



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 60 2005 002 358 T2 2008.05.29

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 735 661 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 60 2005 002 358.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US2005/011720

(96) Europäisches Aktenzeichen: 05 732 005.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2005/106581

(86) PCT-Anmeldetag: 05.04.2005

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 10.11.2005

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 27.12.2006

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 05.09.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.05.2008

(51) Int Cl.⁸: G03C 1/498 (2006.01)

C07F 1/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

826417 16.04.2004 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

HASBERG, Dirk Jason, Rochester, New York
14626, US; ZOU, Chaofeng, Maplewood,
Minnesota 55119, US

(74) Vertreter:

WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und
Rechtsanwälte, 80538 München

(54) Bezeichnung: THERMISCH ENTWICKELBARE MATERIALIEN, DIE ORGANISCHE SILBERSALZE ENTHALTEN

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

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

Beschreibung**BEREICH DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung betrifft hoch empfindliche, thermisch entwickelbare Materialien, wie zum Beispiel thermografische und fotothermografische Materialien, die organische Silbersalze mit einer stäbchenförmigen Morphologie enthalten. Sie betrifft auch Verfahren zum Ausbilden von Bildern mit verringertem Schleier. Darüber hinaus betrifft sie ein Verfahren zum Herstellen von Silbersalzpartikeln von Verbindungen mit einer Iminogruppe, die eine stäbchenförmige Morphologie aufweisen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Silberhaltige fotothermografische Bebilderungsmaterialien (das heißtt, thermisch entwickelbare, lichtempfindliche Bebilderungs- bzw. Bilderzeugungsmaterialien), die mit aktinischer Strahlung bebildert und dann unter Verwendung von Wärme ohne Nassverarbeitung entwickelt werden, sind seit vielen Jahren im Stand der Technik bekannt. Derartige Materialien werden in einem Aufzeichnungsverfahren verwendet, bei dem ein Bild durch bildweise Belichtung des fotothermografischen Materials mit spezifischer elektromagnetischer Strahlung ausgebildet und durch Verwendung von thermischer Energie entwickelt wird. Diese Materialien, die auch als "Trockensilber"-Materialien bekannt sind, enthalten im Allgemeinen einen Träger, auf dem beschichtet sind: (a) ein Fotokatalysator (das heißtt, eine lichtempfindliche Verbindung, wie zum Beispiel Silberhalogenid), der nach einer solchen Belichtung ein Latentbild in belichteten Körnchen erzeugt, die als ein Katalysator für die nachfolgende Erzeugung eines Silberbildes in einem Entwicklungsschritt wirken können, (b) eine relativ oder vollständig nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen, (c) eine reduzierende Zusammensetzung (üblicherweise mit einem Entwickler) für die reduzierbaren Silberionen, und (d) ein hydrophiles oder hydrophobes Bindemittel. Das Latentbild wird dann durch Anwendung von thermischer Energie entwickelt.

[0003] In fotothermografischen Materialien erzeugt Belichtung des fotografischen Silberhalogenids mit Licht kleine, Silberatome (Ag^0)_n enthaltende Cluster. Die bildweise Verteilung dieser Cluster, die im Stand der Technik als ein Latentbild bekannt ist, ist im Allgemeinen durch einfache Mittel nicht sichtbar. Daher muss das lichtempfindliche Material durch die Reduktion von Silberionen, die sich in katalytischer Nähe zu Silberhalogenidkörnchen befinden, die die silberhaltigen Cluster des Latentbildes enthalten, weiter entwickelt werden, um ein sichtbares Bild zu erzeugen. Dies erzeugt ein Schwarz-Weiß-Bild. Die nicht lichtempfindliche Silberquelle wird katalytisch reduziert, um das sichtbare negative Schwarz-Weiß-Bild zu erzeugen, wobei im Allgemeinen viel von dem Silberhalogenid als Silberhalogenid erhalten bleibt und nicht reduziert wird. In den meisten Fällen ist die Quelle aus reduzierbaren Silberionen ein organisches Silbersalz, in dem Silberionen mit organischen, Silber koordinierenden Liganden komplexiert sind.

[0004] Thermografische Materialien sind ihrer Natur nach ähnlich, außer dass der Fotokatalysator weggelassen wird, und Bebilderung und Entwicklung gleichzeitig unter Verwendung eines thermischen Bebilderungs- bzw. Bilderzeugungsmittels ausgeführt werden. Derartige Materialien enthalten auch ein organisches Silbersalz, das reduzierbare Silberionen bereitstellt, die für Bilderzeugung erforderlich sind.

Unterschiede Zwischen Fotothermografie und Fotografie

[0005] Im Bereich der Bilderzeugung ist sei langem anerkannt, dass das Feld der Fotothermografie sich klar von dem der Fotografie unterscheidet. Fotothermografische Materialien unterscheiden sich signifikant von herkömmlichen fotografischen Silberhalogenidmaterialien, die ein Verarbeiten mit wässrigen Verarbeitungslösungen erfordern.

[0006] In fotothermografischen Bilderzeugungsmaterialien wird ein sichtbares Bild durch Wärme als ein Ergebnis der Reaktion eines in dem Material enthaltenen Entwicklers erzeugt. Erwärmen bei 50°C oder höher ist für diese Trockenentwicklung wesentlich. Im Gegensatz dazu erfordern herkömmliche fotografische Bilderzeugungsmaterialien ein Verarbeiten in wässrigen Verarbeitungsbädern bei moderateren Temperaturen (von 30°C bis 50°C), um ein sichtbares Bild zu erzeugen.

[0007] In fotothermografischen Materialien wird nur eine kleine Menge an Silberhalogenid verwendet, um Licht einzufangen, und es wird eine nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen (zum Beispiel ein Silbercarboxylat oder ein Silberbenzotriazol) verwendet, um das sichtbare Bild unter Verwendung von thermischer Entwicklung zu erzeugen. Somit dient das bebilderte lichtempfindliche Silberhalogenid als ein Katalysator für das physikalische Entwicklungsverfahren, das die nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren

Silberionen und das enthaltene Reduktionsmittel einschließt. Im Gegensatz dazu verwenden auf herkömmliche Weise nass verarbeitete, fotografische Schwarz-Weiß-Materialien nur eine Form von Silber (das heißt Silberhalogenid), die bei chemischer Entwicklung wenigstens teilweise selbst in das Silberbild umgewandelt wird, oder die bei physikalischer Entwicklung das Zusetzen einer externen Silberquelle (oder anderer reduzierbarer Metallionen, die schwarze Bilder bei Reduktion zu dem entsprechenden Metall erzeugen) erfordert. Somit erfordern fotothermografische Materialien pro Flächeneinheit eine Menge an Silberhalogenid, die nur ein Bruchteil dessen ist, was in herkömmlichen nass verarbeiteten Materialien verwendet wird.

[0008] In fotothermografischen Materialien ist die gesamte "Chemie" für eine Bilderzeugung in dem Material selbst enthalten. Zum Beispiel enthalten solche Materialien einen Entwickler (das heißt ein Reduktionsmittel für die reduzierbaren Silberionen) was bei herkömmlichen fotografischen Materialien üblicherweise nicht der Fall ist. Selbst bei sogenannter "Sofortbild-Fotografie" ist die Entwicklerchemie physikalisch von dem lichtempfindlichen Silberhalogenid getrennt, bis eine Entwicklung gewünscht wird. Das Inkorporieren des Entwicklers in fotothermografische Materialien kann zu einer verstärkten Ausbildung von verschiedenen Arten an "Schleier" oder anderen unerwünschten sensitometrischen Nebenwirkungen führen. Daher wurden große Anstrengungen bei der Darstellung und Herstellung von fotothermografischen Materialien unternommen, um diese Probleme zu minimieren.

[0009] Darüber hinaus bleibt in fotothermografischen Materialien das nicht belichtete Silberhalogenid nach einer Entwicklung im Allgemeinen intakt und muss das Material gegen weitere Bilderzeugung und Entwicklung stabilisiert werden. Im Gegensatz dazu wird Silberhalogenid aus herkömmlichen fotografischen Materialien nach Lösungsentwicklung (das heißt in dem wässrigen Fixierungsschritt) entfernt, um weitere Bilderzeugung zu verhindern.

[0010] Da fotothermografische Materialien thermische Trockenentwicklung erfordern, präsentieren sie im Vergleich zu herkömmlichen, nass verarbeiteten, fotografischen Silberhalogenidmaterialien deutlich verschiedene Probleme und erfordern bei Herstellung und Verwendung andere Materialien. Additive, die eine Wirkung in herkömmlichen fotografischen Silberhalogenidmaterialien haben, können sich ganz anders verhalten, wenn sie in fotothermografischen Materialien enthalten sind, bei denen die Chemie signifikant komplexer ist. Das Inkorporieren von derartigen Additiven, wie zum Beispiel Stabilisatoren, Antischleiermittel, Empfindlichkeitsverbesserungsmitteln, Supersensibilisatoren und spektralen und chemischen Sensibilisatoren in herkömmlichen fotografischen Materialien lässt keine Vorhersage darüber zu, ob sich derartige Additive in fotothermografischen Materialien als verbessern oder verschlechtern erweisen werden. Zum Beispiel ist es für ein in herkömmlichen fotografischen Materialien verwendbares fotografisches Antischleiermittel nicht ungewöhnlich, verschiedene Typen an Schleier zu verursachen, wenn es in fotothermografische Materialien inkorporiert wird, oder für Supersensibilisatoren, die in fotografischen Materialien wirksam sind, dass sie in fotothermografischen Materialien inaktiv sind.

[0011] Diese und weitere Unterschiede zwischen fotothermografischen und fotografischen Materialien sind im oben erwähnten Imaging Processes and Materials (Neblette's Achte Auflage), Unconventional Imaging Processes, E. Brinckman et al. (Herausgeber), The Focal Press, London und New York, 1978, Seiten 74-75, in Zou et al., J. Imaging Sci. Technol. 1996, 40, Seiten 94-103, und in M. R. V. Sahyun, J. Imaging Sci. Technol. 1998, 42, 23 beschrieben.

Zu lösendes Problem

[0012] Wie oben erwähnt ist, sind nicht lichtempfindliche Quellen aus reduzierbaren Silberionen für den Bilderzeugungsmechanismus sowohl von fotothermografischen als auch thermografischen Materialien kritisch. Es sind verschiedene organische Silbersalze für diesen Zweck verwendbar, einschließlich Silbercarboxylate (sowohl aliphatische als auch aromatische), Silbersalze von stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen, Silbersulfonate und viele andere im Stand der Technik bekannte, wie sie zum Beispiel im U.S. Patent 6,576,410 (Zou et al.) beschrieben sind.

[0013] Seit vielen Jahren sind wasserbasierte fotothermografische Materialien bekannt, in denen die bilderzeugenden Komponenten und Bindemittel zubereitet werden in und beschichtet werden aus Lösungsmitteln, die hauptsächlich Wasser enthalten. Beim Entwerfen derartiger Materialien war es erforderlich, dass die verschiedenen bilderzeugenden Komponenten mit Wasser und anderen wasserlöslichen oder -dispergierbaren Komponenten kompatibel sind. Wegen der hydrophilen Natur von Kristalloberflächen von Silberbenzotriazol und seiner Kompatibilität mit den meisten wasserlöslichen Bindemitteln hat sich Silberbenzotriazol als besonders gut in wasserbasierten Materialien verwendbar erwiesen.

[0014] Da Kristalle von Silberbenzotriazol in thermisch entwickelbaren Materialien nicht lichtempfindlich sind und aus Bereichen mit minimaler Dichte nach dem thermischen Entwicklungsprozess nicht entfernt werden, sollte die Partikelgröße von verwendbaren Silbersalzen (wie zum Beispiel Silberbenzotriazol) ausreichend klein sein, so dass Lichtbrechung eliminiert oder minimiert wird. Ein wünschenswerter organischer Silbersalzkristall sollte auch eine gute thermische Stabilität bei Umgebungstemperatur aufweisen, aber große thermische Entwicklungsreaktivität bei einer erhöhten Temperatur zeigen, wenn er durch Silbermetall in der Anwesenheit eines Reduktionsmittels katalysiert wird.

[0015] Obwohl in verschiedenen Veröffentlichungen Silberbenzotriazol als in thermisch entwickelbaren Materialien verwendbar beschrieben worden ist, gab es keine detaillierte Beschreibung seines Mikrokristallwachstums. Der Stand der Technik beschreibt einfach Ausfällungen von Silberbenzotriazol-Partikeln in einer nicht gesteuerten Weise ohne definierte Kristallmorphologie. Die resultierenden ausgefällten Partikeln besitzen üblicherweise eine große Größe und erzeugen im Allgemeinen nicht akzeptierbaren Schleier in den resultierenden Bildern. Es wurden zusätzliche Verfahren angewandt (zum Beispiel Homogenisierung oder Mahlen), um die Partikelgröße für kommerzielle Verwendbarkeit in thermisch entwickelbaren Bilderzeugungsschichten zu verringern.

[0016] GB 1,173,426 (Fuji) beschreibt ein Verfahren zur Ausfällung von Silberbenzotriazol in zwei Lösungsmittelanschlüsse, aber die Kristallmorphologie wird nicht identifiziert. U.S. Patent 4,704,345 (Hirai et al.) beschreibt die Ausfällung von Silberbenzotriazol in einer wässrigen Gelatine-Lösung unter Verwendung eines Einstrahleinflusses einer Silbernitrat-Lösung in eine Benzotriazol-Lösung. Die exakten Darstellungsbedingungen und die Größe des resultierenden Silbersalzpartikels oder die Morphologie werden nicht beschrieben. JP Kokai 2-34370 (Masukawa et al.) beschreibt ein Einstrahleinfließen einer Methanol-Lösung von Benzotriazol in eine wässrige Silbernitrat-Lösung ohne Identifizieren der Partikelgröße und Morphologie der resultierenden Silberbenzotriazolsalz-Partikel.

[0017] Es gibt ein Bedürfnis nach einem organischen Silbersalz, insbesondere Silberbenzotriazolen, die die gewünschte Partikelgröße und morphologische Reinheit aufweisen, die sie in thermisch entwickelbaren Materialien verwendbar machen und Bilder mit reduziertem Schleier zur Verfügung stellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die vorliegende Erfindung stellt ein thermisch entwickelbares Material mit einem Träger und darin mindestens einer thermisch entwickelbaren Bebilderungsschicht mit einem hydrophilen Polymerbindemittel oder einem wasserdispergierbaren Polymerlatexbindemittel und in Reaktionsbeziehung:

- a. eine nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen, und
- b. ein Reduktionsmittel für die reduzierbaren Silberionen,

zur Verfügung,

worin die nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen vorwiegend stäbchenförmige Partikel aus einem Silbersalz einer stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung umfasst, die eine Iminogruppe enthält, wobei die stäbchenförmigen Partikel ein mittleres Seitenverhältnis von mindestens 3:1 und einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,25 oder weniger aufweisen.

[0019] Darüber hinaus stellt diese Erfindung ein fotothermografisches Schwarz-Weiß-Material mit einem Träger und darin mindestens einer thermisch entwickelbaren Bebilderungsschicht mit einem hydrophilen Polymerbindemittel oder einem wasserdispergierbaren Polymerlatexbindemittel und in Reaktionsbeziehung:

- a. ein lichtempfindliches Silberhalogenid,
- b. eine nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen, und
- c. ein Reduktionsmittel für die reduzierbaren Silberionen

zur Verfügung,

worin die nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen Partikel von einem oder mehreren organischen Silbersalzen ist, mit der Maßgabe, dass wenigstens 70 % der Anzahl der Partikel stäbchenförmige Partikel eines Silbersalzes einer stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, sind, wobei die stäbchenförmigen Partikel ein mittleres Seitenverhältnis von mindestens 3:1 und einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,5 oder weniger aufweisen.

[0020] In bevorzugten Ausführungsformen stellt diese Erfindung ein fotothermografisches Schwarz-Weiß-Material mit einem Träger zur Verfügung, das auf einer Vorderseite davon,

a) ein oder mehrere vorderseitige, thermisch entwickelbare Bebilderungsschichten, die ein hydrophiles Polymerbindemittel oder ein wasserdispergierbares Polymerlatexbindemittel, und in Reaktionsbeziehung ein lichtempfindliches Silberbromid, Silberiodbromod oder eine Mischung davon,
b) eine nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen, die ein Silbersalz von Benzotriazol oder einem Derivat davon einschließt, und
c) ein Reduktionsmittel für die nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen, aufweist, wobei das Material auf der Rückseite des Trägers eine oder mehrere rückseitige, thermisch entwickelbare Bebilderungsschichten aufweist, die die gleiche oder unterschiedliche Zusammensetzung wie die vorderseitigen, thermische entwickelbaren Bebilderungsschichten aufweisen, und d) optional eine äußerste Schutzschicht, die über der einen oder den mehreren thermisch entwickelbaren Bebilderungsschichten auf einer oder beiden Seiten des Trägers angeordnet ist, und wobei das Silbersalz von Benzotriazol oder einem Derivat davon stäbchenförmige Partikel enthält, die eine Länge von 0,1 bis 0,5 µm, einen Durchmesser von kleiner als 0,1 µm, und ein Seitenverhältnis von 4 bis 7,5 und einen Breitenindex für den Teilchendurchmesser von 1,1 bis 1,2 aufweisen.

[0021] Diese Erfindung stellt auch ein Verfahren zum Ausbilden eines sichtbaren Bildes mit den folgenden Schritten zur Verfügung:

- A) bildweises Belichten des erfindungsgemäßen fotothermografischen Materials zum Ausbilden eines Latentbildes,
- B) gleichzeitiges oder aufeinander folgendes Erwärmen des belichteten fotothermografischen Materials, um das Latentbild zu einem sichtbaren Bild zu entwickeln.

[0022] Erfindungsgemäße thermografische Materialien können auf eine bildweise Art unter Verwendung eines geeigneten thermischen Bilderzeugungsmittels entwickelt werden.

[0023] In einigen Ausführungsformen, bei denen das thermisch entwickelbare Material einen transparenten Träger enthält, umfasst das Bildausbildungsverfahren weiter:

- C) Anordnen des belichteten und thermisch entwickelten Materials mit dem sichtbaren Bild darin zwischen einer Quelle aus Bebilderungsstrahlung und einem bebilderbaren Material, welches gegenüber der Bebildungsstrahlung empfindlich ist, und
- D) Belichten des bebilderbaren Materials mit der Bebildungsstrahlung durch das sichtbare Bild in dem belichteten und thermisch entwickelten Material zur Erzeugung eines Bildes in dem bebilderbaren Material.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt für medizinische Diagnose verwendet.

[0025] Dieses erfindungsgemäße fotothermografische Material kann in Beziehung zu einem oder mehreren Leuchtverstärkerschirmen angeordnet sein, um ein bilderzeugendes System auszubilden.

[0026] Darüber hinaus stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Partikeln eines Silbersalzes einer stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, zur Verfügung, das die Schritte umfasst:

- A) Herstellen einer wässrigen Lösung A einer stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält,
- B) Herstellen einer wässrigen Lösung B aus Silbernitrat, und
- C) gleichzeitiges Zusetzen der wässrigen Lösungen A und B zu einem Reaktionsgefäß, das eine wässrige Dispersion eines hydrophilen Polymerbindemittels oder eines wasserdispergierbaren Polymerlatexbindemittels mit einem pH-Wert von 7,5 bis 10 enthält, wobei das gleichzeitige Zusetzen der wässrigen Lösungen A und B bei konstanten Fließgeschwindigkeiten A₁ bzw. B₁ für bis zu 240 Minuten erfolgt, während eine konstante Temperatur von 30 bis 75°C, ein konstanter pH-Wert und ein konstanter Wert vAg von gleich oder größer als -50 mV in dem Reaktionsgefäß gehalten werden, dadurch Herstellen in dem Reaktionsgefäß einer organischen Silbersalzdispersion aus dem hydrophilen Polymerbindemittel oder dem wasserdispergierbaren Polymerlatexbindemittel und stäbchenförmigen Partikeln eines Silbersalzes aus der stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, wobei die Partikel ein mittleres Seitenverhältnis von mindestens 3:1 und einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,25 oder weniger aufweisen, und wobei das hydrophile Polymerbindemittel oder das wasserdispergierbare Polymerlatexbindemittel in der organischen Silbersalzdispersion in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% vorhanden ist.

[0027] In bevorzugten Ausführungsformen umfasst ein Verfahren zum Herstellen eines Silbersalzes von Silberbenzotriazol:

- A) Herstellen einer wässrigen Lösung A aus Benzotriazol,
- B) Herstellen einer wässrigen Lösung B aus Silbernitrat, und
- C) gleichzeitiges Zusetzen der wässrigen Lösungen A und B zu einem Reaktionsgefäß, das eine wässrige Dispersion aus Gelatine oder einem Gelatinederivat enthält, die einen pH-Wert von 8 bis 9,5 aufweist, wobei das gleichzeitige Zusetzen bei konstanten Fließgeschwindigkeiten A_1 bzw. B_1 für bis zu 60 Minuten durchgeführt wird, während eine konstante Temperatur von 40 bis 60°C, ein konstanter pH-Wert und ein konstanter vAg Wert von gleich oder größer als 0 mV in dem Reaktionsgefäß gehalten werden,
- D) Erhöhen der Fließgeschwindigkeit des Zusetzens von Lösung B zu dem Reaktionsgefäß auf B_2 für bis zu 60 Minuten, während eine konstante Temperatur, ein konstanter pH-Wert und konstanter vAg Wert in dem Reaktionsgefäß gehalten werden, wobei das Verhältnis der Fließgeschwindigkeit B_2 zu der Fließgeschwindigkeit B_1 von 1,4:1 bis 1,8:1 beträgt, und
- E) danach Erhöhen der Fließgeschwindigkeit des Zusetzens von Lösung B zu dem Reaktionsgefäß auf B_3 für bis zu 60 Minuten, während eine konstante Temperatur, ein konstanter pH-Wert und ein konstanter vAg Wert in dem Reaktionsgefäß gehalten werden, wobei das Verhältnis der Fließgeschwindigkeit B_3 zu der Fließgeschwindigkeit B_2 von 1,8:1 bis 2,2:1 beträgt,
dadurch Herstellen in dem Reaktionsgefäß einer organischen Silbersalzdispersion der Gelatine oder des Gelatinederivats und stäbchenförmiger Partikel von Silberbenzotriazol, die einen Breitenindex für den Durchmesser von 1,1 bis 1,25 oder weniger, ein mittleres Seitenverhältnis von 4:1 bis 7,5:1 und einen Durchmesser von kleiner oder gleich 0,07 µm aufweisen, und die Gelatine oder das Gelatinederivat in der organischen Silbersalzdispersion in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% vorhanden ist.

[0028] Diese Erfindung stellt weiter eine organische Silbersalzdispersion eines hydrophilen Polymerbindemittels oder eines wasserdispergierbaren Polymerlatekbindemittels und stäbchenförmiger Partikel eines nicht lichtempfindlichen Silbersalzes einer stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, zur Verfügung, wobei die Partikel ein mittleres Seitenverhältnis von mindestens 3:1 und einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,25 oder weniger aufweisen, und das hydrophile Polymerbindemittel oder das wasserdispergierbare Polymerlatekbindemittel in der organischen Silbersalzdispersion in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% vorhanden ist.

[0029] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weist ein nicht lichtempfindliches Silbersalz einer stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, die Form von stäbchenförmigen Partikeln auf, die ein mittleres Seitenverhältnis von mindestens 3:1, einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,25, einen Durchmesser kleiner oder gleich 0,1 µm und eine Länge von kleiner 1 µm aufweisen.

[0030] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von organischen Silbersalzen zur Verfügung, wie zum Beispiel Silberbenzotriazol mit erwünschten morphologischen Eigenschaften, die definiert sind durch Partikelgröße und Seitenverhältnis. Wir haben herausgefunden, dass feine, stäbchenförmig Partikel von organischen Silbersalzen (wie zum Beispiel Silberbenzotriazol), die durch diese Erfindung zur Verfügung gestellt werden, zu verbesserten sensitometrischen Eigenschaften führen. Sie können mit einer erwünschten morphologischen Reinheit (Seitenverhältnis) und Partikelgröße unter Verwendung eines Zweistrahlverfahrens hergestellt werden, bei dem der pH-Wert und vAg Wert in der wässrigen Dispersion gesteuert werden. Insbesondere wird der vAg Wert während Keimbildung auf einen Wert gleich oder größer –50 mV gesteuert, um diese Ergebnisse zur Verfügung zu stellen.

[0031] Die resultierenden organischen Silbersalzpartikel können verwendet werden, um hoch empfindliche, thermisch entwickelbare Materialien zur Verfügung zu stellen, die Bilder mit hoher Dmax und niedriger Dmin zur Verfügung zu stellen. Schichten dieser Silbersalzpartikel zeigen weniger Schleier und stellen daher schärfere Bilder zur Verfügung.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0032] [Fig. 1](#) ist eine Schwarz-Weiß-Fotografie von stark vergrößerten Silberbenzotriazolpartikeln, die als Vergleichsdispersion A in Beispiel 1 hergestellt wurden.

[0033] [Fig. 2](#) ist eine Schwarz-Weiß-Fotografie von stark vergrößerten Silberbenzotriazolkristallen, die als er-

findungsgemäße Dispersion D in Beispiel 1 hergestellt wurden.

[0034] [Fig. 3](#) ist eine graphische Darstellung von Bildauflösung, Dmax-Dmin gegen vAg.

[0035] [Fig. 4](#) ist eine graphische Darstellung des Verhältnisses von fotografischer Empfindlichkeit zu Dmin (Empfindlichkeit/Dmin) gegen vAg.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0036] Die erfindungsgemäßen, thermisch entwickelbaren Materialien können in Schwarz-Weiß- und Farb-Fotothermografie und in elektronisch erzeugter Schwarz-Weiß- oder Farbhardcopy-Aufzeichnung verwendet werden. Sie können in Mikrofilmanwendungen, in radiografischer Bilderzeugung (zum Beispiel digitaler medizinischer Bilderzeugung), Röntgenstrahlradiografie und in industrieller Radiografie angewandt werden. Des Weiteren ist die Extinktion dieser Materialien zwischen 350 und 450 nm wünschenswert gering (kleiner als 0,5), um ihre Verwendung in dem Bereich der Grafik (zum Beispiel Bildbelichtung und Fotosatz), bei der Herstellung von Druckplatten, beim Kontaktabzug, beim Duplizieren ("Dupon") und beim Andruck zu erlauben.

[0037] Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien sind insbesondere verwendbar für medizinische Bilderzeugung von menschlichen oder tierischen Subjekten in Reaktion auf sichtbare oder Röntgenstrahlung zur Verwendung in medizinischer Diagnose. Derartige Anwendungen schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Brustaufnahme, Mammografie, Zahnaufnahme, orthopädische Aufnahme, allgemeine medizinische Radiografie, therapeutische Radiografie, Veterinärradiografie und Autoradiografie. Wenn sie mit Röntgenstrahlen verwendet werden, können die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien in Kombination mit einem oder mehreren Leuchtverstärkerschirmen, mit in der fotothermografischen Emulsion inkorporierten Phosphoren oder mit einer Kombination davon verwendet werden.

[0038] Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien können für Strahlung einer jeden geeigneten Wellenlänge empfindlich gemacht werden. Daher sind in einigen Ausführungsformen die Materialien für ultraviolette, sichtbare, nahe infrarote oder infrarote Wellenlängen des elektromagnetischen Spektrums empfindlich. Bei diesen Ausführungsformen sind die Materialien bevorzugt empfindlich für Strahlung größer 100 nm (wie zum Beispiel Empfindlichkeit für 100 nm bis 750 nm). In anderen Ausführungsformen sind sie empfindlich für Röntgenstrahlung. Erhöhte Empfindlichkeit für Röntgenstrahlung kann durch die Verwendung von Phosphoren verliehen werden.

[0039] Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien sind auch verwendbar für nicht medizinische Verwendungen von sichtbarer und Röntgenstrahlung (wie zum Beispiel Röntgenstrahlolithografie und industrielle Radiografie). In diesen und anderen Bilderzeugungsanwendungen ist es besonders wünschenswert, dass die fotothermografischen Materialien "doppelseitig" sind.

[0040] In einigen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen, thermisch entwickelbaren Materialien, können sich die für eine Bilderzeugung erforderlichen Komponenten in einer oder mehreren Bilderzeugungs- oder Emulsionsschichten auf einer Seite ("Vorderseite") des Trägers befinden. Die Schicht(en), die den lichtempfindlichen Fotokatalysator (wie zum Beispiel ein lichtempfindliches Silberhalogenid) für fotothermografische Materialien oder die nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen oder beides enthalten, werden hier als die Emulsionsschicht(en) bezeichnet. In fotothermografischen Materialien befinden sich der Fotokatalysator und die nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen in katalytischer Nähe zueinander und befinden sich bevorzugt in der gleichen Emulsionsschicht.

[0041] Wenn die Materialien Bilderzeugungsschichten nur auf einer Seite des Trägers enthalten, können verschiedene nicht bilderzeugende Schichten auch auf der "Rückseite" (Nichtemulsions- oder nicht bilderzeugende Seite) der Materialien angeordnet sein, einschließlich leitende Schichten, Lichthofschutzschicht(en), Schutzschichten, Antistatikschichten und einen Transport ermöglichte Schichten.

[0042] In solchen Fällen können auch verschiedene nicht bilderzeugende Schichten auf der "Vorderseite" der Bilderzeugungs- oder Emulsionsseite des Trägers angeordnet sein, einschließlich schützende Deckschichten, Primerschichten, Zwischenschichten, Trübungsschichten, Antistatikschichten, Lichthofschutzschichten, Konturnschärfeschichten, Hilfsschichten und weitere Schichten, die für einen Fachmann leicht ersichtlich sind.

[0043] Für einige Ausführungsformen kann es nützlich sein, dass die thermisch entwickelbaren Materialien "doppelseitig" oder "dupliziert" sind und die gleichen oder unterschiedliche Emulsionsbeschichtungen (oder

thermisch entwickelbare Schichten) auf beiden Seiten des Trägers aufweisen. Solche Aufbauten können auf einer oder beiden Seiten des Trägers auch eine oder mehrere schützende Deckschichten, Primerschichten, Zwischenschichten, Antistatikschichten, Konturenschärfeschichten, Lichthofschutzschichten, Hilfsschichten, leitfähige Schichten, Anti-Crossoverschichten und andere Schichten umfassen, die für einen Fachmann leicht ersichtlich sind.

[0044] Wenn die erfindungsgemäßen Materialien wie nachfolgend beschreiben durch Wärme in einem im Wesentlichen wasserfreien Zustand nach oder gleichzeitig mit bildweiser Belichtung entwickelt werden, wird ein Silberbild (bevorzugt ein Schwarz-Weiß-Silberbild) erhalten.

Definitionen

[0045] Wie sie hier verwendet werden:

In den Beschreibungen der erfindungsgemäßen, thermisch entwickelbaren Materialien bezeichnet "eine" Komponente "wenigstens eine" von jener Komponente (zum Beispiel die organischen Silbersalze).

[0046] Erwärmen in einem im Wesentlichen wasserfreien Zustand, so wie es hier verwendet wird, bedeutet Erwärmen auf eine Temperatur von 50°C bis 250°C, wobei ein wenig mehr als der Umgebungswasserdampf vorhanden ist. Der Ausdruck "im Wesentlichen wasserfreier Zustand" bedeutet, dass sich das Reaktionssystem annähernd im Gleichgewicht mit dem Wasser in der Luft befindet und von Außen nicht sonderlich oder positiv Wasser zum Induzieren oder Fördern der Reaktion zu dem Material zugeführt wird. Ein solcher Zustand ist beschrieben in T. H. James, The Theory of the Photographic Process, Vierte Auflage, Eastman Kodak Company, Rochester, NY, 1977, S. 374.

[0047] "Fotothermografische(s) Material(ien)" bedeutet einen Aufbau, der wenigstens eine fotothermografische Emulsionsschicht oder einen fotothermografischen Satz an Emulsionsschichten (wobei sich das lichtempfindliche Silberhalogenid und die Quelle aus reduzierbaren Silberionen in einer Schicht befinden und die anderen wesentlichen Komponenten oder wünschenswerten Additive wie gewünscht in der gleichen Schicht oder in eine benachbart aufgebrachten Schicht verteilt sind). Diese Materialien schließen auch mehrschichtige Aufbauten ein, in denen sich eine oder mehrere Bilderzeugungskomponenten in verschiedenen Schichten befinden, sich aber in "Reaktionsbeziehung" befinden. Zum Beispiel kann eine Schicht eine nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen umfassen und eine weitere Schicht kann das Reduktionsmittel und/oder lichtempfindliche Silberhalogenid enthalten.

[0048] "Thermografische(s) Material(ien)" kann/können in ähnlicher Weise aufgebaut sein, sind aber bewusst nicht lichtempfindlich (somit ist bewusst kein lichtempfindliches Silberhalogenid zugesetzt).

[0049] Wenn es in Fotothermografie verwendet wird, bedeutet der Ausdruck "bildweises Belichten" oder "bildweise Belichtung", dass das Material unter Verwendung eines Belichtungsmittels bebildert wird, das ein Latentbild unter Verwendung von elektromagnetischer Strahlung erzeugt. Dies schließt zum Beispiel, sowohl analoge Belichtung ein, bei der ein Bild durch Projektion auf das lichtempfindliche Material ausgebildet wird, als auch digitale Belichtung, bei der das Bild durch einen Pixel pro Zeiteinheit ausgebildet wird, wie zum Beispiel durch Modulation von abtastender Laserstrahlung.

[0050] Wenn es in Thermografie verwendet wird, bedeutet der Ausdruck "bildweises Belichten" oder "bildweise Belichtung", dass das Material bebildert wird unter Verwendung eines Mittels, das ein Bild unter Verwendung von Wärme erzeugt. Dies umfasst zum Beispiel sowohl analoge Belichtung, bei der ein Bild durch differentielles Kontaktwärmern durch eine Maske unter Verwendung einer Wärmedecke oder Infrarotwärmquelle ausgebildet wird, als auch digitale Belichtung, bei der das Bild durch einen Pixel pro Zeiteinheit ausgebildet wird, wie zum Beispiel durch Modulation eines Dünnfilm-Thermodruckkopfs oder durch Erwärmen mit einem abtastenden Laserstrahl.

[0051] Die erfindungsgemäßen thermografischen Materialien sind "direkte" thermografische Materialien und thermische Bilderzeugung wird in einem einzigen thermografischen Material ausgeführt, das die gesamte erforderliche Bilderzeugungsschemie enthält. Direkte thermische Bilderzeugung ist von dem unterscheidbar, was im Stand der Technik als Thermotransfer-Bilderzeugung (wie zum Beispiel Farbstofftransfer-Bilderzeugung) bekannt ist, bei dem das Bild unter Verwendung von thermischen Mitteln in einem Material ("Donor") erzeugt und auf ein anderes Material ("Empfänger") übertragen wird.

[0052] "Katalytische Nähe" oder "Reaktionsbeziehung" bedeutet, dass die Materialien sich in der gleichen

Schicht oder in benachbarten Schichten befinden, so dass sie während thermischer Bilderzeugung und Entwicklung leicht miteinander in Kontakt kommen.

[0053] "Emulsionsschicht" "Bilderzeugungsschicht" oder "fotothermografische (oder thermografische) Emulsionsschicht" bedeutet eine Schicht eines fotothermografischen (oder thermografischen) Materials, die das lichtempfindliche Silberhalogenid (das in thermografischen Materialien nicht vorhanden ist) und/oder die nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen enthält. Sie kann auch eine Schicht des Materials bedeuten, die zusätzlich zu dem lichtempfindlichen Silberhalogenid und/oder der nicht lichtempfindlichen Quelle aus reduzierbaren Silberionen zusätzliche wesentliche Komponenten und/oder wünschenswerte Additive, wie zum Beispiel das/die Reduktionsmittel, enthält. Diese Schichten befinden sich üblicherweise auf dem, was als die "Vorderseite" des Trägers bekannt ist, sie können sich aber auf beiden Seiten des Trägers befinden.

[0054] Darüber hinaus bedeutet "Vorderseite" im Allgemeinen auch die Seite des thermisch entwickelbaren Materials, die zuerst mit bilderzeugender Strahlung belichtet wird, und bezieht sich "Rückseite" im Allgemeinen auf die gegenüberliegende Seite des thermisch entwickelbaren Materials.

[0055] "Fotokatalysator" bedeutet eine lichtempfindliche Verbindung, wie zum Beispiel Silberhalogenid, das bei Belichtung mit Strahlung eine Verbindung erzeugt, die als ein Katalysator für die nachfolgende Entwicklung des thermisch entwickelbaren Materials zu wirken vermag.

[0056] Viele der hier verwendeten Materialien werden als eine Lösung bereitgestellt. Der Ausdruck "aktiver Bestandteil" bedeutet die Menge oder den Prozentgehalt des in einer Probe enthaltenen erwünschten Materials. Alle hier angegebenen Mengen sind die Menge an zugesetztem aktivem Bestandteil.

[0057] "Ultraviolettbereich des Spektrums" bezieht sich auf den Bereich des Spektrums unterhalb von oder gleich 410 nm, und bevorzugt von 100 nm bis 410 nm, obwohl Teile dieser Bereiche für das bloße menschliche Auge sichtbar sein können. Noch bevorzugter ist der Ultraviolettbereich des Spektrums der Bereich von 190 nm bis 405 nm.

[0058] "Sichtbarer Bereich des Spektrums" bezieht sich auf jenen Bereich des Spektrums von 400 nm bis 700 nm.

[0059] "Kurzwelliger sichtbarer Bereich des Spektrums" bezieht sich auf jenen Bereich des Spektrums von 400 nm bis 450 nm.

[0060] "Roter Bereich des Spektrums" bezieht sich auf jenen Bereich des Spektrums von 600 nm bis 700 nm.

[0061] "Infrarotbereich des Spektrums" bezieht sich auf jenen Bereich des Spektrums von 700 nm bis 1400 nm.

[0062] "Nicht lichtempfindlich" bedeutet nicht absichtlich lichtempfindlich.

[0063] "Transparent" bedeutet, sichtbares Licht oder bilderzeugende Strahlung ohne nennenswerte Streuung oder Absorption übertragen bzw. durchlassen zu können.

[0064] Der sensitometrische Ausdruck "Extinktion" ist ein anderer Ausdruck für optische Dichte (OD).

[0065] Die sensitometrischen Ausdrücke "Fotoempfindlichkeit", "Empfindlichkeit" (orig.: "speed") oder "fotografische Empfindlichkeit" (auch bekannt als Empfindlichkeit), Extinktion, Kontrast, Dmin und Dmax besitzen herkömmliche Definitionen, wie sie im Bereich der Bilderzeugung bekannt sind. In fotothermografischen Materialien wird Dmin hier als Bilddichte angesehen, die erzielt wird, wenn das fotothermografische Material ohne vorherige Belichtung mit Strahlung thermisch entwickelt wird. Sie ist der Durchschnitt von acht niedrigsten Dichtewerten auf der belichteten Seite der Vergleichsmarkierung. In thermografischen Materialien wird Dmin hier als die Bilddichte in den Bereichen mit der minimalen Anwendung von Wärme durch den Thermodruckkopf angesehen.

[0066] In fotothermografischen Materialien ist der Ausdruck Dmax die maximal erzielte Bilddichte, wenn das fotothermografische Material mit einer bestimmten Strahlungsquelle und einer gegebenen Menge an Strahlungsenergie belichtet und dann thermisch entwickelt wird. In thermografischen Materialien ist der Ausdruck Dmax die maximal erzielte Dichte, wenn das thermografische Material mit einer gegebenen Menge an ther-

scher Energie thermisch bebildert wird.

[0067] Die Ausdrücke "Dichte", "optische Dichte (OD)" und "Bilddichte" beziehen sich auf den sensitometrischen Ausdruck Extinktion.

[0068] "Empfindlichkeit-2" ist $\log_1/E + 4$ gemäß dem Dichtewert von 1,0 über Dmin, wobei E die Belichtung in ergs/cm² ist.

[0069] "Empfindlichkeit-3" ist $\log_1/E + 4$ gemäß dem Dichtewert von 2,9 über Dmin, wobei E die Belichtung in ergs/cm² ist.

[0070] "Bildauflösung" ist die Differenz zwischen Dmax und Dmin (Dmax-Dmin). Sie ist die Differenz der Dichte nach Entwicklung zwischen einem Bereich der höchsten Dichte und dem nicht belichteten Bereich.

[0071] "Breitenindex" ist ein Maß der Partikelgrößenverteilung innerhalb eines definierten Bereichs [siehe T. Allen, Particle Size Measurement, Band I, Chapman & Hall, London, UK, 1997, S. 54]. So wie er hier verwendet wird, wird der Breitenindex ermittelt von der 14., 50. und 86. Perzentile der kumulativen Frequenzverteilung für die betrachtete charakteristische Teilchengröße, die durch die folgende Formel definiert ist:

$$\frac{[(50 \text{ Percentil}/14 \text{ Percentil}) + (86 \text{ Percentil}/50 \text{ Percentil})]}{2}$$

[0072] Unter Verwendung dieser Formel würde eine Emulsion von vollständig monodispersen Partikeln einen Breitenindex von 1 aufweisen.

[0073] Empfindlichkeit-2/Dmin ist ein Maß der relativen Empfindlichkeit für Proben, die einen breiten Bereich von Dmin-Werten aufweisen.

[0074] So wie er hier verwendet wird, bezieht sich der Ausdruck "organisches Silber koordinierender Ligand" auf ein organisches Molekül, das eine Bindung mit einem Silberatom auszubilden vermag. Obwohl die so ausgebildeten Verbindungen technisch Silberkoordinationsverbindungen sind, werden sie oft auch als Silbersalze bezeichnet.

[0075] In den hier beschriebenen Verbindungen ist keine besondere Doppelbindungsgeometrie (zum Beispiel cis oder trans) durch die gezeichneten Strukturen beabsichtigt, es sei denn, es ist anders angegeben. Auf ähnliche Weise sind die Strukturen von Verbindungen, die alternierende Einfach- und Doppelbindungen und örtlich festgelegte Ladungen aufweisen, als ein Formalismus gezeichnet. In Wirklichkeit existieren sowohl Elektronen- als auch Ladungsdelokalisierung über die konjugierte Kette hinweg.

[0076] Wie im Stand der Technik gut bekannt ist, wird für die hier beschriebenen chemischen Verbindungen Substitution nicht nur toleriert, sondern ist oftmals nützlich und verschiedene Substituenten auf den in der vorliegenden Erfindung verwendeten Verbindungen sind vorbekannt, es sei denn, es ist anders angegeben. Wenn daher eine Verbindung als eine bezeichnet wird, die "die Struktur aufweist" von, oder als "ein Derivat" von einer gegebenen Formel, ist jede Substitution, die die Bindungsstruktur der Formel oder die gezeigten Atome innerhalb jener Struktur nicht ändert, von der Formel umfasst, es sei denn, dass eine solche Substitution speziell durch Worte ausgeschlossen ist.

[0077] Als ein Mittel zum Vereinfachen der Diskussion und Bezeichnung von bestimmten Substituentengruppen bezieht sich der Ausdruck "Gruppe" auf chemische Spezies, die sowohl substituiert sein können als auch auf solche, die nicht substituiert sind. Somit ist beabsichtigt, dass der Ausdruck "Alkylgruppe" nicht nur reine Kohlenwasserstoffketten umfasst, wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, t-Butyl, Cyclohexyl, iso-Octyl und Octadecyl, sondern auch Alkylketten, die im Stand der Technik bekannte Substituenten aufweisen, wie zum Beispiel Hydroxyl, Alkoxy, Phenyl, Halogenatome (F, Cl, Br und I), Cyano, Nitro, Amino und Carboxy. Zum Beispiel schließt Alkylgruppe Ether- und Thioethergruppen ein (zum Beispiel CH₃-CH₂-CH₂-O-CH₂- und CH₃-CH₂-CH₂-S-CH₂-), Hydroxyalkyl (wie zum Beispiel 1,2-Dihydroxyethyl), Halogenalkyl, Nitroalkyl, Alkylcarboxy, Carboxyalkyl, Carboxamido, Sulfoalkyl und weitere Gruppen, die für einen Fachmann leicht ersichtlich sind. Substituenten, die nachteilig mit anderen aktiven Bestandteilen reagieren, wie zum Beispiel sehr stark elektrophile oder oxidierende Substituenten, würden selbstverständlich von dem Durchschnittsfachmann als nicht inert oder unschädlich ausgeschlossen.

[0078] Research Disclosure ist eine Veröffentlichung von Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire P010 7DQ England (erhältlich auch von Emsworth Design Inc., 147 West 24th Street, New York, N.Y. 10011).

[0079] Andere Aspekte, Vorteile und Nutzen der vorliegenden Erfindung werden aus der detaillierten Beschreibung, den Beispielen und Ansprüchen offenbar, die in dieser Anmeldung zur Verfügung gestellt werden.

Der Fotokatalysator

[0080] Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien enthalten einen oder mehrere Fotokatalysatoren in der/den fotothermografischen Emulsionsschicht(en). Verwendbare Fotokatalysatoren sind typischerweise lichtempfindliche Silberhalogenide wie zum Beispiel Silverbromid, Silberiodid, Silberchlorid, Silverbromiodid, Silberchlorbromiodid, Silberchlorbromid und andere, für einen Fachmann leicht ersichtliche. Es können auch Mischungen von Silberhalogeniden in jedem geeigneten Verhältnis verwendet werden. Silverbromid und Silberbromiodid sind noch bevorzugtere Silberhalogenide, wobei das letztere Silberhalogenid bis zu 10 mol% Silberiodid auf Basis des gesamten Silberhalogenids aufweist.

[0081] In einigen Ausführungsformen können höhere Mengen an Iodid in den lichtempfindlichen Silberhalogenidkörnchen vorhanden sein, bis zu der Sättigungsgrenze von Iodid, wie in der parallel anhängigen und gemeinsam übertragenen U.S.-Anmeldung, Aktenzeichen 10/246,265 (angemeldet am 18. September 2002 von Maskasky und Scaccia) beschrieben ist.

[0082] Die Form (Morphologie) der in der vorliegenden Erfindung verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenidkörnchen braucht nicht beschränkt zu sein. Die Silberhalogenidkörnchen können jeden Kristallhabitus aufweisen, einschließlich kubische, oktaedrische, tetraedrische, orthorhomatische, rhombische, dodekaedrische, anders polyedrische, tafelförmige, schichtförmige, zwillingskristallartige oder plättchenförmige Morphologien, und können epitaktisches Wachstum von Kristallen darauf aufweisen. Sofern erwünscht, kann eine Mischung dieser Kristalle verwendet werden. Silberhalogenidkörnchen mit kubischer und tafelförmiger Morphologie (oder beiden) sind bevorzugt. Noch bevorzugter sind die Silberhalogenidkörnchen überwiegend (wenigstens 50 % auf Grundlage des gesamten Silberhalogenids) als tafelförmige Körnchen vorhanden.

[0083] Die Silberhalogenidkörnchen können überall ein gleichmäßiges Verhältnis an Halogen aufweisen. Sie können einen abgestuften Halogengehalt aufweisen, mit einem kontinuierlich variierten Verhältnis von zum Beispiel Silverbromid und Silberiodid oder sie können von dem Kern-Hülle-Typ mit einem diskreten Kern aus einem oder mehreren Silberhalogeniden und einer diskreten Hülle aus einem oder mehreren verschiedenen Silberhalogeniden sein. In fotothermografischen Materialien verwendbare Kern-Hülle-Silberhalogenidkörnchen und Verfahren zum Herstellen dieser Materialien sind zum Beispiel im U.S. Patent 5,382,504 (Shor et al.) beschrieben. Mit Iridium und/oder Kupfer dotierte Kern-Hülle- und Nicht-Kern-Hülle-Körnchen sind im U.S. Patent 5,434,043 (Zou et al.) und U.S. Patent 5,939,249 (Zou) beschrieben.

[0084] In einigen Fällen kann es hilfreich sein, die lichtempfindlichen Silberhalogenidkörnchen in der Anwesenheit eines Hydroxytetraazaindins oder einer N-heterozyklischen Verbindung herzustellen, die wenigstens eine Mercaptogruppe enthält, wie im U.S. Patent 6,413,710 (Shor et al.) beschrieben ist.

[0085] Das lichtempfindliche Silberhalogenid kann der/den Emulsionsschicht(en) auf jede Weise zugesetzt (oder darin ausgebildet) werden, so lange es in katalytischer Nähe zu der nicht lichtempfindlichen Quelle aus reduzierbaren Silberionen angeordnet ist.

[0086] Es ist bevorzugt, dass die Silberhalogenidkörnchen durch ein ex-situ Verfahren vorgefertigt und hergestellt werden, und dann der nicht lichtempfindlichen Quelle aus reduzierbaren Silberionen zugesetzt und physikalisch damit gemischt werden.

[0087] Es ist auch möglich, die Quelle aus reduzierbaren Silberionen in der Anwesenheit von ex-situ hergestelltem Silberhalogenid auszubilden. In diesem Verfahren wird die Quelle aus reduzierbaren Silberionen, wie zum Beispiel ein Silbersalz einer Iminoverbindung, in der Anwesenheit der vorgefertigten Silberhalogenidkörnchen ausgebildet. Kopräzipitation der reduzierbaren Quelle aus Silberionen in der Anwesenheit von Silberhalogenid erzeugt eine innigere Mischung der zwei Materialien [siehe zum Beispiel U.S. Patent 3,839,049 (Simons)] um eine "vorgefertigte Emulsion" bereitzustellen.

[0088] Es ist auch effektiv, ein in-situ-Verfahren zu verwenden, in dem eine anorganische Halogen- oder eine

organische halogenhaltige Verbindung einem organischen Silbersalz zugesetzt wird, um das Silber des organischen Silbersalzes teilweise zu Silberhalogenid umzuwandeln, wie im U.S. Patent 3,457,075 (Morgan et al.) beschrieben ist.

[0089] Weitere Verfahren zum Herstellen dieses Silberhalogenids und organischer Silbersalze und Mischarten dafür sind in Research Disclosure, Juni 1978, Artikel 17029, U.S. Patent 3,700,458 (Lindholm) und U.S. Patent 4,076,539 (Ikenoue et al.), JP Kokai 49-013224, (Fuji), JP Kokai 50-017216 (Fuji) und JP Kokai 51-042529 (Fuji) beschrieben.

[0090] Im Allgemeinen kann der mittlere Durchmesser der in dieser Erfindung verwendeten, nicht tafelförmigen Silberhalogenidkörnchen bis zu einigen Mikrometern (μm) variieren, und sie weisen üblicherweise eine mittlere Partikelgröße von 0,01 bis 1,5 μm auf (bevorzugt von 0,03 bis 1,0 μm , und noch bevorzugter von 0,05 bis 0,8 μm). Die mittlere Größe der lichtempfindlichen Silberhalogenidkörnchen wird ausgedrückt durch den mittleren Durchmesser, wenn die Körnchen kugelartig sind, und durch den Durchschnitt der Durchmesser von Äquivalentkreisen für die projizierten Bilder, wenn die Körnchen kubische, tafelförmige oder andere nicht kugelartige Formen aufweisen. Typische Körnchen-Größenbestimmungsverfahren sind in "Particle Size Analysis" ASTM Symposium on Light Microscopy, R. P. Loveland, 1955, Seiten 94-122, und in C. E. K. Mees und T. H. James, The Theory of the Photographic Process, dritte Auflage, Macmillan, New York, 1966, Kapitel 2 beschrieben.

[0091] In am meisten bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung werden die Silberhalogenidkörnchen überwiegend (auf Grundlage von wenigstens 50 mol% Silber) als tafelförmige Silberhalogenidkörnchen bereitgestellt, die als "ultradünn" angesehen werden und eine mittlere Dicke von mindestens 0,02 μm und bis zu und einschließlich 0,10 μm aufweisen (bevorzugt eine mittlere Dicke von mindestens 0,03 μm und noch bevorzugter von mindestens 0,04 μm , und bis zu und einschließlich 0,08 μm und noch bevorzugter bis zu und einschließlich 0,07 μm).

[0092] Darüber hinaus weisen diese ultradünnen, tafelförmigen Körnchen einen äquivalenten Kreisdurchmesser (ECD) von mindestens 0,5 μm (bevorzugt wenigstens 0,75 μm , und noch bevorzugter wenigstens 1 μm) auf. Der ECD kann bis zu und einschließlich 8 μm betragen (bevorzugt bis zu und einschließlich 6 μm , und noch bevorzugter bis zu und einschließlich 4 μm).

[0093] Das Seitenverhältnis von verwendbaren tafelförmigen Körnchen beträgt mindestens 5:1 (bevorzugt wenigstens 10:1, und noch bevorzugter wenigstens 15:1) und im Allgemeinen bis zu 50:1.

[0094] Die Körnchengröße von ultradünnen, tafelförmigen Körnchen kann durch jedes der Verfahren ermittelt werden, die üblicherweise im Stand der Technik für Partikelgrößenmessung verwendet werden, wie zum Beispiel jene oben beschriebenen.

[0095] Die ultradünnen tafelförmigen Silberhalogenidkörnchen können auch unter Verwendung von einem oder mehreren der für diesen Zweck bekannten, herkömmlichen Metalldotiermittel dotiert sein, einschließlich jenen, die in Research Disclosure, Artikel 38957, September 1996 und im U.S. Patent 5,503,970 (Olm et al.) beschrieben sind. Bevorzugte Dotiermittel umfassen Iridium(III oder IV)- und Ruthenium(II oder III)salze. Besonders bevorzugte Silberhalogenidkörnchen sind ultradünne tafelförmige Körnchen, die mit Iridium dotierte Azolliganden enthalten. Solche tafelförmigen Körnchen und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der parallel anhängigen und gemeinsam übertragenen U.S.-Anmeldung, Aktenzeichen 10/826,708 (angemeldet am 16 April 2004 durch Olm et al.) mit dem Titel "Silber Halide Emulsion Containing Iridium Dopant" beschrieben.

[0096] Das eine oder die mehreren in den erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenide sind bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 0,5 Mol (noch bevorzugter von 0,01 bis 0,25 Mol, und am meisten bevorzugt von 0,03 bis 0,15 Mol) pro Mol nicht lichtempfindlicher Quelle aus reduzierbaren Silberionen vorhanden.

Chemische Sensibilisatoren

[0097] Sofern erwünscht, können die in erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien verwendeten, lichtempfindlichen Silberhalogenide unter Verwendung jeder verwendbaren Verbindung chemisch sensibilisiert werden, die Schwefel, Tellur oder Selen enthält, oder können eine Verbindung, die Gold, Platin, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium oder Kombinationen davon enthält, ein Reduktionsmittel wie zum Beispiel ein Zinnhalogenid oder eine Kombination von jedem von diesen enthalten. Die Details dieser Materialien werden zum

Beispiel in T. H. James, The Theory of the Photographic Process, vierte Auflage, Eastman Kodak Company, Rochester, NY, 1977, Kapitel 5, Seiten 149-169 bereitgestellt. Geeignete herkömmliche chemische Sensibilisierungsverfahren und Verbindungen sind auch im U.S. Patent 1,623,499 (Sheppard et al.), U.S. Patent 2,399,083 (Waller, et al.), U.S. Patent 3,297,447 (McVeigh), U.S. Patent 3,297,446 (Dunn), U.S. Patent 5,049,485 (Deaton), U.S. Patent 5,252,455 (Deaton), U.S. Patent 5,391,727 (Deaton), U.S. Patent 5,912,111 (Lok et al.), U.S. Patent 5,759,761 (Lushington et al.), U.S. Patent 6,296,998 (Eikenberry et al.), EP 0 915 371 A1 (Lok et al.) und U.S. Patent 5,691,127 (Daubendiek et al.) beschrieben.

[0098] Bestimmte substituierte oder nicht substituierte Thioharnstoffe können als chemische Sensibilisatoren verwendet werden, einschließlich jener, die im U.S. Patent 6,296,998 (Eikenberry et al.) und U.S. Patent 6,322,961 (Lam et al.), U.S. Patent 4,810,626 (Burgmaier et al.) und U.S. Patent 6,368,779 (Lynch et al.) beschrieben sind.

[0099] Noch weitere, verwendbare chemische Sensibilisatoren umfassen tellur- und selenhaltige Verbindungen, die in den U.S. Patenten 5,158,892 (Sasaki et al.), 5,238,807 (Sasaki et al.), 5,942,384 (Arai et al.), 6,620,577 (Lynch et al.) und 6,699,647 (Lynch et al.) beschrieben sind.

[0100] Edelmetall-Sensibilisatoren zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen Gold, Platin, Palladium und Iridium. Goldsensibilisierung (+1 oder +3) ist besonders bevorzugt und in den U.S. Patenten 5,858,637 (Eshelman et al.) und 5,759,761 (Lushington et al.) beschrieben. Kombinationen aus Gold(III)-Verbindungen und entweder schwefel- oder tellurhaltigen Verbindungen sind als chemische Sensibilisatoren verwendbar und sind im U.S. Patent 6,423,481 (Simpson et al.) beschrieben.

[0101] Darüber hinaus können schwefelhaltige Verbindungen auf Silberhalogenidkörnchen in einer oxidierenden Umgebung gemäß der Lehre im U.S. Patent 5,891,615 (Winslow et al.) zersetzt werden. Beispiele von schwefelhaltigen Verbindungen, die auf diese Weise verwendet werden können, schließen schwefelhaltige, spektral sensibilisierende Farbstoffe ein.

[0102] Weitere verwendbare, schwefelhaltige, chemisch sensibilisierende Verbindungen, die in einer oxidierenden Umgebung zersetzt werden können, sind die Diphenylphosphinsulfid-Verbindungen, die durch die Struktur (PS) dargestellt sind, die detaillierter in der parallel anhängigen und gemeinsam übertragenen U.S.-Anmeldung, Aktenzeichen 10/731,251 (angemeldet am 9. Dezember 2003 von Simpson, Burleva und Sakizadeh) beschrieben sind.

[0103] Die chemischen Sensibilisatoren können beim Herstellen der Silberhalogenid-Emulsionen in üblichen Mengen verwendet werden, die im Allgemeinen von der mittleren Größe von Silberhalogenidkörnchen abhängen. Im Allgemeinen beträgt die Gesamtmenge wenigstens 10^{-10} Mol pro Mol gesamtes Silber, und bevorzugt von 10^{-8} bis 10^{-2} Mol pro Mol gesamtes Silber. Die obere Grenze kann in Abhängigkeit von der/den verwendeten Verbindung(en), dem Silberhalogenidgehalt und der mittleren Körnchengröße und Körnchenmorphologie variieren.

Spektrale Sensibilisatoren

[0104] Die lichtempfindlichen Silberhalogenide, die in den fotothermografischen Merkmalen der Erfindung verwendet werden, können mit einem oder mehreren spektral sensibilisierenden Farbstoffen spektral sensibilisiert sein, von denen bekannt ist, dass sie Silberhalogenid-Empfindlichkeit für interessierende Ultraviolett-, sichtbare und/oder infrarote Strahlung erhöhen können. Nicht beschränkende Beispiele von sensibilisierenden Farbstoffen, die verwendet werden können, schließen ein Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Komplexcyaninfarbstoffe, Komplexmerocyaninfarbstoffe, holopolare Cyaninfarbstoffe, Hemicyaninfarbstoffe, Styrylfarbstoffe und Hemioxanolfarbstoffe. Sie können bei jeder Stufe im chemischen Zubereiten der fotothermografischen Emulsion zugesetzt werden, werden aber im Allgemeinen nach chemischer Sensibilisierung zugesetzt.

[0105] Geeignete sensibilisierende Farbstoffe sind zum Beispiel jene, die im U.S. Patent 3,719,495 (Lea), U.S. Patent 4,396,712 (Kinoshita et al.), U.S. Patent 4,439,520 (Kofron et al.), U.S. Patent 4,690,883 (Kubodera et al.), U.S. Patent 4,840,882 (Iwagaki et al.), U.S. Patent 5,064,753 (Kohn et al.), U.S. Patent 5,281,515 (Delprato et al.), U.S. Patent 5,393,654 (Burrows et al.), U.S. Patent 5,441,866 (Miller et al.), U.S. Patent 5,508,162 (Dankosh), U.S. Patent 5,510,236 (Dankosh), U.S. Patent 5,541,054 (Miller et al.), JP Kokai 2000-063690 (Tanaka et al.), JP Kokai 2000-112054 (Fukusaka et al.), JP Kokai 2000-273329 (Tanaka et al.), JP Kokai 2001-005145 (Arai), JP Kokai 2001-064527 (Oshiyama et al.), JP Kokai 2001-154305 (Kita et al.) und Research Disclosure, Artikel 308119, Abschnitt IV, Dezember 1989 beschrieben sind.

[0106] Lehren bezüglich spezieller Kombinationen von spektral sensibilisierenden Farbstoffen werden auch im U.S. Patent 4,581,329 (Sugimoto et al.), U.S. Patent 4,582,786 (Ikeda et al.), U.S. Patent 4,609,621 (Sugimoto et al.), U.S. Patent 4,675,279 (Shuto et al.), U.S. Patent 4,678,741 (Yamada et al.), U.S. Patent 4,720,451 (Shuto et al.), U.S. Patent 4,818,675 (Miyasaka et al.), U.S. Patent 4,945,036 (Arai et al.) und U.S. Patent 4,952,491 (Nishikawa et al.) zur Verfügung gestellt.

[0107] Verwendbar sind auch spektral sensibilisierende Farbstoffe, die sich durch die Wirkung von Licht oder Wärme entfärben, wie im U.S. Patent 4,524,128 (Edwards et al.), JP Kokai 2001-109101 (Adachi), JP Kokai 2001-154305 (Kita et al.) und JP 2001-183770 (Hanyu et al.) beschrieben ist.

[0108] Farbstoffe können zu dem Zweck der Supersensibilisierung ausgewählt sein, um eine viel höhere Empfindlichkeit zu erzielen, als die Summe der Sensibilisierungen, die durch jeden Farbstoff allein erzielt werden kann.

[0109] Eine geeignete Menge an zugegebenem, spektral sensibilisierendem Farbstoff beträgt im Allgemeinen 10^{-10} bis 10^{-1} Mol, und bevorzugt von 10^{-7} bis 10^{-2} Mol pro Mol Silberhalogenid.

Nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen

[0110] Die "primäre" nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen, die in erfindungsgemäßigen, thermisch entwickelbaren Materialien verwendet wird, umfasst ein oder mehrere organische Silbersalze von stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen, die eine Iminogruppe enthalten. Derartige Silber(I)salze sind vergleichsweise stabil gegen Licht und bilden ein Silberbild aus, wenn sie in der Anwesenheit eines belichteten Silberhalogenids (für fotothermografische Materialien) und einem Reduktionsmittel auf 50°C oder höher erwärmt werden. Diese Salze werden auch in thermografischen Materialien verwendet, wo sie direkt an der thermischen Bilderzeugung teilnehmen.

[0111] Typische primäre, organische Silbersalze umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Silbersalze von Benzotriazol und substituierte Derivate davon (zum Beispiel Silbermethylbenzotriazol und Silber-5-chlorbenzotriazol), Silbersalze von 1,2,4-Triazolen oder 1-H-Tetrazolen, wie zum Beispiel Phenylmercaptotetrazol, wie es im U.S. Patent 4,220,709 (deMauriac) beschrieben ist, und Silbersalze von Imidazol und Imidazolderivaten, wie sie im U.S. Patent 4,260,677 (Winslow et al.) beschrieben sind. Besonders zweckdienliche primäre Silbersalze sind die Silbersalze von Benzotriazol, substituierten Derivaten davon, oder Mischungen von zwei oder mehreren von diesen Salzen. In den erfindungsgemäßigen, thermisch entwickelbaren Materialien ist ein Silbersalz von Benzotriazol am meisten bevorzugt.

[0112] Während die genannten primären organischen Silbersalze die überwiegenden Silbersalze in den Materialien sind, können sekundäre organische Silbersalze verwendet werden, wenn sie in "kleineren" Menge (weniger als 40 Mol% auf Grundlage der Gesamtmenge an organischen Silbersalzen) vorhanden sind.

[0113] Derartige sekundäre organische Silbersalze umfassen Silbersalze von heterozyklischen Verbindungen, die Mercapto- oder Thiongruppen enthalten und Derivate davon, wie zum Beispiel Silbertriazole, -oxazole, -thiazole, -thiazoline, -imidazole, -diazole, -pyridine und -triazine, wie sie im U.S. Patent 4,123,274 (Knight et al.) und U.S. Patent 3,785,830 (Sullivan et al.) beschrieben sind. Beispiele von weiteren verwendbaren Silbersalzen von mercapto- oder thion-substituierten Verbindungen, die keinen heterozyklischen Ring enthalten, umfassen Silbersalze von Thioglycolsäuren, Dithiocarbonsäuren und Thioamiden. Silbersalze von organischen Säuren umfassend Silbersalze von langketten aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren können auch als sekundäre Silbersalze eingeschlossen sein.

[0114] Sekundäre organische Silbersalze können auch Kern-Hülle-Silbersalze sein, wie im hier zitierten U.S. Patent 6,355,408 (Whitcomb et al.) beschrieben ist, wobei ein Kern ein oder mehrere Silbersalze aufweist, und eine Hülle ein oder mehrere davon verschiedene Silbersalze aufweist. Weitere sekundäre organische Silbersalze können Silberdimerverbindungen sein, die zwei verschiedene Silbersalze enthalten, wie im U.S. Patent 6,566,045 (Whitcomb) beschrieben ist.

[0115] Noch weitere verwendbare sekundäre Silbersalze sind die Silber-Kern-Hülle-Verbindungen, die einen primären Kern enthalten, der ein oder mehrere lichtempfindliche Silberhalogenide enthält, oder ein oder mehrere nicht lichtempfindliche, anorganische Metallsalze oder nicht silberhaltige organische Salze, und eine Hülle, die wenigstens teilweise den primären Kern bedeckt, wobei die Hülle ein oder mehrere nicht lichtempfindliche Silbersalze enthält, wobei jedes der Silbersalze einen organischen, Silber koordinierenden Liganden ent-

hält. Derartige Verbindungen sind in der parallel anhängigen und gemeinsam übertragenen veröffentlichten U.S.-Anmeldung 2004-0023164 (Bokhonov et al.) beschrieben.

[0116] Die in dieser Erfindung verwendbaren primären organischen Silbersalze werden auf eine einzigartige Weise hergestellt, um ihnen eine erwünschte stäbchenförmig Morphologie zu geben, die eine Anzahl an nützlichen Eigenschaften verleiht. Insbesondere werden die primären organischen Silbersalze überwiegend (wenigstens 50 % und bevorzugt wenigstens 70 % der Anzahl aller Partikel des gleichen Silbersalzes) als stäbchenförmige Partikel erzeugt, die ein Seitenverhältnis von mindestens 3:1 und bevorzugt ein Seitenverhältnis von 3 bis 10 (noch bevorzugter von 4 bis 7,5) aufweisen.

[0117] Darüber hinaus ist die Verteilung von primären organischen Silbersalzpartikeln in einer Emulsionsformulierung größtmäßig relativ gleichmäßig, wie sie durch einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,25 oder weniger definiert ist, und bevorzugt von 1,1 bis 1,2.

[0118] Die Partikel der primären organischen Silbersalze weisen im Allgemeinen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 0,1 µm und eine Länge auf, die kleiner ist als 1 µm. Bevorzugt weisen die Partikel einen Durchmesser von 0,03 bis 0,07 µm und eine Länge von 0,1 bis 0,5 µm auf.

[0119] Somit sind die am meisten bevorzugten primären organischen Silbersalzpartikel aus Silberbenzotriazol oder einem Derivat davon (oder einer Mischung von derartigen Silbersalzen) zusammengesetzt, die ein Seitenverhältnis von 4 bis 7,5, einen Breitenindex für Körnchendurchmesser von 1,1 bis 1,2, eine Länge von 0,1 bis 0,3 µm und einen Durchmesser von 0,04 bis 0,06 µm aufweisen.

[0120] Die eine oder mehreren Quellen aus reduzierbaren Silberionen (sowohl primäre als auch sekundäre organische Silbersalze) sind bevorzugt in eine Menge von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, und noch bevorzugter 10 % bis 50 Gew.-% auf Grundlage des Gesamtrockengewichts der Emulsionsschichten vorhanden. Alternativ dazu ist die Gesamtmenge an reduzierbaren Silberionen im Allgemeinen in einer Menge von 0,001 bis 0,2 Mol/m² des trockenen, thermisch entwickelbaren Materials (bevorzugt von 0,01 bis 0,05 Mol/m²) vorhanden.

[0121] Die Gesamtmenge an Silber (aus allen Silberquellen) in den erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien beträgt im Allgemeinen wenigstens 0,002 Mol/m² und bevorzugt von 0,01 bis 0,05 Mol/m² für einseitige Materialien. Für doppelseitig beschichtete Materialien würde die Gesamtmenge an Silber aus allen Quellen verdoppelt. Die Menge an Silber in den erfindungsgemäßen thermografischen Materialien beträgt im Allgemeinen von 0,01 bis 0,05 Mol/m².

[0122] Die in dieser Erfindung verwendeten primären organischen Silbersalze werden im Allgemeinen unter Verwendung von bestimmten Bedingungen und Verfahren hergestellt, die Partikel ergeben, die die oben beschriebene stäbchenförmige Morphologie aufweisen. Somit wird das Verfahren zum Herstellen dieser Silbersalzpartikel ausgeführt, indem zuerst eine wässrige Lösung (Lösung A) einer stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, hergestellt wird. Lösung A enthält im Allgemeinen 0,5 bis 5,0 Mole/Liter der stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, und kann auch eine oder mehrere Basen (wie zum Beispiel Hydroxide) zum Einstellen des pH-Werts enthalten. Es kann eine Mischung von organischen, silberkoordinierenden Liganden vorhanden sein, die mit Silber reagieren, aber die erwähnten heterozyklischen Verbindungen sind die überwiegenden, organischen silberkoordinierenden Liganden.

[0123] Es wird auch eine wässrige Lösung (Lösung B) von einem oder mehreren wasserlöslichen anorganischen Silbersalzen (wie zum Beispiel Silbernitrat) hergestellt.

[0124] Es wird ein geeignetes Reaktionsgefäß verwendet, um die primären Silbersalze herzustellen. In diesem Gefäß befindet sich eine wässrige Lösung von 2 bis 10 Gew.-% von einem oder mehreren hydrophilen Polymerbindemitteln (siehe unten) oder wasserdispergierbaren hydrophoben Polymerbindemitteln (in Latex-form). Geeignete Basen (wie zum Beispiel ein Hydroxid) kann enthalten sein, um den pH-Wert dieser Gefäßlösung von 7,5 bis 10 (bevorzugt von 8 bis 9,5) einzustellen.

[0125] Dann werden die Lösungen A und B gleichzeitig dem Reaktionsgefäß bei konstanten Fließgeschwindigkeiten A₁ bzw. B₁ für bis zu 240 Minuten zugesetzt, während ein konstanter pH-Wert von 7,5 bis 10 und bevorzugt von 8 bis 9,5 und ein konstanter vAg Wert von gleich oder größer als -50 mV in dem Reaktionsgefäß gehalten werden. Mit größer als -50 mV ist positiver als -50 mV gemeint. Der vAg Wert wird bevorzugt bei größer als oder gleich 0 mV gehalten und noch bevorzugter größer als oder gleich +50 mV. Die Fließgeschwin-

digkeit A₁ zu den Gesamtmoles an ausgefälltem Silber beträgt im Allgemeinen von 0,004 bis 0,04 Mol/Min/Mol Ag der iminogruppe-haltigen Verbindung pro Minute und das Verhältnis der Fließgeschwindigkeit B₁ zu den Gesamtmoles an ausgefälltem Silber beträgt im Allgemeinen von 0,004 bis 0,04 Mol Ag/Min/Mol Ag. Optimale Fließgeschwindigkeiten können leicht durch Routineexperimente ermittelt werden, um Partikel mit einem erwünschten Seitenverhältnis und einer erwünschten Größe zu erhalten. Die Inhalte des Reaktionsgefäßes werden bei einer konstanten Temperatur von 30 bis 75°C und bevorzugt von 35 bis 55°C gehalten.

[0126] Eine oder beide Lösungen A und B können dem Reaktionsgefäß bei gleichmäßigen Fließgeschwindigkeiten zugegeben werden, oder bei variierenden Fließgeschwindigkeiten. Zum Beispiel kann die Fließgeschwindigkeit des Zusetzens von Lösung B auf Fließgeschwindigkeit B₂ für bis zu 60 Minuten angehoben werden, während in dem Reaktionsgefäß die Temperatur, der pH-Wert und der vAg Wert konstant gehalten werden. Das Verhältnis von Fließgeschwindigkeit B₂ zu Fließgeschwindigkeit B₁ beträgt von 1,4:1 bis 1,8:1. Eine weitere Veränderung bei der Fließgeschwindigkeit von Lösung B kann auch durch ihr Erhöhen auf Fließgeschwindigkeit B₃ für bis zu 60 Minuten gemacht werden, während in dem Reaktionsgefäß eine konstante Temperatur, ein konstanter pH-Wert und ein konstanter vAg Wert gehalten werden. Das Verhältnis von Fließgeschwindigkeit B₃ zur Fließgeschwindigkeit B₂ beträgt von 1,8:1 bis 2,2:1.

[0127] Das Zusetzen von Lösungen A und B zu dem Reaktionsgefäß erzeugt dann eine Silbersalzdispersion aus dem hydrophilen Polymerbindemittel oder dem wasserdispergierbaren Polymerlatexbindemittel und stäbchenförmigen Partikeln des/der erwünschten organischen Silbersalz(e). Das eine oder die mehreren Bindemittel ist/sind in der Silbersalzdispersion in einer Menge bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% vorhanden.

[0128] Typische Herstellungsbedingungen und -verfahren sind im nachfolgenden Beispiel 1 veranschaulicht.

Reduktionsmittel

[0129] Die erfindungsgemäßen, thermisch entwickelbaren Materialien können ein oder mehrere geeignete Reduktionsmittel enthalten, das/die für den Fachmann ersichtlich sind, um Silber(I) zu metallischem Silber zu reduzieren. Solche Reduktionsmittel sind bevorzugt Ascorbinsäure(n) oder Redukton(e).

[0130] Ein "Ascorbinsäure"-Reduktionsmittel (wird auch als Entwickler oder Entwicklungsmittel bezeichnet) bedeutet Ascorbinsäure, Komplexe davon und Derivate davon. Ascorbinsäure-Reduktionsmittel sind in einer erheblichen Anzahl an Publikationen in fotografischen Verfahren beschrieben, einschließlich dem U.S. Patent 5,236,816 (Purol et al.) und den darin zitierten Literaturangaben.

[0131] Verwendbare Ascorbinsäure-Reduktionsmittel umfassen Ascorbinsäure und die Analoga, Isomere, Komplexe und Derivate davon. Derartige Verbindungen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf D- oder L-Ascorbinsäure, 2,3-Dihydroxy-2-cyclohexen-1-on, 3,4-Dihydroxy-5-phenyl-2(5H)-furanon, Derivative vom Zuckertyp davon (wie zum Beispiel Sorboascorbinsäure, γ-Lactoascorbinsäure, 6-Desoxy-L-Ascorbinsäure, L-Rhamnoascorbinsäure, Imino-6-desoxy-L-Ascorbinsäure, Glucoascorbinsäure, Fucoascorbinsäure, Glucoheptoascorbinsäure, Maltoascorbinsäure, L-Araboscorbinsäure), Natriumascorbat, Niacinamidascorbat, Kaliumascorbat, Isoascorbinsäure (oder L-Erythro-Ascorbinsäure) und Salze davon (wie zum Beispiel Alkalimetall, Ammonium oder andere im Stand der Technik bekannte), Ascorbinsäure vom Endioltyp, eine Ascorbinsäure vom Enaminoltyp, eine Ascorbinsäure vom Thioenoltyp und eine Ascorbinsäure vom Enamin-Thiol-Typ, wie sie zum Beispiel im U.S. Patent 5,498,511 (Yamashita et al.), EP 0 585 792 A1 (Passarella et al.), EP 0 573 700 A1 (Lingier et al.), EP 0 588 408 A1 (Hieronymus et al.), U.S. Patent 5,089,819 (Knapp), U.S. Patent 5,278,035 (Knapp), U.S. Patent 5,384,232 (Eishop et al.), U.S. Patent 5,376,510 (Parker et al.), JP Kokai 7-56286 (Toyoda), U.S. Patent 2,688,549 (James et al.), und Research Disclosure, Veröffentlichung 37152, März 1995 beschrieben sind. Es können, sofern erwünscht, Mischungen von diesen Entwicklungsmitteln verwendet werden.

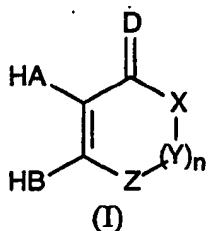
[0132] Ein "Redukton"-Reduktionsmittel bedeutet eine Klasse von ungesättigten, di- oder poly-enolischen organischen Verbindungen, die auf Grund der Anordnung der enolischen Hydroxylgruppen in Bezug auf die ungesättigten Bindungen ein charakteristisch starkes Reduktionsvermögen besitzen. Die Stammverbindung "Redukton" ist 3-Hydroxy-2-oxo-propionaldehyd (Enolform) und weist die Struktur HOCH=CH(OH)-CHO auf. In einigen Reduktonen kann eine Aminogruppen, eine monosubstituierten Aminogruppe oder eine Iminogruppe eine oder mehrere der enolischen Hydroxylgruppen ersetzen, ohne das charakteristische Reduktionsverhalten der Verbindung zu beeinflussen.

[0133] Redukton-Entwicklungsmittel sind in einer erheblichen Anzahl an Publikationen in fotografischen Ver-

fahren beschrieben, einschließlich in den U.S. Patenten 2,691,589 (Henn et al.), 3,615,440 (Bloom), 3,664,835 (Youngquist et al.), 3,672,896 (Gabrielson et al.), 3,690,872 (Gabrielson et al.), 3,816,137 (Gabrielson et al.), 4,371,603 (Bartels-Keith et al.), 5,712,081 (Andriesen et al.), und dem U.S. Patent 5,427,905 (Freedman et al.).

[0134] Redukton-Reduktionsmittel umfassen: 1,3-di-p-Tolyl-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 1,3-Dipyridyl-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 1-Phenyl-3-pyridyl-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 1,3-Dithienyl-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 1-Phenyl-3-furyl-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 1,3-Dibenzyl-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 1,3-Dibutyl-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 1-Propyl-3-cyclohexyl-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 1-Propyl-3-(o-methoxyphenyl)-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 1-(p-Chlorpyridyl)-3-(2-methoxyethyl)-2,3-dihydroxy-2-propen-1-on, 4,5-Dimethyl-Reduktinsäure, 4,4-Dimethyl-Reduktinsäure, 4-Methoxy-Reduktinsäure, 4,5-Diethyl-Reduktinsäure, 4,5-di(Chlormethyl)-Reduktinsäure, 4-Propyl-Reduktinsäure, 4,6-Dimethyl-2,3-dihydroxy-cyclohex-2-en-1-on, 5,5-Dimethyl-2,3-dihydroxy-cyclohex-2-en-1-on, 5-Brom-2,3-dihydroxy-cyclohex-2-en-1-on, 5-Brom-4,6-dimethyl-2,3-dihydroxy-cyclohex-2-en-1-on, 5-Ethyl-2,3-dihydroxy-cyclohex-2-en-1-on, 5,5-Dimethoxy-2,3-dihydroxy-cyclohex-2-en-1-on, 5-Thioethyl-2,3-dihydroxy-cyclohex-2-en-1-on, 2,3-Dihydroxy-cyclohept-2-en-1-on, 5-Methyl-2,3-dihydroxy-cyclohept-2-en-1-on, 5-Methyl-2,3-dihydroxy-cyclohept-2-en-1-on, 2,3-Dihydroxy-cyclobut-2-en-1-on, 4-Butyl-2,3-dihydroxy-cyclobut-2-en-1-on und 4,4-Dimethyl-2,3-dihydroxy-cyclobut-2-en-1-on.

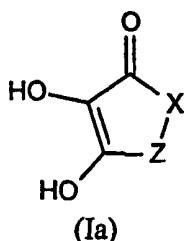
[0135] In einigen Ausführungsformen wird die Ascorbinsäureverbindung oder Reduktonverbindung durch Struktur (I) repräsentiert:



wobei A, B und D jeweils unabhängig voneinander O oder NR₇ repräsentieren, X O, NR₈, CR₉R₁₀, C=O oder C=NR₁₁ repräsentiert, Y O, NR'₈, CR'₉R'₁₀, C=O oder C=NR'₁₁ repräsentiert, Z O, NR''₈, CR''₉R''₁₀, C=O oder CNR''₁₁ repräsentiert, und n 0 oder 1 ist.

[0136] Darüber hinaus repräsentieren in der obigen Struktur (I) R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁, R'₇, R'₈, R'₉, R'₁₀ und R'₁₁, und R''₇, R''₈, R''₉, R''₁₀ und R''₁₁ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe (bevorzugt mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen), eine Aralkylgruppe (bevorzugt mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen), eine Alkenylgruppe (bevorzugt mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen), eine Alkynylgruppe (bevorzugt mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen), eine Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe (bevorzugt mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, die den Ring ausbilden), eine Arylgruppe (bevorzugt mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, die einen oder mehrere aromatischen Ringe ausbilden), oder eine aromatische oder nicht aromatische heterozyklische Gruppe (bevorzugt mit 5 oder 6 Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatomen, die den aromatischen oder nicht aromatischen Ring ausbilden), oder es können R₉ und R₁₀, R'₉ und R'₁₀, oder R''₉ und R''₁₀ weiter die Anzahl an Atomen repräsentieren, die zum Ausbilden von einem gesättigten oder ungesättigten carbozyklischen oder heterozyklischen Ring (bevorzugt mit 5 bis 7 Atomen in dem Ring) erforderlich sind, wobei wenn X CR₉R₁₀ ist und Y CR'₉R'₁₀ ist, R₉ und R'₉ und/oder R₁₀ und R'₁₀ die Anzahl an Atomen repräsentieren können, die zum Ausbilden eines gesättigten oder ungesättigten carbozyklischen oder heterozyklischen Rings (bevorzugt mit 5 bis 7 Atomen in dem Ring) erforderlich sind, und wobei, wenn Y CR'₉R'₁₀ ist und Z CR''₉R''₁₀ ist und n = 1, dann können R'₉ und R''₉ und/oder R'₁₀ und R''₁₀ die Anzahl an Atomen repräsentieren, die zum Ausbilden eines gesättigten oder ungesättigten carbozyklischen oder heterozyklischen Rings (bevorzugt mit 5 bis 7 Atomen in dem Ring) erforderlich sind. Alle der erwähnten Gruppen, die in diesem Abschnitt definiert sind, können mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sein, die für einen im Stand der Technik ausgebildeten Tätigen leicht ersichtlich sind. Es ist für einen im Stand der Technik ausgebildeten Tätigen auch ersichtlich, dass einige Kombinationen von X, Y und Z, wie sie oben definiert sind, chemisch nicht möglich sind. Somit würde ein ausgebildeter Tätiger in der Lage sein, Verbindungen von Struktur I mit geeigneten Gruppen X, Y und Z zu entwerfen, die chemisch möglich sind und bei der praktischen Anwendung der vorliegenden Erfindung verwendbar wären.

[0137] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Reduktionsmittel eine Ascorbinsäureverbindung oder Reduktonverbindung, die durch Struktur (Ia) repräsentiert wird:

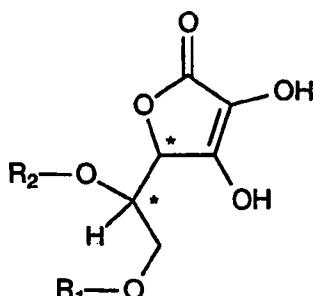


[0138] Wobei X eine O-, NR₈- oder CR₉R₁₀-Gruppe repräsentiert und Z CR"₉R"₁₀ repräsentiert, wobei R₉ Wasserstoff ist und R₁₀ eine substituierte oder nicht substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder nicht substituierte Arylgruppe ist.

[0139] In einer noch bevorzugteren Ausführungsform ist X O und repräsentiert Z CR"₉R"₁₀, wobei R₉ Wasserstoff ist und R₁₀ eine substituierte oder nicht substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder nicht substituierte Phenylgruppe ist.

[0140] Ascorbinsäure-Reduktionsmittel sind bevorzugt für eine Verwendung in fotothermografischen Materialien, insbesondere wenn Silberbenzotriazol als die Quelle aus reduzierbaren Silberionen verwendet wird. Ascorbinsäure und 3,4-Dihydroxy-5-phenyl-2(5H)-furanon sind in solchen Ausführungsformen besonders bevorzugt.

[0141] Weitere verwendbare Reduktionsmittel sind Ascorbinsäureverbindungen (oder Derivate), die in der parallel anhängigen und gemeinsam übertragenen U.S.-Patentanmeldung, Aktenzeichen 10/764,704 (angemeldet am 26 Januar 2004 von Ramsden, Lynch, Skouge und Philip) beschrieben sind. Diese Reduktionsmittel können durch die folgende Struktur (II) repräsentiert sein:



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff und/oder die gleiche oder unterschiedliche Acylgruppen [R₃-(C=O)- oder R₃-L-(C=O)-] sind, mit der Maßgabe, dass R₁ und R₂ nicht beide Wasserstoff sind. Die Acylgruppen weisen jeweils 11 oder weniger Kohlenstoffatomen auf, und jede Acylgruppe ist bevorzugt verzweigt und/oder enthält wenigstens einen Ring. Die Acylgruppen können mit funktionellen Gruppen substituiert sein, wie zum Beispiel Ethern, Halogenen, Estern und Amiden.

[0142] R₃ der Acylgruppe kann Wasserstoff sein oder eine substituierte oder nicht substituierte Alkylgruppe mit 10 oder weniger Kohlenstoffatomen (wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, iso-Propyl, t-Butyl und Benzyl), substituiertes oder nicht substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen in dem carbozyklischen Ring (wie zum Beispiel Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl und Naphthyl), substituiertes oder nicht substituiertes Alkenyl mit 10 oder weniger Kohlenstoffatomen in der Kette (wie zum Beispiel Ethenyl, Hexenyl und 1-Methylpropenyl), oder eine substituierte oder nicht substituierte heterozyklische Gruppe mit 5 bis 7 Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- und Kohlenstoffatomen in dem heterozyklischen Ring (wie zum Beispiel Tetrahydrofuryl und Benzthiazoyl). L kann Oxy, Thio oder -NR₄- sein, wobei R₄ so definiert ist wie R₃.

[0143] Wenigstens eine von R₁ und R₂ ist eine Acylgruppe und andere von R₁ und R₂ ist bevorzugt Wasserstoff. Bevorzugt ist R₃ tert-Butyl, ist R₄ Wasserstoff, und ist L Stickstoff.

[0144] Mischungen von diesen Verbindungen können, sofern erwünscht, in jedem spezifischen Verhältnis verwendet werden.

[0145] Verbindungen von Struktur II weisen zwei chirale Zentren auf (die durch * angegeben sind). Daher sind

vier Isomere möglich und Verbindungen von Struktur II können von D- oder L-Ascorbinsäure oder von D- oder L-Isoascorbinsäure abgeleitet sein.

[0146] Typische Beispiele von Verbindungen mit Struktur II sind nachfolgend in TABELLE I gezeigt, wobei die Verbindungen I-1, I-2, I-7 und I-9 bevorzugt sind.

TABELLE I

Verbindung	Abgeleitet von	R ₁	R ₂
I-1	L-Ascorbinsäure	t-Butyl-(C=O)-	H
I-2	D-Isoascorbinsäure	t-Butyl-(C=O)-	H
I-3	L-Ascorbinsäure	t-Butyl-(C=O)-	t-Butyl-(C=O)-
I-4	D-Isoascorbinsäure	t-Butyl-(C=O)-	t-Butyl-(C=O)-
I-5	D-Isoascorbinsäure	H	t-Butyl-(C=O)-
I-6	L-Ascorbinsäure	i-Propyl-(C=O)-	H
I-7	L-Ascorbinsäure	Ph-(C=O)-	H
I-8	L-Ascorbinsäure	1-Adamantyl-(C=O)-	H
I-9	L-Ascorbinsäure	1-Adamantylmethyl-(C=O)-	H
I-10	L-Ascorbinsäure	1-Methylcyclohexyl-(C=O)-	H
I-11	L-Ascorbinsäure	2-Adamantylmethyl-(C=O)	H
I-12	L-Ascorbinsäure	2,2-Dimethylpropyl-(C=O)-	H
I-13	L-Ascorbinsäure	Cyclohexyl-(C=O)-	H
I-14	L-Ascorbinsäure	1,1-Dimethylpropyl-(C=O)-	H
I-15	L-Ascorbinsäure	1-Ethylpropyl-(C=O)-	H
I-16	L-Ascorbinsäure	2,4,4-Trimethylpentyl-(C=O)-	H
I-17	L-Ascorbinsäure	2-Methylpropyl-(C=O)-	H
I-18	L-Ascorbinsäure	Cyclopentyl-(C=O)-	H
I-19	L-Ascorbinsäure	Diethylamino-(C=O)	H
I-20	L-Ascorbinsäure	Diethylamin-(C=O)-	Diethylamino-(C=O)-
I-21	L-Ascorbinsäure	Phenyl-NH-(C=O)-	H
I-22	L-Ascorbinsäure	Hexyl-NH-(C=O)-	Hexyl-NH-(C=O)-
I-23	L-Ascorbinsäure	t-Butyl-(C=O)-	Ethyl-(C=O)-
I-24	L-Ascorbinsäure	Ethyl-(C=O)-	Ethyl-(C=O)-
I-25	L-Ascorbinsäure	Ethyl-O-(C=O)-	H
I-26	L-Ascorbinsäure	Phenyl-O-(C=O)-	H
I-27	L-Ascorbinsäure	4-HO-Phenyl-(C=O)-	H
I-28	L-Ascorbinsäure	2-Norbornylmethyl-(C=O)-	H
I-29	L-Ascorbinsäure	3,4-(HO) ₂ -Phenyl-(C=O)-	H
I-30	L-Ascorbinsäure	i-Propyl-(C=O)-	i-Propyl-(C=O)-
I-31	L-Ascorbinsäure	Ethyl-(C=O)-	Ethyl-(C=O)-

[0147] Erfindungsgemäße thermografische Materialien können die gleichen oder unterschiedliche Typen an Reduktionsmitteln enthalten, wie sie oben beschrieben sind. Zum Beispiel umfassen in thermografischen Materialien verwendbare Reduktionsmittel auch aromatische di- und tri-Hydroxyverbindungen (wie zum Beispiel Hydrochinone, Gallussäure und Gallussäurederivate, Catechine und Pyrogallole), Aminophenole, p-Phenyl-

diamine, Alkoxyphthalide, Reaktionsmittel vom Typ Pyrazolidin-3-on, Pyrazolin-5-one, Polyhydroxy-spiro-bis-indane, Indan-1,3-dion-Derivate, Hydroxytetronsäuren, Hydroxytetronimide, Hydroxylamiderivate, Hydraziderivate, gehinderte Phenole, Amidoxime, Azine, Reduktone (zum Beispiel Ascorbinsäure und Ascorbinsäurederivate) und weitere Materialien, die für einen Fachmann leicht ersichtlich sind.

[0148] Weitere verwendbare Reduktionsmittel sind aromatische di- und tri-Hydroxyverbindungen mit wenigstens zwei Hydroxygruppen in ortho- oder para-Stellung auf dem gleichen aromatischen Ring, wie zum Beispiel Hydrochinon und substituierte Hydrochinone, Catechine, Pyrogallol, Gallussäure und Gallussäureester, und Gerbsäure.

[0149] Besonders zweckdienliche Reduktionsmittel vom Catechintyp weisen nicht mehr als zwei Hydroxygruppen in einer ortho-Stellung auf und umfassen Catechin, 3-(3,4-Dihydroxy-phenyl)-Propionsäure, 2,3-Dihydroxy-Benzoesäure, 2,3-Dihydroxy-Benzoesäureester und -amide, 3,4-Dihydroxy-Benzoesäure und 3,4-Dihydroxy-Benzoesäureester und -amide. Weitere Reduktionsmittel vom Catechintyp sind Benzolverbindungen, in denen der Benzolring durch nicht mehr als zwei Hydroxygruppen in den 2- und 3-Positionen substituiert ist und in der 1-Position des Rings einen Substituenten aufweisen, der mit dem Kern mittels einer Carbonylgruppe verbunden ist. Derartige Verbindungen sind im U.S. Patent 5,582,953 (Uyttendaele et al.) beschrieben.

[0150] Eine noch weitere Klasse an Reduktionsmitteln sind Polyhydroxy-spiro-bis-indanverbindungen die im U.S. Patent 3,440,049 (Moede) und als Reduktionsmittel im U.S. Patent 5,817,598 (Defieuw et al.) beschrieben sind.

[0151] Sofern erwünscht können Koentwickler- und Kontrasterhöhungsmittel in Kombination mit den hier beschriebenen Reduktionsmitteln verwendet werden. Es können verschiedene Kontrasterhöhungsmittel in einigen fotothermografischen Materialien mit speziellen Entwicklern und/oder Koentwicklern verwendet werden. Beispiele von verwendbaren Kontrasterhöhungsmitteln umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Hydroxylamine, Alkanolamine und Ammoniumphthalamat-Verbindungen, wie sie im U.S. Patent 5,545,505 (Simpson) beschrieben sind, Hydroxamsäure-Verbindungen, wie sie im U.S. Patent 5,545,507 (Simpson et al.) beschrieben sind, N-Acylhydrazin-Verbindungen, wie sie im U.S. Patent 5,558,983 (Simpson et al.) beschrieben sind, und Wasserstoffatom-Donorverbindungen, wie sie im U.S. Patent 5,637,449 (Marring et al.) beschrieben sind.

[0152] Das hier beschriebene Reduktionsmittel (oder Mischung davon) ist im Allgemeinen mit 1 bis 10 % (Trockengewicht) der Emulsionsschicht vorhanden. In mehrschichtigen Konstruktionen können, wenn das Reduktionsmittel zu einer anderen als einer Emulsionsschicht zugesetzt wird, leicht höhere Anteile von 2 bis 15 Gew.-% wünschenswerter sein. Koentwickler können im Allgemeinen in einer Menge von 0,001 % bis 1,5 % (Trockengewicht) der Emulsionsschichtbeschichtung vorhanden sein.

Weitere Zusätze

[0153] Die erfindungsgemäßen thermisch entwickelbaren Materialien können auch einen oder mehrere Verbindungen enthalten, die im Stand der Technik als "Toner" bekannt sind, welche Verbindungen sind, die, wenn sie zu der Bilderzeugungsschicht zugesetzt werden, die Farbe des entwickelten Silbers von gelblich-orange zu braun-schwarz oder blau-schwarz verschieben, und/oder als Entwicklungsbeschleuniger wirken, um thermische Entwicklung zu beschleunigen.

[0154] Verbindungen, die entweder als Toner wirken oder mit einem Reduktionsmittel reagieren, um Toner zu ergeben, können in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 10 % (bevorzugt von 0,1 % bis 10 Gew.-%) auf Grundlage des Gesamtrockengewichts der Schicht vorhanden sein, in der sie enthalten sind. Die Menge kann auch definiert sein als eine, die im Bereich von 1×10^{-5} bis 1,0 Mol pro Mol von nicht lichtempfindlicher Quelle aus reduzierbarem Silber in dem Material liegt. Die Tonerverbindungen können sowohl in einer oder mehreren der thermisch entwickelbaren Schichten als auch in benachbarten Schichten enthalten sein, wie zum Beispiel einer schützenden Deckschicht oder darunter liegenden "Träger"-Schicht. Toner können auf beiden Seiten des Trägers vorhanden sein, wenn thermisch entwickelbare Schichten auf beiden Seiten des Trägers vorhanden sind.

[0155] Als Toner verwendbare Verbindungen sind zum Beispiel im U.S. Patent 3,080,254 (Grant, Jr.), U.S. Patent 3,847,612 (Winslow), U.S. Patent 4,123,282 (Winslow), U.S. Patent 4,082,901 (Laridon et al.), U.S. Patent 3,074,809 (Owen), U.S. Patent 3,446,648 (Workman), U.S. Patent 3,844,797 (Willems et al.), U.S. Patent 3,951,660 (Hagemann et al.), U.S. Patent 5,599,647 (Defieuw et al.) und GB 1,439,478 (AGFA) beschrieben.

[0156] Besonders zweckdienliche Toner sind substituierte und nicht substituierte Mercaptotriazole, wie sie im

U.S. Patent 3,832,186 (Masuda et al.), U.S. Patent 6,165,704 (Miyake et al.), U.S. Patent 5,149,620 (Simpson et al.), U.S. Patent 6,713,240 (Lynch et al.) und der parallel anhängigen und gemeinsam übertragenen veröffentlichten U.S.-Anmeldung 2004-0013984 (Lynch et al.) beschrieben sind, die heterozyklischen Disulfidverbindungen, die in der parallel anhängigen und gemeinsam übertragenen U.S.-Anmeldung, Aktenzeichen 10/384,244 (angemeldet am 7. März 2003 durch Lynch und Ulrich) beschrieben sind, und die Triazin-Thion-Verbindungen, die im U.S. Patent 6,703,191 (Lynch et al.) beschrieben sind.

[0157] Sowohl Phthalazin und Phthalazin-Derivate [wie zum Beispiel jene, die im U.S. Patent 6,146,822 (Asanuma et al.) beschrieben sind] sind verwendbare Toner, als auch Phthalazinon und Phthalazinon-Derivate, einschließlich Verbindungen, die durch die Reaktion einer Acrylsäure und einem Phthalazin hergestellt werden, wie im U.S. Patent 6,605,418 (Ramsden et al.) beschrieben ist.

[0158] Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien können auch weitere Additive enthalten, wie zum Beispiel Lagerstabilität-Stabilisatoren, Antischleiermittel, Kontrasterhöhungsmittel, Entwicklungsbeschleuniger, Konturenabschärfe-Farbstoffe, Nachbehandlungs-Stabilisatoren oder Stabilisator-Vorstufen, thermische Lösungsmittel (auch als Schmelzbildner bekannt), Benetzungsmittel und weitere bildmodifizierende Mittel, wie sie für einen Fachmann leicht ersichtlich sind.

[0159] Um weiter die Eigenschaften von fotothermographischen Materialien (zum Beispiel Kontrast, Dmin, Empfindlichkeit oder Schleier) zu steuern kann es vorteilhaft sein, eine oder mehrere heteroaromatische Mercaptoverbindungen oder heteroaromatische Disulfidverbindungen der Formeln Ar-S-M¹ und Ar-S-S-Ar zuzusetzen, worin M¹ ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom repräsentiert und Ar einen heteroaromatischen Ring oder kondensierten heteroaromatischen Ring repräsentiert, der ein oder mehrere von Stickstoff-, Schwefel-, Sauerstoff-, Selen- oder Telluratome enthält. Bevorzugt enthält der heteroaromatische Ring Benzimidazol, Naphthimidazol, Benzothiazol, Naphthothiazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Benzosenazol, Bentotellurazol, Imidazol, Oxazol, Pyrazol, Triazol, Thiazol, Thiadiazol, Tetrazol, Triazin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Pyridin, Purin, Chinolin oder Chinazolinon. Verwendbare heteroaromatische Mercaptoverbindungen sind als Supersensibilisatoren in EP 0 559 228 B1 (Philip Jr. et al.) beschrieben.

[0160] Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien können weiter gegen die Bildung von Schleier geschützt sein und können gegen einen Verlust an Empfindlichkeit während Lagerung stabilisiert sein. Geeignete Antischleiermittel und Stabilisatoren, die alleine oder in Kombination verwendet werden können, umfassen Thiazolsalze, wie sie im U.S. Patent 2,131,038 (Brooker et al.) und U.S. Patent 2,694,716 (Allen) beschrieben sind, Azaindene, wie sie im U.S. Patent 2,886,437 (Piper) beschrieben sind, Triazaindolizine, wie sie im U.S. Patent 2,444,605 (Heimbach) beschrieben sind, Urazole, wie sie im U.S. Patent 3,287,135 (Anderson) beschrieben sind, Sulfocatechine, wie sie im U.S. Patent 3,235,652 (Kennard) beschrieben sind, Oxime, wie sie in GB 623,448 (Carrol et al.) beschrieben sind, polyvalente Metallsalze, wie sie im U.S. Patent 2,839,405 (Jones) beschrieben sind, Thiuroniumsalze, wie sie im U.S. Patent 3,220,839 (Herz) beschrieben sind, Verbindungen mit -SO₂CBr₃-Gruppen, wie sie im U.S. Patent 5,594,143 (Kirk et al.) und U.S. Patent 5,374,514 (Kirk et al.) beschrieben sind, und 2-(Tribrommethylsulfonyl)chinolin-Verbindungen, wie sie im U.S. Patent 5,460,938 (Kirk et al.) beschrieben sind.

[0161] Die fotothermografischen Materialien können auch ein oder mehrere Polyhalogen-Antischleiermittel enthalten, die einen oder mehrere Polyhalogen-Substituenten enthalten, die umfassen, aber nicht beschränkt sind auf Dichlor-, Dibrom-, Trichlor- und Tribrom-Gruppen. Die Antischleiermittel können aliphatische, alizyklische oder aromatische Verbindungen sein, einschließlich aromatische heterozyklische und carbozyklische Verbindungen. Besonders zweckdienliche Antischleiermittel von diesem Typ sind Polyhalogen-Antischleiermittel, wie zum Beispiel jene, die eine -SO₂C(X')₃-Gruppe aufweisen, worin X' die gleichen oder verschiedene Halogenatome repräsentiert.

[0162] Eine weitere Klasse an verwendbaren Antischleiermittel umfasst jene Verbindungen, die im U.S. Patent 6,514,678 (Burgmaier et al.) beschrieben sind.

[0163] In vorteilhafter Weise enthalten die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien auch einen oder mehrere thermische Lösungsmittel (auch bezeichnet als "Heißlösungsmittel", "Thermolösungsmittel", "Schmelzbildner", „Schmelzmodifiziermittel“, "Eutektikbildner", "Entwicklungs-Modifikationsmittel", "Wachse" oder "Weichmacher").

[0164] Durch den Ausdruck "thermisches Lösungsmittel" ist bei dieser Erfindung ein organisches Material gemeint, das beim Erwärmen auf eine Temperatur von über 60°C ein Weichmacher oder ein flüssiges Lösungs-

mittel für wenigstens eine der Bilderzeugungsschichten wird. Für diesen Zweck verwendbar sind Polyethylen-glycole mit einem mittleren Molekulargewicht in dem Bereich von 1.500 bis 20.000, Harnstoff, Methylsulfonamid, Ethylenkarbonat und Verbindungen, die als thermische Lösungsmittel in Research Disclosure, Dezember 1976, Kapitel 15027, Seiten 26-28 beschrieben sind. Weitere typische Beispiele von derartigen Verbindungen umfassen Niacinamid, Hydantoin, 5,5-Dimethylhydantoin, Salicylanilid, Succinimid, Phthalimid, N-Kalium-phthalimid, N-Hydroxyphthalimid, N-Hydroxy-1,8-naphthalimid, Phthalazin, 1-(2H)-Phthalazinon, 2-Acetylphthalazinon, Benzanilid, 1,3-Dimethylharnstoff, 1,3-Diethylharnstoff, 1,3-Diallylharnstoff, meso-Erythritol, D-Sorbitol, Tetrahydro-2-pyrimidon, Glycouril, 2-Imidazolidon, 2-Imidazolidon-4-carboxylsäure und Benzolsulfonamid. Es können auch Kombinationen von diesen Verbindungen verwendet werden, einschließlich zum Beispiel eine Kombination aus Succinimid und 1,3-Dimethylharnstoff.

[0165] Es kann vorteilhaft sein, in die fotothermographischen Materialien ein basefreisetzendes Mittel oder Basenvorstufe einzuschließen. Typische basefreisetzende Mittel oder Basenvorstufen umfassen Guanidin-Verbindungen, wie zum Beispiel Guanidin-trichloracetat, und weitere Verbindungen, von denen bekannt ist, dass sie eine Base freisetzen, aber fotografische Silberhalogenidmaterialien nicht negativ beeinflussen, wie zum Beispiel Phenylsulfonylacetate, wie sie im U.S. Patent 4,123,274 (Knight et al.) beschrieben sind.

Phosphore

[0166] In einigen Ausführungsformen ist es auch effektiv, für Röntgenstrahlung empfindliche Phosphore in die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien zu inkorporieren, wie es in den U.S. Patenten 6,573,033 (Simpson et al.) und 6,440,649 (Simpson et al.) beschrieben ist.

[0167] Jeder herkömmliche oder verwendbare Speicher- oder prompt emittierende Phosphor kann bei der praktischen Ausführung dieser Erfindung einzeln oder in Mischungen verwendet werden.

[0168] Der/Die bei der praktischen Ausführung dieser Erfindung verwendete(n) eine oder die mehreren Phosphor(e) sind in den fotothermografischen Materialien in einer Menge von mindestens 0,1 Mol pro Mol, und bevorzugt von 0,5 bis 20 Mol pro Mol des gesamten Silbers in dem fotothermografischen Material vorhanden.

Bindemittel

[0169] Das lichtempfindliche Silberhalogenid (sofern vorhanden), die oben beschriebenen stäbchenförmigen organischen Silbersalze, das Reduktionsmittel, das/die Antischleiermittel, der/die Toner und alle weiteren in der vorliegenden Erfindung verwendeten Additive werden unter Verwendung eines geeigneten wässrigen Lösungsmittels zugesetzt zu und beschichtet in einem oder mehreren Bindemitteln. Somit werden wasserbasierende Formulierungen verwendet, um die erfindungsgemäßen thermografischen und fotothermografischen Materialien herzustellen. Es können auch Mischungen von verschiedenen Typen an hydrophilen und/oder hydrophoben Bindemitteln verwendet werden. Bevorzugt werden hydrophile Polymerbindemittel und wasserdispersierbare Polymerlatexe verwendet, um in dieser Erfindung erfindungsgemäße wasserbasierte Materialien bereitzustellen.

[0170] Beispiele von verwendbaren hydrophilen Polymerbindemitteln umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Proteine und Proteinderivate, Gelatine und Gelatinederivate (gehärtet oder ungehärtet), cellulosehaltige Materialien, Acrylamid/Methacrylamid-Polymer, Acryl/Methacryl-Polymer, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Poly(vinylactame), Polymere von Sulfoalkylacrylat oder Methacrylaten, hydrolysierte Polyvinylacetate, Polyamide, Polysaccharide und weitere natürlich vorkommende oder synthetische Vehikel, die allgemein zur Verwendung in wasserbasierenden fotografischen Emulsionen bekannt sind (siehe zum Beispiel Research Disclosure, Artikel 38957, oben erwähnt).

[0171] Besonders zweckdienliche hydrophile Polymerbindemittel sind Gelatine, Gelatinederivate, Polyvinylalkohole und cellulosehaltige Materialien. Gelatine und ihre Derivate sind am meisten bevorzugt und enthalten wenigstens 75 Gew.-% der gesamten Bindemittel, wenn eine Mischung von Bindemitteln verwendet wird.

[0172] Es können auch wässrige Dispersionen von wasserdispersierbaren Polymerlatexen allein oder mit hier beschriebenen hydrophilen oder hydrophoben Bindemitteln verwendet werden. Derartige Dispersionen sind zum Beispiel im U.S. Patent 4,504,575 (Lee), U.S. Patent 6,083,680 (Ito et al.), U.S. Patent 6,100,022 (Inoue et al.), U.S. Patent 6,132,949 (Fujita et al.), U.S. Patent 6,132,950 (Ishigaki et al.), U.S. Patent 6,140,038 (Ishizuka et al.), U.S. Patent 6,150,084 (Ito et al.), U.S. Patent 6,312,885 (Fujita et al.), U.S. Patent 6,423,487 (Naoyi) beschrieben.

[0173] Kleinere Mengen (weniger als 50 Gew.-% auf Grundlage des Gesamtgewichts an Bindemittel) an hydrophoben Bindemitteln (nicht in Latexform) können auch verwendet werden. Beispiele von typischen hydrophoben Bindemitteln schließen Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Celluloseacetat, Celluloseacetabutyrat, Polyolefine, Polyester, Polystyrole, Polyacrylnitril, Polycarbonate, Methacrylat-Copolymere, Maleinanhidridester-Copolymere, Butadien-Styrol-Copolymere und weitere Materialien ein, die einem Fachmann leicht ersichtlich sind. Die Polyvinylacetale (wie zum Beispiel Polyvinylbutyral und Polyvinylformal), Celluloseester-Polymere und Vinyl-Copolymere (wie zum Beispiel Polyvinylacetat und Polyvinylchlorid) sind bevorzugt. Besonders geeignete Bindemittel sind Polyvinylbutyral-Harze, die unter dem Namen BUTVAR® von Solutia, Inc. (St. Louis, MO) und PIOLOFORM® von Wacker Chemical Company (Adrian, MI) erhältlich sind, und Celluloseester-Polymere.

[0174] Sofern erwünscht, können Härter für verschiedene Bindemittel vorhanden sein. Verwendbare Härter sind gut bekannt und umfassen Diisocyanate, wie sie zum Beispiel in EP 0 600 586 B1 (Philip, Jr. et al.) beschrieben sind, und Vinylsulfon-Verbindungen, wie sie im U.S. Patent 6,143,487 (Philip, Jr. et al.) und EP 0 640 589 A1 (Gathmann et al.) beschrieben sind, Aldehyde und verschiedene weitere Härter, wie sie im U.S. Patent 6,190,822 (Dickerson et al.) beschrieben sind.

[0175] Wenn die Verhältnisse und Aktivitäten der fotothermografischen Materialien eine spezielle Entwicklungsdauer und Temperatur erfordern, sollte(n) das/die Bindemittel in der Lage sein, jenen Bedingungen standzuhalten. Im Allgemeinen ist es bevorzugt, dass sich das Bindemittel bei 120°C für 60 Sekunden nicht zersetzt oder seine strukturelle Integrität verliert. Es ist noch bevorzugter, dass es sich bei 177°C für 60 Sekunden nicht zersetzt oder seine strukturelle Integrität verliert.

[0176] Das/Die Bindemittel wird/werden in einer Menge verwendet, die ausreichend ist, um die darin dispergierten Komponenten zu tragen. Bevorzugt wird ein Bindemittel bei einem Gehalt von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, und noch bevorzugter bei einem Gehalt von 20 Gew.-% bis 70 Gew.-% auf Grundlage des gesamten Trockengewichts der Schicht verwendet, in der es enthalten ist. Die Menge an Bindemitteln auf gegenüberliegenden Seiten des Trägers in doppelseitigen Materialien kann gleich oder unterschiedlich sein.

Trägermaterialien

[0177] Die erfindungsgemäßen, thermisch entwickelbaren Materialien enthalten einen Polymerträger, der bevorzugt ein flexibler, transparenter Film ist, der jede erwünschte Dicke aufweist und aus einem oder mehreren polymeren Materialien zusammengesetzt ist. Es ist erforderlich, dass sie Dimensionsstabilität während thermischer Entwicklung zeigen und geeignete Hafteigenschaften gegenüber darüberliegenden Schichten aufweisen. Verwendbare Polymermaterialien zum Herstellen solcher Träger umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Polyester, Celluloseacetat und weitere Celluloseester, Polyvinylacetal, Polyolefine, Polycarbonate und Polystyrole. Bevorzugte Träger sind zusammengesetzt aus Polymeren, die gute Wärmestabilität aufweisen, wie zum Beispiel Polyester und Polycarbonate. Polyethylenterephthalatfilm ist ein besonders bevorzugter Träger. Trägermaterialien können auch behandelt oder getempert sein, um Schrumpfen zu verringern und Dimensionsstabilität zu fördern.

[0178] Es ist auch zweckdienlich, Träger zu verwenden, die dichroitische Spiegelschichten enthalten, wie im U.S. Patent 5,795,708 (Boutet) beschrieben ist.

[0179] Auch sind transparente, mehrschichtige, polymere Träger verwendbar, die mehrere alternierende Schichten von mindestens zwei unterschiedlichen polymeren Materialien enthalten, die bevorzugt wenigstens 50 % von aktinischer Strahlung in dem Wellenlängenbereich reflektieren, gegenüber dem das fotothermografische Material empfindlich ist. Derartige polymere Träger sind im U.S. Patent 6,630,283 (Simpson et al.) beschrieben.

[0180] Trägermaterialien können, sofern erwünscht, verschiedene Farbmittel, Pigmente, Lichthofschutz- oder Konturenschärfe-Farbstoffe enthalten. Zum Beispiel sind blau getönte Träger besonders zweckdienlich zum Erzeugen von Bildern, die für medizinische Diagnose verwendbar sind. Trägermaterialien können unter Verwendung von herkömmlichen Verfahren behandelt sein (wie zum Beispiel Coronaentladung), um Haftung von darüberliegenden Schichten zu verbessern, oder es können Haft- oder weitere haftfördernde Schichten verwendet werden.

Fotothermografische Formulierungen

[0181] Die Emulsionskomponenten werden in einer Formulierung hergestellt, die ein hydrophiles Polymerbindemittel (wie zum Beispiel Gelatine, ein Gelatine-Derivat oder ein cellulosehaltiges Material) enthält, oder ein wasserdispergierbares Polymer in Latexform in Wasser oder Mischungen aus Wasser und organischem Lösungsmittel, um wasserbasierte Beschichtungsformulierungen bereitzustellen.

[0182] Die erfindungsgemäßen Materialien können Weichmacher und Gleitmittel enthalten, wie zum Beispiel Poly(alkohole) und Diole, wie im U.S. Patent 2,960,404 (Milton et al.) beschrieben ist, Fettsäuren oder Ester, wie in den U.S. Patenten 2,588,765 (Robijns) und 3,121,060 (Duane) beschrieben ist, und Silikonharze, wie in GB 955,061 (DuPont) beschrieben ist. Die Materialien können auch anorganische oder organische Mattierungsmittel enthalten, wie in den U.S. Patenten 2,992,101 (Jolley et al.) und 2,701,245 (Lynn) beschrieben ist. Es können auch polymere, fluorierte, oberflächenaktive Mittel in einer oder mehreren Schicht(en) verwendbar sein, wie im U.S. Patent 5,468,603 (Kub) beschrieben ist.

[0183] Das hier zitierte U.S. Patent 6,436,616 (Geisler et al.) beschreibt verschiedene Mittel zum Modifizieren von fotothermografischen Materialien, um das, was als die "Holzmaserungs"-Wirkung bekannt ist, oder ungleichmäßige optische Dichte zu reduzieren.

[0184] Die erfindungsgemäßen Materialien können eine oder mehrere Antistatikmittel in jeder der Schichten auf einer oder beiden Seiten des Trägers enthalten. Leitfähige Komponenten umfassen lösliche Salze, verdampfte Metallschichten oder ionische Polymere, wie im U.S. Patent 2,861,056 (Minsk) und U.S. Patent 3,206,312 (Sterman et al.) beschrieben ist, unlösliche anorganische Salze, wie im U.S. Patent 3,428,451 (Trevoy) beschrieben ist, elektrisch leitfähige Unterschichten, wie im U.S. Patent 5,310,640 (Markin et al.) beschrieben ist, elektronisch leitfähige Metallantimonat-Partikel, wie im U.S. Patent 5,368,995 (Christian et al.) beschrieben ist, und elektrisch leitfähige, metallhaltige Partikel, die in einem polymeren Bindemittel dispergiert sind, wie in EP 0 678 776 A1 (Melpolder et al.) beschrieben ist. Besonders zweckdienliche Partikel sind die nicht nadelförmigen Metallantimonat-Partikel, die im U.S. Patent 6,689,546 (LaBelle et al.) beschrieben sind.

[0185] Noch weitere leitfähige Zusammensetzungen enthalten eine oder mehrere Fluorchemikalien, wobei jede davon ein Reaktionsprodukt von $R_f\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ mit einem Amin ist, wobei R_f 4 oder mehr vollständig fluorierte Kohlenstoffatome enthält, wie im U.S. Patent 6,699,648 (Sakizadeh et al.) beschrieben ist.

[0186] Zusätzliche leitfähige Zusammensetzungen enthalten eine oder mehrere Fluorchemikalien, die detaillierter in der parallel anhängigen und gemeinsam übertragenen U.S.-Anmeldung, Aktenzeichen 10/265,058 (angemeldet am 4. Oktober 2002 durch Sakizadeh, LaBelle und Bhave) beschrieben sind.

[0187] Für doppelseitige, thermisch entwickelbare Materialien kann jede Seite des Trägers eine oder mehrere der gleichen oder unterschiedlichen Bilderzeugungsschichten, Zwischenschichten und schützende Deckschichten enthalten. In solchen Materialien ist bevorzugt eine Deckschicht als die äußerste Schicht auf beiden Seiten des Trägers vorhanden. Die thermisch entwickelbaren Schichten auf gegenüberliegenden Seiten können den gleichen oder verschiedenen Aufbau aufweisen und können mit den gleichen oder unterschiedlichen Schutzschichten überzogen sein. Die organischen Silbersalze auf gegenüberliegenden Seiten des Trägers können die gleichen oder verschieden sein.

[0188] Fotothermografische Materialien mit thermisch entwickelbaren Schichten, die auf beiden Seiten des Trägers angeordnet sind, können an „Crossover“ leiden, wenn Strahlung, die zum Bebilden einer Seite des fotothermografischen Materials verwendet wird, durch den Träger geleitet wird und die fotothermografische(n) Schicht(en) auf der gegenüberliegenden Seite des Trägers bebildert. Es sind verschiedene Verfahren zum Reduzieren von Crossover verfügbar, einschließlich die Verwendung von „Anti-Crossover“-Farbstoffen.

[0189] Schichten zum Fördern von Haftung von einer Schicht an eine andere sind ebenfalls bekannt, wie im U.S. Patent 5,891,610 (Bauer et al.), U.S. Patent 5,804,365 (Bauer et al.) und U.S. Patent 4,741,992 (Przedziecki) beschrieben ist. Haftung kann auch durch Verwendung von speziellen, polymeren, haftenden Materialien gefördert werden, wie zum Beispiel im U.S. Patent 5,928,857 (Geisler et al.) beschrieben ist.

[0190] Es können auch Schichten zum Verringern von Emissionen von dem Film vorhanden sein, einschließlich die polymeren Sperrsichten, die im U.S. Patent 6,352,819 (Kenney et al.), U.S. Patent 6,352,820 (Bauer et al.), U.S. Patent 6,420,102 (Bauer et al.), U.S. Patent 6,667,148 (Rao et al.) und U.S.-Anmeldung, Aktenzeichen 10/351,814 (angemeldet am 27. Januar 2003 von Hunt) beschrieben ist.

[0191] Die hier beschriebenen Formulierungen (einschließlich der thermisch entwickelbaren Formulierungen) können durch verschiedene Beschichtungsverfahren beschichtet werden, einschließlich Spiralrakel-Beschichten, Tauchbeschichten, Luftrakel-Beschichten, Florstreich-Beschichten, Gleitbeschichten oder Extrusionsbeschichten unter Verwendung von Trichtern des Typs, der im U.S. Patent 2,681,294 (Beguin) beschrieben ist. Schichten können einer pro Zeiteinheit beschichtet werden, oder es können zwei oder mehrere Schichten gleichzeitig durch die Verfahren beschichtet werden, die im U.S. Patent 2,761,791 (Russell), U.S. Patent 4,001,024 (Dittman et al.), U.S. Patent 4,569,863 (Keopke et al.), U.S. Patent 5,340,613 (Hanzalik et al.), U.S. Patent 5,405,740 (LaBelle), U.S. Patent 5,415,993 (Hanzalik et al.), U.S. Patent 5,525,376 (Leonard), U.S. Patent 5,733,608 (Kessel et al.), U.S. Patent 5,849,363 (Yapel et al.), U.S. Patent 5,843,530 (Jerry et al.), U.S. Patent 5,861,195 (Bhave et al.) und GB 837,095 (Ilford) beschrieben sind. Ein typischer Beschichtungsabstand für die Emulsionsschicht kann von 10 bis 750 µm betragen, und die Schicht kann in Gebläseluft bei einer Temperatur von 20°C bis 100°C getrocknet werden. Es ist bevorzugt, dass die Dicke der Schicht ausgewählt wird, um maximale Bilddichten von größer als 0,2 zu ergeben, und noch bevorzugter von 0,5 bis 5,0 oder mehr, gemessen mit einem MacBeth Color Densitometer Modell TD 504.

[0192] Gleichzeitig mit oder nach Aufbringen einer Emulsionsformulierung auf den Träger kann eine schützende Deckschicht über die Emulsionsformulierung aufgebracht werden.

[0193] Es werden bevorzugt zwei oder mehrere Formulierungen gleichzeitig auf einen Filmträger unter Verwendung von Gleitbeschichtungstechniken aufgebracht, wobei die erste Schicht auf die Oberseite der zweiten Schicht aufgebracht wird, während die zweite Schicht noch nass ist.

[0194] In anderen Ausführungsformen kann eine "Träger"-Schichtformulierung, die eine einphasige Mischung aus den zwei oder mehreren Polymeren enthält, direkt auf den Träger aufgebracht werden, und dadurch unterhalb der Emulsionsschicht(en) angeordnet sein, wie im U.S. Patent 6,355,405 (Ludemann et al.) beschrieben ist. Die Trägerschichtformulierung kann gleichzeitig mit dem Aufbringen der Emulsionsschichtformulierung aufgebracht werden.

[0195] Fleckigkeit und andere Oberflächenanomalien können in den Materialien durch Inkorporieren eines fluorierten Polymers verringert werden, wie im U.S. Patent 5,532,121 (Yonkoski et al.) beschrieben ist, oder durch Verwendung von speziellen Trocknungstechniken, wie im U.S. Patent 5,621,983 (Ludemann et al.) beschrieben ist.

[0196] Während die ersten und zweiten Schichten auf eine Seite des Filmträgers beschichtet werden können, können Herstellungsverfahren auch Ausbilden von einer oder mehreren zusätzlichen Schichten auf der gegenüberliegenden oder Rückseite des polymeren Trägers einschließen, einschließlich eine leitfähige Schicht, Lichthofschutzschicht oder eine Schicht, die ein Mattierungsmittel enthält (wie zum Beispiel Silciumdioxid), oder eine Kombination von solchen Schichten. Alternativ dazu kann eine Rückseitenschicht alle der erwünschten Funktionen ausführen.

[0197] Um Bildschärfe zu fördern, können erfindungsgemäß fotothermografische Materialien eine oder mehrere Schichten enthalten, die Konturenschärfe- und/oder Lichthofschutz-Farbstoffe enthalten, die ausgewählt sind, um eine Absorption nahe der Belichtungswellenlänge aufzuweisen, und die dazu gedacht sind, gestreutes Licht zu absorbieren. Eine oder mehrere Lichthofschutzzusammensetzungen können in eine oder mehrere Lichthofschutzverstärkungsschichten, Lichthofschutzunterschichten oder als Lichthofschutzüberzüge inkorporiert sein.

[0198] Als Lichthofschutz- und Konturenschärfe-Farbstoffe verwendbare Farbstoffe umfassen Squarain-Farbstoffe, die im U.S. Patent 5,380,635 (Gomez et al.), U.S. Patent 6,063,560 (Suzuki et al.) und EP 1 083 459 A1 (Kimura) beschrieben sind, Indolenin-Farbstoffe, die in EP 0 342 810 A1 (Leichter) beschrieben sind, und Cyaninfarbstoffe, die in der veröffentlichten U.S.-Anmeldung 2003-0162134 (Hunt et al.) beschrieben sind.

[0199] Es kann auch zweckdienlich sein, Zusammensetzungen zu verwenden, die Konturenschärfe- oder Lichthofschutz-Farbstoffe enthalten, die sich mit Wärme während des Verarbeitens entfärben oder bleichen, wie im U.S. Patent 5,135,842 (Kitchin et al.), U.S. Patent 5,266,452 (Kitchin et al.), U.S. Patent 5,314,795 (Helland et al.), U.S. Patent 6,306,566, (Sakurada et al.), JP Kokai 2001-142175 (Hanyu et al.) und JP Kokai 2001-183770 (Hanye et al.) beschrieben ist. Verwendbare bleichende Zusammensetzungen sind auch in JP Kokai 11-302550 (Fujiwara), JP Kokai 2001-109101 (Adachi), JP Kokai 2001-51371 (Yabuki et al.) und JP Kokai 2000-029168 (Moro) beschrieben.

[0200] Weitere verwendbare, durch Wärme bleichbare, rückseitige Lichthofschutzzusammensetzungen können eine Infrarotstrahlung absorbierende Verbindung enthalten, wie zum Beispiel einen Oxonol-Farbstoff oder weitere Verbindungen, die in Kombination mit einem Hexaarylbiimidazol (auch bekannt als ein "HABT") oder Mischungen davon verwendet werden. HABT-Verbindungen sind im U.S. Patent 4,196,002 (Levinson et al.), U.S. Patent 5,652,091 (Perry et al.) und U.S. Patent 5,672,562 (Perry et al.) beschrieben. Beispiele von derartigen, durch Wärme bleichbaren Zusammensetzungen sind Beispiel im U.S. Patent 6,455,210 (Irving et al.), U.S. Patent 6,514,677 (Ramsden et al.) und U.S. Patent 6,558,880 (Goswami et al.) beschrieben.

[0201] Unter praktischen Verwendungsbedingungen werden diese Zusammensetzungen erwärmt, um Bleichen bei einer Temperatur von mindestens 90°C für wenigstens 0,5 Sekunden (bevorzugt bei einer Temperatur von 100°C bis 200°C für 5 bis 20 Sekunden) zu erzielen.

[0202] In einigen Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen, thermisch entwickelbaren Materialien eine Oberflächenschutzschicht über einer oder mehreren Bilderzeugungsschichten auf einer oder beiden Seiten des Trägers. In anderen Ausführungsformen enthalten die Materialien eine Oberflächenschutzschicht auf der gleichen Seite des Trägers, wie die eine oder mehreren Emulsionsschichten, und eine Schicht auf der Rückseite, die eine Lichthofschutz- und/oder leitfähige Antistatikzusammensetzung enthält. In diesen Ausführungsformen kann auch eine gesonderte Oberflächenschutzschicht enthalten sein.

Bilderzeugung/Entwicklung

[0203] Die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien können auf jede geeignete Weise, die mit dem Materialtyp im Einklang steht, unter Verwendung jeder geeigneten Bilderzeugungsquelle (typischerweise ein Typ von Strahlung oder elektronischem Signal) bebildert werden. In einigen Ausführungsformen sind die Materialien unter Verwendung von geeigneten spektral sensibilisierenden Farbstoffen empfindlich für Strahlung in dem Bereich von wenigstens 100 nm bis 1400 nm, und bevorzugt von 100 nm bis 700 nm.

[0204] Bilderzeugung kann erzielt werden durch Belichten der erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien mit einer geeigneten Strahlungsquelle, für die sie empfindlich sind, einschließlich Ultravioletstrahlung, sichtbares Licht, nahe Infrarotstrahlung und Infrarotstrahlung, um ein Latentbild zu erzeugen. Geeignete Beleuchtungsmittel sind gut bekannt und umfassen Glüh- oder Leuchtstofflampen, Xenonblitzlampen, Laser, Laserdioden, Licht emittierende Dioden, Infrarotlaser, Infrarotlaserdioden, Infrarotlicht emittierende Dioden, Infrarotlampen oder irgendeine weitere Ultraviolett-, sichtbare oder Infrarotstrahlungsquelle, die für einen Fachmann leicht ersichtlich ist, wie zum Beispiel in Research Disclosure, Kapitel 38957 (oben erwähnt) beschrieben ist.

[0205] In einigen Ausführungsformen können die fotothermografischen Materialien unter Verwendung einer Röntgenstrahlungsbebilderungsquelle und von einem oder mehreren prompt emittierenden oder röntgenstrahlempfindlichen Speicherleuchtschirmen in Nachbarschaft zu dem fotothermografischen Material bebildert werden. Die Phosphore emittieren geeignete Strahlung, um das fotothermografische Material zu belichten.

[0206] In anderen Ausführungsformen können die fotothermografischen Materialien direkt unter Verwendung einer Röntgenstrahlungsbebilderungsquelle bebildert werden, um ein Latentbild zu erzeugen.

[0207] Thermische Entwicklungsbedingungen werden in Abhängigkeit von der verwendeten Konstruktion variieren, werden aber typischerweise Erwärmen des fotothermografischen Materials auf eine geeignete erhöhte Temperatur, zum Beispiel auf von 50°C bis 250°C (bevorzugt von 80°C bis 200°C und noch bevorzugter von 100°C bis 200°C) für eine ausreichende Zeitdauer, im Allgemeinen von 1 bis 120 Sekunden, umfassen. Erwärmen kann durch Verwendung jedes geeigneten Erwärmungsmittels erreicht werden. Ein bevorzugtes Wärmeentwicklungsverfahren für fotothermografische Materialien umfasst Erwärmen auf von 130°C bis 165°C für 3 bis 25 Sekunden.

[0208] Bebilderung der erfindungsgemäßen thermografischen Materialien wird unter Verwendung einer geeigneten Bebilderungsquelle thermischer Energie, wie zum Beispiel einem Thermodruckkopf, ausgeführt.

Verwendung als eine Fotomaske

[0209] In einigen Ausführungsformen sind die erfindungsgemäßen, fotothermografischen und thermografischen Materialien in dem Bereich von 350 bis 450 nm in nicht bebilderten Bereichen ausreichend durchlässig, um ihre Verwendung in einem Verfahren zu erlauben, bei dem es eine nachfolgende Belichtung eines für Ultraviolett- oder kurzwellige sichtbare Strahlung empfindlichen bebilderbaren Mediums gibt. Die durch Wärme

entwickelten Materialien absorbieren Ultravioletts- oder kurzwellige sichtbare Strahlung in den Bereichen, bei denen ein sichtbares Bild vorhanden ist und lassen Ultravioletts- oder kurzwellige sichtbare Strahlung hindurch, wo kein sichtbares Bild vorhanden ist. Die Materialien können dann als eine Maske verwendet werden, und zwischen einer Quelle bildzeugender Strahlung (wie zum Beispiel eine Quelle von Ultravioletts- oder kurzwelliger sichtbarer Strahlung) und einem bebilderbaren Material positioniert werden, das für eine solche Bebildungsstrahlung empfindlich ist, wie zum Beispiel ein Fotopolymer, Diazomaterial, Photoresist oder lichtempfindliche Druckplatte.

Bilderzeugende Systeme

[0210] In einigen Ausführungsformen werden die erfindungsgemäßen fotothermografischen Materialien in etwas, was als „bilderzeugende Systeme“ bekannt ist, im Zusammenhang mit einem oder mehreren Leuchtverstärkerschirm(en) und/oder Metallschirmen verwendet. Doppelseitig für Röntgenstrahlung empfindliche fotothermografische Materialien werden bevorzugt in Kombination mit zwei benachbarten Leuchtschirmen verwendet, ein Schirm an der "Vorderseite" und ein Schirm an der "Rückseite" des Materials. Der vorderseitige und rückseitige Schirm kann in geeigneter Weise in Abhängigkeit von dem erwünschten Emissionstyp, der erwünschten Fotizität, Emulsionsempfindlichkeiten, und Prozent an Crossover ausgewählt sein. Die bilderzeugenden Systeme können hergestellt werden durch Anordnen des fotothermografischen Materials und einem oder mehreren Leuchtverstärkerschirmen in einer geeigneten Halterung (oftmals bekannt als eine Kassette), und ihr geeignetes Verpacken zum Transport und für Bilderzeugungsverwendungen.

[0211] Es gibt eine große Vielfalt an Phosphoren, die im Stand der Technik bekannt sind, die in Leuchtverstärkerschirme formuliert werden können, wie in hunderten von Publikationen beschrieben ist. U.S. Patent 6,573,033 (oben erwähnt) beschreibt Phosphore, die auf diese Weise verwendet werden können.

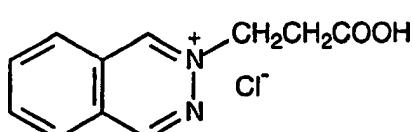
[0212] Die folgenden Beispiele werden zur Verfügung gestellt, um die Ausführung der vorliegenden Erfindung zu veranschaulichen, die Erfindung soll dadurch aber nicht beschränkt werden.

Materialien und Verfahren für die Beispiele:

[0213] Alle in den folgenden Beispielen verwendeten Materialien können unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren hergestellt werden oder sind leicht von marktüblichen kommerziellen Quellen erhältlich, wie zum Beispiel Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI), es sei denn, es ist anders angegeben. Alle Prozentsangaben sind Gewichtsprozent, es sei denn, es ist anders angegeben.
BZT ist Benzotriazol. AgBZT ist Silberbenzotriazol.

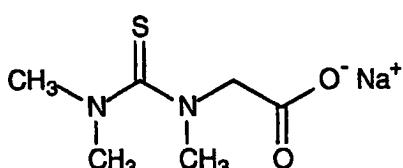
[0214] Dichtemessungen wurden mit einem X-Rite® Modell 301 Densitometer durchgeführt, das von X-Rite Inc. (Grandville, MI) erhältlich ist.

[0215] Verbindung A-1 ist im U.S. Patent 6,605,418 (oben erwähnt) beschrieben, und es wird angenommen, dass sie die folgende Struktur aufweist.



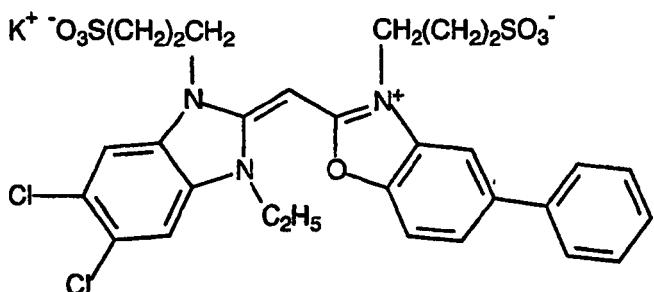
(A-1)

[0216] Verbindung SS-1a ist im U.S. Patent 6,296,998 (Eikenberry et al.) beschrieben, und es wird angenommen, dass sie die folgende Struktur aufweist.



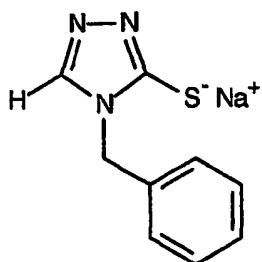
(SS-1a)

[0217] Es wird angenommen, dass blauer sensibilisierender Farbstoff SSD-1 die folgende Struktur aufweist.



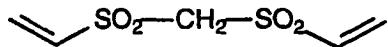
(SSD-1)

[0218] Verbindung T-1 ist das Natriumsalz von 2,4-Dihydro-4-(phenylmethyl)-3H-1,2,4-triazol-3-thion, und es wird angenommen, dass sie die folgende Struktur aufweist (sie kann auch als das Natriumsalz des Thiontautomers existieren).



(T-1)

[0219] Bisvinylsulfonylmethan (VS-1) ist 1,1'-(Methylenbis(sulfonyl))-bis-ethen, und es wird angenommen, dass es die folgende Struktur aufweist.



(VS-1)

Herstellung von Emulsion von tafelförmigen Silberhalogenidkörnchen:

[0220] Ein mit einem Rührer ausgerüstetes Reaktionsgefäß wurde mit 6 Liter Wasser befüllt, das 4,21 g mit Kalk verarbeitete bzw. bearbeitete (orig.: lime-processed) Knochengelatine, 4,63 g Natriumbromid, 37,65 mg Kaliumiodid, ein Antischaummittel und 1,25 ml 0,1 molare Schwefelsäure enthielt. Die Lösung wurde dann für 5 Minuten bei 39°C gehalten. Dann erfolgten gleichzeitige Zugaben von 5,96 ml 2,5378 molarem Silbernitrat und 5,96 ml 2,5 molarem Natriumbromid über 4 Sekunden. Nach Keimbildung wurden 0,745 ml einer 4,69 % Natriumhypochlorit-Lösung zugesetzt. Die Temperatur wurde über 9 Minuten auf 54°C erhöht. Nach einer 5-minütigen Verweilzeit wurden dann 100 g mit Kalk verarbeitete bzw. bearbeitete (orig.: lime-processed) oxidierte Methionin-Knochengelatine in 1,412 Liter Wasser, das ein zusätzliches Antischaummittel enthält, bei 54°C dem Reaktor zugesetzt. Die Reaktortemperatur wurde für 7 Minuten gehalten, danach wurden 106 ml 5 molares Natriumchlorid, das 2,103 g Natriumthiocyanat enthielt, zugesetzt. Die Umsetzung wurde für 1 Minute fortgesetzt.

[0221] Während der nächsten 38 Minuten fand die erste Wachstumsphase statt, wobei Lösungen aus 0,6 molarem Silbernitrat, 0,6 molarem Natriumbromid und einer 0,29 Molaren Suspension von Silberiodid (Lippmann) zugesetzt wurden, um einen nominal gleichbleibenden Iodidgehalt von 4,2 Mol % beizubehalten. Die Fließgeschwindigkeiten während dieses Wachstumsabschnitts wurden von 9 bis 42 ml/min (Silbernitrat) und von 0,8 bis 3,7 ml/min (Silberiodid) erhöht. Die Fließgeschwindigkeiten des Natriumbromids ließ man wie erforderlich fluktuieren, um einen konstanten pBr Wert beizubehalten. Am Ende dieses Wachstumsabschnitts wurden 78,8 ml 3,0 molarem Natriumbromids zugegeben und für 3,6 Minuten belassen.

[0222] Während der nächsten 75 Minuten fand die zweite Wachstumsphase statt, wobei Lösungen von 3,5 molarem Silbernitrat und 4,0 molarem Natriumbromid und eine 0,29 molare Suspension von Silberiodid (Lippmann) zugegeben wurden, um einen nominalen Iodidgehalt von 4,2 Mol % beizubehalten. Die Fließgeschwin-

digkeiten während dieses Abschnitts wurden von 8,6 bis 30 ml/min (Silbernitrat) und von 4,5 bis 15,6 ml/min (Silberiodid) erhöht. Die Fließgeschwindigkeiten des Natriumbromids ließ man wie erforderlich fluktuieren, um einen konstanten pBr Wert beizubehalten.

[0223] Während der nächsten 15,8 Minuten fand die dritte Wachstumsphase statt, wobei Lösungen von 3,5 molarem Silbernitrat, 4,0 molarem Natriumbromid und eine 0,29 molare Suspension von Silberiodid (Lippmann) zugesetzt wurden, um einen nominalen Iodidgehalt von 4,2 Mol % beizubehalten. Die Fließgeschwindigkeiten während dieses Abschnitts betrugen 35 ml/min (Silbernitrat) und 15,6 ml/min (Silberiodid). Die Temperatur wurde während dieses Zugabeabschnitts auf 47,8°C gesenkt.

[0224] Während der nächsten 32,9 Minuten fand die vierte Wachstumsstufe statt, wobei Lösungen von 3,5 molarem Silbernitrat und 4,0 molarem Natriumbromid und eine 0,29 molare Suspension von Silberiodid (Lippmann) zugegeben wurden, um einen nominalen Iodidgehalt von 4,2 Mol.-% beizubehalten. Die Fließgeschwindigkeiten wurden während dieses Abschnitts konstant bei 35 ml/min (Silbernitrat) und 15,6 ml/min (Silberiodid) gehalten. Während dieses Abschnitts wurde die Temperatur auf 35°C gesenkt.

[0225] Es wurden insgesamt 12 Mol Silberiodbromid (4,2 Masse% Iodid) ausgebildet. Die resultierende Emulsion wurde unter Verwendung von 430,7 g phthalisierter mit Kalk verarbeiteter bzw. bearbeiteter Knochengelatine koaguliert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Es wurde mit Kalk verarbeitete bzw. bearbeitete Knochengelatine (269,3 g) zusammen mit einem Biozid zugesetzt, und es wurden der pH-Wert und pBr Wert auf 6 bzw. 2,5 eingestellt.

[0226] Die resultierende Emulsion wurde unter Verwendung von Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Tafelförmige Körnchen machten mehr als 99 % der gesamten veranschlagten Fläche aus. Der mittlere ECD der Körnchen betrug 2,369 µm. Die mittlere tafelförmige Dicke betrug 0,062 µm.

[0227] Die Silberhalogenidkörnchen in dieser Emulsion wurden mit 1,0 mMol blauem sensibilisierendem Farbstoff SSD-1 pro Mol Silberhalogenid spektral sensibilisiert. Chemische Sensibilisierung wurde mit schwefelsensibilisierender Verbindung SS-1a bei 60°C für 10 Minuten durchgeführt.

Beispiel 1: Herstellung von AgBZT-Dispersion

[0228] Es wurden wie folgt wässrige Gelatine-Dispersionen von Silberbenzotriazol (AgBZT) A bis F (nachfolgend TABELLE II) hergestellt:

Ein gerührtes Reaktionsgefäß wurde mit 900 g mit Kalk verarbeiteter bzw. bearbeiteter Gelatine und 6000 g deionisiertem Wasser gefüllt. Es wurde Lösung A hergestellt, die 216 g/kg Benzotriazol, 710 g/kg deionisiertes Wasser und 74 g/kg Natriumhydroxid enthielt. Die Mischung in dem Reaktionsgefäß wurde mit 2,5 N Natriumhydroxid-Lösung auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt. Der pAg Wert wurde durch Zugabe einer varierenden Menge von Lösung A (TABELLE II) eingestellt. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wurde bei ungefähr 50°C gehalten.

[0229] Es wurde auch Lösung B hergestellt, die 362 g/kg Silbernitrat und 638 g/kg deionisiertes Wasser enthielt. Lösungen A und B wurden dann zu dem Reaktionsgefäß durch gesteuerte Doppelstrahlzugabe bei einer konstanten Silbernitrat-Fließgeschwindigkeit von 25 ml/min für 20 Minuten zugesetzt, während in dem Reaktionsgefäß ein konstanter pH-Wert und pAg Wert beibehalten wurden. Die Fließgeschwindigkeit von Lösung B wurde dann über 41 Minuten auf 40 ml/min erhöht, während über das Verfahren hinweg ein konstanter pAg Wert und pH-Wert beibehalten wurden. Die Fließgeschwindigkeit von Lösung B wurde während der letzten Stufe des Verfahrens über 30,5 Minuten auf 80 ml/min weiter erhöht, während in dem Reaktionsgefäß ein konstanter pAg Wert und pH-Wert beibehalten wurden.

[0230] Die resultierenden Silberbenzotriazol-Dispersionen wurden durch ein herkömmliches Ultrafiltrationsverfahren gewaschen, wie es in Research Disclosure, Band 131, März 1975, Kapitel 13122 beschrieben ist. Der pH-Wert der Dispersionen wurde unter Verwendung von 2,0 N Schwefelsäure auf 6,0 eingestellt. Nach Kühlung wurden die Dispersionen fest.

[0231] Dispersionen B, C, D, E und F wurden unter Bedingungen der vorliegenden Erfindung hergestellt, nicht jedoch Dispersion A.

TABELLE II

Dispersion	Zugegebene Lösung A (g)	Gemessener Menge vAg Wert (mV)	pAg Wert
A	310	-80	10,91
B	156	-50	10,35
C	38,5	0	9,50
D	8,0	50	8,71
E	0,7	100	7,93
F	0,0	170	6,83

Messung von Korngröße und Schleier von Silberbenzotriazol-Partikeln:

[0232] Korngröße und Größenverteilung der Silberbenzotriazol-Partikel in den Dispersionen wurden unter Verwendung eines Transmissions-Elektronenmikroskops gemessen. Partikellänge, Durchmesser und Seitenverhältnis sind in der nachfolgenden TABELLE III wiedergegeben.

[0233] Der Schleier von beschichteten Formulierungen von Silberbenzotriazol-Partikeln wurde wie folgt gemessen:

Je eine Mischung aus Silberbenzotriazol-Dispersion (10 mMol), Wasser (14 g), und mit Kalk verarbeitete bzw. bearbeitete Gelatine (1,25 g) wurde für 30 Minuten bei 40°C unter Rühren gehalten. Die resultierenden Silberbenzotriazol-Emulsionen wurden jeweils auf einen 178 µm (7-mil) Poly(ethylenterephthalat)filmträger beschichtet, um ein Silberbeschichtungsgewicht von ungefähr 2,0 g/m² zu ergeben. Die Beschichtungen wurden bei 120°F (49°C) für 6 Minuten getrocknet.

[0234] Schleier (%) wurde gemäß ASTM D 1003 durch herkömmliche Mittel unter Verwendung eines Haze-gard Plus Schleiermessgeräts gemessen, das von BYK-Gardner (Columbia, MD) erhältlich ist. Der Schleierwert des Trägers (~2,50 %) wurde von der Messung subtrahiert und es wird nur der % Schleier aufgrund der Silberbenzotriazolbeschichtungen angegeben.

[0235] Die Ergebnisse von Partikelgröße und Schleiermessung, die in TABELLE III gezeigt sind, zeigen, dass wenn der vAg Wert von Silberbenzotriazolherstellung auf negativer als -50 mV gesteuert wird, große Silberbenzotriazol-Partikel mit einem unerwünscht kleinen Seitenverhältnis ausgebildet werden, die einen starken Schleier verursachen (Dispersion A). Wenn jedoch der vAg Wert wie bei den Dispersionen B bis F auf einen Wert von gleich oder positiver als -50 mV gesteuert wurde, war die AgBZT-Partikelgröße verringert und/oder das Seitenverhältnis erhöht und war das Maß an Schleier verringert. [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) stellen Fotografien von hier beschriebenen Dispersionen A und D zur Verfügung und zeigen klar die unterschiedlichen Größen und Morphologie der AgBZT-Partikel. Dispersion D wurde unter Verwendung einer bevorzugteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellt, bei der der vAg Wert auf einen Wert von +50 mV gesteuert wurde. Es ist offensichtlich, dass ihre Silbersalzpartikel eine gleichmäßigere stäbchenförmige Form aufweisen, als jene, die in Dispersion A (Vergleich) hergestellt wurden.

TABELLE III

AgBZT-Dispersion	vAg	Korngröße Länge	Durchmesser	Breitenindex (Durchmesser)	Seitenverhältnis (Durchmesser)	% Schleier
A (Vergleich)	-80 mV	0,39	0,094	1,28	4,21	19,40
B (Erfindung)	-50 mV	0,32	0,078	1,23	4,15	7,39
C (Erfindung)	0 mV	0,25	0,062	1,13	4,03	3,80
D (Erfindung)	50 mV	0,28	0,054	1,14	5,15	2,41
E (Erfindung)	100 mV	0,35	0,054	1,19	6,59	2,90
F (Erfindung)	150 mV	0,32	0,055	1,17	5,85	2,73

Beispiel 2: Herstellung von fotothermografischen Materialien

[0236] Es wurden wie folgt erfindungsgemäße fotothermografische Materialien und Vergleichsmaterialien hergestellt und beurteilt:

Lösung A:

[0237] Jede oben hergestellte Dispersion aus Silberbenzotriazol und Gelatine (35 % Gelatine/65 % Wasser) wurde in einen Becher gegeben und für 15 Minuten auf 50°C erwärmt, um die Dispersion zu schmelzen. Es wurde eine 5 % wässrige Lösung von 3-Methylbenzothiazoliumiodid zugesetzt. Jede Dispersion wurde für 15

Minuten gemischt und auf 40°C abgekühlt. Das Natriumsalz von Benzotriazol wurde zugesetzt und die Dispersionen wurden wieder für 15 Minuten gerührt, gefolgt von Zugabe von Verbindung T-1. Nach Mischen für weitere 15 Minuten folgte das Zusetzen von 2,5 N Schwefelsäure, um den pH-Wert der Dispersion auf 5,5 einzustellen. Dann wurde das oberflächenaktive Mittel Zonyl FSN zugesetzt.

Lösung B:

[0238] Eine Portion der wie oben beschrieben hergestellten, tafelförmig-körnchenförmigen Silberhalogenid-Emulsion wurde in einen Becher gegeben und durch Erwärmen auf 40°C geschmolzen.

Lösung C:

[0239] Die in der nachfolgenden TABELLE IV aufgelisteten trockenen Materialien wurden Wasser zugesetzt und auf 40°C erwärmt.

[0240] Es wurden fotothermografische Materialien durch Beschichten jeder der Silberbenzotriazol-Dispersionen A bis F hergestellt, wobei die dünnen tafelförmig-körnchenförmige Silberhalogenid-Emulsion und weitere Bestandteile in TABELLE IV gezeigt sind. Die Bilderezeugungs-Formulierungen wurden als eine einzelne Schicht auf einen 7-mil (178 µm) transparenten, blau getönten Poly(ethylenterephthalat)filmträger beschichtet und für 7 Minuten bei 122°F (50°C) getrocknet.

TABELLE IV

Lösung	Komponente	Trockenbeschichtungsgewicht (g/m ²)
A	Silberbenzotriazol (Proben A-F)	1,60
A	Mit Kalk verarbeitete bzw. bearbeitete Gelatine	3,18
A	Natriumbenzotriazol	0,11
A	Verbindung T-1	0,078
B	Silber (aus Silberhalogenid-Emulsion)	0,32
C	Succinimid	0,14
C	1,3-Dimethylharnstoff	0,49
C	Verbindung A-1	0,07
C	Verbindung VS-1	0,07
C	Pentaerythritol	0,63
C	Ascorbinsäure-6-pivalat	3,10

[0241] Die resultierenden fotothermografischen Filme wurden bildweise für 102 Sekunden unter Verwendung eines EG&G-Blitzsensitometers belichtet, das mit einem P-16 Filter und einem 0,7 neutralen Dichtefilter ausgestattet war. Nach Belichtung wurden die Filme unter Verwendung einer erwärmten Flachbettvorrichtung für 18 Sekunden bei 150°C thermisch verarbeitet.

[0242] Densitometriemessungen wurden auf einem individuell angefertigten Abtastdensitometer durchgeführt, das die ISO Standards 5-2 und 5-3 erfüllt und alle 0,33 mm eine Ablesung der optischen Dichte vornimmt. Es wird angenommen, dass die Ergebnisse mit denen von kommerziell erhältlichen Densitometern vergleichbar sind.

[0243] Es wurde die Dichte von Keilen unter Verwendung eines Filters gemessen, der für die Empfindlichkeit des fotothermografischen Materials geeignet war, um graphische Darstellungen von Dichte gegen log Belichtung (d. h. D log E Kurven) zu erhalten. Dmin ist die Dichte von den nicht belichteten Flächen nach Entwicklung und sie ist der Durchschnitt der acht niedrigsten Dichtewerte.

[0244] Die Sensitometriergebnisse, die nachfolgend in TABELLE V gezeigt sind, demonstrieren, dass die größte fotothermografische Empfindlichkeit, Bilddauflösung (Dmax-Dmin), sowie relative Empfindlichkeit (Empfindlichkeit-2/Dmin) erzielt wurden, wenn die Silberbenzotriazol-Partikel erfundungsgemäß hergestellt wurden, d. h. während der vAg Wert auf gleich oder größer als -50 mV gesteuert wurde, und noch bevorzugter, wenn

der vAg Wert in dem Bereich von 0 mV bis 100 mV gesteuert wurde. Die sensitometrischen Wirkungen des vAg Werts während der Herstellung des organischen Silbersalzen können auch aus den graphischen Darstellungen in [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) abgelesen werden.

5 TABELLE V

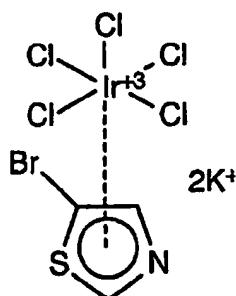
AgBZT-Dispersion	vAg	Dmin	Dmax	Empfindlichkeit-1	Empfindlichkeit-2	(Dmax-Dmin)	Empfindlichkeit-2/Dmin
A (Vergleich)	-80 mV	0,376	2,777	5,156	4,784	2,401	12,72
B (Erfindung)	-50 mV	0,339	2,681	5,095	4,713	2,342	13,90
C (Erfindung)	0 mV	0,300	2,661	5,164	4,774	2,361	15,91
D (Erfindung)	50 mV	0,289	2,971	5,253	4,912	2,682	17,00
E (Erfindung)	100 mV	0,265	2,717	5,200	4,790	2,452	18,08
F (Erfindung)	150 mV	0,260	2,328	5,089	4,501	2,068	17,31

Beispiel 3: Herstellung von fotothermografischen Materialien unter Verwenden von Iridium-dotierten, ultra-dünnen, tafelförmig-körnchenförmigen Silberhalogenid-Emulsionen

[0245] Eine ultradünne tafelförmig-körnchenförmige Silberhalogenid-Emulsion wurde wie in der parallel anhängigen und gemeinsam übertragenen U.S.-Anmeldung, Aktenzeichen 10/826,708 (Olm et al.) beschrieben ist, hergestellt.

[0246] Ein mit einem Rührer versehenes Gefäß wurde mit 6 Liter Wasser beschickt, das 4,21 g mit Kalk verarbeitete bzw. bearbeitete Gelatine, 4,63 g Natriumbromid, 75,6 mg Kaliumiodid, ein bekanntes Antischaummittel und 1,25 ml 0,1 molare Schwefelsäure enthielt. Es wurde dann für 5 Minuten auf 39°C gehalten. Es wurden dann gleichzeitige Zugaben von 25,187 ml 0,6 molarem Silbernitrat und 19,86 ml 0,75 molarem Natriumbromid über 30 Sekunden gemacht. Nach Keimbildung wurden 50 ml einer 0,58 % Lösung des Oxidationsmittels Oxone zugesetzt. Als nächstes wurde eine in 136,4 g Wasser gelöste Mischung von 0,749 g Natriumthiocyanat und 30,22 g Natriumchlorid zugesetzt und die Temperatur über 9 Minuten auf 54°C erhöht. Nach einer 5-minütigen Verweilzeit wurden dann bei 54°C 100 g mit Kalk verarbeitete bzw. bearbeitete (orig.: lime-processed) oxidierte Methionin-Knochengelatine in 1,412 Liter Wasser, das zusätzliches Antischaummittel enthielt, dem Gefäß zugesetzt. Während der nächsten 38 Minuten fand die erste Wachstumsstufe statt, wobei Lösungen von 0,6 molarem Silbernitrat, 0,75 molarem Natriumbromid und eine 0,29 molare Suspension von Silberiodid (Lippmann) zugegeben wurden, um einen nominal gleichbleibenden Iodidgehalt von 4,2 Mol % beizubehalten. Die Fließgeschwindigkeiten während dieses Wachstumsabschnitts wurden linear von 9 bis 42 ml/min (Silbernitrat), von 11,4 bis 48,17 ml/min (Natriumbromid) und von 0,8 bis 3,7 ml/min (Silberiodid) erhöht. Die Fließgeschwindigkeiten des Natriumbromids wurden nicht gegen das Silbernitrat ausgeglichen, um den pBr Wert während dieses Abschnitts zu erhöhen. Während der nächsten 64 Minuten fand die zweite Wachstumsstufe statt, wobei Lösungen von 3,5 molarem Silbernitrat und 4,5 molarem Natriumbromid und eine 0,29 molare Suspension von Silberiodid (Lippmann) zugegeben wurden, um einen nominalen Iodidgehalt von 4,2 Mol.-% beizubehalten. Die Fließgeschwindigkeiten während dieses Abschnitts wurden von 8,6 bis 38 ml/min (Silbernitrat) und von 5,2 bis 22,0 ml/min (Silberiodid) erhöht. Die Fließgeschwindigkeiten des Natriumbromids ließ man wie erforderlich fluktuieren, um einen konstanten pBr Wert beizubehalten.

[0247] Während der nächsten 38 Minuten fand die dritte Wachstumsstufe statt, wobei Lösungen von 3,5 molarem Silbernitrat, 4,5 molarem Natriumbromid und eine 0,29 molare Suspension von Silberiodid (Lippmann) zugegeben wurden, um einen nominalen Iodidgehalt von 4,2 Mol.-% beizubehalten. Die Fließgeschwindigkeiten während dieses Abschnitts betrugen 42 ml/min (Silbernitrat), nominal-32 ml/min (Natriumbromid)-pBr Steuerung, und 22 ml/min (Silberiodid). Die Temperatur wurde während dieses Abschnitts von 54°C auf 35°C abgesenkt. An einem Punkt nach etwa 13,5 Minuten nach dem Start dieses Abschnitts wurde 1 ml einer 2,06 millimolaren wässrigen Lösung von $K_2[IrCl_5(5\text{-brom-thiazol})]$ zugesetzt. Dies entspricht einer Konzentration von 0,164 ppm zum Silberhalogenid.



$K_2[IrCl_5(5\text{-brom-thiazol})]$

[0248] Es wurde eine Gesamtmenge von 12,6 Mol Silberiodbromid (4,2 Volumen% Iodid) ausgebildet. Die resultierende Emulsion wurde mittels Ultrafiltration gewaschen. Es wurde mit Kalk verarbeitete bzw. bearbeitete Knochengelatine (269,3 g) zusammen mit einem Biozid zugesetzt und es wurden der pH-Wert und pBr Wert auf 6 bzw. 2,5 eingestellt.

[0249] Die resultierende Emulsion wurde durch Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Tafelförmige Körnchen machten mehr als 99 % der gesamten veranschlagten Fläche aus. Der mittlere ECD der Körnchen betrug 2,73 µm. Die mittlere tafelförmige Dicke betrug 0,063 µm.

[0250] Diese Emulsion wurde unter Verwendung eines Schwefelsensibilisators (Verbindung SS-1, wie sie im

U.S. Patent 6,296,998 von Eikenberry et al. beschrieben ist) bei 60°C für 10 Minuten weiter sensibilisiert, und es wurden 2,0 mMol an blauem sensibilisierendem Farbstoff SSD-1 (oben gezeigt) pro Mol Silberhalogenid vor den chemischen Sensibilisatoren zugesetzt.

[0251] Es wurde ein fotothermografisches Material wie im obigen Beispiel 2 beschrieben hergestellt, außer dass das Gesamtgewicht der Silberbeschichtung von Silberhalogenid und Silberbenzotriazol-Emulsionen 2,0 g/m² betrug und Silberbenzotriazol-Dispersionen C und D verwendet wurden.

[0252] Die wässrigen Formulierungen wurden beschichtet, getrocknet und bebildert, wie im Beispiel 2 beschrieben ist. Die sensitometrischen Ergebnisse, die in nachfolgender TABELLE VI gezeigt sind, zeigen, dass fotothermografische Materialien, die sowohl ultradünne tafelförmige Körnchen, die ein Iridiumdotiermaterial enthalten, als auch stäbchenförmige Silberbenzotriazol-Partikel enthalten, exzellente Dmin und Empfindlichkeit aufweisen.

5 TABELLE VI

AgBZT Dispersion	vAg	Dmin	Dmax	Empfindlichkeit-1	Empfindlichkeit-2	Empfindlichkeit (Dmax-Dmin) / Dmin
C (Erfindung)	0 mV	0,256	2,657	5,219	4,812	2,401
D (Erfindung)	50 mV	0,247	2,712	5,236	4,848	2,465

Beispiel 4: Thermografisches Material

[0253] Das folgende Beispiel zeigt, dass stäbchenförmige, stickstoffhaltige, heterozyklische Verbindungen, die eine Iminogruppe enthalten, innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung in thermografischen Materialien verwendet werden können.

[0254] Ein 20 cm × 1 cm Streifen thermografisches Material wurde unter Verwendung der in Beispiel 2 beschriebenen Materialien (Silberbenzotriazol-Emulsion D) hergestellt, aber ohne lichtempfindliche Silberbromiodid-Emulsion (Lösung B). Der Streifen wurde auf einem Reichert Heizbank Erwärmungsblocksystem (Kofler

Reichert, Österreich) mit einem Temperaturgradienten von 68°C bis 212°C für 15 Sekunden erwärmt. Densitometriemessungen wurden auf einem X-Rite® Modell 301 Densitometer ausgeführt. Es wurde eine Entwicklungs-Starttemperatur von 168°C ermittelt. Es wurde eine optische Dichte Dmax von 3,90 erhalten. Die optische Dichte Dmin blieb unterhalb von 167°C bei 0,172.

[0255] Daher können thermografische Materialien, die stäbchenförmige Silbersalze von stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen enthalten, die eine Iminogruppe enthalten, als die nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen in thermografischen Materialien verwendet werden und sind in der Lage, Bilder mit exzellenten Dmin und Dmax zu erzeugen.

Patentansprüche

1. Thermisch entwickelbares Material mit einem Träger und darin mindestens einer thermisch entwickelbaren Bebilderungsschicht mit einem hydrophilen Polymerbindemittel oder einem wasserdispergierbaren Polymerlatexbindemittel und in Reaktionsbeziehung:
 - a. eine nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen, und
 - b. ein Reduktionsmittel für die reduzierbaren Silberionen,
 worin die nicht lichtempfindliche Quelle aus reduzierbaren Silberionen vorwiegend stäbchenförmige Partikeln aus einem Silbersalz einer stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung umfasst, die eine Iminogruppe enthält, wobei die stäbchenförmigen Partikeln ein mittleres Seitenverhältnis von mindestens 3:1 und einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,25 oder weniger aufweisen.
2. Material nach Anspruch 1, worin die stäbchenförmigen Partikeln einen Durchmesser von kleiner oder gleich 0,1 Pm, eine Länge von weniger als 1 pm und ein Seitenverhältnis von 3 bis 10 aufweisen.
3. Material nach Anspruch 1 oder 2, worin die stäbchenförmigen Partikeln einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,1 bis 1,2 aufweisen.
4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das ein fotothermografisches Material ist und zudem ein lichtempfindliches Silberhalogenid umfasst.
5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das hydrophile Polymerbindemittel Gelatine, ein Gelatinederivat oder ein cellulosehaltiges Material ist.
6. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einer oder mehreren der gleichen oder unterschiedlichen, thermisch entwickelbaren Bebilderungsschichten auf beiden Seiten des Trägers.
7. Verfahren zur Ausbildung eines sichtbaren Bildes mit folgenden Schritten:
 - A) bildweises Belichten des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, welches ein fotothermografisches Material zur Ausbildung eines Latentbildes ist,
 - B) gleichzeitiges oder aufeinander folgendes Erwärmen des belichteten fotothermografischen Materials zur Entwicklung des Latentbildes zu einem sichtbaren Bild.
8. Verfahren nach Anspruch 7, worin das thermisch entwickelbare Material einen transparenten Träger umfasst und worin das bildgebende Verfahren zudem folgende Schritte umfasst:
 - C) Anordnen des belichteten und thermisch entwickelten Materials mit dem sichtbaren Bild darin zwischen einer Quelle aus Bebilderungsstrahlung und einem bebilderbaren Material, welches gegenüber der bildgebenden Strahlung empfindlich ist, und
 - D) Belichten des bebilderbaren Materials mit der bildgebenden Strahlung durch das sichtbare Bild in dem belichteten und thermisch entwickelten Material zur Erzeugung eines Bildes in dem bebilderbaren Material.
9. Verfahren nach Anspruch 7, worin das bildweise Belichten mit sichtbarer oder Röntgenstrahlung ausführbar ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, worin das thermisch entwickelbare Material in Beziehung zu einem oder mehreren Leuchtverstärkerschirmen während der Bebilderung angeordnet ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, worin das belichtete fotothermografische Material für medizinische Diagnose verwendet wird.

12. Verfahren zur Herstellung von Partikeln aus einem Silbersalz einer stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, das folgende Schritte umfasst:

A) Herstellen einer wässrigen Lösung A einer stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält,

B) Herstellen einer wässrigen Lösung B aus Silbernitrat, und

C) gleichzeitiges Zusetzen der wässrigen Lösungen A und B zu einem Reaktionsgefäß, das eine wässrige Dispersion eines hydrophilen Polymerbindemittels oder eines wasserdispergierbaren Polymerlatexbindemittels mit einem pH-Wert von 7,5 bis 10 enthält,

wobei das gleichzeitige Zusetzen der wässrigen Lösungen A und B bei konstanten Fließgeschwindigkeiten A_1 bzw. B_1 für bis zu 240 Minuten erfolgt, während eine konstante Temperatur von 30 bis 75°C, ein konstanter pH-Wert und ein konstanter Wert vAg von gleich oder größer als -50 mV in dem Reaktionsgefäß gehalten werden,

dadurch Herstellen in dem Reaktionsgemäß einer organischen Silbersalzdispersion aus dem hydrophilen Polymerbindemittel oder dem wasserdispergierbaren Polymerlatexbindemittel und stäbchenförmigen Partikeln aus einem Silbersalz aus der stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, wobei die Partikeln ein mittleres Seitenverhältnis von mindestens 3:1 und einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,25 oder weniger aufweisen, und wobei das hydrophile Polymerbindemittel oder das wasserdispergierbare Polymerlatexbindemittel in der organischen Silbersalzdispersion in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% vorhanden ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, das zudem nach Schritt C folgenden Schritt umfasst:

D) Erhöhen der Fließgeschwindigkeit des Zusatzes der Lösung B zu dem Reaktionsgemäß auf B_2 für bis zu 60 Minuten, während eine konstante Temperatur, ein konstanter pH-Wert und ein konstanter Wert vAG in dem Reaktionsgefäß gehalten werden, worin das Verhältnis der Fließgeschwindigkeit B_2 zu der Fließgeschwindigkeit B_1 zwischen 1,4:1 und 1,8:1 beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, das zudem nach Schritt D folgenden Schritt umfasst:

E) Erhöhen der Fließgeschwindigkeit des Zusatzes der Lösung B zu dem Reaktionsgefäß auf B_3 für bis zu 60 Minuten, während eine konstante Temperatur, ein konstanter pH-Wert und ein konstanter Wert vAG in dem Reaktionsgefäß gehalten werden, worin das Verhältnis der Fließgeschwindigkeit B_3 zu der Fließgeschwindigkeit B_2 zwischen 1,8:1 und 2,2:1 beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, worin die stickstoffhaltige heterozyklische Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, Benzotriazol oder ein Derivat davon ist, und worin der pH-Wert in dem Reaktionsgefäß auf einem Wert zwischen 8 und 9,5 gehalten wird und worin der Wert vAg in dem Reaktionsgefäß auf einem Wert von gleich oder größer als 0 mV gehalten wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, worin das Verhältnis der Fließgeschwindigkeit A_1 zum Gesamtbetrag des ausgefällten Silbers in Mol zwischen 0,004 und 0,04 Mol/Min/Mol Ag der iminogruppenhaltigen Verbindung pro Minute liegt, und worin das Verhältnis der Fließgeschwindigkeit B_1 zum Gesamtbetrag des ausgefällten Silbers in Mol zwischen 0,004 und 0,04 Mol Ag/Min/Mol Ag liegt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, worin das hydrophile Polymerbindemittel oder das wasserdispergierbare Bindemittel in der organischen Silbersalzdispersion in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% vorhanden ist und die Temperatur des Reaktionsgefäßes zwischen 35 und 55°C gehalten wird.

18. Organische Silbersalzdispersion aus einem hydrophilen Polymerbindemittel oder einem wasserdispergierbaren Polymerlatexbindemittel und stäbchenförmigen Partikeln aus einem nicht lichtempfindlichen Silbersalz einer stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, wobei die Partikeln ein mittleres Seitenverhältnis von mindestens 3:1 und einen Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,25 oder weniger aufweisen, und wobei das hydrophile Polymerbindemittel oder das wasserdispergierbare Polymerlatexbindemittel in der organischen Silbersalzdispersion in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% vorhanden ist.

19. Nicht lichtempfindliches Silbersalz einer stickstoffhaltigen, heterozyklischen Verbindung, die eine Iminogruppe enthält, wobei das Silbersalz in der Form von stäbchenförmigen Partikeln mit einem mittleren Seitenverhältnis von mindestens 3:1, einem Breitenindex für den Partikeldurchmesser von 1,25 oder weniger, einem Durchmesser von kleiner als oder gleich 0,1 µm und einer Länge von weniger als 1 µm vorliegen.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

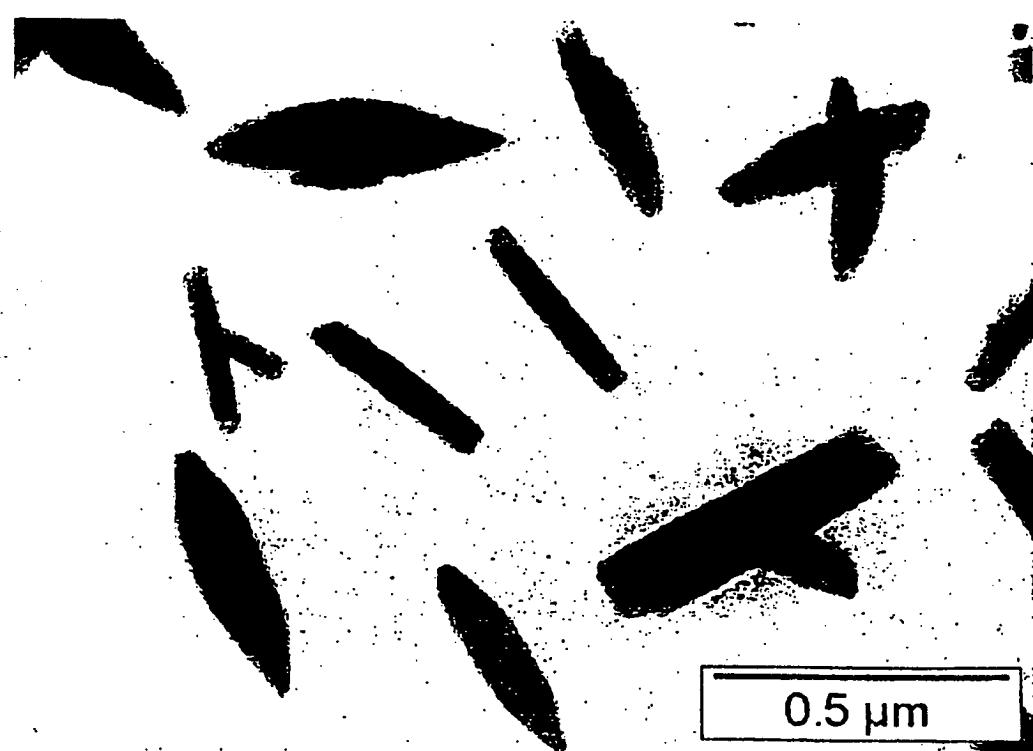


FIG. 1



FIG. 2

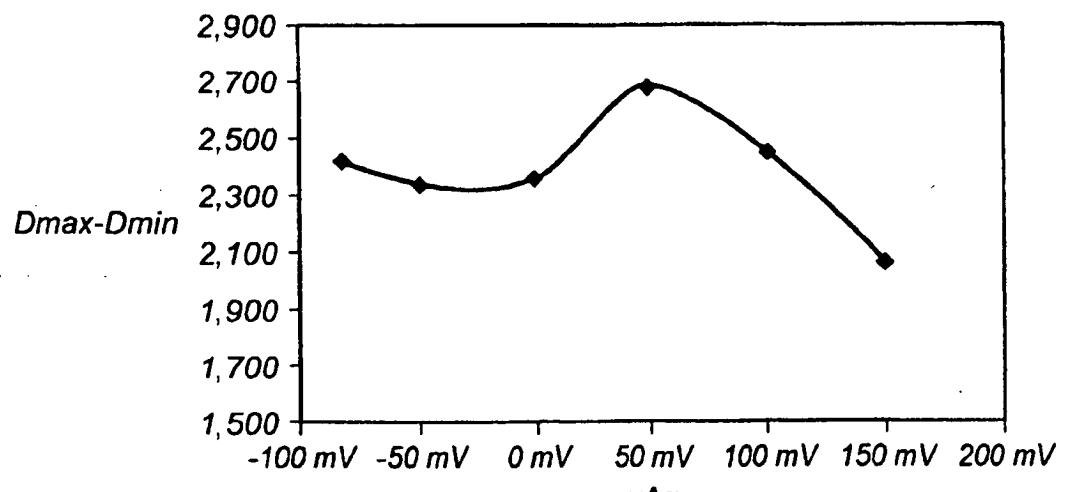


FIG. 3

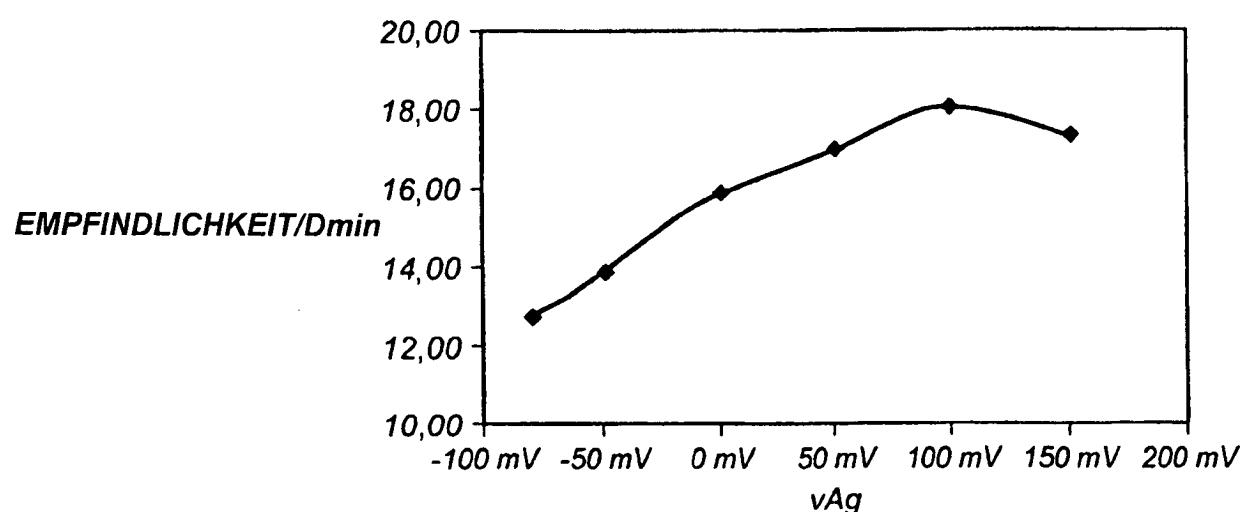


FIG. 4