

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 733 939 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.09.1996 Patentblatt 1996/39

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 1/06**

(21) Anmeldenummer: **96104328.8**

(22) Anmeldetag: **19.03.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **23.03.1995 DE 19510614**

(71) Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS
(DEUTSCHLAND) GMBH
D-61352 Bad Homburg (DE)**

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

(54) **Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial zur Erzeugung von Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast**

(57) Bekannte Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial zur Erzeugung von Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast enthalten Hydrazinverbindungen und kontraststeigernde Verbindungen (sog. booster). Es wird ein Material mit einer neuen Klasse solcher booster angegeben, wobei diese in ihrem Molekül eine Sulfonylharnstoff-, Sulfonylurethan- oder eine Sulfuryldiamidgruppe sowie eine tertiäre Aminogruppe enthalten. Die Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zur Herstellung von schwarz-weißen Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast unter Verwendung des erfindungsgemäßen Materials. Sie ist insbesondere bei der Reproduktion in der Druckvorstufe anwendbar.

EP 0 733 939 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial zur Erzeugung von schwarz-weißen Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast und seine Verwendung.

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 ist beispielsweise das Lithverfahren mit sulfitarmen, formaldehydhaltigen Hydrochinonentwicklern. Besondere praktische Bedeutung hat neuerdings die Entwicklung in Gegenwart von Hydrazinverbindungen.

Bei diesem 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.

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 Wasserdampflichkeit 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.

Ogbleich mit diesen bekannten Verfahren auch bei kurzer Verarbeitungszeit Negativbilder mit ultrasteilem Kontrast erzeugt werden können, sind sie noch mit gewissen Nachteilen verbunden. So sind die benötigten Mengen der kontrasterhöhenden Zusätze so groß, daß sie zu unerwünschten Veränderungen der Filmeigenschaften führen, beispielsweise der Lagerungsstabilität, der Trocknungseigenschaften nach der Verarbeitung und der Naßkratztfestigkeit.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-43 10 327 ist ein Verfahren zur Erzeugung von Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast beschrieben, bei dem die Entwicklung des Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials in Gegenwart von Verbindungen erfolgt, deren Moleküle mindestens ein quaternäres Stickstoffatom und mindestens eine tertiäre Aminfunktion aufweisen.

US 4,975,354 schlägt vor, den Silberhalogenidmaterialien neben Hydrazinverbindungen noch bestimmte sekundäre oder tertiäre Aminoverbindungen, die außerdem mindestens drei Oxyethylenheiten in ihrem Molekül enthalten, als Kontrastverstärker ("booster") zu inkorporieren.

EP 04 22 677 beschreibt die Anwendung von tertiären Aminoverbindungen mit mindestens drei Oxyethyleinheiten im Molekül als Entwicklungsbeschleuniger in Entwicklerlösungen, die auch in Gegenwart von Hydrazinverbindungen wirken.

EP 05 39 998 beansprucht Silberhalogenidmaterialien, die neben Hydrazinverbindungen noch Thioetherverbindungen mit tertiärer Aminogruppe enthalten.

Auch mit diesen kontraststeigernden Zusätzen kann man nur dann befriedigende Bilder erhalten, wenn man sie in relativ großen Mengen anwendet. Damit sind nachteilige Einflüsse auf die Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials, zum Beispiel auf die Lagerbeständigkeit, die Naßdruckempfindlichkeit und das Trocknungsverhalten, verbunden.

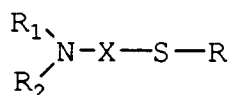
Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial vorzuschlagen, das zum Erzeugen von Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast bei kurzer Verarbeitungszeit mit einem stabilen, geruchfreien und nicht korrosiven Entwickler geeignet und von den oben erwähnten Nachteilen frei ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Schwarz-Weiß-Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast anzugeben.

Diese Aufgaben werden gelöst durch Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien nach dem Hauptanspruch und durch ein Verfahren nach Anspruch 9.

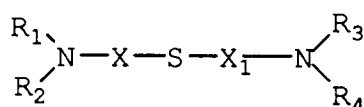
Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß Verbindungen, die in ihrem Molekül eine Sulfonylharnstoff-, Sulfonylurethan- oder eine Sulfuryldiamidgruppe sowie eine tertiäre Aminogruppe enthalten, wenn sie gemeinsam mit Hydrazinverbindungen in Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien inkorporiert werden, die Herstellung von Bildern mit ultrasteilem Kontrast auch bei relativ niedrigem Entwickler-pH und bei kurzer Entwicklungszeit ermöglichen.

Die tertiäre Aminogruppe wird durch ein Stickstoffatom realisiert, welches mit Einfachbindungen an zwei organische Reste sowie über eine zweiwertige verbindende Gruppe an die Sulfonylharnstoff-, Sulfonylurethan- oder Sulfuryldiamidgruppe gebunden ist. Im Falle des Sulfonylharnstoffs und Sulfonylurethans kann die zweiwertige verbindende Gruppe sowohl an den Sulfonylteil als auch an den Harnstoff- bzw. Urethanteil anknüpfen.

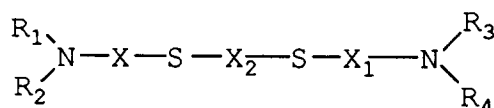
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung fällt die kontraststeigernde Verbindung unter eine der nachstehend angegebenen allgemeinen Formeln (A), (B) oder (C):



(A)



(B)



(C)

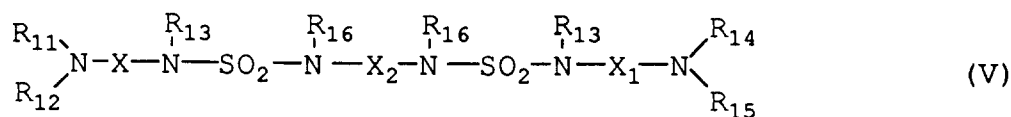
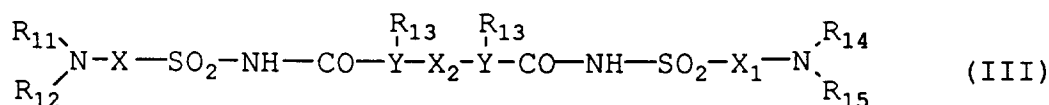
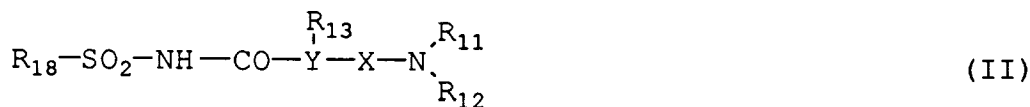
Die Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 können gleich oder verschieden sein und je eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Hexyl. R_1 und R_2 sowie R_3 und R_4 können auch unter Einschluß des Stickstoffatoms und ggf. eines weiteren Stickstoffatoms, eines Sauerstoffatoms oder einer Carbonylgruppe einen heterozyklischen Ring mit 5 bis 12 Gliedern bilden, beispielsweise einen Piperidin-, Pyrrolidin-, Pyrrolidinon-, Pyrrolin-, Oxazolidin-, Imidazolin-, Morpholin-, Pyrazan-, Azepin-, Oxazepin- oder Azacyclodecanring. Jede der Gruppen R_1 bis R_4 kann auch eine Benzylgruppe sein. Sowohl jede der Gruppen R_1 bis R_4 als auch die diesen Gruppen entsprechenden heterozyklischen Ringe können weiter substituiert sein, bevorzugt mit Hydroxyl-, Alkoxy-, Alkylthio- oder Alkylaminogruppen, wobei das Alkyl 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen kann. Beispiele solcher Substituenten sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Ethylamino, Dimethylamino, Butylthio.

Die zweiwertigen verbindenden Gruppen X , X_1 und X_2 sind bevorzugt gradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl- oder Aralkylengruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder zweiwertige Ketten aus 1 bis 20 Methylengruppen, in die neben diesen auch Sauerstoff, Schwefel, Aminogruppen, Alken- oder Alkingruppen oder auch Polyoxyalkylengruppen, insbesondere Polyoxyethylen oder Polyoxypropylengruppen mit 1 bis 50 Oxyalkyleinheiten eingebaut sein können. Besonders bevorzugt ist eine Ethylen- oder Propylenamino-

gruppe. Der Rest R bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe, bevorzugt mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, bevorzugt mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine Aralkylgruppe, bevorzugt mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen. Diese Gruppen können ihrerseits substituiert sein, beispielsweise mit Hydroxyl-, Amino-, Alkylamino- und Alkoxygruppen, wobei hierin das Alkyl vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Wenn R an Stickstoff gebunden ist, kann es auch Wasserstoff bedeuten.

S steht für eine der Gruppen $-SO_2-NR_5-CO-NR_6-$, $-SO_2-NR_7-CO-O-$ oder $-NR_8-SO_2-NR_9-$. Hierin bedeuten R_5 bis R_9 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_6 -Alkylgruppe oder eine Benzylgruppe. Die Alkyl- und Benzylgruppen können weiter substituiert sein, vorzugsweise mit Hydroxyl-, Amino-, Alkylamino-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen, wobei das Alkyl in diesen Gruppen vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Die Gruppen S können in der angegebenen oder in umgekehrter Reihenfolge in das Molekül nach der allgemeinen Formel (A), (B) oder (C) eingebaut sein. Daher können beispielsweise die Reste R und X_2 sowohl an die Gruppe SO_2 als auch an ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom gebunden sein.

Besonders bevorzugte kontraststeigernde Verbindungen werden durch die allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV) und (V) beschrieben:



Hierin bedeuten R_{11} , R_{12} , R_{14} , R_{15} , die gleich oder verschieden sein können, je eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe, wobei diese Gruppen mit Hydroxylgruppen oder mit Alkoxy-, Alkylthio- oder Alkylaminogruppen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein, oder R_{11} und R_{12} und/oder R_{14} und R_{15} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, ggf. unter Einschluß eines weiteren Stickstoff- oder eines Sauerstoffatoms oder einer Carbonylgruppe, einen fünf- bis achtegliedrigen heterozyklischen Ring, der seinerseits wie vorstehend substituiert sein kann, beispielsweise einen beispielsweise einen Piperidin-, Pyrrolidin-, Pyrrolidinon-, Pyrrolin-, Oxazolidin-, Imidazolin-, Morpholin-, Pyrazan-, Azepin- oder Oxazepinring.

Die zweiwertigen verbindenden Gruppen X , X_1 und X_2 haben die gleiche Bedeutung wie oben beschrieben.

Y bedeutet Stickstoff oder Sauerstoff, je nachdem, ob es sich um eine Sulfonylharnstoff- oder eine Sulfonylurethanverbindung handelt.

R_{13} und R_{16} bedeuten Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe, gegebenenfalls substituiert mit Hydroxylgruppen oder mit Alkoxy-, Alkylthio- oder Alkylaminogruppen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Wenn Y Sauerstoff ist, dann ist R_{13} mangels einer weiteren Bindung nicht vorhanden.

R_{19} bedeutet Wasserstoff oder eine ggf. substituierte Alkylgruppe, die auch mit R_{13} einen fünf- bis achtegliedrigen, gegebenenfalls substituierten, heterozyklischen Ring bilden kann, wie oben für R_{14} und R_{15} beschrieben.

R_{18} ist eine gegebenenfalls substituierte Phenyl, Toly- oder Alkylgruppe, bevorzugt mit 1-12 Kohlenstoffatomen.

Da die erfindungsgemäßen kontraststeigernden Verbindungen in ihrem Molekül mindestens eine tertiäre Aminogruppe enthalten, können sie sowohl in der Form des freienamins als auch in der Form eines Salzes, das heißt eines Adduktes einer Säure an das Amin, hergestellt, gehandhabt und angewendet werden. Eine bevorzugte Säure ist Salzsäure.

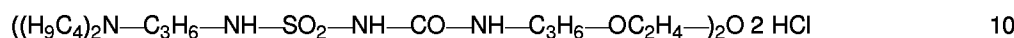
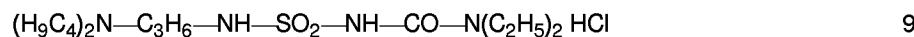
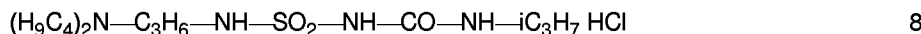
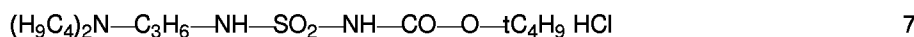
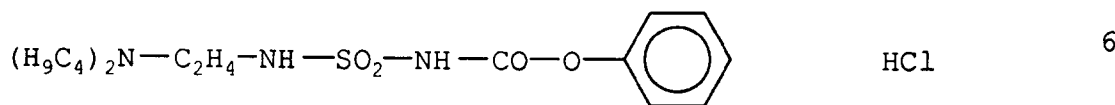
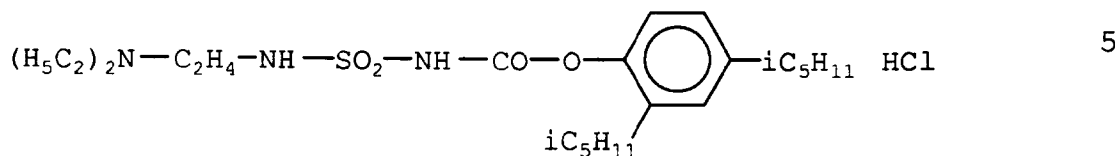
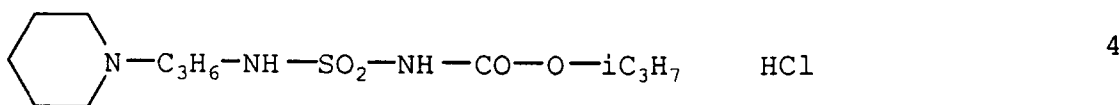
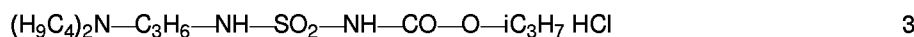
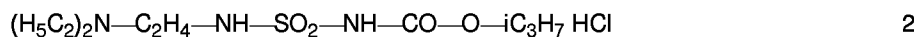
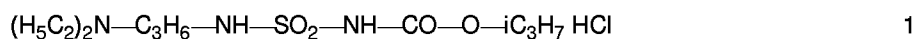
Erfindungsgemäße kontraststeigernde Verbindungen mit der Gruppierung $-SO_2-NH-CO-$ lassen sich aus leicht zugänglichen und kostengünstigen Ausgangsstoffen herstellen. Insbesondere geht man von Chlorsulfonylisocyanat sowie von Alkyl- oder Arylsulfonylisocyanaten aus. Die synthetische Methode ist allgemein und beispielhaft beschrieben in: R. Graf, Umsetzungen mit N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid, Angewandte Chemie 80, 179 (1968) sowie in G.

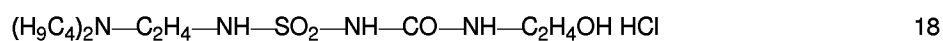
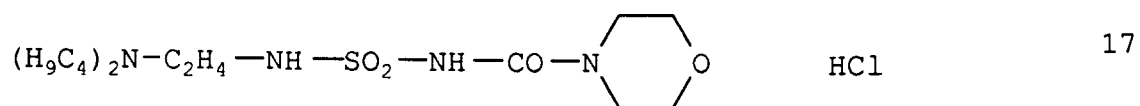
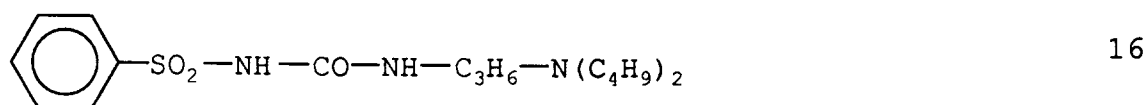
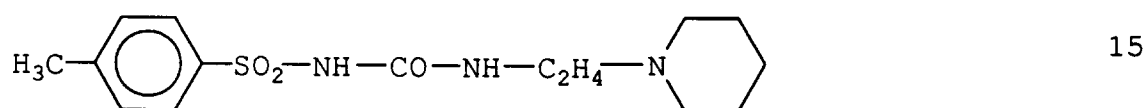
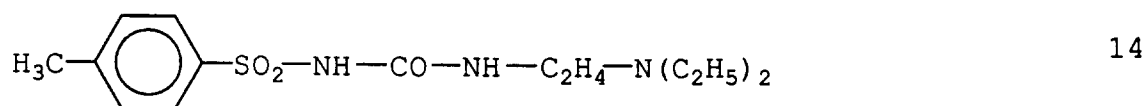
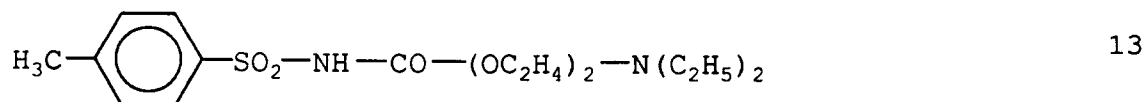
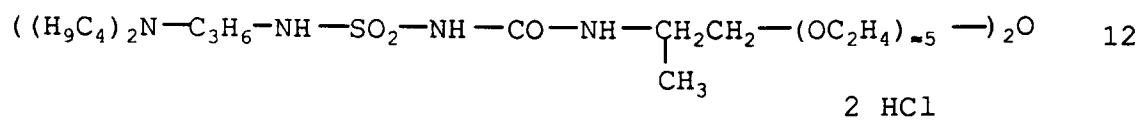
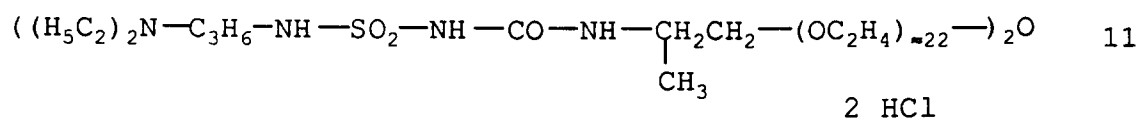
Anthony Benson et al., Sulfamic Acid and Its N-Substituted Derivatives, Chemical Reviews 80, 151 (1980). Durch Umsetzung der Ausgangsstoffe mit den geeigneten Alkoholen oder Aminen lassen sich in einfachen Eintopfsynthesen die relativ komplex aufgebauten Verbindungen mit sehr hoher Ausbeute und in guter Reinheit herstellen. Der Fachmann kann leicht Analogieverfahren durch Variation der Substituenten auffinden. In den meisten Fällen braucht man die Zwischenprodukte nicht zu isolieren und kann die Verbindungen ohne weitere Reinigung den photographischen Schichten zusetzen. Falls erforderlich kann das Syntheseprodukt auch gereinigt werden, beispielsweise durch Extrahieren mit Ether, durch Umfällen und/oder durch Trocknen im Vakuum.

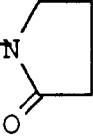
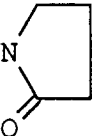
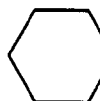
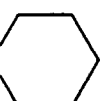
Erfindungsgemäße kontraststeigernde Verbindungen mit Sulfuryldiamidgruppen können auf einfache Weise durch Umsetzung von Sulfurylchlorid mit entsprechenden primären oder sekundären Aminen hergestellt werden. Die Reaktion kann man entweder mit 2 mol des Amins je mol Sulfurylchlorid (für symmetrisch aufgebaute Verbindungen) oder nacheinander mit je 1 mol zweier verschiedener Amine durchführen. Auch diese Reaktion ist sehr einfach und mit preisgünstigen Ausgangsstoffen ausführbar.

Da diese Ausgangsstoffe in beträchtlicher Vielfalt kommerziell angeboten werden, können erfindungsgemäße kontraststeigernde Verbindungen hergestellt werden, die mehreren Anforderungen entsprechen. So läßt sich beispielsweise durch Auswahl der hydrophoben, der hydrophilen und der Ballastgruppen erreichen, daß die Verbindungen bei für das Einbringen in die Emulsion ausreichender Wassermischbarkeit gleichzeitig eine gute Diffusionsfestigkeit und eine für die Wirkung ausreichende Adsorption am Silberhalogenid aufweisen. Bei dieser Auswahl kann auch die Verträglichkeit mit in der Emulsion vorhandenen Netzmitteln und anderen Komponenten berücksichtigt werden.

Beispiele für erfindungsgemäße kontraststeigernde Verbindungen sind:





- 5 $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ HCl 19
- 10 $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ HCl 20
- 15 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{OCH}_2-\text{N}$  HCl 21
- 20 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ HCl 22
- 25 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}$  HCl 23
- 30 $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2 HCl 24
- 35 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 2 HCl 25
- 40 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{N}$  HCl 27
- 45  $\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}$  HCl 28
- 50 $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2-)_2$ 2 HCl 29
- 55 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$ HCl 30
- $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ HCl 31

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial enthält eine Hydrazinverbindung. Diese Hydrazinverbindung kann in an sich bekannter Weise entweder in eine oder mehrere Schichten des Aufzeichnungsmaterials inkorporiert werden. Dies können sowohl Schichten sein, welche das lichtempfindliche Silberhalogenid enthalten, als auch Schichten, die

mit den erstgenannten in reaktiver Verbindung stehen, d. h. die so angeordnet sind, daß Stoffe von einer in die andere Schicht diffundieren können, wenn durch Reaktionen ein Konzentrationsgefälle aufrechterhalten wird.

Geeignete Hydrazinverbindungen sind beispielsweise beschrieben in Research Disclosure 235 010 (November 1983),

5 DE-27 25 743-A1, EP-00 32 456-B1, 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, EP-04 81 565-A1, EP-05 98 315-A1,
10 EP-04 44 506-A1

Bevorzugte Hydrazinverbindungen sind durch die allgemeine Formel (VI) beschrieben:



(VI)

15 Hierin bedeuten B eine Ballastgruppe, G eine aktivierende Gruppe und L eine der Gruppen -CO- und -CO-CO-.

Bevorzugte Ballastgruppen sind jene, die nicht elektronenanziehend sind, beispielsweise gerade oder verzweigte Alkylgruppen, (z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Hexyl, n-Octyl, t-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl und ähnliche Gruppen), auch Alkyoxgruppen, die als Alkyl eine der oben genannten Alkylgruppen enthalten, sowie Acylaminogruppen, wie Acetylaminogruppen, Propanoylaminogruppen, Butanoylaminogruppen, Octanoylaminogruppen, Benzoylaminogruppen, Alkyl- und Aryl-sulfonamido- und ähnliche Gruppen.

Die genannten Gruppen können ihrerseits mit herkömmlichen photographischen Ballastgruppen substituiert sein, wie sie von inkorporierten diffusionsfesten Kupplern und anderen immobilisierten photographischen Zusätzen bekannt sind. Solche Ballastgruppen enthalten typischerweise mindestens 8 Kohlenstoffatome und können aus relativ reaktionsträgen aliphatischen oder aromatischen Gruppen ausgewählt werden, beispielsweise Alkyl, Alkoxy, Phenyl, Alkylphenyl, Phenoxy, Alkylphenoxy und ähnlichen Gruppen.

Die Alkyl- und Alkoxygruppen enthalten einschließlich etwaiger Ballastgruppen vorzugsweise 1 bis 20, die Acylaminogruppen vorzugsweise 2 bis 21 Kohlenstoffatome. Es könne aber bis zu 30 oder mehr Kohlenstoffatome in diesen Gruppen enthalten sein. Besonders bevorzugt sind Methoxyphenyl, Toly, ballastiertes Butyramidophenyl, Butylsulfonamido und Toluylsulfonamido.

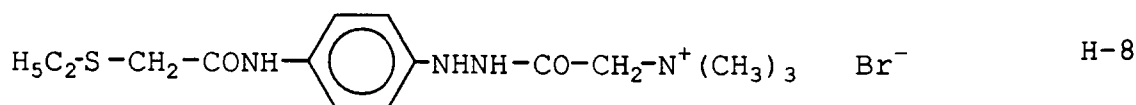
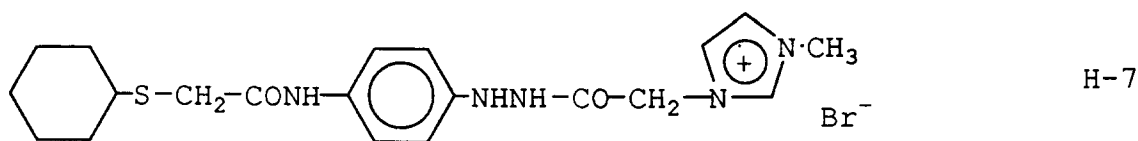
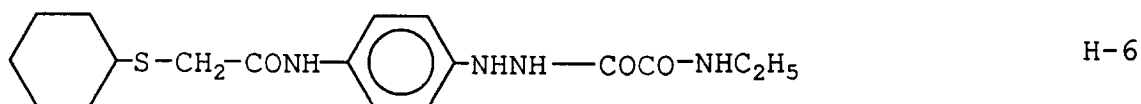
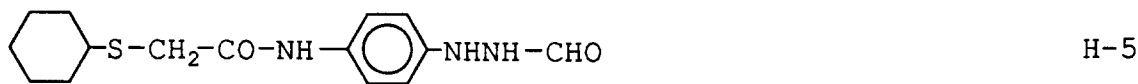
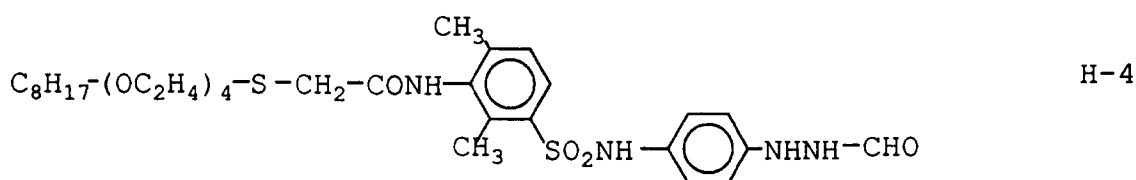
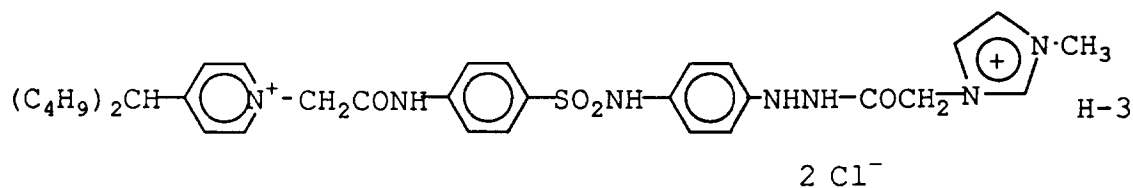
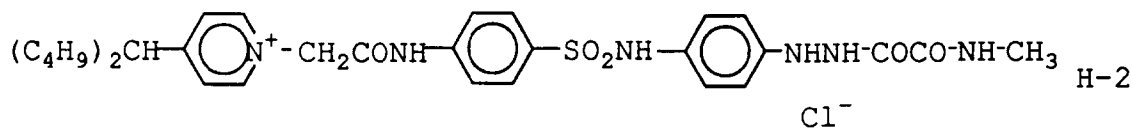
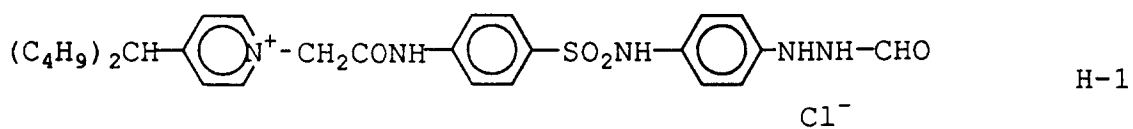
30 Zu den bevorzugten Hydrazinverbindungen gehören solche, deren Ballastgruppe noch eine adsorptionsfördernde Gruppe enthält. Solche Gruppen fördern die Adsorption des Moleküls an der Oberfläche der Silberhalogenidkristalle und sind an sich bekannt. Sie enthalten typischerweise wenigstens ein Schwefel- oder Stickstoffatom, das einen Silberkomplex bilden kann oder sonst eine Affinität zur Silberhalogenidoberfläche hat. Bevorzugte Beispiele sind Thioharnstoff-, Thiuronium-, heterozyklische Thioamid- und Triazolgruppen.

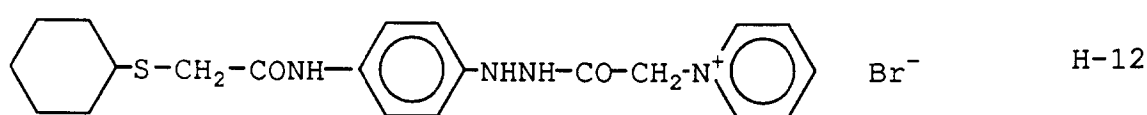
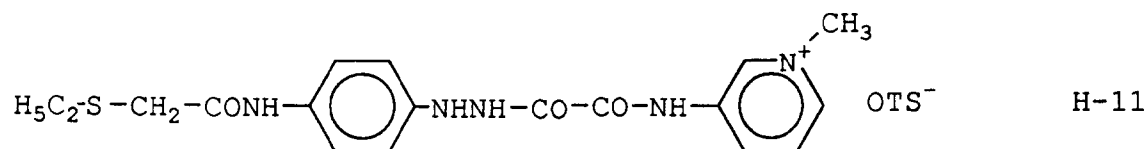
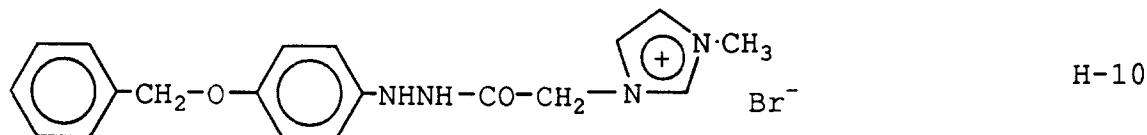
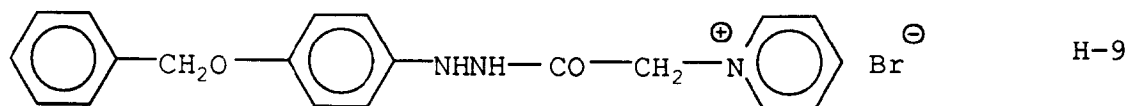
35 G ist vorzugsweise Wasserstoff, ggf. substituiertes Alkyl (z.B. Methyl, Hydroxymethyl, Monofluoromethyl, Pyridinomethyl, Phenoxyethyl, Alkoxyethyl wie Methoxyethyl), ggf. substituiertes Aralkyl (z.B. Benzyl, o-Hydroxybenzyl) und ggf. substituiertes Aryl (z.B. Phenyl, 3,5-Dichlorphenyl, o-Methansulfonamidophenyl, 4-Methansulfonylmethyl, 2-Hydroxymethylphenyl), wobei Alkylgruppen mit elektronenanziehenden Substituenten, beispielsweise kationischen Gruppen mit quaternärem Stickstoffatom, besonders bevorzugt sind.

40 G kann auch weiter substituiert sein, z. B. mit Alkyl, Aralkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Aryl, substituiertem Amino, Ureido, Urethan, Aryloxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Alkyl- oder Arylthio, Alkyl- oder Arylsulfonyl, Alkyl- oder Arylsulfinyl, Hydroxy, Halogen, Cyan, Sulfo, Aryloxycarbonyl, Acyl, Alkoxycarbonyl, Acyloxy, Carbamid, Sulfonamid, Carboxyl, Phosphamid, Diacylamino, Imid.

45 G kann auch so gewählt werden, daß das L-G-Teil des Moleküls unter Ringbildung abgetrennt wird, wie dies z.B. in EP-B-02 53 665 beschrieben ist.

Beispiele geeigneter Hydrazinverbindungen sind





25 OTS⁻ ist das Anion der o-Toluolsulfonsäure.

Die lichtempfindlichen Silberhalogenide der erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterialien 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. 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 365 044, Kapitel I bis IV (September 1994) zusammengefaßt.

35 Bevorzugt für die erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterialien werden Silberhalogenidemulsionen, die durch kontrollierten Doppelstrahleinlauf hergestellt werden und eine kubische Kornform haben. Besonders bevorzugt sind monodisperse Emulsionen, d. h. solche, bei denen der Variationskoeffizient (Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert) der Korngröße kleiner als 0,30 ist.

Emulsionen, bei denen das Silberhalogenid zu mehr als 80 Gewichtsprozent aus kubischen Körnern besteht, sind ebenfalls bevorzugt.

Das Kornvolumen der Silberhalogenidkörner in den Emulsionen richtet sich nach der erforderlichen Empfindlichkeit und kann beispielsweise dem 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 Steuerung der photographischen Eigenschaften in den üblichen Mengen anwesend sein.

45 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 Sensibilisierung wird bevorzugt in Gegenwart von Salzen organischer Thiosulfonsäuren, wie der p-Toluolthiosulfonsäure, durchgeführt.

Die Emulsionen können mit üblichen Sensibilisierungsfarbstoffen spektral sensibilisiert werden, wie beispielsweise in Research Disclosure 365 044, Kapitel V (September 1994) beschrieben.

Die Emulsionen können auch übliche Antischleiermittel enthalten. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Benzotriazol, 5-Nitroindazol und 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol. 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 0,5 bis 5 mmol je Mol Silber zugesetzt werden.

55 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. Bevorzugt werden Polymere von Estern der Acryl- und der Methacrylsäure,

besonders bevorzugt von C₁-bis C₆-Alkylestern. Die Teilchengröße dieser Polymerlatizes liegt bevorzugt zwischen 20 und 100 nm.

Die lichtempfindlichen Schichten der photographischen Materialien können mit einem bekannten Mittel gehärtet sein. Solche bekannten Mittel sind beispielsweise in der Research Disclosure 365 044, Kapitel II B (September 1994) genannt. Dieses Härtemittel kann der Emulsion zugesetzt oder über eine Hilfsschicht beispielsweise eine äußere Schutzschicht, eingebracht werden. Geeignete Härtemittel sind beispielsweise Aldehyde, wie Formaldehyd oder Glutaraldehyd, Vinylsulfone, s-Triazine, Aziridine, Carbodiimide, Carbamoylpyridiniumverbindungen, mono- und bifunktionelle Carbamoylimidazoliumverbindungen. 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 365 044 (September 1994) in den Kapiteln VI (Aufheller), IX A (Beschichtungshilfsmittel), IX B (Weichmacher und Gleitmittel) und IX D (Mattierungsmittel) aufgeführt.

Der Gelatinegehalt der Emulsionen liegt im allgemeinen zwischen 30 und 150 g je mol Silber; bevorzugt wird der Bereich zwischen 40 und 100 g je mol Silber.

Zur Erfindung gehört auch ein Verfahren für die Herstellung schwarz-weißer negativer photographischer Bilder, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein vorgehend beschriebenes lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial bildmäßig belichtet, in einer wäßrigen Entwicklerlösung entwickelt, in üblicher Weise fixiert, wässert und trocknet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Entwicklerlösungen enthalten bevorzugt eine Dihydroxybenzol-Entwicklersubstanz, beispielsweise Hydrochinon, Brenzkatechin, Methylhydrochinon oder Chlorhydrochinon, und ein Oxydationschutzmittel, bevorzugt ein Alkalisulfit in einer Konzentration von mehr als 0,3 mol je Liter. Besonders bevorzugt werden Lösungen mit pH-Werten von 10 bis höchstens 11,5. Solche Entwicklerlösungen sind auch im Gebrauch gut haltbar und ergeben weitgehend schleierfreie Bilder. Ebenfalls verwendbar sind Entwicklerlösungen mit einer Entwicklersubstanz vom Ascorbinsäuretyp, beispielsweise L-Ascorbinsäure, D-Ascorbinsäure, L-Erythroascorbinsäure, 6-Desoxy-L-ascorbinsäure, Imino-L-erythroascorbinsäure oder Zuckerderivate dieser Säuren. Geeignet sind auch Entwicklerlösungen, die sowohl Entwicklersubstanzen vom Dihydroxybenzol-Typ als auch solche vom Ascorbinsäuretyp enthalten.

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-(4-Hydroxyphenyl)-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-Methylbenztriazol, 5-Nitrobenztriazol, 5-Benzoylaminobenztriazol, 1-Hydroxymethylbenztriazol, 6-Cyanobenztriazol.

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.

Die erfindungsgemäßen kontraststeigernden Verbindungen können der Emulsion in jedem Stadium der Herstellung zugesetzt werden. Aufgrund ihrer Molekülstruktur können sie sowohl oberflächenaktiv sein als auch mit ionischen Polymeren in Wechselwirkung treten. Daher können sie auch als Beschichtungshilfsmittel und als Emulgatoren, beispielsweise für photographisch wirksame Zusätze, und als Flockmittel für hydrophile ionische Kolloide, wie Gelatine, beispielsweise in einem Flockungs-Wasch-Verfahren für photographische Emulsionen, eingesetzt werden.

Die Erfindung kann zur Erzeugung von schwarz-weißen Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast, insbesondere bei der Reproduktion in der Druckvorstufe für den Schwarz-Weiß- und Mehrfarbdruck, angewendet werden. Sie wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1 (Synthesebeispiel)

Herstellung von N-(3-Dibutylaminopropylsulfamoyl)-isopropylurethanhydrochlorid (Verbindung 3)

Zu einer Lösung von 7,13 g (0,05 mol) Chlorsulfonylisocyanat in 30 ml Diethylether werden unter Rühren bei -5 °C 4 ml Isopropanol getropft. Die Mischung wird 1 Stunde weitergerührt und dabei auf Raumtemperatur gebracht. Dann werden 19,5 ml Dibutylaminopropylamin (0,05 mol), gelöst in 20 ml Diethylether, zugetropft. Die Mischung wird noch 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich zwei Phasen bilden. Das hellgelbe ölige Produkt wird von der Etherphase abgetrennt, zweimal mit Ether ausgeschüttelt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 19 g eines hochviskosen Öls.

Beispiel 2 (Synthesebeispiel)

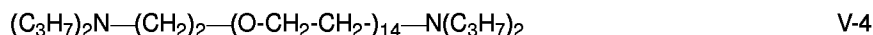
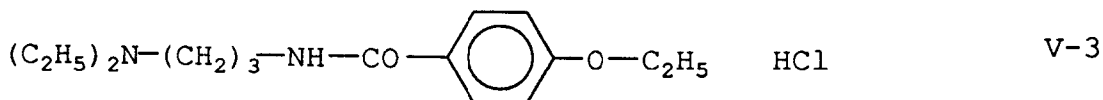
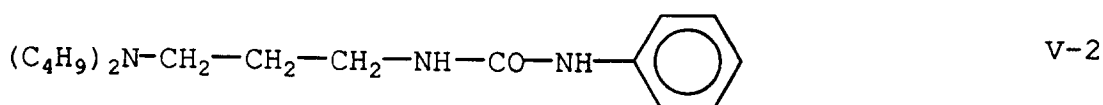
Herstellung von Bis(Diethylaminopropyl)sulfuryldiamiddihydrochlorid (Verbindung 24)

6,75 g (0,05 mol) Sulfurylchlorid werden in 20 ml Diethylether gelöst und bei -20 °C tropfenweise mit einer Mischung von 13 g (0,1 mol) Diethylaminopropylamin und 30 ml Diethylether und danach noch mit 10 ml Isopropanol versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 6 Stunden weitergerührt. Das ölige Produkt wird durch Zusatz von weiteren 100 ml Diethylether ausgefällt, noch zweimal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 16,5 g (83 %) eines hellgelben glasartigen Feststoffs.

Beispiel 3 (Anwendungsbeispiel)

Eine Silberchlorobromidemulsion (20 Molprozent Bromid) mit kubischen Körnern der Kantenlänge 0,21 µm wurde durch pAggeregelten Zweistrahleinlauf hergestellt. Nach Entfernen der löslichen Salze mittels des Flockverfahrens wurde Gelatine bis auf einen Gesamtgelatinegehalt von 55 g je mol Silber zugesetzt und eine chemische Reifung in Gegenwart von Thiosulfat, Goldsalz und Thiotosylat durchgeführt. Danach wurden zur Emulsion noch Kaliumiodid (1,6 millimol je mol Silber), Phenylmercaptotetrazol, 5-Nitroindazol, eine wäßrige Polyethylendispersion, ein Sensibilisator für den grünen Spektralbereich, Netzmittel, 1-Pyridiniumacetyl-2-(4-benzyloxyphenyl)hydrazin (0,12 millimol je mol Silber) und Natriumsalz des Dichlorhydroxytriazins (0,10 millimol je g Gelatine) zugefügt. Die Emulsion wurde gemeinsam mit einer Schutzschichtlösung, die Gelatine, Mattierungsmittel, Nonylphenyldiethoxysulfonat (Triton X-200, Hersteller: Rohm & Haas) und die in Tabelle 1 angegebenen Zusätze der erfindungsgemäßen kontraststeigernden Verbindungen und der Vergleichsverbindungen.

Als Vergleichsverbindungen wurden verwendet:



Probestreifen der erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden durch eine Vorlage aus einem Dichteverlaufskeil, der teilweise mit einem Kontaktraster unterlegt war, mit Weißlicht belichtet. Die Streifen wurden in einer Entwicklungsmaschine (Dürr Graphica) bei 36 °C entwickelt, fixiert, gewässert und getrocknet. Die Entwicklungszeit betrug 28 s. Es wurde ein handelsübliches Fixierbad verwendet. Der Entwickler hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	500 g
Natriumbisulfit	50 g
KOH	27 g
EDTA Trinatriumsalz	3,7 g
Hydrochinon	25 g
Kaliumbromid	4 g
Benzotriazol	0,3 g
Phenylmercaptotetrazol	0,05 g
4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenylpyrazolidinon	1 g
Borsäure	3 g
Natriumhydroxid	24 g
Diethylenglykol	40 g
Wasser auf 1 Liter, pH auf 10,5 bei 22 °C.	

Die verarbeiteten Streifen wurden nach folgenden Kriterien ausgewertet: Minimaldichte $D_{\min}$, Maximaldichte $D_{\max}$, Empfindlichkeit S als Dichte des Vorlagen-Verlaufskeils an der Stelle, die im Rasterbild den Tonwert 50% ergab, Fußgradation G1 zwischen den Dichtewerten $D = 0,1$ und $0,4$ im Halbtonbild, Hauptgradation G2 zwischen $D = 1,0$ und $2,5$ sowie eine visuelle Bewertung der Punktqualität PQ der Rasterpunkte. Die Bewertung 10 bedeutet optimale Schärfe der Punkte, 4 - 5 ist nur bedingt brauchbar und entspricht der Schärfe eines Rapid Access Films ohne Kontrastverstärkung, 1 - 3 ist unbrauchbar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

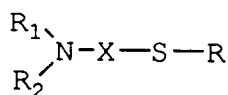
Tabelle 1

Versuch	Zusatz		Dmin	Dmax	S	G1	G2	PQ
	Verbindung	mg/m ²						
1	----		0,04	5,2	1,20	4,0	9,0	5
2	V1	40	0,04	5,2	1,24	4,2	8,9	5
3	V2	40	0,04	5,2	1,24	5,5	12	5
4	V3	40	0,04	5,2	1,22	4,4	9	5
5	V4	40	0,04	5,2	1,44	9,5	>25	9
6	4	20	0,04	5,2	1,35	9,4	>25	9
7	4	40	0,04	5,2	1,40	9,2	>25	9
8	9	40	0,04	5,2	1,35	9,6	>25	9
9	11	20	0,04	5,2	1,33	8,8	>25	9
10	14	20	0,04	5,2	1,35	9	>25	9
11	10	20	0,04	5,3	1,50	8	25	9
12	23	20	0,04	5,3	1,50	8	25	9
13	21	20	0,04	5,3	1,47	9,6	>25	9
14	21	10	0,04	5,3	1,44	7,3	17	8
15	22	20	0,04	5,3	1,50	7,5	23	9
16	24	20	0,04	5,2	1,34	6,9	16	7
17	26	20	0,04	5,2	1,41	7,6	20	8
18	27	20	0,04	5,4	1,51	11	>25	9

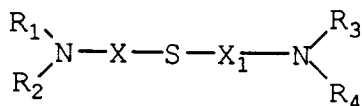
Die Ergebnisse zeigen, daß Filmproben, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten, schon bei pH 10,5 ultrasteile Gradation ergeben, selbst wenn sie in einem Entwickler ohne kontrasterhöhende Aminoverbindung entwickelt werden. Vergleichsverbindungen V1 bis V3 ergeben hingegen nur eine geringfügige Steigerung der Empfindlichkeit und der Gradation.

Patentansprüche

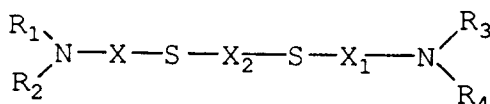
1. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial, insbesondere für die Herstellung von Schwarz-Weiß-Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast, mit mindestens einer lichtempfindlichen Schicht auf mindestens einer Seite eines Schichtträgers und gegebenenfalls weiteren Schichten auf der gleichen Seite des Schichtträgers, welche in der lichtempfindlichen oder in einer mit dieser in reaktiver Beziehung stehenden Schicht mindestens eine Hydrazinverbindung enthalten
dadurch gekennzeichnet, daß
es in dieser oder in einer anderen mit ihr in reaktiver Beziehung stehenden Schicht mindestens eine kontraststeigernde Verbindung enthält, die in ihrem Molekül mindestens eine tertiäre Aminogruppe und mindestens eine Sulfonharnstoff-, Sulfonyleurethan- oder Sulfuryldiamidgruppe aufweist.
2. Lichtempfindliche Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien,
dadurch gekennzeichnet, daß die kontraststeigernde Verbindung unter eine der allgemeinen Formeln (A), (B) oder (C)



(A)



(B)



(C)

fällt, worin bedeuten

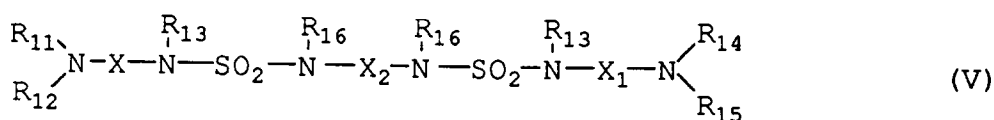
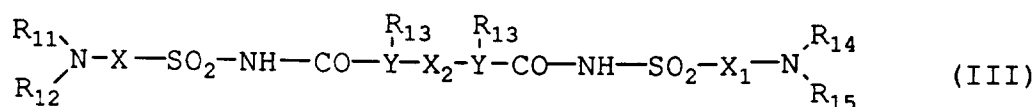
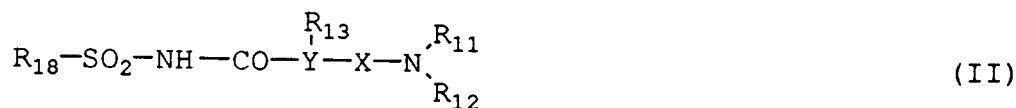
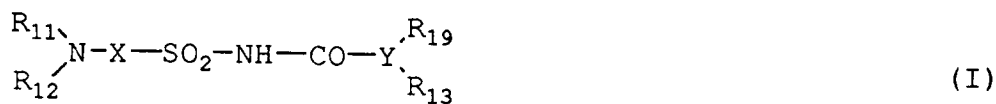
R_1 bis R_4 gleich oder verschieden je eine ggf. substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine ggf. substituierte Benzylgruppe, oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 gemeinsam mit dem Stickstoffatom und ggf. einem weiteren Sauerstoff- oder Stickstoffatom oder einer Carbonylgruppe einen fünf- bis zwölfgliedrigen Ring,

X, X_1, X_2 eine zweiwertige verbindende Gruppe,

R eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, diese Gruppen können weiter substituiert sein, wenn sie an ein Stickstoffatom gebunden ist, auch Wasserstoff,

S eine der Gruppen
 - $SO_2 - NR_5 - CO - NR_6 -$,
 - $SO_2 - NR_7 - CO - O -$ oder
 - $NR_8 - SO_2 - NR_9 -$,
 worin R_5 bis R_9 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder eine ggf. substituierte C_1 - bis C_6 -alkylgruppe oder Benzylgruppe bedeuten
 und wobei diese Gruppen S in der angegebenen oder in umgekehrter Reihenfolge in das Molekül der Formel (A), (B) oder (C) eingebunden sein können.

3. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (A), (B) oder (C) zu einer der durch die folgenden allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV) oder (V) beschriebenen Gruppen gehört:



worin bedeuten

R_{11} , R_{12} , R_{14} , R_{15}

gleich oder verschieden je eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe, wobei diese Gruppen mit Hydroxylgruppen oder mit Alkoxy-, Alkylthio- oder Alkylaminogruppen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiert sein, oder R_{11} und R_{12} und/oder R_{14} und R_{15} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, ggf. unter Einschluß eines weiteren Stickstoff- oder eines Sauerstoffatoms oder einer Carbonylgruppe, einen fünf- bis achtgliedrigen heterozyklischen Ring, der seinerseits substituiert sein kann,

X , X_1 , X_2

je eine zweiwertige verbindende Gruppe,

Y

Stickstoff oder Sauerstoff,

R_{13} , R_{16}

Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe, gegebenenfalls substituiert mit Hydroxylgruppen oder mit Alkoxy-, Alkylthio- oder Alkylaminogruppen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R_{13} ist nicht vorhanden, wenn Y Sauerstoff ist,

R_{19}

Wasserstoff oder eine ggf. substituierte Alkylgruppe, die auch mit R_{13} einen fünf- bis achtgliedrigen, gegebenenfalls substituierten, heterozyklischen Ring bilden kann,

R₁₈

eine gegebenenfalls substituierte Phenyl, Toly- oder Alkyl-
gruppe.

4. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Hydrazinverbindung die allgemeine Formel (VI)



hat, wobei B eine Ballastgruppe, G eine aktivierende Gruppe und L gleich CO oder CO-CO ist.

5. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
es die kontraststeigernde Verbindung in einer Menge von 0,05 bis 5 g je mol Silber enthält.

6. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Silberhalogenid der Silberhalogenidemulsion zu mehr als 80 Gewichtsprozent aus kubischen Körnern besteht.

7. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Silberhalogenid der Silberhalogenidemulsion eine mittlere Korngröße von 0,15 bis 0,30 µm aufweist.

8. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Silberhalogenid der Silberhalogenidemulsion monodispers ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines Schwarz-Weiß-Negativbildes mit ultrasteilem Kontrast,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4 belichtet und in einem Entwickler mit einem pH zwischen 10 und 11,5 entwickelt wird.

10. Verfahren zur Herstellung eines Schwarz-Weiß-Negativbildes mit ultrasteilem Kontrast,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Entwickler mehr als 0,30 mol Sulfit je Liter enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 4328

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,X	EP-A-0 473 342 (KONISHIROKU PHOTO IND) 4.März 1992 * Seite 90, Beispielverb. V-I-21 bis V-I-23 * * Seite 76, Zeile 10 - Zeile 31; Ansprüche 1-10 *	1-10	G03C1/06
D,A	EP-A-0 598 315 (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 25.Mai 1994 * Seite 23; Ansprüche 1-10 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 5.Juli 1996	Prüfer Lindner, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)