

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 741 319 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.11.1996 Patentblatt 1996/45

(51) Int. Cl.⁶: G03C 1/498, G03C 1/34

(21) Anmeldenummer: 96106486.2

(22) Anmeldetag: 25.04.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

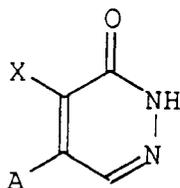
(30) Priorität: 04.05.1995 DE 19516350

(71) Anmelder: DU PONT DE NEMOURS
(DEUTSCHLAND) GMBH
61343 Bad Homburg v.d.H. (DE)

(72) Erfinder: Ball, Walter, Dr.
64646 Heppenheim (DE)

(54) **Photothermographisches lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit verminderten Schleier**

(57) Trockensilbermaterialien mit lichtempfindlichen Silberhalogeniden, lichtunempfindlichen Silbersalzen organischer Säuren und Reduktionsmitteln neigen bei zu hoher Entwicklungstemperatur und zu langer Entwicklungszeit zu starker Schleierbildung. Durch Zusatz bestimmter, mit Halogen und einer substituierten Amino- oder einer Thioethergruppe substituierten Pyridazone gemäss der allgemeinen Formel (A)



(A)

worin

X Chlor oder Brom und

A eine ggf. substituierte Aminogruppe oder eine Thioethergruppe bedeuten,

kann die Schleierbildung wesentlich vermindert werden. Solche Trockensilbermaterialien lassen sich zur Herstellung von Bildern durch Belichtung und Wärmeentwicklung, insbesondere für Kontaktkopien, Projektionsvergrößerungen und Kameraaufnahmen, in der Reproduktionstechnik verwenden.

EP 0 741 319 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wärmeentwickelbares lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichträger aufgetragenen Bindemittelschicht, welche mindestens ein lichtempfindliches Silberhalogenid, ein lichtunempfindliches Silbersalz einer organischen Säure, sowie in dieser Schicht oder in einer in reaktiver Beziehung zu ihr stehenden weiteren Schicht mindestens ein Reduktionsmittel enthält.

Materialien dieser Art sind auch unter den Bezeichnungen "photothermographische Materialien" oder "Trockensilbermaterialien" bekannt. Sie sind zusammenfassend beispielsweise in der Research Disclosure 170 029 (Juni 1978), insbesondere unter "System B", und in der Research Disclosure 299 063 (März 1989) beschrieben.

Die Verarbeitung von Trockensilbermaterialien erfolgt üblicherweise in einem Schritt von etwa 10 s Dauer bei Temperaturen von über 100 °C. Unter diesen Umständen ist es besonders schwierig, das optimale Verhältnis zwischen Empfindlichkeit und Kontrast einerseits und Verschleierung andererseits zu erreichen. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der beteiligten chemischen Reaktionen und der kurzen Reaktionszeit bewirken schon geringe Abweichungen der Zeit und der Temperatur, daß die Empfindlichkeit nicht voll ausgenutzt oder das Bild zu stark verschleiert wird.

Es ist daher üblich, den lichtempfindlichen Schichten der Trockensilbermaterialien spezielle schleierhemmende Verbindungen zuzusetzen. Eine Reihe solcher Stoffe ist in den genannten Research Disclosures angeführt. Die EP 04 97 053-A1 schlägt insbesondere 1-Hydroxybenzotriazol und 1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-on zur Verminderung der Schleierneigung vor.

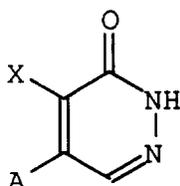
EP-06 00 587-A1 beschreibt Tribrommethylketone als schleierhemmende Verbindungen.

In EP-06 05 981-A1 werden Trockensilbermaterialien beansprucht, die bestimmte Tribrommethylsulfonylthiadiazole als schleierhemmende Verbindungen enthalten.

Auch mit den bekannten schleierhemmenden Verbindungen läßt sich nicht vermeiden, daß der Schleier des Trockensilbermaterials bei der Verarbeitung mit wachsender Temperatur oder Dauer der Wärmebehandlung ständig ansteigt. Es besteht daher weiterhin das Bedürfnis nach alternativen und wirksamen schleierhemmenden Verbindungen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Trockensilbermaterial zu schaffen, das eine geringe Neigung zur Verschleierung während der Wärmeentwicklung hat.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein photothermographisches lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichträger aufgetragenen Bindemittelschicht, welche mindestens ein lichtempfindliches Silberhalogenid und ein lichtunempfindliches Silbersalz einer organischen Säure enthält, wobei das Aufzeichnungsmaterial in dieser Schicht oder in einer in reaktiver Beziehung zu ihr stehenden weiteren Schicht mindestens ein Reduktionsmittel und eine schleierhemmende Verbindung enthält, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die schleierhemmende Verbindung die allgemeine Formel (A)



(A)

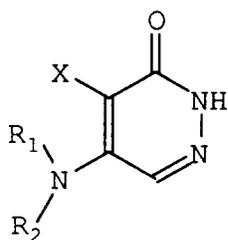
hat, worin

X Chlor oder Brom und

A eine ggf. substituierte Aminogruppe oder eine Thioethergruppe bedeuten.

Bevorzugte schleierhemmende Verbindungen werden durch eine der folgenden allgemeinen Formeln (I) oder (II) beschrieben:

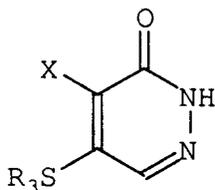
5



(I)

10

15



(II)

20

Darin bedeuten

- 25 R_1, R_2, R_3 Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen Rest, wobei diese Reste mit Hydroxyl, Halogen oder mit einer ggf. weiter substituierten Aminogruppe substituiert sein können,
 R_1 auch eine ggf. substituierte Aminogruppe,
 R_2 auch Wasserstoff,
 30 R_1 und R_2 auch Alkylgruppen, deren freie Bindungen unmittelbar oder über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder über eine ggf. substituierte Iminogruppe zu einem Ring geschlossen sind,
 X Chlor oder Brom.

35 Wenn die Reste R_1, R_2, R_3 Alkyl- oder Alkylgruppen sind, dann enthalten diese bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Als Arylgruppen werden solche mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bevorzugt, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl. Aralkylgruppen enthalten bevorzugt 7 bis 20 Kohlenstoffatome, Beispiele sind Benzyl und Phenethyl. Bevorzugte Cycloalkylgruppen weisen 5 bis 10 Kohlenstoffatome auf.

40 Heterocyclische Reste in der Funktion von R_1, R_2, R_3 sind bevorzugt über ein Kohlenstoffatom gebundene Reste von heterocyclischen Verbindungen, die als Antischleiermittel für wäßrige Silberhalogenidemulsionen bekannt sind, beispielsweise Reste des Triazols, Imidazols, Thiazols, der Tri- und Tetraazaindene, des Benzotriazols, Benzimidazols, Benzthiazols und des Purins.

45 Die genannten Reste können weiter substituiert sein, insbesondere mit Hydroxylgruppen, Aminogruppen und mit Halogenatomen. Anstelle der Hydroxylgruppe kann auch eine Estergruppe, anstelle der Aminogruppe auch eine Amid- oder Sulfonamidgruppe treten.

Der von den Resten R_1 und R_2 ggf. gebildete Ring kann beispielsweise ein Pyrrolidin-, Piperidin-, Pyrazan-, Thiazin-, Pyrazin- oder Morpholinring sein.

50 Einzelne Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind als Zwischen- oder Endprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen oder Pharmazeutika bekannt (z. B. DE 30 48 487-A1, EP 02 75 997-A1, EP 02 01 765-A2, Angewandte Chemie 77 (1965), Seite 282 ff.). Dort finden sich auch allgemeine Hinweise zur Herstellung.

Bei der Synthese der Verbindungen geht man vom 4,5-Dichlor- bzw. 4,5-Dibrom-3(2H)-pyridazon aus, bei denen das Halogenatom in 5-Stellung für elektrophile Substitution zugänglich ist. Durch Umsetzung mit primären oder sekundären Aminen gelangt man zu Verbindungen der Formel (I), mit Thiolaten zu Verbindungen der Formel (II).

55 Allgemeine Synthesevorschrift für Verbindungen der Formel (I):

10 mmol 4,5-Dichlor- bzw. 4,5-Dibrom-3(2H)-pyridazon werden in 75 ml Ethanol aufgerührt. 20 mmol des entsprechendenamins werden zugesetzt und das Gemisch 10 bis 24 Stunden (Kontrolle des Umsatzes durch Dünnschichtchromatographie) am Rückfluß gekocht. Danach destilliert man zwei Drittel des Lösungsmittels ab und läßt in der Kälte

EP 0 741 319 A1

auskristallisieren. Wenn das Produkt nicht kristallisiert, kann man das Ethanol vollständig abdestillieren, den Rückstand mit Ethylacetat extrahieren, den Extrakt trocknen und eindampfen.

Allgemeine Synthesevorschrift für Verbindungen der Formel (II):

10 mmol 4,5-Dichlor- bzw. 4,5-Dibrom-3(2H)-pyridazon werden in 75 ml Ethanol aufgerührt. Man fügt 10 mmol des Thiols sowie 5 ml 2 n-Natronlauge zu und erhitzt 10 bis 24 Stunden (Kontrolle des Umsatzes durch Dünnschichtchromatographie) am Rückfluß. Danach wird der Ethanol vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Ethylacetat extrahiert, der Extrakt getrocknet und eingedampft.

Die so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind farblos bis hellgelb.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

Verbindung	X	R ₁	R ₂	Schmelzpunkt (°C)
I-1	Br	n-Octyl	H	132-133,5
I-2	Br	Benzyl	H	147-150
I-3	Br	Benzyl	Methyl	169-171
I-4	Br	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		181-183
I-5	Br	Hydroxyethyl	Methyl	143-145
I-6	Br	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -		158-161(d)
I-7	Br	Hydroxyethyl	Hydroxyethyl	178,5-179(d)
I-8	Br	n-Tetradecyl	H	115,5-117
I-9	Br	Ethyl	Ethyl	156,5-158
I-10	Br	-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -		227-228,5(d)
I-11	Br	Cyclohexyl	Methyl	158-161(d)
I-12	Br	NH ₂	H	183 (d)
I-13	Br	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -		186-187,5
I-14	Cl	Benzyl	Methyl	176,5-178,5
I-15	Cl	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -		236,5-237,5
I-16	Cl	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		249,5-250(d)

Tabelle 2 enthält Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (II).

Tabelle 2

Verbindung	X	R ₃	Schmelzpunkt (°C)
II-1	Br	n-Dodecyl	58-58,5
II-2	Br	Phenyl	168-171
II-3	Br	o-Aminophenyl	190-191
II-4	Br	3-(4H)-1.2.4-Triazolyl	243,5-244,5(d)
II-5	Br	N-Benzoyl-p-aminophenyl	236,5-237,5
II-6	Br	2-Benzthiazolyl	233-235(d)
II-7	Br	2-Imidazolyl	212-213
II-8	Br	6-Purinylyl	> 310
II-9	Br	Acetyl-p-aminophenyl	237 (d)
II-10	Br	Trifluoracetyl-p-aminophenyl	245 (d)

Die schleierhemmenden Verbindungen werden der lichtempfindlichen Schicht oder einer mit dieser in reaktiver Beziehung stehenden Schicht einverleibt. "Reaktive Beziehung" bedeutet hier, daß Bestandteile dieser Schicht zumindest unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung in die lichtempfindliche Schicht übertreten und dort reagieren können.

Die Verbindungen werden zur Inkorporierung zweckmäßig in einem Lösungsmittel gelöst, welches mit der Beschichtungsmasse für die entsprechende Schicht verträglich ist. Geeignet sind beispielsweise Methanol, Ethanol, i-Butanol, Ethylacetat, Aceton.

Die anzuwendenden Mengen liegen zwischen 0,5 und 30 g, bevorzugt 5 bis 15 g der Verbindungen (I) und zwischen 0,2 und 10 g, bevorzugt 2 bis 5 g der Verbindungen (II) je mol Silber.

Die erfindungsgemäßen Trockensilbermaterialien bestehen zumindest aus einer lichtempfindlichen Schicht auf einem Schichtträger. Diese lichtempfindliche Schicht enthält zumindest ein Bindemittel, ein lichtunempfindliches Silbersalz einer organischen Säure und ein Silberhalogenid, sowie ein Reduktionsmittel für dieses Silbersalz und die erfindungsgemäße schleierhemmende Verbindung.

Die Trockensilbermaterialien können außer der lichtempfindlichen Schicht weitere Schichten enthalten, die in reaktiver Beziehung zur lichtempfindlichen Schicht stehen. In diesem Fall können das Reduktionsmittel, die schleierhemmende Verbindung und auch weitere Mittel zur Beeinflussung der Eigenschaften des Materials und der damit erzeugten Bilder, wie Toner, Mittel zur Verbesserung der Lagerstabilität des Materials und der Bilder, zur Steigerung der Empfindlichkeit und der Entwicklungsgeschwindigkeit, zusätzlich oder ausschließlich in solchen in reaktiver Beziehung zur lichtempfindlichen Schicht stehenden Schichten enthalten sein.

Als Bindemittel kommen natürliche und synthetische Polymere wie Celluloseacetate, Polyvinylacetate, Polyolefine, polymere Ester, beispielsweise der Terephthalsäure, Polyamide, Poly-(N-vinyl)amide, Polyvinyl/vinylidenchlorid, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polycarbonate und dergleichen sowie Copolymere der den genannten Polymeren zugrundeliegenden Monomere in Frage.

Das nicht lichtempfindliche Silbersalz ist bevorzugt ein Salz einer unverzweigten Fettsäure mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- oder Behensäure, oder ein Gemisch solcher Salze. Besonders bevorzugt ist Silberstearat.

Als Reduktionsmittel können aromatische Dihydroxyverbindungen wie Hydrochinon, Brenzkatechin dienen. Geeignet sind auch andere als photographische Entwickler wirkende Verbindungen, wie m- oder p-Aminophenole, 3-Pyrazolidinone, Ascorbinsäure und ihre Derivate, sowie weitere, im oben genannten Stand der Technik aufgeführte Verbindungen. Bevorzugt werden Bisphenole, beispielsweise das Bis(2-hydroxy-3-t-butyl-6-methylphenyl)methan. Das Reduktionsmittel kann in der lichtempfindlichen Schicht oder auch in einer angrenzenden Hilfsschicht enthalten sein. Seine Menge beträgt gewöhnlich 0,1 bis 3 Äquivalente, bezogen auf die Gesamtmenge an reduzierbaren Silbersalzen.

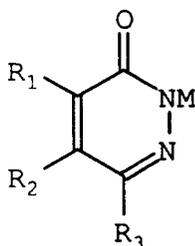
Das lichtempfindliche Silberhalogenid kann in situ aus dem nicht lichtempfindlichen Silbersalz durch Umsetzung mit einer begrenzten Menge einer Verbindung, die Halogenidionen freisetzen kann, hergestellt werden. Solche Verbindungen sind beispielsweise die Halogenide der Alkalimetalle und des Ammoniums oder organische N-Halogenverbindungen wie N-Bromsuccinimid, N-Bromphthalimid, N-Chlorphthalazinon, N-Bromacetamid und andere. Weitere

Verfahren dieser Art sind in den in Research Disclosure Nr. 17029, Kapitel I (Juni 1978) und Nr. 29963, Kapitel XV (März 1989) zitierten Veröffentlichungen beschrieben.

In bevorzugter Weise wird das Silberhalogenid in einem separaten Arbeitsgang ("ex situ") in einer wäßriger Lösung hergestellt, die ein hydrophiles Kolloid, bevorzugt Gelatine, enthält. Man wendet hierbei die aus der konventionellen Technik der photographischen Silberhalogenidemulsionen bekannten Verfahren der Fällung sowie der chemischen und spektralen Sensibilisierung an. Danach kann das Silberhalogenid von dem Schutzkolloid getrennt werden, beispielsweise nach dem Verfahren der GB 13 54 186. Das isolierte und ggf. sensibilisierte Silberhalogenid wird dann der Beschichtungsmasse für die lichtempfindliche Schicht des Trockensilbermaterials zugesetzt. Als Silberhalogenid bevorzugt werden Silberbromid und Silberbromiodid mit einem Iodanteil bis zu 10 Molprozent. Die Korngröße des Silberhalogenids liegt vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 µm, sein Anteil am gesamten Silbersalzgehalt der lichtempfindlichen Schicht beträgt im allgemeinen weniger als 10, vorzugsweise 0,2 bis 2 Molprozent.

Es ist vorteilhaft, den erfindungsgemäßen Trockensilbermaterialien einen sogenannten Toner beizufügen, damit das entwickelte Silberbild einen neutralschwarzen Farbton und eine hohe Dichte erhält. Bekannte Toner sind in den Research Disclosure 17029 (Juni 1978), Kapitel V, und 29963 (März 1989), Kapitel XXII, beschrieben. Beispiele brauchbarer Toner sind Phthalazinon und dessen Derivate, beispielsweise 2-Acetylphthalazinon, Phthalimid und Derivate, wie N-Hydroxyphthalimid, Succinimid, N-Hydroxy-1,8-naphthalimid.

Besonders bevorzugte Toner sind Pyridazone, beispielsweise 6-Pyridazone der allgemeinen Formel



worin M ein Wasserstoff- oder Alkalimetallatom ist, R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, R_1 und R_2 auch Chlor oder Brom, bedeuten können.

Die Toner werden bevorzugt einer zu der lichtempfindlichen Schicht in reaktiver Beziehung stehenden Schicht zugesetzt.

Die Trockensilbermaterialien können außer der lichtempfindlichen Schicht und den ggf. vorhandenen zu dieser in reaktiver Beziehung stehenden Schichten noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise über oder unter der lichtempfindlichen Schicht angeordnete Hilfsschichten wie Schutzschichten oder haftungsvermittelnde Schichten oder auf der Rückseite des Schichtträgers angebrachte Antihalo- oder Anticurlschichten.

Als Schichtträger können beispielsweise sowohl klare und gefärbte bzw. pigmentierte Kunststoffolien, beispielsweise aus Polyethylenterephthalat oder Celluloseacetat, als auch rohe oder beschichtete Papiere dienen.

Die Trockensilbermaterialien nach der vorliegenden Erfindung sind durch geringe Schleierneigung und hohen Kontrast ausgezeichnet. Insbesondere steigt der Schleier während der Wärmeentwicklung nur geringfügig an, sodaß Entwicklungszeit und -temperatur nach den jeweiligen Anforderungen ohne Probleme angepaßt werden können. Insbesondere können die Maximaldichte und die Empfindlichkeit durch "Quälen" gesteigert werden. Auch wirken sich unvermeidliche Schwankungen der Entwicklungsbedingungen nicht auf die Bildqualität aus.

Die erfindungsgemäßen Materialien können für die Herstellung von Bildern mittels Belichtung und Wärmeentwicklung verwendet werden, insbesondere für Kontaktkopien, Projektionsvergrößerungen und Kameraaufnahmen in der Reproduktionstechnik.

Ausführungsbeispiel

Eine lichtempfindliche Beschichtungsmasse für ein Trockensilbermaterial wurde auf folgende Weise hergestellt: In einer Perlmühle wurden

196 g	Silberstearat,
1500 ml	Ethanol,
40 g	Polyvinylpyrrolidon K 30 (Molmasse 40 000),
4 ml	Nonylphenoethoxylat (10 EO) und
7 g	Behensäure

EP 0 741 319 A1

mit 1000 ml Glasperlen (2 mm Durchmesser) unter Kühlung 18 Stunden lang gemahlen. Zur Kontrolle des Mahlgrads wurde eine Probe der Dispersion bei hundertfacher Vergrößerung unter einem Mikroskop betrachtet, wobei keine Teilchen erkennbar waren. Die so hergestellte Beschichtungslösung wird mit A bezeichnet.

Dieser Dispersion wurden unter Rühren

5

60 g Polyvinylpyrrolidon,
1,28 g Quecksilber-(II)-chlorid in 200 ml Ethanol,
16 g Phthalazinon in 200 ml Ethanol und
6,4 g 5-Nitroindazol in 250 ml Ethanol

10

und jeweils 8 g der schleierhemmenden Verbindung (wie in Tabelle 3 angegeben) zugemischt. Nach Abtrennen der Glasperlen ist diese Beschichtungslösung B fertig zum Beschichten.

In einem Lösungsmittelgemisch aus

15

400 ml Methylenchlorid und
80 ml Isopropanol wurden
4 ml Nonylphenoethoxylat (10 EO),
40 g Polyvinylbutyral (Molmasse 36 000),
34 g 3,3'-Di-t-butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan

20

unter Bildung der Beschichtungslösung C gelöst.

Die Beschichtungslösung B wurde mit einer Schichtdicke von 60 μm auf einen Polyethylenterephthalat-Schichtträger aufgetragen und getrocknet. Auf die trockene Schicht wurde die Beschichtungslösung C mit einer Schichtdicke von 100 μm aufgebracht und wiederum getrocknet.

25

Auf diese Weise erhielt man Trockensilberfilme, die sich nur in der Art der in der lichtempfindlichen Schicht enthaltenen schleierhemmenden Verbindung unterschieden. Proben dieser Filme wurden in einem Kontaktbelichtungsgerät mittels einer Maske bildmäßig belichtet und durch Berührung mit einer Metalloberfläche, die eine Temperatur von 105 $^{\circ}\text{C}$ hatte, über die in Tabelle 3 angegebene Zeit entwickelt. Beurteilt wurde die Transmissions-Minimaldichte D_{min} an den Stellen, die unter den undurchlässigen Bereichen der Maske gelegen hatten.

30

Tabelle 3

Probe	Verbindung	D_{min} nach Entwicklungszeit (s)				
		5	10	20	30	60
1	I-6	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
2	I-14	0,02	0,02	0,03	0,04	0,06
3	II-3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
4	keine	0,02	0,04	0,09	0,13	> 0,50

35

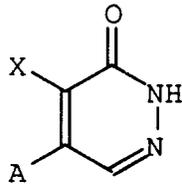
40

45 Patentansprüche

1. Photothermographisches lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen Bindemittelschicht, welche mindestens ein lichtempfindliches Silberhalogenid und ein lichtunempfindliches Silbersalz einer organischen Säure enthält, wobei das Aufzeichnungsmaterial in dieser Schicht oder in einer in reaktiver Beziehung zu ihr stehenden weiteren Schicht mindestens ein Reduktionsmittel und eine schleierhemmende Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die schleierhemmende Verbindung die allgemeine Formel (A)

55

5



(A)

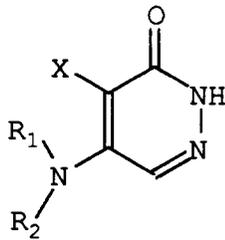
10

hat, worin

- 15 X Chlor oder Brom und
A eine ggf. substituierte Aminogruppe oder eine Thioethergruppe bedeuten.

2. Material nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
die schleierhemmende Verbindung der allgemeinen Formel (A) eine der nachstehenden Formeln (I) oder (II) hat,

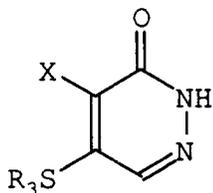
20



(I)

25

30



(II)

35

40

worin bedeuten

- 45 R₁, R₂, R₃ Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen Rest, wobei diese Reste mit Hydroxyl, Halogen oder mit einer ggf. weiter substituierten Aminogruppe substituiert sein können,
R₁ auch eine ggf. substituierte Aminogruppe,
R₂ auch Wasserstoff,
50 R₁ und R₂ auch Alkylengruppen, deren freie Bindungen unmittelbar oder über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder über eine ggf. substituierte Iminogruppe zu einem Ring geschlossen sind,
X Chlor oder Brom.

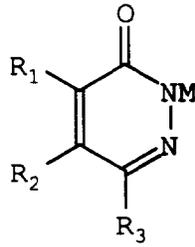
3. Material nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
55 die Menge der schleierhemmenden Verbindung 0,5 bis 30 g je mol Silber beträgt.

4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß

EP 0 741 319 A1

es in der lichtempfindlichen Schicht oder in einer zu dieser in reaktiver Beziehung stehenden Schicht eine Toner-
verbindung der allgemeinen Formel

5



10

worin M ein Wasserstoff- oder Alkalimetallatom ist, R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein und Wasserstoff,
Methyl, Ethyl, Propyl, R_1 und R_2 auch Chlor oder Brom, bedeuten können, enthält.

15

5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
das lichtempfindliche Silberhalogenid ex situ gebildet und chemisch und ggf. spektral sensibilisiert ist.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 6486

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 587 338 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 16.März 1994 * Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 36 * * Seite 5, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 22 * * Seite 7, Zeile 52 - Seite 8, Zeile 24 * * Seite 9, Zeile 5 - Seite 10, Zeile 27 * ---	1	G03C1/498 G03C1/34
D,A	EP-A-0 497 053 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 5.August 1992 * Spalte 1, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 29 * ---	1	
D,A	EP-A-0 275 997 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 27.Juli 1988 * Seite 1, Zeile 4 - Seite 3, Zeile 58 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort MÜNCHEN		Abschlussdatum der Recherche 21.August 1996	Prüfer Markowski, V
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 anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (POMC03)