eine nachfolgende Exponierung eines Bildaufzeichnungs-Mediums erfolgt, das für ultraviolette Strahlung oder kurzwellige sichtbare Strahlung empfindlich ist. Beispielsweise führt die Bildaufzeichnung in dem fotothermografischen Element mit kohärenter Strahlung und nachfolgender Entwicklung zu einem sichtbaren Bild. Das entwickelte fotothermografische Element absorbiert ultraviolette Strahlung oder kurzwellige sichtbare Strahlung in den Bereichen, in denen sich ein sichtbares Bild befindet und überträgt ultraviolette oder kurzwellige sichtbare Strahlung dort, wo sich kein sichtbares Bild befindet. Das entwickelte Element kann dann als Maske eingesetzt und platziert werden zwischen einer Energiequelle für ultraviolette oder kurzwellige sichtbare Strahlung sowie einem Bildaufzeichnungs-Medium, das für ultraviolette oder kurzweilige sichtbare Strahlung fotoempfindlich ist, wie beispielsweise einem Fotopolymer, einer Diazoverbindung oder einem Fotoresist. Dieses Verfahren ist besonders geeignet dort, wo das Bildaufzeichnungs-Medium eine Druckplatte aufweist und das fotothermografische Element als ein Imagesetting-Film dient.

[0115] Nunmehr werden Gegenstände und Vorteile dieser Erfindung durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, doch sollen die speziell verwendeten Materialien und Mengen hiervon, die in diesen Beispielen angegeben werden, wie auch andere Bedingungen und Details nicht derart verstanden werden, dass sie diese Erfindung beschränken sollen.

BEISPIELE

[0116] Sämtliche Materialien, die in den folgenden Beispielen verwendet wurden, sind leicht erhältlich von üblichen kommerziellen Lieferanten, wie z.B. Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI). Sämtliche Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Es wurden die folgenden zusätzlichen Bedingungen und Materialien angewandt bzw. verwendet.

[0117] Acryloid® A-21 ist ein Poly(methylmethacrylat)polymer, erhältlich von der Firma Rohm und Haas, Philadelphia, PA.

[0118] Butvar® B-79 ist ein Poly(vinylbutyral)harz, erhältlich von der Firma Monsanto Company, St. Louis, MO.

[0119] CAB 171-155 und CAB 381-20 sind Celluloseacetatbutyratpolymere, erhältlich von der Firma Eastman Chemical Co., Kingsport, TN.

[0120] CBBA steht für 2-(4-Chlorobenzoyl)benzoesäure.

[0121] MEK steht für Methylethylketon (2-Butanon).

[0122] MMBI steht für 5-Methyl-2-mercaptobenzimidazol. Es ist ein Supersensibilisierungsmittel.

[0123] 4-MPA steht für 4-Methylphthalsäure.

[0124] Nonox® steht für 1,1-Bis(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-3,5,5-trimethylhexan [CAS RN = 7292-14-0] und ist erhältlich von der Firma St. Jean PhotoChemicals, Inc., Quebec. Es ist ein aus einem gehinderten Phenol bestehendes Reduktionsmittel (d.h. ein Entwickler) für den nicht-fotosensitiven reduzierbaren Lieferanten des Silbers. Es ist ebenfalls bekannt als Permanax® WSO.

[0125] PET steht für Polyethylenterephthalat.

[0126] PHZ steht für Phthalazin.

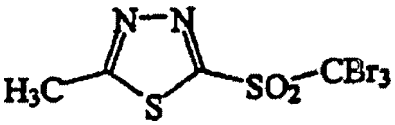
[0127] PHP steht für Pyridiniumhydrobromidperbromid.

[0128] TCPAN steht für Tetrachlorophthalsäureanhydrid.

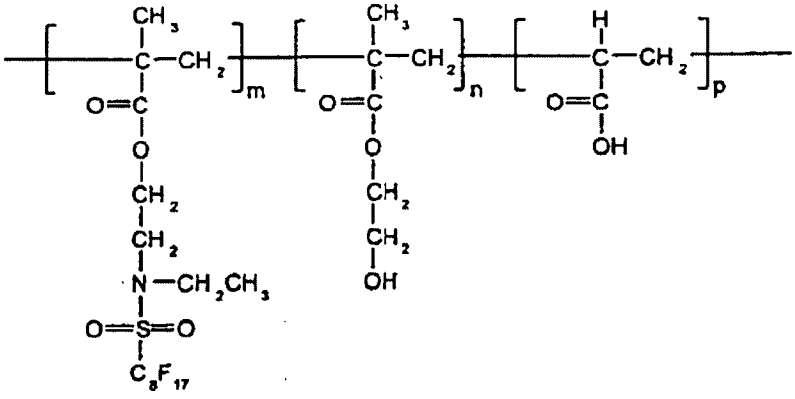
[0129] TCPA steht für Tetrachlorophthalsäure.

[0130] THDI steht für Desmodur® N-100, ein biuretisiertes Hexamethylendiisocyanat, erhältlich von der Firma Miles Chemical Corporation.

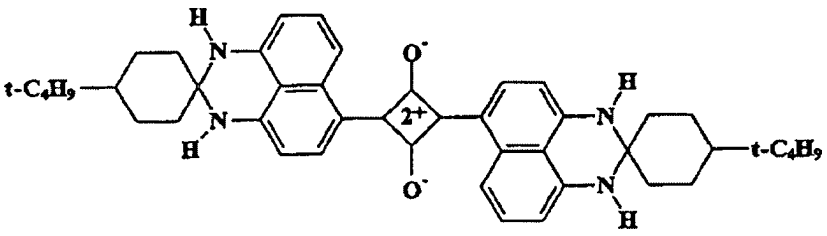
[0131] Das Antischleiermittel 1 (AF-1) hat die folgende Struktur



[0132] Das fluorierte Terpolymer A (FT-A-) hat die folgende Random-Polymerstruktur, worin m = 7 ist, n = 2 ist und p = 1 ist. Die Herstellung des fluorierten Terpolymer A wird beschrieben in der US-A-5 380 644.



[0133] Der Lichthofschutz-Farbstoff-1 (AH Farbstoff-1) hat die folgende Struktur. Die Herstellung dieser Verbindung wird beschrieben in Beispiel 1 der US-A-5 380 635.



[0134] Vinylsulfon-1 (VS-1) wird beschrieben in der offengelegten europäischen Patentanmeldung Nr. 0 600

589 A2 und hat die folgende Struktur.



[0135] Es wurden die folgenden Farbstoffe verwendet. Die Farbstoffe 1 bis 4 sind Farbstoffe dieser Erfindung.

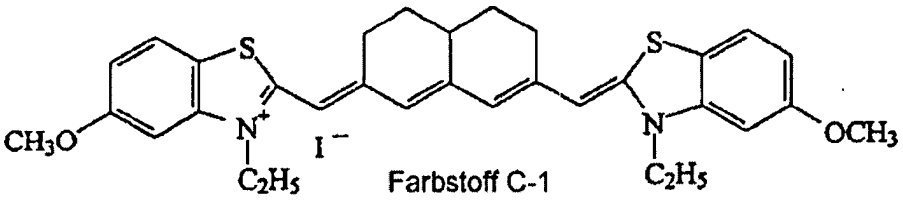
[0136] Die Farbstoffe C-1 bis C-4 sind Vergleichs-Farbstoffe.

[0137] Es wurden die folgenden Vergleichs-Farbstoffe untersucht:
Der Farbstoff C-1 ist ein rigidisierter Vergleichs-Farbstoff, der eine Methoxy (CH_3O-) Gruppe anstelle der Thiomethyl (CH_3S-) Gruppe enthält.

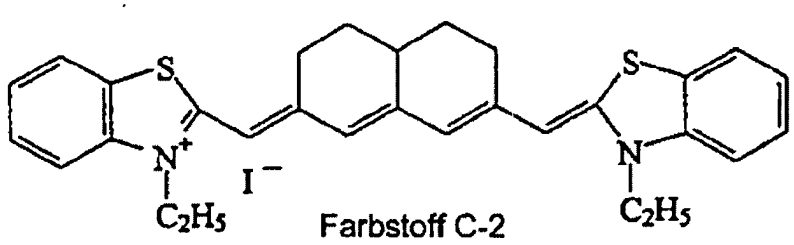
[0138] Der Farbstoff C-2 ist ein rigidisierter Vergleichs-Farbstoff, der ein Wasserstoffatom (H-) anstelle der Thiomethyl (CH_3S-) Gruppe enthält.

[0139] Der Farbstoff C-3 ist ein rigidisierter Vergleichs-Farbstoff, der eine Carboxyalkylgruppe anstelle der Ethylgruppe und ein Wasserstoffatom (H-) anstelle der Thiomethyl (CH_3S-) Gruppe enthält.

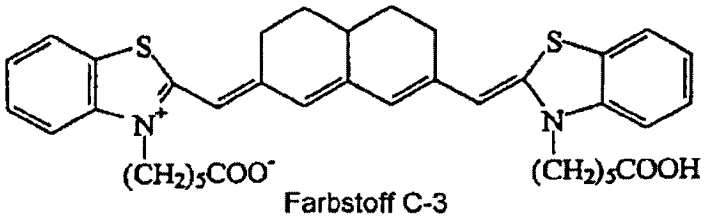
[0140] Der Farbstoff C-4 ist ein Vergleichs-Farbstoff, der eine nicht-rigidisierte Kette aufweist und ein Wasserstoffatom (H-) anstelle der Thiomethyl (CH_3S-) Gruppe.



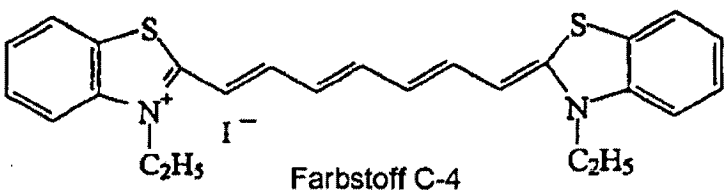
Farbstoff C-1



Farbstoff C-2



Farbstoff C-3



Farbstoff C-4

Herstellung von mit Iridium dotiertem Kern-Hüllen-Silberiodobromid

Emulsion:

[0141] Zu einer ersten Lösung (Lösung A) mit 30 g phthalierter Gelatine gelöst in 1500 ml deionisiertem Wasser, aufbewahrt bei 34°C, wurden gleichzeitig zugegeben: eine zweite Lösung (Lösung B) enthaltend Kaliumbromid und Kaliumiodid sowie eine dritte Lösung (Lösung C), die aus einer wässrigen Lösung bestand, die 1,4 bis 1,8 Mole Silbernitrat/l enthielt. Der pAg-Wert wurde bei einem konstanten Wert gehalten mittels eines pAg-Feedback-Regelkreises, wie er beschrieben wird in Research Disclosure Nr. 17643, sowie in den US-A-3 415 650; 3 782 954 und 3 821 002. Nachdem ein bestimmter Prozentsatz des gesamten zugeführten Silbernitrates zugegeben worden war, wurde die zweite Halogenidlösung (Lösung B) durch die Lösung D ersetzt, die Kaliumbromid und Iridiumsalz (2×10^{-5} Mole Ir/Mol Halogenid) enthielt, und die Lösung C wurde durch die Lösung E ersetzt.

[0142] Zum Zweck der Veranschaulichung wird unten das Verfahren zur Herstellung von 1 Mol der Emulsion beschrieben.

[0143] Die Lösung A wurde bei 32°C wie folgt hergestellt:

Gelatine	30 g
deionisiertes Wasser	1500 ml
0,1 M KBr	6 ml

der pH-Wert wurde eingestellt auf 5,0 mit 3N HNO_3

[0144] Die Lösung B wurde bei 25°C wie folgt hergestellt:

KBr	27,4 g
K1	3,3 g
deionisiertes Wasser	275,0 g

[0145] Die Lösung C wurde bei 25°C wie folgt hergestellt:

$AgNO_3$	42,5 g
deionisiertes Wasser	364,0 g

[0146] Die Lösungen B und C wurden mittels Düsen in die Lösung A während eines Zeitraums von 9,5 Minuten eingeführt.

[0147] Die Lösung D wurde bei 25°C wie folgt hergestellt:

KBr	179,0 g
K_2IrCl_6	0,010 g
deionisiertes Wasser	812,0 g

[0148] Die Lösung E wurde bei 25W wie folgt hergestellt:

$AgNO_3$	127,0 g
deionisiertes Wasser	1090,0 g

[0149] Die Lösungen D und E wurden mittels Düsen in die Lösung A während eines Zeitraums von 28,5 Minuten eingeführt.

[0150] Die Emulsion wurde mit Wasser gewaschen und danach entsalzt. Die mittlere Korngröße lag bei 0,045 µm, bestimmt durch abtastende Elektronenmikroskopie (SEM).

Herstellung von mit Iridium dotiertem vorgebildetem Silberhalogenid/Silber

Organische Salz-Dispersion:

[0151] Eine Dispersion aus Silberhalogenid/organischem Silbersalz wurde wie unten beschrieben hergestellt.

Dieses Material wird ebenfalls bezeichnet als Silberseifen-Dispersion oder -Emulsion.

I. Ingredienz

1. Vorgebildete Silberhalogenidemulsion 0,10 Mole bei 700 g/Mol in 1,25 Liter H_2O bei 42°C
2. 89,18 g in NaOH in 1,50 1 H_2O
3. 364,8 g in $AgNo_3$ in 2,5 1 H_2O
4. 118 g Fettsäure vom Typ Humko Typ 9718 (erhältlich von der Firma Witco. Co., Memphis, TN)
5. 570 g Fettsäure vom Typ Humko Typ 9022 (erhältlich von der Firma Witco. Co., Memphis, TN)
6. 19 ml konzentrierte HNO_3 in 50 ml H_2O

II. Reaktion

1. Die Ingredienzien #4 und #5 wurden bei 80°C in 13 Litern H_2O gelöst und 15 Minuten lang miteinander vermischt.
2. Das Ingredienz #2 wurde Stufe 1 bei 80°C zugegeben und 5 Minuten lang eingemischt, unter Bildung einer Dispersion.
3. Das Ingredienz #6 wurde der Dispersion bei 80°C zugesetzt, die Dispersion wurde auf 55°C abgekühlt und 25 Minuten lang gerührt.
4. Das Ingredienz #1 wurde der Dispersion bei 55°C zugesetzt und 5 Minuten lang eingemischt.
5. Das Ingredienz #3 wurde der Dispersion bei 55°C zugesetzt und 10 Minuten lang eingemischt.
6. Es wurde gewaschen, bis das Waschwasser einen Widerstand von 20000 Ohm/cm^2 aufwies.
7. Es wurde 72 Stunden lang bei 45°C getrocknet.

Homogenisierung von vorgebildeten Seifen (Homogenat):

[0152] Ein vorgebildetes Fettsäuresilbersalz-Homogenat wurde hergestellt durch Homogenisierung von 209 g der wie oben beschrieben hergestellten vorgebildeten Seife in Lösungsmittel sowie Butvar® B-79 Poly(vinylbutyral) nach dem folgenden Verfahren.

1. 209 g der vorgebildeten Seife wurden zu 780 g 2-Butanon und 11 g Butvar® B-79 zugegeben.
2. Die Dispersion wurde 10 Minuten lang vermischt und über Nacht bei 45°F aufbewahrt.
3. Es wurde bei 6000 psi homogenisiert.
4. Es wurde nochmals bei 6000 psi homogenisiert.

Herstellung von fotothermografischen Elementen:

[0153] 507 g des vorgebildeten Seifenhomogenates wurden 15 Minuten lang bei 55°F gerührt und es wurden 3,9 ml einer Pyridiniumhydrobromidperbromid (PHP) Lösung (hergestellt durch Lösung von 1,35 g PHP in 12 g Methanol) zugegeben. Nach 2 Stunden langem Rühren erfolgte eine Zugabe von 5,2 ml einer Calciumbromidlösung (hergestellt durch Auflösung von 1,0 g $CaBr_2$ in 8,00 g Methanol). Das Rühren wurde 30 Minuten lang fortgesetzt, worauf 117 g Butvar® B-79 Poly(vinylbutyral) zugegeben wurden. Nach Rühren über einen Zeitraum von zusätzlichen 30 Minuten wurden 27,3 g Permanax® WSO zugegeben und die Dispersion wurde weitere 15 Minuten lang gerührt. Dann wurden 2,73 g des Antischleiermittels AF-1 zugegeben, worauf 15 Minuten lang gerührt wurde. Hierauf wurden 1,39 g THDI in 12,3 g 2-Butanon zugegeben und die Dispersion wurde weitere 15 Minuten lang gerührt, worauf sie 15 Minuten lang auf 70°F erhitzt wurde.

[0154] Von dieser Dispersion wurden für jede Testprobe 100 g entnommen. Zu jeder dieser Proben wurde eine Lösung zugegeben, die enthielt:

a) 0,0061 bis 0,010 g des Sensibilisierungsfarbstoffes für das 1 molare Testniveau (hier bezeichnet als 1X) oder 0,0008 bis 0,001 g des Sensibilisierungsfarbstoffes für das 1/10 molare Testniveau (hier bezeichnet als 1/10X). Die Mengen wurden derart variiert, dass äquivalente Mol-Niveaus im Falle der verschiedenen Farbstoffe aufrechterhalten wurden;
b) 0,47 g CBBA; und
c) 0,043 g MMBI in 2,6 g Methanol.

[0155] Die Probe wurde dann 1,0 Stunden lang bei 70°F vermischt, bevor 0,368 g PHZ und 0,123 g TCPA zugesetzt wurden, wobei dabei zusätzliche 15 Minuten lang gerührt wurde, bevor die Probe aufgetragen wurde.

[0156] Eine Deckschichtlösung wurde hergestellt durch Vermischen der folgenden Materialien bei Raumtem-

peratur:

Material	Menge
2-Butanon	512,0 g
Methanol	61,0 g
CAB 171-155	48,0 g
4-MPA	2,08 g
FT-A- in Form einer 16% Feststoffe enthaltenden Lösung in 2-Butanon	3,3 g
Acryloid A-21 Harz	1,9 g
Vinylsulfon-1 (VS-1)	0,5 g

[0157] Die Proben wurden dann unter infrarotem Sicherheitslicht aufgetragen. Die fotothermografische Emulsion und die Deckschicht-Formulierungen wurden auf einen 7 mil (176 µm) starken, blau eingefärbten Polyethylenterephthalatträger aufgetragen, der eine Lichthofschutz-Rückschicht aufwies, die den AH Farbstoff-1 in dem CAB 381-20 Harz enthielt. Ein dualer Messer-Beschichter wurde verwendet. Dieses Gerät bestand aus zwei in Serie geschalteten Messer-Beschichtungsblättern. Der Träger wurde zu einer Länge geschnitten, die geeignet war für das Volumen der verwendeten Lösung und nach Anheben der schwenkbaren Messer auf dem Beschichterbett in Position gebracht. Die Messer wurden dann heruntergelassen und in Stellung blockiert. Die Höhe der Messer wurde mit Keilen justiert, die durch Schraubköpfe gesteuert wurden und sie wurde mit einer elektronischen Messeinrichtung gemessen. Das Messer #1 wurde auf Höhe angehoben entsprechend der Dicke des Trägers plus der erwünschten nassen Dicke der Emulsionsschicht (Schicht #1). Das Messer #2 wurde auf eine Höhe angehoben, die gleich war der erwünschten Dicke des Trägers plus der erwünschten nassen Dicke der Emulsionsschicht (Schicht #1) plus der erwünschten nassen Dicke der Deckschicht (Schicht #2).

[0158] Die fotothermografische Emulsionsschicht wurde in einer nassen Dicke von 3,7 mil (94 µm) auf den Träger aufgetragen. Die Deckschicht wurde auf die fotothermografische Emulsionsschicht in einer nassen Dicke von 5,3 mil (135 µm) auf den Träger aufgetragen. Das fotothermografische Element wurde 4 Minuten lang bei 175°F (79,4°C) getrocknet.

Sensitometrische und thermische Stabilitäts-Messungen:

[0159] Die durch Beschichtung hergestellten und getrockneten fotothermografischen Elemente wurden zu Streifen von 1,5 Inch mal 8 Inch (3,8 cm × 20,3 cm) zerschnitten und mit einem Lasersensitometer exponiert, das eine 809 nm, 150 mW Laserdiode enthielt. Nach der Exponierung wurden die Filmstreifen entwickelt durch 15 Sekunden langes Erhitzen auf 255°F (124°C) unter Erzeugung eines Bildes.

[0160] Die erhaltenen Bilder wurden dann untersucht mittels eines nach Kundenwünschen angefertigten Computer-abgetasteten Densitometers und es wurde angenommen, dass die Messungen vergleichbar waren mit Messungen, erhalten mittels eines im Handel erhältlichen Densitometers. Die sensitometrischen Ergebnisse umfassten die Dmin-Werte, Dhi, die Empfindlichkeit-2, die Empfindlichkeit-3, den mittleren Kontrast-3, den mittleren Kontrast-3 und Dmax.

[0161] Dmin ist die Dichte der nicht-exponierten Bereiche nach der Entwicklung. Es ist das Mittel der acht niedrigsten Dichtewerte auf der exponierten Seite der Bezugsmarkierung.

[0162] Dhi ist der Dichtewert entsprechend einer Exponierung, die um 1,40 Log E größer ist als die Exponierung entsprechend 0,20 über Dmin. E ist die Exponierung in ergs/cm^2.

[0163] Die Empfindlichkeit-2 ist der Log 1/E +4, der benötigt wird zur Erzielung einer Dichte von 1,00 über Dmin. E ist die Exponierung in ergs/cm^2.

[0164] Die Empfindlichkeit-3 ist der Log 1/E + 4, der benötigt wird zur Erzielung einer Dichte von 2,90 über Dmin. E ist die Exponierung in ergs/cm^2. Die Empfindlichkeit-3 ist wichtig für die Untersuchung des Exponierungs-Ansprechvermögens eines fotothermografischen Elementes bei Exponierung mit Lichtquellen hoher Intensität.

[0165] AC-1 (mittlerer Kontrast 1) ist die Neigung der Geraden, welche die Dichtepunkte 0,60 und 2,00 über Dmin verbindet.

[0166] AC-3 (mittlerer Kontrast 3) ist die Neigung der Geraden, die die Dichtepunkte 2,40 und 2,90 über Dmin verbindet.

[0167] Dmax ist der höchste Dichtewert auf der exponierten Seite der Bezugsmarkierung.

Beispiel 1

[0168] Beispiel 1 vergleicht den Farbstoff-2 mit dem Farbstoff C-4 und zeigt, dass fotothermografische Emulsionen, die Sensibilisierungsfarbstoffe enthalten, die eine Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring aufweisen, zu fotothermografischen Elementen führen, die eine höhere Empfindlichkeit, einen höheren Kontrast und niedrigere Dmin-Werte aufweisen als ein entsprechender Farbstoff ohne eine Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring. Farbstoff-2 ist ein Farbstoff dieser Erfindung. Farbstoff C-4 ist ein Vergleichs-Farbstoff. Δ stellt die Verbesserung des Farbstoffes dieser Erfindung gegenüber dem Vergleichs-Farbstoff (C-4) dar.

Menge	Verbindung	Dmin	Dhi	Empfindlichkeit-2	Empfindlichkeit-3	AC-1	AC-3
1X	Farbstoff C-4	0,252	---	1,27	0,75	4,73	2,14
1X	Farbstoff-2	0,229	---	1,46	1,07	5,37	3,19
Δ		-0,023		0,19	0,32	0,64	1,05

Beispiel 2

[0169] Beispiel 2 vergleicht den Farbstoff-1 und den Farbstoff-4 mit dem Farbstoff C-2 und zeigt, dass fotothermografische Emulsionen mit Sensibilisierungsfarbstoffen mit sowohl einer Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring und mit einer rigidisierten Kette zu fotothermografischen Elementen führen, die eine höhere Empfindlichkeit, einen höheren Kontrast und niedrigere Dmin-Werte haben als ein ähnlicher Farbstoff mit einer rigidisierten Kette, jedoch ohne eine Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring. Der Farbstoff-1 und der Farbstoff-4 sind Farbstoffe dieser Erfindung. Der Farbstoff C-2 ist ein Vergleichs-Farbstoff. Δ stellt die Verbesserung des entsprechenden Farbstoffes dieser Erfindung gegenüber dem Vergleichs-Farbstoff (C-2) dar.

Menge	Verbindung	Dmin	Dhi	Empfindlichkeit-2	Empfindlichkeit-3	AC-1	AC-3
1X	Farbstoff C-2	0,274	---	1,39	0,86	4,33	2,41
1X	Farbstoff-1	0,247	---	1,96	1,57	6,11	3,00
Δ		-0,027		0,57	0,71	1,78	0,59
1X	Farbstoff-4	0,231	3,69	1,89	1,37	5,58	2,22*

* schlechterer Wert als im Falle des Vergleichs-Farbstoffes

Beispiel 3

[0170] Beispiel 3 vergleicht den Farbstoff-1 mit dem Farbstoff C-3 und zeigt, dass fotothermografische Emulsionen, die Sensibilisierungsfarbstoffe enthalten mit sowohl einer Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring und die eine rigidisierte Kette aufweisen, zu fotothermografischen Elementen führen, die eine höhere Empfindlichkeit, einen höheren Kontrast und niedrigere Dmin-Werte aufweisen als ein ähnlicher Farbstoff mit einer rigidisierten Kette und einer Alkylcarboxygruppe, jedoch ohne eine Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring. Der Farbstoff-1 ist ein Farbstoff dieser Erfindung. Der Farbstoff C-3 ist ein Vergleichs-Farbstoff. Δ stellt die Verbesserung des Farbstoffes dieser Erfindung gegenüber dem Vergleichs-Farbstoff (C-2) dar.

Menge	Verbindung	Dmin	Dhi	Empfind-lichkeit-2	Empfind-lichkeit-3	AC-1	AC-3
1X	Farbstoff C-3	0,275	3,58	1,83	1,20	4,41	1,74
1X	Farbstoff-1	0,247	3,65	2,02	1,52	5,80	2,14
Δ		-0,028		0,19	0,32	1,39	0,40

Beispiele 4–5

[0171] Die Beispiele 4 und 5 vergleichen wiederum den Farbstoff-1 mit dem Farbstoff C-3 und sie zeigen, dass fotothermografische Emulsionen mit Sensibilisierungsfarbstoffen mit sowohl einer Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring und mit einer rigidisierten Kette zu fotothermografischen Elementen führen, die eine höhere Empfindlichkeit aufweisen, einen höheren Kontrast (lediglich AC-1) und niedrigere Dmin-Werte, selbst bei Verwendung in der 1/10 molaren Menge (1/10X) im Vergleich zu einem ähnlichen Farbstoff mit einer rigidisierten Kette und einer Alkylcarboxygruppe, jedoch ohne eine Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring. Der Farbstoff-1 ist ein Farbstoff dieser Erfindung. Der Farbstoff C-3 ist ein Vergleichs-Farbstoff.

Beispiel 4

Menge	Verbindung	Dmin	Dhi	Empfind-lichkeit-2	Empfind-lichkeit-3	AC-1	AC-3
1X	Farbstoff C-3	0,256	3,61	1,89	1,29	4,63	1,98
1X	Farbstoff-1	0,241	3,75	2,10	1,62	5,67	2,41
1/10X	Farbstoff-1	0,235	3,51	2,05	1,45	5,56	1,74

Beispiel 5

Menge	Verbindung	Dmin	Dhi	Empfind-lichkeit-2	Empfind-lichkeit-3	AC-1	AC-3
1/10X	Farbstoff C-3	0,233	---	1,55	1,01	4,57	2,24
1X	Farbstoff C-3	0,260	3,63	1,85	1,30	4,92	2,14
1/10X	Farbstoff-1	0,228	3,85	1,98	0,56	6,17	3,03

Beispiel 6

[0172] Beispiel 6 vergleicht den Farbstoff-3 mit dem Farbstoff C-3 und zeigt wiederum, dass fotothermografische Emulsionen mit Sensibilisierungsfarbstoffen mit zwei Thiomethylgruppen (CH_3S-) an jedem Benzothiazolring und mit einer rigidisierten Kette zu fotothermografischen Elementen führen, die eine höhere Empfindlichkeit aufweisen, einen höheren Kontrast und niedrigere Dmin-Werte als ein ähnlicher Farbstoff mit einer rigidisierten Kette und einer Alkylcarboxygruppe, jedoch ohne eine Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring. Der Farbstoff-3 ist ein Farbstoff dieser Erfindung. Der Farbstoff C-3 ist ein Vergleichs-Farbstoff. Δ stellt die Verbesserung des Farbstoffes dieser Erfindung gegenüber dem Vergleichs-Farbstoff dar.

Menge	Verbindung	Dmin	Dhi	Empfind-lichkeit-2	Empfind-lichkeit-3	AC-1	AC-3
1X	Farbstoff C-3	0,275	3,58	1,83	1,20	4,41	1,74
1X	Farbstoff-3	0,261	3,60	1,89	1,35	5,28	2,03
Δ		-0,014		0,06	0,15	0,87	0,29

Beispiel 7

[0173] Beispiel 7 vergleicht den Farbstoff-1 mit dem Farbstoff C-3 und zeigt, dass fotothermografische Emulsionen mit Sensibilisierungsfarbstoffen mit Thiomethylgruppen (CH_3S-) an jedem Benzothiazolring und mit einer rigidisierten Kette zu fotothermografischen Elementen fuhren, die eine längere Aufbewahrungsstabilität aufweisen (Topfzeit) im Vergleich zu einem ähnlichen Farbstoff mit einer rigidisierten Kette und einer Alkylcarboxygruppe, jedoch ohne eine Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring. Wiederum wurden höhere Empfindlichkeiten, ein höherer Kontrast und niedrigere Dmin-Werte erhalten bei Verwendung der Farbstoffe dieser Erfindung. Der Farbstoff-1 ist ein Farbstoff dieser Erfindung. Der Farbstoff C-3 ist ein Vergleichs-Farbstoff. Δ stellt die Veränderung in den Eigenschaften für den Farbstoff dieser Erfindung und den Vergleichs-Farbstoff (C-3) dar.

Menge	Verbindung	Bedingungen	Dmin	Dhi	Empfind-lichkeit-2	Empfind-lichkeit-3	AC-1	AC-3
1X	Farbstoff C-3	Ausgangs-sensitometrie	0,238	3,45	1,73	1,13	4,00	1,79
1X	Farbstoff C-3	25 Std. Topf-zeit bei 55°F	0,292	3,61	1,75	1,21	4,53	2,01
Δ			0,054		0,02	0,08	0,53	0,22
1X	Farbstoff-1	Ausgangs-sensitometrie	0,230	3,67	1,94	1,50	5,13	2,77
1X	Farbstoff-1	25 Std. Topf-zeit bei 55°F	0,244	3,88	1,98	1,62	5,51	3,93
Δ			0,014		0,04	0,12	0,38	1,16

Beispiel 8

[0174] Beispiel 8 vergleicht wiederum den Farbstoff-1 mit dem Farbstoff C-3 und zeigt, dass fotothermografische Emulsionen mit Sensibilisierungsfarbstoffen mit Thiomethylgruppen (CH_3S-) an jedem Benzothiazolring sowie mit einer rigidisierten Kette zu fotothermografischen Elementen fuhren, die heißere Trocknungsbedingungen ertragen können im Vergleich zu einem ähnlichen Farbstoff mit einer rigidisierten Kette und einer Alkylcarboxygruppe, jedoch ohne eine Thiomethylgruppe (CH_3S-) an dem Benzothiazolring. Wiederum wurden höhere Empfindlichkeiten, ein höherer Kontrast und niedrigere Dmin-Werte erhalten im Falle der Farbstoffe dieser Erfindung. Der Farbstoff-1 stellt einen Farbstoff dieser Erfindung dar. Der Farbstoff C-3 ist ein Vergleichs-Farbstoff. Δ stellt die Veränderung in den Eigenschaften im Falle des Farbstoffes dieser Erfindung und im Falle des Vergleichs-Farbstoffes (C-3) dar.

Menge	Verbindung	Bedingungen	Dmin	Dhi	Empfind-lichkeit-2	Empfind-lichkeit-3	AC-1	AC-3
1X	Farbstoff C-3	175°F/4 Min. Trocknung – Std.	0,227	3,68	1,81	1,30	5,18	2,12
1X	Farbstoff C-3	205°F/4 Min. Trocknung	0,220	---	1,43	---	2,82	---
Δ			-0,007		-0,38		-2,36	
1/10X	Farbstoff-1	175°F/4 Min. Trocknung – Str.	0,212	3,85	1,868	1,54	5,63	5,14
1/10X	Farbstoff-1	205°F/4 Min. Trocknung	0,209	---	1,63	1,05	4,18	1,94
Δ			-0,003		-0,23	-0,49	-1,45	-3,20

Beispiel 9

[0175] Beispiel 9 ist ein zusätzlicher Vergleich zwischen einer Thioalkyl- und Alkoxysubstitution an dem Benzothiazolring und veranschaulicht weiterhin die besonderen Vorteile, die durch eine Thioalkylsubstitution erzielt werden. Das Beispiel veranschaulicht auch die zusätzliche Verbesserung, die erzielt wird durch Einführung eines Supersensibilisierungsmittels gemeinsam mit den Farbstoffen mit einer Thioalkylgruppe in das fotothermografische Element.

[0176] Fotothermografische Elemente wurden hergestellt, beschichtet und getrocknet wie zuvor beschrieben. Es wurden vier Farbstoffe miteinander verglichen.

[0177] Die Proben 9-1 bis 9-10 wurden zu Vergleichszwecken hergestellt.

[0178] Die Probe 9-1 enthält den Farbstoff C-3 in der 1X Menge zusammen mit 5-Methyl-2-mercaptobenzimidazol als Supersensibilisierungsmittel.

[0179] Die Probe 9-2 enthält den Farbstoff 1 in der 1X Menge zusammen mit 5-Methyl-2-mercaptobenzimidazol als Supersensibilisierungsmittel.

[0180] Die Probe 9-3 enthält den Farbstoff 1 in der 1/10X Menge zusammen mit 5-Methyl-2-mercaptobenzimidazol als Supersensibilisierungsmittel.

[0181] Die Probe 9-4 enthält den Farbstoff C-2 in der 1X Menge zusammen mit 5-Methyl-2-mcreaptobenzimidazol als Supersensibilisierungsmittel.

[0182] Die Probe 9-5 enthält den Farbstoff C-2 in der 1/10X Menge zusammen mit 5-Methyl-2-mercaptobenzimidazol als Supersensibilisierungsmittel.

[0183] Die Probe 9-6 enthält den Farbstoff C-1 in der 1X Menge zusammen mit 5-Methyl-2-mercaptobenzimidazol als Supersensibilisierungsmittel.

[0184] Die Probe 9-7 enthält den Farbstoff 1 in der 1/10X Menge zusammen mit 5-Methyl-2-mercaptobenzimidazol als Supersensibilisierungsmittel.

[0185] Die Probe 9-8 enthält den Farbstoff 1 in der 1X Menge ohne Supersensibilisierungsmittel.

[0186] Die Probe 9-9 enthält den Farbstoff C-2 in der 1X Menge ohne Supersensibilisierungsmittel.

[0187] Die Probe 9-10 enthält den Farbstoff C-1 in der 1X Menge ohne Supersensibilisierungsmittel.

[0188] Die unten zusammengefassten Daten zeigen, dass geringere Mengen der Farbstoffe dieser Erfindung

(1/10X) zu guten Ergebnissen fuhren im Vergleich zu größeren Mengen an Farbstoffen einer analogen Struktur, jedoch ohne Thioalkylgruppen.

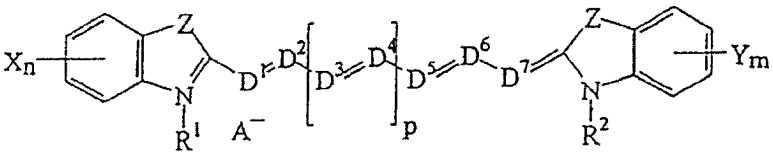
[0189] Die Proben 9-9 und 9-10 zeigen, dass unter den oben beschriebenen Bildaufzeichnungs- und Entwicklungsbedingungen Farbstoffe, die keine Thioalkylgruppe an dem Benzothiazolring aufweisen, zu fotothermografischen Elementen mit Fotoempfindlichkeiten fuhren, die zu gering zur Messung sind, selbst bei Verwendung der 150 mW Laserdiode, die im Falle der Beispiele verwendet wurde.

Probe	Farbstoff	Dmin	Dhi	Empfind-lichkeit-2	Empfind-lichkeit-3	AC-1	AC-3	Dmax
9-1	Farbstoff C-3 1X	0,245	3,91	1,76	1,28	4,88	2,80	3,97
9-2	Farbstoff-1 1X	0,240	3,39	1,92	1,53	6,01	3,04	4,02
9-3	Farbstoff 1 1/10X	0,221	3,91	1,84	1,43	5,49	3,04	3,97
9-4	Farbstoff C-2 1X	0,242	*	1,06	*	4,42	*	2,95
9-5	Farbstoff C-2 1/10X	0,255	*	0,84	*	*	*	1,96
9-6	Farbstoff C-1 1X	0,247	*	1,34	0,79	4,20	2,16	3,35
9-7	Farbstoff C-1 1/10X	0,230	*	1,19	*	4,08	*	3,15
9-8	Farbstoff 1 1X	0,233	*	1,39	0,87	4,97	2,22	3,49
9-9	C-2 1X	@	@	@	@	@	@	@
9-10	C-1 1X	@	@	@	@	@	@	@

*Wert zu gering zur Messung @ Photoempfindlichkeit zu gering zur Messung

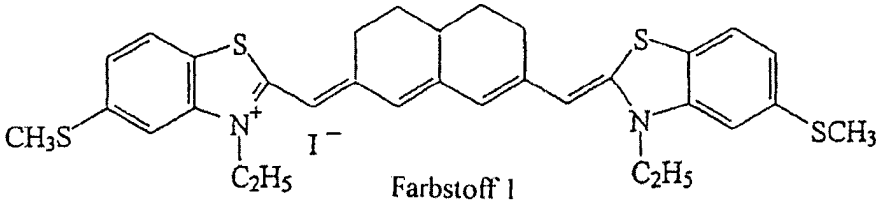
Patentansprüche

1. Trockenverarbeitbares, wärmeentwickelbares fotothermografisches Element mit einem Träger, auf dem sich mindestens eine fotosensitive, ein Bild erzeugende Schicht befindet, die enthält:
(a) ein fotosensitives Silberhalogenid;
(b) einen nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten;
(c) ein Reduktionsmittel für Silberionen;
(d) ein Bindemittel; und
(e) eine spektral sensibilisierende Menge einer Verbindung der Formel:

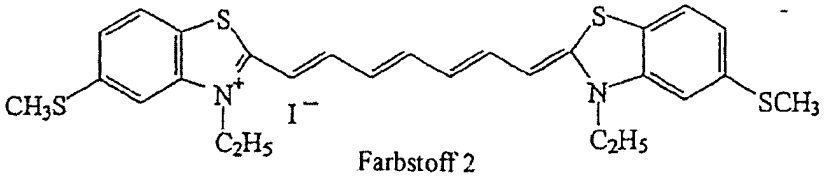


worin:
Z steht für S;
R^1 und R^2 stehen für Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die verschieden sind von Carboxy-substituierten Alkylgruppen;
X und Y stehen für Thioalkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
n = 0 bis 4 ist;
m = 0 bis 4 ist;
die Summe von m plus n mindestens 1 beträgt;
D^1 bis D^2 jeweils unabhängig voneinander stehen für eine Methingruppe, und wobei benachbarte Methingruppen, ausgewählt aus D^2, D^3, D^4, D^5 und D^6 zyklische Gruppen bilden können;
p = 0 oder 1 ist; und
A^- ein Anion darstellt.

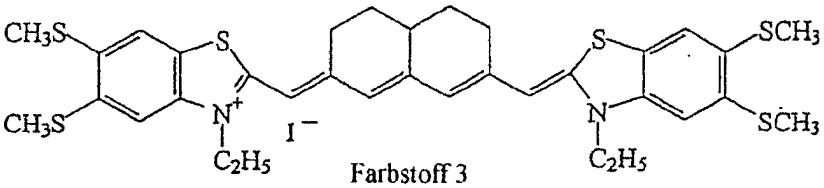
2. Element nach Anspruch 1, in dem die Verbindung ein Farbstoff einer der folgenden Formeln ist:



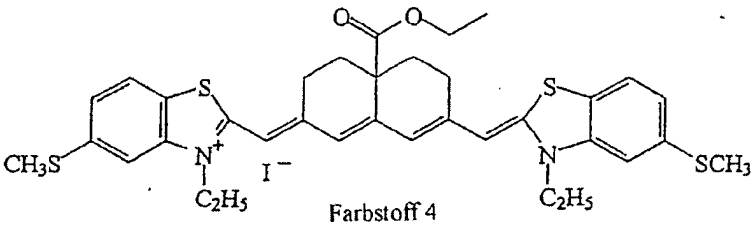
Farbstoff 1



Farbstoff 2



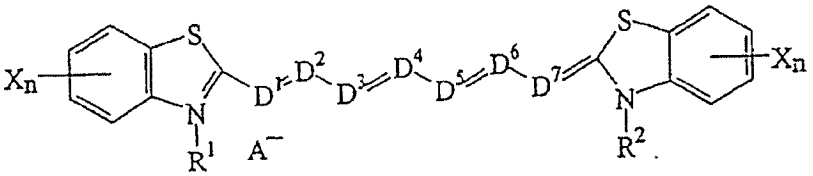
Farbstoff 3



Farbstoff 4

3. Trockenverarbeitbares, wärmeentwickelbares fotothermografisches Element mit einem Träger. auf dem sich mindestens eine fotosensitive, ein Bild erzeugende Schicht befindet, die enthält:
(a) ein fotosensitives Silberhalogenid;
(b) einen nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten;
(c) ein Reduktionsmittel für Silberionen;
(d) ein Bindemittel; und

(e) eine spektral sensibilisierende Menge einer Verbindung der Formel:

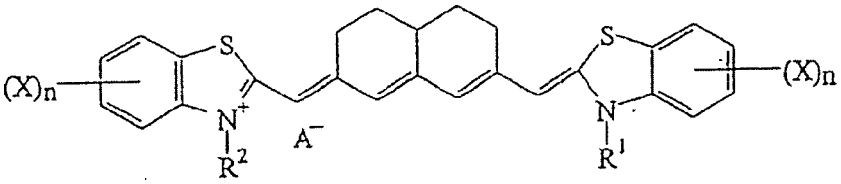


worin:
X unabhängig voneinander steht für eine Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
D^1 bis D^2 jeweils unabhängig voneinander stehen für eine Methingruppe, und wobei benachbarte Methingruppen, ausgewählt aus D^2, D^3, D^4, D^5 und D^6 zyklische Gruppen bilden können;
n unabhängig voneinander steht für 0, 1 oder 2, wobei die Summe von sämtlichen n bei mindestens 1 liegt;
R^1 und R^2 für Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, die sich von Carboxy-substituierten Alkylgruppen unterscheiden; und
A^- ein Anion ist.

4. Element nach Anspruch 3, worin mindestens zwei benachbarte Methingruppen, ausgewählt aus D^2, D^3, D^4, D^5 und D^6 eine carbozyklische Ringstruktur bilden.

5. Element nach Anspruch 3, worin die carbozyklische Ringstruktur eine Tetrahydronaphthylgruppe umfasst.

6. Trockenverarbeitbares, wärmeentwickelbares fotothermografisches Element mit einem Träger, auf dem sich mindestens eine fotosensitive, ein Bild erzeugende Schicht befindet, die enthält:
(a) ein fotosensitives Silberhalogenid;
(b) einen nicht-fotosensitiven, reduzierbaren Silberlieferanten;
(c) ein Reduktionsmittel für Silberionen;
(d) ein Bindemittel; und
(e) eine spektral sensibilisierende Menge einer Verbindung der Formel:



worin:
X unabhängig voneinander steht für eine Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
n unabhängig voneinander steht für 0, 1 oder 2, wobei die Summe von sämtlichen n bei mindestens 1 liegt;
R^1 und R^2 für Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stehen, die sich von Carboxy-substituierten Alkylgruppen unterscheiden; und
A^- ein Anion ist.

7. Fotothermografisches Element nach Anspruch 6, in dem das Silberhalogenid besteht aus Silberbromid, Silberchlorid, Silberiodid, Silberchlorobromid, Silberbromoiodid, Silberchlorobromoiodid oder Mischungen hiervon.

8. Fotothermografisches Element nach Anspruch 6, in dem der reduzierbare Silberlieferant ein Silbersalz einer Fettsäure ist.

9. Fotothermografisches Element nach Anspruch 8, in dem der nicht-fotosensitive, reduzierbare Silberlieferant ein Silbersalz einer C_1- bis C_{30}-Carboxylsäure ist.

10. Fotothermografisches Element nach Anspruch 9, in dem der nicht-fotosensitive Silberlieferant Silberbehenat ist.

11. Fotothermografisches Element nach Anspruch 6, in dem das Bindemittel ein hydrophobes polymeres Bindemittel ist.

12. Fotothermografisches Element nach Anspruch 11, in dem das Bindemittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polyvinylbutyral, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatpropionat und Vinylharzen.

13. Fotothermografisches Element nach Anspruch 6, in dem das Bindemittel hydrophob ist, und n jeweils für 1 oder 2 steht.

14. Fotothermografisches Element nach Anspruch 6, in dem das Reduktionsmittel ein gehindertes Phenol ist.

15. Fotothermografisches Element nach Anspruch 14, in dem das gehinderte Phenol ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Binaphtholen, Biphenolen, Bis(hydroxynaphthyl)methanen, Bis(hydroxyphenyl)methanen, gehinderten Phenolen und Naphtholen.

16. Fotothermografisches Element nach Anspruch 15, in dem das gehinderte Phenol ein Bis(hydroxyphenyl)methan ist.

17. Fotothermografisches Element nach Anspruch 6, in dem die Gruppen R^1 und R^2 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen.

18. Fotothermografisches Element nach Anspruch 17, in dem R^1 und R^2 Ethylgruppen sind.

19. Fotothermographisches Element nach Anspruch 6, in dem jeder X-Substituent unabhängig voneinander eine Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen umfasst, und n jeweils für 1 oder 2 steht.

20. Fotothermografisches Element nach Anspruch 6, in dem die Konzentration der spektral sensibilisierenden Verbindung im Bereich von 2×10^{-8} bis 4×10^{-2} Molen Farbstoff pro Mol Silber in der Emulsionsschicht liegt.

21. Fotothermografisches Element nach den Ansprüchen 1, 3 oder 6 mit einem Supersensibilisierungsmittel in der das Bild erzeugenden Schicht.

22. Fotothermografisches Element nach den Ansprüchen 1, 3 oder 6 mit einem Supersensibilisierungsmittel in jeder, ein Bild erzeugenden Schicht, wobei das Supersensibilisierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer heteroaromatischen Mercapto- oder Disulfid-Verbindung, einem Mercapto-substituierten Benzimidazol, Mercapto-substituierten Benzoxazolen und Mercapto-substituierten Benzothiazolen.

23. Fotothermografisches Element nach Anspruch 22, in dem n jeweils für 1 oder 2 steht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen