(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 618 491 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(51) Int Cl.[6]: **G03C 5/305**, G03C 1/295

(21) Anmeldenummer: **94104901.7**

(22) Anmeldetag: **28.03.1994**

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast**

Method for generation of negative images having ultrahigh contrast

Procédé de préparation d'images negatives à contraste très élevé

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **30.03.1993 DE 4310327**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.10.1994 Patentblatt 1994/40

(73) Patentinhaber:
- **DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND) GMBH**
  61343 Bad Homburg v.d.H. (DE)
  Benannte Vertragsstaaten:
  DE
- **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**
  Wilmington Delaware 19898 (US)
  Benannte Vertragsstaaten:
  FR GB IT

(72) Erfinder: **Rüger, Reinhold, Dr.**
D-63322 Rödermark (DE)

(74) Vertreter: **Pistor, Wolfgang, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte
Lippert, Stachow, Schmidt und Partner
Frankenforster Strasse 135-137
51427 Bergisch Gladbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 034 038
EP-A- 0 254 195
US-A- 2 648 604

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

EP 0 618 491 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast unter Verwendung von lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit Silberhalogenidemulsionen sowie Mittel zur Durchführung des Verfahrens

Bei der photomechanischen Reproduktion müssen häufig Halbtonbilder in Rasterpunktbilder umgewandelt werden. Hierzu verwendet man Silberhalogenidmaterialien, die man in besonderen Verfahren zu ultrasteilem Kontrast, d. h. zu einer maximalen Steigung der Schwärzungskurve von mehr als 10, entwickelt. Bekannt sind beispielsweise das Lithverfahren mit sulfitarmen, formaldehydhaltigen Hydrochinonentwicklern sowie die Entwicklung mit Hydrochinon und einem superadditiv wirkenden Hilfsentwickler in Gegenwart von Hydrazinverbindungen oder bei relativ hohem pH in Gegenwart von Entwicklungshemmern wie Tetrazolverbindungen.

Bei diesen Verfahren werden häufig gewisse Aminoverbindungen zur weiteren Steigerung des Kontrastes angewendet. So wird in der EP-00 32 456-B1 ein Verfahren beansprucht, bei dem man ein Aufzeichnungsmaterial in Gegenwart einer Hydrazinverbindung mit einem Hydrochinon-3-Pyrazolidinon-Entwickler verarbeitet, der eine kontraststeigernde Menge einer Aminoverbindung enthält.

In der EP-04 73 342-A1 ist ein photographisches Silberhalogenidmaterial beschrieben, das in einem Entwickler mit einem pH < 11 zu ultrasteilem Kontrast entwickelt werden kann. Die lichtempfindliche Beschichtung dieses Material enthält eine Hydrazinverbindung einer bestimmten Formel sowie eine Amino- oder eine quaternäre Oniumverbindung und ist auf einen pH von mindestens 5,9 eingestellt.

Kationische Netzmittel und Farbstoffe mit quaternären Ammoniumgruppen sind seit langem als Entwicklungsbeschleuniger bekannt (L. F. A. Mason, Photographic Processing Chemistry, London and New York, 1966, Seite 41 f.). Die US 41 35 931 beschreibt die Verwendung bestimmter Pyridiniumverbindungen zur Beschleunigung der Lithentwicklung. Bei diesen bekannten Anwendungen tritt aber keine Steigerung des Kontrasts auf.

Entwickler, die eine kontraststeigernde Menge einer Aminoverbindung enthalten, sind nicht frei von Nachteilen. Die erforderliche Konzentration der Aminoverbindung ist beträchtlich und liegt häufig in der Nähe der Löslichkeitsgrenze. Infolge der Temperaturerhöhung oder von geringen Konzentrationsänderungen durch Wasserverdunstung während des Gebrauchs kann die Löslichkeitsgrenze leicht überschritten werden und die Aminoverbindung scheidet sich aus. Dies kann zu ungleichmäßiger Entwicklung und zur Verunreinigung der Aufzeichnungsmaterialien und der Entwicklungsmaschine führen. Wegen ihrer Wasserdampfflüchtigkeit können die ausgeschiedenen Aminoverbindungen auch an entfernte Stellen der Entwicklungsmaschine gelangen und unerwünschte Verunreinigungen sowie Korrosion hervorrufen.

Bei der Verwendung von Entwicklern, welche bekannte Aminoverbindungen enthalten, tritt ein auch sehr unangenehmer Geruch auf, der auf die hohe erforderliche Konzentration und die Flüchtigkeit dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

Da die Aminoverbindungen nur begrenzt löslich sind ist es schwierig, die als wirtschaftliche Handelsform üblichen Entwicklerkonzentrate zu formulieren. Nach der EP-A-02 03 521 können zwar Salze gewisser Sulfo- oder Carbonsäuren als Lösungsvermittler eingesetzt werden. Die übrigen angesprochenen Probleme werden jedoch durch solche Zusätze nicht beeinflußt.

Die bekannten Entwickler haben in der Regel einen pH über 11. Daher sind sie für die Praxis nicht hinreichend stabil und wirken stark korrosiv auf die Bauteile der Entwicklungsmaschinen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zum Erzeugen von Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast anzugeben, welches bei kurzer Verarbeitungszeit mit einem stabilen, geruchfreien und nicht korrosiven Entwickler durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Erzeugen von photographischen Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast, wobei ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das mindestens eine Schicht mit einer Silberhalogenidemulsion aufweist, in Gegenwart einer Oniumverbindung entwickelt wird, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Molekül der Oniumverbindung mindestens ein quaternäres Stickstoffatom und mindestens eine tertiäre Aminfunktion aufweist.

Das quaternäre Stickstoffatom kann dabei zum Beispiel in eine quaternäre Ammonium- oder Iminiumgruppe in acyclischer oder cyclischer Struktur oder in eine heterocyclische aromatische Gruppe eingebunden sein. Die tertiäre Aminfunktion wird durch ein weiteres Stickstoffatom mit drei Substituenten gebildet, von denen auch zwei einen Ring bilden können. Der dritte dieser Substituenten bildet eine Brücke zum quaternären Stickstoffatom. Es können auch jeweils mehrere quaternäre Stickstoffatome und tertiäre Aminfunktionen in einem Molekül vereinigt sein.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Oniumverbindungen aus einem Kation der allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III)

$$Q^+ - X - NR_1R_2 \quad (I)$$

$$R_1R_2N - X - Q^+ - Y - NR_3R_4 \quad (II)$$

$$R_1R_2N - X - Q^+ - A - Q_1^+ - Y - NR_3R_4 \quad (III)$$

und den zum Ladungsausgleich notwendigen Anionen bestehen. In diesen Formeln bedeuten

Q^+, Q_1^+	je eine unter Einschluß von X und ggf. Y und A gebildete quaternäre Ammonium- oder Iminiumgruppe oder eine ggf. weiter substituierte N-Imidazolium-, N-Thiazolium- oder N-Pyridiniumgruppe, gleich oder verschieden,
X, Y, A	je eine Alkylen-, Hydroxyalkylen-, Alkylenoxyalkylen-, Alkylenthioalkylen-, Alkylenaminoalkylen- oder Hydroxyalkylenoxyalkylengruppe oder eine Polyoxyalkylenkette, gleich oder verschieden, Y auch eine einfache Bindung oder eine Oxyalkylen-, Thioalkylen-, oder Aminoalkylengruppe, falls diese an ein Kohlenstoffatom einer Imidazolium-, Thiazolium- oder Pyridiniumgruppe bindet,
R_1, R_2, R_3, R_4	je eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkylaryl- oder Phenylgruppe, ggf. substituiert, gleich oder verschieden, wobei jeweils R_1 und R_2 sowie R_3 und R_4 auch einen Ring bilden können.

Die Imidazolium-, Thiazolium- oder Pyridiniumgruppen können mit weiteren aliphatischen oder aromatischen Ringsystemen kondensiert sein, beispielsweise zu Chinolinium-, Benzimidazolium- oder Benzthiazoliumgruppen. Sie können auch weitere Substituenten tragen, beispielsweise mit Alkylgruppen oder mit funktionellen Gruppen wie Hydroxyl-, Mercapto-, Ester- und Säureamidgruppen. Im Fall des N-Imidazoliums ist ein solcher weiterer Substituent, vorzugsweise Alkyl oder weiter substituiertes Alkyl, am anderen Stickstoffatom zur Stabilisierung der quaternären Struktur notwendig und die positive Ladung ist nicht an einem der Stickstoffatome lokalisiert.

Die Brücken X, Y und A werden bevorzugt durch Ketten dargestellt, in denen die Gesamtzahl der Kohlenstoff- und ggf. der Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome 2 bis 16 beträgt, wobei im oben genannten besonderen Fall Y auch eine einfache Bindung sein kann.

Die Alkylgruppen der Reste R_1, R_2, R_3, R_4 weisen bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome in gerader oder verzweigter Kette auf. Sie können auch paarweise Ringe bilden, soweit dies räumlich möglich ist, also beispielsweise R_1 mit R_2 und R_3 mit R_4. Wenn Q^+ bzw. Q_1^+ durch quaternäres Ammonium oder Iminium dargestellt wird, können R_1 oder R_3 auch mit einem Rest am Stickstoff einen Ring bilden.

Beispiele für Gruppen mit quaternärem Ammonium sind

$$-N^+R_5R_6R_7 \quad (I\text{-}A)$$

wobei R_5, R_6 und R_7 jeweils Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, R_5 eine solche Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aralkyl bedeuten und R_6 und R_7 auch einen Ring mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden können,

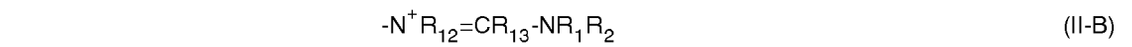
$$-N^+R_8R_9\text{-}A\text{-}N^+R_{10}R_{11}- \quad (III\text{-}A)$$

wobei R_8 und R_{10} die gleiche Bedeutung wie R_5, R_9 und R_{11} die gleiche Bedeutung wie R_6 und A die für Formel (III) genannte Bedeutung haben, dabei können auch R_8 mit R_{10} sowie R_9 mit R_{11} jeweils zu einer Kette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen verbunden sein. Ein Beispiel für eine cyclisch aufgebaute kationische Gruppe nach Formel (III) bzw. (III-A) ist zweifach quaterniertes 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)-octan.

Eine quaternäre Iminiumgruppe kann beispielsweise in der Form

$$-N^+R_{12}=CR_{13}\text{-}R_{14} \quad (I\text{-}B)$$

oder

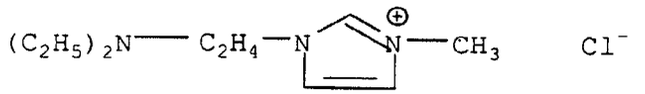


(II-B)

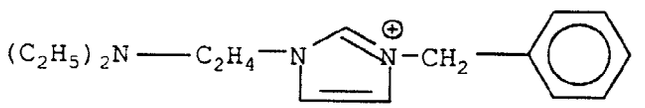
vorliegen. Dabei haben R_{12}, R_{13} und R_{14} die gleiche Bedeutung wie R_5, R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (II) und je zwei dieser Gruppen können einen Ring mit 4 bis 8 Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatomen bilden.

Die Anionen können durch bei der Herstellung organischer Salze üblicherweise verwendete anorganische oder organische Anionen in der zum Ladungsausgleich notwendigen Anzahl dargestellt werden, beispielsweise durch Chlorid, Bromid, Sulfat, Nitrat, Perchlorat, Acetat, Trifluoracetat, o-Toluolsulfonat (o-Tosylat).

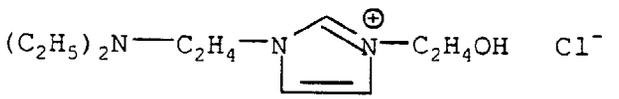
Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Oniumverbindungen nach den Formeln (I), (II) und (III) sind:



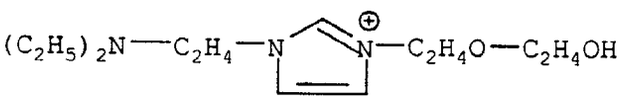
(I-1)



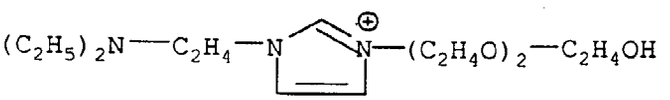
(I-2)



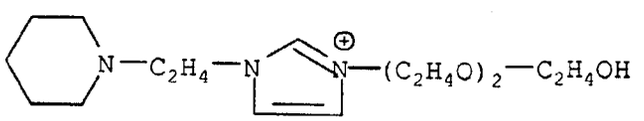
(I-3)



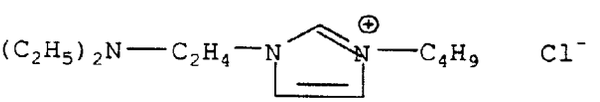
(I-4)



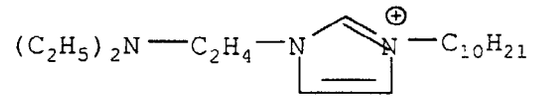
(I-5)



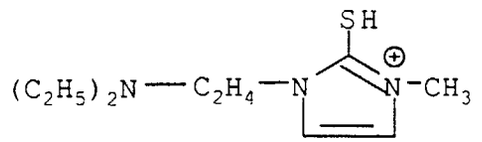
(I-6)



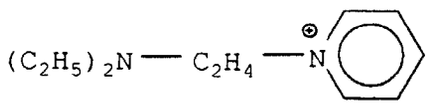
(I-7)



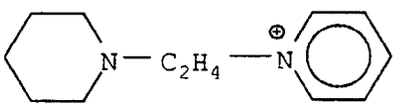
(I-8)



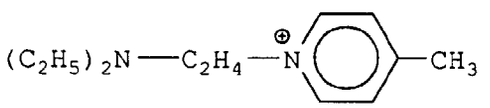
(I-9)



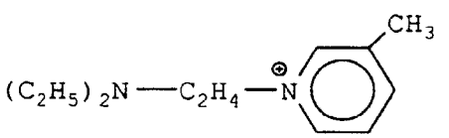
(I-10)



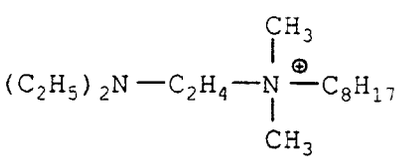
(I-11)



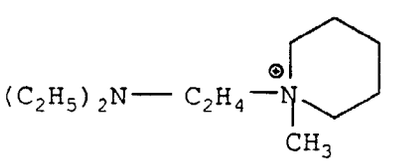
(I-12)



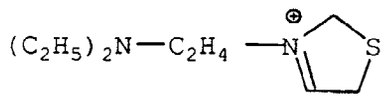
(I-13)



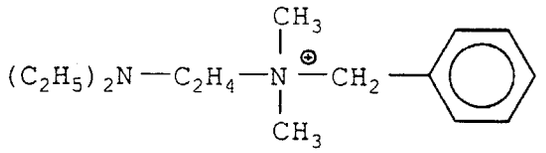
(I-14)



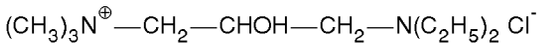
(I-15)



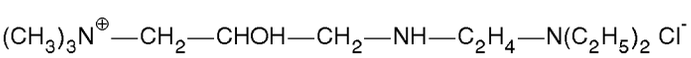
(I-16)



(I-17)

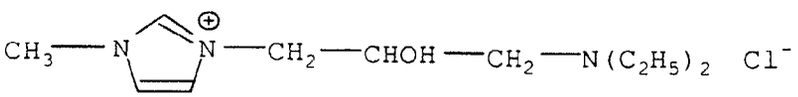


(I-18)

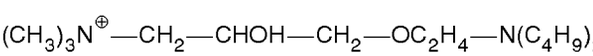


(I-19)

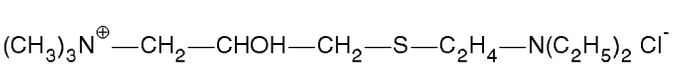
(I-20)



(I-21)

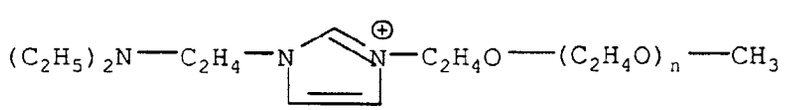


(I-22)



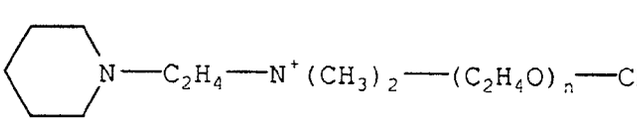
(I-23)

(I-24)



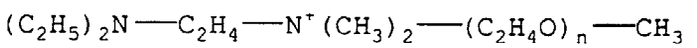
(I-25)

n = 11



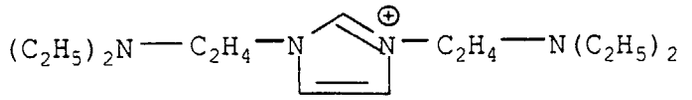
(I-26)

n = 12

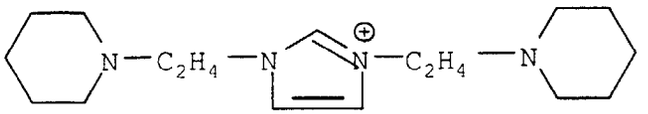


(I-27)

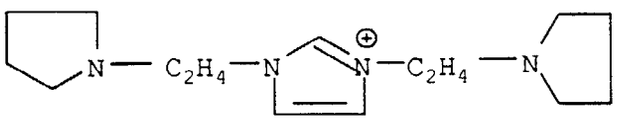
n = 17



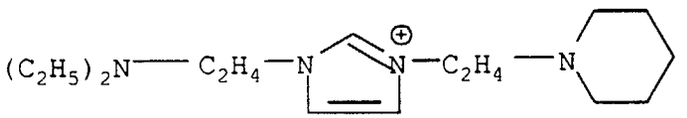
(II-1)



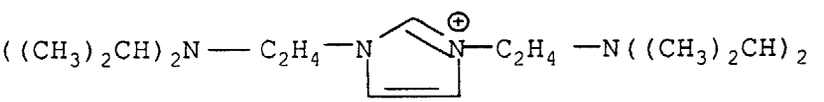
(II-2)



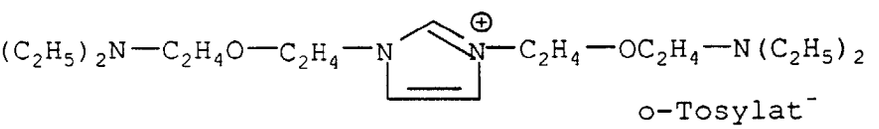
(II-3)



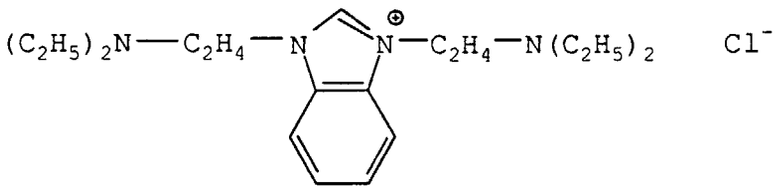
(II-4)



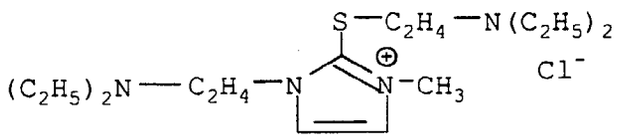
(II-5)



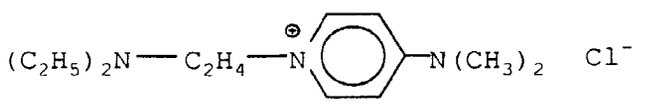
(II-6)



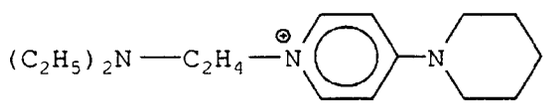
(II-7)



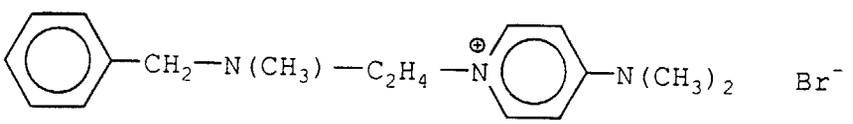
(II-8)



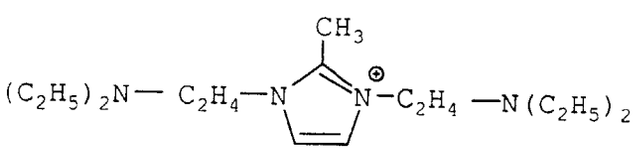
(II-9)



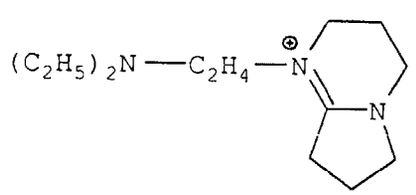
(II-10)



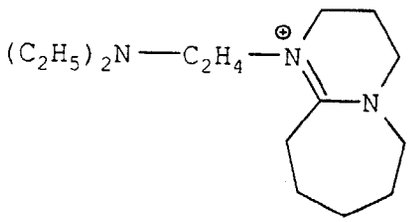
(II-11)



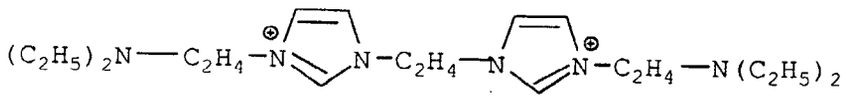
(II-12)



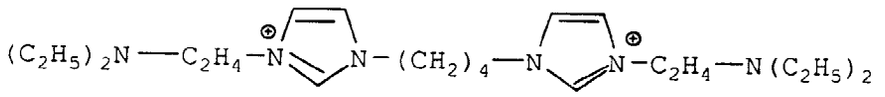
(II-13)



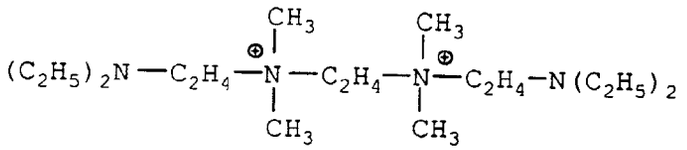
Cl^- (II-14)



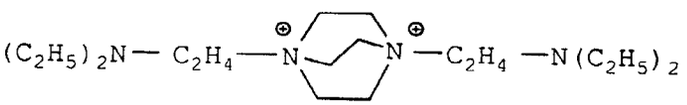
$2\ Cl^-$ (III-1)



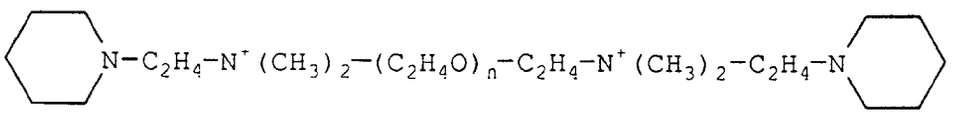
$2\ Br^-$ (III-2)



$2\ Cl^-$ (III-3)



$2\ Cl^-$ (III-4)



(III-5)

n = 9 $2\ SO_3CH_3^-$

$(C_2H_5)_2N-C_2H_4-N^+(CH_3)_2-(C_2H_4O)_n-C_2H_4-N^+(CH_3)_2-C_2H_4-N(C_2H_5)_2$ (III-6)

n = 9 $2\ SO_3CH_3^-$

Die Brücke X bzw. Y verknüpft den tertiären Aminstickstoff mit dem quaternären Stickstoff der Gruppe Q^+. Solche Verbindungen lassen sich besonders einfach aus leicht zugänglichen Ausgangssubstanzen herstellen; beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden tertiären Amine mit ω-Halogenalkylaminen in Gegenwart von Alkalien oder durch Umsetzung von Glycidyltrimethylammoniumchlorid mit sekundären Aminen, Dialkylaminoalkylaminen, Diaminoalkoholen oder -mercaptanen. Weitere geeignete Methoden sind dem Fachmann bekannt (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XI/2, Seite 591 ff., Stuttgart 1958).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen brauchen für die Verwendung bei der Herstellung von Entwicklern oder Aufzeichnungsmaterialien nicht isoliert zu werden, wenn, wie in den folgenden Beispielen, so gut wie keine Nebenreaktionen auftreten und die Anwesenheit des einzigen Nebenprodukts Alkalihalogenid toleriert werden kann. Dadurch wird das erfindungsgemäße Verfahren besonders einfach und wirtschaftlich.

Synthesebeispiel 1:

Herstellung von 1,2-Bis(2-Diethylaminoethyl)imidazoliumchlorid (Verbindung II-1)

In einem 100 ml-Erlenmeyerkolben werden 17,2 g (0,1 mol) 2-Chlorethyl-diethylaminhydrochlorid, 3,4 g (0,05 mol) Imidazol und 30 ml Wasser vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 6 g (0,15 mol) Natriumhydroxid zugesetzt. Unter spontaner Erwärmung bildet sich eine zweite Phase. Nach weiterem Rühren über 2 Stunden ist eine homogene farblose Lösung entstanden, die mit Wasser auf 75,6 g aufgefüllt wird. Man erhält so eine zwanzigprozentige Lösung der Verbindung II-1.

Synthesebeispiel 2

Herstellung von 1-(2-Diethylaminoethyl)-3-(polyethylenglykolmethylether-1-yl)-imidazoliumchlorid (Verbindung I-25)

55 g (0,1 mol) Polyethylenglykol(550)monomethylether werden in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 11,2 g (0,11 mol) Triethylamin versetzt. In die mit Eis gekühlte Mischung werden unter Stickstoff 12,6 g (0,11 mol) Methansulfonylchlorid tropfenweise eingerührt. Hierbei bildet sich das Methansulfonat des Polyethylenglykolmethylethers. Bei Zimmertemperatur wird 24 Stunden weitergerührt und danach 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel nebst dem überschüssigen bin im Vakuum auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand wird mit 100 ml Isopropanol aufgenommen, mit 9 g (0,1 mol) Imidazol-Natrium versetzt und bei 50 °C 6 Stunden gerührt. Nun werden 17,2 g 2-Diethylaminoethylchlorid-hydrochlorid und eine Lösung von 4 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser zugegeben und 3 Stunden weitergerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit 50 ml Tetrahydrofuran extrahiert und danach in 290 ml Ethanol gelöst. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Salz erhält man eine 20proz. Lösung des Produkts, die ohne weitere Reinigung verwendet wird.

Die Synthese von erfindungsgemäßen Verbindungen mit Polyoxyalkylenketten, bei denen Q+ eine quaternäre Ammoniumgruppe oder eine Pyridiniumgruppe ist, kann beispielsweise durch Umsetzung des entsprechenden mono- oder bifunktionellen Polyoxyalkylenmethansulfonats mit einer tertiären Amino- oder einer Pyridinverbindung erfolgen.

Von den Oniumverbindungen der allgemeinen Formel (I) werden besonders bevorzugt solche, bei denen nicht im gleichen Molekül Q^+ durch Pyridinium oder N'-Alkyl-N-imidazolium und X durch Alkylen dargestellt werden.

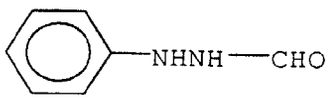
Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel (I), (II) und (III) verwendet, bei denen die Gruppen X, Y und/oder A durch Alkylenoxyalkylen oder durch Hydroxyalkylen mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen in der Kette realisiert ist. Der Einbau solcher Gruppen in das Molekül bietet - neben der Auswahl der Gruppe Q und der Substituenten R_1, R_2, R_3, R_4 - eine zusätzliche Möglichkeit, je nach den übrigen gewünschten Verfahrensparametern, beispielsweise Konzentration und pH der Entwicklerlösung, Art der Entwicklersubstanz und der Hydrazinverbindung, Entwicklungstemperatur und -zeit, durch geeignete Festlegung der Anzahl der Hydroxyl- bzw. Ethersauerstoffatome eine Verbindung mit optimaler Balance zwischen hoher Löslichkeit und hoher kontraststeigernder Wirksamkeit auszuwählen. Hierzu kann der Fachmann bekannte Lehren aus dem Gebiet der oberflächenaktiven Substanzen heranziehen.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform bestehen die Brücken X, Y und/oder A aus Polyoxyalkylenketten aus 3 bis 20 Oxyalkyleneinheiten mit je 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die Anzahl n der Oxyalkyleneinheiten ist dabei als Zahlenmittelwert zu verstehen. Besonders bevorzugt sind Polyoxyethylenketten. Solche Verbindungen eignen sich insbesondere zum Inkorporieren in Emulsions- oder Hilfsschichten, da sie diffusionsgehemmt und mit anionischen Beschichtungshilfsmitteln verträglich sind.

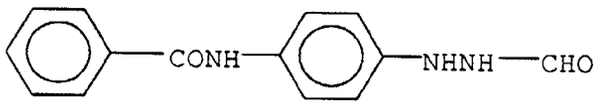
Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Aufzeichnungsmaterial bevorzugt in Gegenwart einer Hydrazinverbindung entwickelt. Diese Hydrazinverbindung kann in an sich bekannter Weise entweder in eine oder mehrere Schichten des Aufzeichnungsmaterials inkorporiert oder der Entwicklerlösung zugesetzt werden. Geeignete Verbindungen

und Anwendungsverfahren sind beispielsweise beschrieben in Research Disclosure 235 010 (November 1983), DE-27 25 743-A1, EP-00 32 456-B, EP-01 26 000-A2, EP-01 38 200-A2, EP-02 03 521-A2, EP-02 17 310-A2, EP-02 53 665-A2, EP-03 24 391-A2, EP-03 24 426-A2, EP-03 26 443-A2, EP-03 56 898-A2, EP-04 73 342-A1, EP-05 01 546-A1.

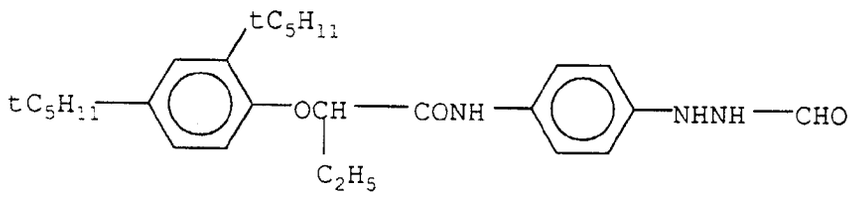
Beispiele geeigneter Hydrazinverbindungen sind



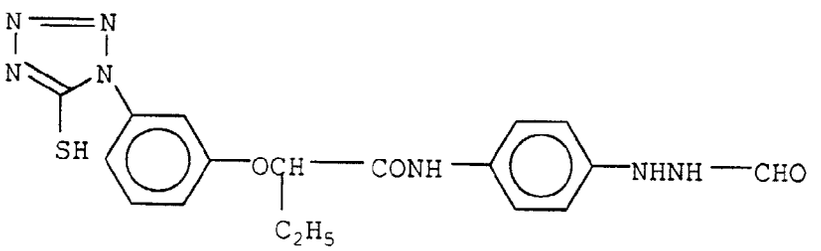
(H-1)



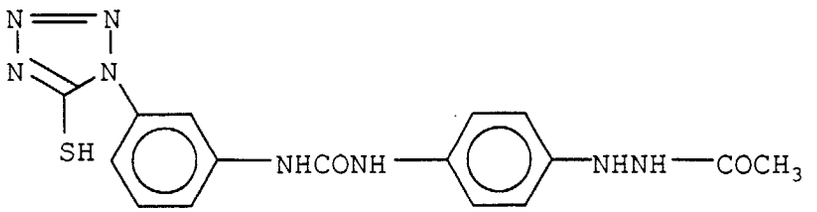
(H-2)



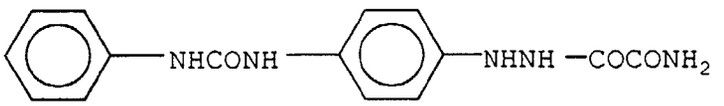
(H-3)



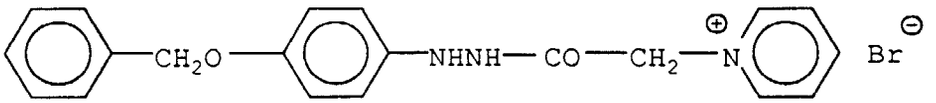
(H-4)



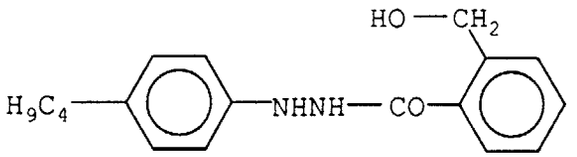
(H-5)



(H-6)



(H-7)



(H-8)

Die erfindungsgemäß verwendeten Entwicklerlösungen enthalten bevorzugt eine Dihydroxybenzol-Entwicklersubstanz, beispielsweise Hydrochinon, Brenzkatechin, Methylhydrochinon oder Chlorhydrochinon, und ein Oxydationsschutzmittel, bevorzugt ein Alkalisulfit in einer Konzentration von mehr als 0,3 mol je Liter. Besonders bevorzugt werden Lösungen mit pH-Werten von 9 bis höchstens 11. Solche Entwicklerlösungen sind auch im Gebrauch gut haltbar und ergeben weitgehend schleierfreie Bilder.

Bevorzugt enthalten die Entwicklerlösungen bekannte superadditiv wirkende Hilfsentwicklersubstanzen, beispielsweise N-Methyl-p-aminophenol oder 1-Phenylpyrazolidinon-3 oder Derivate dieser Verbindungen.

Ebenfalls bevorzugt sind Entwickler, die Stabilisatoren aus den Gruppen der Benztriazole und Mercaptotetrazole enthalten. Solche Stabilisatoren sind beispielsweise 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol, 1-(1-Naphthyl)-5-mercaptotetrazol, 1-Cyclohexyl-5-mercaptotetrazol, 1-(4-Chlorphenyl)5-mercaptotetrazol, 1-(3-Capramidophenyl)-5-mercaptotetrazol, Benztriazol, 5-Chlorbenztriazol, 5-Brombenztriazol, 5-Nitrobenztriazol, 5-Benzoylaminobenztriazol, 1-Hydroxymethylbenztriazol, 6-Cyanobenztriazol.

Die lichtempfindlichen Silberhalogenide der erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterialien bestehen aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberchlorobromid, Silberbromoiodid oder Silberchlorobromoiodid. 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. Die Silberhalogenidkörner können sphärische, polyedrische oder tafelförmige Gestalt haben. 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 die erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterialien werden Silberhalogenidemulsionen, die durch kontrollierten Doppelstrahleinlauf hergestellt werden, eine kubische Kornform haben und deren Chloridanteil weniger als 50 Molprozent beträgt.

Die Korngröße der Silberhalogenidkörner in den Emulsionen richtet sich nach der erforderlichen Empfindlichkeit und kann beispielsweise der kubischer Körner von 0,1 bis 0,7 µm Kantenlänge entsprechen. Ein bevorzugter Bereich liegt zwischen 0,15 und 0,30 µm. 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 Gold- oder Iridiumverbindungen benutzt werden.

Die Emulsionen können mit üblichen Sensibilisierungsfarbstoffen spektral sensibilisiert werden.

Die Emulsionen können auch übliche Antischleiermittel enthalten. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Benztriazol, 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.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Verwendung von Alkanolaminen nach dem Stand der Technik entweder völlig entbehrlich oder ihre Menge kann auf einen geringen Bruchteil vermindert werden. Dadurch arbeitet das Verfahren ohne störende oder schädliche Geruchsbelästigung und die Korrosion durch aus dem Entwickler sich verflüchtigende Aminoverbindungen wird vermieden.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt auch dann zu ultrasteiler Gradation, wenn die Oniumverbindungen nur im Aufzeichnungsmaterial enthalten ist. Dagegen müssen die kontraststeigernden Aminoverbindungen nach dem Stand der Technik, insbesondere die Alkanolamine, notwendig dem Entwickler zugesetzt werden.

Die erforderliche Konzentration der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen ist wesentlich geringer als die praktisch üblichen Konzentrationen der Alkanolamine nach dem Stand der Technik. Auch sind die Verbindungen nicht flüchtig und gut wasserlöslich. Dadurch ergeben sich günstige Folgen für die Wirtschaftlichkeit sowie für den Gesundheitsschutz der Beschäftigten und bei der Entsorgung.

Die Erfindung kann zur Erzeugung von Negativbilder mit ultrasteilem Kontrast, insbesondere bei der Reproduktion in der Druckvorstufe für den Schwarz-Weiß- und Mehrfarbdruck, angewendet werden.

In den Ausführungsbeispielen wurden folgende bekannte Entwicklungsbeschleuniger und kontraststeigernde Mittel als Vergleichssubstanzen verwendet:

V1 1-Phenethylpicoliniumbromid

V2 1-Dodecylpyridiniumbromid

V3 1-Decyl-3-methylimidazoliumbromid

V4 Tetrabutylammoniumhydroxid

V5 1-(2-Dimethylaminoethyl)imidazol

V6 2-Diethylaminoethanol

V7 Diethylaminopropandiol

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wurden stets in Form wäßriger Lösungen mit Gehalten von 20 bis 50 g je 100 ml eingesetzt. Die Mengenangaben beziehen sich jedoch jeweils auf die reine Substanz.

Ausführungsbeispiel 1

Durch pAg-geregelten Zweistrahleinlauf wurde eine kubische Silberbromidemulsion hergestellt, deren Körner eine Kantenlänge von 0,23 µm hatten. Nach der Entfernung der löslichen Salze mittels des Flockungsverfahrens wurde auf einen Gesamtgelatinegehalt von 80 g je mol Silber eingestellt und eine chemische Reifung mit Goldsalz und Thiosulfat durchgeführt. Danach wurden noch ein optischer Sensibilisator für den grünen Bereich, übliche Stabilisatoren und Beschichtungshilfsmittel sowie 0,17 g 1-Pyridiniumacetyl-2-(4-benzyloxyphenyl)hydrazinbromid (Verbindung H-7) je mol Silber zugesetzt. Die Emulsion wurde gemeinsam mit einer Gelatineschutzschicht auf einen Polyethylenterephthalat-Schichtträger aufgetragen. Die Auftragsgewichte dieser Schichten je m^2 entsprachen 4,5 g Silber bzw. 0,9 g Gelatine.

Proben des so erhaltenen Aufzeichnungsmaterials wurden durch eine Keilvorlage mit kontinuierlichem Dichteverlauf und durch eine Kombination aus einem solchen Keil mit einem Kontaktraster belichtet. Die Verarbeitung erfolgte in einer Rollenentwicklungsmaschine mit den unten beschrieben Entwicklern bei 36 °C und 28 s Entwicklungszeit sowie mit einem handelsüblichen Fixierbad.

An den verarbeiteten Proben wurden folgende Daten gemessen:

- Maximaldichte Dmax,
- Empfindlichkeit S als Kehrwert der für den Rastertonwert 50 % erforderlichen Belichtung, bezogen auf die Probe

1 als Vergleich,

- Gradation G als mittlere Steigung der am Verlaufskeil aufgenommenen Schwärzungskurve zwischen den optischen Dichten 2,0 und 4,0.

Die Entwickler hatten folgende Zusammensetzung:

Wasser	500 g,
Natriumbisulfit	42 g,
Ethylendiamintetraessigsäure, Trinatriumsalz	3,7 g,
Hydrochinon	25 g,
N-Methyl-p-aminophenolphemisulfat	2,75 g,
Kaliumbromid	1 g,
Benzotriazol	0,5 g,
1-Phenyl-2-mercaptotetrazol	0,04 g,
Mercaptobenzthiazol	0,04 g,
Kaliumhydroxid (50(proz. Lösung)	47 ml,
Kaliumcarbonat (50proz. Lösung)	28,5 ml,
Zusätze nach Tabelle 1 in g,	
Wasser zu 100 ml, pH eingestellt auf 10,9 bei 25 °C.	

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man sieht, daß in Gegenwart der bekannten Entwicklungsbeschleuniger V1 und V2 keine befriedigenden Dichte- und Gradationswerte erreicht werden. Die Aminoverbindung V6 wirkt zwar in hoher Menge ausreichend kontraststeigernd, dies ist jedoch mit lästigem und schädlichem Geruch verbunden. Daß die Verbindung von quaternärem Stickstoff und Aminofunktion in einem Molekül tatsächlich wesentlich für die erfindungsgemäße Wirkung ist, zeigt der Vergleich der Versuche 4 und 5 einerseits mit 8 und 9 andererseits.

Tabelle 1

Versuch	Zusätze Verbindung, Menge	Dmin	Dmax	S	G	Bemerkungen, Entwickler
1	-	0,04	4,0	1,00	4,0	Vergleich
2	V1, 0,13 g	0,04	4,4	1,22	4,5	Vergleich
3	V2, 1,0 g	0,04	4,2	1,03	4,0	Vergleich, trüb
4	V1, 0,13 g V5, 1,0 g	0,04	4,7	1,28	4,4	Vergleich
5	V1, 0,13 g V5, 5,0 g	0,04	5,0	1,31	4,7	Vergleich,, Niederschlagsbildung
6	V1, 0,13 g V6, 10 g	0,04	5,1	1,43	8,7	Vergleich Amingeruch
7	V1, 0,13 g V6, 25 g	0,04	5,6	1,62	>25	Vergleich starker Amingeruch
8	V1, 0,13 g II-1, 0,5 g	0,04	5,2	1,34	12	Erfindung, klar und geruchfrei
9	V1, 0,13 g II-1, 1,2 g	0,04	5,5	1,38	18	Erfindung, klar und geruchfrei

Ausführungsbeispiel 2

Proben des in Beispiel 1 verwendeten Aufzeichnungsmaterials wurden wie dort beschrieben belichtet, entwickelt und ausgewertet, wobei Entwickler der nachstehend angegebenen Zusammensetzung verwendet wurden:

Wasser	500 g,
Kaliumhydroxid (50proz. Lösung)	60 g,
Kaliumbisulfit	66 g,
Ethylendiamintetraessigsäure	3,0 g,
Natriumcarbonat-monohydrat	48 g
Kaliumbromid	3 g,
Benzotriazol	0,5 g,

(fortgesetzt)

1-Phenyl-2-mercaptotetrazol	0,05 g,
Hydrochinon	25 g,
N-Methyl-p-aminophenolhemisulfat	1,5 g,
Kaliumcarbonat (50proz. Lösung)	28,5 ml,
Zusätze nach Tabelle 2 in g, Wasser zu 1000 ml, pH bei 25 °C eingestellt nach Tabelle 2.	

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Versuch	Zusätze Verbindung, Menge	pH	Dmin	Dmax	S	G	Bemerkungen,
10	-	10,9	0,04	4,4	1,00	4	Vergleich
11	V7, 25 ml	10,9	0,04	5,0	1,32	7,7	Vergleich
12	V7, 25 ml	10,6	0,04	4,7	1,09	5,7	Vergleich
13	V1, 0,2 g	10,9	0,04	5,1	1,16	7	Vergleich
14	V1, 0,2 g I-5, 0,8 g	10,9	0,04	5,6	1,27	20	Erfindung
15	V1, 0,2 g I-5, 0,8 g	10,6	0,04	5,4	1,24	14	Erfindung
16	I-5, 0,8 g	10,9	0,04	5,6	1,23	20	Erfindung
17	II-1, 1,2 g	10,9	0,04	5,6	1,28	20	Erfindung

Ausführungsbeispiel 3

Durch pAg-geregelten Zweistrahleinlauf wurde eine kubische Silberbromidemulsion hergestellt, deren Körner eine Kantenlänge von 0,20 µm hatten. Nach der Entfernung der löslichen Salze mittels des Flockungsverfahrens wurde auf einen Gesamtgelatinegehalt von 80 g je mol Silber eingestellt und eine chemische Reifung mit Goldsalz und 0,3 mmol Thiosulfat je mol Silber durchgeführt. Danach wurden noch 5 mmol Kaliumiodid, ein optischer Sensibilisator für den grünen Bereich, übliche Stabilisatoren und Beschichtungshilfsmittel sowie 1 mmol 1-Pyridiniumacetyl-2-(4-benzyloxyphenyl)hydrazinbromid (Verbindung H-7) je mol Silber zugesetzt. Die Emulsion wurde gemeinsam mit einer Gelatineschutzschicht auf einen Polyethylenterephthalat-Schichtträger aufgetragen. Die Auftragsgewichte dieser Schichten je m^2 entsprachen 3,5 g Silber bzw. 0,8 g Gelatine. In der Gelatineschutzschicht waren noch 0,4 g je m^2 einer Dispersion eines Styrol-Acrylat-Copolymeren, 2,4-Dichloro-6-hydroxytriazin als Härtungsmittel sowie die in der folgenden Tabelle 3 aufgeführten Zusätze (in g/m^2) enthalten.

Proben der so erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden wie in Beispiel 1 beschrieben belichtet, verarbeitet und ausgewertet, wobei die in Versuch 13 bzw. 14 des Beispiels 2 angegebenen Entwickler Verwendung fanden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. Dabei ist die Empfindlichkeit S auf den Versuch 18 bezogen.

Tabelle 3

Versuch	Zusatz (Verbindung, Menge)	Entwickler nach	Dmin	Dmax	S	G
18	-	Versuch 13	0,04	4,7	1,00	5,5
19	II-10, 0,015 g/m^2	Versuch 13	0,04	4,7	1,04	22
20	II-14, 0,060 g/m^2	Versuch 13	0,04	4,7	1,03	18
21	V5, 0,100 g/m^2	Versuch 13	0,04	4,7	0,97	6
22	V6, 0,100 g/m^2	Versuch 13	0,04	4,7	1,00	5,4
23	I-20, 0,020 g/m^2	Versuch 13	0,04	4,7	1,05	25
24	-	Versuch 14	0,04	4,7	1,03	15
25	II-10, 0,015 g/m^2	Versuch 14	0,04	4,8	1,03	>25
26	II-14, 0,060 g/m^2	Versuch 14	0,04	4,8	1,03	>25
27	V5, 0,100 g/m^2	Versuch 14	0,04	4,7	1,00	15
28	V6, 0,100 g/m^2	Versuch 14	0,04	4,6	1,03	15
29	I-20, 0,020 g/m^2	Versuch 14	0,04	4,7	1,05	>25

Diese Ergebnisse zeigen, daß man nur dann einen ultrasteilen Kontrast erzielt, wenn die erfindungsgemäßen

Verbindungen wenigstens im Aufzeichnungsmaterial oder im Entwickler vorhanden sind.

Ausführungsbeispiel 4

Proben eines handelsüblichen Hellraum-Kopierfilms (Film H; Typ BLE der Du Pont de Nemours (Deutschland) GmbH) und eines Photosatzfilms (Film P; Typ CHI des gleichen Herstellers) wurden durch einen Verlaufskeil belichtet und unter Verwendung der Entwickler aus den Versuchen 10 und 17 des Beispiels 2 verarbeitet. Die Entwicklungszeit betrug 28 s, die Temperatur 36 °C. An den verarbeiteten Proben wurden die Minimal- und die Maximaldichte Dmin und Dmax, die Empfindlichkeit S als Kehrwert der für die Dichte 3,5 erforderlichen Belichtung, jeweils bezogen auf die mit dem Entwickler nach Versuch 10 entwickelte Probe, die Gradation G1 zwischen den Dichtewerten 0,1 und 0,4 sowie die Gradation G2 zwischen den Dichten 0,4 und 3,5 bestimmt.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß auch bei Verarbeitung in Abwesenheit von Hydrazinverbindungen durch Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung II-1 der Kontrast erhöht wird.

Tabelle 4

Versuch	Film	Entwickler nach	Dmin	Dmax	S	G1	G2
30	H	Versuch 10	0,04	5,2	1,00	1,7	5,1
31	H	Versuch 17	0,04	5,5	1,15	1,7	6,3
32	P	Versuch 10	0,05	6,4	1,00	1,9	12,5
33	P	Versuch 17	0,05	6,3	1,20	2,5	13,9

Ausführungsbeispiel 5

Durch pAg-geregelten Zweistrahleinlauf wurde eine kubische Silberchlorobromidemulsion (80 Molprozent Chlorid) hergestellt. Die Kantenlänge der Körner betrug 0,21 µm. Nach Entfernung der löslichen Salze mittels des Flockverfahrens wurde die Emulsion auf einen Gesamtgelatinegehalt von 55 g je mol Silber eingestellt und mit Thiosulfat und Goldsalz in Gegenwart von Kaliumtoluolthiosulfonat chemisch gereift. Danach wurden Kaliumjodid (1,6 mmol je mol Silber), Benztriazol und Hydroxymethyltetraazainden als organische Stabilisatoren, eine Dispersion von Polyethylen, ein Sensibilisator für den grünen Spektralbereich, übliche Beschichtungshilfsmittel, 0,1 mmol je mol Silber der Verbindung H-7 und 0,15 mmol Dichlorohydroxytriazin je Gramm Gelatine zugesetzt. Die Emulsion wurde gleichzeitig mit einer Schutzschichtlösung auf einen Polyethylenterephthalat-Schichtträger aufgetragen. Die Schutzschichtlösung enthielt Gelatine, Mattierungsmittel, Beschichtungshilfsmittel und die Zusätze nach Tabelle 5 in Wasser. Das Auftragsgewicht der Emulsion entsprach 4,2 g Silber je m^2, das der Schutzschicht 0,9 g Gelatine je m^2.

Proben der so erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden wie in Beispiel 1 beschrieben belichtet und entwickelt. Der Entwickler hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	500 g
Natriumbisulfit	50 g
Kaliumhydroxid	27 g
Ethylendiamintetraessigsäure, Trinatriumsalz	3,7 g
Hydrochinon	25 g
Kaliumbromid	4 g
Benzotriazol	0,3 g
Phenylmercaptotetrazol	0,05 g
4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenylpyrazolidon	1 g
Borsäure	3 g
Natriumhydroxid	24 g
Diethylenglykol	40 g
Wasser	zu 1 l,
pH eingestellt auf 10,5 bei 25 °C.	

Die in Tabelle 5 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß die Gradation durch die erfindungsgemäßen Substanzen auch bei relativer hoher Gradation der goldgereiften chloridreichen Ausgangsemulsion und in Abwesenheit bekannter kontrasterhöhender Aminoverbindungen bei niedrigem pH in unerwarteter Weise gesteigert wird. Dagegen wirken die bekannten Entwicklungsbeschleuniger nur mäßig auf Gradation und Empfindlichkeit.

Tabelle 5

Versuch	Verbindung/Menge (mg/m^2)	Dmin	Dmax	S	G
34	----	0,04	6,0	1,00	9,2
35	V1 / 40	0,04	6,0	1,09	13
36	V2 / 40	0,04	6,2	1,05	12
37	II-10 / 20	0,04	6,0	1,19	>25
38	I-25 / 40	0,04	6,2	1,13	>25
39	I-5 / 40	0,04	6,0	1,11	>25

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von photographischen Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast, wobei ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das mindestens eine Schicht mit einer Silberhalogenidemulsion aufweist, in Gegenwart einer Oniumverbindung entwickelt wird,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Molekül der Oniumverbindung mindestens ein quaternäres Stickstoffatom und mindestens eine tertiäre Aminfunktion aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Oniumverbindung aus einem Kation der allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III)

$$Q^+ - X - NR_1R_2 \quad (I)$$

$$R_1R_2N - X - Q^+ - Y - NR_3R_4 \quad (II)$$

$$R_1R_2N - X - Q^+ - A - Q_1^+ - Y - NR_3R_4 \quad (III)$$

worin bedeuten

Q^+, Q_1^+ je eine unter Einschluß von X und ggf. Y und A gebildete quaternäre Ammonium- oder Iminiumgruppe oder eine ggf. weiter substituierte N-Imidazolium-, N-Thiazolium- oder N-Pyridiniumgruppe, gleich oder verschieden,

X, Y, A je eine Alkylen-, Hydroxyalkylen-, Alkylenoxyalkylen-, Alkylenthioalkylen-, Alkylenaminoalkylen- oder Hydroxyalkylenoxyalkylengruppe oder eine Polyoxyalkylenkette, gleich oder verschieden, Y auch eine einfache Bindung oder eine Oxyalkylen-, Thioalkylen- oder Aminoalkylengruppe, falls diese an ein Kohlenstoffatom einer Imidazolium-, Thiazolium- oder Pyridiniumgruppe bindet,

R_1, R_2, R_3, R_4 je eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkylaryl- oder Phenylgruppe, ggf. substituiert,gleich oder verschieden, wobei jeweils R_1 und R_2 sowie R_3 und R_4 auch einen Ring bilden können,

und den zum Ladungsausgleich notwendigen Anionen besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Aufzeichnungsmaterial in Gegenwart einer Hydrazinverbindung entwickelt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, daß

die Gruppen X, Y und/oder A durch Ketten mit insgesamt 2 bis 16 Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatomen dargestellt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Gruppen X, Y und/oder A Alkylenoxyalkylen oder Hydroxyalkylen mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen in der Kette oder Polyoxyalkylenketten aus 3 bis 20 Oxyalkyleneinheiten mit je 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Oniumverbindung im Entwickler enthalten ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Oniumverbindung in mindestens einer Emulsionsschicht oder in einer mit dieser in reaktiver Beziehung stehenden anderen Schicht enthalten ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Entwickler eine Dihydroxybenzol-Entwicklersubstanz und mindestens 0,3 mol/l Sulfit enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Entwickler einen pH zwischen 9 und 11 hat.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Entwickler Stabilisatoren aus den Gruppen der Benztriazole und Mercaptotetrazole enthält.

Claims

1. A method for generating photographic negative images having ultrahigh contrast wherein a light sensitive recording material having at least one layer comprising a silver halide emulsion is developed in presence of an onium compound,
characterized in that
the molecule of the onium compound comprises at least one quaternary nitrogen atom and at least one tertiary amine function.

2. A method according to claim 1,
characterized in that
the onium compound consists of a cation of the general formula (I), (II), or (III)

$$Q^+ - X - NR_1R_2 \quad (I)$$

$$R_1R_2N - X - Q^+ - Y - NR_3R_4 \quad (II)$$

$$R_1R_2N - X - Q^+ - A - Q_1^+ - Y - NR_3R_4 \quad (III),$$

wherein

Q^+, Q_1^+ are equal or different and each of them is a quaternary ammonium or iminium group formed with inclusion of X and, as the case may be, Y and A, or an optionally further substituted N-

imidazolium, N-thiazolium, or N-pyridiniumgroup,

X, Y, A — are equal or different and each of them is an alkylen, hydroxyalkylen, alkylenoxyalkylen, alkylenthioalkylen, alkylenaminoalkylen, or hydroxyalkylenoxyalkylen group or a polyoxyalkylen chain, Y may also be, if it is linked to a carbon atom of an imidazolium, thiazolium, or pyridinium group, a single bond or an oxyalkylen, thioalkylen, or aminoalkylen group,

R_1, R_2, R_3, R_4 — are equal or different and each of them is an alkyl, alkoxy, alkylaryl, or phenyl group, which is optionally substituted, R_1 and R_2 as well as R_3 and R_4 may also form a ring,

and the anions necessary for charge compensation.

3. A method according to claim 1 or 2, characterized in that the recording material is developed in presence of a hydrazine compound.

4. A method according to claim 2 or 3, characterized in that the groups X, Y and/or A are represented by chains comprising a total number of 2 to 16 carbon, oxygen, nitrogen, or sulfur atoms.

5. A method according to claim 2 to 4, characterized in that the groups X, Y and/or A are alkylenoxyalkylen or hydroxyalkylen comprising in the chain a total number of 2 to 12 carbon and oxygen atoms or polyoxyalkylen chains having 3 to 20 oxyalkylen units each comprising 2 to 4 carbon atoms.

6. A method according to claim 1 to 5, characterized in that the onium compound is present in the developer.

7. A method according to claim 1 to 5, characterized in that the onium compound is present in at least one emulsion layer or in another layer being reactively related to said emulsion layer.

8. A method according to claim 1 to 7, characterized in that the developer comprises a dihydroxybenzene developer compound and at least 0.3 mole/l of sulfite.

9. A method according to claim 8, characterized in that the developer has a pH between 9 and 11.

10. A method according to claim 8 or 9, characterized in that the developer comprises stabilizers selected from the groups of benzotriazoles and mercaptotetrazoles.

Revendications

1. Procédé d'obtention d'une image photographique négative à contraste ultra-forte dans lequel un matériau d'enregistrement photosensible, qui comporte au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent, est développé en présence d'un composé onium, caractérisé en ce que la molécule du composé onium comprend au moins un atome d'azote quaternaire et au moins une fonction amino-tertiaire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé onium est obtenu à partir d'un cation de formule générale (I), (II) ou (III)

$$Q^+ - XNR_1R_2 \quad (I)$$

$$R_1R_2N - X\,Q^+ - Y - NR_3R_4 \quad (II)$$

$$R_1R_2N - X\,Q^+ - A - Q_1^+ - Y - NR_3R_4 \quad (III),$$

dans lesquelles

Q^+, Q_1^+	identiques ou diffiérents, désignent avec les groupes X et Y ou A auxquels ils sont liés, un groupe ammonium quaternaire ou iminium quaternaire ou un groupe N-imidazolium-, N-thiazolium- ou N-pyridinium, éventuellement substitués,
X, Y, A	identiques ou différents, désignent chacun un groupe alkylène, hydroxyalkylène, alkyléneoxyalkylène, alkylènethioalkylène, alkylèneaminoalkylène ou hydroxyalkylène-oxyalkylène, ou bien polyoxyalkylène, Y pouvant aussi représenter une liaison simple ou un groupe oxyalkylène, thioalkylène ou aminoalkylène, et en ce cas, se liant à un atome de carbone d'un groupe imidazolium, thiazolium ou pyridinium,
R_1, R_2, R_3, R_4	représentent, indépendamment les uns des autres, des groupes alkyle, alkoxy, alkylaryle ou phényle, éventuellement substitués, identiques ou différents, dans lesquels R_1 et R_2, ainsi que R_3 et R_4, peuvent également former un cycle,

ainsi que les anions nécessaires pour l'équilibre des charges.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau d'enregistrement est développé en présence d'un dérivé d'hydrazine.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que les groupes X, Y et/ou A sont constitués de chaînes comprenant en tout 2 a 16 atomes de carbone, d'oxygène, d'azote ou de soufre.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que les groupes X, Y, et/ou A sont des alkylènes-oxyalkylènes ou des hydroxyalkylènes dont la chaîne comporte 2 à 12 atomes de carbone et d'oxygène, ou des chaînes polyoxyalkylènes comportant 3 à 20 unités oxyalkylène comprenant, comportant chacune 2 à 4 atomes de carbone.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caraciérisé en ce que le dérivé onium est contenu dans l'agent de développement.

7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le dérivé onium est présent dans au moins une couche d'émulsion ou dans une autre couche se trouvant en relation de réaction avec celle-ci.

8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le développeur comprend une substance de développement à base de dihydroxybenzole, et au moins 0,3 mole/litre de sulfite.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le développeur présente un pH compris entre 9 et 11.

10. Procédé selon une quelconque des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le développeur comprend des stabilisants choisis dans le groupe des benzotriazoles et mercaptotétrazoles.