

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 356 898
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89115534.3

(22)

Anmeldetag: 23.08.89

(51)

Int. Cl.⁵: **G03C 1/10** , **C07C 243/34** ,
C07D 213/20 , **C07D 213/86** ,
C07D 213/34 , **C07D 277/10** ,
C07D 213/65

(30)

Priorität: **28.06.89 DE 3921134**
27.08.88 DE 3829078

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71)

Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS**
(DEUTSCHLAND) GMBH
Du Pont Strasse 1
D-6380 Bad Homburg(DE)

(72)

Erfinder: **Rüger, Reinhold, Dr.**
Schillerstrasse 11
D-6074 Rödermark(DE)

(54)

Arylhydrazide enthaltende photographische Silberhalogenidmaterialien.

(57)

Photographische Silberhalogenidmaterialien für die Erzeugung von Bildern mit ultrasteiler Gradation durch Schnellentwicklung, die Hydrazinverbindungen enthalten, müssen bei relativ hohen pH-Werten entwickelt werden. Dementsprechend ist die Stabilität der Entwicklerlösungen unzureichend.

Eine neue Klasse von Arylhydraziden mit einer kationischen Gruppe im Acylrest ermöglicht die Herstellung von Materialien, die bei relativ niedrigem pH-Wert schnell zu ultrasteiler Gradation entwickelt werden können. Reproduktionstechnik, insbesondere Aufrastern von Halbtonbildern.

EP 0 356 898 A2

Arylhydrazide enthaltende photographische Silberhalogenidmaterialien

Die Erfindung betrifft photographische Silberhalogenidmaterialien zur Erzeugung von Bildern mit ultra-
steiler Gradation vorzugsweise für die Schnellverarbeitung, die bestimmte Arylhydrazide enthalten, sowie
neue Arylhydrazide für die Verwendung in solchen photographischen Materialien.

Photographische Silberhalogenidsysteme mit ultrasteiler Gradation werden beispielsweise in der Repro-
duktionstechnik zum Erzeugen von gerasterten Bildern aus Halbtonaufzeichnungen, für die Fotosatztechnik,
sowie für Strichaufnahmen und Fotomasken verwendet. Der Begriff "ultrasteil" soll dabei darstellen, daß die
Gradation höher ist als man erwarten kann, wenn man annimmt, daß jedes einzelne Emulsionskorn
unabhängig von seinen Nachbarn belichtet und entwickelt wird. Solche Systeme nutzen beispielsweise
Effekte aus, bei denen durch die Entwicklung eines Korns die Entwicklung benachbarter Körner initiiert wird,
auch wenn diese nicht hinreichend belichtet wurden um für sich allein entwickelbar zu sein ("ansteckende
Entwicklung").

Seit langem bekannt sind sogenannte Lith-Systeme. Diese bestehen aus Filmen, bei denen meist der
größte Anteil des Silberhalogenids als Chlorid vorliegt und dazugehörigen Entwicklern, welche durch einen
relativ hohen pH-Wert, einen niedrigen Gehalt an Sulfid und das Fehlen superadditiv wirkender Entwickler-
substanzen gekennzeichnet sind. Dementsprechend ist die Lichtempfindlichkeit der Filme und ihre Entwick-
lungsgeschwindigkeit relativ begrenzt und es erfordert einen beträchtlichen Aufwand, die Aktivität der
Entwickler über längere Zeit konstant zu halten.

Diese Nachteile sind durch neuerdings in die Praxis eingeführte Systeme gemildert worden, bei denen
die Entwicklung des photographischen Materials in Gegenwart gewisser Hydrazinverbindungen durchgeführt
wird. Eine Zusammenfassung der umfangreichen Literatur hierzu gibt die Research Disclosure 35 010
(November 1983). Danach werden meist sogenannte aktivierte Hydrazinverbindungen verwendet, die durch
die allgemeine Formel $CT - N R^1 - N R^2 - Ac$ beschrieben werden können. Dabei bedeutet CT einen
tertiären Kohlenstoff - meist als Bestandteil eines aromatischen Ringsystems wie Phenyl-, R^1 und R^2
alkalisch abspaltbare Reste und Ac eine aktivierende Gruppe. Die Hydrazinverbindungen werden üblicher-
weise den lichtempfindlichen Schichtsystemen zugesetzt. Durch die Einwirkung der alkalischen Entwickler-
lösung im Zusammenwirken mit den bei der Entwicklung der Silberhalogenidkörner aus der Entwicklersub-
stanz entstehenden Oxidationsprodukten sollen dann freie Hydrazinverbindungen entstehen, die benachbar-
te Körner verschleiern. In der Praxis bevorzugt sind Hydrazinverbindungen, bei denen die aktivierenden
Gruppen über Carbonylgruppen an den Hydrazinstickstoff gebunden sind. Wenn es sich bei CT um einen
tertiären Kohlenstoff in einer aromatischen Gruppe handelt, werden diese Substanzen auch als Arylhydrazi-
de bezeichnet.

Ein Nachteil der Systeme mit Hydrazinverbindungen besteht darin, daß die Entwicklung bei relativ
hohen pH-Werten durchgeführt werden muß. Die einschlägigen Druckschriften beschreiben zwar Entwickler-
pH-Werte im Bereich von etwa 9 bis 12,5, in der Praxis wird jedoch ausschließlich bei Werten über 11,5
gearbeitet, weil anders keine befriedigende Entwicklungsgeschwindigkeit erreicht wird und die Bildqualität
ungenügend ist. Daher sind die Entwicklerlösungen auch nicht für ein problemfreies Arbeiten hinreichend
stabil. Sie sind insbesondere trotz ihrer hohen Sulfidgehalte sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Auch
wird durch unvermeidliche geringe Schwankungen des pH-Wertes während des Betriebs die Entwicklungs-
charakteristik so stark verändert, daß es schwierig ist, über längere Zeit gleichmäßige Ergebnisse zu
erhalten.

Weitere Probleme sind die starke Korrosion der Entwicklungsmaschinen durch die hochalkalischen
Entwicklerlösungen sowie die Entsorgung der vergleichsweise stark gepufferten verbrauchten Lösungen.

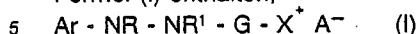
In der EP 02 53 665-41 werden photographische Materialien vorgeschlagen, die Hydrazinverbindungen
enthalten, bei denen die aktivierende Gruppe im alkalischen Entwicklermedium unter Ausbildung einer
ringförmigen Struktur abgespalten wird. Diese Materialien lassen sich schon bei pH 11 mit befriedigendem
Resultat entwickeln. Hierdurch werden die oben geschilderten Nachteile zwar gemildert; es besteht aber
nach wie vor ein Bedürfnis für eine weitere Verbesserung. Darüber hinaus sind die dort verwendeten
Arylhydrazide nur über mehrstufige Synthesen bzw. mit mäßigen Ausbeuten herstellbar.

Ogleich sich die Hydrazinverbindungen schon heute in vieler Hinsicht den Lithsystemen technisch
überlegen zeigen, besteht doch insbesondere das Bedürfnis, den Verarbeitungsprozeß, dessen Dauer
maßgeblich durch die Entwicklungszeit bestimmt wird, noch weiter zu beschleunigen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, photographische Silberhalogenidmaterialien mit Hydrazinverbindun-
gen anzugeben, die sich bei relativ niedrigen pH-Werten vergleichsweise schnell zu ultrasteiler Gradation
entwickeln lassen. Eine weitere Aufgabe ist es, Materialien dieser Art anzugeben, bei denen das Ergebnis
der Entwicklung nur wenig vom pH-Wert des Entwicklers abhängt. Eine weitere Aufgabe besteht darin, neue

Hydrazinverbindungen anzugeben, die zur Herstellung von solchen Materialien geeignet sind und mit geringem Aufwand und guter Ausbeute hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch photographische Silberhalogenidmaterialien, die Verbindungen der Formel (I) enthalten,



hierin bedeuten

Ar eine substituierte Phenylgruppe oder eine andere substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe,

G die Gruppe CO, SO, SO₂, PO₂, PO₃ oder C=NR²,

X⁺ einen Rest, der eine kationische Gruppe enthält,

10 R, R¹, R² Wasserstoff, Alkyl oder Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

A⁻ ein Anion.

Der Rest Ar kann außer durch einen substituierte Phenylrest auch durch einen anderen, substituierten oder unsubstituierten Arylrest, beispielsweise einen Naphthyl-, einen Anthryl- oder einen Phenanthrylrest dargestellt werden.

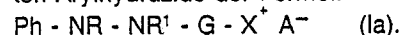
15 Die Substituenten am aromatischen Ringsystem des Restes Ar enthalten bevorzugt solche Gruppen, die gemäß dem Stand der Technik angewendet werden, um der Hydrazinverbindung bestimmte Eigenschaften, wie z.B. eine bestimmte Diffusionsfähigkeit (Ballastgruppen) oder ein bestimmtes Adsorptionsverhalten am Silberhalogenid (adsorptionsfördernde Gruppen), zu verleihen. Beispiele solcher Substituenten sind unverzweigtes, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, das seinerseits auch weiter mit einem der in diesem Absatz genannten Reste substituiert sein kann, 20 Halogenatome, Cyan, Carboxyl, Amino, substituierte oder unsubstituierte Arylreste mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, Alkylamino- und Acylaminoreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Thioharnstoffreste und andere Thiocarbonylgruppen enthaltende Reste, Alkoxy- und Aryloxyreste, aliphatische und aromatische Acyloxyreste, Urethangruppen, Alkyl- und Arylsulfonyl, Alkyl- und Arylsulfonamidoreste sowie Reste stickstoff- oder 25 schwefelhaltiger Heterocyclen mit 5 bis 10 Gliedern, wie Imidazol, Thiazol, Benzthiazol, Benzimidazol. Die genannten Substituenten können unabhängig voneinander an den Arylrest gebunden oder auch, sich gegenseitig substituierend, zu einer Kette verbunden sein, die ein Wasserstoffatom des Arylrests ersetzt. Günstig wirken solche Substituenten, welche die Elektronendichte des aromatischen Ringsystems durch mesomere oder induktive Effekte erhöhen.

30 Der Rest X⁺ enthält eine Gruppe mit einer permanenten positiven Ladung, wie sie beispielsweise in Oniumverbindungen, wie Ammonium-, Phosphonium-, Oxoniumverbindungen vorhanden sind.

Daß die erfindungsgemäßen Verbindungen mit kationischen Gruppen im aktivierenden Rest verbesserte Eigenschaften, insbesondere eine höhere Entwicklungsgeschwindigkeit bei geringen pH-Werten, besitzen würden, war vom Fachmann aufgrund des Standes der Technik nicht vorauszusehen. Ein bekannter 35 Vergleichsversuch mit einfachen Hydrazinen (DE 27 25 743 C3, Seite 14) zeigt vielmehr keinerlei Einfluß einer solchen Gruppe auf die Entwicklung der Gradation. Nach DE 11 99 612 wirkt ein am Arylrest unsubstituiertes Arylhydrazid mit einer kationischen Gruppe im Acylrest auf hochempfindliche Jodobromidemulsionen stark schleiernd ohne daß die Gradation beeinflußt wird. Dagegen zeigen die erfindungsgemäßen Materialien auch bei längerer Lagerung keinen Schleieranstieg und bei geeigneter Entwicklung auch 40 ultrasteile Gradation.

Das Anion A⁻ kann ein Halogenidanion, beispielsweise ein Chlorid-, Bromid- oder Iodidion, aber auch ein komplexes anorganisches Ion wie Sulfat oder Perchlorat oder auch ein gebräuchliches organisches Anion wie Toluolsulfonat oder Trichloracetat sein. Bevorzugt werden Anionen starker Säuren. Wenn die Hydrazinverbindung an einem Rest mit einer anionischen Gruppe substituiert ist, fällt das Anion gegebenenfalls wegen der Bildung eines inneren Salzes weg. 45

Obwohl als Rest Ar eine Anzahl verschiedener Arylgruppen in Frage kommt, werden substituierte Phenylgruppen Ph wegen der leichteren Zugänglichkeit bevorzugt. Demgemäß entsprechen die bevorzugten Arylhydrazide der Formel:



50 Hierin bedeuten

Ph eine substituierte Phenylgruppe,

G die Gruppe CO, SO, SO₂, PO₂, PO₃ oder C=NR²,

X⁺ einen Rest, der eine kationische Gruppe enthält,

R, R¹, R² Wasserstoff, Alkyl oder Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

55 A⁻ ein Anion.

Die Substituenten an der Phenylgruppe können die gleichen sein, die oben für die Arylgruppe Ar genannt wurden.

Ebenfalls wegen der leichteren Herstellbarkeit werden auch Verbindungen bevorzugt, bei denen die

Gruppe G durch eine Carbonylgruppe dargestellt ist. Solche Verbindungen werden durch die Formel
 $\text{Ph} - \text{NR} - \text{NR}' - \text{CO} - \text{X}^+ \text{A}^-$ (Ib)

beschrieben. Hierin bedeuten

Ph eine substituierte Phenylgruppe,

5 X^+ einen Rest, der eine kationische Gruppe enthält,

R, R' Wasserstoff, Alkyl oder Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

A^- ein Anion.

Unter den Resten X^+ , die eine kationische Gruppe enthalten, werden bevorzugt solche Reste Y^+ , bei denen die positive Ladung durch ein quaterniertes Stickstoffatom, beispielsweise in aliphatischer oder

10 aromatischer Bindung, eingebracht wird. Die entsprechenden Arylhydrazide werden durch die Formel

$\text{Ph} - \text{NR} - \text{NR}' - \text{G} - \text{Y}^+ \text{A}^-$ (Ic)

wiedergegeben. Hierin bedeuten

Ph eine substituierte Phenylgruppe,

G die Gruppe CO, SO, SO₂, PO₂, PO₃ oder C=NR²,

15 Y^+ einen Rest, der eine kationische Gruppe mit mindestens einem quaternierten Stickstoffatom enthält,

R, R' Wasserstoff, Alkyl oder Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

A^- ein Anion.

Der Rest Y^+ kann durch quaternäre Ammoniumreste, die über eine geradkettige oder gegebenenfalls verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die auch ein etherartig gebundene

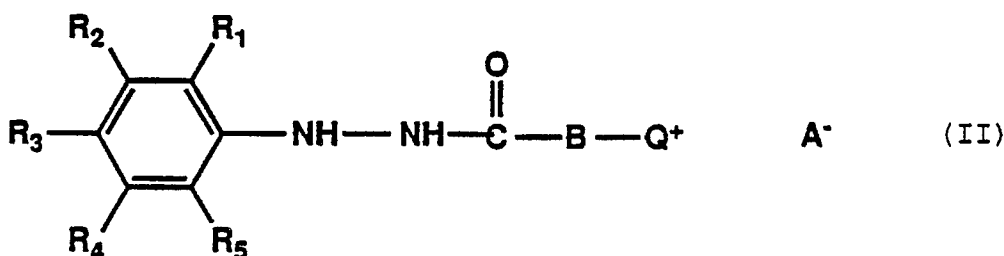
20 Sauerstoffatom enthalten kann, an G gebunden sind oder auch durch heterocyclische Reste mit quaternärem Stickstoff dargestellt werden. Im letzteren Fall wird die Bindung des quaternären Stickstoffs an G sowohl durch Kohlenstoffatome des heterocyclischen Ringsystems als auch durch Seitenkettenkohlenstoff- oder Sauerstoffatome erreicht. Eine unmittelbare Bindung des quaternären Stickstoffs an G ist ausgeschlossen. Beispiele für solche Reste sind Trialkylammoniummethyl, 2-Trialkylammoniummethyl, Pyridinium-1-

25 ylmethyl, 1-Alkylpyridinium-2-yl, 1-Alkylpyridinium-3-yl, 1-Alkylpyridinium-4-yl, Hydroxyethyl-dimethylammoniummethyl, 4-Sulfoethylpyridinium-1-ylmethyl, n-Dodecyldimethylammoniummethyl, 2-Methylthiazolinium-3-ylmethyl, N-Ethylpyridinium-3-oxymethyl.

Bei der Ausarbeitung der Erfindung wurden neue Arylhydrazide gefunden, die durch die allgemeine Formel (II) beschrieben werden.

30

35



40

Hierin bedeuten R₁ bis R₅ Reste, die gleich oder verschieden sein können, von denen jedoch mindestens einer kein Wasserstoff ist, und die durch Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Hydroxyalkyl, Haloalkyl, Alkylamino, aliphatisches Acylamino oder Cycloalkyl mit jeweils 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aryloxy oder aromatisches Acylamino mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkyl oder Aralkoxy mit 1 bis 3

45 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette oder einen mit einem ggf. mit einem oder mehreren Alkylresten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen substituierten Phenoxyrest substituierten aliphatischen Acylaminorest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dargestellt werden,

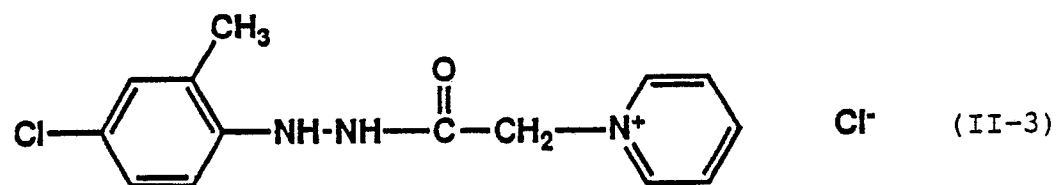
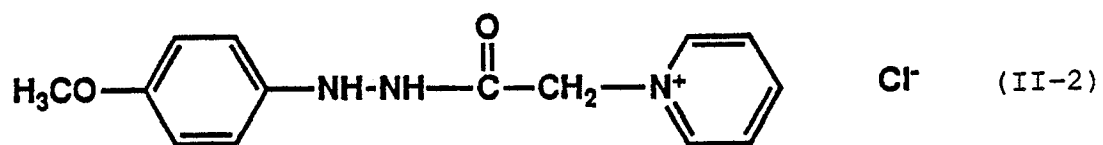
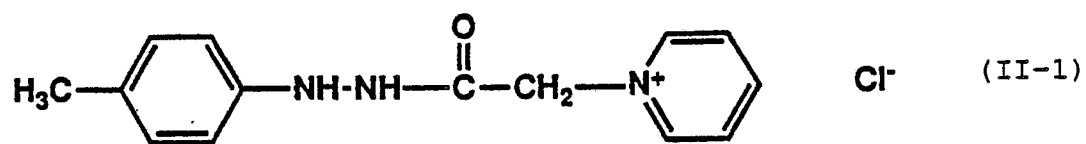
Q^+ Trialkylammonium, oder Pyridinium-1-yl, oder N-Alkylpyridinium-m-yl mit m = 2, 3, oder 4, oder Thiazolinium-3-yl oder N-Alkylthiazolinium-m-yl mit m = 2, 4, oder 5, wobei die heterocyclischen Ringe mit weiteren Alkylresten substituiert sein können, und wobei alle Alkylgruppen eines Restes Q^+ gleich oder verschieden sein und/oder mit Hydroxyl- oder Sulfosäuregruppen substituiert sein können, jede Alkylgruppe höchstens 12 Kohlenstoffatome aufweist, jedoch im Fall des Trialkylammoniums auch zwei von ihnen mit dem quaternären Stickstoff einen Ring mit 3 bis 12 Gliedern bilden können,

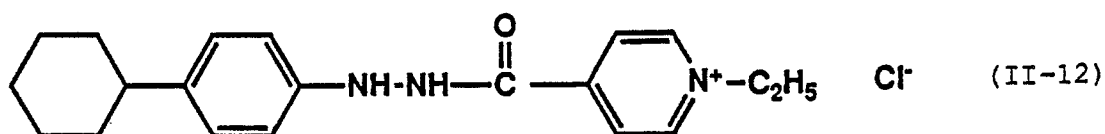
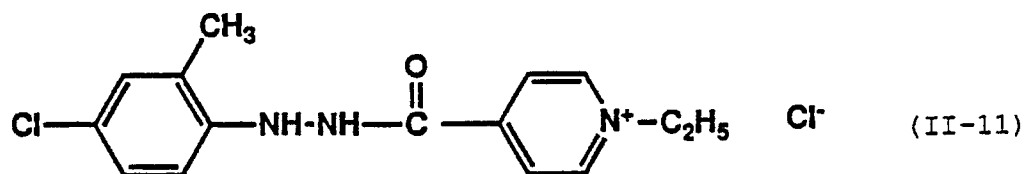
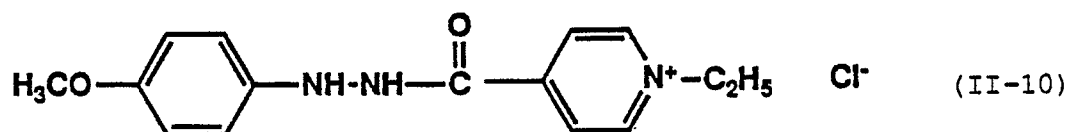
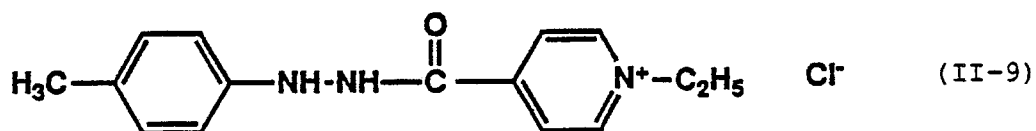
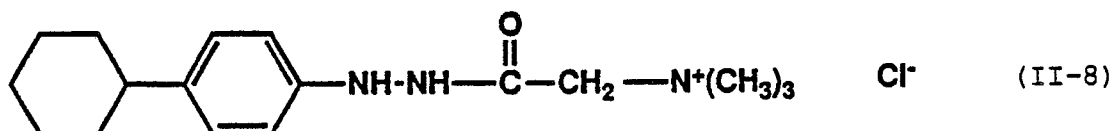
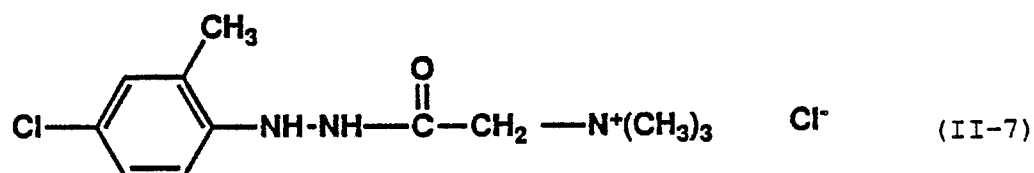
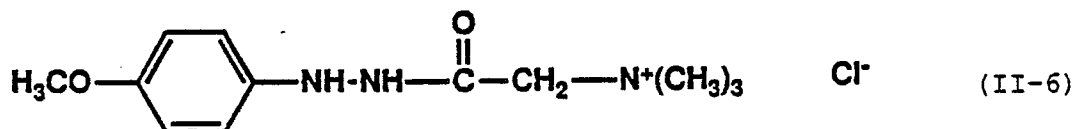
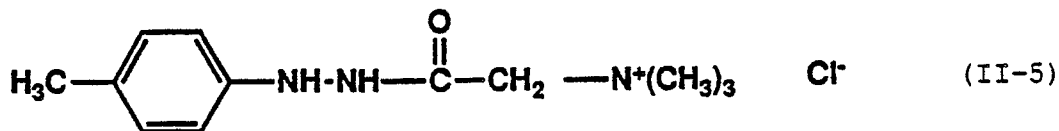
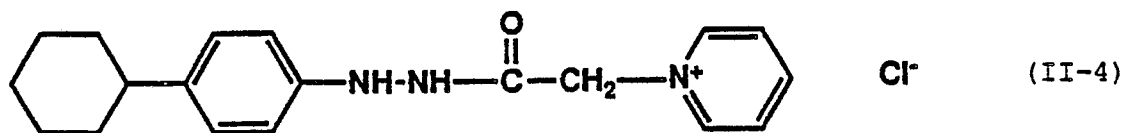
55

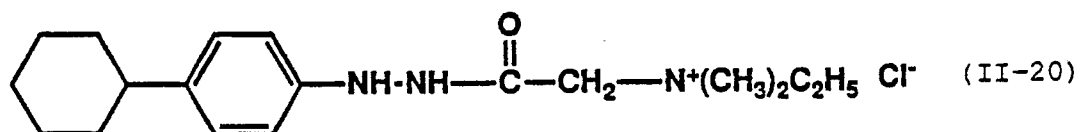
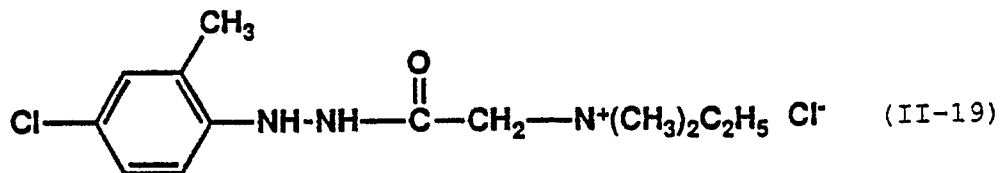
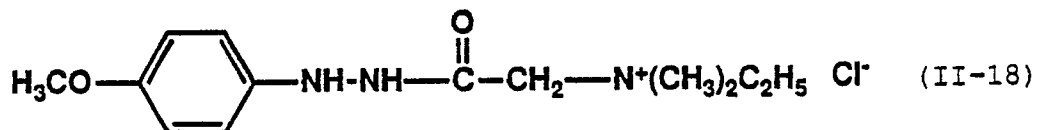
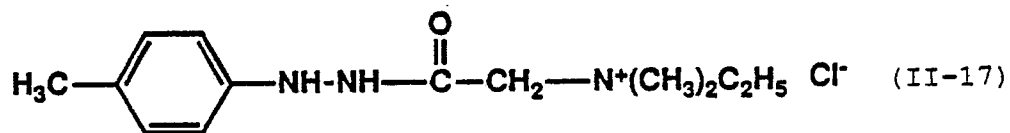
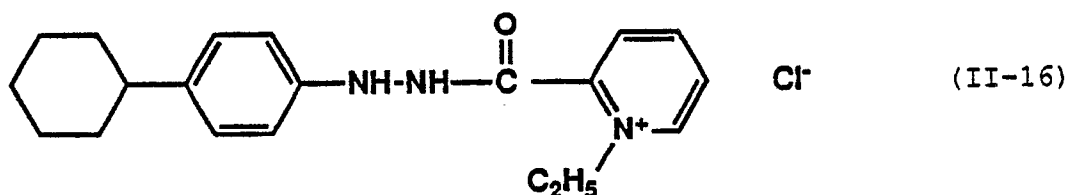
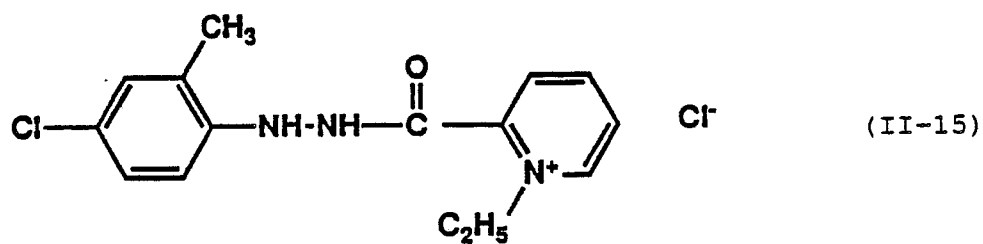
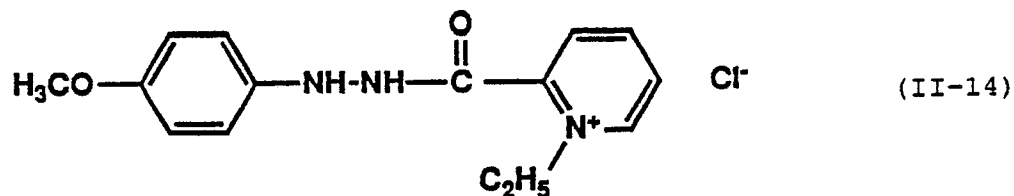
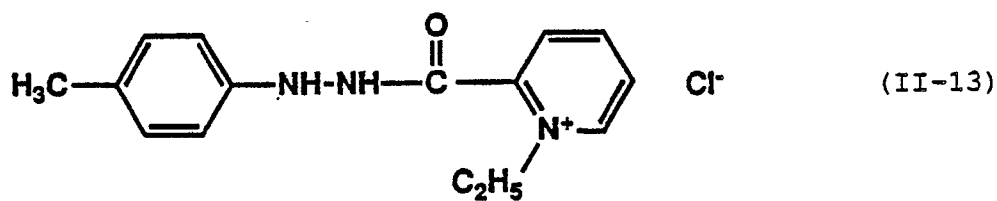
B eine Brücke, die aus 1 bis 3 Methylengruppen, die jeweils mit Methyl oder Ethyl substituiert sein können, oder, wenn Q^+ N-Alkylpyridinium-m-yl oder N-Alkylthiazolinium-m-yl ist, auch aus einem Sauerstoffatom oder aus einer einfachen Bindung bestehen kann,

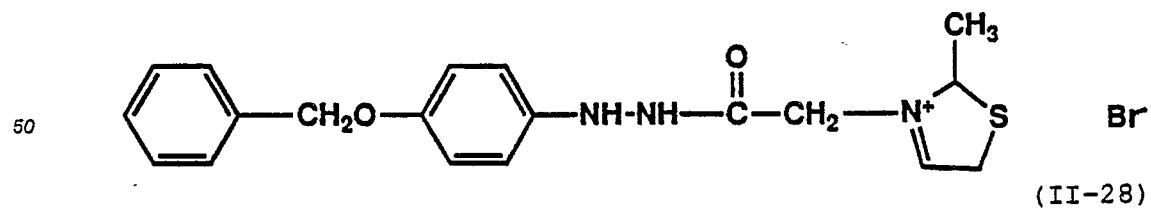
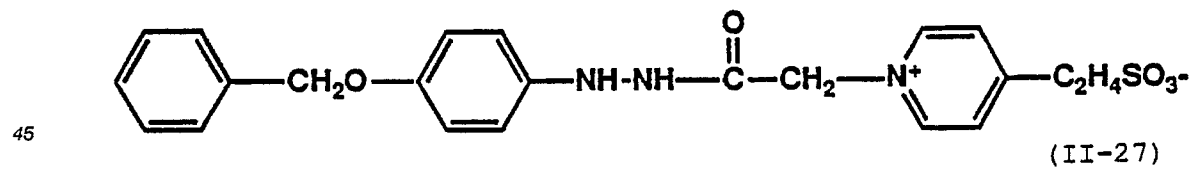
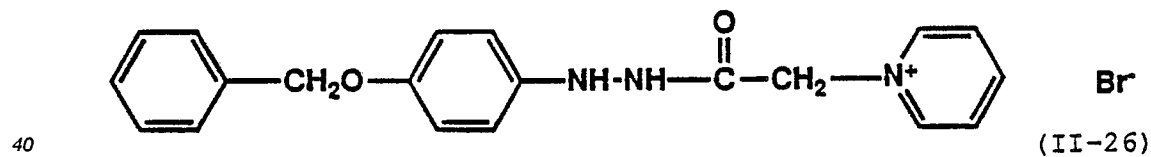
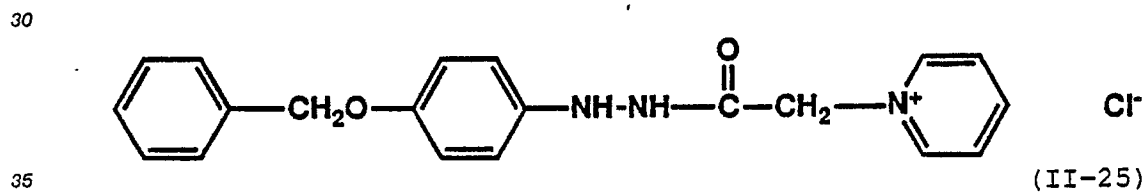
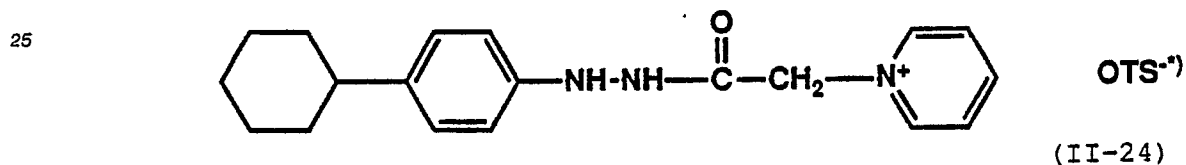
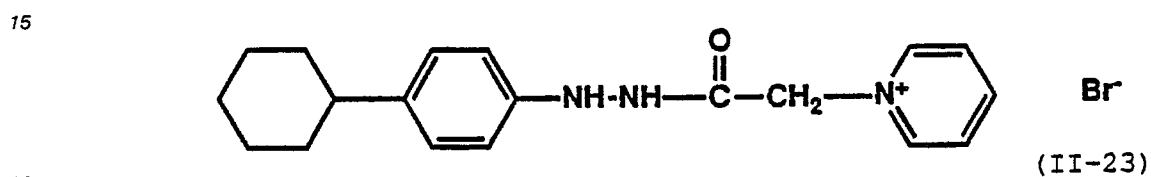
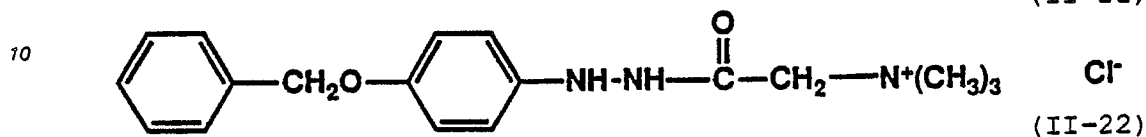
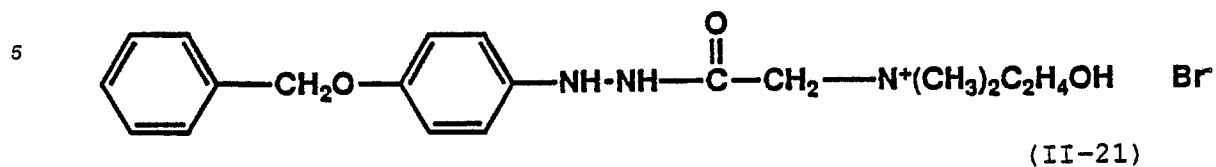
A^- ein Anion, welches wegfällt, wenn Q^+ eine Sulfogruppe enthält.

Nachstehend werden einige Beispiele für erfindungsgemäße Arylhydrazide der Formel (II) angegeben:

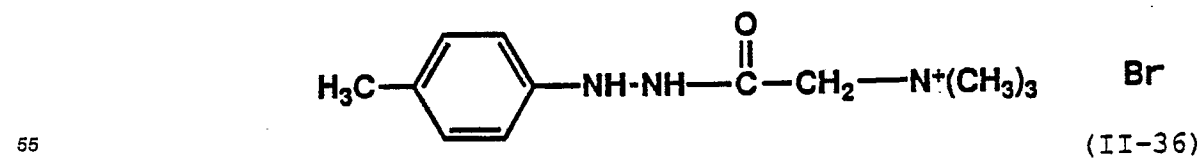
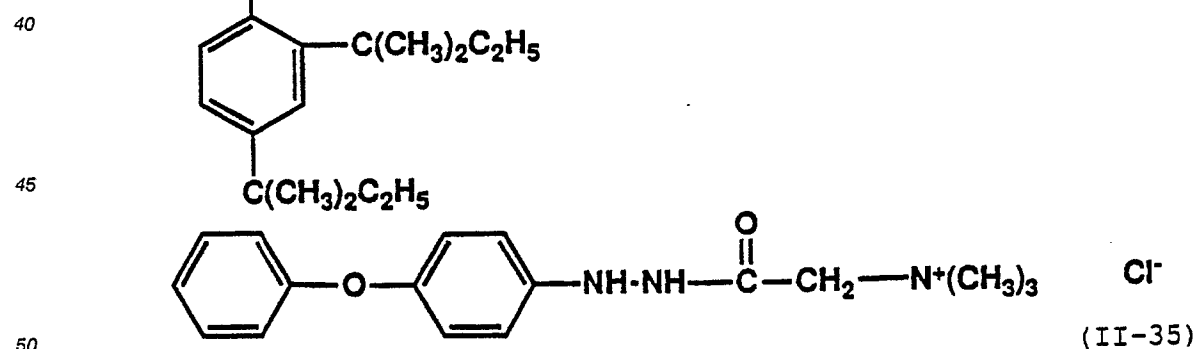
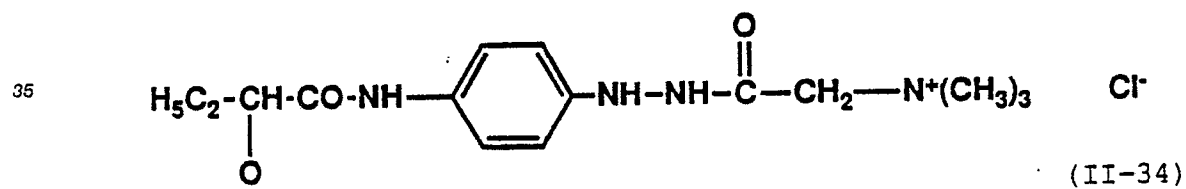
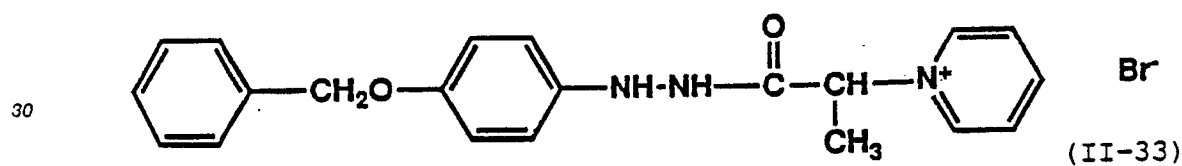
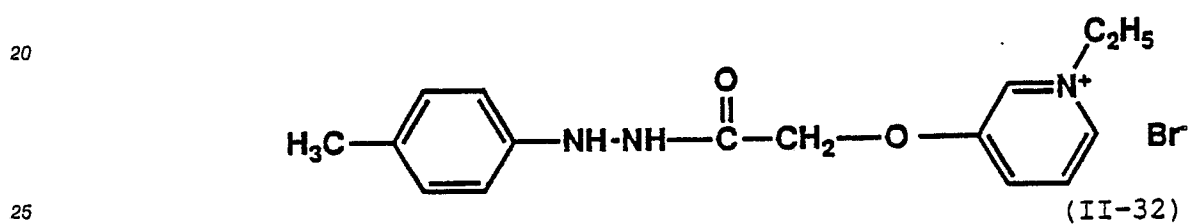
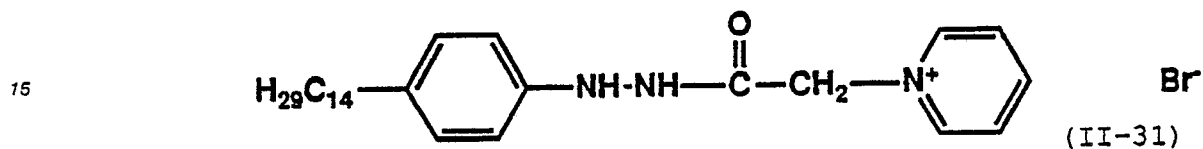
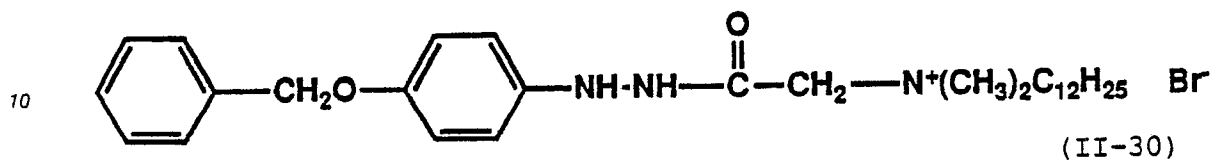
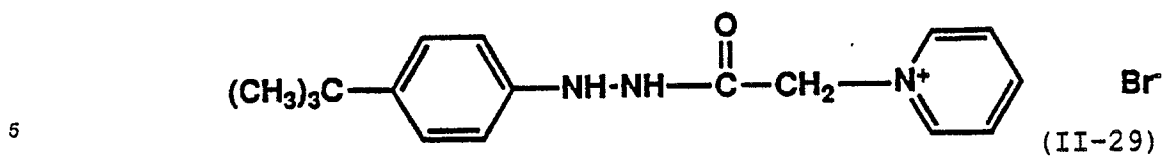








*) p-Toluolsulfonat-Anion



Die erfindungsgemäßen Arylhydrazide können nach verschiedenen Verfahren auf einfache Weise hergestellt werden, beispielsweise aus äquimolaren Mengen des Arylhydrazins, der entsprechenden Carbonsäure und Dicyclohexylcarbodiimid (vgl. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band X/2, Seite 355). Ein anderer Weg, den Arylrest in das Hydrazid einzubauen, führt über Chinonmonoacylhydrazone bzw. Chinonoximmonoacylhydrazone (vgl. Houben-Weyl, gleicher Band, Seite 233). Eine dritte Möglichkeit besteht in der Hydrazinolyse von Carbonsäureestern (Houben-Weyl, gleicher Band, Seite 360 f.). Weitere Synthesemöglichkeiten sind dem Fachmann bekannt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellen photographische Silberhalogenidmaterialien dar, welche Verbindungen nach der allgemeinen Formel (II) enthalten.

Die lichtempfindlichen Silberhalogenide der erfindungsgemäßen Materialien bestehen aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberchlorobromid, Silberbromiodid oder Silberchlorobromiodid. Sie können monodispers oder polydispers sein, eine einheitliche Zusammensetzung haben aber auch Körner mit Kern-Schale-Aufbau aufweisen sowie auch Gemische von Körnern verschiedener Zusammensetzung und Korngrößenverteilung sein. Sie werden unter Verwendung eines hydrophilen kolloidalen Bindemittels, bevorzugt Gelatine, hergestellt. Methoden zur Herstellung geeigneter lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der Research Disclosure 178 043, Kapitel I und II zusammengefaßt.

Bevorzugt für das erfindungsgemäße Material werden Silberhalogenidemulsionen, die durch kontrollierten Doppelstrahleinlauf hergestellt werden, eine kubische Kornform haben und deren Chloridanteil weniger als 50 Molprozent beträgt.

Die Korngröße der Emulsionen richtet sich nach der erforderlichen Empfindlichkeit und kann zwischen 0,1 und 0,7 μm Kantenlänge betragen, der bevorzugte Bereich liegt zwischen 0,15 und 0,30 μm Kantenlänge. Bei der Emulsionsherstellung können Edelmetallsalze, besonders Salze von Rhodium oder Iridium zur Verbesserung der photographischen Eigenschaften in den üblichen Mengen anwesend sein.

Die Emulsionen werden bevorzugt chemisch sensibilisiert. Geeignete Verfahren sind die Schwefel-, die Reduktions- und die Edelmetallsensibilisierung, die auch in Kombination angewendet werden können. Für letztere können beispielsweise Iridiumverbindungen benutzt werden.

Die Emulsionen können mit üblichen Sensibilisierungsfarbstoffen spektral sensibilisiert werden.

Die Emulsionen können auch übliche Antischleiermittel enthalten. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Benzotriazol, 5-Nitroindazol und Quecksilberchlorid. Diese Mittel können zu jedem Zeitpunkt bei der Emulsionsherstellung zugesetzt werden oder in einer Hilfsschicht des photographischen Materials enthalten sein. Zur Verbesserung der photographischen Eigenschaften kann der Emulsion vor oder nach der chemischen Reifung ein Jodid in einer Menge von etwa 1 mmol je Mol Silber zugesetzt werden.

Die Emulsionen können auch bekannte Polymerdispersionen enthalten, durch die beispielsweise die Dimensionsstabilität des photographischen Materials verbessert wird. Es handelt sich dabei in der Regel um Latices hydrophober Polymere in wäßriger Matrix. Beispiele für geeignete Polymerdispersionen sind in der Research Disclosure 176 043, Kapitel IX B (Dezember 1978) genannt.

Die lichtempfindlichen Schichten der photographischen Materialien können mit einem bekannten Mittel gehärtet sein. Dieses Härtemittel kann der Emulsion zugesetzt oder über eine Hilfsschicht beispielsweise eine äußere Schutzschicht, eingebracht werden. Ein bevorzugtes Härtungsmittel ist Hydroxydichlorotriazin.

Das photographische Material kann weitere Zusätze, die für die Erzeugung bestimmter Eigenschaften bekannt und üblich sind, enthalten. Solche Mittel sind zum Beispiel in der Research Disclosure 176 043 in den Kapiteln V (Aufheller), XI (Beschichtungshilfsmittel), XII (Weichmacher und Gleitmittel) und XVI (Mattierungsmittel) aufgeführt.

Der Gelatinegehalt der Emulsionen liegt im allgemeinen zwischen 50 und 200 g je Mol Silber; bevorzugt wird der Bereich zwischen 70 und 150 g je Mol Silber.

Die erfindungsgemäßen Arylhydrazide werden bevorzugt der Emulsion inkorporiert, können aber auch in einer mit der Emulsionsschicht in Berührung stehenden Hilfsschicht enthalten sein. Man setzt beispielsweise eine Lösung des Arylhydrazides einer der Gießlösungen zu. Die Zugabe zur Emulsion erfolgt ggf. bevorzugt nach der chemischen Reifung, kann aber auch zu einem anderen Zeitpunkt stattfinden. Ein geeignetes Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Arylhydrazide ist zum Beispiel Ethanol. Die Konzentration der Verbindungen im Film kann über einen weiten Bereich variiert werden und richtet sich neben der Wirksamkeit der Verbindung auch nach den dem Fachmann bekannten Abhängigkeiten der infektiösen Entwicklung von der weiteren Zusammensetzung des Filmes, z.B. dem Bindemittelgehalt und der Bindemittelzusammensetzung, der Halogenidzusammensetzung und der Korngröße der Emulsion, dem Grad der chemischen Reifung der Emulsion sowie der Art und der Menge der Stabilisierung. Eine genaue Abstimmung der Menge mit den genannten Parametern ist dem Fachmann ohne weiteres möglich. Die Konzentration der Verbindungen kann im Bereich zwischen 10^{-5} mol/mol Ag bis 5×10^{-2} mol/mol Ag liegen, bevorzugt

ist der Bereich zwischen 5×10^{-4} und 10^{-23} mol/mol Ag.

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Materialien werden Entwicklerlösungen verwendet, die bevorzugt Dihydroxybenzole wie Hydrochinon als Entwicklersubstanz enthalten. Daneben können sie weitere, auch superadditiv wirkende Entwicklersubstanzen wie 1-Phenylpyrazolidinon oder N-Methyl-p-aminophenol sowie bekannte Antischleiermittel enthalten. Der Sulfidgehalt liegt bevorzugt über 0,15 mol/l. Die Entwicklung wird bevorzugt in Gegenwart weiterer kontraststeigernder Mittel, wie z.B. Alkanolamine oder sekundärer aliphatischer oder aromatischer Alkohole, durchgeführt. Die Entwicklertemperatur liegt zwischen 15 und 50 °C, bevorzugt zwischen 30 und 45 °C. Die Entwicklerlösung weist einen pH-Wert zwischen 9 und 12,5 auf, wobei der Bereich zwischen 10 und 11,5 bevorzugt wird. Je nach der Entwicklertemperatur kann die Entwicklungszeit 10 bis 500 s betragen.

Fixage, Wässerung und Trocknung der erfindungsgemäßen Materialien können nach bekannten und in der Praxis eingeführten Verfahren erfolgen.

Die erfindungsgemäßen photographischen Silberhalogenidmaterialien lassen sich bereits bei relativ niedrigen pH-Werten und kurzen Entwicklungszeiten zu ultrasteiler Gradation und hervorragender Punktqualität entwickeln. Sie zeigen geringen Schleier und geringe Neigung zur Bildung der dem Fachmann als "Pfeffer" bekannten schwarzen Flecken in nicht bzw. wenig belichteten Bereichen. Der Einfluß des Entwickler-pH-Wertes auf die Entwicklungsgeschwindigkeit und die Empfindlichkeit ist insbesondere im Bereich um pH 11 gering, so daß sich im Betrieb unvermeidliche geringfügige pH-Schwankungen nicht merklich auf das photographische Ergebnis auswirken.

Die erfindungsgemäßen Arylhydrazide zeigen gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Hydrazinverbindungen, insbesondere gegenüber den Formylhydraziden mit vergleichbarer chemischer Struktur, eine höhere Wirksamkeit als Nucleierungsmittel. Sie können daher in geringeren Mengen eingesetzt werden. Ihre Herstellung ist auf einfache Weise aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen möglich.

Da die erfindungsgemäßen Materialien bei der Entwicklung nicht so hohe pH-Werte benötigen wie Materialien nach dem Stand der Technik ergeben sich Vorteile hinsichtlich der Regenerierungsraten, der Entsorgung verbrauchter Lösungen sowie der Korrosionsbeständigkeit der Entwicklungsgeräte.

Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Materialien ist die Reproduktionstechnik, insbesondere die Herstellung von Rasterbildern aus Halbtönen auf herkömmlichem oder auch elektronischem Wege, die Wiedergabe von Strichbildern und Fotomasken für gedruckte Schaltungen oder andere Produkte der Fotofabrikation sowie die Herstellung von Druckvorlagen mittels der Fotosatztechnik. Die erfindungsgemäßen Arylhydrazide können bevorzugt mit lichtempfindlichen Silberhalogeniden angewendet werden.

Obwohl die Erfindung auf Arylhydrazide enthaltende photographische Silberhalogenidmaterialien gerichtet ist, soll ein Verfahren nicht ausgeschlossen werden, bei dem Arylhydrazide auch in der Entwicklerlösung enthalten sind.

Beispiel 1

Herstellung von 2-p-Tolyl-1-acetylhydrazidpyridiniumchlorid (Verbindung II-1)

8,7 g (0,05 mol) Carboxymethylpyridiniumchlorid und 6,1 g (0,05 mol) p-Tolylhydrazin wurden in 30 ml Methanol gelöst. 10,3 g (0,05 mol) Cyclohexylcarbodiimid wurden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur langsam unter Rühren der methanolischen Lösung zugesetzt. Das Gemisch wurde noch 2 h weitergerührt und dann auf 18 °C gekühlt. Nach 24 h wurde der gelbliche Feststoff abgetrennt und mit 50 ml eines Methanol-Wasser-Gemisches (9 + 1) extrahiert. Hierbei ging das Produkt in Lösung während Dicyclohexylharnstoff zurück blieb. Der Extrakt wurde auf -18 °C gekühlt und nach 16 h abfiltriert. Die Mutterlauge des Reaktionsgemisches wurde auf die Hälfte eingeeengt, 2 Tage bei -18 °C stehen gelassen, der Bodenkörper abfiltriert und mit der ersten Fraktion vereinigt.

Ausbeute 8 g (58%).

Beispiel 2

Herstellung von 2-p-Methoxyphenyl-1-acetylhydrazidpyridiniumchlorid (Verbindung II-2)

Ausgehend von 8,7 g (0,05 mol) Carboxymethylpyridiniumchlorid, 6,9 g (0,05 mol) p-Methoxyphenylh-

ydrazin und 10,3 g (0,05 mol) Dicyclohexyl- carbodiimid wurde nach dem Verfahren gemäß Beispiel 1 gearbeitet. Ausbeute 8,9 g eines rötlichen Feststoffs (61% der Theorie).

5 Beispiel 3

Herstellung von 2-p-Tolyl-1-acethydrazidtrimethylammoniumchlorid (Verbindung II-5)

10 Ausgehend von 7,9 g (0,05 mol) p-Tolylhydrazinhydrochlorid, 5,9 g (0,05 mol) Betain (wasserfrei) und 10,3 g (0,05 mol) Cyclohexylcarbodiimid wurde wie unter Beispiel 1 beschrieben gearbeitet. Ausbeute 6,5 g eines gelben Feststoffs (48% der Theorie).

15 Beispiel 4

Herstellung von 2-Tolyl-1-(2'-pyridyl)-acethydrazid (Vergleichssubstanz D)

20 Ausgehend von 6,1 g (0,05 mol) Tolyhydrazin, 6,9 g (0,05 mol) 2-Pyridylelessigsäure und 10,3 g (0,05 mol) Dicyclohexylcarbodiimid wurde analog zu Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 60 ° C gerührt und vor dem Abkühlen mit 20 ml Wasser versetzt. Ausbeute 9,7 g (80%).

In den Anwendungsbeispielen wurden folgende Vergleichssubstanzen aus dem Stand der Technik verwendet:

25

30

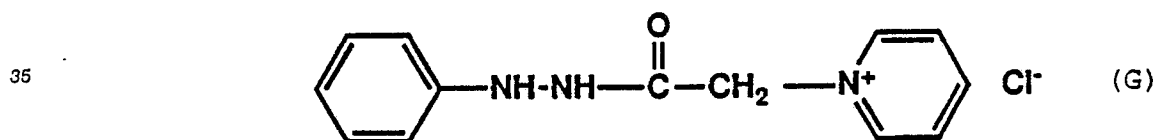
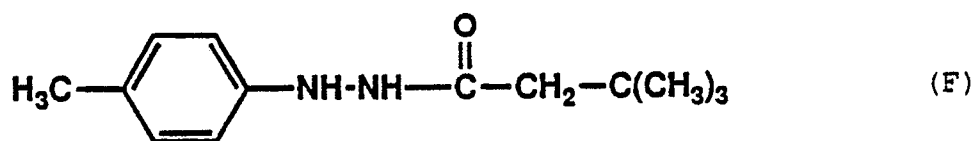
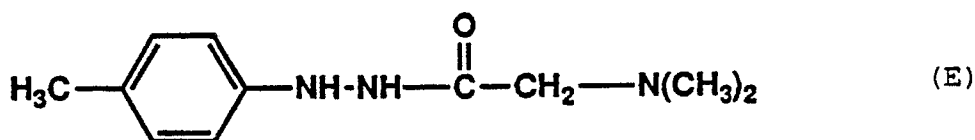
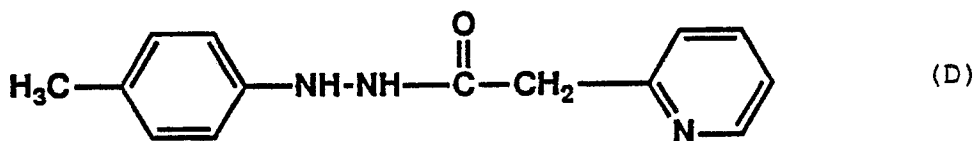
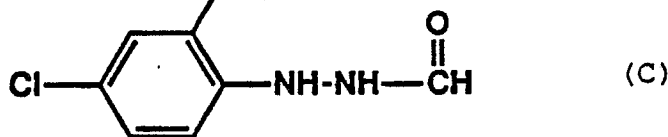
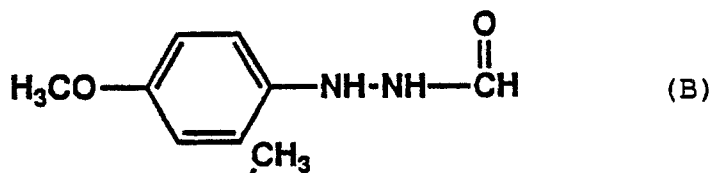
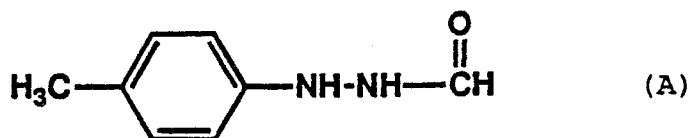
35

40

45

50

55



40

Beispiel 5

45

(Anwendungsbeispiel)

50 Eine Silberjodobromidemulsion (2 Molprozent Jodid) mit kubischen Körnern von 0,25 μm mittlerer Kantenlänge wurde durch pAg-kontrollierten Doppelstrahleinlauf hergestellt. Die Emulsion wurde gewaschen und in Gegenwart von 0,11 mmol Natriumthiosulfat je Mol Silberhalogenid chemisch sensibilisiert. Danach wurden ihr übliche Mengen Benzotriazol und 5-Nitroindazol als Antischleiermittel, ein Sensibilisierungsfarbstoff für den grünen Spektralbereich, eine Polyethylacrylatdispersion sowie übliche Beschichtungshilfsmittel zugesetzt. Die Emulsion enthielt 80 g Gelatine je Mol Silberhalogenid.

55 Gleich Teile dieser Grundemulsion wurden mit Lösungen der in Tabelle 1 genannten Verbindungen in Ethanol versetzt und auf einen mit einer Lichthofschuttschicht versehenen Polyethylterephthalat-Schichtträger aufgezogen. Gleichzeitig wurde noch eine Gelatineschuttschicht (1 g/m² Trockengewicht), die auch ein Härtungsmittel enthielt, aufgetragen. Die so hergestellten Versuchsfilme enthielten 4,4 g Silber je m². Die Filmproben wurden mit Weißlicht durch eine Vorlage im Kontakt belichtet, die aus einem Halbtoneil und aus einem mit einem Kontaktraster unterlegten Halbtoneil bestand. Die Verarbeitung erfolgte in einer

Entwicklungsmaschine (Duerr Graphica) mit Kodak Ultratec Entwickler (pH 11,6) bei 38° C mit einer Entwicklungszeit von 30 s.

An der verarbeiteten Filmproben wurden folgende bewertungskriterien bestimmt:

- Dichte von Schleier und Unterlage (Dmin).
- Höchste Dichte (Dmax).
- Relative Empfindlichkeit (S, als - 10 x 1g (I x t) bei Dichte 3,0).
- Gradation zwischen den Dichten 1,0 und 3,0 (Gamma).
- Punktqualität (PQ, von 1 -schlechteste bis 10 - beste).

Die Ergebnisse der Auswertung in Tabelle 1 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen bereits bei Anwendung relativ geringer Mengen ebenso gut wirken wie bekannte Verbindungen, wenn bei pH 11,6 entwickelt wird.

Tabelle 1

Probe Nr.	Verbindung		Dmin	Dmax	S	Gamma	PQ
	Nr.	Menge ¹⁾					
1	II-1	1,25	0,04	4,6	9,1	>25	8
2	II-1	2,5	0,04	4,7	10,2	>25	8
3	II-5	2,5	0,04	4,5	8,0	18	8
4	II-5	5,0	0,05	4,6	8,5	22	8
5	II-2	0,6	0,06	4,6	10,5	>25	9
6	II-2	1,2	0,06	4,5	11,2	>25	9
7	II-3	2,0	0,06	4,6	9,0	25	9
8	II-3	4,0	0,06	4,6	9,6	25	9
9	II-7	2,5	0,04	4,4	7,6	14	7
10	II-7	5,0	0,05	4,4	8,0	16	8
11	II-4	1,25	0,05	4,6	9,6	>25	10
12	II-4	2,5	0,05	4,5	10,6	>25	10
13	II-8	1,25	0,05	4,7	8,4	18	10
14	II-8	2,5	0,05	4,5	9,3	>25	10
15	A	4	0,05	4,5	9,1	>25	8
16	A	8	0,05	4,7	9,8	>25	8
17	B	2,5	0,05	4,5	10,2	>25	9
18	B	5,0	0,06	4,6	11,6	>25	9
19	C	5,0	0,05	4,3	7,8	16	8
20	C	10	0,05	4,5	8,6	22	9

¹⁾ mmol Verbindung je Mol Silberhalogenid

Beispiel 6

(Anwendungsbeispiel)

Die in Beispiel 5 beschriebene Prüfung und Auswertung wurde mit einigen Filmproben wiederholt. Dabei wurde jedoch der pH-Wert des Entwicklers durch Zugabe von Schwefelsäure bzw. Kaliumhydroxid verändert. Die Entwicklung dauerte 40 s bei 38° C.

Tabelle 2

Probe Nr.	Verbindung		pH 10,8		pH 11,6		pH 12,3	
	Nr.	Menge*)	S	Gamma	S	Gamma	S	Gamma
2	II-1	2,5	9,4	23	10,8	25	**)	
16	A	8	3,0	4,6	10,6	25	**)	
22	D	10	2,8	3,6	3,4	3,6	9,0	18

*) Menge in mmol Verbindung je Mol Silberhalogenid.

**) Wegen starker Verschleierung nicht auswertbar.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Verbindung II-1 bereits bei pH 10,8 eine ultrasteile Gradation bei hoher Empfindlichkeit ergibt. Infolgedessen wird auch das Ergebnis durch die Änderung des pH-Wertes von 10,8 auf 11,6 nur geringfügig beeinflusst.

Beispiel 7

(Anwendungsbeispiel)

Filmproben aus Beispiel 5 wurden wie dort beschrieben belichtet und in einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung 40 s bei 39 °C verarbeitet:

Wasser	700 ml
Kaliumhydroxid	60 g
Natriumdisulfit	76 g
Kaliumbromid	3,3 g
5-Methylbenzotriazol	1,0 g
Hydrochinon	30 g
Natriumcarbonatmonohydrat	74 g
3-Piperidino-1,2-propandiol	24 g

Der pH-Wert wird auf 10,8 eingestellt und die Lösung mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Tabelle 3

Probe Nr.	Verbindung		Dmin	Dmax	S	Gamma	PQ
	Nr.	Menge					
1	II-1	1,25	0,04	4,3	6,6	13	7
2	II-1	2,5	0,04	4,4	7,6	20	8
5	II-2	0,6	0,04	4,4	8,0	18	8
6	II-2	1,2	0,04	4,8	9,0	22	9
11	II-4	1,25	0,04	4,2	7,1	14	8
12	II-4	2,5	0,04	4,8	7,3	15	9
16	A	8,0	0,04	4,2	3,3	6	3

Die in Tabelle 3 aufgelisteten Ergebnisse dieses Versuchs zeigen, daß Filme, welche eine der erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten, schon bei einem pH-Wert, wie er für Lith- und Lineentwickler üblich ist, ultrasteile Gradation und gute Punktqualität ergeben. Dieses Resultat wird mit der Verbindung nach dem Stand der Technik nicht erreicht.

5

Beispiel 8:

10 Herstellung von 1-(4-Benzoyloxyphenyl)-2-(acetdimethyl-(2-hydroxyethyl)ammonium)hydrazidbromid (Verbindung II-21)

Carboethoxymethyldimethyl-(2-hydroxyethyl)ammoniumbromid wird durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Bromessigsäureethylester mit Dimethyl-(2-hydroxymethyl)amin in Aceton bei Raumtemperatur
15 als weißer kristalliner Feststoff erhalten und nach Isolierung und Trocknung ohne weitere Reinigung eingesetzt.

0,05 Mol (11,4 g) Benzoyloxyphenylhydrazinhydrochlorid werden in 0 ml trockenem Methanol suspendiert und mit 9,1 ml einer 5,5 m Natriummethanolat-Lösung in Methanol versetzt. Die Mischung wird 15 min unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und mit 15,4 g Carboethoxymethyldimethyl-(2-hydroxyethyl)-
20 ammoniumbromid (20% Überschuß) versetzt. Die Mischung wird 8 h unter Rückfluß gekocht, anschließend heiß filtriert und zur Kristallation kaltgestellt. Es scheidet sich ein gelber Feststoff ab, der mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 11 g (ca. 51% der Theorie).

25 Beispiel 9:

Herstellung von 1-(4-Benzoyloxyphenyl)-2-(acetpyridinium)hydrazidbromid (Verbindung II-26)

30 Carbomethoxymethylpyridiniumbromid wird durch Umsetzung von Bromessigsäuremethylester mit trockenem Pyridin in Aceton bei Raumtemperatur hergestellt. Das Produkt fällt bei der Umsetzung als kristalliner weißer Feststoff und kann ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

In einem 2-Halskolben mit Magnetrührer und Kühler werden 34 g (0,15 mol) Benzoyloxyphenylhydrazinhydrochlorid in 150 ml trockenem Methanol suspendiert. Dazu werden 27,2 ml 5,5 m Natriummethanolat-Lösung in Methanol getropft. Die Reaktionsmischung wird danach 30 min unter Rückfluß gekocht, wieder
35 auf Raumtemperatur gebracht und mit 41 g (0,177 mol) Carbomethoxymethylpyridiniumbromid (fest) versetzt. Die Mischung färbt sich dabei sofort gelb. Es wird noch 8 h unter Rückfluß gekocht, dann wird warm vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation über Nacht kalt gestellt.

Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abgesaugt und erst mit Tetrahydrofuran, dann mit Wasser
40 gewaschen. Das Filtrat der Reaktionsmischung wird eingeeengt und nochmals kalt gestellt, wobei noch Produkt nachfällt, das isoliert und mit der ersten Fraktion vereinigt wird. Zur Reinigung wird aus Methanol umkristallisiert.

Gelbe Nadeln, Fp. 207° C, Ausbeute: 40 g, ca. 65%.

45

Beispiel 10:

Herstellung von 2-p-Cyclohexyl-1-acethydrazidopyridiniumchlorid (Verbindung II-4)

50

Ausgehend von p-Cyclohexylphenylhydrazin und Carboxymethylpyridiniumchlorid wurde II-4 nach dem für die Verbindung II-1 angegebenen Verfahren hergestellt.

Ansatzgröße: 0,05 mol, Ausbeute 7,5 g, ca. 45%, gelbliche Nadeln aus Methanol, Fp 237° C.

55

Beispiel 11:

Herstellung von 2-p-Cyclohexyl-1-acetylhydrazidopyridinium-p-toluolsulfonat (Verbindung II-24)

1 g Verbindung von II-4 wurden in 100 ml heißem Wasser gelöst. Zu der heißen Lösung wurden 0,7 g Natriumtoluolsulfonat (20% Überschuß) gegeben. Es bildete sich sofort ein voluminöser weißer Niederschlag. Die Mischung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der weiße Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute 1,1 g, ca. 78%. Fp. 204 bis 206° C.

10 Beispiel 12:

Herstellung von 2-p-Benzoyloxyphenyl-1-acethydrazid-(pyridinium-4-ethyl- β -sulfonat) (Verbindung II-27)

0,05 mol (9,4 g) β -(4-Pyridyl)-ethansulfonsäure in 50 ml Methanol wurden mit der äquimolaren Menge Natriummethanolat neutralisiert und anschließend mit 0,05 mol (7,65 g) Bromessigsäuremethylester versetzt. Die Mischung wurde 1 h unter Rückfluß gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Vom ausgefallenen Natriumbromid wurde abfiltriert. Das erhaltene Filtrat wurde zu einer Suspension von 0,05 mol (10,7 g) 4-Benzoyloxyphenylhydrazin in 50 ml Methanol gegeben und 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf das halbe Volumen eingeeengt und auf 18° C gekühlt. Es bildete sich ein gelblich-brauner Niederschlag, der mit Aceton und Ether gewaschen und aus Methanol umgefällt wurde.
Ausbeute: 8 g (ca. 36%).

25

Beispiel 13

(Anwendungsbeispiel)

30

Eine Silberbromidemulsion mit kubischen Körnern von 0,25 μ m mittlerer Kantenlänge wurde durch pAg-kontrollierten Doppelstrahleinlauf hergestellt. Die Emulsion wurde gewaschen und in Gegenwart von 0,16 mmol Natriumthiosulfat je Mol Silberhalogenid sensibilisiert. Danach wurden ihr übliche Mengen Benzotriazol und 5-Nitroindazol als Antischleiermittel, ein Sensibilisierungsfarbstoff für den grünen Spektralbereich, $2,3 \times 10^{-3}$ mol Kaliumjodid pro mol Silber, eine Acrylatpolymerdispersion sowie übliche Beschichtungshilfsmittel zugesetzt. Die Emulsion enthielt 80 g Gelatine pro mol Silber. Gleiche Teile der Grundemulsion wurden mit Lösungen der in Tabelle 4 genannten Verbindungen in Ethanol versetzt. Aus den Emulsionen wurden dann wie in Beispiel 5 beschrieben, Versuchsfilme hergestellt. Proben dieser Filme wurden dann, wie in Beispiel 5 beschrieben, belichtet. Anschließend wurden die Filme in einer Entwicklungsmaschine (Dürr Graphica) mit Kodak ultratec Entwickler, dessen pH-Wert vorher durch Zugabe von Schwefelsäure auf 10,8 eingestellt worden war, bei 38° C 30 min entwickelt. Die Auswertung erfolgte analog dem Beispiel 5.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Aus ihnen geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen ultrasteile Gradation und gute Punktqualität schon bei pH-Werten unterhalb von 11 ergeben. Ein Vergleich der Proben Nr. 10, 12 und 14 sowie 16 mit 18 zeigt, daß das Gegenion keinen wesentlichen Einfluß auf die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen hat. Proben 19 und 20 belegen, daß die Ladungskompensation auch mit einer intramolekularen anionischen Gruppe erfolgen kann.

Ultrasteile Gradation und gute Punktqualitäten werden mit den Vergleichsverbindungen nicht erreicht. Der Vergleich der Verbindungen II-1 mit den Vergleichsverbindungen A und G zeigt, daß nur bei gleichzeitiger Anwesenheit einer kationischen Gruppe Q^+ und einer substituierten Phenylgruppe Ph die vorteilhafte Wirkung eintritt. Ein Vergleich der Verbindungen II-36 mit der Aminoverbindung E, die keine permanente positive Ladung trägt, sowie mit der Vergleichsverbindung F, die einen Carbonsäurerest enthält, der dem in der Verbindung II-36 enthaltenden Rest isoelektronisch, aber ungeladen ist, zeigt ebenfalls die vorteilhafte Wirkung der positiven Ladung.

Tabelle 4

	Probe Nr.	Verbindung Nr.	Menge	Dmin	Dmax	S	Gamma	PQ
5								
10	1	II-1	0,65	0,05	4,6	11,3	22	7
	2	II-1	1,3	0,05	5,2	12,4	>25	8
	3	II-17	0,65	0,05	4,8	10,0	20	7
	4	II-17	1,3	0,05	5,0	11,2	>25	8
15	5	II-21	0,65	0,05	4,4	8,5	14	9
	6	II-21	1,3	0,05	4,9	9,7	17	9
	7	II-22	0,65	0,04	5,0	9,0	17	9-10
20	8	II-22	1,3	0,04	5,2	10,2	19	10
	9	II-4	0,65	0,05	5,0	10,0	17	9-10
	10	II-4	1,3	0,04	5,3	11,0	>25	10
	11	II-23	0,65	0,04	4,9	9,6	20	9-10
25	12	II-23	1,3	0,04	5,2	10,5	>25	10
	13	II-24	0,65	0,05	4,9	10,0	18	9-10
	14	II-24	1,3	0,04	5,3	10,9	>25	10
30	15	II-25	0,5	0,05	4,8	11,0	19	10
	16	II-25	1,0	0,04	5,3	12,0	>25	10
	17	II-26	0,5	0,05	4,8	11,3	22	10
	18	II-26	1,0	0,05	5,2	12,4	>25	10
35	19	II-27	0,65	0,04	4,7	8,2	15	9-10
	20	II-27	1,3	0,04	5,1	9,3	22	10
	21	II-28	1,30	0,05	5,3	10,4	18	10
40	22	II-29	0,65	0,04	4,7	10,0	20	9
	23	II-29	1,3	0,04	5,3	10,8	>25	9-10
	24	II-30	1,5	0,04	4,4	6,5	7	6
	25	II-30	3,0	0,04	4,7	9,6	16	9
45	26	II-31	3,0	0,05	4,8	8,0	12	8
	27	II-32	1,3	0,05	5,3	11,1	>25	8
	28	II-33	1,0	0,04	5,0	10,3	16	9-10
50	29	II-34	2,0	0,05	4,7	9,0	14	9
	30	II-35	0,65	0,05	5,2	8,5	9	8-9
	31	II-35	1,30	0,05	5,3	10,3	16	10
	32	II-36	0,65	0,05	4,9	9,5	14	7
55	33	II-36	1,30	0,05	5,2	10,9	22	8

Tabelle 4 (Fortsetzung)

5	Probe Nr.	Verbindung Nr. Menge	Dmin	Dmax	S	Gamma	PQ
10							
	34	Kein Zusatz	0,04	4,20	4,0	4,5	4
	35	A 2	0,04	4,10	5,7	5,3	4
15	36	A 4	0,05	4,80	6,8	6,1	4
	37	A 8	0,05	4,60	8,1	7,4	4
	38	E 4	0,04	4,4	4,5	5,4	4
20	39	E 8	0,05	4,4	4,7	6,0	4
	40	F 4	0,04	4,10	3,90	4,7	4
	41	F 8	0,04	4,20	3,80	4,7	4
	42	G 0,65	0,05	4,9	7,0	5,8	4
25	43	G 1,30	0,05	5,0	8,0	6,5	4
	44	G 4,0	0,06	5,0	9,3	8,2	4

30

Ansprüche

1. Arylhydrazide enthaltende photographische Silberhalogenidmaterialien für die Erzeugung von Bildern
 35 mit ultrasteiler Gradation,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 sie Arylhydrazide der allgemeinen Formel (I) enthalten;

$$\text{Ar} - \text{NR} - \text{NR}^1 - \text{G} - \text{X}^+ \text{A}^- \quad (\text{I})$$

 hierin bedeuten
 40 Ar eine substituierte Phenylgruppe oder eine andere substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe,
 G die Gruppe CO, SO, SO₂, PO₂, PO₃ oder C=NR²,
 X⁺ einen Rest, der eine kationische Gruppe enthält,
 R, R¹, R² Wasserstoff, Alkyl oder Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 A⁻ ein Anion.
2. Photographische Silberhalogenidmaterialien nach Anspruch 1,
 45 dadurch gekennzeichnet, daß
 sie Arylhydrazide der Formel (Ia) enthalten,

$$\text{Ph} - \text{NR} - \text{NR}^1 - \text{G} - \text{X}^+ \text{A}^- \quad (\text{Ia})$$

 hierin bedeuten
 50 Ph eine substituierte Phenylgruppe,
 G die Gruppe CO, SO, SO₂, PO₂, PO₃ oder C=NR²,
 X⁺ einen Rest, der eine kationische Gruppe enthält,
 R, R¹, R² Wasserstoff, Alkyl oder Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 A⁻ ein Anion.
3. Photographische Silberhalogenidmaterialien nach Anspruch 1 oder 2,
 55 dadurch gekennzeichnet, daß
 sie Arylhydrazide der Formel (Ib) enthalten,

$$\text{Ph} - \text{NR} - \text{NR}^1 - \text{CO} - \text{X}^+ \text{A}^- \quad (\text{Ib})$$

hierin bedeuten

Ph eine substituierte Phenylgruppe,

X^+ einen Rest, der eine kationische Gruppe enthält,

R, R' Wasserstoff, Alkyl oder Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

5 A^- ein Anion.

4. Photographische Silberhalogenidmaterialien nach Anspruch 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß

sie Arylhydrazide der Formel (Ic) enthalten,

$Ph - NR - NR' - G - Y^+ A^-$ (Ic)

10 hierin bedeuten

Ph eine substituierte Phenylgruppe,

G die Gruppe CO, SO, SO₂, PO₂, PO₃ oder C=NR²,

Y^+ einen Rest, der eine kationische Gruppe mit mindestens einem quaternierten Stickstoffatom enthält,

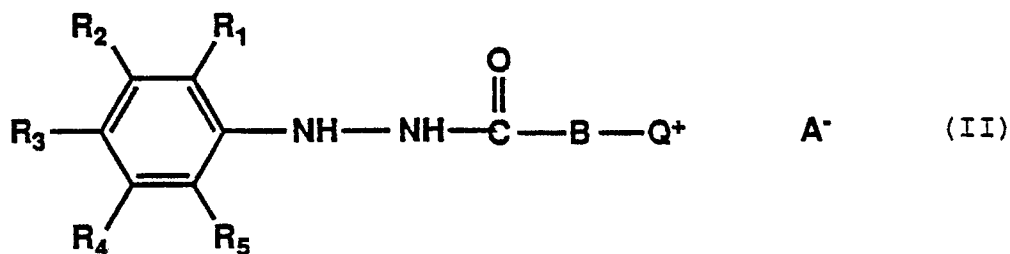
R, R' Wasserstoff, Alkyl oder Alkylsulfinyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

15 A^- ein Anion.

5. Photographische Silberhalogenidmaterialien nach Anspruch 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß

sie Arylhydrazide der Formel (II) enthalten,



hierin bedeuten

30 R₁ bis R₅ Reste, die gleich oder verschieden sein können, von denen jedoch mindestens einer kein Wasserstoff ist, und die durch Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Alkylamino, aliphatisches Acylamino oder Cycloalkyl mit jeweils 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aryloxy oder aromatisches Acylamino mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkyl oder Aralkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette oder einen mit einem ggf. mit einem oder mehreren Alkylresten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen substituierten Phenoxyrest substituierten aliphatischen Acylaminorest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dargestellt werden,

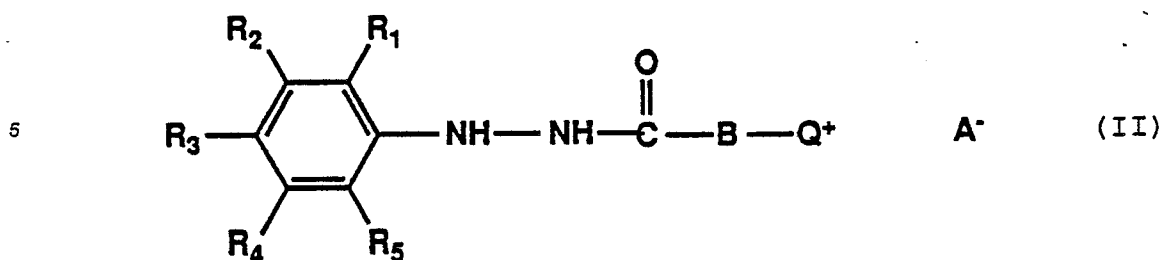
Q^+ Trialkylammonium, oder Pyridinium-1-yl, oder N-Alkylpyridinium-m-yl mit m = 2, 3, oder 4, oder Thiazolinium-3-yl oder N-Alkylthiazolinium-m-yl mit m = 2, 4, oder 5,

wobei die heterocyclischen Ringe mit weiteren Alkylresten substituiert sein können, und wobei alle Alkylgruppen eines Restes Q^+ gleich oder verschieden sein und/oder mit Hydroxyl- oder Sulfosäuregruppen substituiert sein können, jede Alkylgruppe höchstens 12 Kohlenstoffatome aufweist, jedoch im Fall des Trialkylammoniums auch zwei von ihnen mit dem quaternären Stickstoff einen Ring mit 3 bis 12 Gliedern bilden können,

B eine Brücke, die aus 1 bis 3 Methylengruppen, die jeweils mit Methyl oder Ethyl substituiert sein können, oder, wenn Q^+ N-Alkylpyridinium-m-yl oder N-Alkylthiazolinium-m-yl ist, auch aus einem Sauerstoffatom oder aus einer einfachen Bindung bestehen kann,

A^- ein Anion, welches wegfällt, wenn Q^+ eine Sulfogruppe enthält.

6. Arylhydrazide der Formel (II),



10

hierin bedeuten

15 R_1 bis R_5 Reste, die gleich oder verschieden sein können, von denen jedoch mindestens einer kein Wasserstoff ist, und die durch Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Hydroxyalkyl, Haloalkyl, Alkylamino, aliphatisches Acylamino oder Cycloalkyl mit jeweils 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aryloxy oder aromatisches Acylamino mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkyl oder Aralkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette oder einen mit einem ggf. mit einem oder mehreren Alkylresten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen substituierten Phenoxyrest substituierten aliphatischen Acylaminorest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dargestellt werden,

20 Q^+ Trialkylammonium, oder Pyridinium-1-yl, oder N-Alkylpyridinium-m-yl mit $m = 2, 3$, oder 4, oder Thiazolinium-3-yl oder N-Alkylthiazolinium-m-yl mit $m = 2, 4$, oder 5,

25 wobei die heterocyclischen Ringe mit weiteren Alkylresten substituiert sein können, und wobei alle Alkylgruppen eines Restes Q^+ gleich oder verschieden sein und/oder mit Hydroxyl- oder Sulfosäuregruppen substituiert sein können, jede Alkylgruppe höchstens 12 Kohlenstoffatome aufweist, jedoch im Fall des Trialkylammoniums auch zwei von ihnen mit dem quaternären Stickstoff einen Ring mit 3 bis 12 Gliedern bilden können,

B eine Brücke, die aus 1 bis 3 Methylengruppen, die jeweils mit Methyl oder Ethyl substituiert sein können, oder, wenn Q^+ N-Alkylpyridinium-m-yl oder N-Alkylthiazolinium-m-yl ist, auch aus einem Sauerstoffatom oder aus einer einfachen Bindung bestehen kann,

30 A^- ein Anion, welches wegfällt, wenn Q^+ eine Sulfogruppe enthält.

35

40

45

50

55