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

(11) EP 0 740 194 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.04.1998 Patentblatt 1998/14

(51) Int Cl.[6]: **G03C 1/06**, G03C 1/10

(21) Anmeldenummer: **96106510.9**

(22) Anmeldetag: **25.04.1996**

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

Silver halide containing material for making negative images having ultrahigh contrast

Matériau d'enregistrement à l'halogénure d'argent pour la préparation des images négatives ayant un contraste très haut

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **28.04.1995 DE 19515619**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.10.1996 Patentblatt 1996/44

(73) Patentinhaber: **DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND) GMBH**
61343 Bad Homburg v.d.H. (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 618 491
US-A- 5 229 248

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 0 740 194 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial zur Erzeugung von schwarzweißen Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast und ein Verfahren zur Herstellung eines Schwarz-Weiß-Negativbildes unter Verwendung eines solchen Materials.

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. 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.

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.

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.

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.

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

EP 04 22 677 beschreibt die Anwendung von tertiären Aminoverbindungen mit mindestens drei Oxyethyleneinheiten 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.

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.

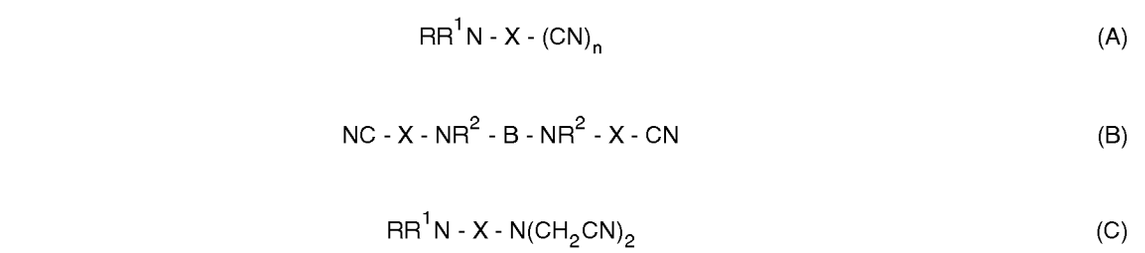
Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach dem Hauptanspruch und durch ein Verfahren nach Anspruch 8.

Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß Verbindungen, die in ihrem Molekül mindestens eine Nitrilogruppe sowie mindestens 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 organi-

sche Reste sowie über eine zweiwertige verbindende Gruppe an die Nitrilogruppe gebunden ist.

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



$$RR^1N - X - (CN)_n \quad (A)$$

$$NC - X - NR^2 - B - NR^2 - X - CN \quad (B)$$

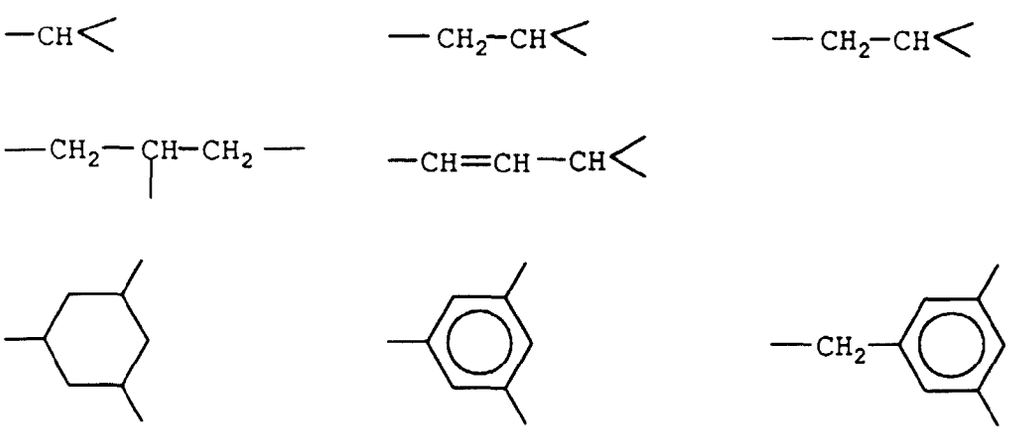
$$RR^1N - X - N(CH_2CN)_2 \quad (C)$$

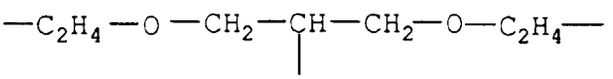
Die Reste R und R^1 können gleich oder verschieden sein und je eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, n-Hexyl. Sie können auch unter Einschluß des Stickstoffatoms und ggf. eines weiteren Stickstoffatoms, eines Sauerstoffatoms oder einer Carbonylgruppe einen heterozyklischen Ring mit 5 bis 12 Gliedern bilden, beispielsweise einen Piperidin-, Pyrrolidin-, Pyrrolin-, Oxazolidin-, Imidazolin-, Morpholin-, Pyrazan-, Azepin-, Oxazepin- oder Azacyclodecanring. Jede der Gruppen R und R^1 kann auch eine Benzylgruppe sein. Die Gruppen R und R^1 und 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.

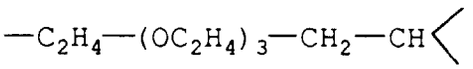
R oder R^1 können auch mit ihrem freien Ende unter Bildung eines Ringes, der das Stickstoffatom der tertiären Aminogruppe einschließt, an die verbindende Gruppe X anknüpfen. Ein solcher Ring kann beispielsweise ein Piperidinring oder ein Morpholinring sein.

Die zweiwertigen verbindenden Gruppen X und B sind bevorzugt gradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenylen- 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 Propylengruppe. Die genannten Gruppen können auch weiter substituiert sein, beispielsweise mit Alkyl-, Hydroxyl- und weitern tertiären Aminogruppen.

Die verbindende Gruppe X kann auch dreiwertig sein und so die tertiäre Aminogruppe mit zwei Nitrilogruppen verbinden. Geeignet sind die im vorstehenden Absatz genannten Gruppen, wenn in ihnen eine weitere freie Valenz anstelle eines Wasserstoffatoms vorhanden ist. Als Beispiele seien genannt:







Der Rest R^2 in der allgemeinen Formel (B) 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 es sich um eine Alkylgruppe handelt, dann kann diese auch mit ihrem vom Stickstoff abgewandten Ende unter Bildung eines Ringes an ein Kohlenstoffatom der Gruppe B gebunden sein. Ein solcher Ring kann beispielsweise ein Piperidin-, Pyrrolidin- oder Hexahydroazepinring sein. Die beiden Reste R^2 können auch gemeinsam mit B oder mit Teilen von B und mit den beiden Stickstoffatomen einen oder zwei gesättigte Ringe, vorzugsweise mit 5 oder 6 Gliedern, bilden, zum Beispiel Pyrrolidin- oder Piperidinringe.

In der allgemeinen Formel (A) ist n entweder 1 oder 2.

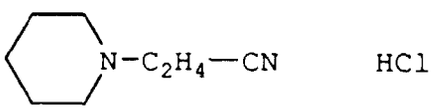
Da die erfindungsgemäßen kontraststeigernden Verbindungen in ihrem Molekül mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, können sie sowohl in Form des freien Amins als auch in Form eines Salzes, d.h. eines Addukts aus einer Säure und dem freien Amin, hergestellt, gehandhabt und verwendet werden. Eine bevorzugte Säure ist Salzsäure.

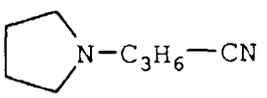
Erfindungsgemäße kontraststeigernde Verbindungen lassen sich aus leicht zugänglichen und kostengünstigen Ausgangsstoffen herstellen. Geeignete Verfahren kann der Fachmann anhand der Standardwerke zur präparativen organischen Chemie auffinden, beispielsweise die Einführung einer Cyanomethylgruppe mittels Chloracetonitril, die Alkylierung von Cyaniden (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 8 (1952), Seiten 290 ff.) und die Entwässerung von Carbonsäureamiden (ebenda, Seiten 330 ff.). Weitere Möglichkeiten der Synthese sind die Alkylierung des Anions einer geeigneten CH-aziden Verbindung, wie Malonsäuredinitril, mit Aminohalogenalkanen und die Umsetzung von Ketonen mit Cyaniden zu Cyanhydrinen. Mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch preisgünstig im Handel erhältlich.

Beispiele für erfindungsgemäße kontraststeigernde Verbindungen sind:

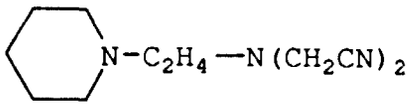
 1

 2

 3

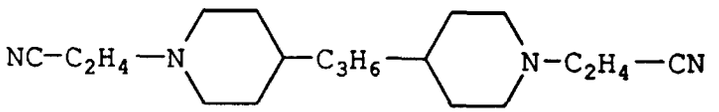
 4

 5



6

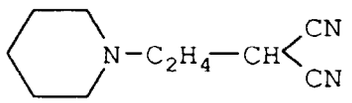
$(C_4H_9)_2N\text{-}C_3H_6—N(CH_2CN)_2$ 7



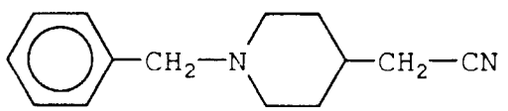
8

$(C_2H_5)_2N\text{-}C_2H_4—O—C_2H_4—CN$ 9

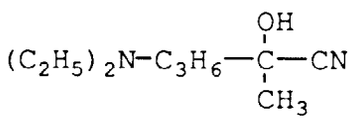
$(C_2H_5)_2N\text{-}C_2H_4—S—C_2H_4—CN$ 10



11



12



13

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),
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-A , EP-05 98 315-A1, EP-04 44 506.

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

B - Phenyl - NHNH - L - G (H)

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

"Phenyl" bedeutet einen Benzolring, an den B und die Hydrazingruppe gebunden sind, und zwar bevorzugt in Para-Stellung.

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 Alkoxygruppen, die als Alkyl eine der oben genannten Alkylgruppen enthalten, sowie Acylaminogruppen, wie Acetylamino, Propanoylamino, Butanoylamino, Octanoylamino, Benzoylamino, Alkyl- und Arylsulfonamido- 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, Arylacyl, Arylamido, Alkylpyridinium-1-ylamido und ähnlichen Gruppen.

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

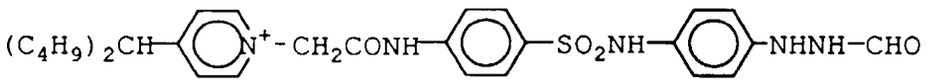
Zu den bevorzugten Hydrazinverbindungen gehören jene, deren Ballastgruppe noch eine adsorptionsfördernde Gruppe enthält. Solche Gruppen fördern die Adsorption des Moleküls an der Oberfläche der Silberhalogenidkristalle und sind an sich bekannt. Sie enthalten typischerweise wenigstens ein Schwefel- oder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

G ist vorzugsweise Wasserstoff, ggf. substituiertes Alkyl (z.B. Methyl, Hydroxymethyl, Monofluormethyl, Pyridinomethyl, Phenoxymethyl, Alkoxymethyl wie Methoxymethyl), 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, wie Pyridinium und Imidazolium, besonders bevorzugt sind.

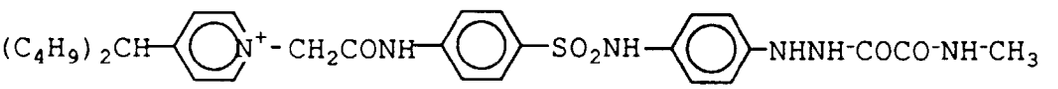
G kann auch weiter substituiert sein, z. B. mit Alkyl, Aralkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Aryl, substituiertem Amino, Ureido, Urethan, Aryloxy, Sulfamoyl, Carbamoyl, Alkyl- oder Arylthio, Alkyl- oder Arylsulfonyl, Alkyl- oder Arylsulfinyl, Hydroxy, Halogen, Cyan, Sulfo, Aryloxycarbonyl, Acyl, Alkoxycarbonyl,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

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.

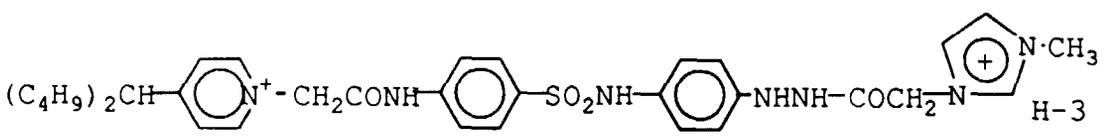
Beispiele geeigneter Hydrazinverbindungen sind



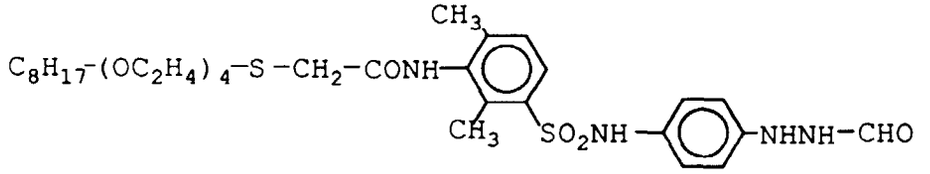
Cl^- H-1



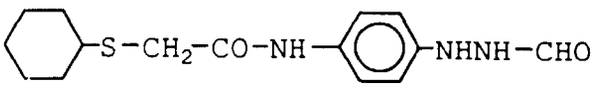
Cl^- H-2



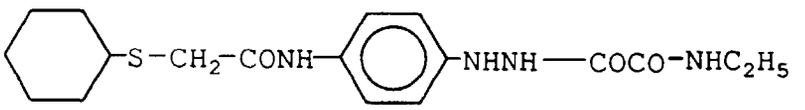
$2\ Cl^-$ H-3



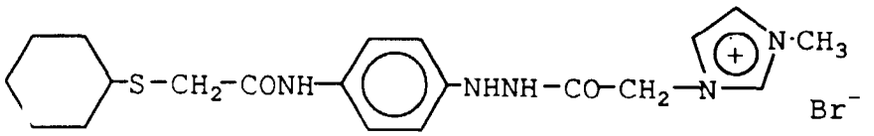
H-4



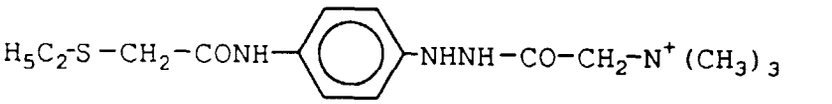
H-5



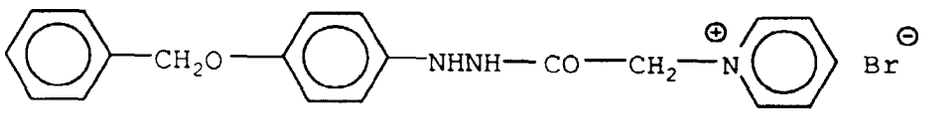
H-6



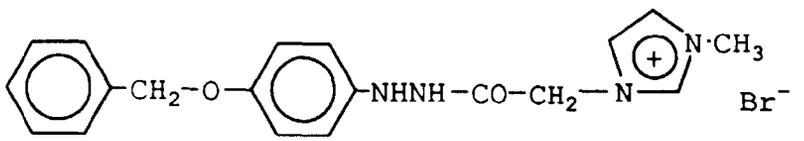
H-7



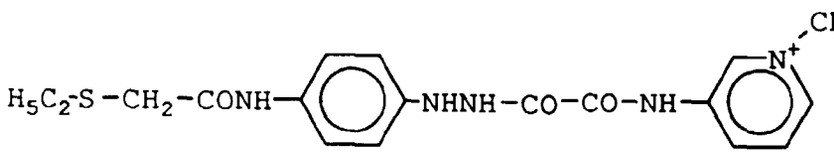
H-8



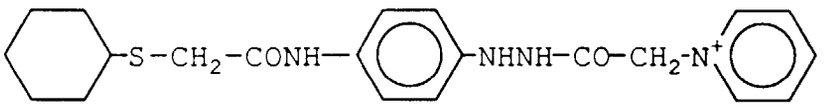
H-9



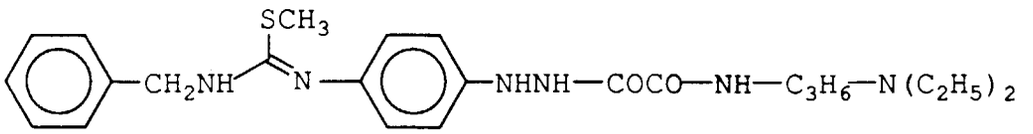
H-10



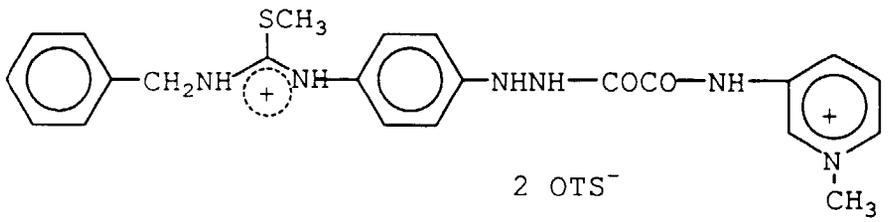
H-11



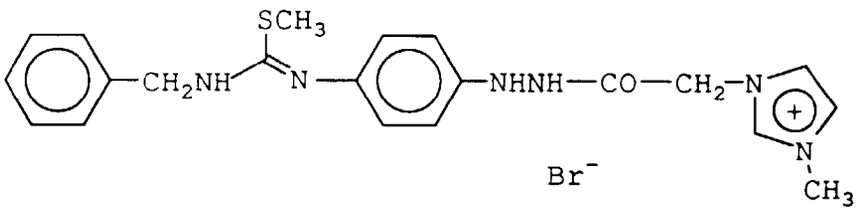
H-12



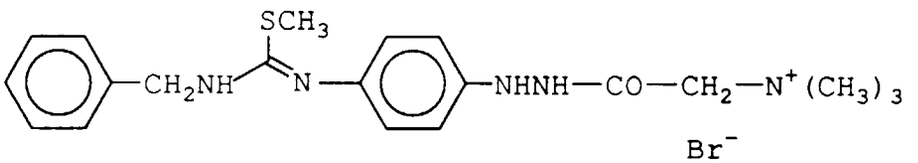
H-13



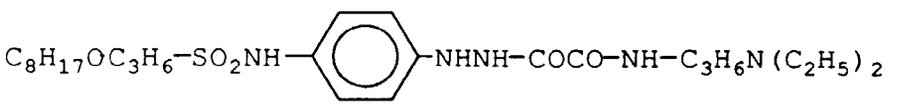
H-14



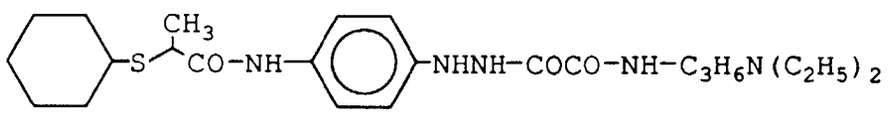
H-15



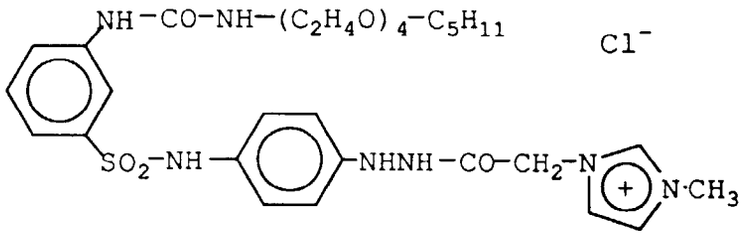
H-16



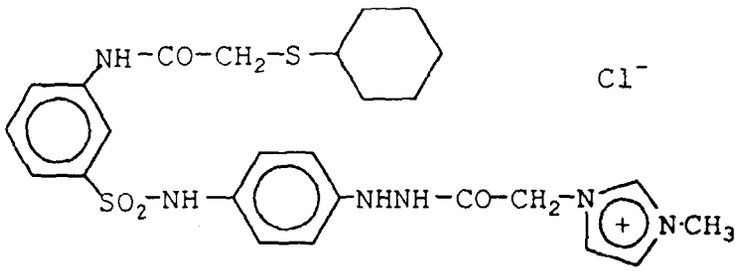
H-17



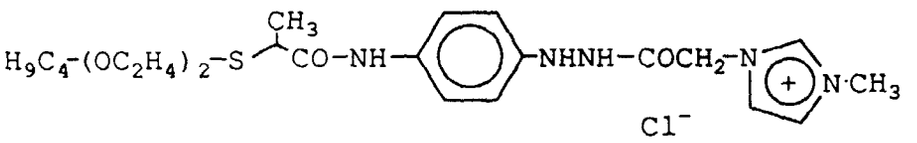
H-18



H-19



H-20



H-21

OTS$^-$ ist das Anion der o-Toluolsulfonsäure.

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 365 044, Kapitel I bis IV (September 1994) zusammengefaßt.

Bevorzugt für die erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterialien werden Silberhalogenidemulsionen, die durch kontrollierten Doppelstrahleinlauf hergestellt werden und eine kubische Kornform haben. Vorteilhaft sind Emulsionen, bei denen mindestens 80 Gewichtsprozent des Silberhalogenids in kubischer Form vorliegen. Besonders bevorzugt sind monodisperse Emulsionen, d. h. solche, bei denen der Variationskoeffizient (Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert) der Korngröße kleiner als 0,30 ist. Unter Korngröße wird die Kantenlänge eines mit dem wirklichen Korn volumengleichen Würfels verstanden.

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.

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 Benztriazol, 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, vorzugsweise

ein Alkalijodid, in einer Menge von etwa 0,5 bis 5 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. Bevorzugt werden Polymere von Estern der Acryl- und der Methacrylsäure, besonders bevorzugt von C_1- bis C_6-Estern. Die Teilchengröße dieser Polymerlatices liegt bevorzugt zwischen 20 und 100 nm.

Die lichtempfindlichen Schichten der photographischen Materialien können durch Zusatz eines Härtungsmittels gehärtet sein. Härtungsmittel 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 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. 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. Die Nitrilgruppe verleiht den Verbindungen hydrophile Eigenschaften. Dagegen haben die im Molekül ebenfalls vorhandenen Kohlenwasserstoffgruppen eine hydrophobe und diffusionshemmende Wirkung. Es ist daher möglich, durch Auswahl der Zahl der Nitrilgruppen, der Zahl und Art der Kohlenwasserstoffgruppen und ggf. weiterer hydrophiler Gruppen, wie beispielsweise Ethylenoxidgruppen, Wasserlöslichkeit, Grenzflächenaktivität und Diffusionsfähigkeit der Verbindungen auf den jeweiligen Anwendungszweck abzustimmen.

Vorteilhaft bei den erfindungsgemäßen Verbindungen ist weiterhin, daß sie in den alkalischen Entwicklerbädern zu photographisch inaktiven Folgeprodukten zersetzt werden. Sie reichern sich daher nicht - wie andere bekannte im Aufzeichnungsmaterial inkorporierte kontraststeigernde Verbindungen - infolge Auswaschens im Entwickler an. Daher beeinträchtigen sie die Stabilität der Entwickleraktivität nicht, selbst wenn sie nur in geringem Maße diffusionsgehemmt (ballastiert) sind.

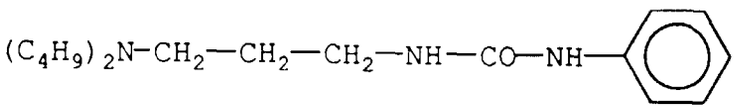
Die Erfindung kann zur Erzeugung von schwarz-weißen Negativbildern mit ultrasteilem Kontrast, insbesondere bei der Reproduktion in der Druckvorstufe für den Schwarz-Weiß- und Mehrfarbdruck, angewendet werden. Sie wird durch das folgende Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Beispiel 1

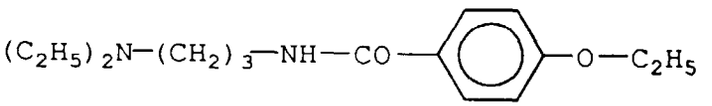
Durch pAg-geregelten Zweistrahleinlauf in Gegenwart eines Rhodiumsalzes wurde eine kubische Silberchlorobromidemulsion (80 Molprozent Chlorid) hergestellt, deren Körner eine Kantenlänge von 0,21 µm hatten. Nach der Entfernung der löslichen Salze mittels des Flockverfahrens wurde auf einen Gesamtgelatinegehalt von 55 g je mol Silber eingestellt und eine chemische Reifung mit Kaliumthiotosylat, Thiosulfat und Goldsalz durchgeführt. Danach wurden noch Kaliumiodid (1,6 mmol/mol Ag), Phenylmercaptotetrazol, 5-Nitroindazol, ein Polyethylenlatex, ein Sensibilisator für den grünen Spektralbereich, zwei Beschichtungshilfsmittel (Triton® X-102, Triton® X-200; Hersteller: Rohm & Haas), 0,12 mmol 1-Pyridiniumacetyl-2-(4-benzyloxyphenyl)hydrazinbromid (Verbindung H-9) je mol Silber und 0,10 mmol Dichlorohydroxytriazin-Natriumsalz je g Gelatine zugesetzt. Durch Auftragen der Emulsion zusammen mit Übergüssen, die Gelatine, Mattierungsmittel, Netzmittel (Triton® X-200) und Zusätze nach Tabelle 1 enthielten, wurden Kamerafilme hergestellt. Der Silberauftrag betrug 4,2 g/m^2, der Übergußauftrag 0,9 g Gelatine je m^2.

Als Vergleichsverbindungen wurden verwendet:

$(C_2H_5)_2N\text{-}CH_2—CHOH—CH_2OH$ V-1



V-2



V-3

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 Dmin, Maximaldichte Dmax, 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
	Verb.	Menge (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	8	20	0,04	5,2	1,40	9,2	>25	9
6	8	30	0,04	5,2	1,41	9,1	>25	9
7	3	40	0,04	5,2	1,35	6,9	18	8

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 Nitrilogruppe aufweist.

2. Lichtempfindliche Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien,
dadurch gekennzeichnet, daß die kontraststeigernde Verbindung unter eine der allgemeinen Formeln (A), (B) oder (C)

$$RR^1N - X - (CN)_n \qquad (A)$$

$$NC - X - NR^2 - B - NR^2 - X - CN \qquad (B)$$

$$RR^1N - X - N(CH_2CN)_2 \qquad (c)$$

fällt, worin bedeuten

R, R^1 gleich oder verschieden je eine ggf. substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine ggf. substituierte Benzylgruppe, oder R und R^1 gemeinsam mit dem Stickstoffatom und ggf. einem weiteren Sauerstoff- oder Stickstoffatom einen fünfbis achtgliedrigen Ring,

R^2 eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, diese Gruppen können weiter substituiert sein, auch kann eine Alkylgruppe mit ihrem vom Stickstoff abgewandten Ende unter Bildung eines Ringes an ein Kohlenstoffatom der Gruppe B gebunden sein,

X eine zweiwertige oder dreiwertige verbindende Gruppe,

B eine zweiwertige verbindende Gruppe,

n 1 oder 2.

3. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß

die Hydrazinverbindung die allgemeine Formel (H)

$$B - Phenyl - NHNH - L - G \quad (H)$$

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

4. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es die kontraststeigernde Verbindung in einer Menge von 0,05 bis 5 g je mol Silber enthält.

5. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid der Emulsion zu mehr als 80 Gewichtsprozent aus kubischen Körnern besteht.

6. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid der Emulsion eine mittlere Korngröße von 0,15 bis 0,30 µm aufweist.

7. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid der Emulsion monodispers ist.

8. 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 9 und 11 entwickelt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Entwickler mehr als 0,30 mol Sulfit je Liter enthält.

Claims

1. Light sensitive silver halide recording material, in particular for preparing black-and-white negative images having ultrahigh contrast, comprising at least one light sensitive layer on at least one side of a substrate and optionally other layers on the same side of the substrate, which contain in the light sensitive layer or in a layer being reactively related to to this layer at least one hydrazine compound, characterized in that it contains in this layer or in a layer reactively related to it at least one contrast enhancing compound which has in its molecule at least one tertiary amino group and at least one nitrilo group.

2. Light sensitive silver halide recording material according to claim 1, characterized in that the contrast enhancing compound falls under one of the general formulae (A), (B) or (C)

$$RR^1N - X - (CN)_n \quad (A)$$

$$NC - X - NR^2 - B - NR^2 - X - CN \quad (B)$$

$$RR^1N - X - N(CH_2CN)_2 \quad (C)$$

wherein represent

R, R^1 equal or different each an optionally substituted alkyl group having 1 to 6 carbon atoms or an optionally substituted benzyl group, or R and R^1 form a five- or six-membered ring together with the nitrogen atom and optionally with an additional oxygen atom,

R^2 a saturated or unsaturated alkyl group or an aryl group, these groups can be further substituted, also one alkyl group may be bound with its end away from the nitrogen atom to a carbon atom of group B, thus forming a ring,

X a divalent or trivalent linking group,

B a divalent linking group,

n 1 or 2.

3. Light sensitive silver halide recording material according to claim 1 or 2, characterized in that the hydrazine compound has the general formula (H)

B - Phenyl - NHNH - L - G (H)

wherein B is a ballasting group, G is an activating group and L is CO or CO-CO.

4. Light sensitive silver halide recording material according to one of claims 1 to 3, characterized in that it contains the contrast enhancing compound in an amount from 0,05 to 5 g per mole of silver.

5. Light sensitive silver halide recording material according to one of claims 1 to 4, characterized in that more than 80 weight percent of the emulsion silver halide consist of cubic grains.

6. Light sensitive silver halide recording material according to one of claims 1 to 5, characterized in that the emulsion silver halide has an average grain size of 0,15 to 0,30 μm.

7. Light sensitive silver halide recording material according to one of claims 1 to 6, characterized in that the emulsion silver halide is monodisperse.

8. Method for producing a black-and-white negative image having ultrahigh contrast, characterized in that a recording material according to one of claims 1 to 4 is exposed and developed in a dedveloper having a pH between 9 and 11.

9. Method according to claim 8, characterized in that the developer contains more than 0,30 mole sulphite per liter.

Revendications

1. Surface d'enregistrement à l'halogénure d'argent photosensible, en particulier pour la préparation d'images négatives en noir et blanc à contraste extrêmement élevé, comprenant au moins une couche photosensible sur au moins l'une des faces d'un substrat et le cas échéant d'autres couches sur la même face du substrat, qui contient, dans la couche photosensible ou dans une couche associée réactivement à cette couche, au moins un dérivé d'hydrazine, caractérisé en ce qu'elle contient, dans cette couche ou dans ladite couche associés réactivement à celle-ci, au moins un dérivé augmentant le contraste qui a dans sa molécule au moins un groupe amine tertiaire et au moins un groupe nitrile.

2. Surface d'enregistrement à l'halogénure d'argent photosensible, selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé augmentant le contraste répond à l'une des formules générales (A), (B) ou (C)

$$RR^1N - X - (CN)_n \quad (A)$$

$$NC - X - NR^2 - B - NR^2 - X - CN \quad (B)$$

$$RR^1N - X - N(CH_2CN)_2 \quad (C)$$

dans lesquelles

R, R^1 identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle éventuellement substitué comportant 1 à 6 atomes de carbone, ou un groupe benzyle éventuellement substitué, ou bien R et R^1 forment avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés et, le cas échéant, avec un atome d'oxygène supplémentaire, un cycle à 5 ou 6 éléments,

R^2 est un groupe alkyle saturé ou insaturé, ou un groupe aryle, ces groupes pouvant être en outre substitués, en outre, un groupe alkyle peut être lié par son extrémité opposée à l'atome d'azote, à un atome de carbone du groupe B, pour former ainsi un cycle,

X est un groupe de liaison divalent ou trivalent,

B est un groupe de liaison divalent,

n vaut 1 ou 2.

3. Surface d'enregistrement photosensible à l'halogénure d'argent selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le dérivé d'hydrazine répond à la formule générale (H)

$$B - \text{phényle} - NHNH - L - G \quad (H)$$

dans laquelle B est un groupe de lestage, B est un groupe activateur, et L représente CO ou CO-CO.

4. Surface d'enregistrement photosensible à l'halogénure d'argent selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient le dérivé augmentant le contraste à raison de 0,05 à 5g par mole d'argent.

5. Surface d'enregistrement photosensible à l'halogénure d'argent selon une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que 80% en poids de l'halogénure d'argent de l'émulsion consiste en grains cubiques.

6. Surface d'enregistrement photosensible à l'halogénure d'argent selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'halogénure d'argent de l'émulsion présente une taille de grain moyenne de 0,15 à 0,30µm.

7. Surface d'enregistrement photosensible à l'halogénure d'argent selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'halogénure d'argent de l'émulsion est monodisperse.

8. Méthode d'obtention d'une image négative en noir et blanc présentant un contraste extrêmement élevé, caractérisée en ce qu'on expose et développe une surface d'enregistrement selon une quelconque des revendications 1 à 4, dans un révélateur ayant un pH compris entre 9 et 11.

9. Méthode selon la revendication 8, caractérisée en ce que le révélateur contient plus de 0,30 mole de sulfite par litre.