



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.²: G 03 C
G 03 C

7/26
1/30

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

616 761

⑳ Gesuchsnummer:	4884/76	㉓ Inhaber:	Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
㉒ Anmeldungsdatum:	15.04.1976		
㉓ Priorität(en):	19.04.1975 DE 2517408	㉔ Erfinder:	Erich Böckly, Leverkusen (DE) Ernst Meier, München (DE) Immo Boie, Köln (DE) Wolfgang Himmelmann, Leverkusen (DE) Wolfgang Sauerteig, Leverkusen (DE) Peter Bergthaller, Köln (DE)
㉔ Patent erteilt:	15.04.1980		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.04.1980	㉖ Vertreter:	Bovard & Cie., Bern

⑤4 **Verfahren zur Herstellung von bei erhöhten Temperaturen verarbeitbarem farbphotographischem Mehrschichtenmaterial.**

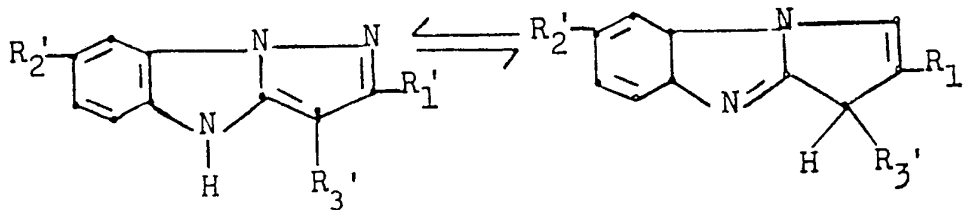
⑤7 Das Mehrschichtenmaterial weist eine gelatinehaltige Silberhalogenidemulsionsschicht auf, die als Farbkuppler ein Pyrazolon-benzimidazol enthält. Für die Härtung der proteinhaltigen Schichten und insbesondere der Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht wird in das Material die Lösung eines schnellwirkenden Härtungsmittels aus der Gruppe der Carbamoylpyridinium- und Carbamoyloxypyridiniumsalze eingegeben. Danach wird das Material getrocknet. Die Verwendung der definierten Härtungsmittel ermöglicht Weiterverarbeitung des belichteten Materials bei erhöhter Temperatur ohne oder mit höchstens geringen Dichteverlusten des Purpurbildes.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von in photographischen Bädern bei erhöhten Temperaturen verarbeitbarem farbphoto-graphischem Mehrschichtenmaterial mit einer einen Farbkuppler vom Pyrazolontyp enthaltenden gelatinehaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass in das Mehrschichtenmaterial, das ein Pyrazolonbenzimidazol

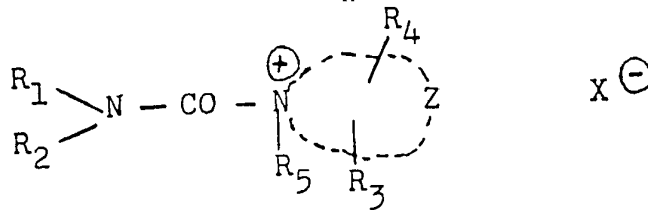
als Farbkuppler enthält, die Lösung eines Härtungsmittels aus der Gruppe der Carbamoylpyridinium- und der Carbamoyloxy-pyridiniumsalze eingebadet und das Material dann getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Pyrazolon-benzimidazol-kuppler folgender Formel entspricht:



worin bedeuten: R₁' = Alkyl mit 1-20 C-Atomen, R₂' = H, Alkoxy oder Halogen, R₃' = H, Halogen oder SO₃H.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Härtungsmittels der Formel

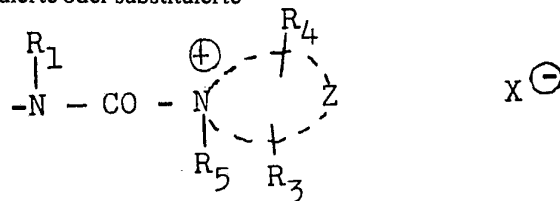


worin bedeuten:

R₁ = eine unsubstituierte oder substituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe,

R₂ = entweder (1) eine unsubstituierte oder substituierte

Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe und hat die gleiche Bedeutung wie R₁ oder (2) eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkyl-Aryl-Alkyl-Gruppe, die mit einer weiteren Carbamoylammoniumgruppe der Formel



substituiert ist, oder R₁ und R₂ zusammen bilden die zur Vervollständigung eines substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Ringes erforderlichen Atome;

R₃ = Wasserstoff, Alkyl oder die Gruppierung -[A-]_ω, worin A eine Vinylgruppe einer polymerisierbaren Vinylverbindung oder eines Mischpolymerisates mit anderen copolymerisierbaren Monomeren und α eine solche Zahl bedeutet, dass das Molgewicht der Verbindung grösser als 1000 ist,

R₄ = Wasserstoff oder Alkyl oder R₄ wenn Z die zur Vervollständigung eines Pyridiniumringes erforderliche Atomgruppe bedeutet und R₅ fehlt, eine am Stickstoff substituierte oder unsubstituierte Formylamino-, Acylamino- oder Ureidogruppe, eine Alkylgruppe substituiert mit gegebenenfalls ihrerseits substituierten Acylamino- oder Ureidogruppen, eine substituierte oder unsubstituierte Amidogruppe, oder Alkyl substituiert mit einer gegebenenfalls substituierten Amidogruppe, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl substituiert mit Hydroxy,

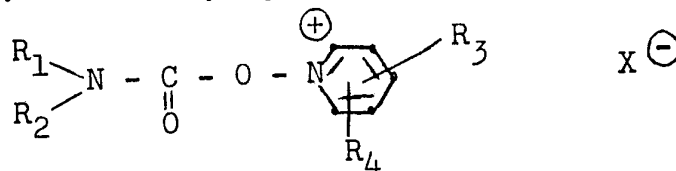
40 Alkyl, Formyloxy, Acyloxy oder gegebenenfalls substituiertem Carbamoyloxy, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, substituiert mit Amino, Alkylamino, Formylamino, Acylamino oder einer Ureidogruppe,

R₅ = Alkyl, Aryl oder Aralkyl, jedoch fehlt R₅, wenn das Stickstoffatom, an das R₅ gebunden ist, in dem durch Z gebildeten heterocyclischen aromatischen Ring eine Doppelbindung trägt,

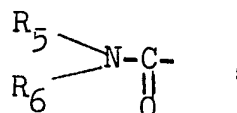
Z = die zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen aromatischen Ringes, einschliesslich eines kondensierten Ringsystems erforderliche Atomgruppe, die ein oder mehrere zusätzliche Heteroatome einschliessen kann und

X = ein Anion.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Härtungsmittels der Formel



worin bedeuten: R₁ = Alkyl oder Aryl, R₂ = Alkyl oder die Gruppe



worin R_5 für Wasserstoff oder Alkyl und R_6 für Alkyl steht,

R_1 und R_2 = zusammen die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringsystems, wie eines Pyrrolidin-, Morpholin-, Piperidin-, Perhydroazepin-, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin- oder Imidazolidin-2-OH-Ringes erforderlichen Atome, oder

R_1 und R_2 = zusammen die zur Vervollständigung eines Piperazinringes, der mit seinem zweiten Stickstoffatom die Verbindung zu einem gleichartigen zweiten, der Formel entsprechenden Molekülrest herstellt, erforderlichen Atome,

R_3 = Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Oxyalkyl, Cyan, CONH_2 oder $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}$ Alkyl,

R_4 = Wasserstoff oder Alkyl und

X = ein Anion.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das farbphotographische Mehrschichtenmaterial mit einer wässrigen Lösung des Härtungsmittels, vorzugsweise mit einer wässrigen natriumsulfathaltigen Lösung des Härtungsmittels, überschichtet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung verwendet wird, die 0,5–2 Gew.-% eines Verdickungsmittels enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdickungsmittel Gelatine oder Cellulosesulfat verwendet wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbphotographischer, Purpurkuppler enthaltender Schichten, die zur Verarbeitung in photographischen Bädern bei erhöhten Temperaturen geeignet sind.

Es ist bekannt, die mechanischen Eigenschaften photographischer Schichten, die Proteine, wie Gelatine als Bindemittel enthalten, durch Zusatz von Härtungsmitteln zu verbessern und damit unerwünschten Änderungen der mechanischen Eigenschaften während der Lagerung der photographischen Materialien und ihrer Verarbeitung in photographischen Bädern vorzubeugen. Solche Veränderungen können z. B. durch erhöhte Temperatur oder erhöhte Luftfeuchte während der Lagerung der Materialien oder durch eine Verarbeitung der Materialien in photographischen Bädern bei erhöhten Temperaturen verursacht werden. Die Folge ist eine verminderte mechanische Festigkeit, verbunden mit unkontrollierbaren Quellen der proteinhaltigen Schichten und damit einer ebenso unkontrollierbaren Änderung der photographischen Eigenschaften.

Diese Nachteile können durch Härtung der proteinhaltigen Schichten weitgehend vermieden werden. Der sich daraus ergebenden Bedeutung der Härtung photographischer Schichten entsprechend ist die Zahl der als Härtungsmittel bekannten

Verbindungen gross. Zu den in der photographischen Praxis am häufigsten verwendeten Härtungsmitteln gehören Metallsalze wie Chrom-, Aluminium- oder Zirkonsalze, Aldehyde oder deren Derivate, besonders Formaldehyd, Dialdehyde, Mucochloresäure, Diketone, Chinone sowie Chloride von 2-basischen organischen Säuren und Dianhydride, ferner Verbindungen, die mindestens 2 leicht spaltbare heterocyclische, dreigliedrige Ringe enthalten, wie Äthylenoxid oder Äthylenimin.

Von besonderer Bedeutung sind die durch eine Härtung erreichbaren Vorteile für farbphotographische Mehrschichtenmaterialien, bei denen die erwähnten mechanischen und photographischen Veränderungen für die einzelnen Schichten des Schichtverbandes verschieden ausfallen können.

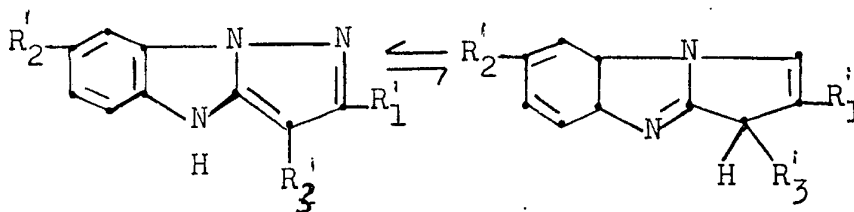
Bei der Verwendung der bekannten Härtungsmittel für die Härtung farbphotographischer Mehrschichtenmaterialien entstehen jedoch Nachteile daraus, dass die in diesen Materialien üblicherweise verwendeten Purpurkuppler auf die Härtungsmittel besonders empfindlich reagieren und zwar mit einer verminderten Bildung des Purpurfarbstoffes und einem dadurch bedingten Verlust an Farbdichte in dem mit der Entwicklung erzeugten Purpurbild. Diese nachteilige Wirkung der bekannten Härtungsmittel wird erheblich verstärkt, wenn die farbphotographischen Materialien nach der Belichtung bei erhöhten Temperaturen weiterverarbeitet werden.

Da die Härtung farbphotographischer Schichten mit schnellwirkenden Härtungsmitteln aus den obengenannten Gründen entscheidende Vorteile aufweist, besteht grosses Interesse daran, die mit dieser Arbeitsweise erzielbaren Ergebnisse zu optimieren.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von farbphotographischen proteinhaltigen Schichten, die einen Purpurkuppler enthalten, zu entwickeln, die für eine Verarbeitung bei erhöhten Temperaturen geeignet sind und die dabei keine oder nur geringe Dichteverluste des Purpurbildes erfahren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in photographischen Bädern bei erhöhten Temperaturen verarbeitbaren farbphotographischen Mehrschichtenmaterialien mit einer einen Farbkuppler vom Pyrazolontyp enthaltenden gelatinehaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in das Mehrschichtenmaterial, das ein Pyrazolon-benzimidazol als Farbkuppler enthält, die Lösung eines Härtungsmittels aus der Gruppe der Carbamoylpyridinium- und der Carbamoyloxypyridiniumsalze einge-
badet und das Material dann getrocknet wird.

Die in Verbindung mit dem Verfahren der Erfindung verwendeten Pyrazolon-benzimidazolkuppler entsprechen bevorzugt der Formel:



worin bedeuten:

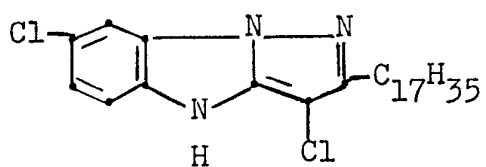
R_1 = Alkyl mit 1–20 C-Atomen,

R_2 = H, Alkoxy oder Halogen,

R_3 = H, Halogen oder SO_3H ,

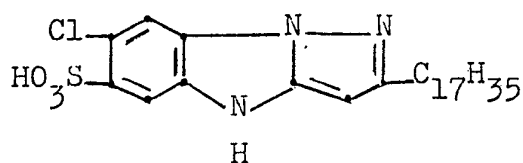
wobei die Verbindungen gegebenenfalls in 6- oder 8-Stellung eine Sulfosäuregruppe enthalten können.

Geeignete Purpurkuppler obiger Formel sind z. B. die folgenden Verbindungen:



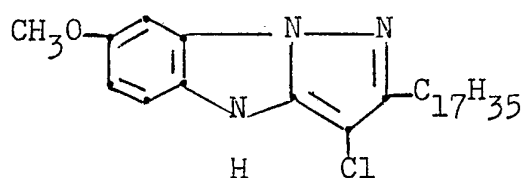
I

Schmelzpunkt 115 bis 116°C



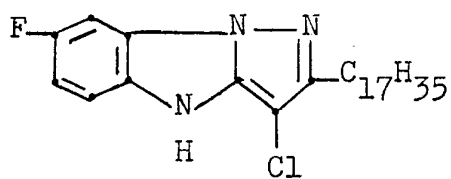
II

Schmelzpunkt 250°C unter Zersetzung



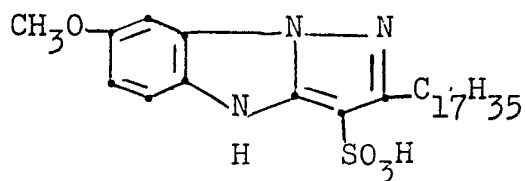
III

Schmelzpunkt 128 bis 129°C



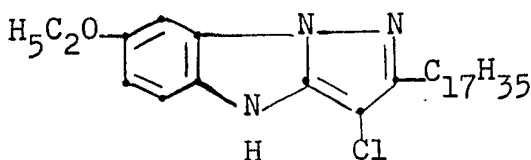
IV

Schmelzpunkt 72°C



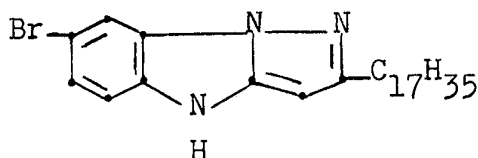
V

Schmelzpunkt 185°C



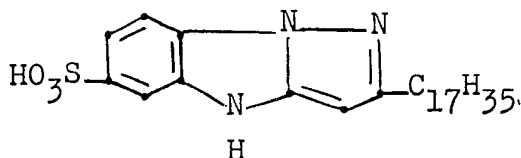
VI

Schmelzpunkt 159 bis 160°C



VII

Schmelzpunkt 130°C



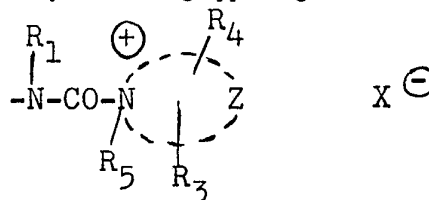
VIII

Schmelzpunkt

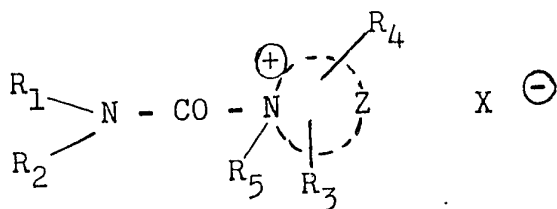
Einzelheiten über Herstellung, Eigenschaften und Einarbeitung in Silberhalogenidemulsionen können der DE-PS 1 299 224 entnommen werden.

Die gemäss der Erfindung mit den obengenannten Purpurkupplern verwendeten Härtungsmittel sind beispielsweise Verbindungen, die einer der folgenden Formeln entsprechen:

teren Carbamoylammoniumgruppierung der Formel



(I)



worin bedeuten:

R_1 = eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1-3 C-Atomen, eine gegebenenfalls mit einem Niederalkylrest oder mit Halogen substituierte Arylgruppe, z. B. Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit Methyl, Äthyl oder Propyl, Cl oder Br, eine Aralkylgruppe, z. B. Benzyl, die in gleicher Weise wie die Arylgruppe substituiert sein kann,

R_2 = die gleiche Bedeutung wie R_1 , oder ein zweibindiger, gegebenenfalls substituierter Alkylen-, Arylen-, Aralkylen- oder Alkyl-Aryl-Alkyl-Rest, z. B. eine Äthylen-, Propylen-, Phenylen- oder Xylylen-Rest, der über seine zweite Bindung mit einer wei-

verbunden ist, oder

R_1 und R_2 bilden zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderliche Atomgruppe, wobei der Ring z. B. mit einer Alkylgruppe mit 1-3 C-Atomen oder mit Halogen wie Cl oder Br substituiert sein kann,

R_3 = ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1-3 C-Atomen, oder die Gruppierung $[-A-]_\alpha$, worin A eine Vinylgruppe einer polymerisierten Vinylverbindung oder eines Mischpolymerisates mit anderen copolymerisierbaren Monomeren und α eine solche Zahl bedeutet, dass das Molgewicht der Verbindung grösser als 1000 ist,

R_4 = ein Wasserstoffatom, Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen oder wenn Z für die zur Vervollständigung eines Pyridiniumringes erforderliche Atomgruppierung steht und R_3 fehlt, bedeutet R_4 eine der Gruppen:

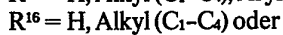
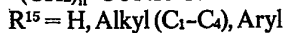
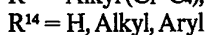
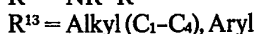
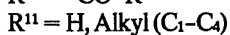
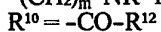
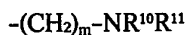
$-NR^6-CO-R^7$

$R^6 = H, \text{ Alkyl (1-4 C)}$

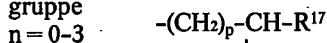
$R^7 = H, \text{ Alkyl (1-4 C)}$

$= NR^8R^9$

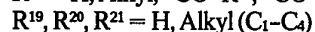
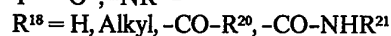
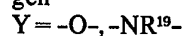
$R^8, R^9 = H, \text{ Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)}$



R^{15} und R^{16} bilden zusammen die zur Vervollständigung eines 5- oder 6gliedrigen aliphatischen Ringes erforderliche Atomgruppe



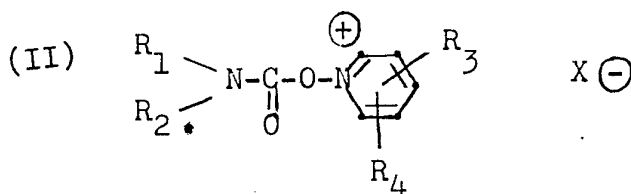
$R^{17} = H, \text{ Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)}$ gegebenenfalls substituiert durch Halogen



$R_5 = \text{Alkyl, Aryl oder Aralkyl, aber } R_5 \text{ fehlt, wenn der Stickstoff, an den } R_5 \text{ gebunden ist, in dem durch Z gebildeten heterocyclischen aromatischen Ring eine Doppelbindung trägt,}$

Z = die zur Vervollständigung eines substituierten oder unsubstituierten, 5- oder 6gliedrigen, heterocyclischen, aromatischen Ringes oder eines kondensierten Systems wie z. B. Isochinolin erforderliche Atomgruppe bedeutet, die neben dem Stickstoffatom noch andere Heteroatome z. B. C und S enthalten kann und

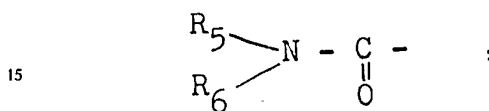
X = ein Anion, z. B. Halogen $^-$, BF_4^- , NO_3^- , SO_4^- , ClO_4^- oder $CH_3OSO_3^-$.



worin bedeuten:

$R_1 = \text{Alkyl mit 1-3 C-Atomen oder Aryl, wie Phenyl}$

$R_2 = \text{Alkyl mit 1-3 C-Atomen oder die Gruppe}$



worin R_5 für Wasserstoff oder Alkyl wie Methyl oder Äthyl und R_6 für Alkyl wie Methyl oder Äthyl steht, oder

R_1 und $R_2 =$ zusammen die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringsystems wie eines Pyrrolidin-, Morpholin-, Piperidin-, Perhydroazepin-, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin- und Imidazolindin-2-OH-Ringes erforderlichen Atome oder

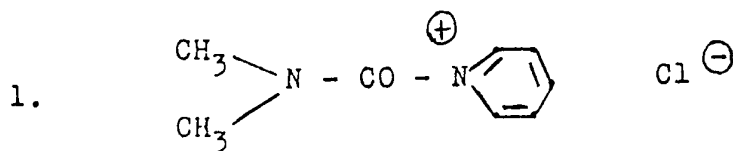
R_1 und $R_2 =$ zusammen die zur Vervollständigung eines Piperazinringes, der mit seinem zweiten Stickstoffatom die Verbindung zu einem gleichartigen zweiten, der allgemeinen Formel entsprechenden Molekülrest herstellt, erforderlichen Atome.

$R_3 =$ Wasserstoff, Halogen wie Cl und Br, Alkyl wie Methyl und Äthyl, Oxyalkyl mit 1-3 C-Atomen, Cyan, $-CONH_2$ oder $-NH-CO-O$ Alkyl (wie Methyl, Äthyl),

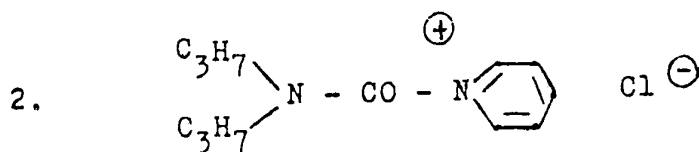
$R_4 =$ Wasserstoff, Alkyl wie Methyl, Äthyl und

X = ein Anion wie Cl^- , BF_4^- oder ClO_4^- .

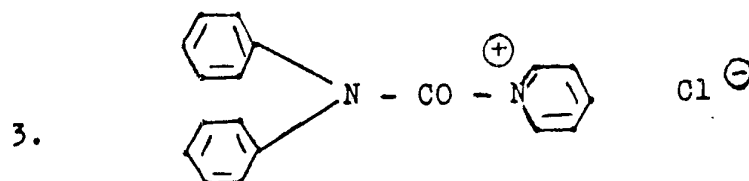
35 Als Beispiele geeigneter Härtungsmittel gemäss Formel 1 seien folgende Verbindungen genannt:



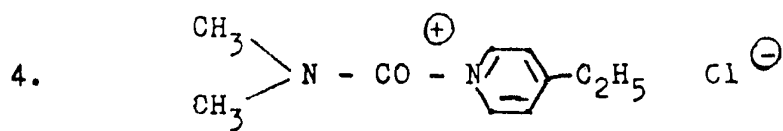
Sirup stark hygroskopisch



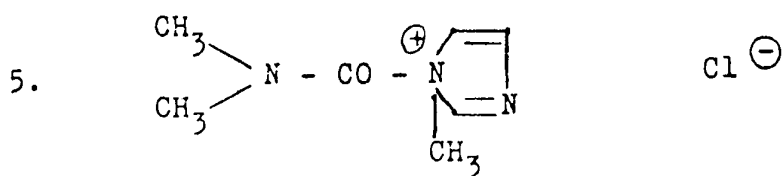
Sirup stark hygroskopisch



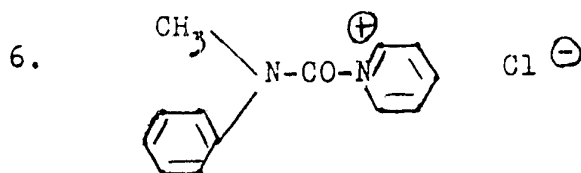
Fp. $112^\circ C$



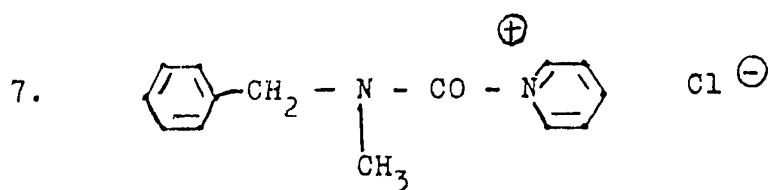
Fp. 103°C



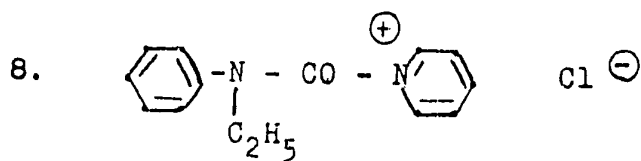
Fp. 87-89°C



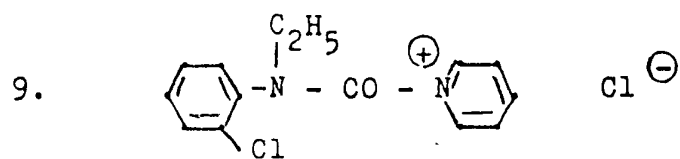
Fp. 108-110°C



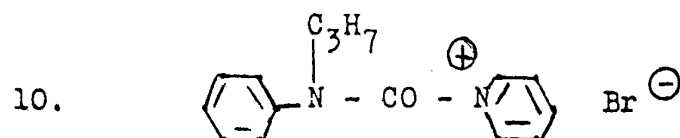
Sirup, hygroskopisch



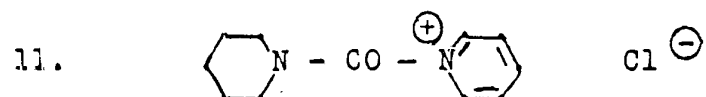
Fp. 105-107°C



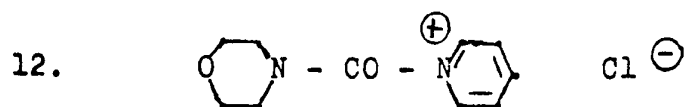
Sirup



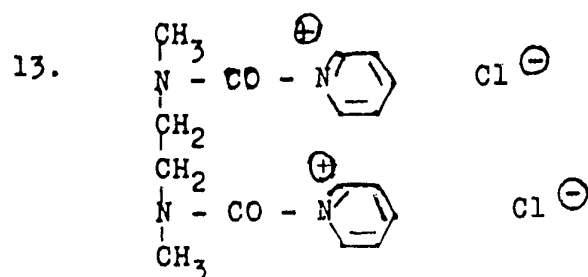
Fp. 103-105°C

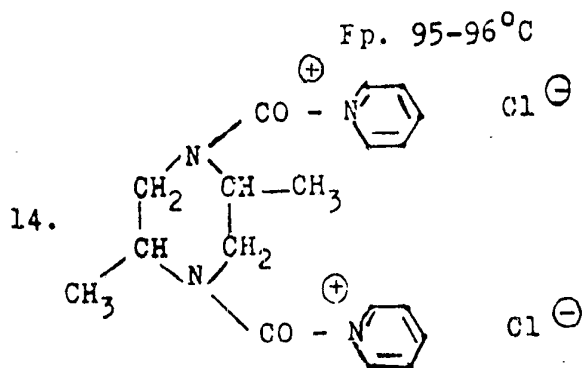


Fp. 75-77°C

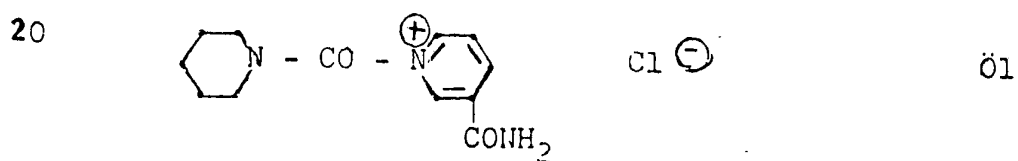
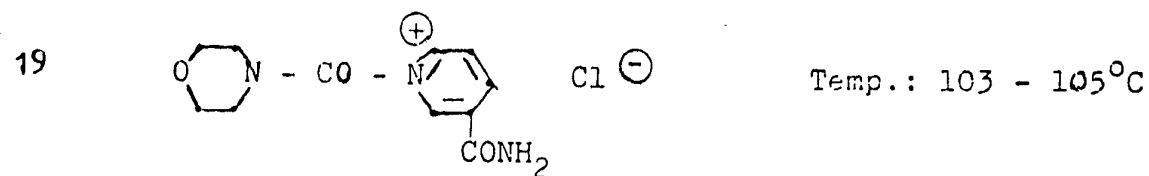
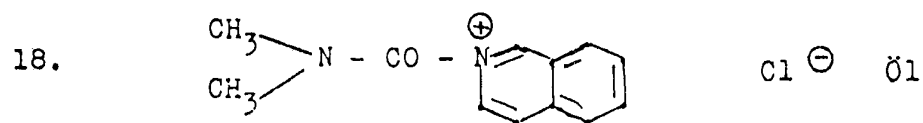
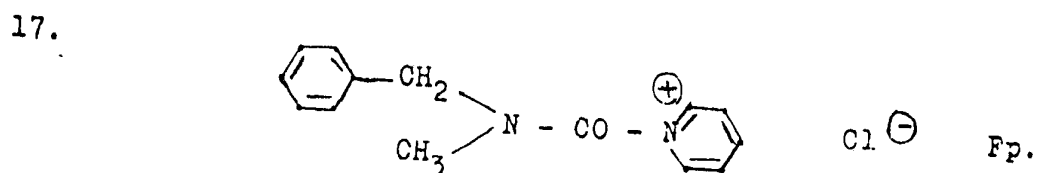
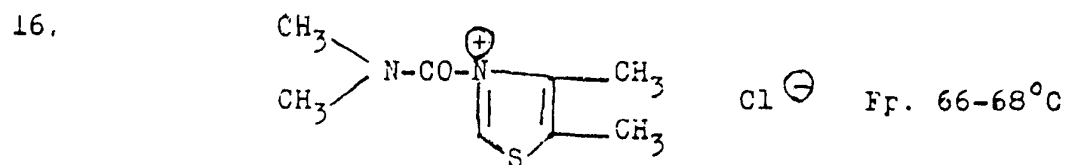
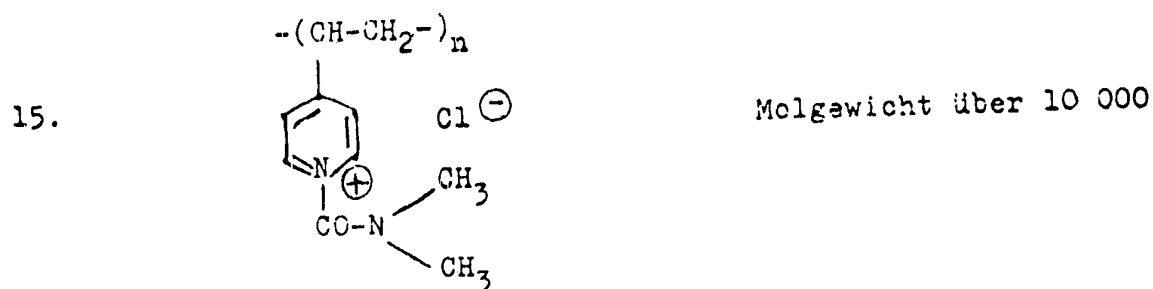


Fp. 110-112°C

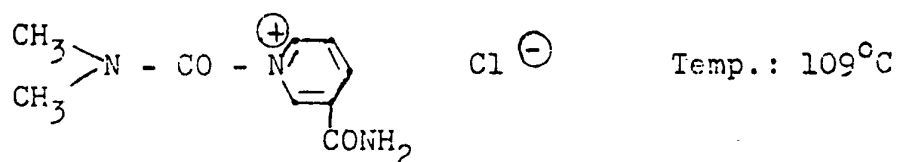




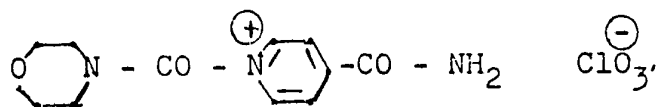
Fp. 106°C



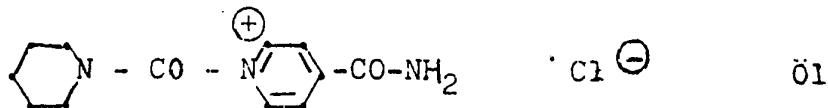
21



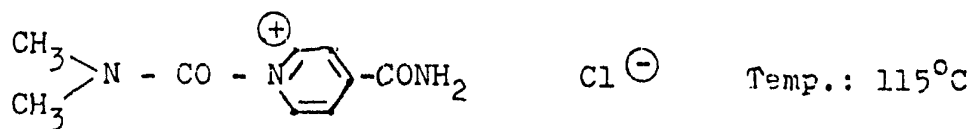
22



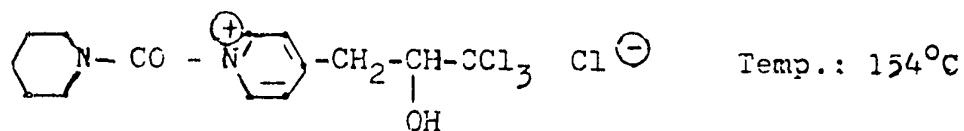
23



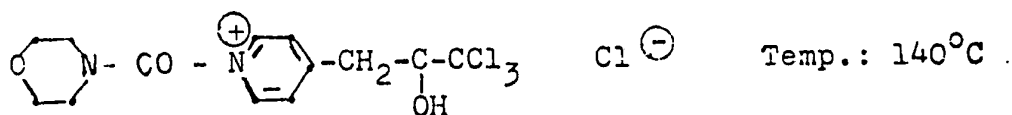
24



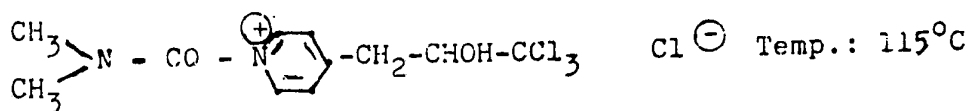
25



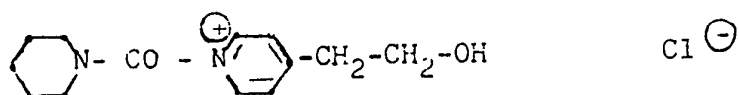
26



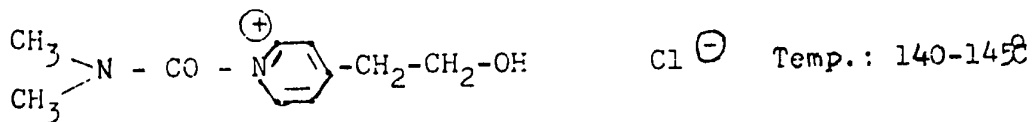
27



28



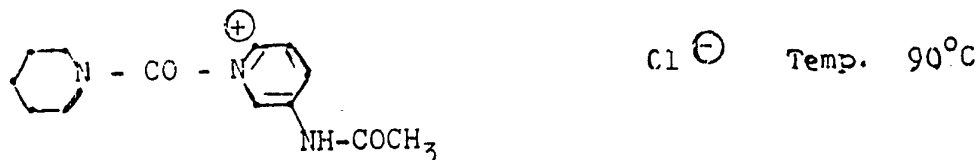
29



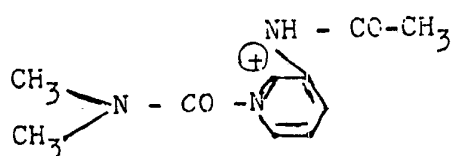
30



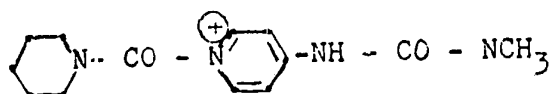
31



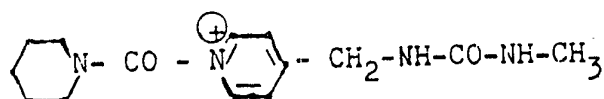
32

Cl⁻ Temp.: 210°C

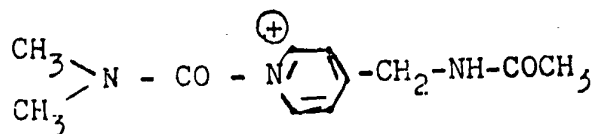
33

Cl⁻ Öl

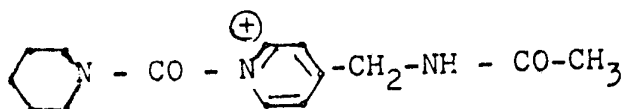
34

BF₄⁻ Öl

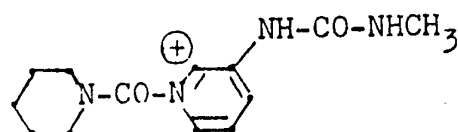
35

Cl⁻ Öl

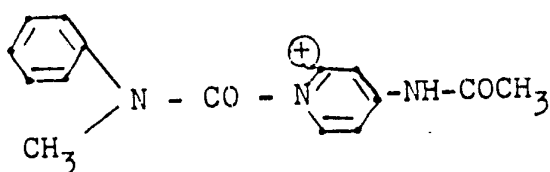
36

Cl⁻ Öl

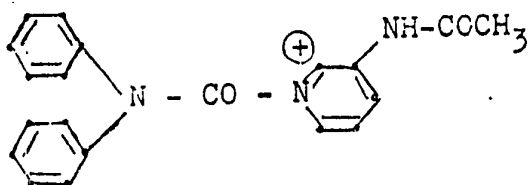
37

Cl⁻ Temp.:
60 - 65°C

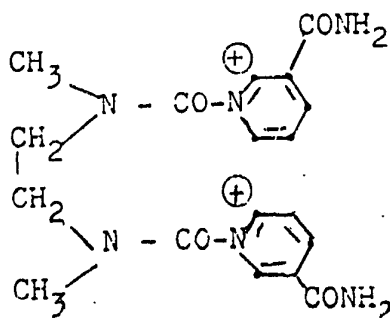
38

Cl⁻

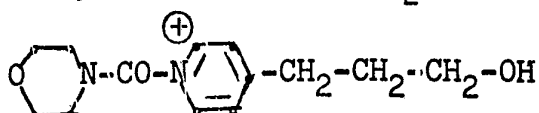
39

Cl⁻

40

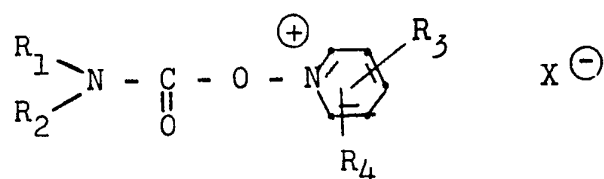
Cl⁻Cl⁻

41

Cl⁻

Beispiele für Härtungsmittel der Formel II

5

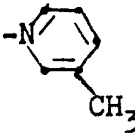
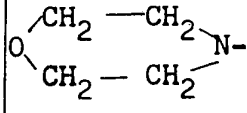
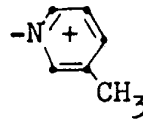
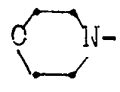
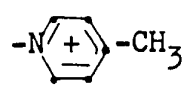
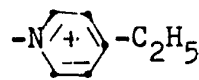
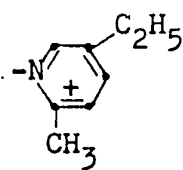
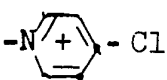
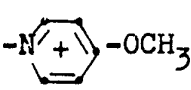
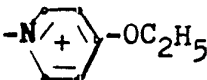
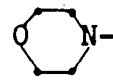
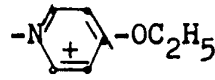
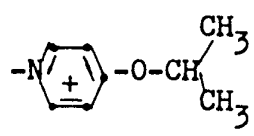
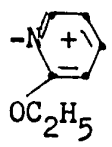


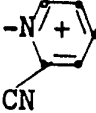
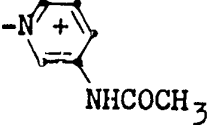
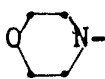
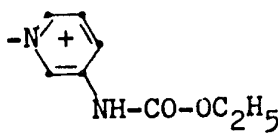
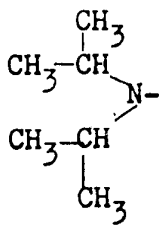
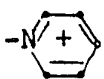
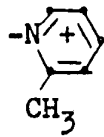
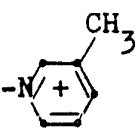
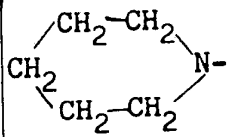
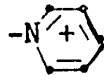
sind die Verbindungen:

20

Subst. Nr.	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_3 \\ \diagup \\ \text{Benzene Ring} \\ \diagdown \\ R_4 \end{array}$	X^-	Fp. Zers. °C
1	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ N- \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Benzene Ring} \\ \diagup \\ N^+ \\ \diagdown \end{array}$	Cl^-	163-67°
2	"	$\begin{array}{c} \text{Benzene Ring} \\ \diagup \\ N^+ \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	Cl^-	168-70°
3	"	$\begin{array}{c} \text{Benzene Ring} \\ \diagup \\ N^+ \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	Cl^-	86°
4	"	$\begin{array}{c} \text{Benzene Ring} \\ \diagup \\ N^+ \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	Cl^-	90°
5	"	$\begin{array}{c} \text{Benzene Ring} \\ \diagup \\ N^+ \\ \diagdown \\ -Cl \end{array}$	ClO_4^-	100-102°
6	"	$\begin{array}{c} \text{Benzene Ring} \\ \diagup \\ N^+ \\ \diagdown \\ -OC_2H_5 \end{array}$	ClO_4^-	95-100°
7	"	$\begin{array}{c} \text{Benzene Ring} \\ \diagup \\ N^+ \\ \diagdown \\ OC_2H_5 \end{array}$	ClO_4^-	100-102°

Subst. Nr.	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ N- \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_3 \\ \diagup \\ -N^+ \\ \diagdown \\ R_4 \end{array}$	$X^\ominus$	Fp. Zers. °C
8	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Pyridinium ring} \\ \text{with } NH-C(=O)-OC_2H_5 \end{array}$	$ClO_4^\ominus$	150°
9	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \diagup \\ N- \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Pyridinium ring} \end{array}$	$Cl^\ominus$	108-110°
10	"	$\begin{array}{c} \text{Pyridinium ring} \\ \text{with } CH_3 \end{array}$	$ClO_4^\ominus$	64-65°
11	"	$\begin{array}{c} \text{Pyridinium ring} \\ \text{with } CH_3 \end{array}$	$ClO_4^\ominus$	130-32°
12	"	$\begin{array}{c} \text{Pyridinium ring} \\ \text{with } -Cl \end{array}$	$Cl^\ominus$	95-100°
13	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Pyridinium ring} \end{array}$	$Cl^\ominus$	114-115°
14	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N- \\ \\ CH_2-CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Pyridinium ring} \\ \text{with } CH_3 \end{array}$	$Cl^\ominus$	90-92°C
15	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N- \\ \\ O-CH_2-CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Pyridinium ring} \end{array}$	$Cl^\ominus$	132°C
16	"	"	$BF_4^\ominus$	138-40°C
17	"	"	$ClO_4^\ominus$	150-52°C
18	"	$\begin{array}{c} \text{Pyridinium ring} \\ \text{with } CH_3 \end{array}$	$Cl^\ominus$	110-13°C

Subst. Nr.	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ N- \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_3 \\ \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \\ R_4 \end{array}$	$X^{\ominus}$	Fp. Zers. $^{\circ}\text{C}$
19	"	"	$\text{ClO}_4^{\ominus}$	140-42 $^{\circ}\text{C}$
20	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	130-32 $^{\circ}\text{C}$
21			$\text{ClO}_4^{\ominus}$	144-46 $^{\circ}$
22			$\text{Cl}^{\ominus}$	> 90 $^{\circ}$
23	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	100-102 $^{\circ}$
24	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	102-104 $^{\circ}$
25	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	100-102 $^{\circ}$
26	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	113-115 $^{\circ}$
27	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	> 115 $^{\circ}$
28			$\text{ClO}_4^{\ominus}$	112-14 $^{\circ}$
29	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	93-95 $^{\circ}$
30	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	65-70 $^{\circ}$

Subst. Nr.	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ N- \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_3 \\ \diagup \\ -N^+ \\ \diagdown \\ R_4 \end{array}$	X^-	mp. Zers. °C
31	"	"	BF_4^-	144-48°
32	"		Cl^-	80-82°
33	"		ClO_4^-	150°
34			ClO_4^-	162-63°
35	"		ClO_4^-	200°
36			Cl^-	158°
37	"		Cl^-	138°
38	"		Cl^-	152-154°
39			Cl^-	85-86°

Subst. Nr.	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ N- \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_3 \\ \diagup \\ \text{---} \text{N}^+ \text{---} \\ \diagdown \\ R_4 \end{array}$	$X^{\ominus}$	Sp. Zers. $^{\circ}\text{C}$
40	"		$\text{ClO}_4^{\ominus}$	100°
41	"		$\text{ClO}_4^{\ominus}$	80°
42	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	$104-106^{\circ}$
43			$\text{Cl}^{\ominus}$	$76-78^{\circ}$
44		"	$\text{Cl}^{\ominus}$	$140-144^{\circ}$
45			$\text{Cl}^{\ominus}$	$160-162^{\circ}$
46	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	$98-100^{\circ}$
47	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	$218-220^{\circ}$
48	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	116°
49	"		$\text{Cl}^{\ominus}$	$125-128^{\circ}$
50		$2x\text{-N}^+$	$2 \text{ Cl}^{\ominus}$	$109-112^{\circ}$

Subst. Nr.	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ N- \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R_3 \\ \diagup \\ \text{Pyridinium} \\ \diagdown \\ R_4 \end{array}$	$X^{\ominus}$	Fp. Zers. °C
51	$\text{CH}_3\text{-NH-C(=O)-N(CH}_3\text{)}$	$\text{-N}^+\text{(CH}_3\text{)C}_5\text{H}_5$	$\text{Cl}^{\ominus}$	87-89°
52	"	$\text{-N}^+\text{(CH}_3\text{)C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$	$\text{Cl}^{\ominus}$	105°
53	"	$\text{-N}^+\text{(CH}_3\text{)C}_5\text{H}_3\text{(CH}_3\text{)}_2$	$\text{Cl}^{\ominus}$	88-89°
54	$\text{CH}_3\text{-N(CH}_3\text{)-C(=O)-N(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_3$	$\text{-N}^+\text{(CH}_3\text{)C}_5\text{H}_5$	$\text{Cl}^{\ominus}$	168-170°
55	$\text{CH}_3\text{-N(CH}_3\text{)-C(=O)-N(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$	"	$\text{Cl}^{\ominus}$	169-173°
56	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N(CH}_3\text{)-C(=O)-N(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$	"	$\text{Cl}^{\ominus}$	173-180°
57	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N(CH}_3\text{)-C(=O)-N(CH}_3\text{)C}_2\text{H}_5$	$\text{-N}^+\text{(CH}_3\text{)C}_5\text{H}_5$	$\text{Cl}^{\ominus}$	173-183°
58	$\text{HN(CH}_2\text{CH}_2\text{N-C(=O)-N-CH}_2\text{CH}_2\text{NH)}_2$	"	$\text{Cl}^{\ominus}$	221-223°
59	"	$\text{-N}^+\text{(CH}_3\text{)C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$	$\text{Cl}^{\ominus}$	180-185°

Als Härtungsmittel für das Verfahren der Erfindung geeignete Carbamoylpyridinium- und Carbamoyloxypyridiniumsalze werden in den DE-OS 2 225 230, 23 17 677, 24 08 814 und 24 08 813 beschrieben, die auch über die Herstellung der Verbindungen Auskunft geben.

Die als Härtungsmittel gemäss der Erfindung verwendeten Verbindungen lässt man vorzugsweise als wässrige oder als wässrige natriumsulfathaltige Lösungen auf die aus nichtgehärteten Giesslösungen hergestellten, den Farbkuppler enthaltenden Silberhalogenid-Emulsionsschichten einwirken. Dies kann dadurch geschehen, dass die ungetrockneten oder vorzugs-

weise die getrockneten Schichten oder Schichtverbände mit der Lösung der härtenden Verbindung überschichtet werden.

Es ist zweckmässig, den Lösungen der Härtungsmittel ein Netzmittel zuzusetzen. Geeignet sind alle auf photographischem Gebiet üblichen Netzmittel, z. B. Saponin. Die verwendeten Lösungen, insbesondere die wässrigen Lösungen der Härtungsmittel, können auch Verdickungsmittel enthalten, wie z. B. Gelatine, Cellulosederivate, wie Celluloseester oder -äther, Dextrine, Guar, Carragenate, Traganth, Agar-Agar, Alkalisalze oder Ester der Alginsäure, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcarbazol oder andere Verbindungen, die

auch als Bindemittel für photographische Schichten bekannt sind. Gute Ergebnisse werden im allgemeinen mit Lösungen erhalten, die 0,5–2,0 Gew.-% eines Verdickungsmittels, vorzugsweise Gelatine, enthalten. Zum Auftragen der Lösungen auf die zu härtenden Schichten eignen sich alle für diesen Zweck bekannten Verfahren, beispielsweise sei der Beguss mittels Einfach-Kaskadengiesser genannt.

Die Wahl der Konzentration der Lösungen des Härtungsmittels ist nicht kritisch und kann den jeweiligen Gegebenheiten angepasst werden. Gute Ergebnisse werden im allgemeinen bei Mengen von 0,1–10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–5 Gew.-% der härtenden Verbindung, bezogen auf das Bindemittelrockengewicht der zu härtenden Schicht erhalten.

Die erfindungsgemäss hergestellten, den Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschichten können Bestandteil eines farbphotographischen Mehrschichtenmaterials sein, dessen Emulsionsschichten in bekannter Weise für je einen von drei Bereichen des sichtbaren Spektrums sensibilisiert sind und die Farbkuppler zur Bildung von Farbstoffen enthalten, die komplementär zu den Farben sind, für die die verschiedenen Emulsionsschichten empfindlich sind. Bekannte farbphotographische Materialien dieser Art bestehen z. B. aus je einer für den roten, grünen und blauen Spektralbereich sensibilisierte Emulsionsschicht, die einen Blaugrün-, Purpur- bzw. Gelbkuppler enthält, wobei zwischen der blausensibilisierten und der grünsensibilisierten Schicht üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht ist.

Als Bindemittel für die erfindungsgemäss hergestellten Silberhalogenidemulsionsschichten kommt in erster Linie Gelatine in Frage. Selbstverständlich können als Bindemittel auch andere Proteine bzw. hochmolekulare Verbindungen oder Verbindungsgemische, die Carboxyl- und Aminogruppen enthalten, verwendet werden.

Neben diesen Bindemitteln können die photographischen Schichten wasserlösliche hochpolymere Verbindungen enthalten, insbesondere Polyvinylalkohol, polyacrylsaures Natrium und andere carboxylgruppenhaltige Mischpolymerisate, ferner Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid oder hochmolekulare Naturstoffe wie Dextrane, Dextrine, Stärkeäther, Alginsäure bzw. Alginsäurederivate.

Die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können sowohl chemisch als auch spektral sensibilisiert sein. Die chemische Sensibilisierung kann bewirkt werden durch Reifung in Gegenwart kleiner Mengen schwefelhaltiger Verbindungen, wie beispielsweise Allylthiocyanat, Allylthioharnstoff, Natriumthiosulfat und dergleichen.

Ferner können die Emulsionen mit Hilfe von Reduktionsmitteln sensibilisiert werden, z. B. mit Zinnverbindungen, wie beschrieben in der FR-PS 1 146 955 und in der BE-PS 568 887, Formamidinsulfinsäurederivaten, die beschrieben sind in der GB-PS 789 823 und geringen Mengen von Edelmetallverbindungen, wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodiumverbindungen. Spektral können sie sensibilisiert sein durch Cyanin- oder Merocyanin-Farbstoffe.

Verschiedene Silbersalze können als lichtempfindliche Salze verwendet werden, wie z. B. Silberbromid, Silberjodid, Silberchlorid oder Gemische dieser Silberhalogenide.

Die Emulsionsschichten können auch Entwicklungsbeschleuniger enthalten, z. B. Verbindungen des Polyoxyalkylentyps wie Alkylenoxiddensationsprodukte, wie u. a. beispielsweise beschrieben in den US-PS 2 531 832, 2 533 990, 3 210 191 und 3 158 484, in den GB-PS 920 637 und 991 608 und in der BE-PS 648 720, oder Oniumderivate von Amino-N-oxiden, wie beispielsweise beschrieben in der GB-PS 1 121 696.

Weiterhin können die Emulsionsschichten Stabilisatoren enthalten, z. B. heterocyclische, stickstoffhaltige Dioxoverbindungen, wie beispielsweise Benzothiazolin-2-thion und 1-Phenyl-2-tetrazolin-5-thion und Verbindungen des Hydroxytriazolo-

lopyrimidin-Typs. Ferner können sie stabilisiert sein mit Quecksilberverbindungen, wie die beispielsweise beschrieben sind in den BE-PS 524 121, 677 337 und 707 386 und in der US-PS 3 179 520.

Die Emulsionsschichten können ferner auch alle anderen Arten von Zusätzen enthalten, wie Weichmacher, Netzmittel, Schleierverhütungsmittel und dergleichen.

Als Schichtträger für die farbphotographischen Mehrschichtenmaterialien kommen die üblichen Unterlagen infrage, z. B. Filme aus Celluloseester, Polyvinylacetat, Polystyrol, Polyäthylenterephthalat oder ähnliche, sowie auch harzartige Materialien, als auch Papier oder Glas. Es ist auch möglich, mit α -Olefinpolymeren beschichtete Papiere zu verwenden, z. B. mit Polyäthylen, Polypropylen, Äthylen-Butylen-Mischpolymerisate usw. kaschierte Papiere.

In den nachfolgenden Beispielen bezeichnen %-Angaben, falls nicht anders angegeben, Gewichts-Prozent.

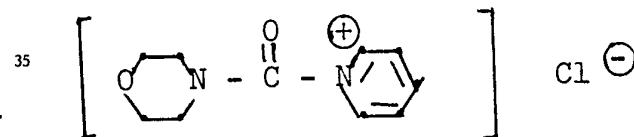
Beispiel 1

Auf einen mit einer Haftschrift versehenen Cellulosetriacetat-Schichtträger wird eine 6 μ dicke grünempfindliche Silberbromidjodidemulsionsschicht, die einen Purpurkuppler enthält, aufgetragen. Die Schicht enthält pro m² 1,3 mMol eines in der nachfolgenden Tabelle verzeichneten Purpurkupplers,

30 mMol Silberhalogenid (5% AgI, 95% AgBr) und 5 g Gelatine. Über die Emulsionsschicht wird eine 1 μ dicke Gelatineschutzschicht gelegt.

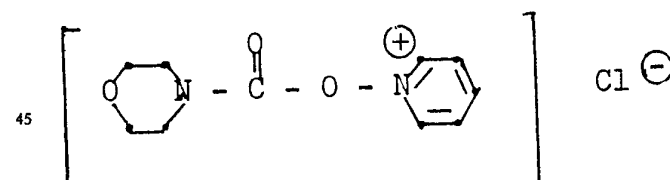
Das so hergestellte Material wird getrocknet und danach werden einzelne Proben des Materials jeweils mit der Lösung eines in Tabelle 1 angegebenen Härtungsmittels überschichtet. Hierfür werden folgende Lösungen verwendet:

Härterlösung A: 1%ige wässrige Lösung der Verbindung



die zusätzlich 2 g Saponin pro Liter enthält.

Härterlösung B: 2%ige wässrige Lösung der Verbindung



enthaltend 2 g Saponin pro Liter.

Härterlösung C: 5%ige wässrige Lösung von basischem Chrom(III)-Acetat, die 2 g Saponin pro Liter enthält.

Härterlösung D: 0,6%ige wässrige Lösung von Glyoxal, die 2 g Saponin pro Liter enthält.

Diese Härtungsmittellösungen werden auf die Proben des Materials so aufgetragen, dass auf den Quadratmeter jeweils 0,2 g bzw. 1,0 g des Härtungsmittels kommen.

Die Proben werden nun wieder getrocknet und in einem Sensitometer belichtet.

Anschliessend werden die Proben bei 20 °C und bei 40 °C verarbeitet. Die 20°-Verarbeitung wird wie folgt durchgeführt:

1. Entwicklung in einem Bad folgender

Zusammensetzung; 20 min

3-Methyl-4-amino-N-äthyl-N- β -

hydroxyäthylanilinsulfat

Kaliumsulfat, wasserfrei

Kaliumcarbonat, wasserfrei

Kaliumbromid

4,5 g

4,5 g

3,5 g

1,3 g

Hydroxylaminsulfat	2,4 g
Natriumbicarbonat	1,6 g
Diaminopropanoltetraessigsäure	2,0 g
Wasser bis	1000 ml

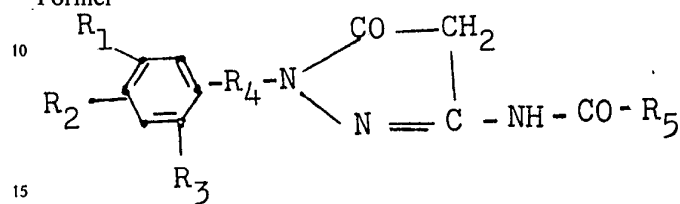
2. Stoppbad 2 min
3. Bleichbad 3 min
4. Fixierbad 3 min
5. Wässerung 5 min

Für die 40 °C-Verarbeitung verwendet man die oben angegebenen Bäder mit folgenden Zeitdauern:

- | | |
|----------------|-------------|
| 1. Entwicklung | 3 min, 15 s |
| 2. Stoppbad | 2 min |
| 3. Bleichbad | 3 min |
| 4. Fixierbad | 3 min |
| 5. Wässerung | 5 min |

Die mit einem Durchsichtsdensitometer ermittelten Dichtewerte ($D_{\max}$) sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

In der Tabelle werden die mit den der eingangs angegebenen Formel entsprechenden Pyrazolonbenzimidazolkupplern erhaltenen Ergebnisse verglichen mit Ergebnissen, die bei gleicher Arbeitsweise mit Purpurkupplern einer anderen Verbindungsklasse ermittelt werden. Es sind dies Verbindungen der



in der bedeuten:

Vergleichs-kuppler	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
V_1	$-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{O}-$	H	-	$-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$
V_2	H	H	H	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}-\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{matrix}$
V_3	Cl	$-\text{OCH}_3$	Cl	-	$-\text{CH}_2-\text{O}-$ $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ C_5H_{11}
V_4	Cl	Cl	Cl	-	$-\text{O}-$ $-\text{Cl}$ $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$
V_5	$-\text{SC}_2\text{H}_5$	H	H	-	$-\text{SO}_3\text{H}$
V_6	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	H	H	-	$-\text{CH}-\begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33} \end{matrix}$
V_7	Cl	Cl	Cl	-	$-\text{CH}_2-\text{O}-$ $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ C_5H_{11}
V_8	$-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	H	H	-	$-\text{SO}_3\text{H}$

Tabelle 1

Purpur- kuppler	Härter auftrag g/m ²	Schichtschmelzpunkte							
		direkt nach Behandlung (1,0 g/m ²): 100°C				drei Tage nach Behandlung (1,0 g/m ²): 100°C		ein Tag nach Behandlung (1,0 g/m ²): 100°C	
		Dmax Bad A 20°C	40°C	Bad B 20°C	40°C	Bad C 20°C	40°C	Bad D 20°C	40°C
VII	0,2	2,40		2,20		2,45	—*	2,00	—*
	1,0	2,10	2,05	2,00	1,90	2,20	2,10	1,70	1,60
VIII	0,2	2,50		2,20		2,50	—*	1,90	—*
	1,0	2,30	2,20	2,05	1,90	2,30	2,10	1,70	1,60
V ₁	0,2	1,05		1,00		2,40	—*	1,20—*	
	1,0	0,60	0,55	0,50	0,50	2,30	2,20	0,50	0,50
V ₂	0,2	1,00		1,10		2,50	—*	1,30	—*
	1,0	0,50	0,40	0,45	0,40	2,35	2,25	0,70	0,50
V ₃	0,2	1,00		1,10		2,35	—*	1,15	—*
	1,0	0,50	0,50	0,60	0,55	2,20	2,10	0,45	0,40
V ₄	0,2	0,90		1,00		2,30	—*	1,20	—*
	1,0	0,60	0,50	0,60	0,50	2,20	2,00	0,60	0,50

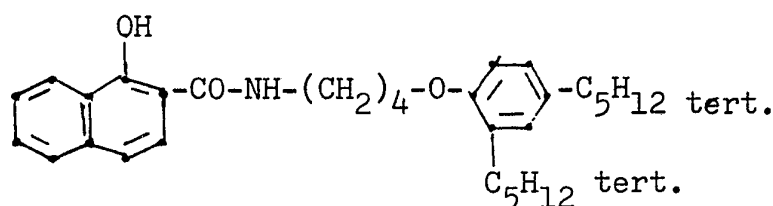
* Schicht schmilzt ab

Beispiel 2

Auf einen mit einer Haftschrift versehenen Cellulosetriacetat-Schichtträger werden nacheinander folgende Schichten aufgetragen:

1. Eine Lichthofschuttschicht, die pro m² 4 g Gelatine und

30 0,7 g kolloidales schwarzes Silber enthält,
2. eine 6 µ dicke rotempfindliche Schicht, die pro m²
35 mMol Silberhalogenid (95% AgBr, 5% AgI) 4 mMol eines
Blaugrünkupplers der Formel



und 6 g Gelatine enthält,

45

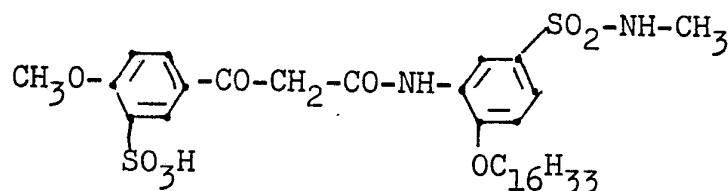
3. eine 0,5 µ dicke Gelatinezwischen-schicht,

4. eine 6 µ dicke grünempfindliche Schicht, die der des Beispiels 1 entspricht, die aber als Purpurkuppler die Verbindung I bzw. die Verbindung II enthält,

5. eine 0,5 µ dicke Gelatinezwischen-schicht,

6. eine Gelbfilterschicht, die pro m² 1,5 g Gelatine und 0,2 g kolloidales gelbes Silber enthält,

7. eine 6 µ dicke blauempfindliche Schicht, die pro m²
50 13 mMol Silberhalogenid (95% AgBr, 5% AgI), 2 mMol eines
Gelbkupplers der Formel



und 5 g Gelatine enthält,

8. eine 1 µ dicke Gelatineschuttschicht.

Das Material wird getrocknet. Danach werden Proben des Materials mit Härtungsmittel-Lösungen überschichtet, die sich von den Lösungen A-D aus Beispiel 1 lediglich durch den Gehalt an dem dort angegebenen Härtungsmittel unterscheiden. D. h. es wird verwendet als
Härterlösung A₁ eine 2,5% Lösung des in der Lösung A enthaltenen Härtungsmittels,

60 Härterlösung B₁ eine 3,0% Lösung,
Härterlösung C₁ eine 7,0% Lösung und
Härterlösung D₁ eine 1,0% Lösung.

Die Überschichtung der einzelnen Proben erfolgt so, dass je m² jeweils 0,5 g bzw. 1,5 g des Härtungsmittels aufgetragen
65 werden.

Die Proben werden anschliessend getrocknet und wie in Beispiel 1 beschrieben weiterverarbeitet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Purpur- kuppler	Härter auftrag g/m ²	Schmelzpunkt der Schichten direkt nach Auftragen von 1,5 g/m ² : 100°C				Schmelzpunkt der Schichten (Auftrag 1,5 g/m ²) nach 3 Tagen Lagerung: 100°C		Schmelzpunkt der Schich- ten (Auftrag 1,5 g/m ²) nach 1 Tag Lagerung: 100°C	
		Dmax Bad A 20°C	40°C	Bad B 20°C	40°C	Bad C 20°C	40°C	Bad D 20°C	40°C
I	0,5	2,20		2,20		2,30	-*	2,10	-
	1,5	2,10	2,10	2,05	2,00	2,30	2,20	2,05	1,90
II	0,5	2,25		2,30		2,35	-	2,15	-
	1,5	2,10	2,05	2,20	2,10	2,30	2,20	2,00	1,95
V ₅	0,5	0,90		0,95		2,40	-	1,30	-
	1,5	0,70	0,60	0,70	0,60	2,30	2,15	0,60	0,40
V ₆	0,5	0,95		0,90		2,35	-	1,40	-
	1,5	0,70	0,65	0,90	0,75	2,20	2,10	0,60	0,45
V ₇	0,5	1,00		1,00		2,30	-	1,30	-
	1,5	0,80	0,65	0,90	0,70	2,30	2,20	0,60	0,50
V ₈	0,5	1,00		1,00		2,45	-	1,35	-
	1,5	0,80	0,70	0,80	0,70	2,40	2,25	0,65	0,40

-* die Materialien sind für 40 °C nicht genügend gehärtet

Beispiel 3

Die Beispiele 1 und 2 werden wiederholt, wobei jedoch die dort zugegebenen wässrigen Härtungsmittel-Lösungen A-D bzw. A₁-D₁ mit jeweils einem der folgenden Zusätze je Liter Lösung verwendet werden:

- a) 10 g Gelatine
- b) 1 g Cellulosesulfat (Type SCS mittelviskos der Firma

KELCO Company, New Jersey, USA)

c) 50 g Natriumsulfat wasserfrei.

- 30 Eine Beeinflussung der Farbdichten durch die Zusätze ist nicht zu beobachten. Die nach Behandlung der Proben mit den oben beschriebenen Härtungsmittel-Lösungen erhaltenen Dichtewerte entsprechen den in den Tabellen 1 und 2 verzeichneten Werten.