

19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

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

11 CH 691 302 A5

51 Int. Cl.⁷: C 07 D 251/24
C 08 K 005/3492
G 03 C 001/815

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 02705/95

22 Anmeldungsdatum: 25.09.1995

30 Priorität: 10.10.1994 CH A3039/94-0
08.02.1995 CH A364/95-3
08.02.1995 CH A365/95-5

24 Patent erteilt: 29.06.2001

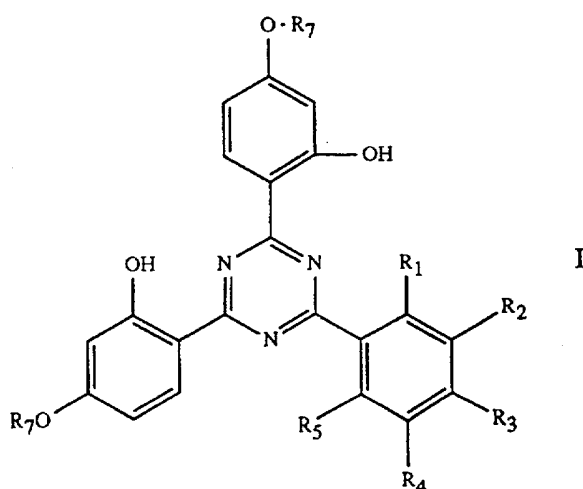
45 Patentschrift
veröffentlicht: 29.06.2001

73 Inhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.,
Klybeckstrasse 141, 4057 Basel (CH)

72 Erfinder:
Valet, Andreas, Dr., Binzen (DE)
Birbaum, Jean-Luc, Dr.,
Higashinada-ku/Kobe 658 (JP)
Toan, Vien Van, Dr., Lentigny (CH)
Knupp, Walter, Düringen (CH)

54 Bis-Resorcinyltriazine und deren Verwendung als Stabilisatoren für organisches Material oder für ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial.

57 Verbindungen der Formel I



worin R₁ und R₅, unabhängig voneinander, C₁-C₁₂-Alkyl bedeuten; R₂, R₃ und R₄, unabhängig voneinander, H, C₁-

C₁₂-Alkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₂-C₁₈-Alkenyloxy; Halogen; Trifluormethyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl; Phenyl; durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl; Phenoxy; oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy darstellen; die beiden Reste R₇ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeuten; oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeuten, welches durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, Halogen, -COOH, -COOR₈, -CONH₂, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀), -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)(R₁₀), -NHCOR₁₁, -CN, -OCOR₁₁, Phenoxy und/oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy substituiert ist; oder die Reste R₇ C₃-C₅₀-Alkyl darstellen, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH, Phenoxy oder C₇-C₁₈-Alkylphenoxy substituiert sein kann; oder die Reste R₇ C₃-C₆-Alkenyl; Glycidyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl; durch OH, C₁-C₄-Alkyl oder -OCOR₁₁ substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl; unsubstituiertes oder durch OH, Cl oder CH₃ substituiertes C₇-C₁₁-Phenylalkyl; durch OH oder -OCOR₁₁ substituiertes C₄-C₁₄-Alkenyl; -CO-R₁₂ oder -SO₂-R₁₃ bedeuten; und R₈ bis R₁₄ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, eignen sich hervorragend zur Stabilisierung von organischem Material, einschliesslich von fotografischem Aufzeichnungsmaterial.

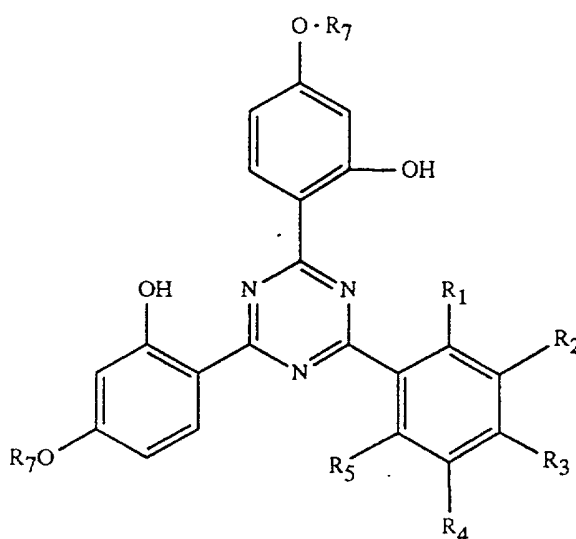
Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Verbindungen vom Typ des 2,4-Bis(2'-Hydroxyphenyl)-6-aryl-1,3,5-triazins, mithilfe dieser Verbindungen gegen Schädigung durch Licht, Wärme und Sauerstoff stabilisiertes organisches Material, insbesondere ein Überzugsmaterial oder ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, sowie die entsprechende Verwendung der Verbindungen als Stabilisatoren für organisches Material.

Will man die Lichtstabilität eines organischen Materials erhöhen, gibt man üblicherweise ein Lichtschutzmittel zu. Eine sehr häufig eingesetzte Klasse von Lichtschutzmitteln sind die UV-Absorber, die das Material durch Absorption der schädlichen Strahlung über Chromophore schützen. Eine wichtige Gruppe von UV-Absorbern stellen die Triphenyltriazine dar, wie sie unter anderem in den Publikationen EP-A-434 608, US-A-5 364 749, US-A-4 619 956 und EP-A-483 488 beschrieben werden. Einige Bis-Resorcinylderivate aus dieser Gruppe sind beispielsweise in den Publikationen CH-A-480 090, CH-A-484 695, US-A-3 249 608, US-A-3 244 708, US-A-3 843 371, US-A-4 826 978, EP-A-434 608, EP-A-520 938, GB-A-2 273 498 und WO-A-94/18 278 genannt.

Es wurde nun gefunden, dass gewisse Derivate des 2,4-Bis(2'-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazins überraschenderweise über besonders gute Stabilisatoreigenschaften verfügen.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Verbindung der Formel I



worin R₁ und R₅, unabhängig voneinander, C₁-C₁₂-Alkyl bedeuten; R₂, R₃ und R₄, unabhängig voneinander, H, C₁-C₁₂-Alkyl; C₂-C₆-Alkenyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; C₂-C₁₈-Alkenyloxy; Halogen; Trifluormethyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl; Phenyl; durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl; Phenyloxy; oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyloxy darstellen; die beiden Reste R₇ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeuten; oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeuten, welches durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, Halogen, -COOH, -COOR₈, -CONH₂, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀), -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)(R₁₀), -NHCOR₁₁, -CN, -OCOR₁₁, Phenoxy und/oder durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy substituiert ist; oder die Reste R₇ C₃-C₅₀-Alkyl darstellen, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH, Phenoxy oder C₇-C₁₈-Alkylphenoxy substituiert sein kann; oder die Reste R₇ C₃-C₆-Alkenyl; Glycidyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl; durch OH, C₁-C₄-Alkyl oder -OCOR₁₁ substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl; unsubstituiertes oder durch OH, Cl oder CH₃ substituiertes C₇-C₁₁-Phenylalkyl; durch OH oder -OCOR₁₁ substituiertes C₄-C₁₄-Alkenyl; -CO-R₁₂ oder -SO₂-R₁₃ bedeuten; R₈ C₁-C₁₈-Alkyl; C₃-C₁₈-Alkenyl; durch O, NH, NR₉ oder S unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C₃-C₅₀-Alkyl; durch -P(O)(OR₁₄)₂, -N(R₉)(R₁₀) oder -OCOR₁₁ und/oder OH substituiertes C₁-C₄-Alkyl; Glycidyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl; Phenyl; C₇-C₁₄-Alkylphenyl oder C₇-C₁₁-Phenylalkyl bedeutet; R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl; C₃-C₁₂-Alkoxyalkyl; C₄-C₁₆-Dialkylaminoalkyl oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl bedeuten oder R₉ und R₁₀ zusammen C₃-C₉-Alkylen oder -Oxaalkylen oder -Azaalkylen bedeuten; R₁₁ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet; oder C₃-C₅₀-Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann; R₁₂ C₁-C₁₈-Alkyl; Phenyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; Phenoxy; C₁-C₁₂-Alkylamino; Phenylamino; Tolylamino oder Naphthylamino bedeutet;

R₁₃ C₁-C₁₂-Alkyl; Phenyl; Naphthyl oder C₇-C₁₄-Alkylphenyl bedeutet; und

R₁₄ C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl bedeutet.

Treten mehrere gleichnamige Reste innerhalb derselben Verbindung auf, so können diese gleich oder auch, im Rahmen der angegebenen Bedeutungsmöglichkeiten, unterschiedlich sein; beispielsweise können die Reste R₇ in einer Verbindung Formel I gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben. Bevorzugt sind in Verbindungen der Formel 1 die Reste R₇ gleich.

Von besonderem technischem Interesse sind Verbindungen der Formel I, deren zum Triazinring p-ständige Hydroxylgruppen verethert sind, d.h. deren Reste R₇ ungleich Wasserstoff sind.

Ein Substituent Halogen bedeutet -F, -Cl, -Br oder -I; bevorzugt ist -F, -Cl oder -Br, vor allem -Cl.

Alkylphenyl bedeutet durch Alkyl substituiertes Phenyl; C₇-C₁₄-Alkylphenyl umfasst beispielsweise Methylphenyl (Tolyl), Dimethylphenyl (Xylol), Trimethylphenyl (Mesityl), Ethylphenyl, Propylphenyl, Butylphenyl, Dibutylphenyl, Pentylphenyl, Hexylphenyl, Heptylphenyl, Octylphenyl.

Phenylalkyl bedeutet durch Phenyl substituiertes Alkyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl umfasst beispielsweise Benzyl, α-Methylbenzyl, α,α-Dimethylbenzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl, Phenylpentyl.

Glycidyl bedeutet 2,3-Epoxypropyl.

n-Alkyl oder Alkyl-n bezeichnet einen unverzweigten Alkylrest.

Durch O, NH, NR₃ oder S unterbrochenes und gegebenenfalls durch OH substituiertes Alkyl kann allgemein eines oder mehrere der genannten Heteroatome enthalten, wobei Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome nicht benachbart auftreten. In der Regel stehen Heteroatom in der Alkylkette und Hydroxy nicht vicinal; vorzugsweise bindet ein Kohlenstoffatom der Alkylkette an höchstens 1 Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome.

Die Reste R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ als Alkyl stellen, im Rahmen der angegebenen Definitionen, verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl dar wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl. Bevorzugt sind R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ als Alkyl kurzkettig, z.B. C₁-C₈-Alkyl, vor allem C₁-C₄-Alkyl wie Methyl oder Butyl. R₁, R₃ und R₅ sind vor allem bevorzugt als Methyl, Ethyl oder Isopropyl.

R₂, R₃ und R₄ sind vorzugsweise H, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Phenyl oder Phenoxy; besonders H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl. Vor allem bevorzugt sind R₂ und R₄ als H, Methyl oder Methoxy, R₃ vor allem als C₁-C₄-Alkyl oder Methoxy.

C₁-C₄-Alkyl bedeutet vor allem Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, 2-Methylpropyl oder tertiär-Butyl.

R₉ oder R₁₀ als C₄-C₁₆-Dialkylaminoalkyl bedeuten Alkyl, welches durch Dialkylamino substituiert ist, wobei der gesamte Rest 4 bis 16 Kohlenstoffatome enthält. Beispiele dafür sind (CH₃)₂N-CH₂CH₂-; (C₂H₅)₂N-CH₂CH₂-; (C₃H₇)₂N-CH₂CH₂-; (C₄H₉)₂N-CH₂CH₂-; (C₅H₁₁)₂N-CH₂CH₂-; (C₆H₁₃)₂N-CH₂CH₂-; (CH₃)₂N-CH₂CH₂CH₂-; (C₂H₅)₂N-CH₂CH₂CH₂-; (C₃H₇)₂N-CH₂CH₂CH₂-; (C₄H₉)₂N-CH₂CH₂CH₂-; (C₅H₁₁)₂N-CH₂CH₂CH₂-; (C₆H₁₃)₂N-CH₂CH₂CH₂-.

R₉ und R₁₀ in der gemeinsamen Bedeutung C₃-C₉-Alkylen oder -Oxaalkylen oder -Azaalkylen stellen, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, allgemein einen 5- bis 9-gliedrigen Ring dar, der 3 bis 9 Kohlenstoffatome enthält und weitere Stickstoff- oder Sauerstoffatome enthalten kann, wobei direkt benachbarte Stickstoff- oder Sauerstoffatome (Strukturen vom Typ Hydrazin, Oxylamin oder Peroxid) ausgeschlossen sind. Beispiele dafür sind u.a. Pyrrolidino, Piperidino, Piperazino, Morpholino.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel I, worin die Reste R₁, R₃ und R₅ gleich sind, vor allem diejenigen, worin R₂ und R₄ gleichzeitig H sind; besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen, worin R₁, R₃ und R₅ Methyl sind.

R₇ als unsubstituiertes oder substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclohexyl, Hydroxycyclohexyl oder Acetyloxycyclohexyl; bevorzugt ist Cyclohexyl.

Tragen Alkylreste weitere Substituenten oder stellen einzelne Reste Alkylen dar, können freie Valenzen sowie Bindungen an Substituenten von demselben oder von verschiedenen Kohlenstoffatomen ausgehen. Vorzugsweise gehen Bindungen zu Heteroatomen von verschiedenen Kohlenstoffatomen aus.

So umfasst R₇ als substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl beispielsweise Hydroxyalkyl wie 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxypropyl; Alkoxyhydroxyalkyl wie 2-Hydroxy-3-methoxypropyl, 2-Hydroxy-3-ethoxypropyl, 2-Hydroxy-3-butoxypropyl, 2-Hydroxy-3-hexoxypropyl oder 2-Hydroxy-3-(2-ethylhexyloxy)propyl; Alkoxy-carbonylalkyl wie Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, Octyloxycarbonylmethyl, 1-Octyloxycarbonyl-1-methyl-methyl, 1-Octyloxycarbonyl-1-ethyl-methyl oder 1-Octyloxycarbonyl-1-hexyl-methyl; oder Alkanoyloxyalkyl oder Alkenoyloxyalkyl wie 2-(Acetyloxy)-ethyl, 2-Acryloxyethyl oder 2-Methacryloxyethyl; oder beispielsweise 3-Acryloxy- oder 3-Methacryloxy-2-hydroxypropyl.

R₇ als Alkyl, das durch OH, Alkoxy, Phenoxy, -COOR₈, und/oder -OCOR₁₁ substituiert ist, umfasst beispielsweise folgende Bedeutungen:

-CH₂CH(OH)CH₂O-R₁₉, worin R₁₉ eine der oben für Alkyl angegebenen Bedeutungen hat oder z.B. Phe-

nyl, Acetyl, Propionyl darstellen kann; oder Alkyloxycarbonylalkyl wie z.B. $-\text{CH}(\text{R}_{20})-(\text{CH}_2)_p-\text{COOR}_8$, worin p die Zahl 0 oder eine ganze Zahl aus dem Bereich 1–9 darstellt und R_{20} Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl ist und wobei die Summe aus p und der Anzahl der Kohlenstoffatome in R_{20} nicht grösser als 17 ist; und R_8 $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkyl ist; als Beispiele für solche Reste seien genannt $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_{12-14}-\text{CH}_3$.

R_7 , R_8 und R_{11} als durch 0 unterbrochenes und gegebenenfalls durch OH substituiertes Alkyl kann ein oder mehrere O unterbrochen und durch ein oder mehrere OH substituiert sein. Vorzugsweise sind diese Reste durch mehrere O, z.B. 2–12 Sauerstoffatome, unterbrochen und unsubstituiert oder durch 1–2 OH substituiert. Bevorzugt entsprechen R_8 oder R_{11} in dieser Bedeutung der Formel $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}\text{O})_n$, R_{18} , und R_7 einer der Formeln $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}\text{O})_n$, R_{18} oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}\text{O})_n$, wobei n eine Zahl aus dem Bereich 1–16, insbesondere aus dem Bereich 2–12, vor allem 4–10, darstellt, R_{15} H oder Methyl ist und R_{18} H, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder $\text{C}_7\text{--C}_{10}$ -Alkylphenyl bedeutet. Ein typisches Beispiel für solche Reste ist Polyoxyethylen, beispielsweise solches mit 4–10 Ethylenoxy-Einheiten, welches am Kettenende eine freie Hydroxylgruppe trägt oder durch Alkyl abgesättigt ist.

R_2 , R_3 , R_4 , R_7 , R_8 als Alkenyl umfasst im Rahmen der angegebenen Bedeutungen u.a. Allyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Octadec-2-enyl, n-Octadec-4-enyl.

Verbindungen der Formel I, welche in R_2 , R_3 , R_4 , R_7 , R_8 eine ethylenische Doppelbindung enthalten, eignen sich auch zum Einbau in geeignete Polymere durch Copolymerisation. Der Einbau kann z.B. gemäss den in US-A-5 198 498 beschriebenen Verfahren oder in Analogie zu solchen Verfahren erfolgen. Die entsprechenden Verbindungen sind daher von gesondertem Interesse.

Von besonderem technischem Interesse sind auch solche Verbindungen der Formel 1, worin mindestens einer der Reste R_2 , R_3 und R_4 verschieden von H ist. Von Interesse sind ferner Verbindungen der Formel 1, worin 2 der Reste R_2 , R_3 und R_4 oder alle 3 Reste verschieden von H sind.

Einen Gegenstand von hervorgehobenem Interesse bilden Verbindungen der Formel I, worin

R_1 und R_5 , unabhängig voneinander, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl bedeuten;

R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, H, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{--C}_6$ -Alkenyl, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkoxy, Cl, F, Phenyl oder Phenoxy darstellen; darunter besonders solche, worin

R_1 und R_5 , unabhängig voneinander, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl bedeuten;

R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, H, $\text{C}_1\text{--C}_6$ -Alkyl, Allyl, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxy, Cl, F oder Phenyl darstellen.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel 1, worin

R_7 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl; oder $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkyl bedeuten, welches durch OH, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkoxy, $\text{C}_3\text{--C}_6$ -Alkenyloxy, -Cl, -F, -COOH, -COOR₈, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀), -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)(R₁₀), -NHCOR₁₁, -CN, -OCOR₁₁, Phenoxy und/oder durch $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy substituiert ist; oder die Reste R_7 $\text{C}_3\text{--C}_{50}$ -Alkyl darstellen, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH, Phenoxy oder $\text{C}_7\text{--C}_{18}$ -Alkylphenoxy substituiert sein kann; oder die Reste R_7 $\text{C}_3\text{--C}_6$ -Alkenyl; Glycidyl; $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl; durch OH, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl oder -OCOR₁₁ substituiertes $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder durch OH, Cl oder CH₃ substituiertes $\text{C}_7\text{--C}_{11}$ -Phenylalkyl; durch OH oder -OCOR₁₁ substituiertes $\text{C}_4\text{--C}_{14}$ -Alkenyl; oder -CO-R₁₂ bedeuten;

R_8 $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl; $\text{C}_3\text{--C}_{18}$ -Alkyl; durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes $\text{C}_3\text{--C}_{50}$ -Alkyl; durch -P(O)(OR₁₄)₂, -N(R₉)(R₁₀) oder -OCOR₁₁ und/oder OH substituiertes $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl; Glycidyl; $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl; Phenyl oder $\text{C}_7\text{--C}_{11}$ -Phenylalkyl bedeutet;

R_{11} $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet; oder $\text{C}_3\text{--C}_{50}$ -Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann; und

R_{12} $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl; Phenyl; Cyclohexyl; $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkoxy; Phenoxy bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin

R_7 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl; oder $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl darstellt, welches durch OH, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkoxy, $\text{C}_3\text{--C}_6$ -Alkenyloxy, Phenoxy, -COOR₈, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀) und/oder -OCOR₁₁ substituiert ist; oder R_7 $-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}\text{O})_n$, R_{18} oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHR}_{15}\text{O})_n$, R_{18} ist, wobei n eine Zahl aus dem Bereich 1–12 darstellt; oder die Reste R_7 $\text{C}_3\text{--C}_6$ -Alkenyl; Glycidyl; $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl; durch OH oder -OCOR₁₁ substituiertes $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl; $\text{C}_7\text{--C}_{11}$ -Phenylalkyl; durch OH oder -OCOR₁₁ substituiertes $\text{C}_4\text{--C}_{14}$ -Alkenyl; oder -CO-R₁₂ bedeuten;

R_8 $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl; $\text{C}_3\text{--C}_8$ -Alkenyl; durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes $\text{C}_3\text{--C}_{50}$ -Alkyl; durch -P(O)(OR₁₄)₂ oder -OCOR₁₁ und/oder OH substituiertes $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl; $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl; Phenyl oder $\text{C}_7\text{--C}_{11}$ -Phenylalkyl bedeutet;

R_{11} $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet;

R_{12} $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl oder Phenyl bedeutet;

R_{14} $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl bedeutet;

R_{15} H oder Methyl ist; und

R_{18} H, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkyl, Phenyl oder $\text{C}_7\text{--C}_{18}$ -Alkylphenyl bedeutet.

Vor allem bevorzugt sind darunter Verbindungen der Formel I, worin

R_1 und R_5 Methyl sind;

R₂, R₃ und R₄ H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, -Cl oder Phenyl darstellen;
 die Reste R₇ gleich sind und Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl sind; oder durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₃-C₅-
 Alkenyloxy, Phenoxy, -COOR₈ und/oder -OCOR₁₁ substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl darstellen; oder R₇
 -(CH₂CHR₁₅-O)_n-R₁₈ oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)_n-R₁₈ ist, wobei n eine Zahl aus dem Be-
 5 reich 1-12 darstellt; oder die Reste R₇ C₅-C₁₂-Cycloalkyl; durch OH substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl;
 oder durch OH substituiertes C₄-C₁₄-Alkenyl bedeuten;

R₈ C₁-C₁₂-Alkyl;

R₁₁ C₁-C₄-Alkyl bedeutet und

R₁₈ H oder C₁-C₈-Alkyl ist.

10 Verbindungen der Formel I, worin

R₇ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder eine Gruppe einer der Formeln -CH₂CH(OH)CH₂O-R₁₉,
 CH₂-CH(OH)R₂₀, $\text{--}\underset{\text{R}_{21}}{\text{CH}}\text{--}\underset{\text{R}_{21}}{\text{CH}}\text{--}\text{OH}$ oder -C(R₂₂)(R₂₃)-(CH₂)_p-COOR₈ ist, worin p die Zahl 0 oder eine
 ganze Zahl aus dem Bereich 1-9 darstellt,

R₈ C₁-C₈-Alkyl;

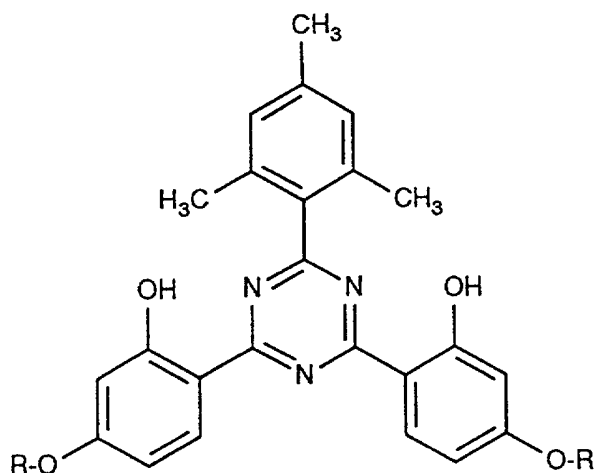
R₁₉ C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₅-Alkenyl oder Phenyl bedeutet;

R₂₀ Wasserstoff, C₁-C₁₆-Alkyl oder C₄-C₈-Alkenyl ist;

R₂₁ geradkettiges C₄-C₁₀-Alkylen; und

20 im Fall, dass p 0 ist R₂₂ und R₂₃, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₁₆-Alkyl, und
 im Fall, dass p eine Zahl aus dem Bereich 1-9 darstellt, R₂₂ und R₂₃ Wasserstoff sind; insbesondere
 solche, worin R₁, R₃ und R₅ Methyl sind und R₂ und R₄ Wasserstoff darstellen, stellen einen Gegen-
 stand von besonders hervorgehobenem Interesse dar.

25 Typische Verbindungen der Formel I sind beispielsweise die folgenden (geradkettige Reste sind mit
 -n gekennzeichnet):



(1) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₂H₅

(2) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₄H₉-n

(3) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C(CH₃)₃

50 (4) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH₂-CH(CH₃)-CH₃

(4a) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH(CH₃)-C₂H₅

(5) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(-CH(CH₃)-C₂H₅ / -CH(CH₃)-C₃H₇-n) (1:1)

(6) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₆H₁₃-n

(7) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH₂-CH(C₂H₅)-C₄H₉-n

55 (8) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₁₂H₂₅ (Isomerenmischung)

(8d) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₆H₅

(8x) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(-C₁₂H₂₅ / -C₁₃H₂₇) (Isomerenmischung)

(9) R = C₆H₁₃-n

(10) R = CH₂-CH(C₂H₅)-C₄H₉-n

60 (11) R = C₈H₁₇ (Isomerenmischung)

(12) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂-CH₂-O)₇-CH₃

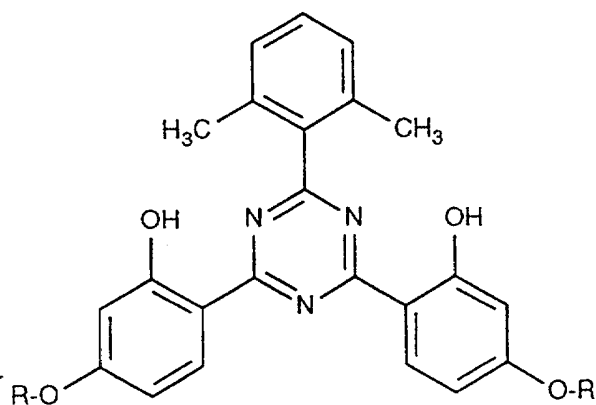
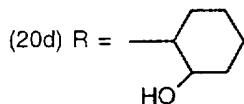
(13) R = CH(CH₃)-CO-O-C₂H₅

(14) R = CH(C₄H₉-n)-CO-OC₂H₅

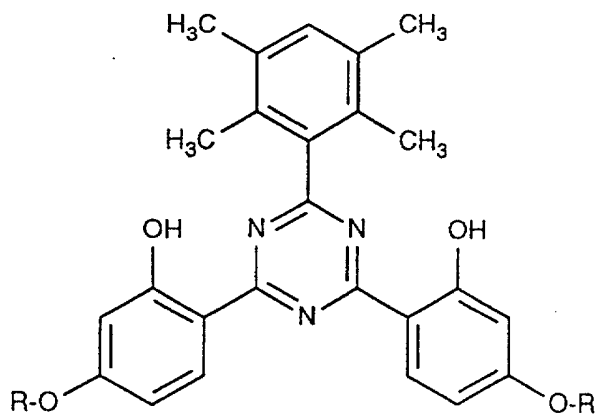
(15) R = -(CH₂)₅-CO-O-C₂H₅

65 (15a) R = CH(C₂H₅)-CO-OC₂H₅

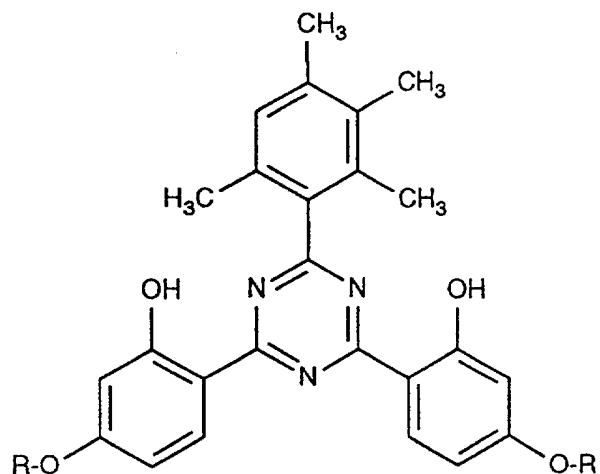
- (15b) $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$
 (15c) $R = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-OC}_8\text{H}_{17}$ (Isomerenmischung)
 (16) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{O-CO-CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$
 (17) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$
 (20a) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-C}_4\text{H}_9\text{-n}$
 (20b) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-(CH}_2)_2\text{-CH=CH}_2$
 (20c) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-(CH}_2)_6\text{-CH=CH}_2$



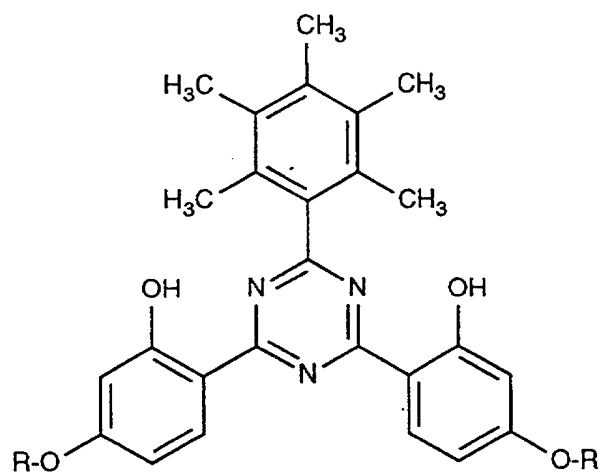
- (21) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$
 (22) $R = \text{C}_8\text{H}_{17}$ (Isomerenmischung)
 (22a) $R = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-n}$



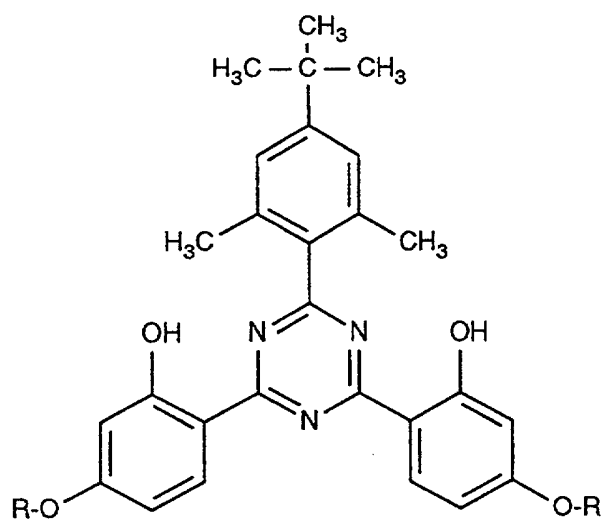
- (23) $R = \text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$
 (24) $R = \text{-(CH}_2)_{10}\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$



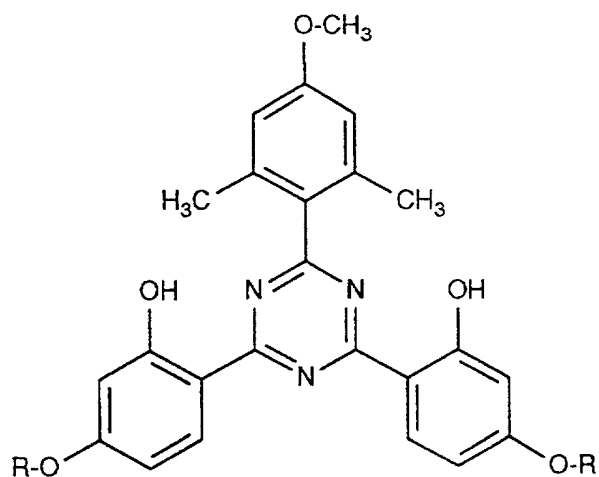
- 20 (25) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₄H₉-n
 (26) R = CH₂-CH(OH)-C₆H₁₃-n



- 40 (27) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₄H₉-n
 (28) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₁₂H₂₅ (Isomerenmischung)

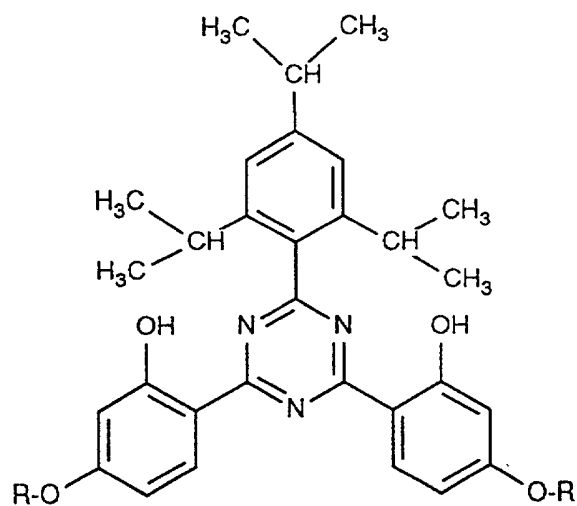


- 65 (29) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₄H₉-n
 (30) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₆H₅

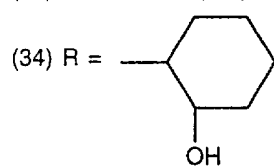


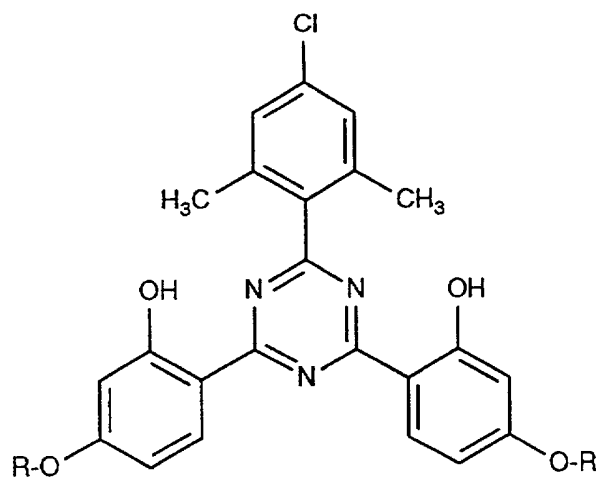
20 (31) $R = \text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$

(32) $R = \text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$



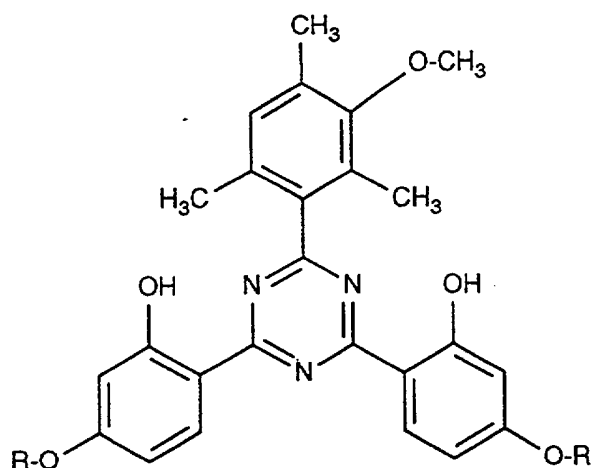
45 (33) $R = \text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$





(35) R CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₄H₉-n

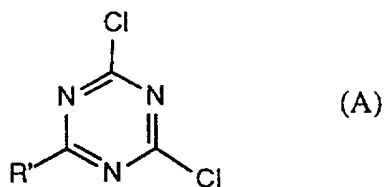
(36) R C₆H₁₃-n



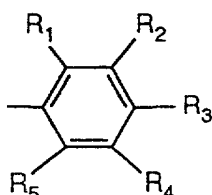
(37) R = CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₄H₉-n.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I kann in Analogie zu einer der in EP-A-434 608 oder in der Publikation von H. Brunetti und C.E. Lüthi, Helv. Chim. Acta 55, 1566 (1972), angegebenen Methoden durch Friedel-Crafts-Addition von Halogentriazin an entsprechende Phenole erfolgen. Daran kann sich eine weitere Umsetzung nach bekannten Methoden anschliessen zu Verbindungen der Formel 1, worin R₇ ungleich Wasserstoff ist; solche Umsetzungen und Verfahren sind beispielsweise beschrieben in EP-A-434 608, Seite 15, Zeile 11, bis Seite 17, Zeile 1.

Zweckmässig geht man zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1 von einem Äquivalent einer Verbindung der Formel (A) aus,



5 worin R' einen Rest der Formel



10 oben für Formel I angegebenen Bedeutungen haben, und lässt dieses mit zwei Äquivalenten Resorcin reagieren.

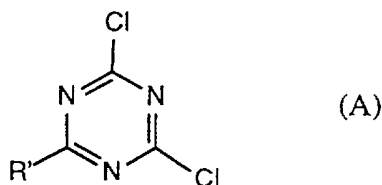
Die Umsetzung geschieht in an sich bekannter Weise, indem die Edukte in einem inerten Lösemittel in Gegenwart von wasserfreiem AlCl_3 zur Reaktion gebracht werden. Aluminiumtrichlorid und Resorcin werden dabei zweckmässig im Überschuss eingesetzt, beispielsweise kann Aluminiumtrichlorid in 5–15% molarem Überschuss und das Phenol in 1–30%, insbesondere in 5–20% molarem Überschuss verwendet werden.

15 Als Lösemittel kommen beispielsweise Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, SO_2 - oder SO_2 -Gruppen enthaltende Kohlenwasserstoffe oder nitrierte aromatische Kohlenwasserstoffe in Frage; bevorzugt sind hochsiedende Kohlenwasserstoffe wie Ligroin, Petrolether, Toluol oder Xylol, oder Sulfolan.

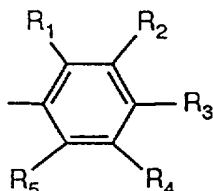
20 Die Temperatur ist allgemein nicht kritisch; meist wird bei Temperaturen gearbeitet, die zwischen 20°C und dem Siedepunkt des Lösemittels liegen, beispielsweise zwischen 50°C und 150°C . Die Aufarbeitung kann nach gängigen Methoden erfolgen, z.B. durch Extraktions- und Separationsschritte, Filtration und Trocknen; im Bedarfsfall können weitere Reinigungsschritte vorgenommen werden wie z.B. Umkristallisation.

25 Freie phenolische Hydroxylgruppen des Umsetzungsproduktes in p-Stellung zum Triazinring können anschliessend in bekannter Weise verethert oder verestert werden. Zur Herstellung der Phenolether werden die freien Phenole vorzugsweise mit Epoxiden oder Halogeniden, besonders mit Glycidylverbindungen oder geeigneten Chloriden oder Bromiden zur Reaktion gebracht.

Die Ausgangsverbindungen der Formel (A)



40 worin R' einen Rest der Formel



45 oben für Formel I angegebenen Bedeutungen haben, sind ebenfalls neue Verbindungen und stellen als solche einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

50 Ausgangsverbindungen der Formel (A) können beispielsweise durch die Umsetzung von Cyanurchlorid mit einem entsprechend substituierten Phenylmagnesiumhalogenid hergestellt werden (Grignard-Reaktion). Die Reaktion kann ebenfalls in bekannter Weise ausgeführt werden, beispielsweise in Analogie zu dem in EP-A-577 559 beschriebenen Verfahren. Dazu wird zunächst durch Umsetzung einer Verbind-

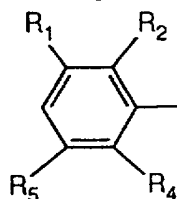
55 dung der Formel X' -, worin X' Cl oder Br bedeutet, mit metallischem Magnesium in

60 einem Ether, beispielsweise in Diethylether oder in Tetrahydrofuran (THF), das Phenylmagnesiumhalogenid hergestellt. Dieses Reagens wird anschliessend mit Cyanurchlorid zur Verbindung der Formel (A) umgesetzt, vorzugsweise geschieht dies unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit, beispielsweise unter Stickstoff. Die folgende Aufarbeitung kann wiederum auf bekannte Weise geschehen, z.B. durch Verdünnen mit einem organischen Lösemittel, beispielsweise Toluol, Hydrolyse restlichen Phenyl-

magnesiumhalogenids mit wässriger HCl, sowie Abtrennen, Trocknen und Einengen der organischen Phase.

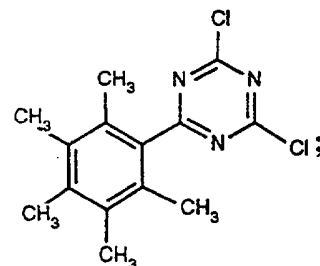
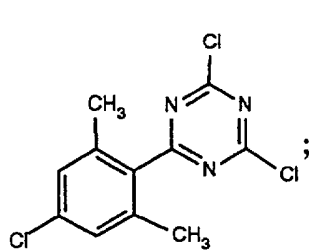
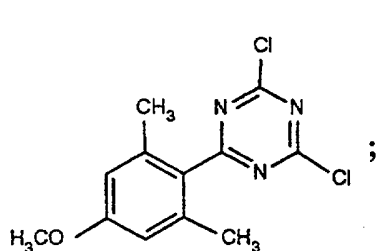
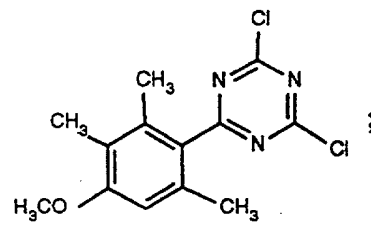
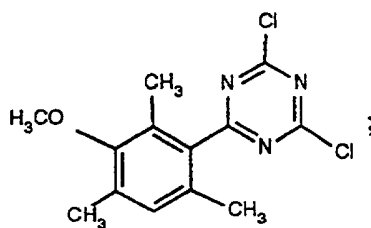
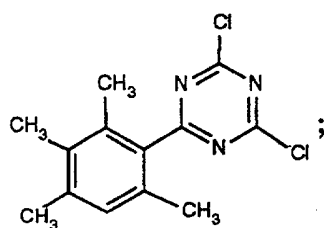
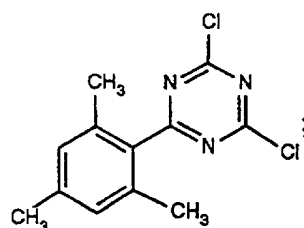
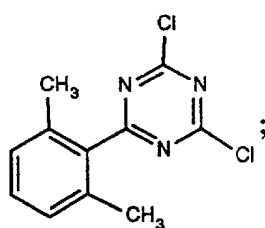
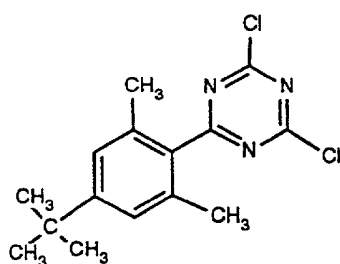
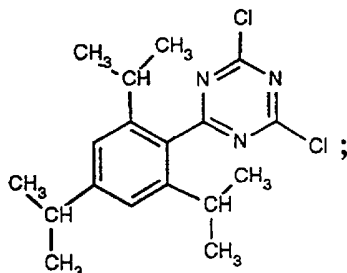
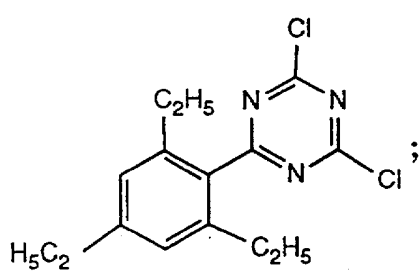
Die Ausgangsverbindungen der Formel (A) können auch durch Friedel-Crafts-Reaktion einer Verbin-

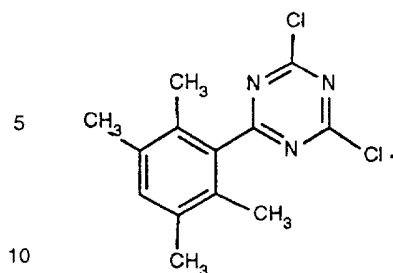
dung der Formel



Analogie zu dem in GB-A-884 802 beschriebenen Verfahren.

Beispiele für Ausgangsverbindungen der Formel (A) sind unter anderem die folgenden Verbindungen:





Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I sind verwendbar als Stabilisatoren für organische Materialien gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff oder Hitze. Ganz besonders eignen sich die erfindungsgemässen Verbindungen als Lichtstabilisatoren (UV-Absorber). Solche zu stabilisierenden Materialien können z.B. Öle, Fette, Wachse, fotografisches Material, Kosmetika oder Biocide sein. Von besonderem Interesse ist die Verwendung in polymeren Materialien, wie sie in Kunststoffen, Kautschuken, Anstrichstoffen oder Klebstoffen vorliegen. Beispiele für Polymere und andere Substrate, die auf diese Weise stabilisiert werden können, sind die folgenden:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z.B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z.B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (VLDPE).

Polyolefine, d.h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).
 b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z.B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z.B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylenotypen (z.B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z.B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (z.B. C₅-C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z.B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

5. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α -methylstyrol).

6. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z.B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem

Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z.B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z.B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z.B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

8. Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlórsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

9. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymeren.

11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenolykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.

16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomen oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide («RIM-Polyamidsysteme»).

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z.B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.

25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aro-

matischen Glycidylverbindungen ableiten, z.B. Produkte von Bisphenol-Adiglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z.B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt worden.

27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymer-homolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophonharze und Derivate.

28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z.B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Zusammensetzung enthaltend

A) ein gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Hitze empfindliches organisches Material, und

B) als Stabilisator eine Verbindung der Formel I.

Die Menge des zu verwendenden Stabilisators richtet sich nach dem zu stabilisierenden organischen Material und der beabsichtigten Verwendung des stabilisierten Materials. Im Allgemeinen enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung auf 100 Gew.-Teile der Komponente A 0,01 bis 15, besonders 0,05 bis 10, und vor allem 0,1 bis 5 Gew.-Teile des Stabilisators (Komponente B).

Der Stabilisator (Komponente B) kann auch ein Gemisch sein von zwei oder mehr erfindungsgemässen Verbindungen. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können ausser dem Stabilisator der Formel 1 noch andere Stabilisatoren oder sonstige Zusätze enthalten, wie z.B. Antioxidantien, weitere Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, Phosphite oder Phosphonite. Beispiele hierfür sind die folgenden Stabilisatoren:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z.B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, z.B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.6. Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6- α -methylcyclohexyl]-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6- α -methylbenzyl]-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.

1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.

1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-

tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

1.10. Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.11. Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-monoethylesters.

1.12. Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.13. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.14. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.15. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.16. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.17. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C).

1.19. Aminische Antioxidantien, wie z.B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethylendiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2,4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

2.4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylidithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitritotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracetat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]decan, Umsetzungsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan und Epichlorhydrin.

2.7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-

triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triposphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isocetyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

5. Hydroxylamine wie z.B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen.

6. Nitrone wie z.B. N-Benzyl-alpha-phenyl-nitron, N-Ethyl-alpha-methyl-nitron, N-Octyl-alpha-heptyl-nitron, N-Lauryl-alpha-undecyl-nitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Ocatadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-hexadecyl-nitron, Nitrone abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talgfettaminen.

7. Thiosynergisten wie z.B. Thiodipropionsäure-di-laurylester oder Thiodipropionsäure-distearylester.

8. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis(β -dodecylmercapto)-propionat.

9. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

10. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

11. Nukleierungsmittel, wie z.B. anorganische Stoffe wie z.B. Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen wie Mono- oder Polycarbonsäuren sowie ihre Salze wie z.B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylethylsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen wie z.B. ionische Copolymerisate («Ionomere»).

12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern.

13. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

14. Benzofuranone bzw. Indolinone, wie z.B. in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A-5 175 312, US-A-5 216 052, US-A-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102 beschrieben, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]-benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-(2-hydroxyethoxy)phenyl)-benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

Die Art und Menge der zugesetzten weiteren Stabilisatoren wird von der Art des zu stabilisierenden Substrates und dessen Verwendungszweck bestimmt; häufig werden 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das zu stabilisierende Polymer, verwendet.

Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I einsetzen in Zusammensetzungen, die als Komponente A ein synthetisches organisches Polymer, insbesondere ein

thermoplastisches Polymer, ein Bindemittel für Überzüge wie beispielsweise Lacke, oder ein fotografisches Material enthalten.

Als thermoplastische Polymere kommen beispielsweise Polyolefine sowie Polymere in Frage, die Heteroatome in der Hauptkette enthalten. Bevorzugt sind auch solche Zusammensetzungen, worin Komponente A ein thermoplastisches Polymer ist, das Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, insbesondere Stickstoff oder Sauerstoff, in der Hauptkette enthält.

Polymere, die Heteroatome in der Hauptkette enthalten, sind vor allem O, S und/oder N enthaltende Polymere. Beispiele für solche Polymere sind die folgenden Klassen von thermoplastischen Polymeren:

1. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z.B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

2. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

3. Polyamide und Copolyamide, z.B. solche, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einen Elastomer als Modifikator, z.B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid, Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymeren der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z.B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide («RIM-Polyamidsysteme»).

4. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.

5. Polyester, z.B. solche, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

6. Polycarbonate und Polyestercarbonate, insbesondere aromatische Polycarbonate, wie z.B. solche basierend auf 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan oder 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

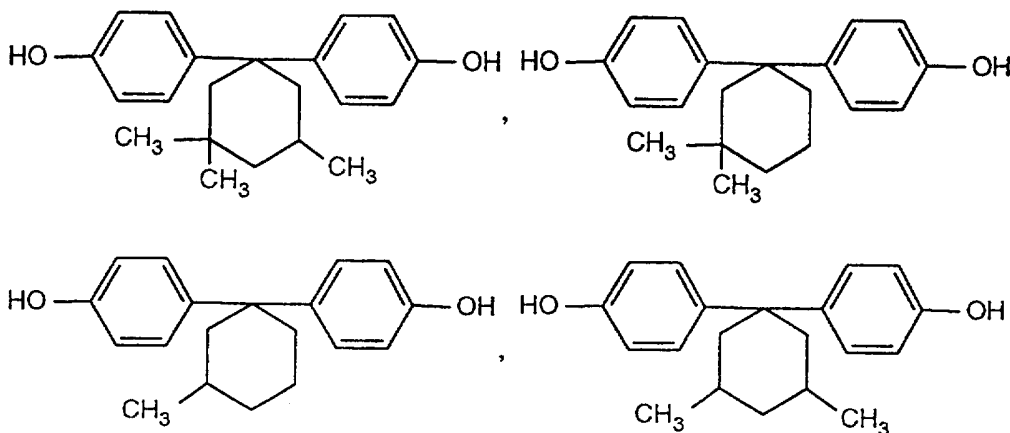
7. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone, insbesondere aromatische Polymere dieser Klasse.

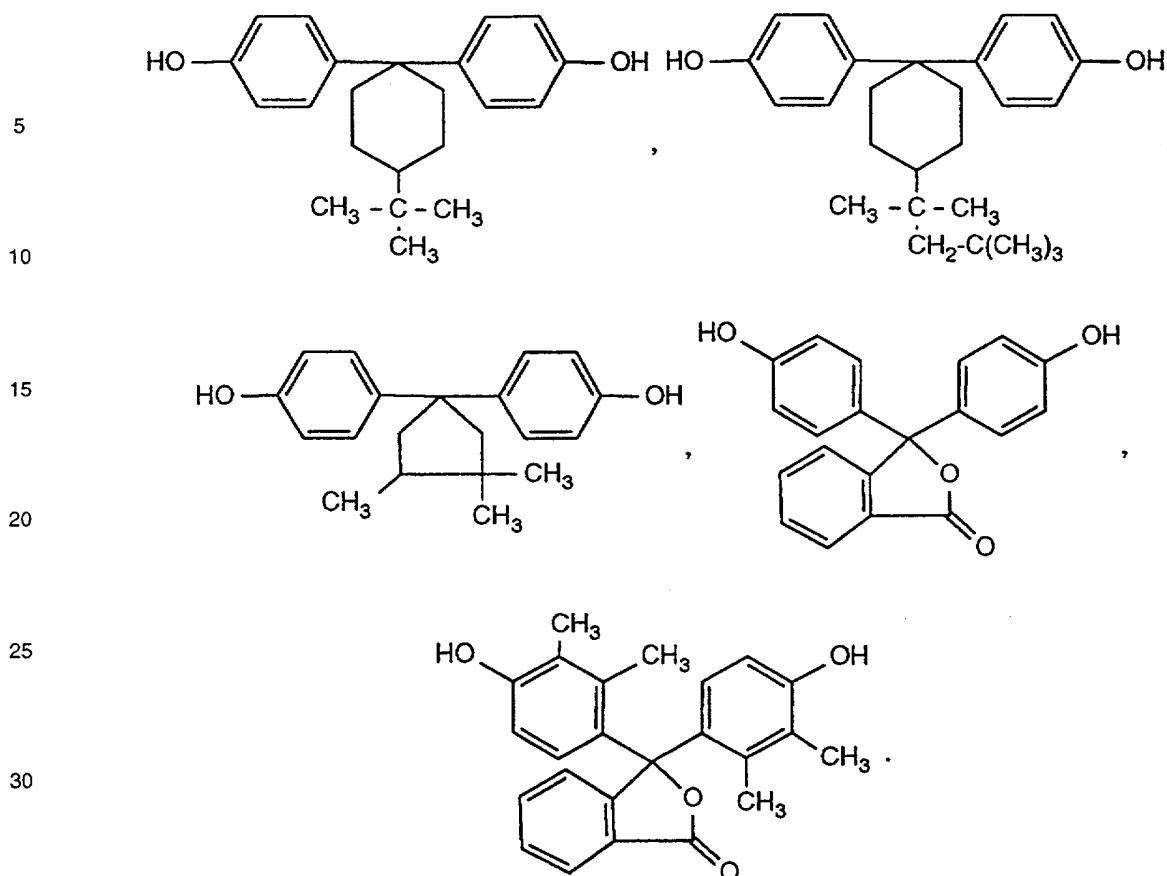
8. Mischungen (Polyblends) solcher Polymerer untereinander oder mit anderen Polymeren, z.B. mit Polyolefinen, Polyacrylaten, Polydienen oder anderen Elastomeren als Schlagzähmodifikatoren.

Bevorzugt sind darunter die Polycarbonate, Polyester, Polyamide, Polyacetale, Polyphenylenoxide und Polyphenylensulfide, insbesondere aber die Polycarbonate. Darunter sind insbesondere solche Polymere zu verstehen, deren konstitutionelle Repetiereinheit (constitutional repeating unit) der Formel

$$\left[\text{O} - \text{A} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} \right]$$
 entspricht, worin A einen divalenten phenolischen Rest darstellt. Beispiele für

A sind u.a. in US-A-4 960 863 und DE-A-3 922 496 genannt. A kann beispielsweise abgeleitet sein von Hydrochinon, Resorcin, von Dihydroxybiphenylen oder Bisphenolen im weitesten Sinn wie Bis(hydroxyphenyl)-alkanen, -cycloalkanen, -sulfiden, -ethern, -ketonen, -sulfonen, -sulfoxiden, α, α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzolen, z.B. von den Verbindungen 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, oder von den Verbindungen der Formeln





Von Interesse sind auch Zusammensetzungen, worin Komponente (A) ein Polyolefin ist, beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen.

Die Einarbeitung in die organischen Polymere, beispielsweise in die synthetischen organischen, insbesondere thermoplastischen Polymere, kann durch Zusatz der erfindungsgemässen Verbindungen und gegebenenfalls weiterer Additive nach den in der Technik üblichen Methoden erfolgen. Die Einarbeitung kann zweckmässig vor oder während der Formgebung, beispielsweise durch Mischen der pulverförmigen Komponenten oder durch Zusatz des Stabilisators zur Schmelze oder Lösung des Polymeren, oder durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels erfolgen. Im Fall von Elastomeren können diese auch als Latices stabilisiert werden. Eine weitere Möglichkeit der Einarbeitung der erfindungsgemässen Verbindungen in Polymere besteht in deren Zugabe vor oder während der Polymerisation der entsprechenden Monomeren bzw. vor der Vernetzung.

Die erfindungsgemässen Verbindungen oder Mischungen davon können auch in Form eines Masterbatches, der diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Kunststoffen zugesetzt werden.

Zweckmässig kann die Einarbeitung der erfindungsgemässen Verbindungen nach folgenden Methoden erfolgen:

- als Emulsion oder Dispersion (z.B. zu Latices oder Emulsionspolymeren)
- als Trockenmischung während des Vermischens von Zusatzkomponenten oder Polymermischungen
- durch direktes Zugeben in die Verarbeitungsapparatur (z.B. Extruder, Innenmischer usw.)
- als Lösung oder Schmelze.

Die so erhaltenen stabilisierten Polymerzusammensetzungen können nach den üblichen Methoden, wie z.B. durch Heisspressen, Spinnen, Extrudieren oder Spritzgiessen, in geformte Gegenstände überführt werden, wie z.B. in Fasern, Folien, Bändchen, Platten, Stegplatten, Gefässe, Rohre und sonstige Profile.

Die Erfindung betrifft daher weiterhin die Verwendung der erfindungsgemässen Polymerzusammensetzung zur Herstellung eines geformten Gegenstandes.

Von Interesse ist auch die Verwendung in Mehrschichtsystemen. Hierbei wird eine erfindungsgemässe Polymerzusammensetzung mit einem relativ hohen Gehalt an Stabilisator der Formel I, beispielsweise 5–15 Gew.-%, in dünner Schicht (10–100 μm) auf einen geformten Gegenstand aus einem Poly-

mer, das wenig oder keinen Stabilisator der Formel I enthält, aufgebracht. Das Aufbringen kann zugleich mit der Formgebung des Grundkörpers geschehen, z.B. durch sogenannte Coextrusion. Das Aufbringen kann aber auch auf den fertig geformten Grundkörper geschehen, z.B. durch Lamination mit einem Film oder durch Beschichtung mit einer Lösung. Die äussere Schicht bzw. die äusseren Schichten des fertigen Gegenstandes haben die Funktion eines UV-Filters, der das Innere des Gegenstandes gegen UV-Licht schützt. Die äussere Schicht enthält vorzugsweise 5–15 Gew.-%, insbesondere 5–10 Gew.-%, mindestens eines Stabilisators der Formel I.

Die Verwendung der erfindungsgemässen Polymerzusammensetzung zur Herstellung von Mehrschichtsystemen, wobei die äussere(n) Schicht(en) in einer Dicke von 10–100 µm aus einer erfindungsgemässen Polymerzusammensetzung besteht, während die innere Schicht wenig oder keinen Stabilisator der Formel I enthält, stellt daher einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

Von besonderem Interesse ist die Verwendung einer erfindungsgemässen Polymerzusammensetzung, worin die Komponente A ein Polycarbonat ist, zur Herstellung von Mehrschichtsystemen.

Die so stabilisierten Polymere zeichnen sich aus durch hohe Witterungsbeständigkeit, vor allem durch hohe Beständigkeit gegen UV-Licht. Sie behalten dadurch auch im Aussengebrauch lange Zeit ihre mechanischen Eigenschaften sowie ihre Farbe und ihren Glanz.

Ebenfalls von besonderem Interesse ist die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I als Stabilisatoren für Überzüge, beispielsweise für Lacke. Gegenstand der Erfindung sind daher auch solche Zusammensetzungen, deren Komponente A ein filmbildendes Bindemittel ist.

Das erfindungsgemässe Überzugsmittel enthält vorzugsweise auf 100 Gew.-Teile festes Bindemittel A 0,01–10 Gew.-Teile B, insbesondere 0,05–10 Gew.-Teile B, vor allem 0,1–5 Gew.-Teile B.

Auch hier sind Mehrschichtsysteme möglich, wobei die Konzentration der Verbindung der Formel I (Komponente B) in der Deckschicht höher sein kann, beispielsweise 1 bis 15 Gew.-Teile B, vor allem 3–10 Gew.-Teile B auf 100 Gew.-Teile festes Bindemittel A.

Die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindung der Formel I als Stabilisator in Überzügen bringt den zusätzlichen Vorteil mit sich, dass der Delaminierung, d.h. dem Abblättern des Überzuges vom Substrat, vorgebeugt wird. Dieser Vorteil kommt insbesondere bei metallischen Substraten zum Tragen, auch bei Mehrschichtsystemen auf metallischen Substraten.

Als Bindemittel (Komponente A) kommen prinzipiell alle in der Technik gebräuchlichen in Betracht, beispielsweise solche, wie sie beschrieben sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A 18, pp. 368–426, VCH, Weinheim 1991. Allgemein handelt es sich um ein filmbildendes Bindemittel basierend auf einem thermoplastischen oder thermohärtbaren Harz, vorwiegend auf einem thermohärtbaren Harz. Beispiele hierfür sind Alkyd-, Acryl-, Polyester-, Phenol-, Melamin-, Epoxid-, Polyurethanharze und deren Gemische.

Komponente A kann ein kalt aushärtbares oder ein heiss aushärtbares Bindemittel sein, wobei die Zugabe eines Härtungskatalysators vorteilhaft sein kann. Geeignete Katalysatoren, die die Aushärtung des Bindemittels beschleunigen, sind beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 18, S. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

Bevorzugt sind Überzugsmittel, worin die Komponente A ein Bindemittel aus einem funktionellen Acrylatharz und einem Vernetzer ist.

Beispiele von Überzugsmitteln mit speziellen Bindemitteln sind:

1. Lacke auf Basis von kalt- oder heiss-vernetzbaaren Alkyd-, Acrylat-, Polyester-, Epoxid- oder Melaminharzen oder Mischungen solcher Harze, gegebenenfalls mit Zusatz eines Härtungskatalysators;

2. Zweikomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;

3. Einkomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von blockierten Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten, die während des Einbrennens deblockiert werden;

4. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;

5. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)ketiminen und einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Polyacetoacetatharz oder einem Methacrylamidoglykolatmethylester;

6. Zweikomponentenlacke auf Basis von carboxyl- oder aminogruppenhaltigen Polyacrylaten und Polyepoxiden;

7. Zweikomponentenlacke auf Basis von anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen und einer Polyhydroxy- oder Polyaminokomponente;

8. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)oxazolinen und anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen oder ungesättigten Acrylatharzen oder aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;

9. Zweikomponentenlacke auf Basis von ungesättigten Polyacrylaten und Polymalonaten;

10. thermoplastische Polyacrylatlacke auf Basis von thermoplastischen Acrylatharzen oder fremdvernetzenden Acrylatharzen in Kombination mit veretherten Melaminharzen;

11. Lacksysteme auf Basis von siloxanmodifizierten oder fluormodifizierten Acrylatharzen.

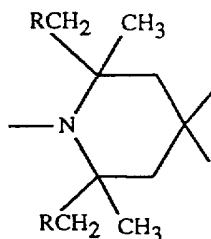
Bei den erfindungsgemässen Überzugsmitteln kann es sich auch um strahlenhärtbare Überzugsmittel handeln. In diesem Fall besteht das Bindemittel im Wesentlichen aus monomeren oder oligomeren Ver-

bindungen mit ethylenisch ungesättigten Bindungen, die nach der Applikation durch UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet, d.h. in eine vernetzte, hochmolekulare Form überführt werden. Entsprechende Systeme sind in der oben genannten Publikation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A 18, Seiten 451–453, beschrieben. In strahlenhärtbaren Überzugsmitteln können die Verbindungen der Formel I auch ohne Zusatz von sterisch gehinderten Aminen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung, insbesondere das erfindungsgemässe Überzugsmittel, enthält vorzugsweise neben den Komponenten A und B als Komponente C ein Lichtschutzmittel vom Typ der sterisch gehinderten Amine, der 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine und/oder der 2-Hydroxyphenyl-2H-benztriazole, beispielsweise wie sie in obiger Liste unter den Punkten 2.1, 2.6 und 2.8 aufgeführt sind. Von besonderem technischem Interesse ist dabei der Zusatz von 2-mono-Resorciny-4,6-diaryl-1,3,5-triazinen und/oder 2-Hydroxyphenyl-2H-benztriazolen.

Zur Erzielung maximaler Lichtbeständigkeit ist vor allem der Zusatz von sterisch gehinderten Aminen, wie sie in der genannten Liste unter 2.6 beispielhaft aufgeführt sind, von Interesse. Die Erfindung betrifft daher auch ein Überzugsmittel, das neben den Komponenten A, und B als Komponente C ein Lichtschutzmittel vom Typ der sterisch gehinderten Amine enthält.

Vorzugsweise handelt es sich dabei um ein 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivat, das mindestens eine Gruppe der Formel

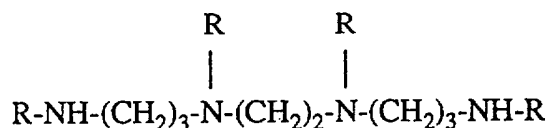


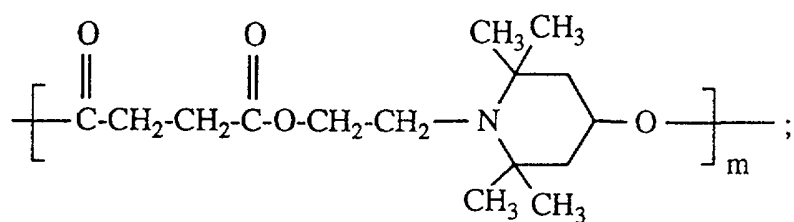
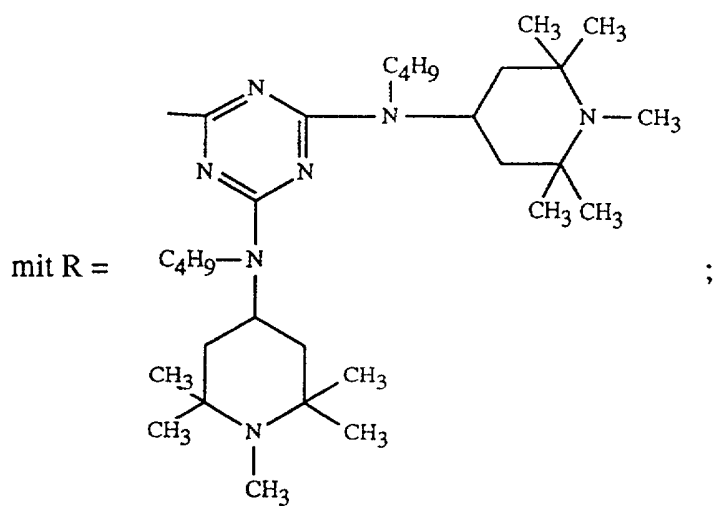
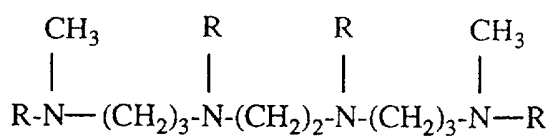
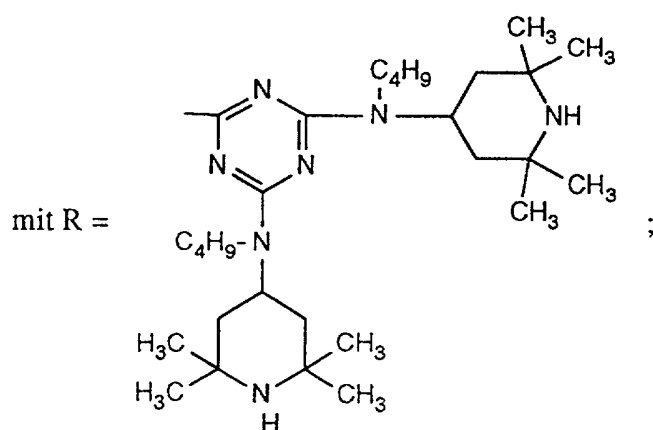
enthält, worin R Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff, ist.

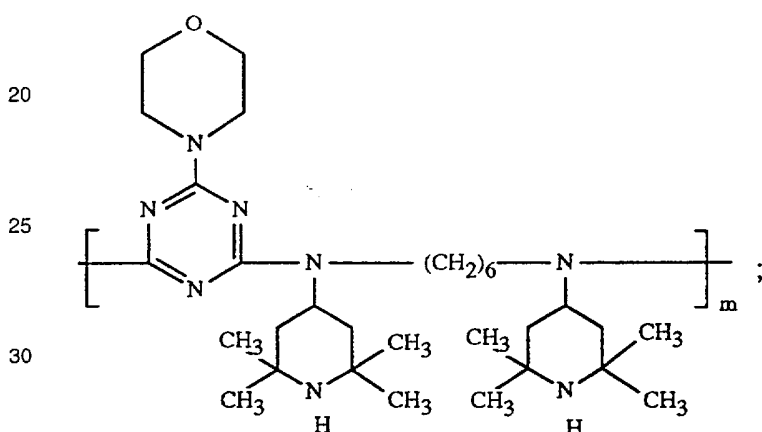
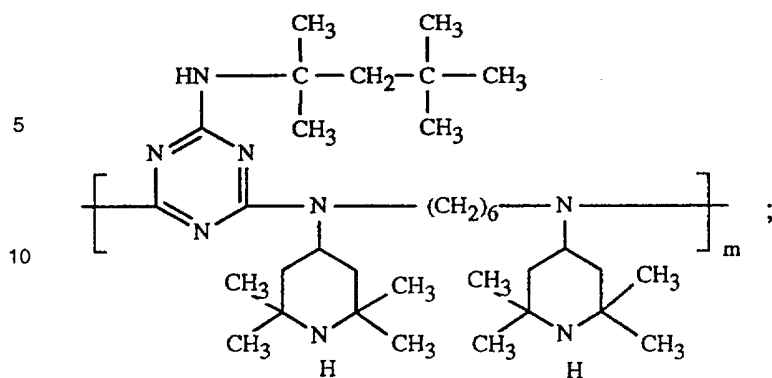
Die Komponente C wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05–5 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des festen Bindemittels verwendet.

Beispiele für als Komponente C verwendbare Tetraalkylpiperidinderivate sind der EP-A-356 677, Seiten 3–17, Abschnitte a) bis f) zu entnehmen. Die genannten Abschnitte dieser EP-A werden als Teil der vorliegenden Beschreibung betrachtet. Besonders zweckmässig setzt man folgende Tetraalkylpiperidinderivate ein:

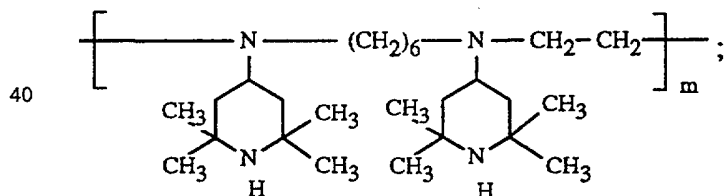
Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-succinat,
 Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat,
 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat,
 Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure-di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-ester,
 Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat,
 Tetra(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-butan-1,2,3,4-tetracarboxylat,
 Tetra(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-butan-1,2,3,4-tetracarboxylat,
 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro[5.1.11.2]-heneicosan,
 8-Acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro[4,5]-decan-2,4-dion,
 oder eine Verbindung der Formeln







35 oder



wobei m ein Wert von 5–50 bedeutet.

Das Überzugsmittel kann ausser den Komponenten A, B und gegebenenfalls C weitere Komponenten enthalten, z.B. Lösungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Thixotropiemittel, Trocknungskatalysatoren oder/und Verlaufhilfsmittel. Mögliche Komponenten sind beispielsweise solche, wie sie in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A18, pp. 429–471, VCH, Weinheim 1991 beschrieben sind.

Mögliche Trocknungskatalysatoren beziehungsweise Härtungskatalysatoren sind beispielsweise organische Metallverbindungen, Amine, aminogruppenhaltige Harze oder/und Phosphine. Organische Metallverbindungen sind z.B. Metallcarboxylate, insbesondere solche der Metalle Pb, Mn, Co, Zn, Zr oder Cu, oder Metallchelate, insbesondere solche der Metalle Al, Ti oder Zr oder Organometallverbindungen wie z.B. Organozinnverbindungen.

Beispiele für Metallcarboxylate sind die Stearate von Pb, Mn oder Zn, die Octoate von Co, Zn oder Cu, die Naphthenate von Mn und Co oder die entsprechenden Linoleate, Resinate oder Tallate.

Beispiele für Metallchelate sind die Aluminium-, Titan- oder Zirkonium-Chelate von Acetylaceton, Ethylacetylacetat, Salicylaldehyd, Salicylaldoxim, o-Hydroxyacetophenon oder Ethyl-trifluoracetylacetat und die Alkoxide dieser Metalle.

Beispiele für Organozinnverbindungen sind Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat oder Dibutylzinn-dioc-toat.

Beispiele für Amine sind vor allem tertiäre Amine, wie z.B. Tributylamin, Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Dimethylethanolamin, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin oder Diazabicyclooctan

(Triethylendiamin) sowie deren Salze. Weitere Beispiele sind quaternäre Ammoniumsalze, wie z.B. Trimethylbenzylammoniumchlorid.

Aminogruppenhaltige Harze sind gleichzeitig Bindemittel und Härtungskatalysator. Beispiel hierfür sind aminogruppenhaltige Acrylat-copolymere.

5 Als Härtungskatalysator können auch Phosphine verwendet werden, wie z.B. Triphenylphosphin.

Die erfindungsgemässen Überzugsmittel können auf beliebige Substrate aufgebracht werden, beispielsweise auf Metall, Holz, Kunststoff oder keramische Materialien. Vorzugsweise werden sie beim Lackieren von Automobilen als Decklack verwendet. Besteht der Decklack aus zwei Schichten, wovon die untere Schicht pigmentiert ist und die obere Schicht nicht pigmentiert ist, so kann das erfindungsgemässe Überzugsmittel für die obere oder die untere Schicht oder für beide Schichten verwendet werden, vorzugsweise jedoch für die obere Schicht.

Die erfindungsgemässen Überzugsmittel können auf die Substrate nach den üblichen Verfahren aufgebracht werden, beispielsweise durch Streichen, Besprühen, Giessen, Tauchen oder Elektrophorese; s.a. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A18, pp. 491-500.

15 Die Härtung der Überzüge kann – je nach dem Bindemittelsystem – bei Raumtemperatur oder durch Erwärmen erfolgen. Vorzugsweise härtet man die Überzüge bei 50–150°C, Pulverlacke auch bei höheren Temperaturen.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Überzüge weisen eine hervorragende Beständigkeit gegen schädigende Einflüsse von Licht, Sauerstoff und Wärme auf; insbesondere ist auf die gute Licht- und Witterungsbeständigkeit der so erhaltenen Überzüge, beispielsweise Lacke, hinzuweisen.

20 In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens verwendet man solche Bindemittel, in die eine Verbindung der Formel I durch Copolymerisation oder Copolykondensation eingebaut ist. Hierzu eignen sich solche Verbindungen der Formel I, in denen der Rest R_7 beispielsweise eine zur Copolykondensation geeignete funktionelle Gruppe enthält. In diesem Fall kann das erfindungsgemässe Überzugsmittel auch nur aus einer Komponente, nämlich dem Bindemittel mit eingebautem Stabilisator bestehen.

25 Meistens enthalten die Überzugsmittel ein organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, in dem das Bindemittel löslich ist. Das Überzugsmittel kann aber auch eine wässrige Lösung oder Dispersion sein. Das Vehikel kann auch ein Gemisch eines organischen Lösungsmittels und Wasser sein. Das Überzugsmittel kann auch ein feststoffreicher Lack (high solids Lack) sein oder kann lösungsmittelfrei (Pulverlack) sein.

Die Pigmente können anorganische, organische oder metallische Pigmente sein. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Überzugsmittel keine Pigmente und werden als Klarlack verwendet.

Ebenfalls bevorzugt ist der Einsatz des Überzugsmittels als Decklack für Anwendungen in der Automobilindustrie, besonders als pigmentierte oder unpigmentierte Deckschicht des Lackes. Die Verwendung für darunter liegende Schichten ist jedoch auch möglich.

35 Typischerweise basiert fotografisches Aufzeichnungsmaterial auf Silberhalogenidemulsionen, wobei Silberhalogenid und bei farbfotografischem Material auch die Farbstoffe oder Farbstoffvorläufer für UV-Strahlung empfindlich sind. Besonders durch UV-Strahlung der Wellenlängen zwischen 300 und 400 nm verändert sich das Material beziehungsweise verfärbt sich oder bleicht aus. Diese Empfindlichkeit gegenüber UV-Strahlung ist unerwünscht. Die genannten Effekte können ganz oder teilweise unterdrückt werden, indem man den Farbstoffen Cyan, Magenta und Gelb sowie den Kupplern Stabilisatoren Zusatz, typischerweise UV-Absorber, deren Absorptionsmaximum unter 400 nm, z.B. zwischen 300 und 400 nm liegt; bekannte Beispiele dafür sind Verbindungen aus der Klasse der 2-Hydroxyphenyl-benztriazole.

45 Die Verwendung der bisher bekannten UV-Absorber (UVA) führt jedoch häufig zu unerwünschten Effekten wie beispielsweise Verfärbung und/oder Fleckenbildung als Folge ungenügender Eigenstabilität gegenüber Licht, Wärme oder Feuchtigkeit. Weiterhin kann als Folge des hochsiedenden organischen Lösungsmittels, welches zur Herstellung der UVA-Emulsion verwendet wird, eine Erweichung der Schicht und verschlechterte Adhäsion zwischen den diversen Schichten eintreten. Eine Kompensation dieses Effektes durch Erhöhung des Gelatineanteils führt in der Regel nur zu einer Destabilisierung der Schicht, während eine zusätzliche Gelatine-Schutzschicht über den UVA-enthaltenden Schichten eine unerwünschte Zunahme der Gesamtschichtdicke bewirkt. Andere Nachteile konventioneller UVA-Systeme können sein: Migration, Oberflächenkristallisation oder Blooming, Zusammenklumpen und Lichtstreuung an übermässig grossen Öltröpfchen, die den UVA enthalten und gemäss bekannten Emulgiermethoden hergestellt werden.

55 Es ist bekannt, dass Polymer-Latices, hergestellt durch Polymerisation von bestimmten UVA-Monomeren, die oben erwähnten Probleme teilweise lösen können, wie das z.B. in EP-A-577 122 für polymere 2-Hydroxyphenyl-benztriazole diskutiert wird.

Auch die Verwendung einiger UV-Absorber vom Typ 2-Hydroxyphenyltriazin in Fotomaterial wurde bereits vorgeschlagen (EP-A-530 135, US-A-5 364 749, US-A-5 300 414). Weitere Verbindungen dieses Typs sind beispielsweise in EP-A-434 608 und US-A-5 189 084 beschrieben.

60 Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemässen Bisresorcinyltriazin-UV-Absorber der Formel I überraschenderweise die durch die Technik gestellten Anforderungen in hohem Masse erfüllen. Insbesondere verfügen diese Bisresorcinyltriazine über eine verbesserte Eigenlichtstabilität und sind darüber hinaus geeignet, die Stabilität der Cyan-, Magenta- und Gelbschicht fotografischer Materialien zu erhö-

hen. Die erfindungsgemässen fotografischen Materialien bieten gegenüber bekannten, unter Verwendung von Hydroxyphenyltriazin UV-Absorbern stabilisierten Materialien (z.B. US-A-5 364 749) beispielsweise den Vorteil geringerer Gelbfärbung ohne Beeinträchtigung der Lichtschutzwirkung.

Die erfindungsgemässen UV-Absorber können für alle Arten fotosensitiven Materials verwendet werden. Beispielsweise können sie für Farbpapier, Farbumkehrpapier, Direkt-Positiv-Farbmateriale, Farbnegativfilm, Farbpositivfilm, Farbumkehrfilm und weitere eingesetzt werden. Unter anderem werden sie bevorzugt für fotosensitives Farbmateriale, welches ein Umkehrsubstrat enthält oder welches Positive bildet, verwendet.

Ferner können diese Triazine mit Vorteil mit UV-Absorbern vom Hydroxyphenylbenzotriazoltyp, insbesondere bei Raumtemperatur flüssigen Vertretern hiervon (vgl. beispielsweise US-A-4 853 471, US-A-4 973 702, US-A-4 921 966 und US-A-4 973 701) kombiniert werden.

Auch Kombinationen der Hydroxyphenyltriazine mit anderen Typen von UV-Absorbern wie Benzophenonen, Oxaniliden, Cyanoacrylaten, Salicylsäureestern, Acrylnitrilen oder Thiazolinen eignen sich zur Verwendung in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien.

Der Gegenstand vorliegender Anmeldung umfasst somit auch fotografisches Aufzeichnungsmateriale enthaltend auf einem Träger mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls mindestens eine Zwischenschicht und/oder eine Protektionsschicht, wobei mindestens eine der genannten Schichten einen UV-Absorber enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel I entspricht.

Die erfindungsgemässen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien bieten gegenüber Materialien enthaltend Benzotriazol UV-Absorber auch den Vorteil, dass die UVA der Formel I in einer vergleichsweise geringen Menge benötigt werden, sodass auch die Dicke der UVA enthaltenden Schicht gering bleibt, was sich u.a. positiv auf die Abbildungseigenschaften auswirkt.

Die erfindungsgemässen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien bieten gegenüber Materialien enthaltend bekannte Hydroxyphenyltriazin UVA, wie sie beispielsweise in US-A-5 364 749 beschrieben sind, den Vorteil geringerer Gelbfärbung ohne Beeinträchtigung der Lichtschutzwirkung bezüglich der drei Farbstoffe Cyan, Magenta und Gelb.

Das erfindungsgemässe fotografische Aufzeichnungsmateriale kann schwarzweiss- oder farbfotografisches Materiale sein. Bevorzugt ist farbfotografisches Materiale.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarb-Bleichverfahren.

Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder α -Olefinpolymerschicht (z.B. Polyethylen) laminiertes Papier. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten, beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Sie können auch zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im Allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten. Bevorzugt enthält das erfindungsgemässe Materiale die Silberhalogenidemulsionsschichten vom Träger aus in der Reihenfolge blauempfindliche, grünempfindliche und rotempfindliche Schicht. Im erfindungsgemässen farbfotografischen Materiale ist der UV-Absorber vorzugsweise in einer Schicht über der grünempfindlichen Schicht, besonders bevorzugt in einer Schicht oberhalb der Silberhalogenidemulsionsschicht(en) enthalten.

Der erfindungsgemässe UV-Absorber ist in dem fotografischen Materiale vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 g pro m², besonders 0,1 bis 8, vor allem 0,2 bis 5 g/m² enthalten.

Bevorzugt ist allgemein ein fotografisches Aufzeichnungsmateriale enthaltend eine Verbindung der Formel (I) in einer Schicht oberhalb der Silberhalogenidemulsionsschicht(en). Weiterhin bevorzugt ist fotografisches Aufzeichnungsmateriale enthaltend mindestens je eine rotempfindliche und grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie dazwischen eine Zwischenschicht, wobei mindestens eine Verbindung der Formel (I) in der Zwischenschicht zwischen der rotempfindlichen und der grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist. Ganz besonders bevorzugt ist fotografisches Aufzeichnungsmateriale enthaltend mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie mindestens zwei zwischen den genannten Schichten liegende Zwischenschichten und eine Schutzschicht, wobei mindestens eine Verbindung der Formel (I) in einer Schicht oberhalb der grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist und die Silberhalogenidemulsionsschichten Dunkellager- und/oder Lichtstabilisatoren enthalten.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylami-

de, Polyacrylsäure oder deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginat. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, sodass durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähige Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluss erhalten sein. Es kann auch oxidierte Gelatine verwendet werden. Die Herstellung solcher Gelatine wird beispielsweise in *The Science and Technology of Gelatine*, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff., beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit hohem Chloridanteil, beispielsweise mindestens 90 mol-% Silberchlorid, bis zu reinen Silberchloridemulsionen verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können, vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich grösser als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äusseren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngrösse der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrössenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrössenverteilung bedeutet, dass 95% der Körner nicht mehr als 30% von der mittleren Korngrösse abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, The Focal Press, London (1966), aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflussraten, wobei die «kritische» Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten worden sollte. Der p-Ag-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchgeführt wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuss ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberhalogenidüberschuss möglich. Ausser durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörper kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Ti, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

Ferner kann die Fällung auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

Nach abgeschlossener Kristallbildung oder auch schon zu einem früheren Zeitpunkt werden die löslichen Salze aus der Emulsion entfernt, z.B. durch Nutschen und Waschen, durch Flocken und Waschen, durch Ultrafiltration oder durch Ionenaustauscher.

Die Silberhalogenidemulsion wird im Allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen – pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration – bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser «Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden», Seite 675–734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968), beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer «The Cyanine Dyes and Related Compounds», 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431ff., und Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel III), zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidinsulfinsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt werden.

Die fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2–58, beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäure wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung zugesetzt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsge-
mäss hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung; nicht-ionische Tenside, z.B. Alkyl-
lenoxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine
Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Eine Übersicht über die als Spektralsensibilisatoren geeigneten Polymethinfarbstoffe, deren geeignete Kombinationen und supersensibilisierend wirkenden Kombinationen enthält Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel IV.

Insbesondere sind die folgenden Farbstoffe – geordnet nach Spektralgebieten – geeignet:

1. als Rotsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzthiazol, Benzselenazol oder Naphthothiazol als basische Endgruppen, die in 5- und/oder 6-Stellung durch Halogen, Methyl, Methoxy, Carbalkoxy, Aryl substituiert sein können sowie 9-Ethyl-naphthothiazia- bzw. -selencarbocyanine und 9-Ethyl-naphthothiazoxa- bzw. -benzimidazocarbocyanine, vorausgesetzt, dass die Farbstoffe mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff tragen.

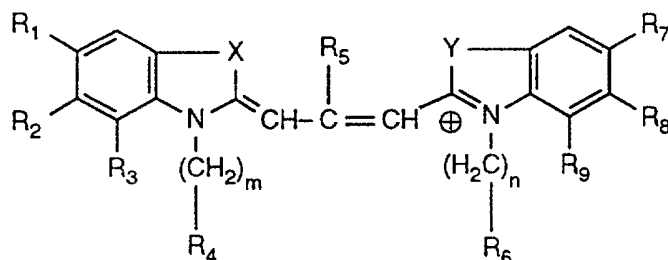
2. als Grünsensibilisatoren

9-Ethylcarbocyanine mit Benzoxazol, Naphthoxazol oder einem Benzoxazol und einem Benzthiazol als basische Endgruppen sowie Benzimidazocarbocyanine, die ebenfalls weiter substituiert sein können und ebenfalls mindestens eine Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff enthalten müssen.

3. als Blausensibilisatoren

symmetrische oder asymmetrische Benzimidazo-, Oxa-, Thia- oder Selenacyanine mit mindestens einer Sulfoalkylgruppe am heterocyclischen Stickstoff und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Kern, sowie Apomerocyanine mit einer Rhodanringgruppe.

Als Beispiele seien, insbesondere für Negativ- und Umkehrfilm, die nachfolgend aufgeführten Rotensibilisatoren RS, Grünsensibilisatoren GS und Blausensibilisatoren BS genannt, die jeweils einzeln oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können, z.B. RS-1 und RS-2, sowie GS-1 und GS-2.



RS-1:

$R_1, R_3, R_7, R_9 = H$; $R_2, R_8 = Cl$;
 $R_4 = SO_3^- \oplus NH(C_2H_5)_3$; $R_5 = -C_2H_5$; $R_6 = SO_3^-$;
 $m, n = 3$; $X, Y = S$;

RS-2:

$R_1, R_3, R_9 = H$; $R_2 = Phenyl$; $R_4 = -CH-SO_3^- \oplus K^+$;
 CH_3

$R_5 = C_2H_5$; $R_6 = -SO_3^-$; $R_7, R_8 = -OCH_3$; $m = 2$; $n = 3$; $X = O$; $Y = S$;

RS-3:

$R_1, R_9 = H$; R_2, R_3 zusammen $-CH=CH-CH=CH-$;
 $R_4 = -SO_3^- \oplus Na^+$; $R_5 = -C_2H_5$; $R_6 = -SO_3^-$; $R_7, R_8 = Cl$;
 $m, n = 3$; $X = S$; $Y = N-C_2H_5$;

RS-4:

$R_1 = -OCH_3$; $R_2, R_8 = -CH_3$; $R_3, R_4, R_7, R_9 = H$;
 $R_5 = -C_2H_5$; $R_6 = -SO_3^-$; $m = 2$; $n = 4$; $X = S$; $Y = Se$;

RS-5:

$R_1, R_7 = H$; R_2, R_3 sowie R_8, R_9 zusammen $-CH=CH-CH=CH-$; $R_4 = SO_3^- \oplus NH(C_2H_5)_3$; $R_5 = C_2H_5$;
 $R_6 = SO_3^-$; $m = 2$; $n = 3$; $X, Y = S$;

GS-1:

$R_1, R_3, R_7, R_9 = H$; $R_2 = Phenyl$;

$R_4 = -CH-SO_3^- \oplus NH(C_2H_5)_3$; $R_5 = -C_2H_5$; $R_6 = -SO_3^-$;
 CH_3

$R_8 = Cl$; $m = 2$; $n = 3$; $X, Y = O$;

GS-2:

$R_1, R_2, R_7, R_8 = Cl$; $R_3, R_5, R_6, R_9 = H$;

$R_4 = -CH-SO_3^-$; $m, n = 2$; $X, Y = N-C_2H_5$;
 CH_3

GS-3:

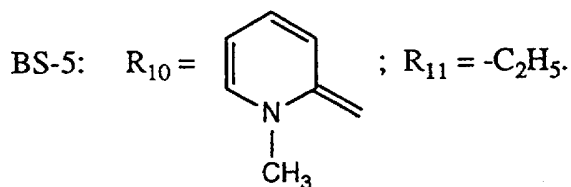
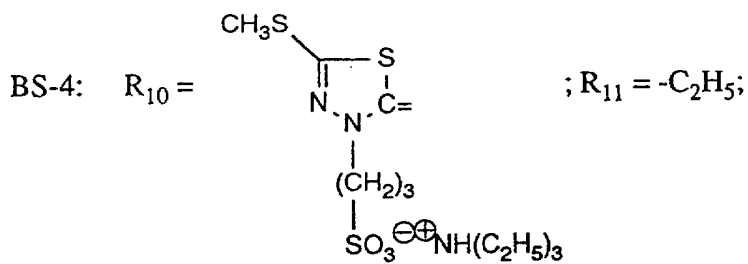
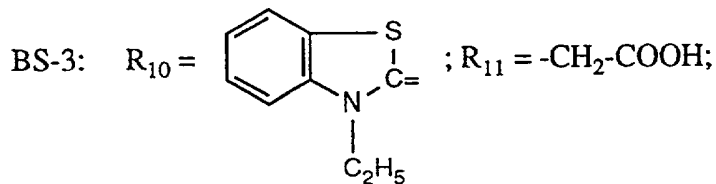
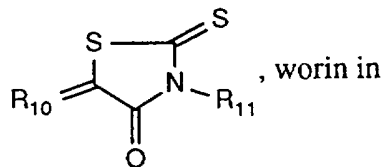
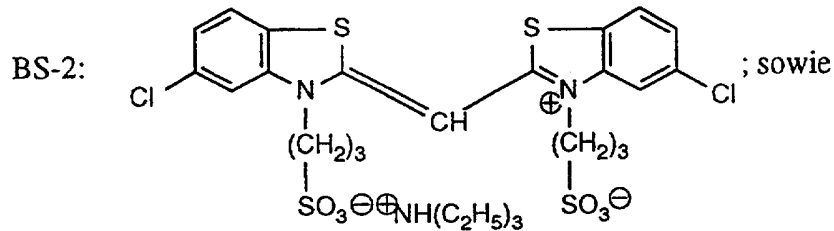
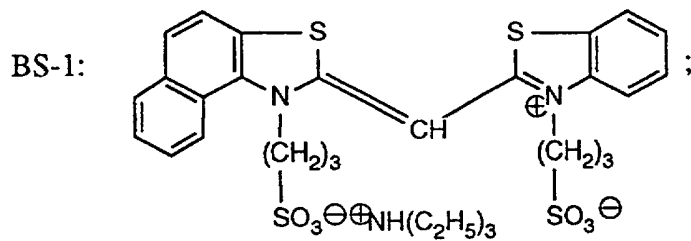
$R_1, R_7 = H$; R_2, R_3 sowie R_8, R_9 zusammen $-CH=CH-CH=CH-$; $R_4 = SO_3^- \oplus Na^+$;

$R_5 = C_2H_5$;

$R_6 = SO_3^-$; $m, n = 3$; $X, Y = O$;

GS-4:

$R_1, R_3, R_4, R_7, R_8, R_9 = H$; $R_2 = -OCH_3$; $R_5 = -C_2H_5$;
 $R_6 = SO_3^-$; $m = 2$; $n = 4$; $X = O$; $Y = S$;



Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromiden.

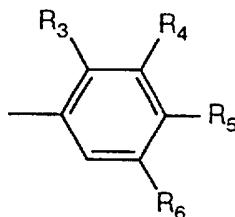
Den unterschiedlich sensibilisierten Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten

Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rot empfindlichen Schichten Cyankuppler, den grün empfindlichen Schichten Magentakuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet. Im erfindungsgemässen Material verwendbare Gelbkuppler sind vorzugsweise Verbindungen der Formel A



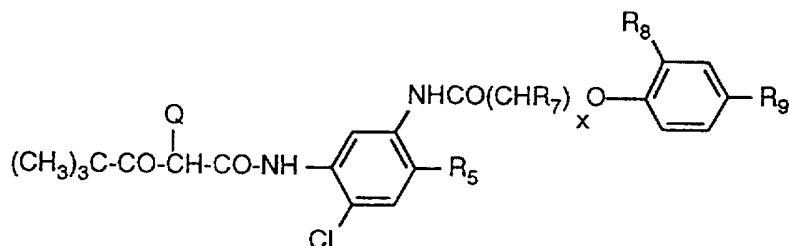
worin R_1 Alkyl oder Aryl ist, R_2 Aryl ist und Q Wasserstoff oder eine Gruppe ist, die durch Reaktion mit dem oxidierten Entwickler abgespalten werden kann.

Eine Gruppe von Gelbkupplern sind solche Verbindungen der Formel A, in denen R_1 t-Butyl ist und R_2 eine Gruppe der Formel

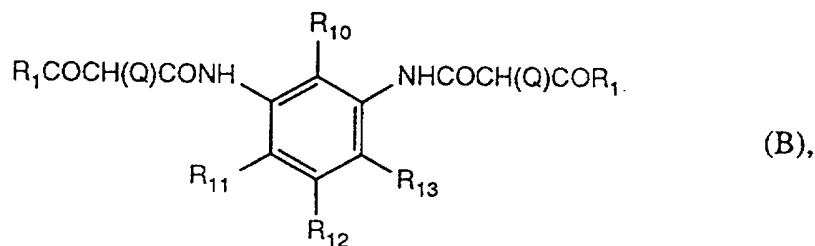


ist, worin R_3 Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy bedeutet und R_4 , R_5 und R_6 Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxy, Alkoxycarbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfon- oder Sulfamoylgruppe, eine Alkylsulfonaminogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten.

Vorzugsweise sind R_3 Chlor oder Methoxy, R_4 und R_5 Wasserstoff und R_6 eine Acylaminogruppe. Hierzu gehören auch die Verbindungen der Formel



worin x 0-4 ist, R_7 Wasserstoff oder Alkyl bedeutet und R_8 und R_9 Alkyl sind. Eine andere Gruppe von Gelbkupplern entspricht der Formel B

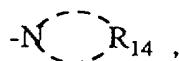


worin R_{10} Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy ist,

R_{11} , R_{12} und R_{13} Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfongruppe, Sulfamoylgruppe, Sulfonamidogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten und R_1 und Q die oben angegebene Bedeutung haben.

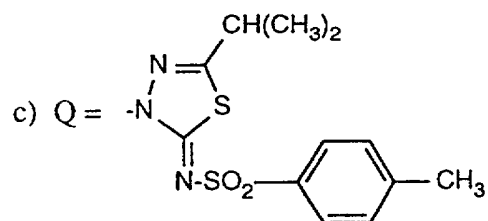
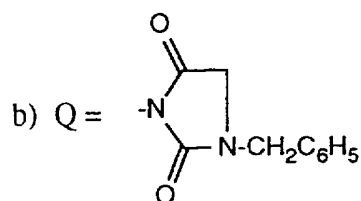
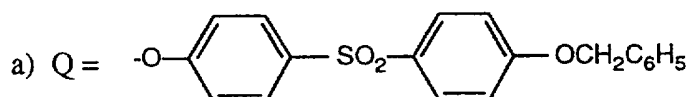
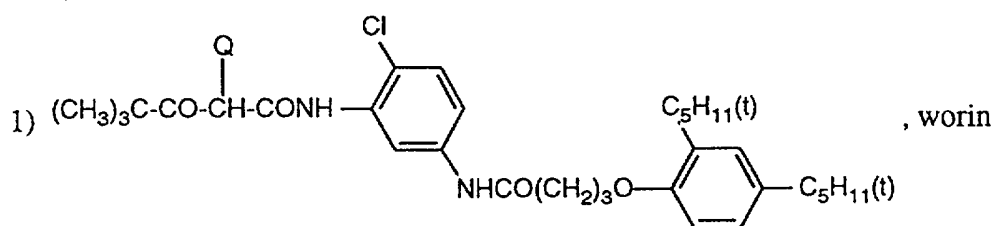
Dazu gehören Verbindungen der Formel B, in denen R_1 t-Butyl ist, R_{10} Chlor ist, R_{11} und R_{13} Wasserstoff sind und R_{12} Alkoxycarbonyl ist.

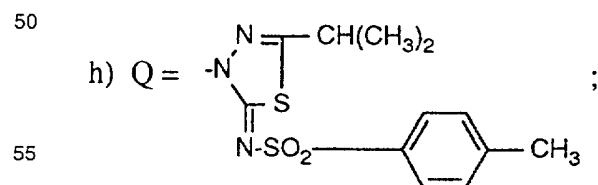
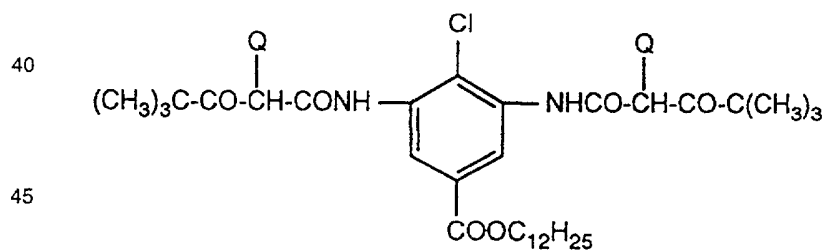
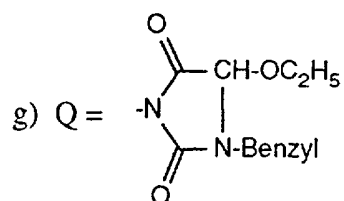
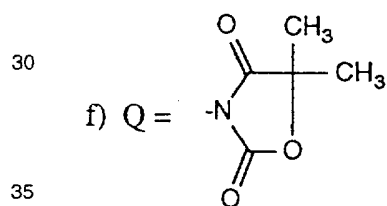
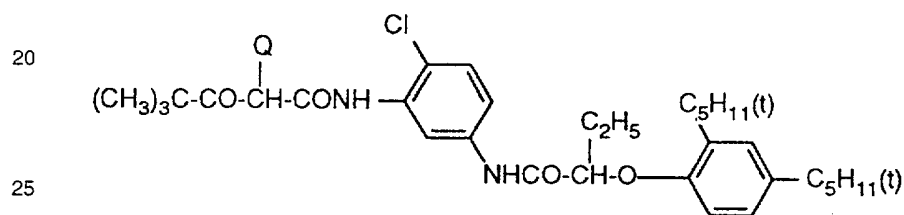
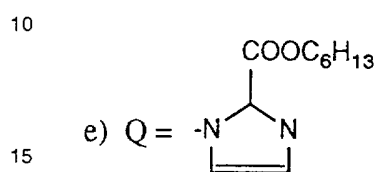
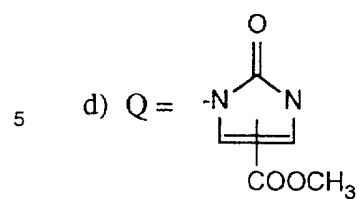
In den Verbindungen der Formel A und B kann die Abgangsgruppe Q Wasserstoff (4-Äquivalentkuppeler) sein oder sie ist eine heterocyclische Gruppe (2-Äquivalentkuppeler)

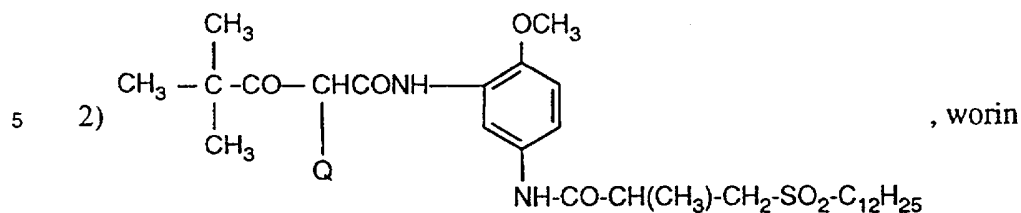


worin R_{14} eine organische zweiwertige Gruppe ist, die den Ring zu einem 4- bis 7-gliedrigen Ring ergänzt, oder Q ist eine Gruppe $-OR_{15}$, worin R_{15} Alkyl, Aryl, Acyl oder ein heterocyclischer Rest ist.

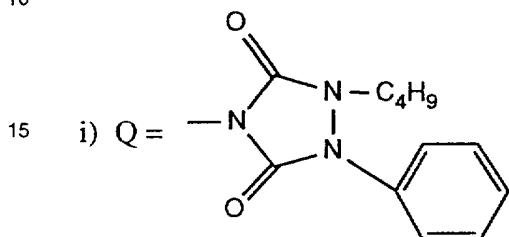
Typische Beispiele für gebräuchliche Gelbkuppler sind die Verbindungen der folgenden Formeln (1 und 2):







10

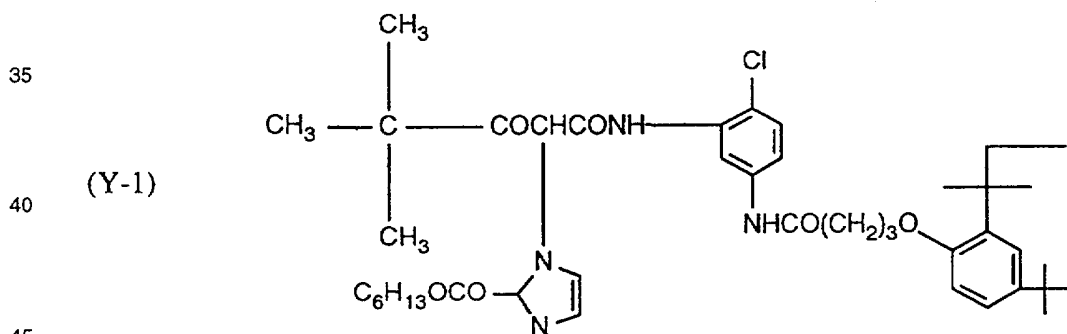


20

Weitere Beispiele für Gelbkuppler sind zu finden in den US-A 2 407 210, 2 778 658, 2 875 057, 2 908 513, 2 908 573, 3 227 155, 3 227 550, 3 253 924, 3 265 506, 3 277 155, 3 408 194, 3 341 331, 3 369 895, 3 384 657, 3 415 652, 3 447 928, 3 551 155, 3 582 322, 3 725 072, 3 891 445, 3 933 501, 4 115 121, 4 401 752 und 4 022 620, 5 118 599, 5 215 878, 5 260 182, 5 294 527, 5 298 383, 5 300 412, 5 306 609, 5 314 797, 5 336 591 in den DE-A 1 547 868, 2 057 941, 2 162 899, 2 163 813, 2 213 461, 2 219 917, 2 261 361, 2 261 362, 2 263 875, 2 329 587, 2 414 006 und 2 422 812, in den GB-A 1 425 020 und 1 077 874 und in JP-A-88/123 047, 4 133 052, 5 080 469, 5 313 323 und in EP-A-447 969, 447 920, 508 398, 510 535, 542 463, 568 198.

Die Gelbkuppler werden üblicherweise in einer Menge von 0,05–2 Mol und vorzugsweise 0,1–1 Mol pro Mol Silberhalogenid verwendet.

Typische und bevorzugte Gelbkuppler entsprechen den Formeln:



45

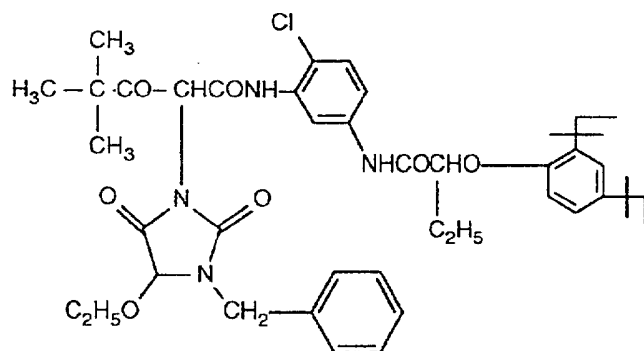
50

55

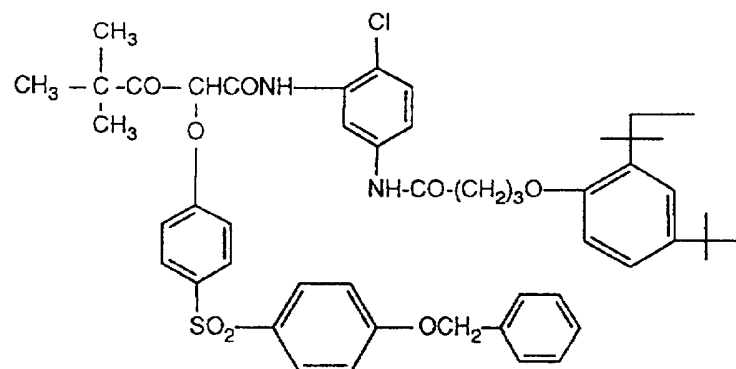
60

65

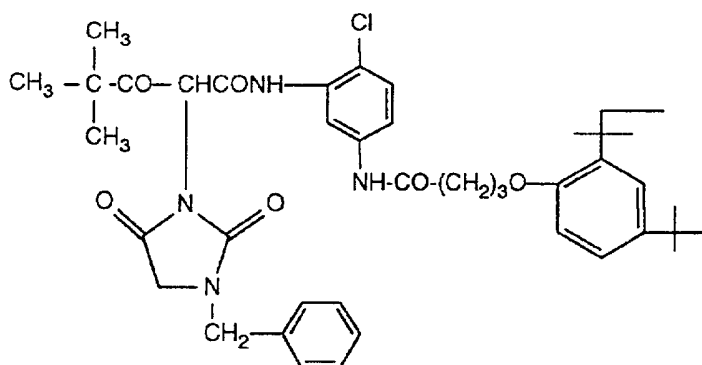
(Y-2)



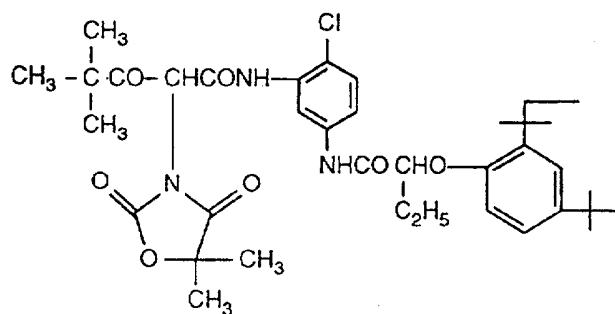
(Y-3)

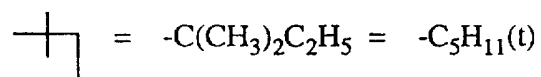


(Y-4)

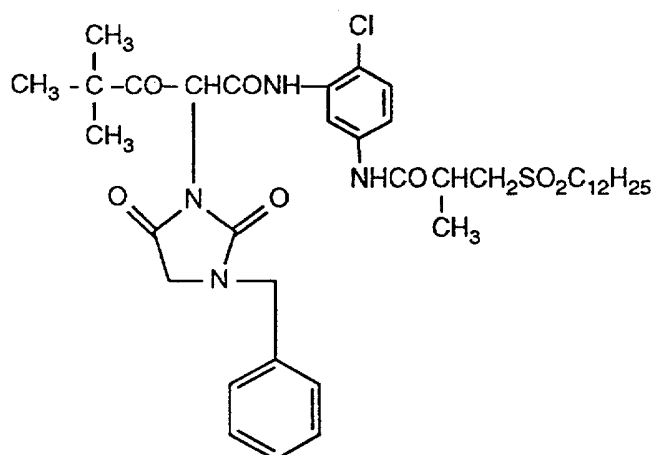


(Y-5)

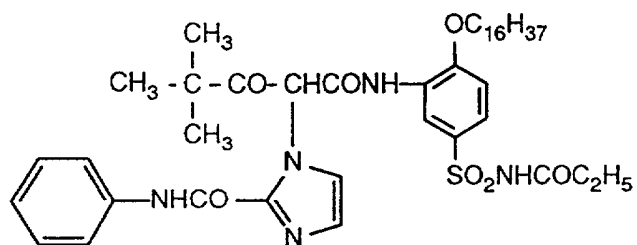




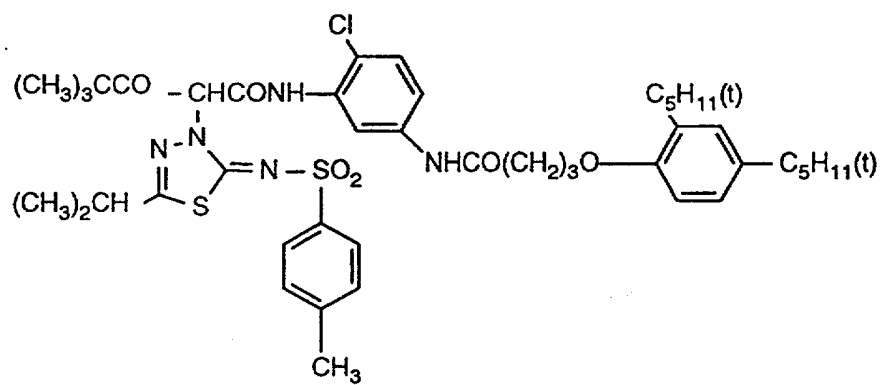
(Y-6)



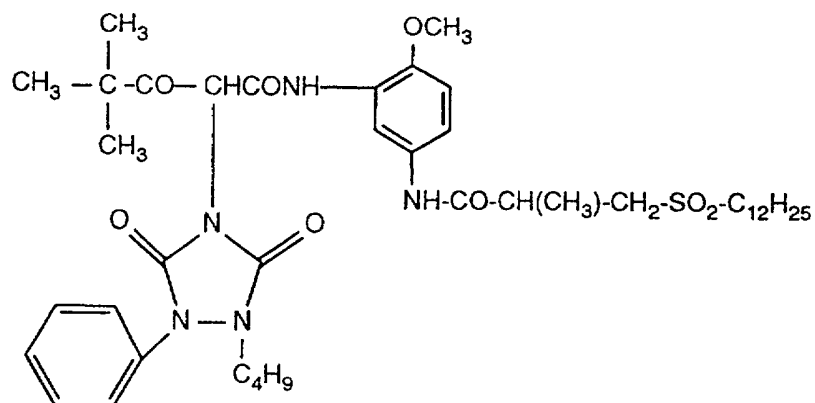
(Y-7)



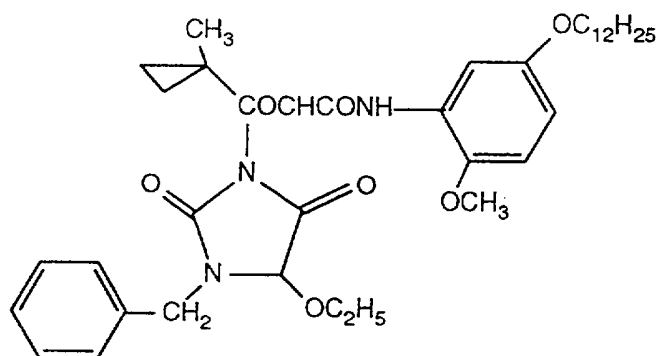
(Y-8)



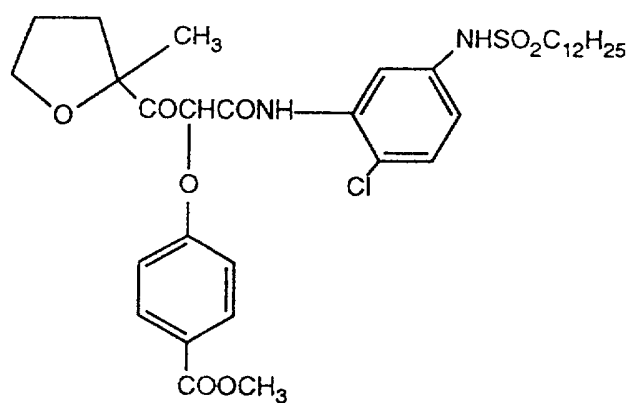
(Y-9)



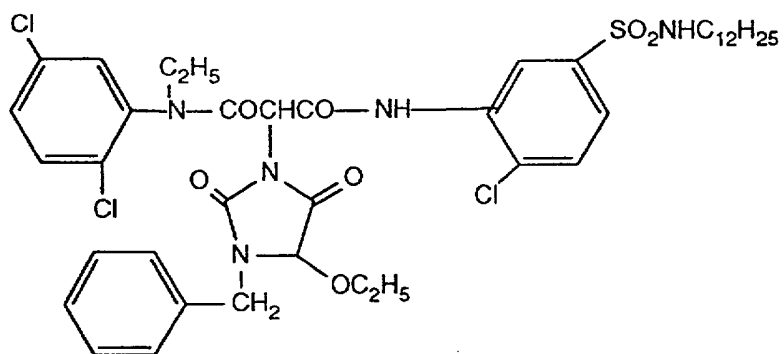
(Y-10)



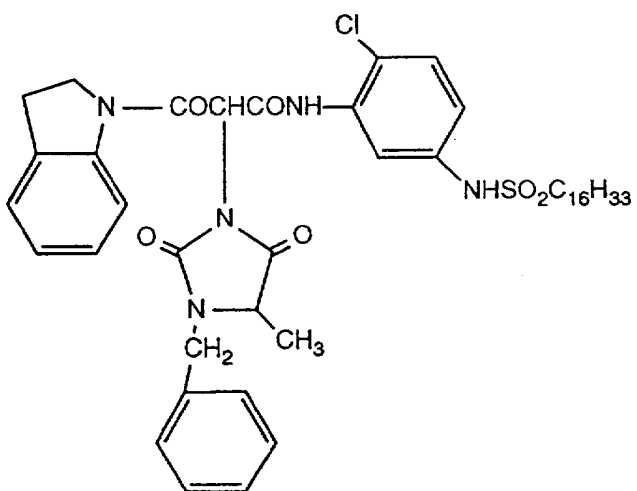
(Y-11)



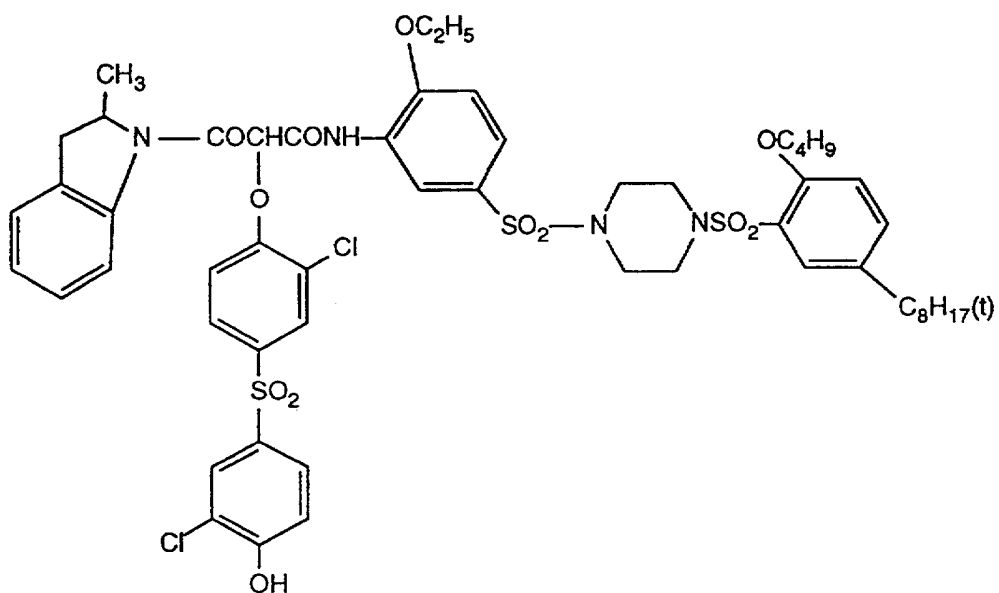
(Y-12)



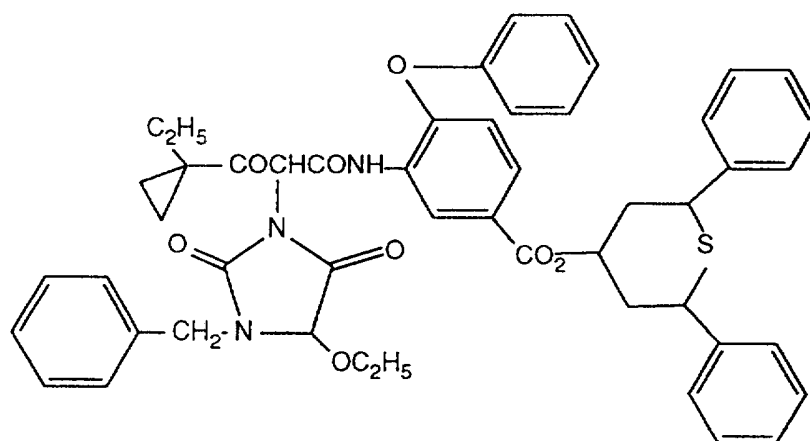
(Y-13)



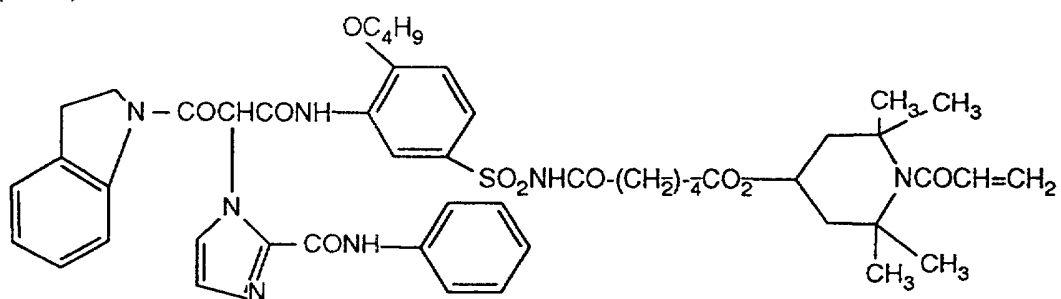
(Y-14)



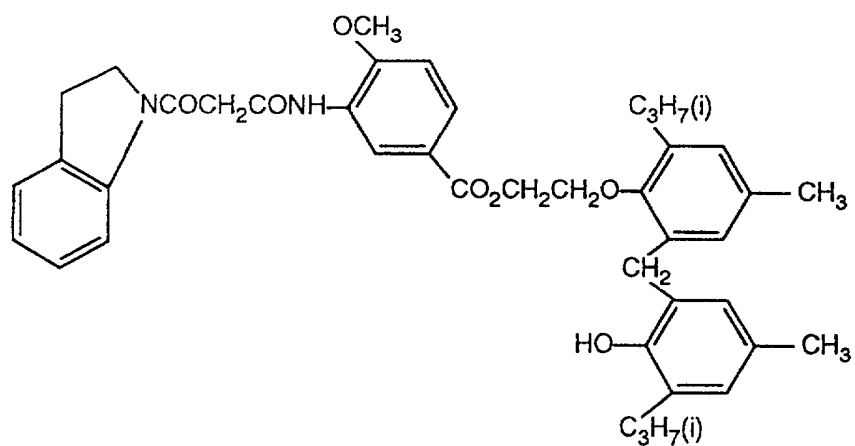
(Y-15)

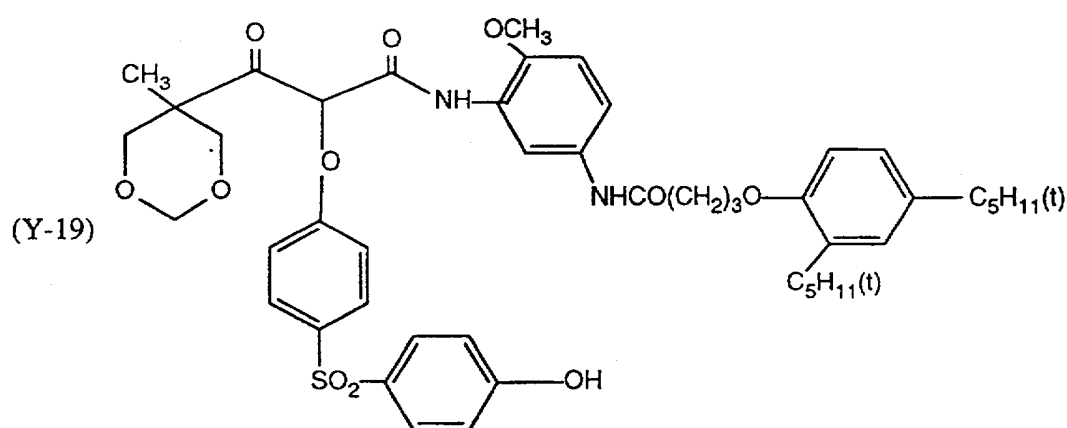
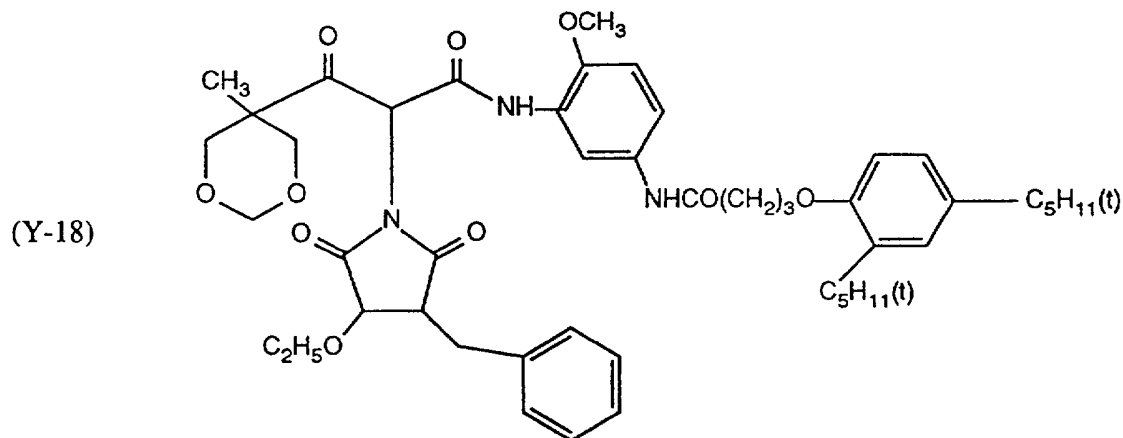


(Y-16)



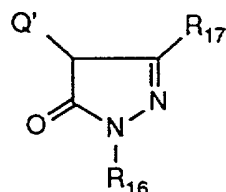
(Y-17)





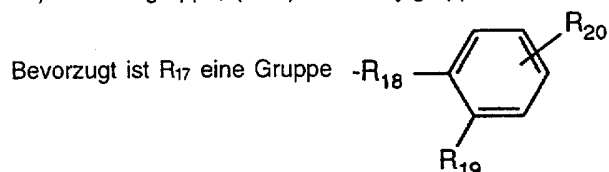
Magentakuppler können z.B. einfache 1-Aryl-5-pyrazolone sein oder mit 5-gliedrigen Heteroringen kondensierte Pyrazolderivate wie z.B. Imidazopyrazole, Pyrazolopyrazole, Pyrazolotriazole oder Pyrazolotetrazole.

Eine Gruppe von Magentakupplern sind 5-Pyrazolone der Formel C,



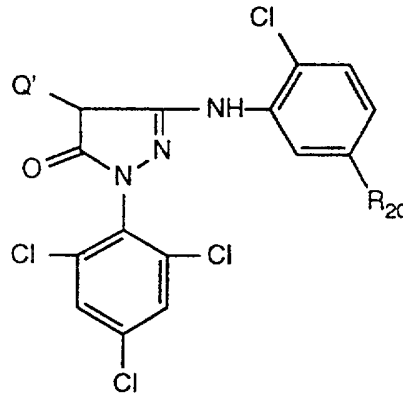
(C),

wie sie in der Britischen Patentschrift 2 003 473 beschrieben sind. Darin ist R₁₆ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkenyl oder eine heterocyclische Gruppe. R₁₇ ist Wasserstoff, Alkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, eine Estergruppe, Alkoxygruppe, Alkylthiogruppe, Carboxylgruppe, Arylaminogruppe, Acylaminogruppe, (Thio)-harnstoffgruppe, (Thio)-carbamoylgruppe, Guanidinogruppe oder Sulfonamidogruppe.



worin R₁₈ Imino, Acylamino oder Ureido ist, R₁₉ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy ist, R₂₀ Wasserstoff, Alkyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonamido, Alkoxycarbonyl, Acyloxy oder eine Urethangruppe ist.

Wenn Q' Wasserstoff ist, so ist der Magentakuppler tetraäquivalent in Bezug auf das Silberhalogenid. Typische Beispiele für diesen Typ von Magentakupplern sind Verbindungen der Formel



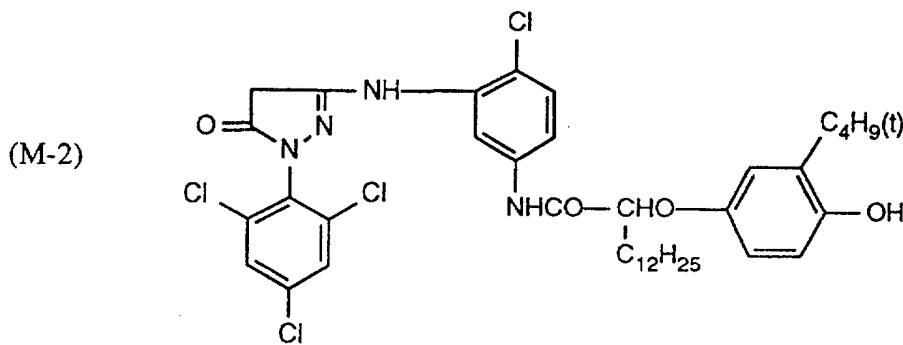
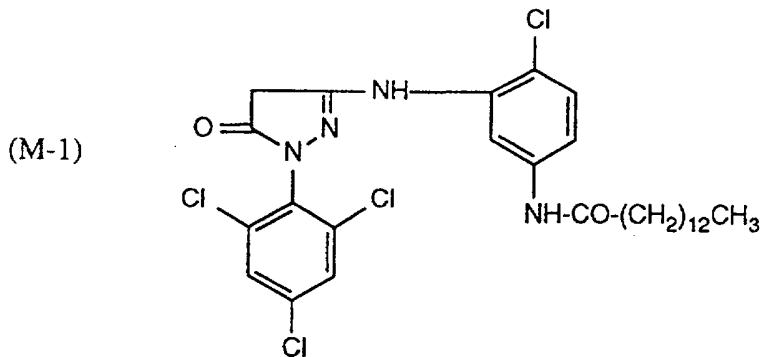
worin R_{20} die oben genannten Bedeutungen hat, und Q', wie oben beschrieben, eine Abgangsgruppe ist. Diese Verbindungen liegen bevorzugt im erfindungsgemässen Material vor.

Weitere Beispiele solcher tetraäquivalenter Magentakuppler sind zu finden in den US-A 2 983 608, 3 061 432, 3 062 653, 3 127 269, 3 152 896, 3 311 476, 3 419 391, 3 519 429, 3 558 319, 3 582 322, 3 615 506, 3 684 514, 3 834 908, 3 888 680, 3 891 445, 3 907 571, 3 928 044, 3 930 861, 3 930 866 und 3 933 500 und in JP-A-89/309 058.

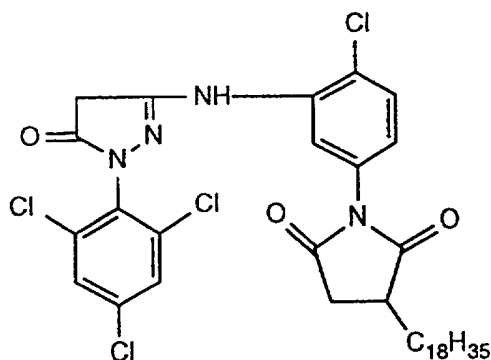
Wenn Q' in Formel C nicht Wasserstoff ist, sondern eine Gruppe, die bei der Reaktion mit dem oxidierten Entwickler eliminiert wird, so handelt es sich um einen diäquivalenten Magentakuppler. Q kann in diesem Fall z.B. Halogen oder eine über O, S oder N an den Pyrazolring gebundenen Gruppe sein. Solche diäquivalenten Kuppler ergeben eine höhere Farbdichte und sind reaktiver gegenüber dem oxidierten Entwickler als die entsprechenden tetraäquivalenten Magentakuppler.

Beispiele für diäquivalente Magentakuppler sind beschrieben in den US-A 3 006 579, 3 419 391, 3 311 476, 3 432 521, 3 214 437, 4 032 346, 3 701 783, 4 351 897, 3 227 554, 3 262 292. in den EP-A-133 503, 529 784, 530 039, DE-A-2 944 601, JP-A-78/34 044, 74/53 435, 74/53 436, 75/53 372 und 75/122 935, 3 323 851, 4 018 547, 5 150 429, und WO 93/02 392

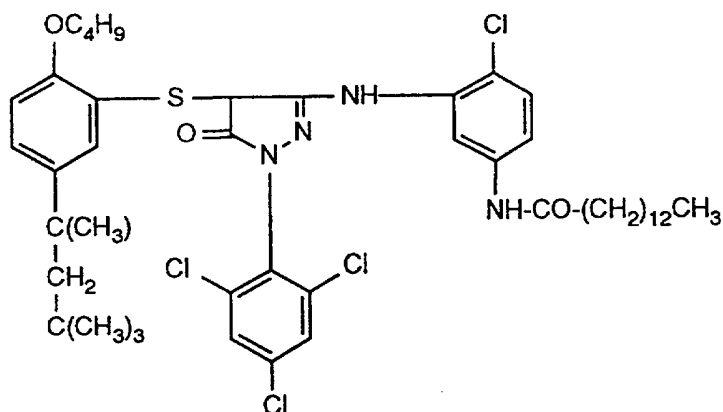
Typische und bevorzugte Magentakuppler entsprechen der Formeln



(M-3)



(M-4)

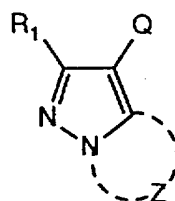


Über ein zweiwertiges Q' können 2 Pyrazolonringe verknüpft werden und man erhält dann sogenannte Bis-Kuppler. Solche sind z.B. beschrieben in den US-A-2 632 702, US-A-2 618 864, GB-A-968 461, GB-A-786 859, JP-A-76/37 646, 59/4 086, 69/16 110, 69/26 589, 74/37 854 und 74/29 638. Bevorzugt ist Y eine O-Alkoxyarylthio-Gruppe.

Wie vorstehend erwähnt, können als Magentakuppler auch mit 5-gliedrigen Heterocyclen kondensierte Pyrazole – sogenannte Pyrazoloazole – verwendet werden. Deren Vorteile gegenüber einfachen Pyrazolen ist, dass sie Farben von grösserer Formalin-Beständigkeit und reineren Absorptionsspektren aufweisen.

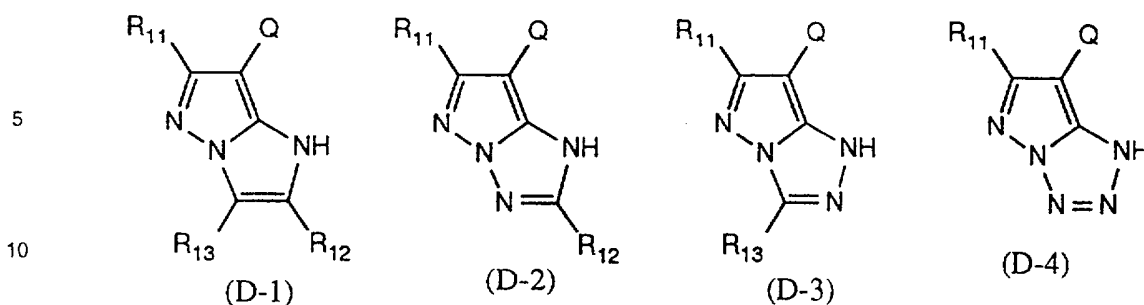
Magentakuppler vom Pyrazoloazoltyp, welche ebenfalls bevorzugt sind, können durch die Formeln D

(D)



dargestellt werden, worin R₁ Wasserstoff oder ein Substituent ist, Z die zur Vervollständigung eines 5-gliedrigen Ringes mit 2 oder 3 Stickstoffatomen notwendigen nichtmetallischen Atome darstellt, wobei dieser Ring substituiert sein kann, und Q Wasserstoff (4-Äquivalentkuppler) oder eine Abgangsgruppe (2-Äquivalentkuppler) ist.

Bevorzugt hiervon sind Magentakuppler der Formeln



15 R_{11} , R_{12} und R_{13} bedeuten unabhängig voneinander beispielsweise Wasserstoff, Halogen (z.B. Chlor, Brom), eine Gruppe der Formel $-CR_3$, worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl sind, Aralkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, t-Butyl, Tridecyl, 2-Methansulfonylethyl, 3-(3-Pentadecylphenoxy)propyl, 3-(4-(2-(4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy)dodecanamido)phenyl)propyl, 2-Ethoxytridecyl, Trifluormethyl, Cyclopentyl, 3-(2,4-Di-t-Amylphenoxy)propyl; Aryl (z.B. Phenyl, 4-t-Butylphenyl, 2,4-Di-t-amylphenyl, 4-Tetradecaneamidophenyl); Heterocyclyl (z.B. 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrimidinyl, 2-Benzothiazolyl); Cyano; Hydroxy, Nitro; Carboxy; Amino; Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy, 2-Methoxyethoxy; 2-Dodecylethoxy, 2-Methansulfonylethoxy); Aryloxy (z.B. Phenoxy, 2-Methylphenoxy, 4-t-Butylphenoxy, 3-Nitrophenoxy, 3-t-Butyloxycarbamoylphenoxy, 3-Methoxycarbamoyl); Acylamino (z.B. Acetoamido, Benzamido, Tetrade-

20 canamido, 2-(2,4-Di-t-amylphenoxy)butanamido, 4-(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)butanamido, 2-(4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy)dodecanamido); Methylbutylamino; Anilino (z.B. Phenylamino, 2-Chloranilino, 2-Chloro-5-tetradecanaminooanilino, 2-Chloro-5-dodecyloxycarbonylanilino, N-Acetylanilino, 2-Chloro-5-(alpha-(3-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)dodecanamido)anilino); Ureido (z.B. Phenylureido, Methylureido, N,N-Di-butylureido); Sulfamoylamino (z.B. N,N-Dipropylsulfamoylamino, N-Methyl-N-decylsulfamoylamino); Alkylthio (z.B. Methylthio, Octylthio, Tetradecylthio, 2-Phenoxyethylthio, 3-Phenoxypropylthio, 3-(4-t-Butylphenoxy)propylthio); Arylthio (z.B. Phenylthio, 2-Butoxy-5-t-octylphenylthio, 3-Pentadecylphenylthio, 2-Carboxyphenylthio, 4-Tetradecanamidophenylthio); Alkoxy-carbonylamino (z.B. Methoxycarbonylamino, Tetradecyloxycarbonylamino); Sulfonamido (z.B. Methansulfonamido, Hexadecansulfonamido, Benzolsulfonamido, p-Toluolsulfonamido, Octadecansulfonamido, 2-Methyloxy-5-t-butylbenzolsulfonamido); Carbamoyl (z.B. N-Ethylcarbamoyl, N,N-Dibutylcarbamoyl, N-(2-Dodecyloxyethyl)-carbamoyl, N-Methyl-N-dodecylcarbamoyl, N-(3-(2,4-Di-t-Amylphenoxy)propyl)-carbamoyl); Sulfamoyl (z.B. N-Ethylsulfamoyl, N,N-Dipropylsulfamoyl, N-2-(Dodecyloxyethyl)sulfamoyl, N-Ethyl-N-dodecylsulfamoyl, N,N-Diethylsulfamoyl); Sulfonyl (z.B. Methansulfonyl, Octansulfonyl, Benzolsulfonyl, Toluolsulfonyl); Alkoxy-carbonyl (z.B. Methoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Dodecyloxycarbonyl, Octadecyloxycarbonyl); heterocyclische Ringoxy (z.B. 1-Phenyltetrazol-5-oxo, 2-Tetrahydropyran-2-yl, 2-Tetrahydropyran-5-yl); Azo (z.B. Phenylazo, 4-Methoxyphenylazo, 4-Pivaloylaminophenylazo, 2-Hydroxy-4-propanoylphenylazo); Acyloxy (z.B. Acetoxy); Carbamoyloxy (z.B. N-Methylcarbamoyloxy, N-Phenylcarbamoyloxy); Silyloxy (z.B. Trimethylsilyloxy, Dibutylmethylsilyloxy); Aryloxy-carbonylamino (z.B. Phenoxy-carbonylamino); Imido (z.B. N-Succinimido, N-Phthalimido, 3-Octadecenylsuccinimido); heterocyclische Ring-thio (z.B. 2-Benzothiazolylthio, 2,4-Diphenyloxy-1,3,5-triazol-6-thio, 2-Pyridylthio); Sulfinyl (z.B. Dodecansulfinyl, 3-Pentadecylphenylsulfinyl, 3-Phenoxypropylsulfinyl); Phosphonyl (z.B. Phenoxyphosphonyl, Octyloxyphosphonyl, Phenylphosphonyl); Aryloxy-carbonyl (z.B. Phenoxy-carbonyl); Acyl (z.B. Acetyl, 3-Phenylpropanoyl, Benzoyl, 4-Dodecyloxybenzoyl); Azoyl (z.B. Imidazolyl, Pyrazolyl, 3-Chloro-pyrazol-1-yl).

45 Diese Substituenten sind gegebenenfalls weiter substituiert, beispielsweise durch Halogen oder durch einen über ein C-, O-, N- oder S-Atom gebundenen organischen Rest.

Die bevorzugten Gruppen R_{11} sind Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Ureido, Urethan und Acylaminogruppen.

50 R_{12} kann die Bedeutung von R_{11} besitzen und ist vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl, Aryl, ein heterocyclischer Ring, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfinyl, Acyl oder Cyano.

R_{13} kann die Bedeutung von R_{11} haben und ist vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heterocyclic, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl oder Acyl, besonders Alkyl, Aryl, Heterocyclic, Alkylthio oder Arylthio.

55 Q ist Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe wie Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkyl- oder Aryl-sulfonyloxy, Acylamino, Alkyl- oder Aryl-sulfonamido, Alkoxy-carbonyloxy, Aryloxy-carbonyloxy, Alkyl-, Aryl- oder Heterocyclyl-S-Carbamoylamino, ein 5- oder 6-gliedriger stickstoffhaltiger heterocyclischer Rest, Imido oder Arylazo. Diese Gruppen sind gegebenenfalls wie für R_{11} gezeigt weiter substituiert.

Vorzugsweise ist Q Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom); Alkoxy (z.B. Ethoxy, Dodecyloxy, Methoxy-ethylcarbamoylmethoxy, Carboxypropyloxy, Methylsulfonylethoxy, Ethoxycarbonylmethoxy); Aryloxy (z.B. 4-Methylphenoxy, 4-Chlorphenoxy, 4-Methoxyphenoxy, 4-Carboxyphenoxy, 3-Ethoxycarboxyphenoxy, 3-Acetylaminophenoxy, 2-Carboxyphenoxy); Acyloxy (z.B. Acetoxy, Tetradecanoyloxy, Benzoyloxy); Alkyl- oder Aryl-sulfonyloxy (z.B. Methansulfonyloxy, Toluolsulfonyloxy); Acylamino (z.B. Dichloracetylaminoo, Heptafluorobutyrylamino); Alkyl- oder Arylsulfonamido (z.B. Methanesulfonamido, Trifluormethansulfonamido, p-Toluolsulfonamido); Alkoxy-carbonyloxy (z.B. Ethoxycarbonyloxy, Benzoyloxycarbonyloxy); Aryl-

60

65

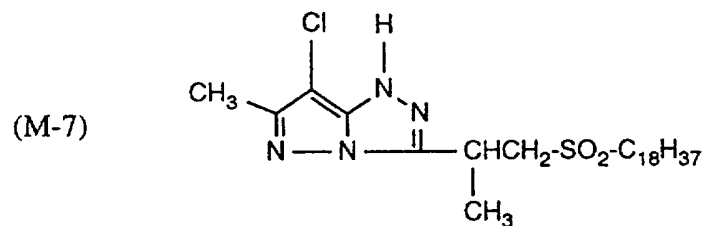
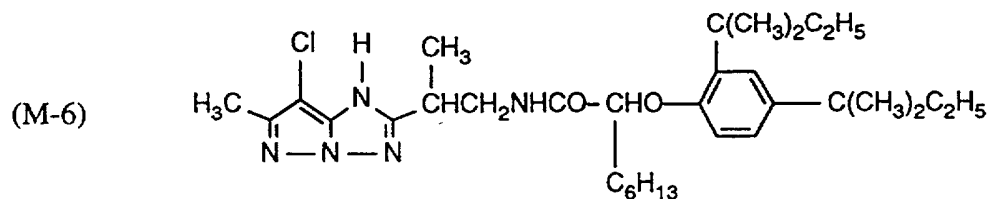
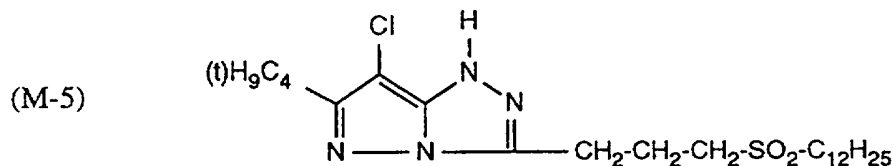
oxycarbonyloxy (z.B. Phenoxycarbonyloxy); Alkyl-, Aryl- oder Heterocycl-S- (z.B. Dodecylthio, 1-Carboxydodecylthio, Phenylthio, 2-Butoxy-5-t-octylphenylthio, Tetrazolylthio); Carbamoylamino (z.B. N-Methylcarbamoylamino, N-Phenylcarbamoylamino); 5- oder 6-gliedriger stickstoffhaltiger Ring (z.B. Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, 1,2-Dihydro-2-oxo-1-pyridyl); Imido (z.B. Succinimido, Hydantoinyl); Arylazo (z.B. Phenylazo, 4-Methoxyphenylazo).

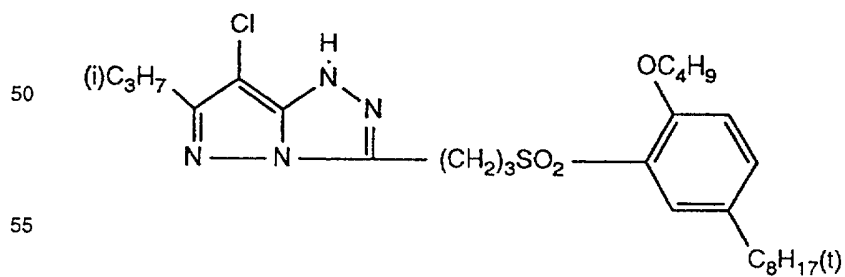
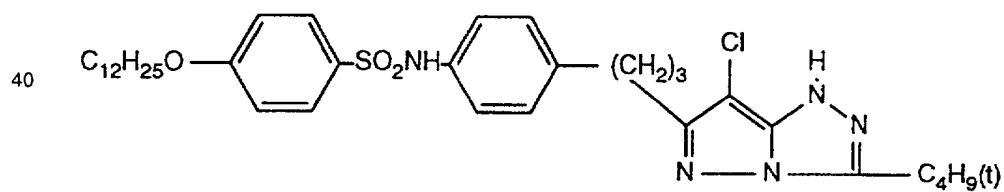
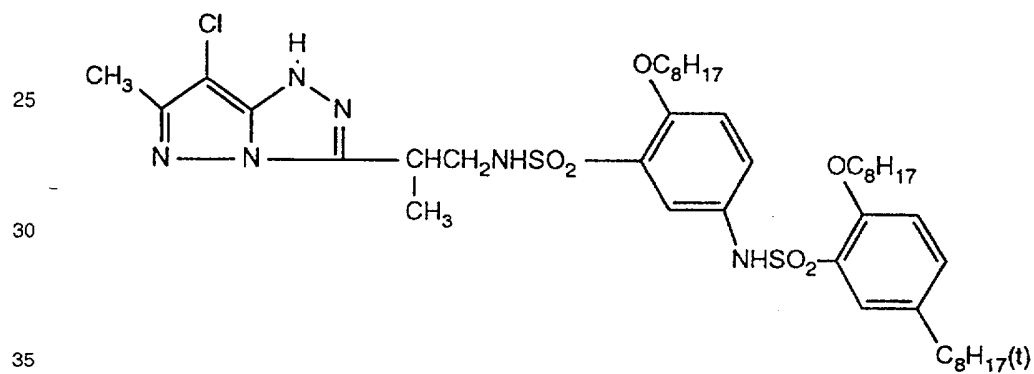
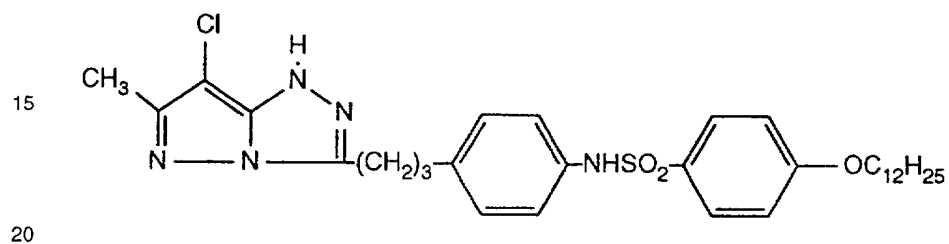
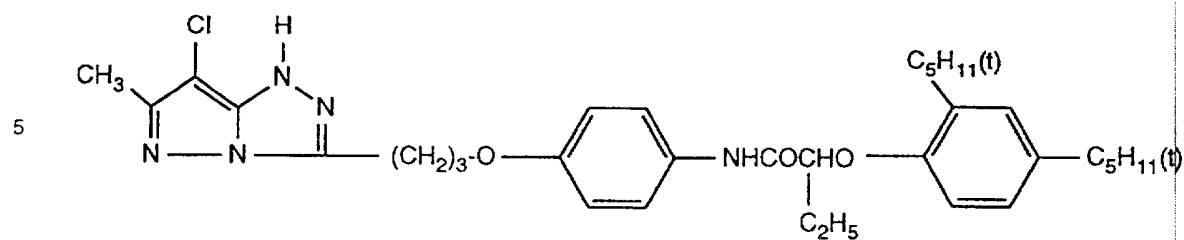
Q kann auch entsprechende Bisverbindungen bilden durch Kondensation von 4 äquivalenten Kuppler mit einem Aldehyd oder Keton. Des Weiteren kann Q fotografisch wirksame Gruppen enthalten wie Entwicklungsinhibitoren oder Entwicklungsbeschleuniger. Vorzugsweise ist Q Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Alkyl-, Aryl-thio, oder eine 5- oder 6-gliedrige stickstoffhaltige heterocyclische Gruppe, die an den Ort der Kupplung über ein Stickstoffatom gebunden ist.

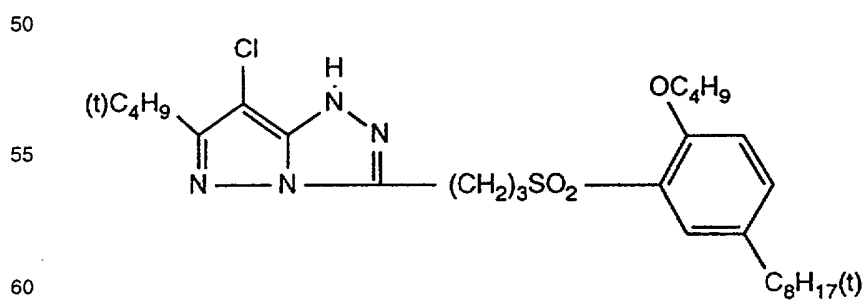
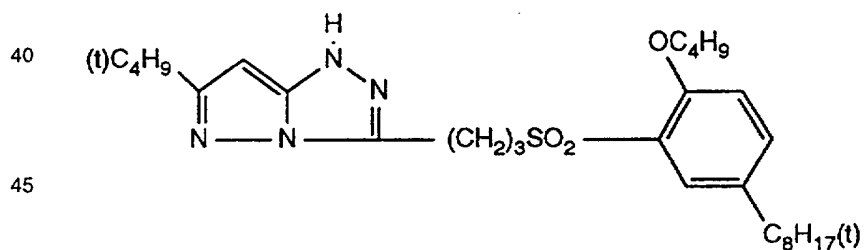
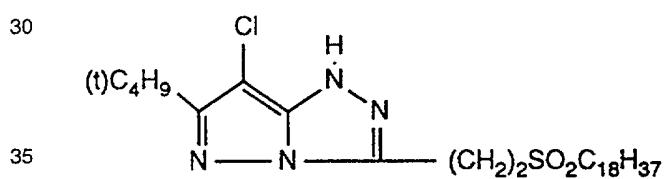
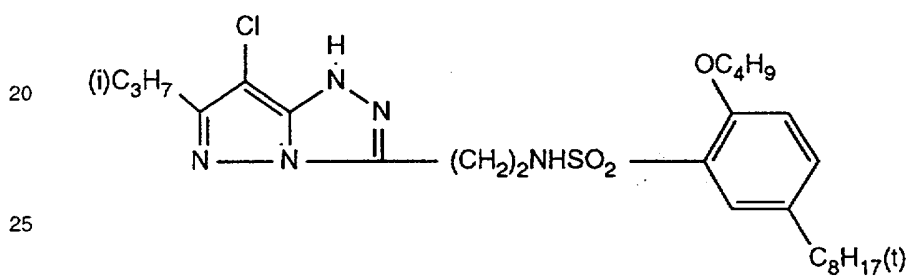
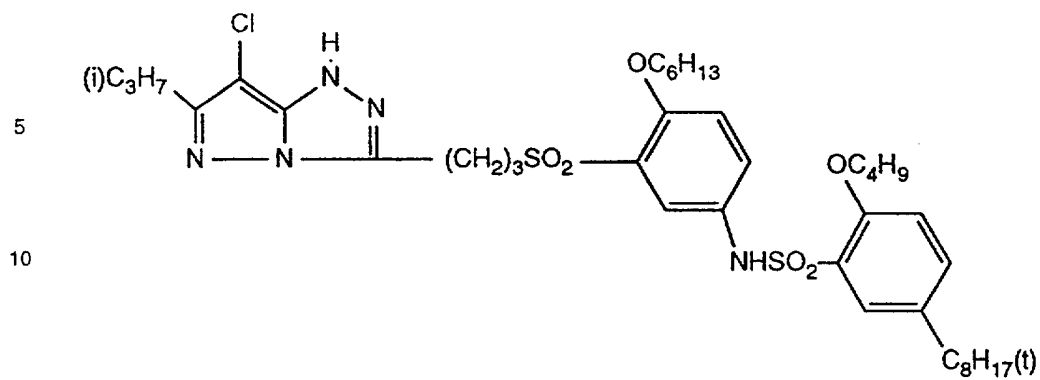
Pyrazolo-tetrazole sind beschrieben in der JP-A-85/33 552; Pyrazolo-pyrazole in der JP-A-85/43 695; Pyrazolo-imidazole in den JP-A-85/35 732, JP-A-86/18 949 und US-A-4 500 630; Pyrazolo-triazole in den JP-A-85/186 567, JP-A-86/47 957, JP-A-85/215 687, JP-A-85/197 688, JP-A-85/172 982, EP-A-0 119 860, EP-A-0 173 256, EP-A-0 178 789, EP-A-0 178 788 und in Research Disclosure 84/24 624.

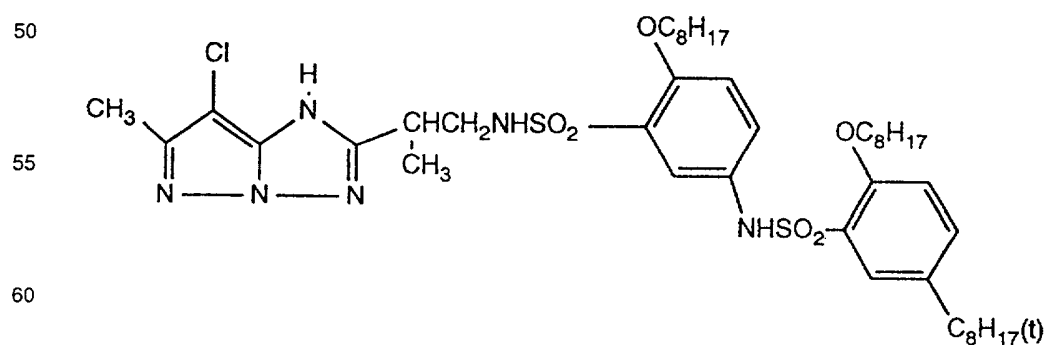
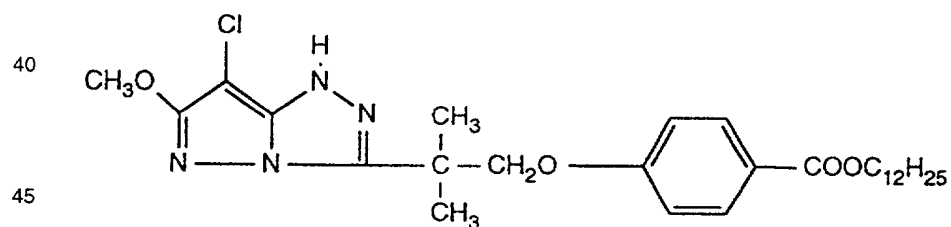
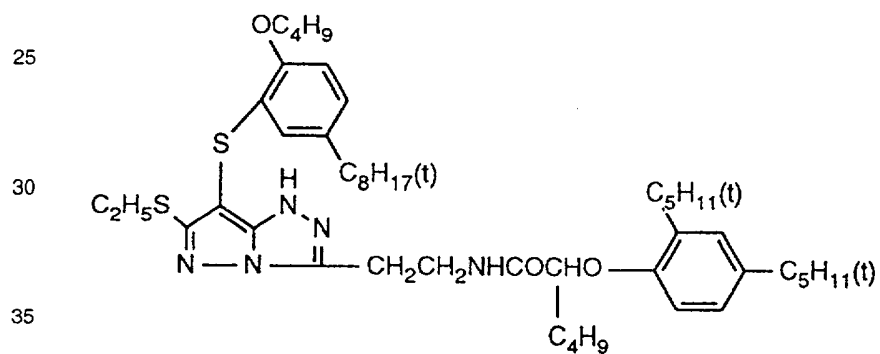
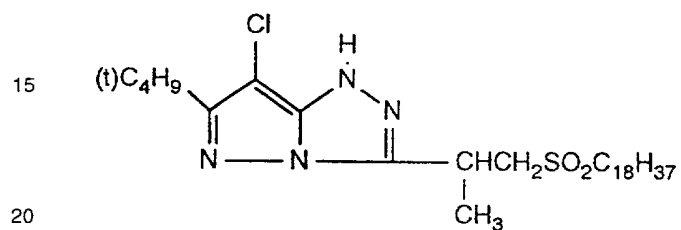
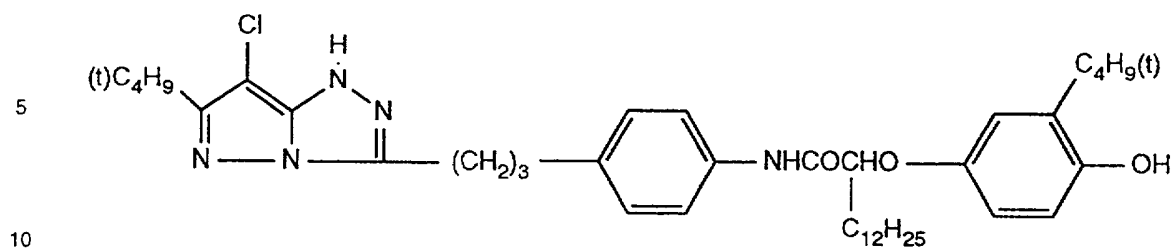
Weitere Pyrazoloazol-Magentakuppler sind beschrieben in: JP-A-86/28 947, JP-A-85/140 241, JP-A-85/262 160, JP-A-85/213 937, JP-A-87/278 552, JP-A-87/279 340, JP-A-88/100 457, JP-A-5 027 391, JP-A-5 053 271, JP-A-5 053 272, JP-A-232 646, JP-A-5 241 286, JP-A-5 241 287, JP-A-5 241 288, JP-A-5 241 289, JP-A-5 241 290, JP-A-5 249 633, JP-A-5 303 181, JP-A-5 323 530, EP-A-0 177 765, EP-A-0 176 804, EP-A-0 170 164, EP-A-0 164 130, EP-A-0 178 794, EP-A-0 487 081, EP-A-0 489 333, EP-A-0 558 145, EP-A-0 568 894, DE-A-3 516 996, DE-A-3 508 766, DE-A-4 240 000, WO 92/10 788, WO 92/12 464, US-A-5 100 772, US-A-5 254 451, US-A-5 300 407, US-A-5 336 593 und Research Disclosure 81/20 919, 84/24 531 und 85/25 758.

Geeignete Beispiele solcher Kuppler sind:



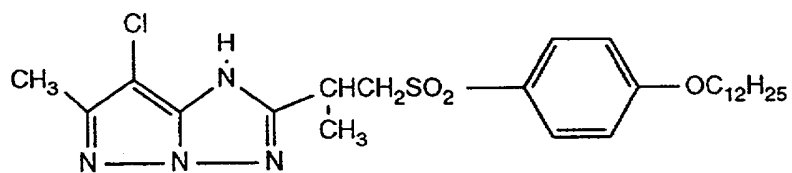






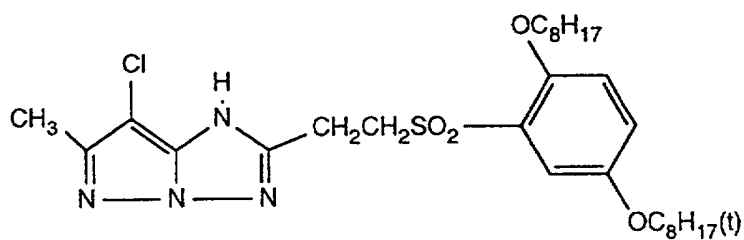
65

5



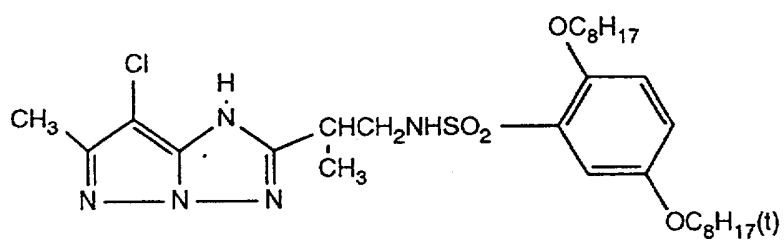
10

15



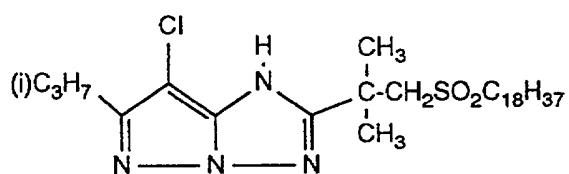
20

25



30

35



40

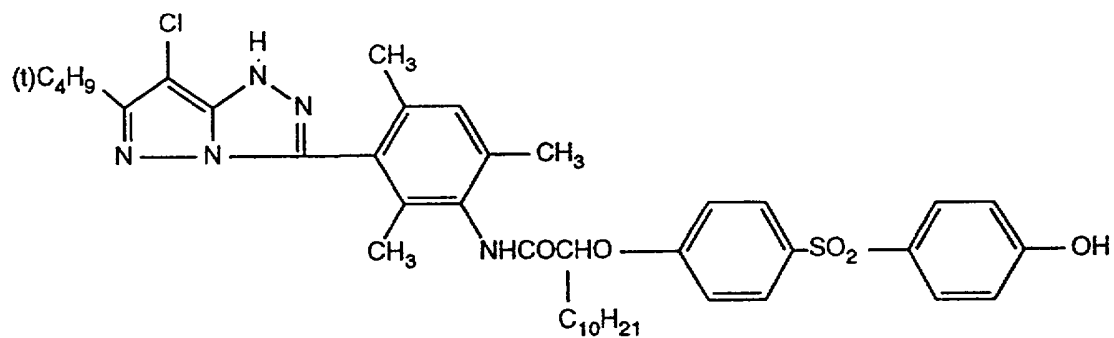
45

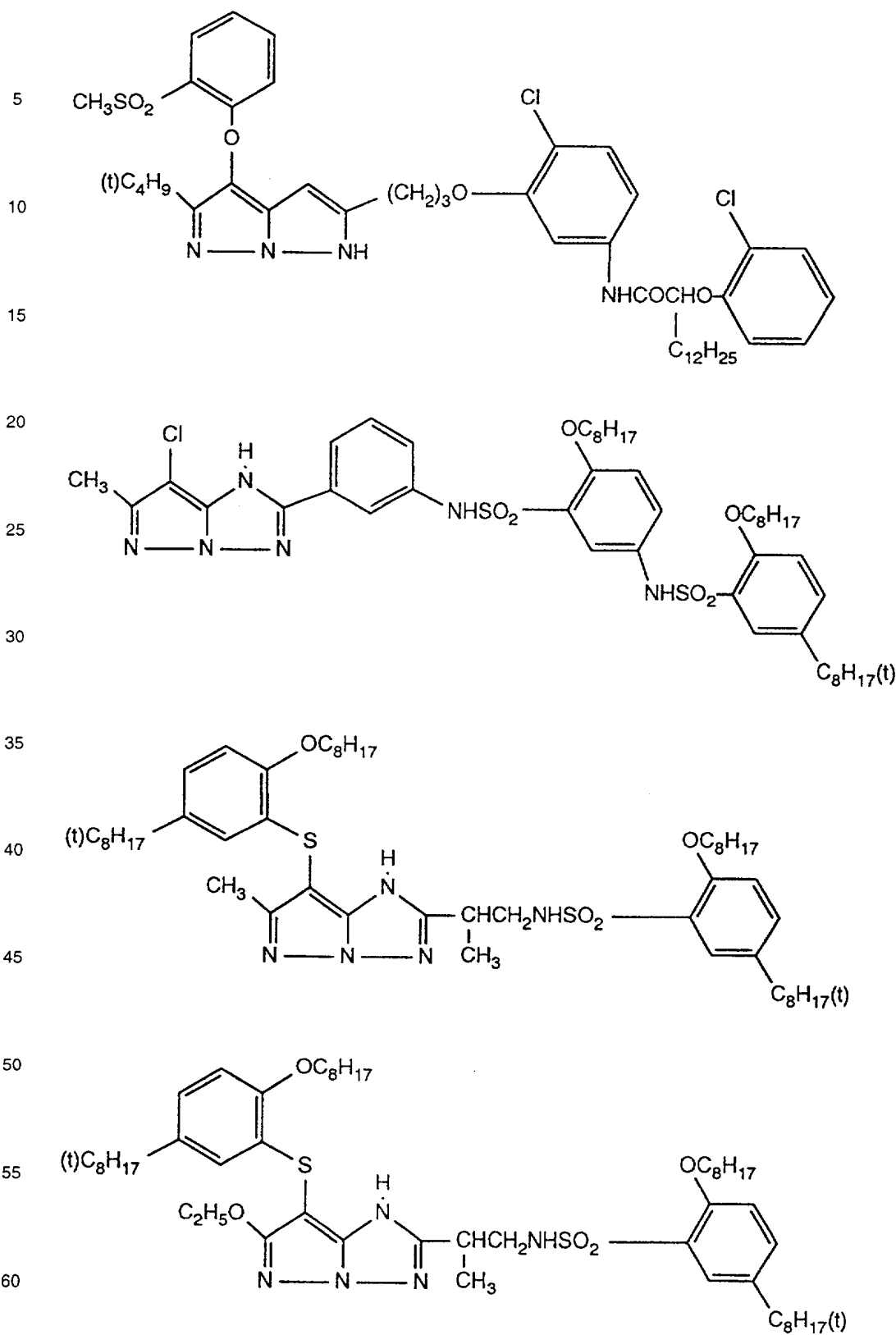
50

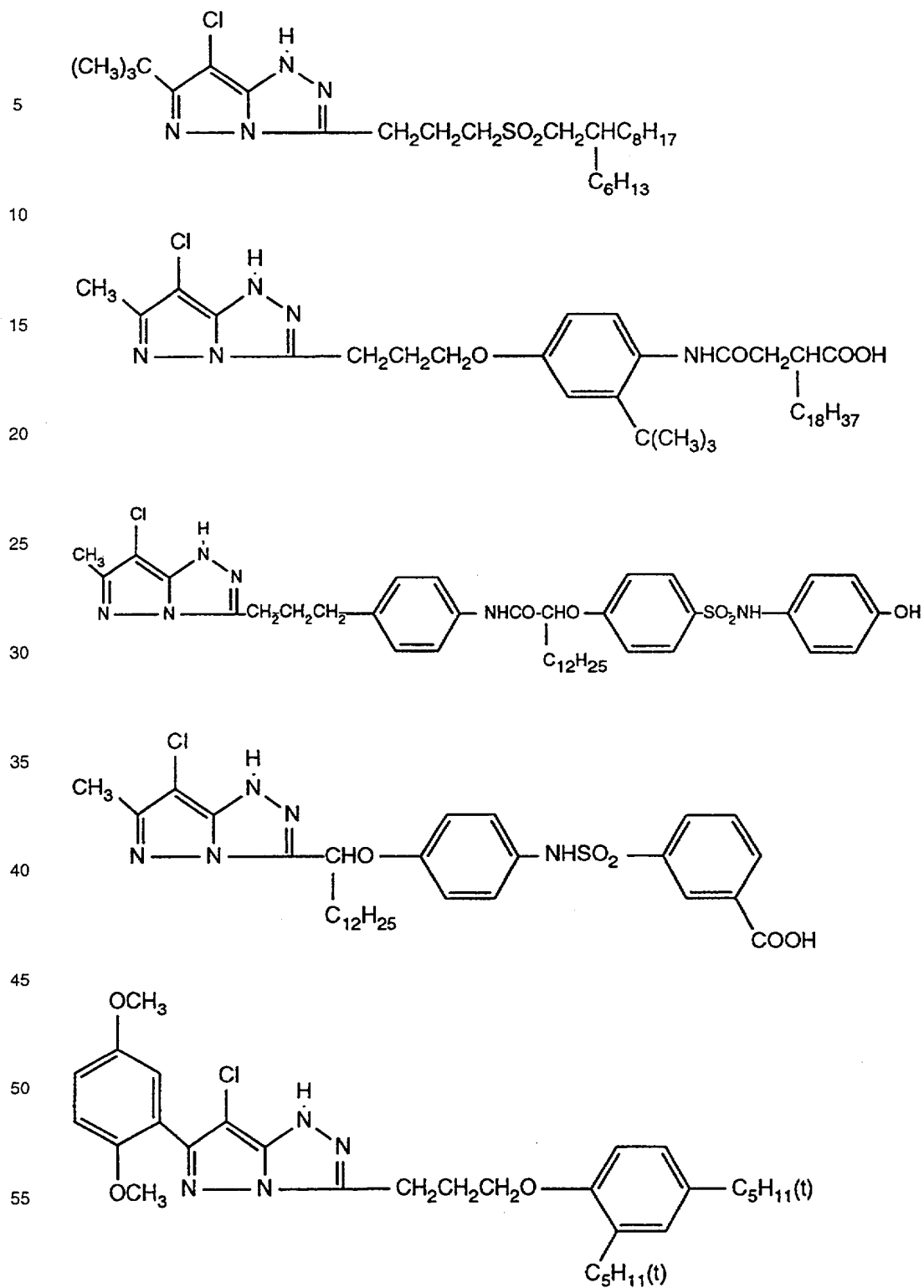
55

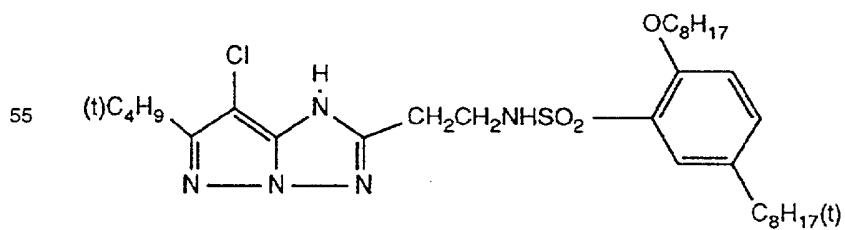
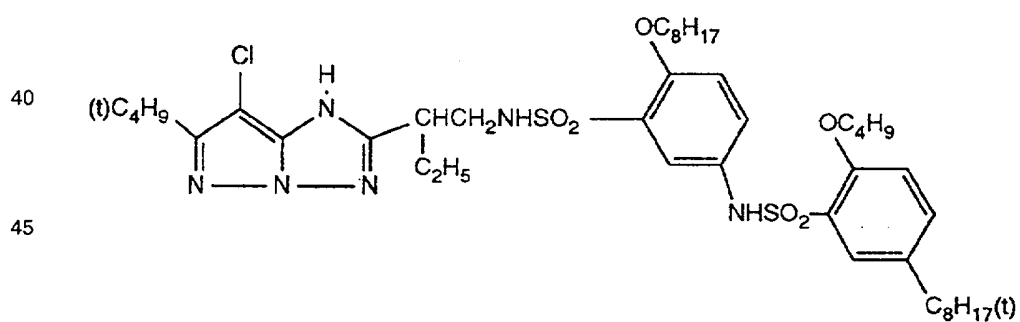
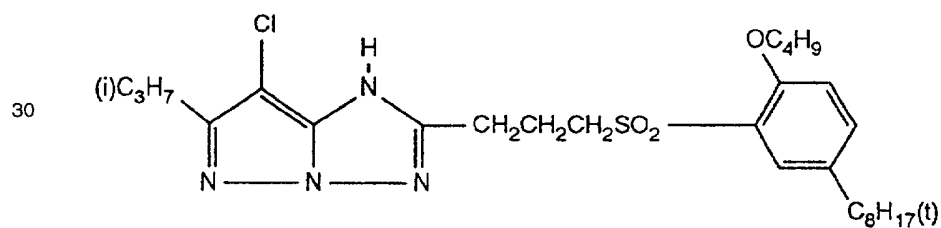
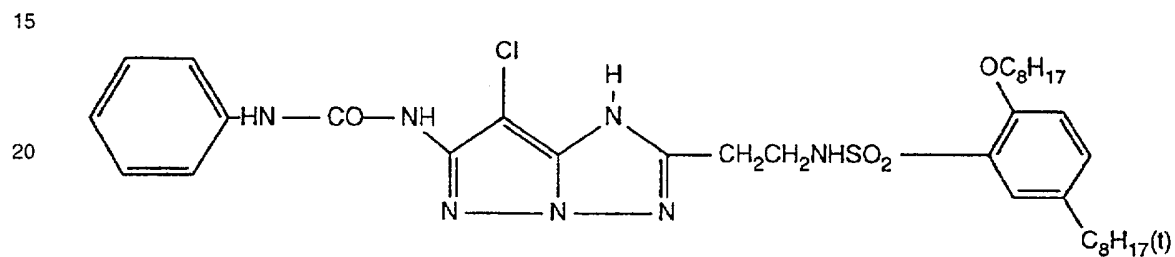
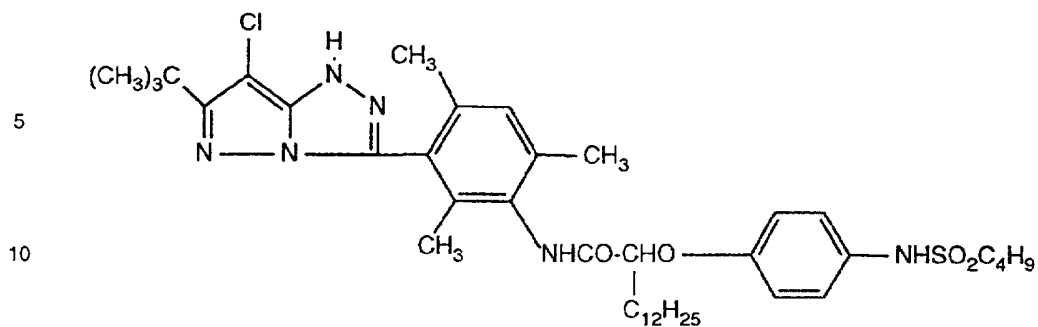
60

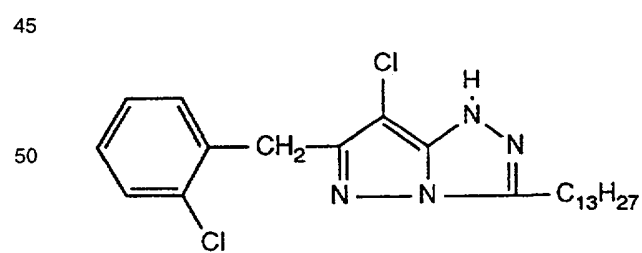
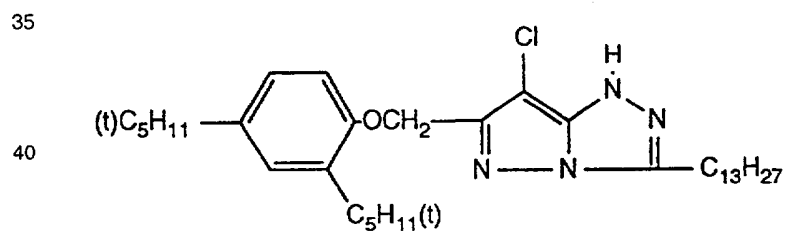
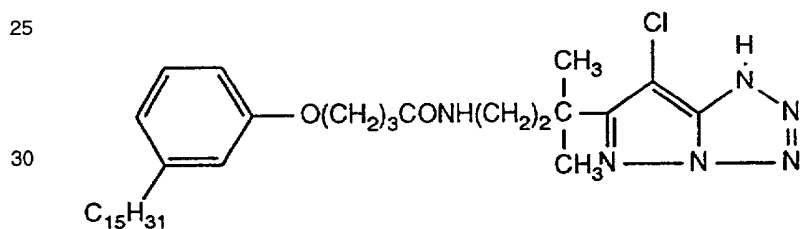
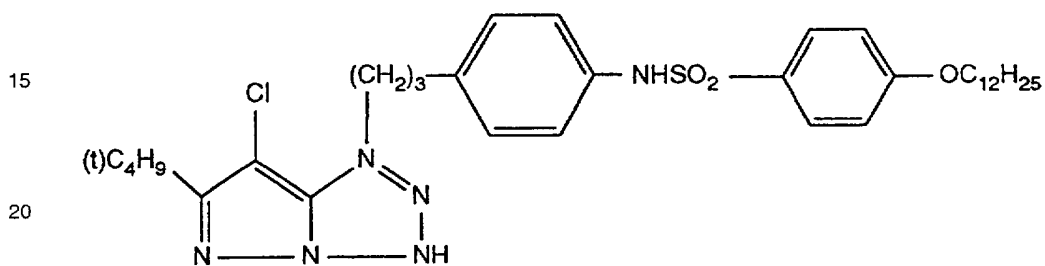
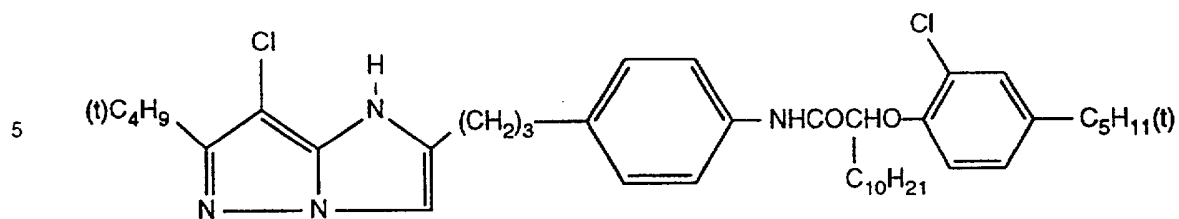
65







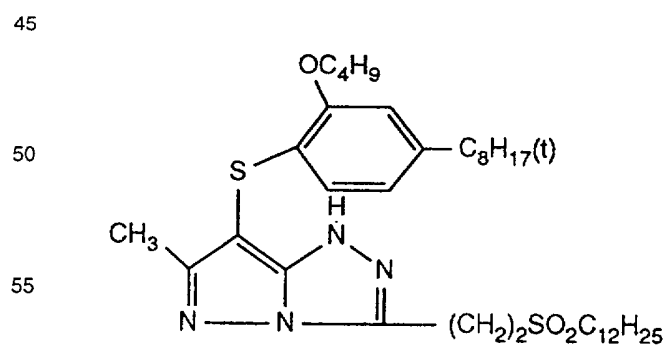
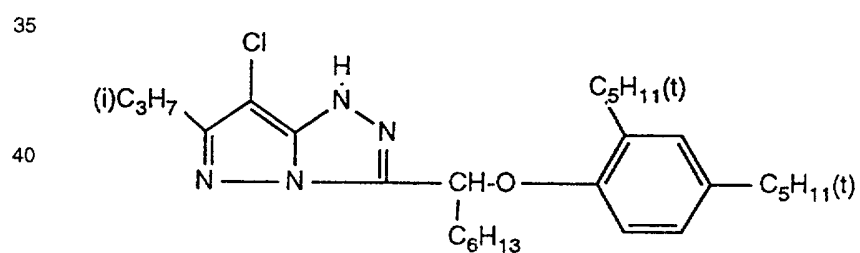
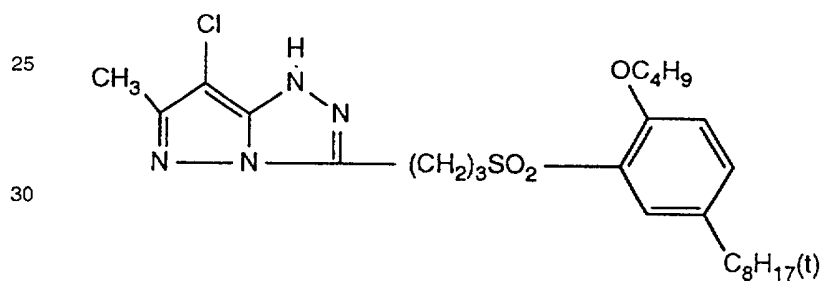
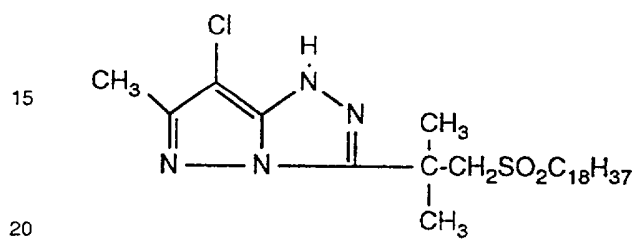
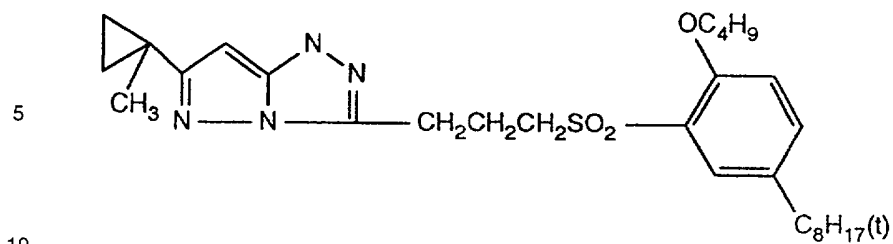




55

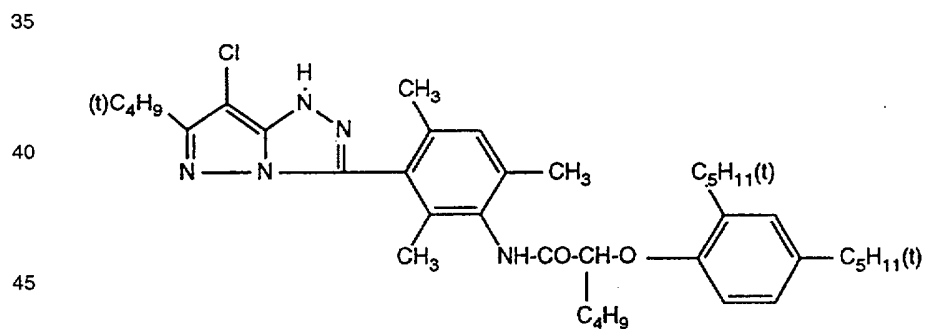
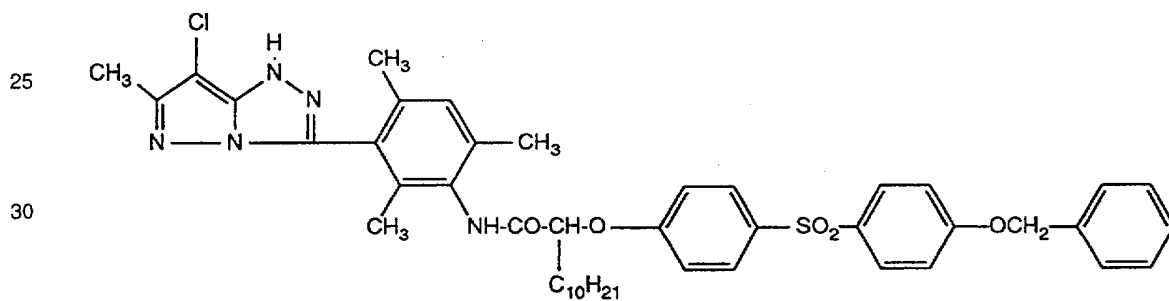
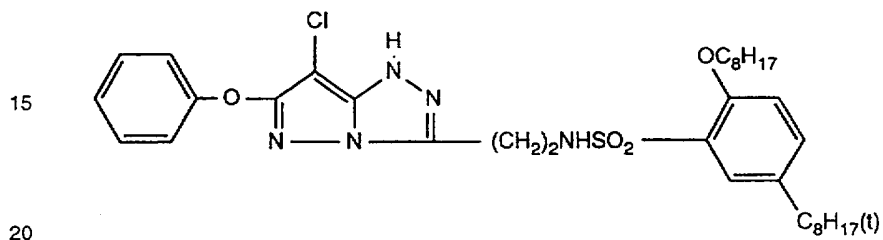
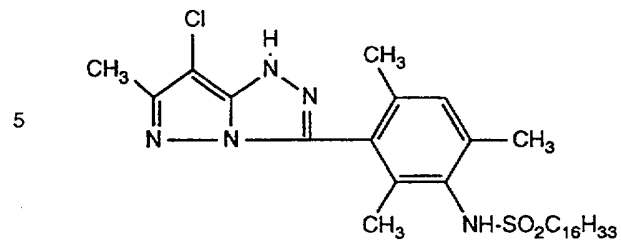
60

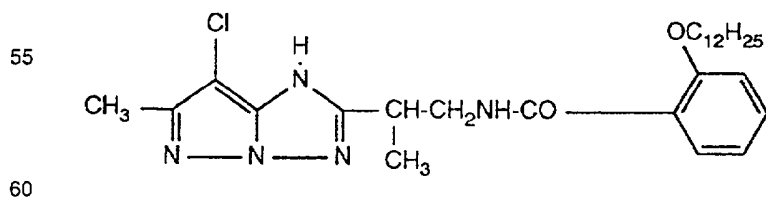
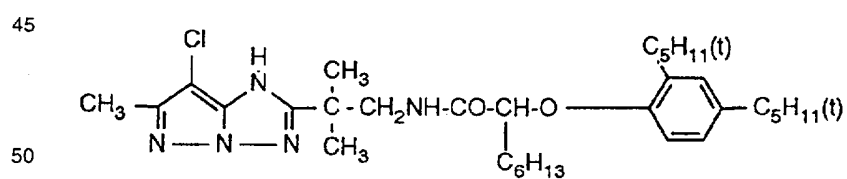
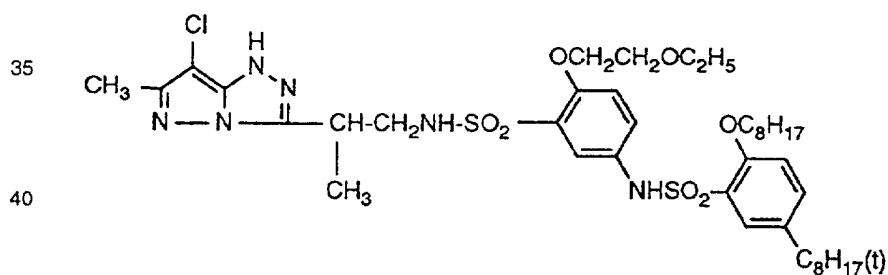
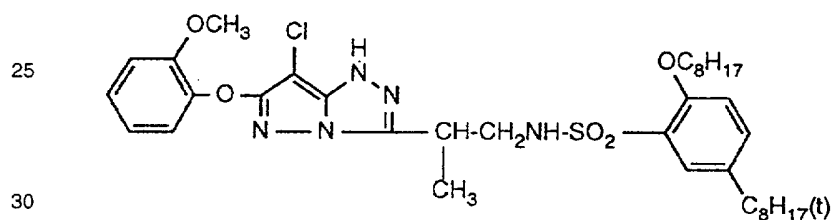
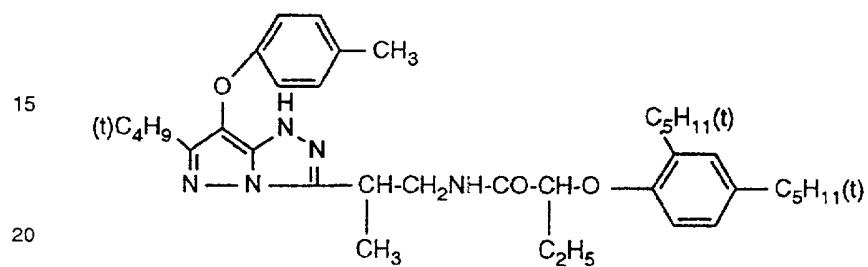
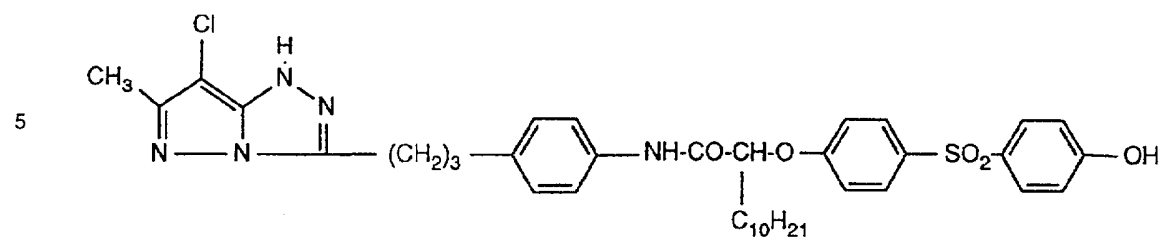
65



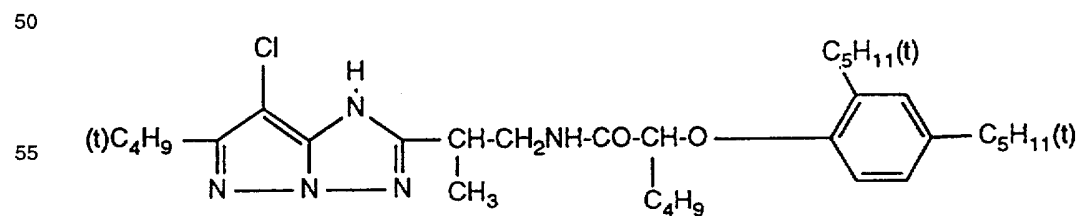
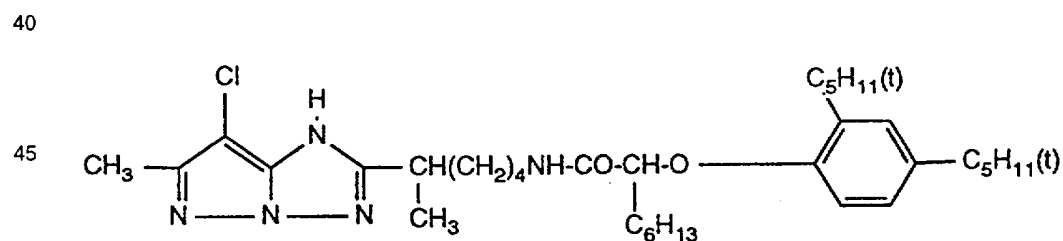
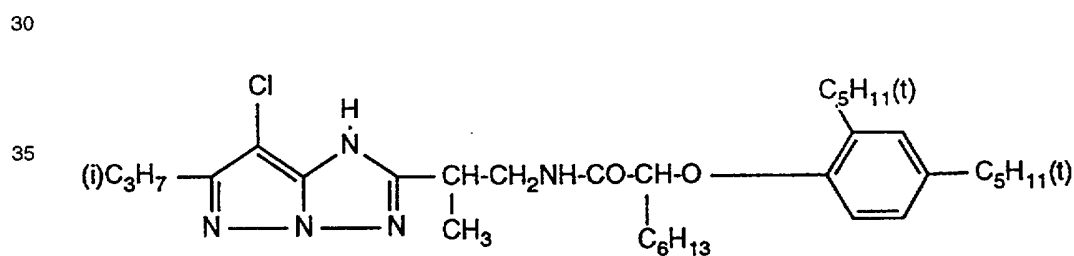
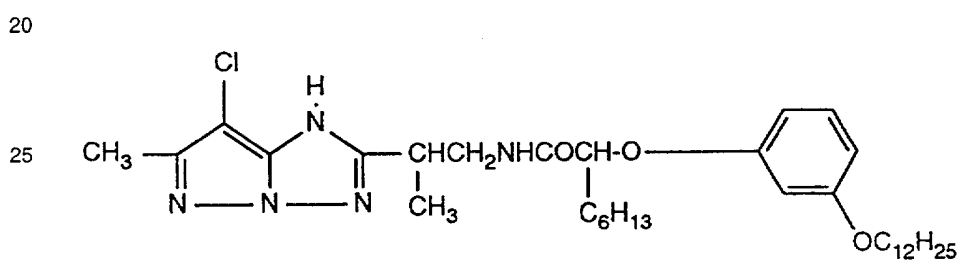
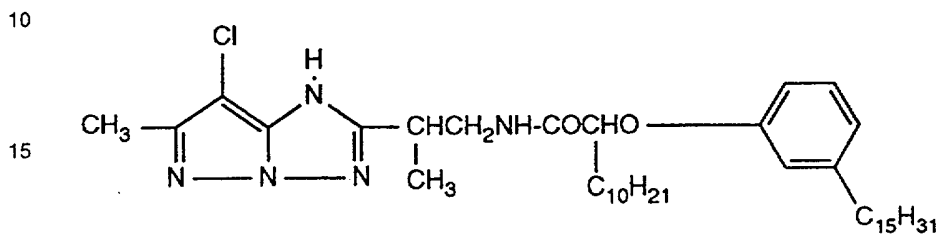
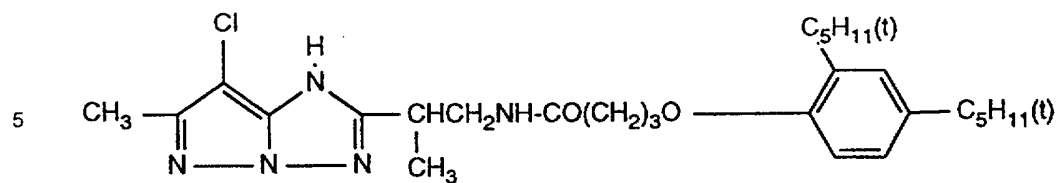
60

65



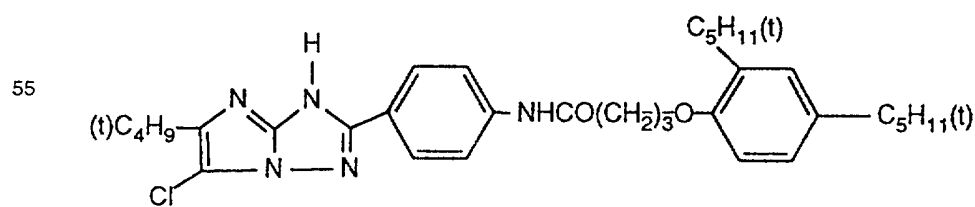
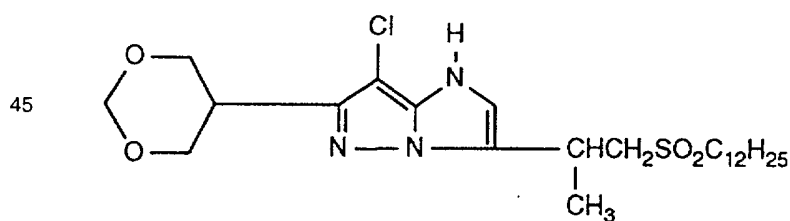
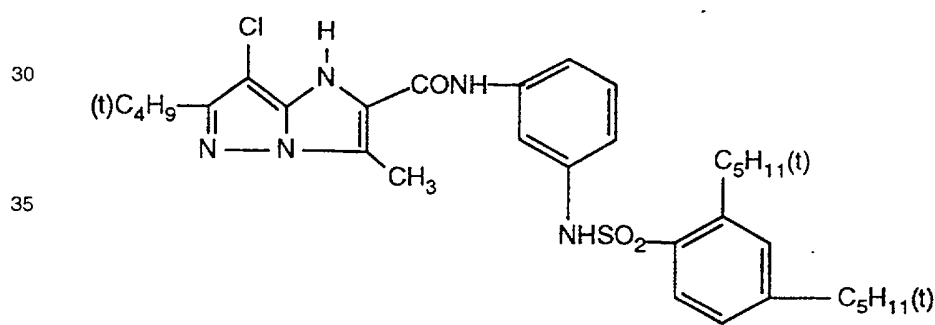
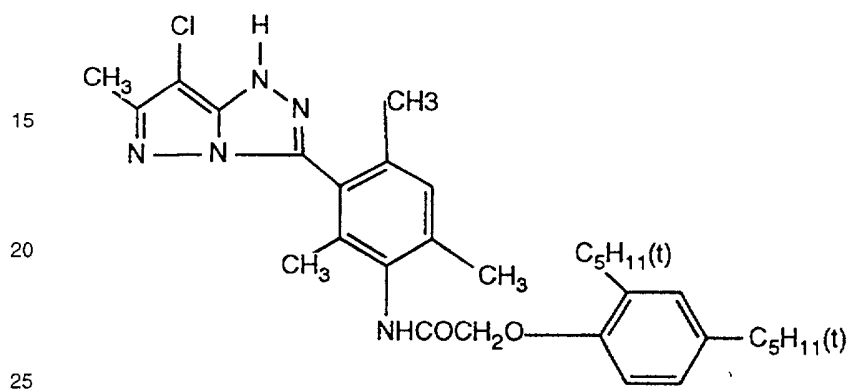
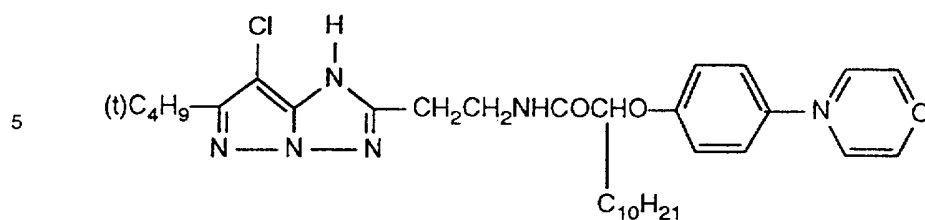


65

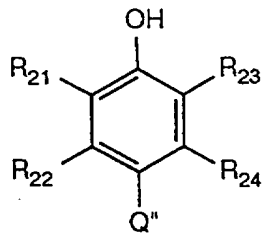


60

65



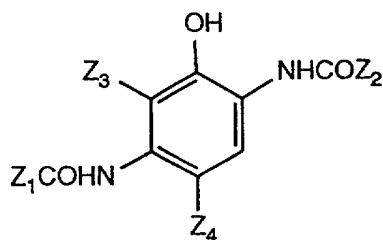
Cyankuppler können z.B. Derivate von Phenol, von 1-Naphthol oder von Pyrazolochinazolon sein. Bevorzugt sind Strukturen der Formel E,



(E),

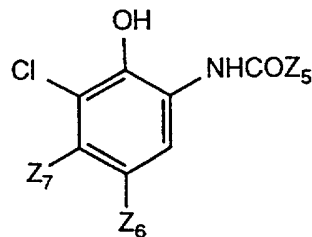
worin R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Carbamoyl, Amino, Sulfonamido, Phosphoramido oder Ureido sind. R_{21} ist vorzugsweise H oder Cl, R_{22} ist vorzugsweise eine Alkyl- oder Aminogruppe. R_{23} ist vorzugsweise eine Aminogruppe und R_{24} ist vorzugsweise Wasserstoff. Q'' ist Wasserstoff (4-Äquivalentkuppler) oder eine Abgangsgruppe (2-Äquivalentkuppler), die bei der Reaktion mit den oxidierten Entwickler abgespalten wird. Eine ausführliche Aufzählung von Cyankupplern ist im US-A-4 456 681 zu finden.

In der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht des erfindungsgemässen Materials kommen vorzugsweise Cyankuppler der Formel



(E-12)

und/oder oder Formel



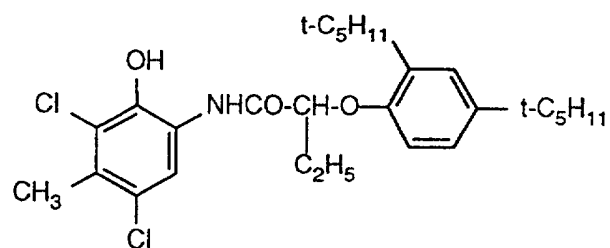
(E-13)

zum Einsatz, worin

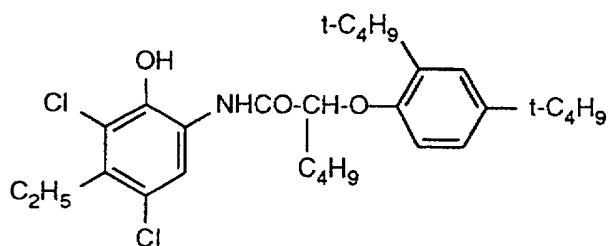
Z_1 Alkyl, Aryl, Z_2 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, oder eine Ballastgruppe, Z_3 Wasserstoff oder Halogen ist, Z_1 und Z_3 zusammen einen Ring bilden können, und Z_4 Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist, und Z_5 eine Ballastgruppe, Z_6 Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe und Z_7 Alkyl ist.

Beispiele von gebräuchlichen Cyankupplern sind die folgenden:

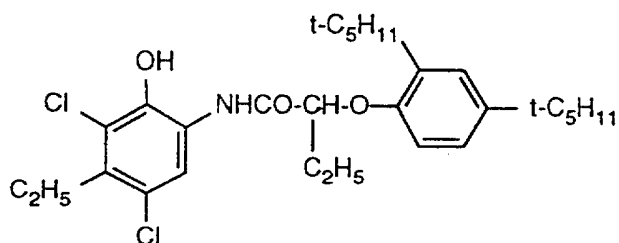
(E-1)



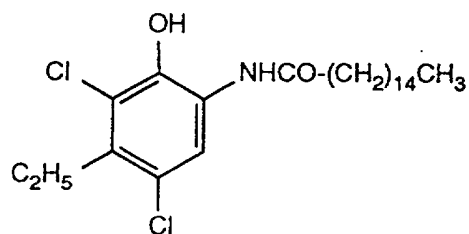
(E-2)



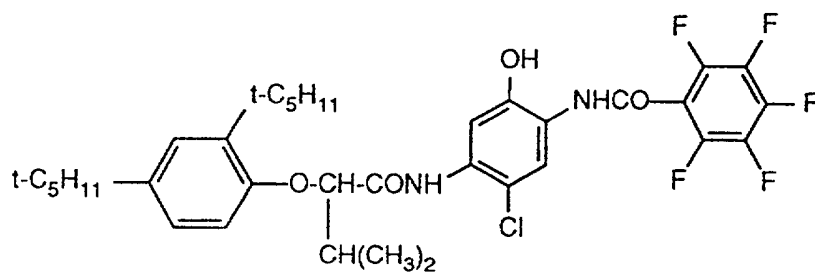
(E-3)



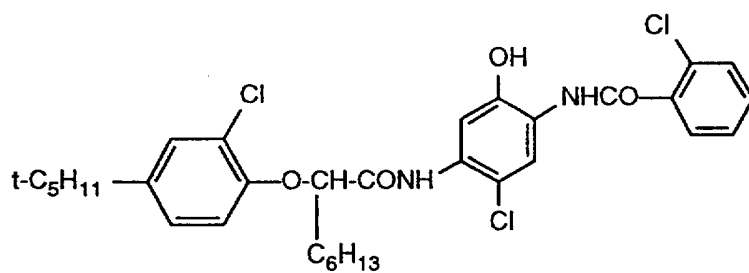
(E-4)



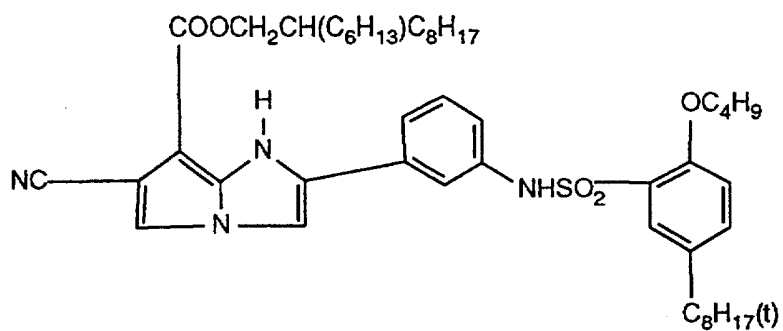
(E-5)



(E-6)



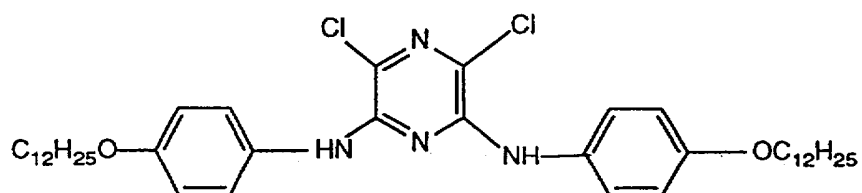
(E-7)



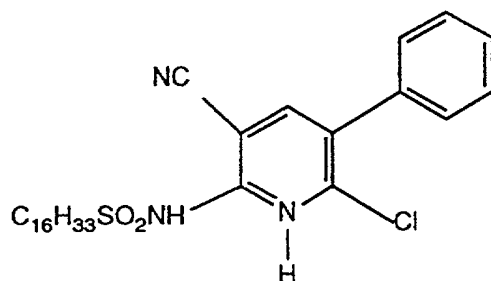
(E-8)

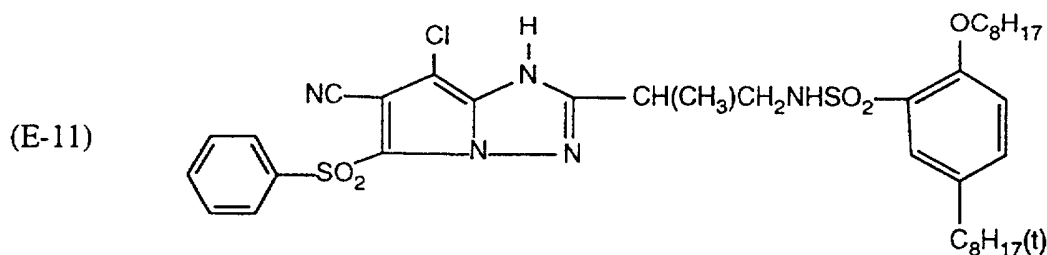
CCCCCCCCCCCCc1c2c(c(c1)N)nc(c2)N(S(=O)(=O)c3ccccc3)

(E-9)



(E-10)



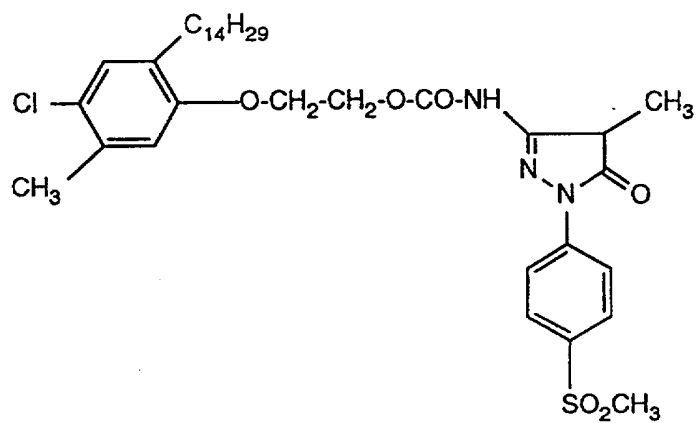
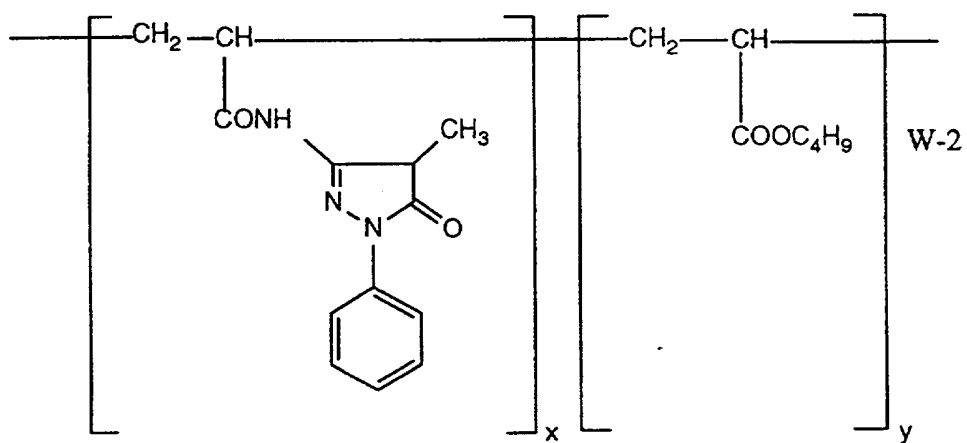
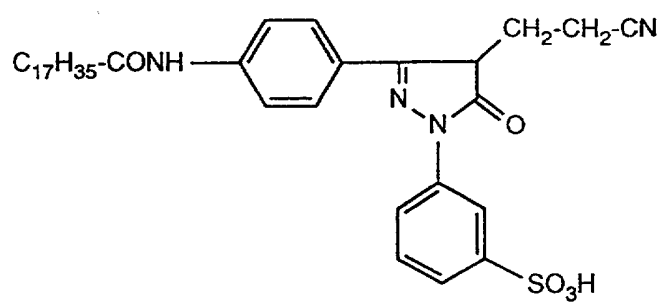


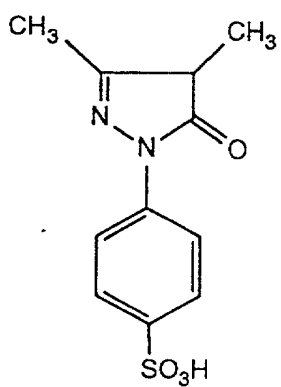
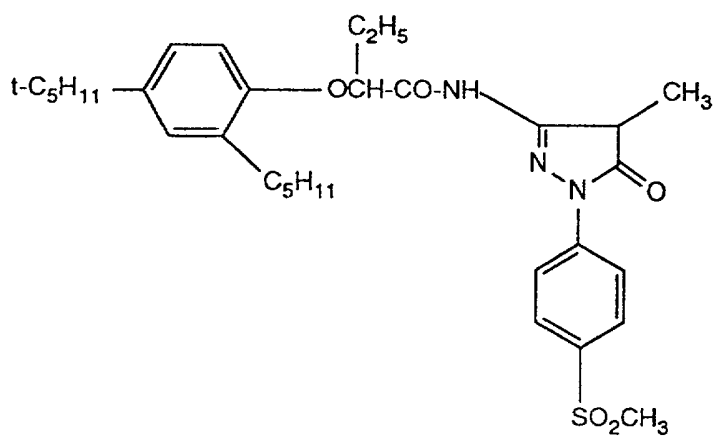
Weitere Beispiele von Cyankupplern sind in folgenden US-A- zu finden:

2 369 929, 2 423 730, 2 434 272, 2 474 293, 2 521 293, 2 521 908, 2 698 794, 2 706 684, 2 772 162, 2 801 171, 2 895 826, 2 908 573, 3 034 892, 3 046 129, 3 227 550, 3 253 294, 3 311 476, 3 386 301, 3 419 390, 3 458 315, 3 476 560, 3 476 563, 3 516 831, 3 560 212, 3 582 322, 3 583 971, 3 591 383, 3 619 196, 3 632 347, 3 652 286, 3 737 326, 3 758 308, 3 839 044, 3 880 661, 4 004 929, 4 124 396, 4 333 999, 4 463 086, 4 456 681, 4 873 183, 4 923 791, 5 143 824, 5 256 526, 5 269 181, 5 262 293, 5 270 153, 5 306 610 und in den EP-A-0 354 549, EP-A-0 398 664, EP-A-0 456 226, EP-A-0 484 909, EP-A-0 487 111, EP-A-0 488 248, EP-A-0 491 197, EP-A-0 544 316, EP-A-0 545 300, EP-A-0 545 305, EP-A-0 556 777, EP-A-0 578 248, EP-A-0 608 133 und JP-A-3 240 053, 3 284 746, 4 009 050, 4 043 346, 4 125 557, 5 262 293, 5 306 610, 6 083 000, 6 083 001.

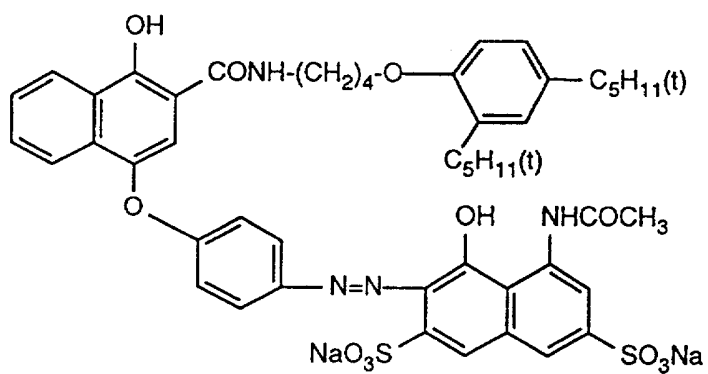
Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weisskuppler, die bei Reaktion mit Farentwickleroxidaationsprodukten im Wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farentwickleroxidaationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespalteten Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-2 703 145, DE-A-2 855 697, DE-A-3 105 026, DE-A-3 319 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

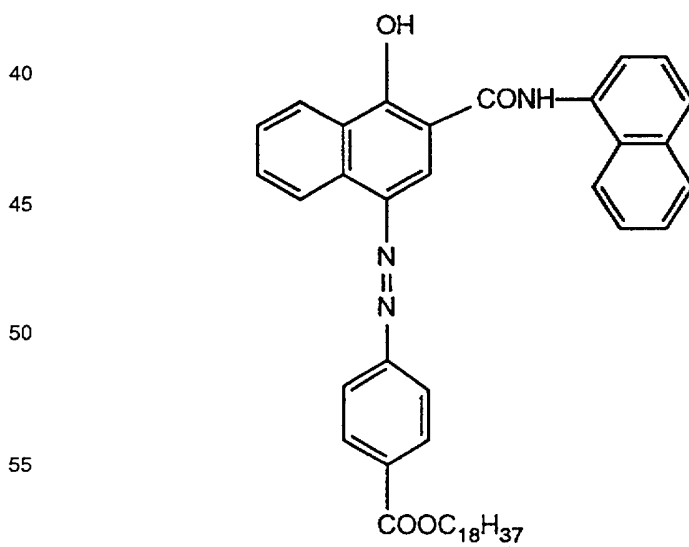
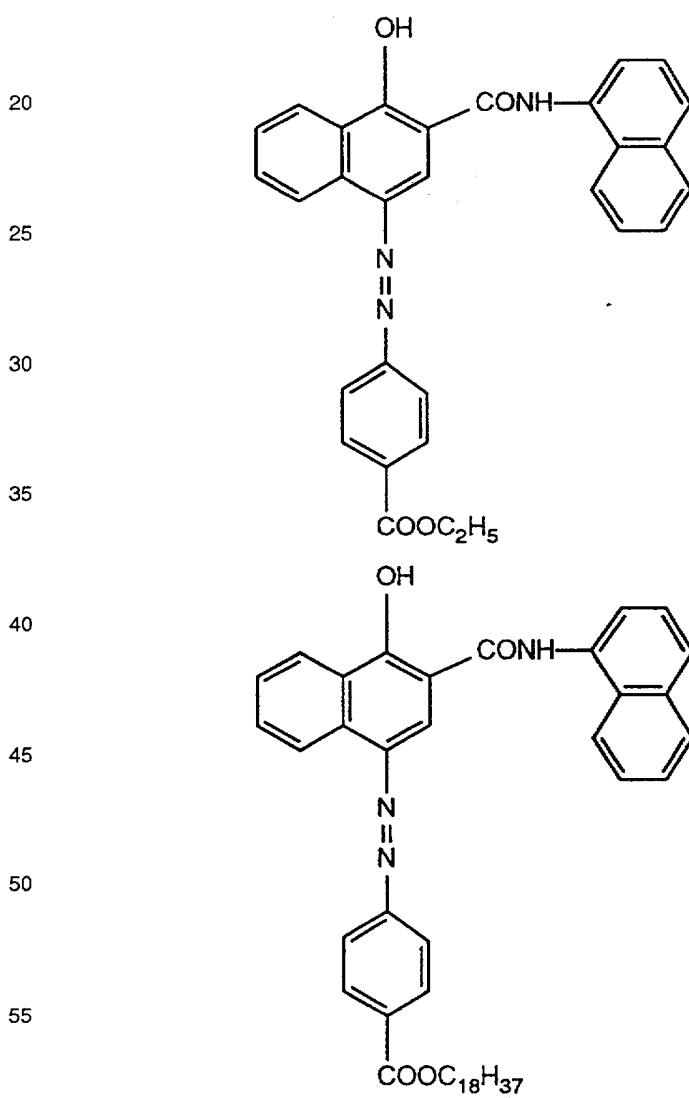
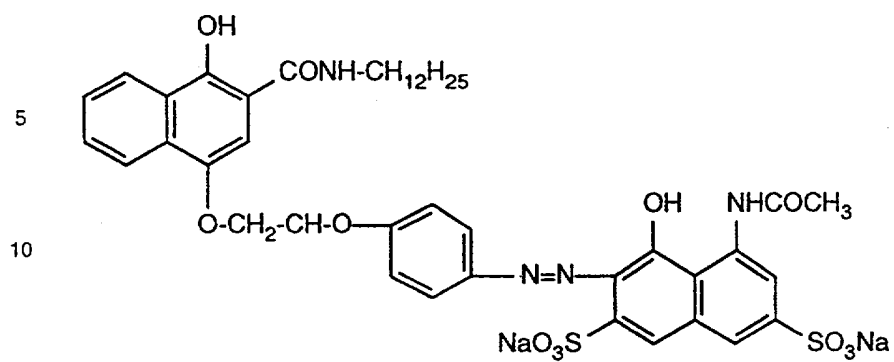
Beispiel für Weisskuppler sind:





Beispiele für Maskenkuppler sind





5

10

15

20

25

30

35

40

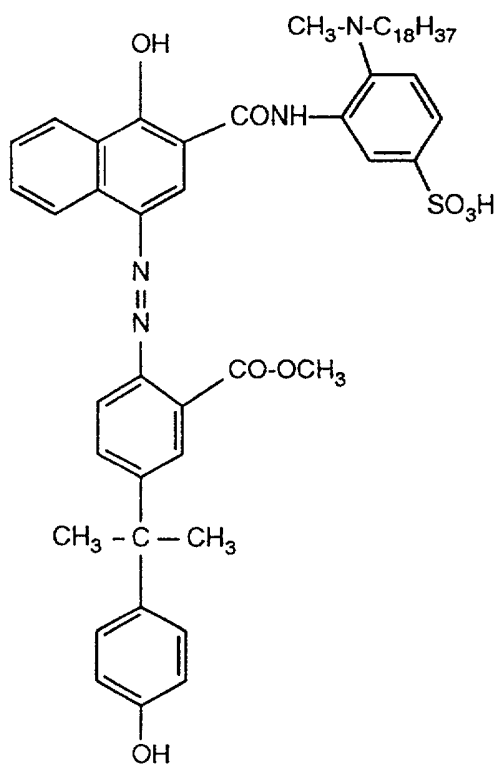
45

50

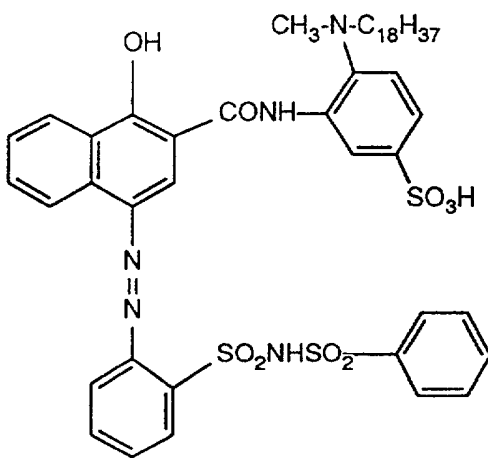
55

60

65



RM-5

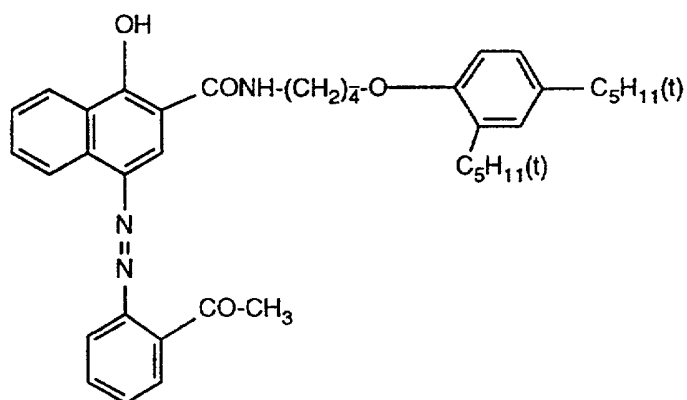


RM-6

5

10

15

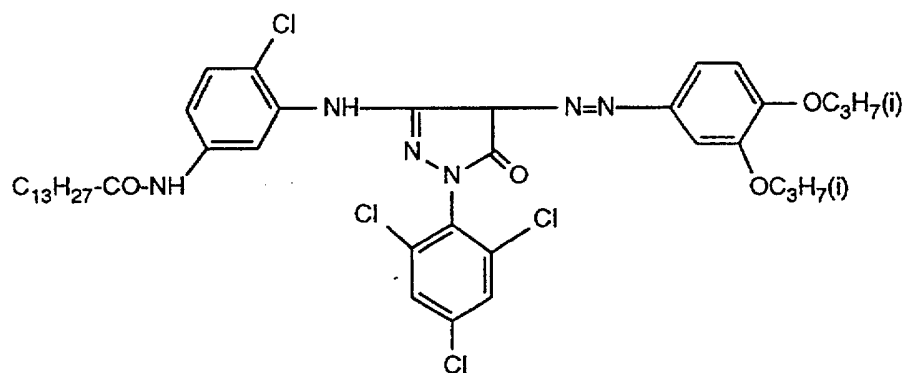


RM-7

20

25

30



YM-1

35

40

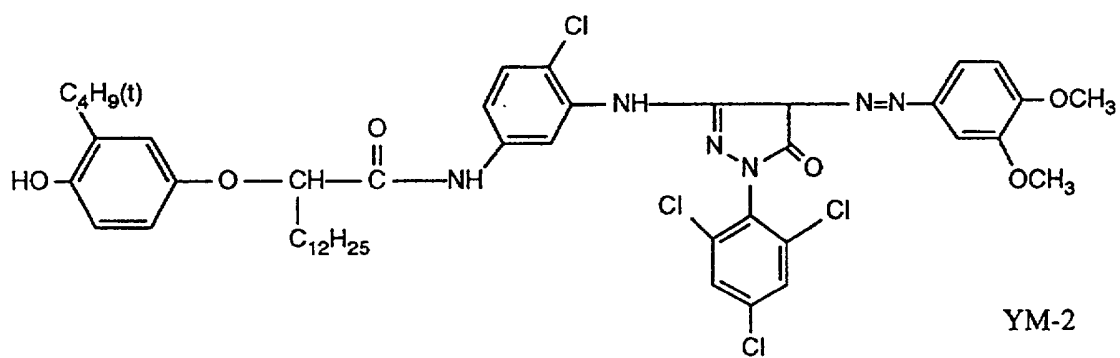
45

50

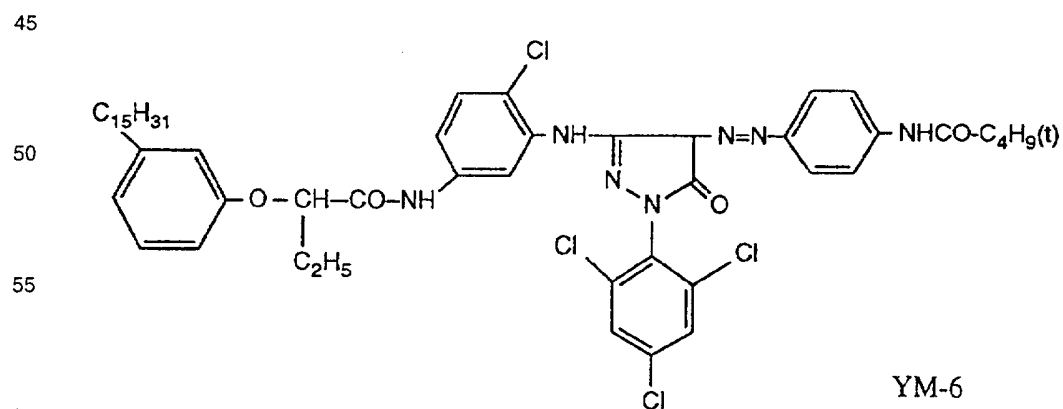
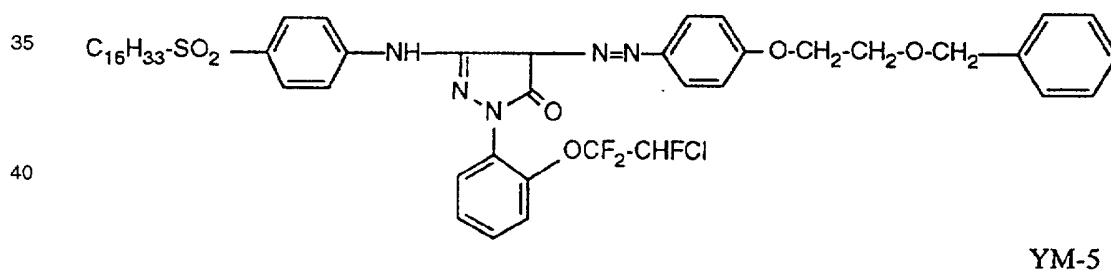
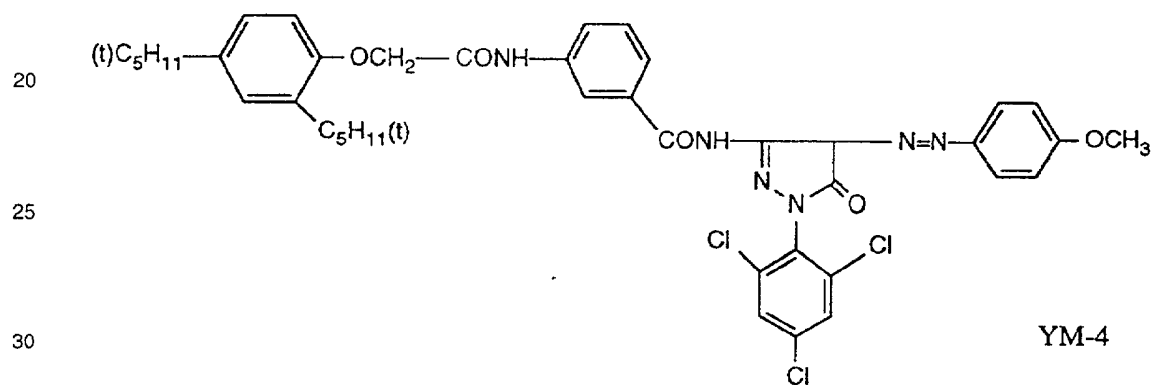
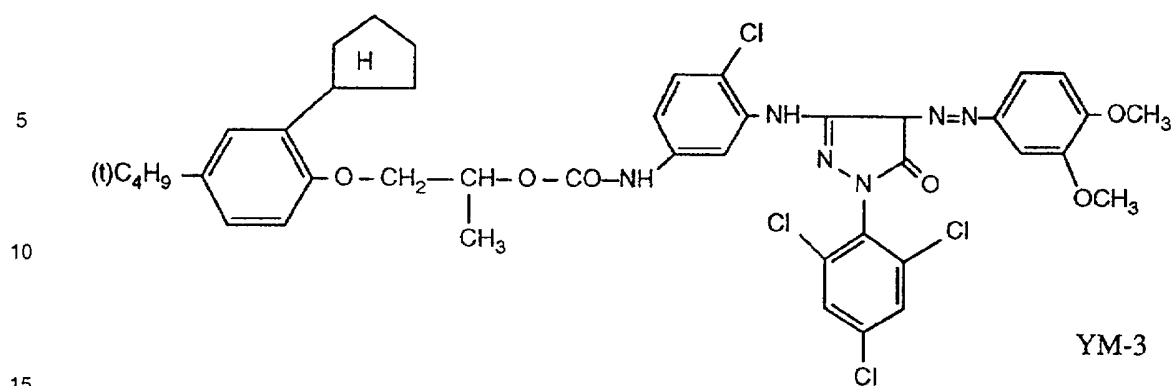
55

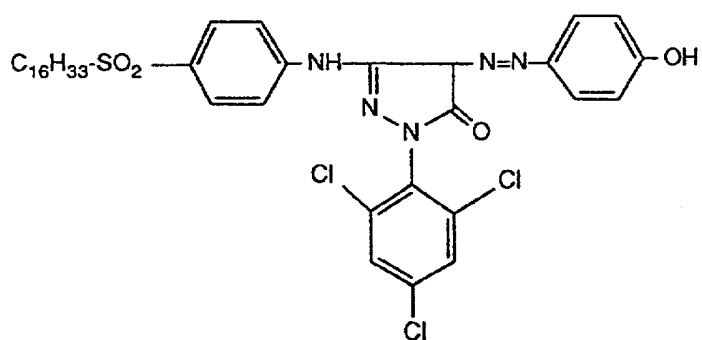
60

65

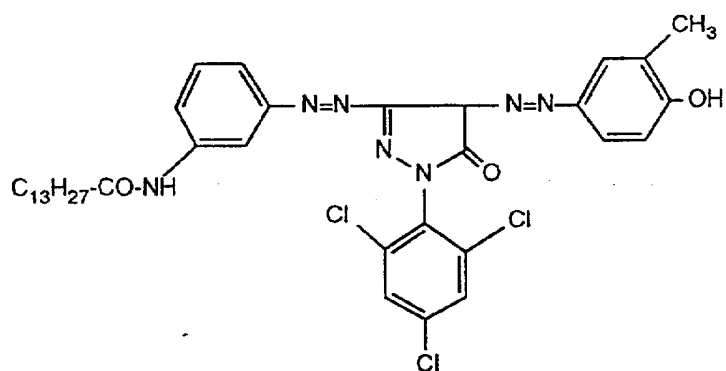


YM-2

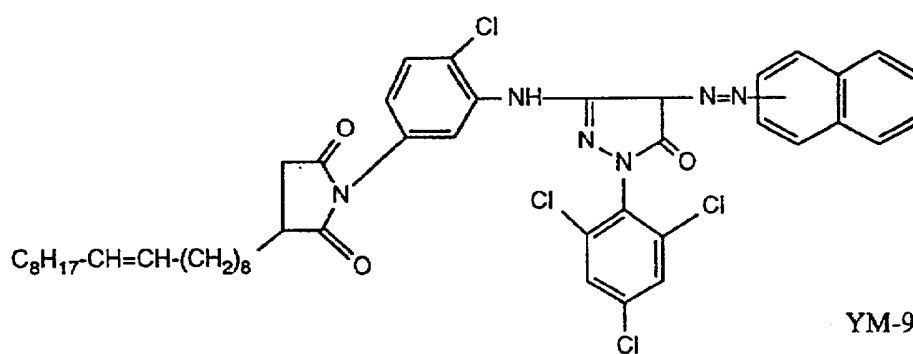




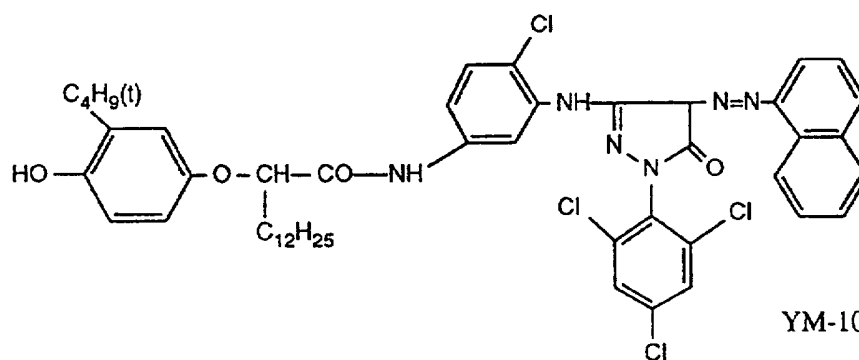
YM-7



YM-8



YM-9



YM-10

DIR-Kuppler, die Entwicklungsinhibitoren vom Azoltyp, z.B. Triazole und Benzotriazole freisetzen, sind in DE-A-2 414 006, 2 610 546, 2 659 417, 2 754 281, 2 842 063, 3 626 219, 3 630 564, 3 636 824, 3 644 416 beschrieben. Weitere Vorteile für die Farbwiedergabe, d.h. Farbtrennung und Farbreinheit, und für die Detailwiedergabe, d.h. Schärfe und Körnigkeit, sind mit solchen DIR-Kupplern zu erzielen, die z.B. den Entwicklungsinhibitor nicht unmittelbar als Folge der Kupplung mit einem oxidierten Farbentwickler abspalten, sondern erst nach einer weiteren Folgereaktion, die beispielsweise mit einer Zeitsteuergruppe erreicht wird. Beispiel dafür sind in DE-A-2 855 697, 3 299 671, 3 818 231, 3 518 797, in EP-A-0 157 146 und 0 204 175, in US-A-4 146 396 und 4 438 393 sowie in GB-A-2 072 363 beschrieben.

DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor freisetzen, der im Entwicklerbad zu im Wesentlichen fotografisch unwirksamen Produkten zersetzt wird, sind beispielsweise in DE-A-3 209 486 und in EP-A-0 167 168 und 0 219 713 beschrieben. Mit dieser Massnahme wird eine störungsfreie Entwicklung und Verarbeitungskonstanz erreicht.

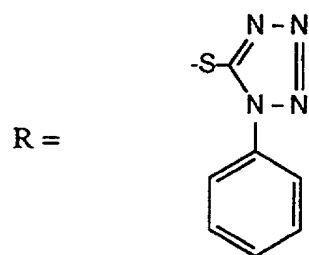
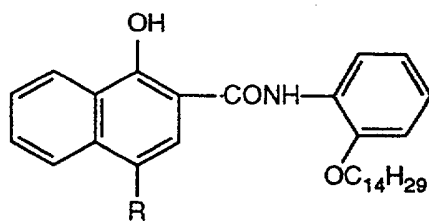
Bei Einsatz von DIR-Kupplern, insbesondere von solchen, die einen gut diffundierbaren Entwicklungsinhibitor abspalten, lassen sich durch geeignete Massnahmen bei der optischen Sensibilisierung Verbesserungen der Farbwiedergabe, z.B. eine differenziertere Farbwiedergabe erzielen, wie beispielsweise in EP-A-0 115 304, 0 167 173, GB-A- 2 165 058, DE-A-3 700 419 und US-A-4 707 436 beschrieben.

Die DIR-Kuppler können in einem mehrschichtigen fotografischen Material den unterschiedlichsten Schichten zugesetzt werden, z.B. auch lichtunempfindlichen oder Zwischenschichten. Vorzugsweise werden sie jedoch den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zugesetzt, wobei die charakteristischen Eigenschaften der Silberhalogenidemulsion, z.B. deren Iodidgehalt, die Struktur der Silberhalogenidkörner oder deren Korngrössenverteilung von Einfluss auf die erzielten fotografischen Eigenschaften sind. Der Einfluss der freigesetzten Inhibitoren kann beispielsweise durch den Einbau einer Inhibitorfängerschicht gemäss DE-A-2 431 223 begrenzt werden. Aus Gründen der Reaktivität oder Stabilität kann es vorteilhaft sein, einen DIR-Kuppler einzusetzen, der in der jeweiligen Schicht, in der er eingebracht ist, eine von der in dieser Schicht zu erzeugenden Farbe abweichende Farbe bei der Kupplung bildet.

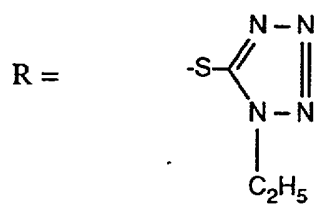
Zur Steigerung der Empfindlichkeit, des Kontrastes und der maximalen Dichte können vor allem DAR- bzw. FAR-Kuppler eingesetzt werden, die einen Entwicklungsbeschleuniger oder ein Schleiermittel abspalten. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise in DE-A-2 534 466, 3 209 110, 3 333 355, 3 410 616, 3 429 545, 3 441 823, in EP-A-0 089 834, 0 110 511, 0 118 087, 0 147 765 und in US-A-4 618 572 und 4 656 123 beschrieben.

Als Beispiel für den Einsatz in BAR-Kuppler (Bleach Accelerator Releasing Coupler) wird auf EP-A-193 389 verwiesen.

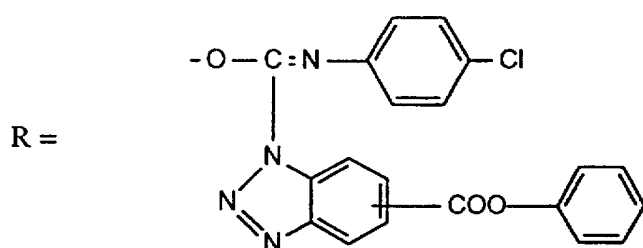
Es kann vorteilhaft sein, die Wirkung einer aus einem Kuppler abgespaltenen fotografisch wirksamen Gruppe dadurch zu modifizieren, dass eine intermolekulare Reaktion dieser Gruppe nach ihrer Freisetzung mit einer anderen Gruppe gemäss DE-A-3 506 805 eintritt.



DIR-1

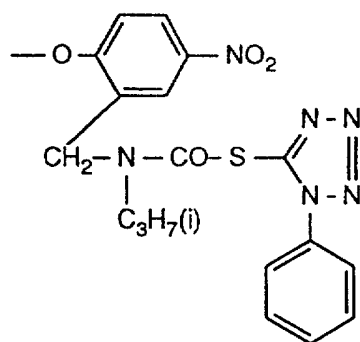


DIR-2



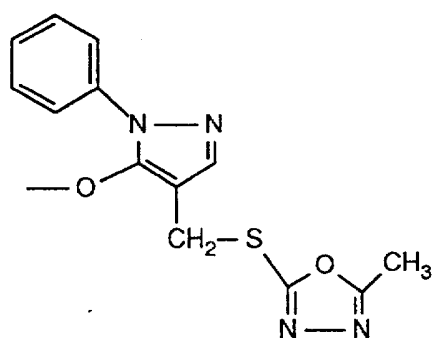
DIR-3

R =



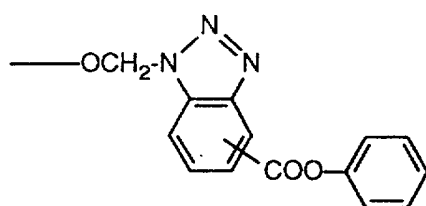
DIR-4

R =



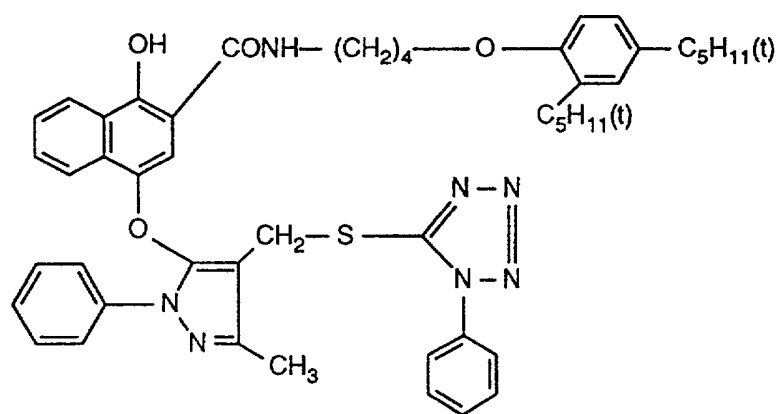
DIR-5

R =

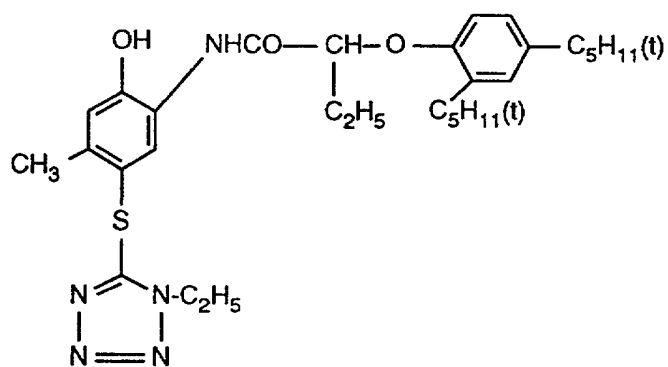


DIR-6

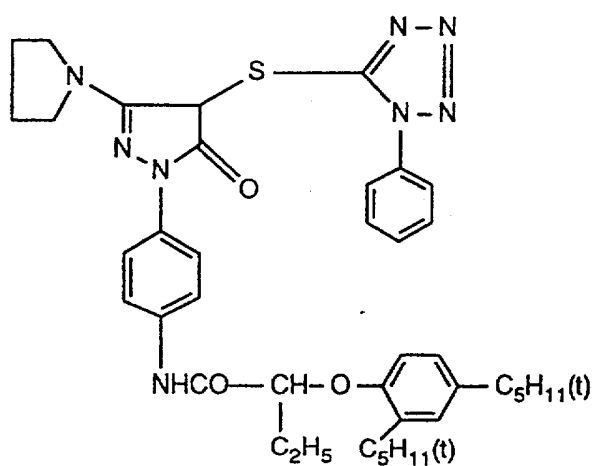
R =



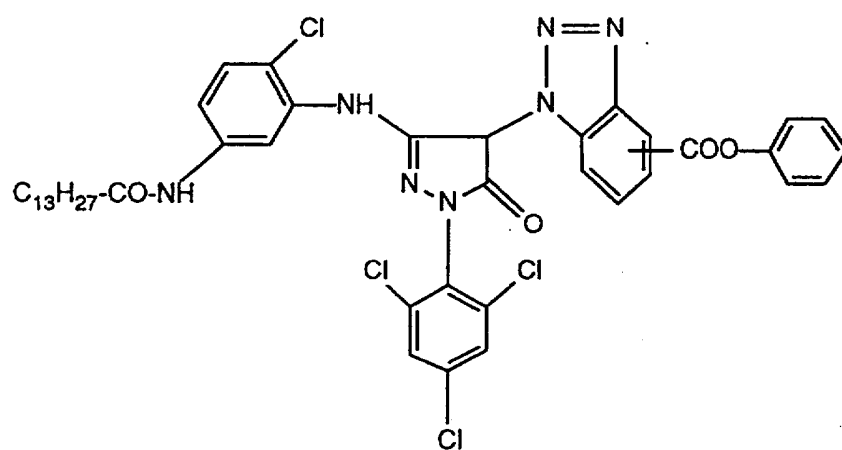
DIR-7



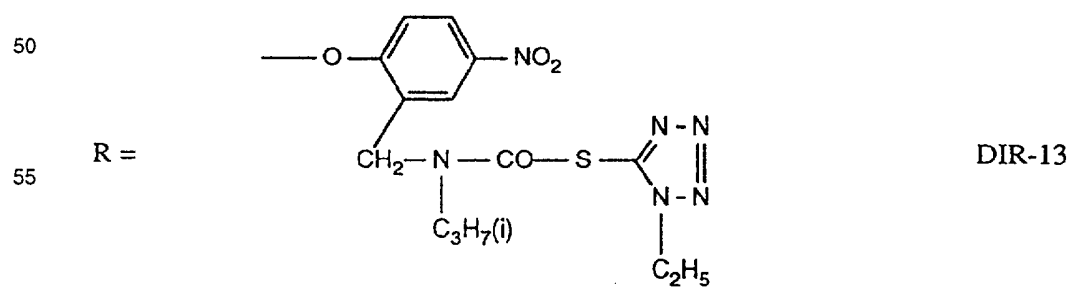
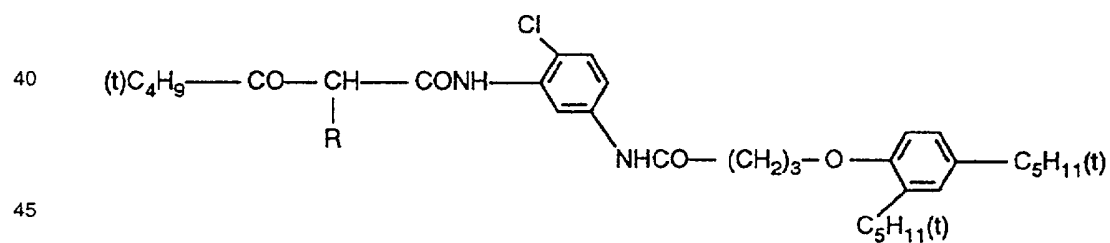
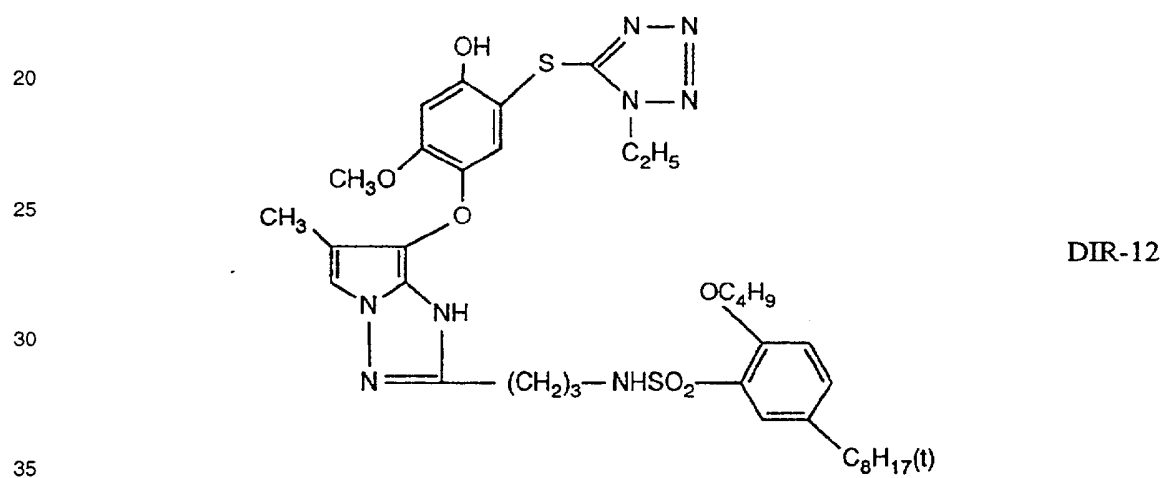
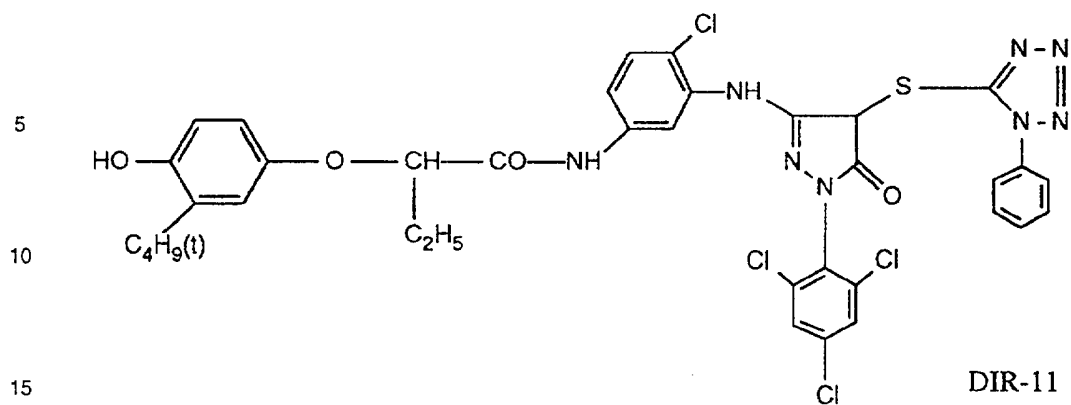
DIR-8



DIR-9

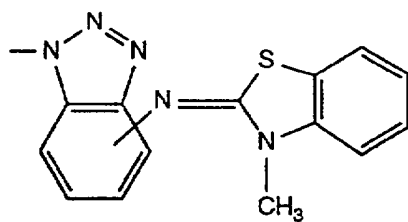


DIR-10



5

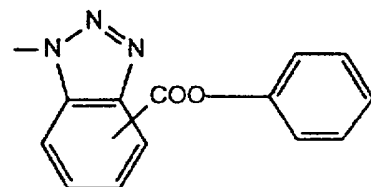
R =



DIR-14

10

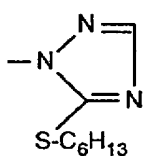
R =



DIR-15

20

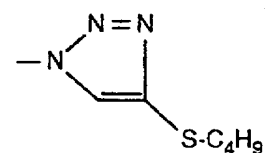
R =



DIR-16

25

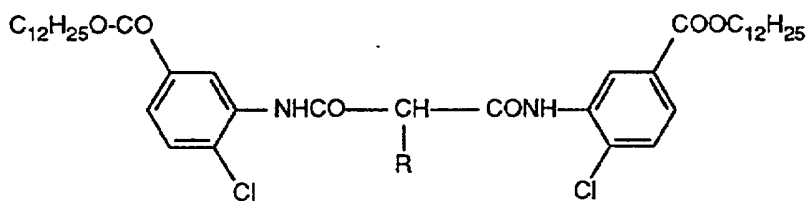
R =



DIR-17

35

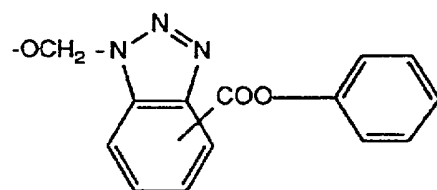
40



DIR-18

45

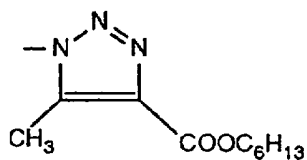
R =



DIR-19

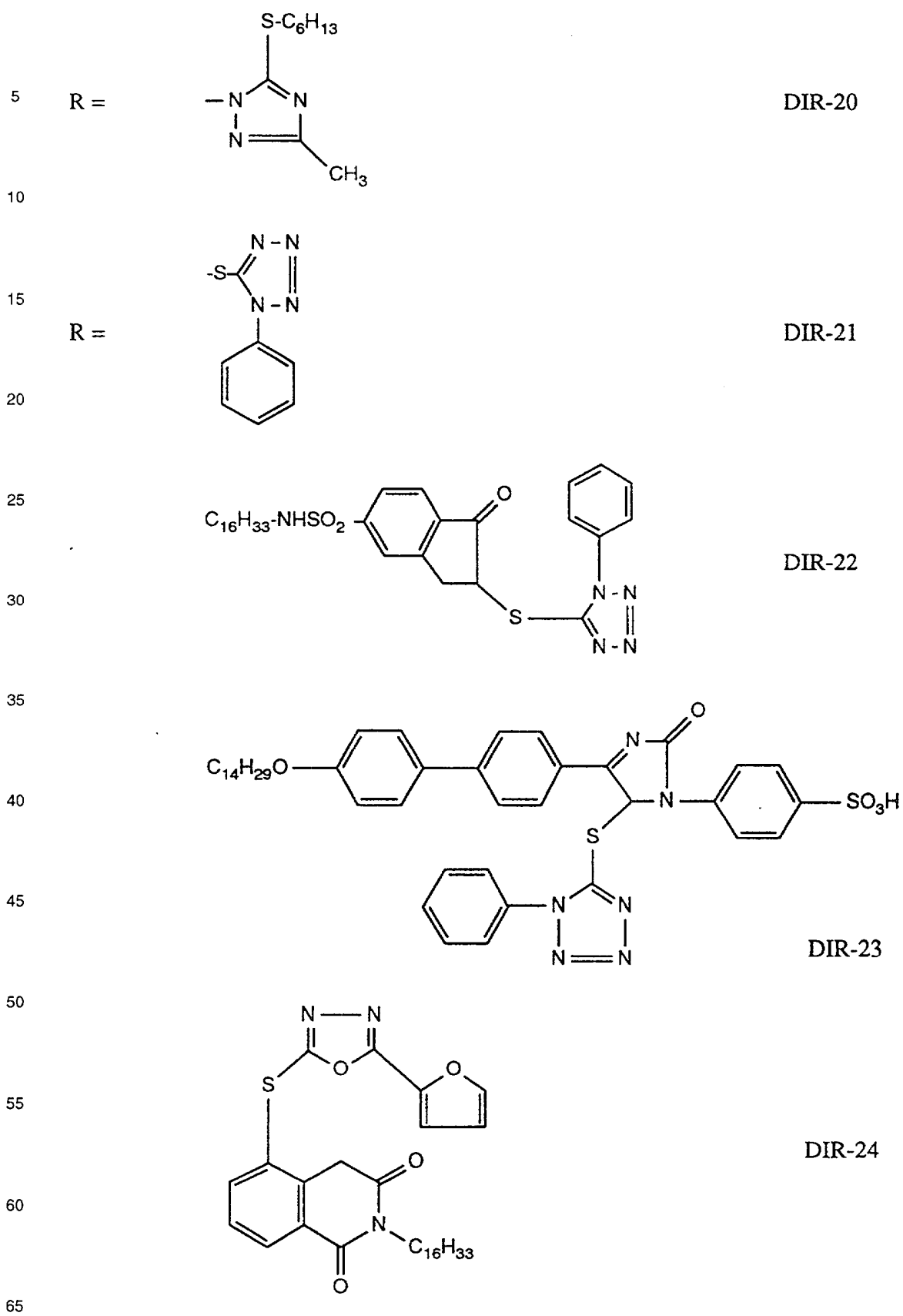
55

R =

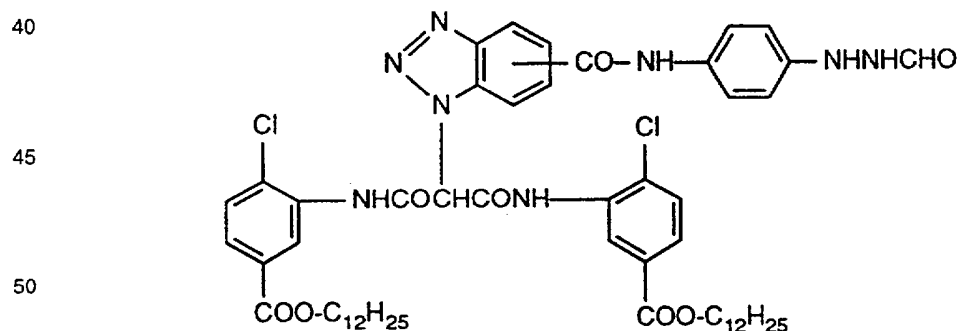
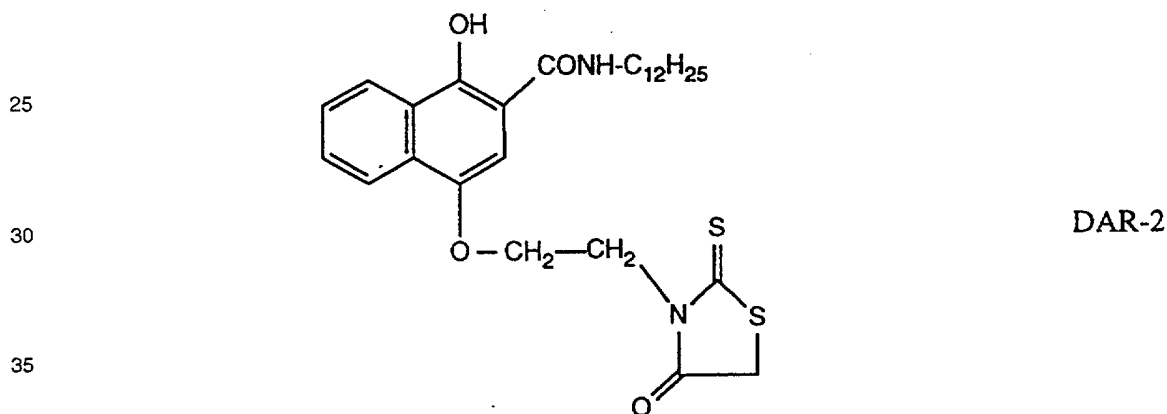
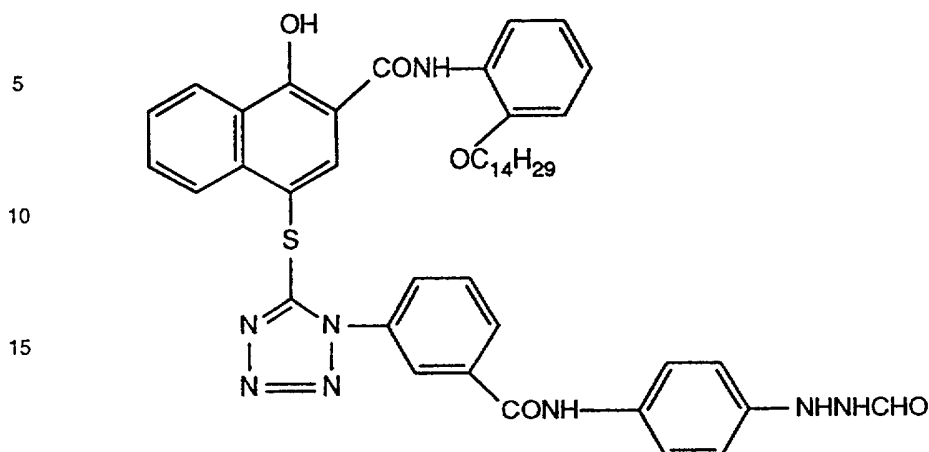


60

65



Beispiele für DAR-Kuppler



55 Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im Wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A-1 547 640).

60 Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, sodass bei der Reaktion mit Farentwickleroxi-dationsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

Das Material kann weiterhin von Kupplern verschiedene Verbindungen enthalten, die beispielsweise einen Entwicklungsinhibitor, einen Entwicklungsbeschleuniger, einen Bleichbeschleuniger, einen Entwickler, ein Silberhalogenidlösungsmittel, ein Schleiermittel oder ein Antischleiermittel in Freiheit setzen können, beispielsweise so genannte DIR-Hydrochinone und andere Verbindungen, wie sie beispielsweise in

65

US-A-4 636 546, 4 345 024, 4 684 604 und in DE-A-3 145 640, 2 515 213, 2 447 079 und in EP-A-198 438 beschrieben sind. Diese Verbindungen erfüllen die gleiche Funktion wie die DIR-, DAR- oder FAR-Kuppler, ausser dass sie keine Kupplungsprodukte bilden.

5 Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-A-1 297 417, DE-A-2 407 569, DE-A-3 148 125, DE-A-3 217 200, DE-A-3 320 079, DE-A-3 324 932, DE-A-3 331 743, DE-A-3 340 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

10 Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, dass zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Giesslösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im Wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlvverfahren sind beispielsweise in DE-A-2 609 741 und DE-A-2 609 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, so genannten Ölbildnern, in die Giesslösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

20 An Stelle der hochsiedenden Lösungsmittel können Oligomere oder Polymere, so genannte polymere Ölbildner, Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Giesslösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-2 541 230, DE-A-2 541 274, DE-A-2 835 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

25 Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mithilfe von kationischen Polymeren, so genannten Beizenpolymeren, erfolgen.

Die erfindungsgemäss verwendeten UV-Absorber der Formel I können allein oder zusammen mit dem Farbkuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen in das farbfotografische Material eingearbeitet werden, indem man sie in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln vorlöst.

30 Geeignete hochsiedende Lösungsmittel sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphonsäureester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Amide, Fettsäureester, Trimesinsäureester, Alkohole, Phenole, Anilinderivate und Kohlenwasserstoffe.

Beispiele für geeignete hochsiedende Lösungsmittel sind Dibutylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Di-2-Ethylhexylphthalat, Decylphthalat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat, Tridecylphosphat, Tributoxyethylphosphat, Trichlorpropylphosphat, Di-2-ethylhexylphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzoat, Dodecylbenzoat, 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, Diethyldodecanamid, N-Tetradecylpyrrolidon, Isostearylalkohol, 2,4-Di-t-amylphenol, Dioctylacetat, Glycerintributyrat, Isostearylactat, Triocylcitrat, N,N-Dibutyl-2-butoxy-5-t-octylanilin, Paraffin, Didecylbenzol und Diisopropyl-naphthalin.

Weitere Details über verwendbare hochsiedende Lösungsmittel sind in den folgenden Veröffentlichungen zu finden:

40 Phosphate: GB-A-791 219, BE-A-755 248, JP-A-76/76 739, 78/27 449, 78/218 252, 78/97 573, 79/148 133, 82/216 177, 82/93 323 und 83/216 177 und EP-A-265 296.

Phthalate: GB-A-791 219, JP-A-77/98 050, 82/93 322, 82/216 176, 82/218 251, 83/24 321, 83/45 699, 84/79 888.

45 Amide: GB-A-791 129, JP-A-76/105 043, 77/13 600, 77/61 089, 84/189 556, 87/239 149, US-A-928 741, EP-A-270 341, WO 88/00 723.

Phenole: GB-A-820 329, FR-A-1 220 657, JP-A-69/69 946, 70/3 818, 75/123 026, 75/82 078, 78/17 914, 78/21 166, 82/212 114 und 83/45 699.

Andere sauerstoffhaltige Verbindungen: US-A-3 748 141, 3 779 765, JP-A-73/75 126, 74/101 114, 74/10 115, 75/101 625, 76/76 740, 77/61 089, EP-A-304 810 und BE-A-826 039.

50 Sonstige Verbindungen: JP-A-72/115 369, 72/130 258, 73/127 521, 73/76 592, 77/13 193, 77/36 294, 79/95 233, 91/2748, 83/105 147 und Research Disclosure 82/21 918.

Die Menge an hochsiedendem Lösungsmittel liegt z.B. im Bereich von 50 mg bis 2 g pro m² Träger, vorzugsweise von 200 mg bis 1 g pro m².

55 Gegebenenfalls können die UV-Absorber auch ohne Öl in der Gelatineschicht dispergiert werden; Research Disclosure 88/296 017 und 89/303 070.

Weiter kann der UV-Absorber oder ein Gemisch von UV-Absorbern so in mindestens eine der fotografischen Schichten eingebracht werden, dass ein Latex mit kleinen lipophilen Partikeln (typischer Durchmesser 0,02 bis 2 µm) hergestellt wird, der sowohl den UV-Absorber als auch ein hydrophobes Polymer enthält. Eine entsprechende Technik ist beispielsweise in Spalte 17 der US-A-5 200 307 für Benzotriazole beschrieben. Erfindungsgemäss können nun UV-Absorber der Formel I, allein oder in Kombination mit einem anderen UV-Absorber derselben oder einer anderen Klasse, z.B. der 2-Hydroxyphenylbenzotriazole, zusammen mit einem hydrophoben Polymer in einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Ethylacetat gelöst werden; diese Lösung kann anschliessend emulgiert und zu einem Latex in Wasser oder wässriger Gelatine dispergiert werden. Nach Abtrennen des organischen 65 Lösungsmittels kann der Latex in das fotografische System eingebracht werden. Als hydrophobes Poly-

mer eignet sich dabei z.B. ein Homo- oder Copolymer, wie es durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formeln II bis VII erhalten werden kann:

(II)

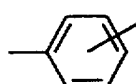
$R_{18}-CH=C(R_{17})-C(=O)-X'-R_{20}$,

worin X' -O- oder $-NR_{19}$ ist;

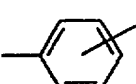
R_{17} H, C_1 - C_4 -Alkyl, $-CH_2-COOR_{21}$, -Cl oder -CN;

R_{18} H, $-COOR_{21}$ oder $-CH_3$;

R_{19} H, C_1 - C_8 -Alkyl, C_4 - C_{12} -Cycloalkyl, durch $-N(R_X)_2$ substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, $-S(=O)-R_X$,

$-C(CH_3)_2-CH_2-C(=O)-CH_3$, $-C(CH_3)_2-CH_2-SO_3M$, $-(CH_2)_s-SO_3M$ oder  ;

R_{20} H; C_1 - C_{18} -Alkyl; C_2 - C_{18} -Alkenyl; durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkyl, das

durch OH substituiert sein kann; oder $-(CH_2)_s-SO_3M$;  ; $-CH_2F$; $-CH_2Cl$; $-CH_2CN$;

$-CH_2CH_2Cl$; $-CH_2CH_2CN$; $-CH_2CH_2-COOR_X$; C_7 - C_{11} -Phenylalkyl; Naphthyl; durch $-N(R_X)_2$ substituiertes

C_1 - C_4 -Alkyl; Adamantyl; C_6 - C_{12} -Cycloalkyl;

R_{21} H, C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl oder C_2 - C_{18} -Alkenyl;

R_X C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl;

R_Y H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, $-CO-OR_X$, -CN, -F, -Cl;

M H oder ein Alkalimetall; und

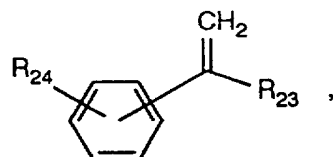
s eine Zahl zwischen 1 und 5 bedeuten.

(III)

$R_{22}-C(=O)-O-CH=CH_2$,

worin R_{22} C_1 - C_{19} -Alkyl oder Phenyl bedeutet.

(IV)

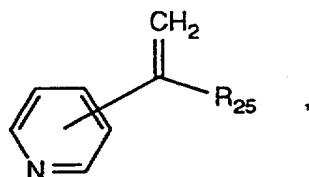


worin R_{23} H oder $-CH_3$;

R_{24} $-CR_{23}=CH_2$, $-C(O)-Phenyl$ oder $-SO_3M$; und

M H oder ein Alkalimetall bedeutet.

(V)



worin R_{25} H oder $-CH_3$ bedeutet.

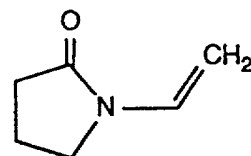
(VI)

$CH_2=CR_{26}-R_{27}$,

worin R_{26} H, -F, -Cl oder $-CH_3$ und

R_{27} -Cl, -Br, -F oder -CN bedeutet.

(VII)



In bestimmten Fällen kann es sich bei dem hydrophoben Polymer auch um ein Kondensationspolymer handeln, z.B. um einen Polyester wie 1,4-Butandiol-adipinsäurepolyester oder Polycaprolakton. Zusätzlich kann auch ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel zur Anwendung gelangen, wenn beispielsweise der eingesetzte UV-Absorber nicht flüssig ist. Auch Mischungen von geeigneten organischen Lösungsmitteln können zweckmässig eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in mindestens einer der Schichten zusätzlich zu dem UV-Absorber ein hydrophobes Polymer enthält. Dieses kann beispielsweise ein hydrophobes Homo- oder Copolymer aus Monomeren der oben beschriebenen Formeln II bis VII sein. Vorzugsweise enthält dieses Polymer kein Polyoxyalkylen, keine Hydroxylgruppen und keine Sulfongruppen.

Eine andere Technik, beispielsweise in GB-A-2 016 017 oder US-A-5 372 922 analog beschrieben, besteht darin, einen gemäss obiger Beschreibung durch Emulsionspolymerisation hergestellten Latex umfassend kleine wasserunlösliche, ein Lösungsmittel enthaltende Partikel mit dem erfindungsgemässen UV-Absorber zu versetzen; der UV-Absorber wird daraufhin in die Partikel aufgenommen. Anschliessend kann der beladene Latex in das fotografische System eingebracht werden.

Die Erfindung betrifft daher weiterhin ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial enthaltend in mindestens einer der Schichten den UV-Absorber und das hydrophobe Polymer, welches dadurch erhältlich ist, dass der UV-Absorber und das hydrophobe Polymer in einem organischen Lösungsmittel gelöst und hierauf in wässrigem Milieu emulgiert, dispergiert und als Latex ins fotografische System eingebracht werden, sowie ein entsprechendes Herstellungsverfahren für fotografisches Aufzeichnungsmaterial.

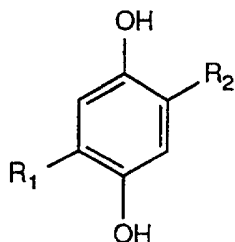
Jede der unterschiedlich sensibilisierten, lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im Allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün- bzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf den Träger z.B. die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schliesslich die grünempfindlichen Schichten folgen.

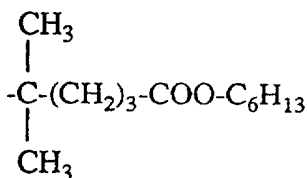
Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwicklungs- oder Oxidationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Mittel, die auch Scavenger oder EOP-Fänger genannt werden, werden in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel VII, 17 842 (Feb. 1979) und 18 716 (Nov. 1979), Seite 650, sowie in EP-A-0 069 070, 0 098 072, 0 124 877, 0 125 522 beschrieben.

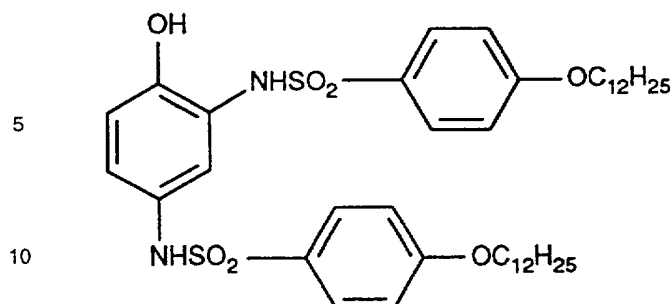
Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind:



$R_1, R_2 =$
 $C_8H_{17}(t)$
 $C_{12}H_{25}(s)$
 $C_6H_{13}(t)$



$C_8H_{17}(s)$
 $C_{15}H_{31}(t)$



15 Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft, unterscheiden. Im Allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernt angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefasst sein (DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

20 Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weisstöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min} -Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weissentstabilisierung sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

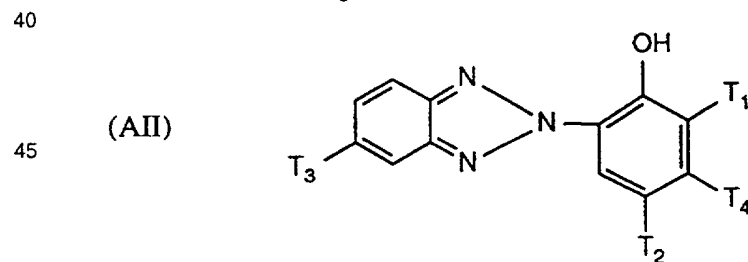
25 Die fotografischen Schichten im erfindungsgemässen Material, insbesondere die Schichten b, c und/oder d im oben beispielhaft beschriebenen farbfotografischen Material, können auch weitere UV-Absorber enthalten. Beispiele für solche UV-Absorber sind Benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Oxanilide, Cyanoacrylate, Salicylsäureester, Acrylnitril-derivate oder Thiazoline.

30 Solche UV-Absorber sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher erläutert: US-A-3 314 794, 3 352 681, 3 705 805, 3 707 375, 4 045 229, 3 700 455, 3 700 458, 3 533 794, 3 698 907, 3 705 805, 3 738 837, 3 762 272, 4 163 671, 4 195 999, 4 309 500, 4 431 726, 4 443 543, 4 576 908, 4 749 643, GB-A-1 564 089, EP-A-190 003 und JP-A-71/2784, 81/111 826, 81/27 146, 88/53 543 und 88/55 542. Bevorzugte UV-Absorber sind Benzotriazole, insbesondere 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazole.

35 Bevorzugt ist auch fotografisches Aufzeichnungsmaterial enthaltend zusätzlich einen nicht der Formel (I) entsprechenden UV-Absorber aus der Reihe der Hydroxyphenyltriazine, wie sie beispielsweise in US 5 300 414 und US 5 364 749 beschrieben sind.

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:

Benzotriazolverbindungen der Formel AII

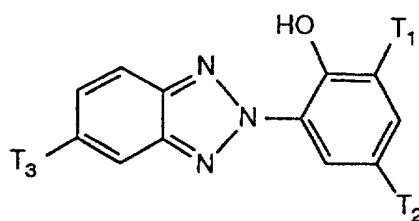


55 worin T_1 , T_2 und T_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind, und T_4 Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist.

60

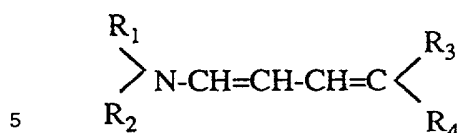
65

Beispiele für HBT-Verbindungen der Formel All sind:

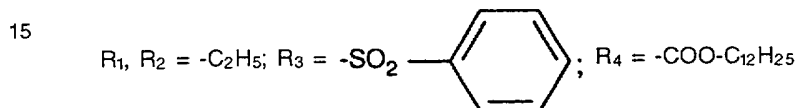
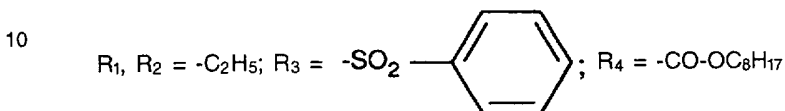


HBT-Nr.	T ₁	T ₂	T ₃
HBT-1	H	CH ₃	H
HBT-2	H	C(CH ₃) ₃	H
HBT-3	C(CH ₃) ₃	CH ₃	Cl
HBT-4	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	Cl
HBT-5	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	H
HBT-6	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	H
HBT-7	C(CH ₃) ₂ - 	C(CH ₃) ₂ - 	H
HBT-8	C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₂ COOC ₈ H ₁₇ (Isomere)*	Cl
HBT-9	C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₂ COOC ₈ H ₁₇ (Isomere)*	H
HBT-10	C ₁₂ H ₂₅ (Isomere)*	CH ₃	H

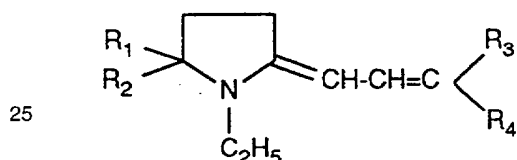
*Hauptprodukt



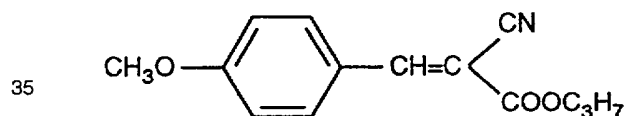
10 $R_1, R_2 = -C_6H_{13}(n); R_3, R_4 = -CN$



20 $R_1, R_2 = -CH_2=CH-CH_2; R_3, R_4 = -CN$



30 $R_1, R_2 = H; R_3 = -CN; R_4 = -CO-NHC_{12}H_{25}$
 $R_1, R_2 = -CH_3; R_3 = -CN; R_4 = -CO-NHC_{12}H_{25}$



40 Es können auch ultraviolett absorbierende Kuppler (wie Cyankuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolett absorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolett absorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

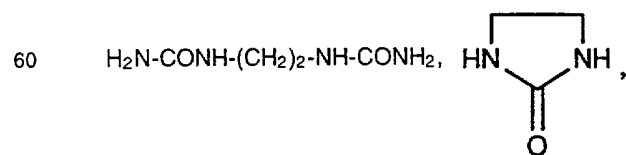
Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

45 Geeignete Weisstöner sind z.B. in Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel V, in US-A-2 632 701, 3 269 840 und in GB-A-852 075 und 1 319 763 beschrieben.

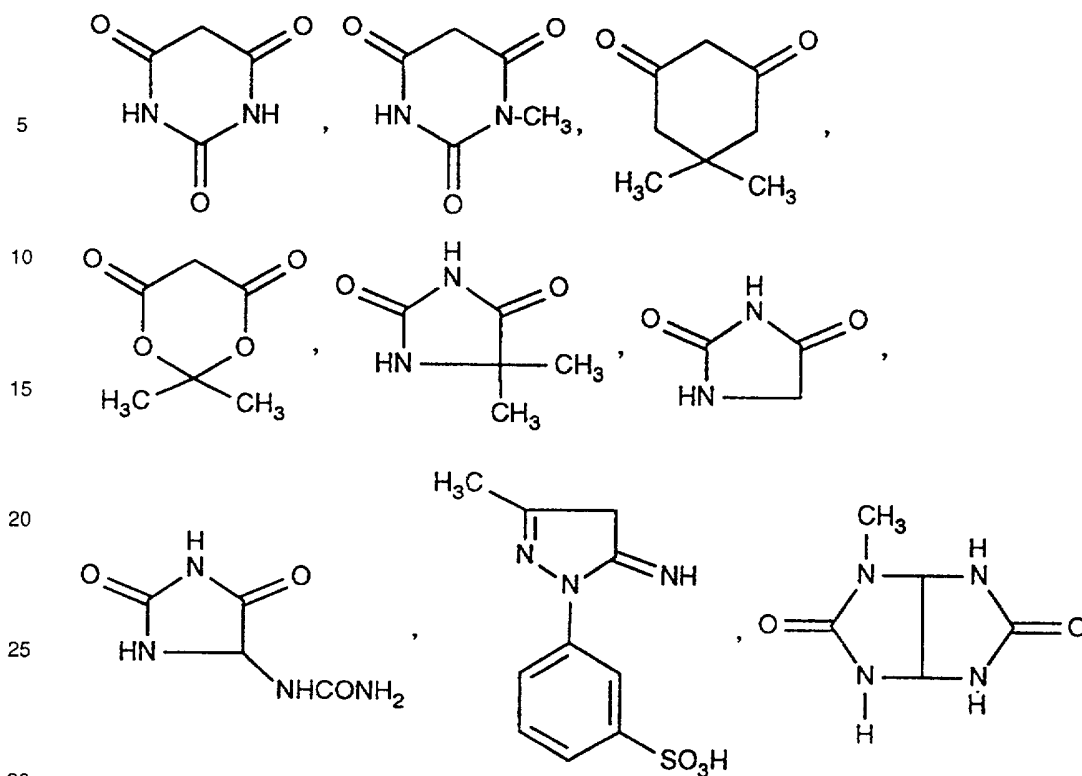
Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-3 331 542; DE-A-3 424 893, Research Disclosure 17 643 (Dez. 1978), Kapitel XVI).

50 Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im Allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

Geeignete Formalinfänger sind z.B.



65



Die fotografischen Schichten können auch phenolische Verbindungen enthalten, die als Lichtschutzmittel für das Farbbild sowie als Mittel gegen Farbschleier wirken. Sie können in einer lichtempfindlichen Schicht (Farbschicht) oder in einer Zwischenschicht enthalten sein, allein oder zusammen mit anderen Additiven. Solche Verbindungen sind z.B. in den folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-3 700 455, 3 591 381, 3 573 052, 4 030 931, 4 174 220, 4 178 184, 4 228 235, 4 268 593, 4 279 990, 4 346 165, 4 366 226, 4 447 523, 4 528 264, 4 581 326, 4 562 146, 4 559 297, GB-A-1 309 277, 1 547 302, 2 023 862, 2 135 788, 2 139 370, 2 156 091; DE-A-2 301 060, 2 347 708, 2 526 468, 2 621 203, 3 323 448; DD-A-200 691, 214,468; EP-A-106 799, 113 124, 125 522, 159 912, 161 577, 164 030, 167 762, 176 845, 246 766, 320 776; JP-A-74/134 326, 76/127 730, 76/30 462, 77/3 822, 77/154 632, 78/10 842, 79/48 535, 79/70 830, 79/73 032, 79/147 038, 79/154 325, 79/155 836, 82/142 638, 83/224 353, 84/5 246, 84/72 443, 84/87 456, 84/192 246, 84/192 247, 84/204 039, 84/204 040, 84/212 837, 84/220 733, 84/222 836, 84/228 249, 86/2 540, 86/8 843, 86/18 835, 86/18 836, 87/11 456, 87/42 245, 87/62 157, 86/6 652, 89/137 258 sowie in Research Disclosure 79/17 804.

Die fotografischen Schichten können auch gewisse Phosphor-III-Verbindungen, insbesondere Phosphite und Phosponite, enthalten. Diese fungieren als Lichtschutzmittel für die Farbbilder sowie als Dunkelager-Stabilisator für Magentakuppler. Man setzt sie vorzugsweise den hochsiedenden Lösungsmitteln zu, zusammen mit dem Kuppler. Solche Phosphor-III-Verbindungen sind z.B. in den folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-4 407 935, US-A-4 436 811, US-A-4 956 406, EP-A-181 289, JP-A-73/32 728, JP-A-76/1 420 und JP-A-55/66 741.

Die fotografischen Schichten können auch metallorganische Komplexe enthalten, die Lichtschutzmittel für die Farbbilder sind, insbesondere für die Magenta-Farbstoffe. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-4 050 938, 4 239 843, 4 241 154, 4 242 429, 4 241 155, 4 242 430, 4 273 854, 4 246 329, 4 271 253, 4 242 431, 4 248 949, 4 245 195, 4 268 605, 4 246 330, 4 269 926, 4 245 018, 4 301 223, 4 343 886, 4 346 165, 4 590 153; JP-A-81/167 138, 81/168 652, 82/30 834, 82/161 744; EP-A-137 271, 161 577, 185 506; DE-A-2 853 865.

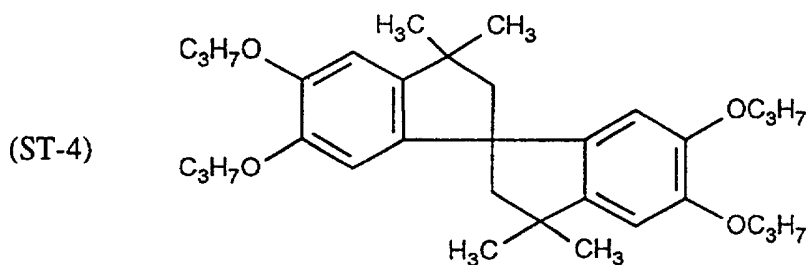
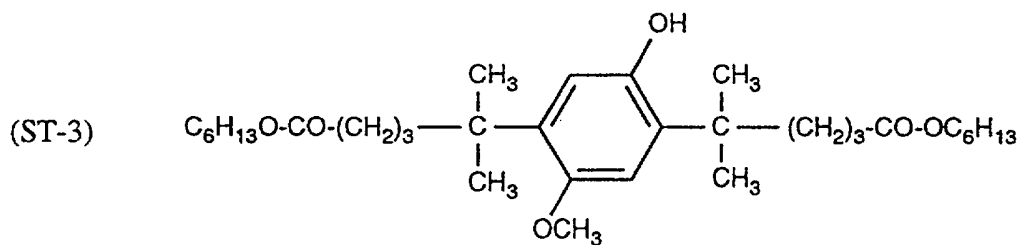
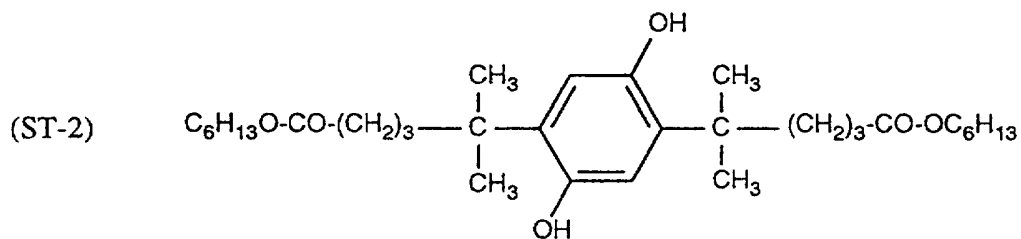
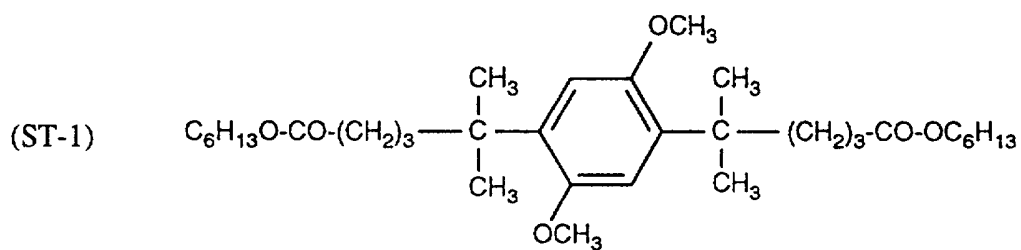
Die fotografischen Schichten können auch Hydrochinonverbindungen enthalten. Diese wirken als Lichtschutzmittel für die Farbkuppler und für die Farbbilder sowie als Abfänger von oxidiertem Entwickler in Zwischenschichten. Sie werden vor allem in der Magentaschicht verwendet. Solche Hydrochinon-Verbindungen und deren Kombinationen mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-2 360 290, 2 336 327, 2 403 721, 2 418 613, 2 675 314, 2 701 197, 2 710 801, 2 732 300, 2 728 659, 2 735 765, 2 704 713, 2 937 086, 2 816 028, 3 582 333, 3 637 393, 3 700 453, 3 960 570, 3 935 016, 3 930 866, 4 065 435, 3 982 944, 4 232 114, 4 121 939, 4 175 968, 4 179 293, 3 591 381, 3 573 052, 4 279 990, 4 429 031, 4 346 165, 4 360 589, 4 346 167, 4 385 111,

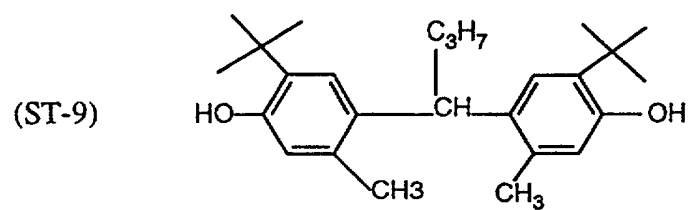
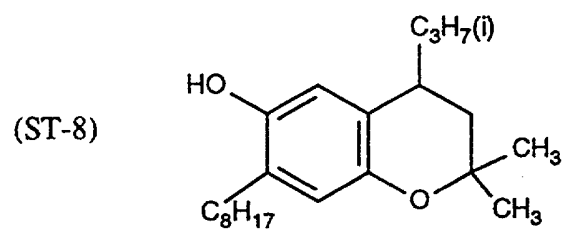
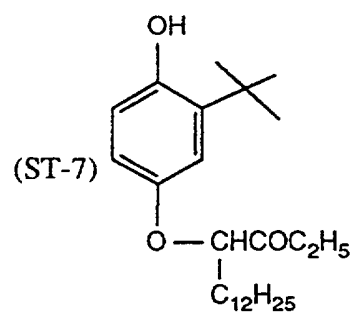
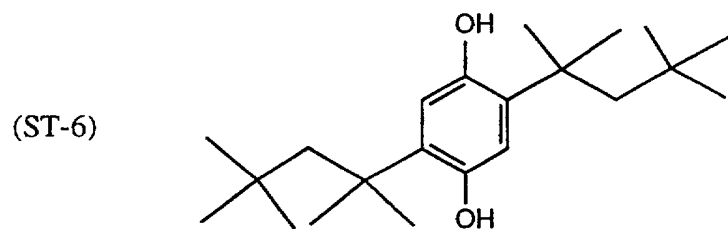
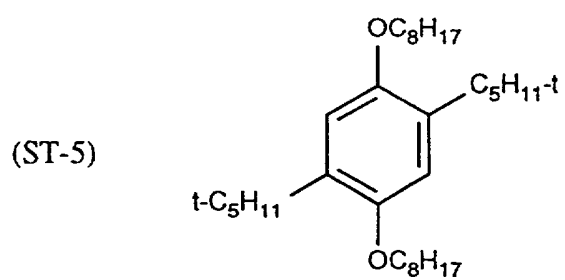
4 416 978, 4 430 425, 4 277 558, 4 489 155, 4 504 572, 4 559 297, FR-A-885 982; GB-A-891 158, 1 156 167, 1 363 921, 2 022 274, 2 066 975, 2 071 348, 2 081 463, 2 117 526, 2 156 091; DE-A-2 408 168, 2 726 283, 2 639 930, 2 901 520, 3 308 766, 3 320 483, 3 323 699; DD-A-216 476, 214 468, 214 469, EP-A-84 290, 110 214, 115 305, 124 915, 124 877, 144 288, 147 747, 178 165, 161 577; JP-A-75/33 733, 75/21 249, 77/128 130, 77/146 234, 79/70 036, 79/133 131, 81/83 742, 81/87 040, 81/109 345, 83/134 628, 82/22 237, 82/112 749, 83/17 431, 83/21 249, 84/75 249, 84/149 348, 84/182 785, 84/180 557, 84/189 342, 84/228 249, 84/101 650, 79/24 019, 79/25 823, 86/48 856, 86/48 857, 86/27 539, 86/6 652, 86/72 040, 87/11 455, 87/62 157, sowie in Research Disclosure 79/17 901, 79/17 905, 79/18 813, 83/22 827 und 84/24 014.

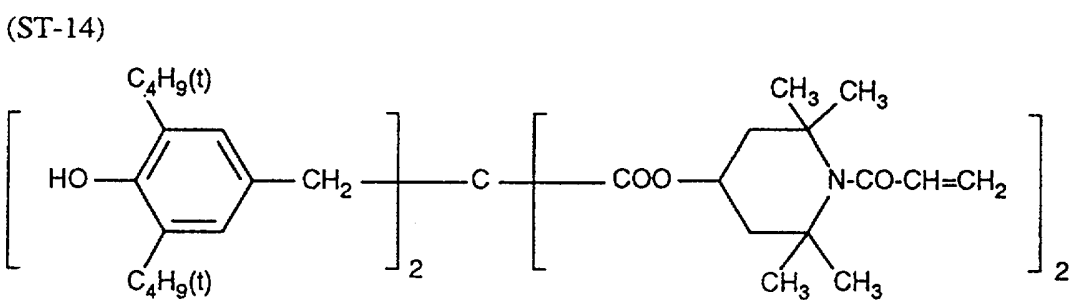
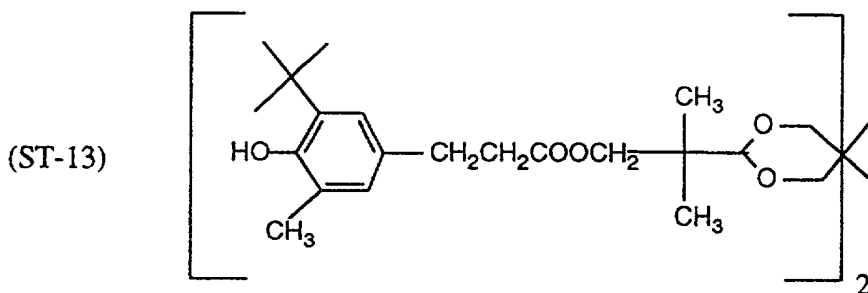
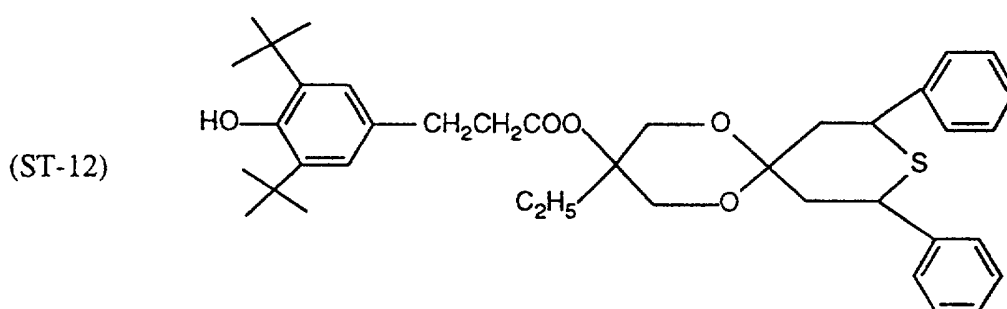
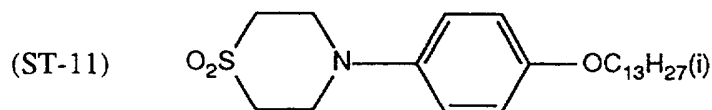
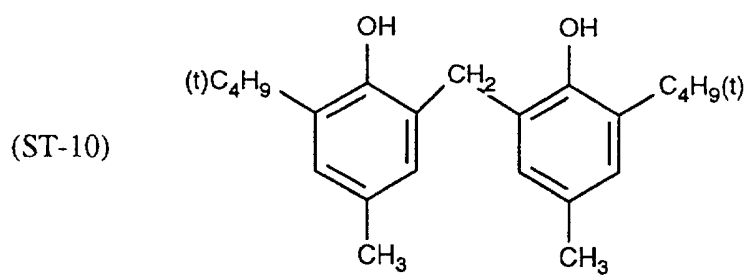
Die fotografischen Schichten können auch Derivate von Hydrochinonethern enthalten. Diese Verbindungen wirken als Lichtschutzmittel und sind besonders geeignet zur Stabilisierung von Magenta-Farbstoffen. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A 3 285 937, 3 432 300, 3 519 429, 3 476 772, 3 591 381, 3 573 052, 3 574 627, 3 573 050, 3 698 909, 3 764 337, 3 930 866, 4 113 488, 4 015 990, 4 113 495, 4 120 723, 4 155 765, 4 159 910, 4 178 184, 4 138 259, 4 174 220, 4 148 656, 4 207 111, 4 254 216, 4 134 011, 4 273 864, 4 264 720, 4 279 990, 4 332 886, 4 436 165, 4 360 589, 4 416 978, 4 385 111, 4 459 015, 4 559 297; GB-A 1 347 556, 1 366 441, 1 547 392, 1 557 237, 2 135 788; DE-A 3 214 567; DD-214 469, EP-A 161 577, 167 762, 164 130, 176 845; JP-A 76/123 642, 77/35 633, 77/147 433, 78/126, 78/10 430, 78/53 321, 79/24 019, 79/25 823, 79/48 537, 79/44 521, 79/56 833, 79/70 036, 79/70 830, 79/73 032, 79/95 233, 79/145 530, 80/21 004, 80/50 244, 80/52 057, 80/70 840, 80/139 383, 81/30 125, 81/151 936, 82/34 552, 82/68 833, 82/204 306 82/204 037, 83/134 634, 83/207 039, 84/60 434, 84/101 650, 84/87 450, 84/149 348, 84/182 785, 86/72 040, 87/11 455, 87/62 157, 87/63 149, 86/2 151, 86/6 652, 86/48 855, 89/309 058 sowie in Research Disclosure 78/17 051.

Die fotografischen Schichten, insbesondere die den erfindungsgemässen UV-Absorber enthaltende(n) Schicht(en), können auch Lichtschutzmittel vom Typ der sterisch gehinderten Amine enthalten, beispielsweise solche Verbindungen, wie sie weiter oben als Zusatz zu den erfindungsgemässen Überzugsmitteln sowie in der Liste bevorzugter Coadditive unter 2.6 aufgeführt sind.

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind:

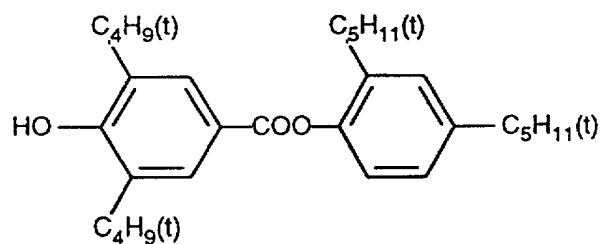






5

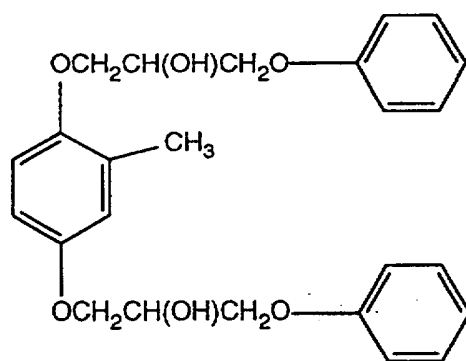
(ST-15)



10

15

(ST-16)

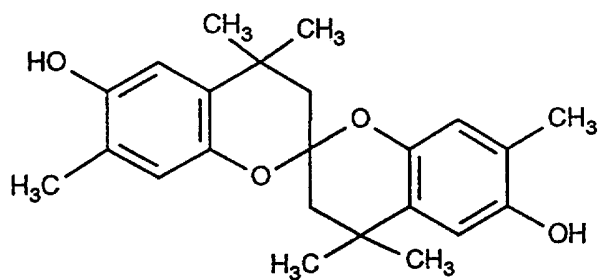


20

25

30

(ST-17)

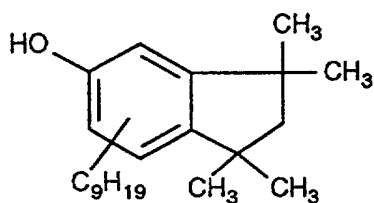


35

40

45

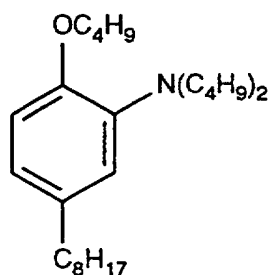
(ST-18)



50

55

(ST-19)



60

sowie die als EOP-Fänger aufgeführten Verbindungen.

Die Schichten des fotografischen Materials können mit den üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Geeignete Härtungsmittel sind z.B. Formaldehyd, Glutaraldehyd und ähnliche Aldehydverbindungen, Di-

65

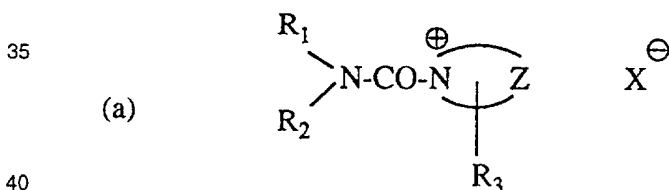
acetyl, Cyclopentadion und ähnliche Ketonverbindungen, Bis-(2-chlorethylharnstoff), 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die reaktives Halogen enthalten (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 und GB-A-1 167 207), Divinylsulfonverbindungen, 5-Acetyl-1,3-di-acryloylhexahydro-1,3,5-triazin und andere Verbindungen, die eine reaktive Olefinbindung enthalten (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 und GB-A-994 869); N-Hydroxymethylphthalimid und andere N-Methylolverbindungen (US-A-2 732 316 und US-A-2 586 168); Isocyanate (US-A-3 103 437); Aziridinverbindungen (US-A-3 017 280 und US-A-2 983 611); Säurederivate (US-A-2 725 294 und US-A-2 725 295); Verbindungen vom Carbodiimidtyp (US-A-3 100 704); Carbamoylpyridiniumsalze (DE-A-2 225 230 und US-A-2 439 511); Carbamoylpyridiniumverbindungen (DE-A-2 408 814); Verbindungen mit einer Phosphor-Halogen-Bindung (JP-A-113 929/83); N-Carbonyloximid-Verbindungen (JP-A-43 353/81); N-Sulfonyloximid-Verbindungen (US-A-4 111 926), Dihydrochinolinverbindungen (US-A-4 013 468), 2-Sulfonyloxypyridiniumsalze (JP-A-110 762/81), Formamidiniumsalze (EP-A-0 162 308), Verbindungen mit zwei oder mehr N-Acyloximino-Gruppen (US-A-4 052 373), Epoxyverbindungen (US-A-3 091 537), Verbindungen vom Isoxazoltyp (US-A-3 321 313 und US-A-3 543 292); Halogencarboxyaldehyde, wie Mucochloresäure; Dioxanderivate, wie Dihydroxydioxan und Di-chlordioxan; und anorganische Härter, wie Chromalaun und Zirkonsulfat.

Die Härtung kann in bekannter Weise dadurch bewirkt werden, dass das Härtungsmittel der Gießlösung für die zu härtende Schicht zugesetzt wird, oder dadurch, dass die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält.

Unter den aufgeführten Klassen gibt es langsam wirkende und schnell wirkende Härtungsmittel sowie so genannte Soforthärter, die besonders vorteilhaft sind. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, dass unmittelbar nach Beguss, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, dass keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Nassschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wässrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci., Eng. (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, sodass Letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

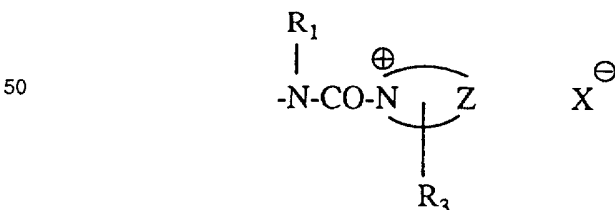
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

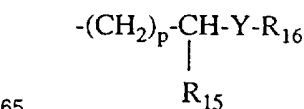
R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



verknüpft ist, oder

R₁ und R₂ zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morphinolringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R₃ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄ oder



oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

R₄, R₆, R₇, R₈, R₁₄, R₁₅, R₁₇, R₁₈ und R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

R₈ -COR₁₀

5 R₁₀ NR₁₁R₁₂

R₁₁ C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, -COR₁₈ oder CONHR₁₉,

10 m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

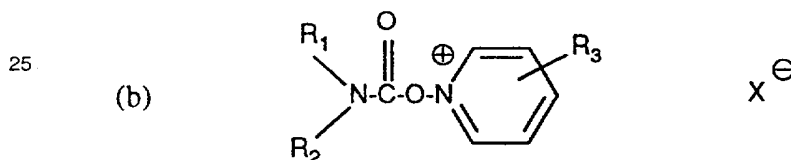
p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

15 R₁₃ und R₁₄ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrige aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

20 X[⊖] ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;



30

worin

R₁, R₂, R₃ und X[⊖] die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

35 Es gibt diffusionsfähige Härtungsmittel, die auf alle Schichten innerhalb eines Schichtverbandes in gleicher Weise härtend wirken. Es gibt aber auch schichtbegrenzt wirkende, nicht diffundierende, niedermolekulare und hochmolekulare Härter. Mit ihnen kann man einzelnen Schichten, z.B. die Schutzschicht besonders stark vernetzen. Dies ist wichtig, wenn man die Silberhalogenid-Schicht wegen der Silberdeckkrafterhöhung wenig härtet und mit der Schutzschicht die mechanischen Eigenschaften verbessern muss (EP-A-0 114 699).

40 Farbfotografische Negativmaterialien werden üblicherweise durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Wässern oder durch Entwickeln, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren ohne nachfolgende Wässerung verarbeitet, wobei Bleichen und Fixieren zu einem Verarbeitungsschritt zusammengefasst sein können. Als Far Rentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Far Rentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Far Rentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951), und G. Haist, Modern Photographic Processing, 50 1979, John Wiley and Sons, New York 545 ff., beschrieben.

Nach der Far Rentwicklung kann ein saures Stopppad oder eine Wässerung folgen.

55 Üblicherweise wird das Material unmittelbar nach der Far Rentwicklung gebleicht und fixiert. Als Bleichmittel können z.B. Fe(III)-Salze und Fe(III)-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobalt-Komplexe verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Eisen-(III)-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. von Ethylendiamintetraessigsäure, Propylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Immodiessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintrisessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate und Peroxide, z.B. Wasserstoffperoxid.

60 Auf das Bleichfixierbad oder Fixierbad folgt meist eine Wässerung, die als Gegenstromwässerung ausgeführt ist oder aus mehreren Tanks mit eigener Wasserzufuhr besteht.

Günstige Ergebnisse können bei Verwendung eines darauf folgenden Schlussbades, das keinen oder nur wenig Formaldehyd enthält, erhalten werden.

65 Die Wässerung kann aber durch ein Stabilisierbad vollständig ersetzt werden, das üblicherweise im Gegenstrom geführt wird. Dieses Stabilisierbad übernimmt bei Formaldehydzusatz auch die Funktion eines Schlussbades.

Bei Farbumkehrmaterialien erfolgt zunächst eine Entwicklung mit einem Schwarz-Weiss-Entwickler, dessen Oxidationsprodukt nicht zur Reaktion mit den Farbkupplern befähigt ist. Es schliesst sich eine diffuse Zweitbelichtung und dann Entwicklung mit einem Farbentwickler, Bleichen und Fixieren an.

Die folgenden Beispiele beschreiben den Erfindungsgegenstand weiter, ohne ihn auf die Beispiele zu beschränken. Darin bedeuten Teile Gewichtsteile und % Gewichts-%; ist in einem Beispiel Raumtemperatur erwähnt, so ist darunter eine Temperatur im Bereich 20–25°C zu verstehen. Diese Vorgaben gelten jeweils sofern nichts anderes angegeben ist. Verbindungsnummern beziehen sich, wo immer möglich, auf die weiter oben gegebene Liste erfindungsgemässer Verbindungen. Mit -n gekennzeichnete Alkylreste sind geradkettig; i- kennzeichnet Isomerengemische.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

THF: Tetrahydrofuran

abs.: wasserfrei

Smp.: Schmelzpunkt bzw. Schmelzbereich

Tg.: Glasübergangstemperatur

Sdp.: Siedepunkt

NMR: Kernmagnetische Resonanz

Fl.: Flüssigkeit

mmHg: Torr (1 Torr = 133,3224 Pa)

DSC: Differential-Scan Calorimetrie

ϵ : Extinktionskoeffizient (Ethylacetat); Index bezeichnet die Wellenlänge

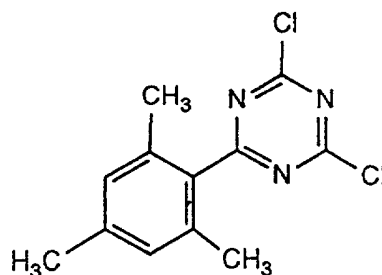
A) Herstellungsbeispiele

Beispiel A1: 2-Mesityl-4,6-dichlor-1,3,5-triazin

Eine Lösung von 109,5 g (0,55 Mol) 2-Brom-mesitylen (Reinheit 98%) in 150 ml abs. THF (Reinheit 99,5%) wird innerhalb von 11/2 Stunden unter Stickstoff zu einer gerührten, auf 60°C temperierten Suspension von 14,6 (0,60 Mol) Magnesiumspänen (Reinheit 99,8%) in 100 ml abs. THF gegeben, der ein Iodkristall beigegeben ist.

Anschliessend wird die Mischung für 30 Minuten auf Rückflusstemperatur gehalten (68°C).

Nach Abkühlen wird das erhaltene Grignard-Reagens in einen Tropftrichter überführt und tropfenweise zu einer Lösung von 96,0 g (0,52 Mol) Cyanurchlorid (98%) in 270 ml THF gegeben. Während der Zugabe, die 11/2 Stunden dauert, wird durch Kühlen eine Temperatur zwischen 15 und 30°C gehalten. Anschliessend wird die Mischung bei 25°C für 2 Stunden gerührt, dann auf 2 l einer Eis-Wasser-Mischung enthaltend 80 ml 32% HCl (0,81 Mol) gegossen. Nach einstündigem Rühren wird filtriert. Der Filterkuchen wird in 1000 ml Wasser suspendiert, 30 Min. gerührt und wieder filtriert. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt. Der Filterkuchen wird für 24 h bei 25°C und einem Druck von 60 mmHg (8000 Pa) über P₂O₅ getrocknet. 171,0 g Rohprodukt werden anschliessend in Toluol gelöst, heiss filtriert, und durch Zusatz von Hexan und Kühlen auf 0°C kristallisiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen werden 82,8 g des Titelproduktes (Verbindung 1a) erhalten



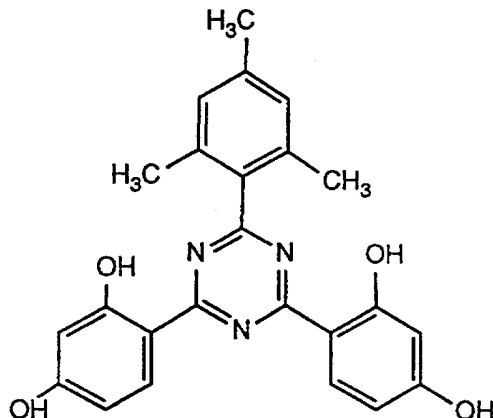
Verbindung 1a

mit dem Smp. 85–91°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 2,22 (s, 6H); 2,32 (s, 3H); 6,95 (s, 2H).

Beispiel A2: 2-Mesityl-4,6-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-1,3,5-triazin

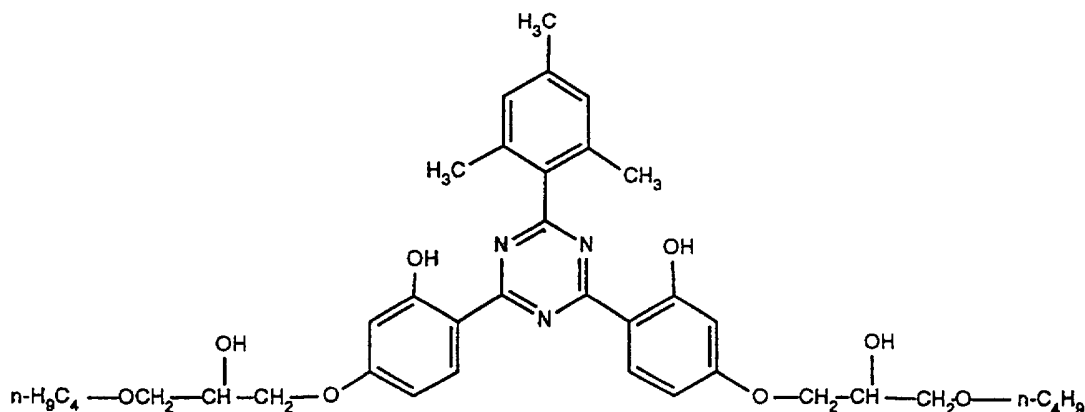
Zu einer Suspension von 130,0 g (0,485 Mol) 2-Mesityl-4,6-dichlor-1,3,5-triazin (Verbindung 1a) in 300 ml Benzin vom Siedebereich 110–140°C und 385 ml Sulfolan werden unter Rühren 148,7 g (1,21 Mol) wasserfreies Aluminiumtrichlorid (Reinheit 98%) gegeben. Die Mischung erwärmt sich dabei auf 45°C. Dazu wird während 45 Min. eine Lösung von 133,5 g (1,21 Mol) Resorcin (Reinheit 98%) in 155 ml Sulfolan gegeben. Die Mischung wird unter HCl-Entwicklung für 5 h 30 Min. auf 80–85°C erwärmt. Die obere Phase (Benzin) wird entfernt, die untere, dickflüssige Phase wird heiss in eine gerührte Mischung aus 2,1 l Methanol und 2,1 l Wasser gegeben. Nach Rühren für die Dauer von 14 h wird der Feststoff abfiltriert, in 2,2 l 1-molarer HCl für 1 h gerührt und wieder abfiltriert. Der Filterkuchen wird in 1000 ml Wasser suspendiert, 30 Min. gerührt und wieder filtriert. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt. Der Filterkuchen wird für 24 h bei 80°C und einem Druck von 60 mmHg (8000 Pa) getrocknet. Es werden 170,5 g des Titelproduktes (Verbindung 1b) erhalten der Formel



mit dem Smp. 230–234°C.

Beispiel A3: 2-Mesityl-4,6-bis(2-hydroxy-4-[3-n-butyloxy-2-hydroxy-propyloxy]phenyl)-1,3,5-triazin

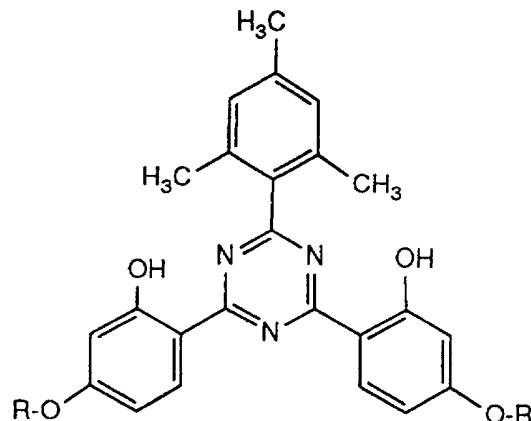
Eine Mischung von 20,0 g (0,048 Mol) 2-Mesityl-4,6-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-1,3,5-triazin (Verbindung 1b), 13,8 g (0,105 Mol) n-Butyl-glycidyl-ether (Reinheit 95%) und 1,8 g (4,8 mMol) Ethyl-triphenyl-phosphoniumbromid (Reinheit 97%) in 100 ml Mesitylen (Reinheit 99%) wird unter Stickstoff für 21 h bei 140°C gerührt. Dekantieren und Verdampfen des restlichen Lösungsmittels ergibt 41,2 g Rohprodukt. Dieses wird in 100 ml Ethylacetat gelöst und durch eine 10,5 cm hohe Schüttung Kieselgel 60 (230–400 mesh) vom Durchmesser 7,5 cm filtriert, eluiert wird mit 3 l Ethylacetat/Hexan (1:1-Mischung). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene 34,0 g Feststoff werden erneut in 25 ml Ethylacetat gelöst. Zu der dickflüssigen Lösung werden 250 ml Hexan gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 0°C wird abfiltriert; der Feststoff wird für 24 h bei 80°C und einem Druck von 60 mmHg (8000 Pa) getrocknet. Es werden 23,0 g des Titelproduktes (Verbindung 2) erhalten der Formel



mit dem Smp. 125–131°C.

Beispiel A4: 2-Mesityl-4,6-bis(2-hydroxy-4-[3-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxypropyloxy]-phenyl)-1,3,5-triazin

Eine Mischung von 39,5 g (0,095 Mol) 2-Mesityl-4,6-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-1,3,5-triazin (Verbindung 1b), 40,7 g (0,2185 Mol) 2-Ethyl-hexyl-glycidylether (Reinheit 98%) und 3,5 g (9,5 mMol) Ethyl-triphenyl-phosphoniumbromid (Reinheit 97%) in 250 ml Mesitylen (Reinheit 99%) wird unter Stickstoff für 16 h bei 140°C gerührt. Die klare Lösung wird unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird in 200 ml Ethylacetat gelöst und durch eine 6,0 cm hohe Schüttung Kieselgel 60 (230–400 mesh) vom Durchmesser 8,0 cm filtriert; eluiert wird mit 1000 ml Ethylacetat. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen für 2 Stunden bei 100°C und einem Druck von 0,6 mmHg (80 Pa) werden 61,3 g (Ausbeute: 81,8%) des Titelproduktes (Verbindung 7; Tg. 54,5°C) erhalten der Formel



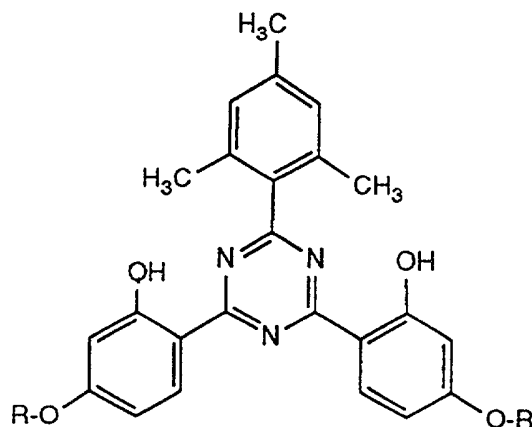
mit $R = \text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{O-CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

UV-Maxima (Ethylacetat): ϵ (299 nm) = 32780; ϵ (352 nm) = 41690.

Beispiel A5: 2-Mesityl-4,6-bis(2-hydroxy-4-[3-(iso*-dodecyloxy)-2-hydroxypropyloxy]-phenyl)-1,3,5-triazin

Im Verbindungsnamen steht iso*-dodecyloxy für eine Mischung verschiedener Dodecylsubstituenten (i-C₁₂H₂₅).

Eine Mischung von 29,9 g (0,072 Mol) 2-Mesityl-4,6-bis(2,4-dihydroxyphenyl)-1,3,5-triazin (Verbindung 1b), 40,1 g (0,166 Mol) Dodecyl-glycidylether (Isomerenmischung, erhältlich als HAGE®-12, Shell) und 2,7 g (7,2 mMol) Ethyl-triphenyl-phosphoniumbromid (Reinheit 97%) in 200 ml Mesitylen (Reinheit 99%) wird unter Stickstoff für 15 h bei 140°C gerührt. Die klare braune Lösung wird unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird in 200 ml Ethylacetat gelöst und durch eine 6,0 cm hohe Schüttung Kieselgel 60 (230–400 mesh) vom Durchmesser 8,0 cm filtriert; eluiert wird mit 500 ml Ethylacetat. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen für 2 Stunden bei 140°C und einem Druck von 0,9 mm Hg (120 Pa) werden 60,2 g (Ausbeute: 92,9%) des Titelproduktes (Verbindung 8; Tg. 0,8°C) erhalten der Formel

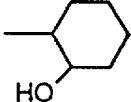


mit $R = \text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{O-i-C}_{12}\text{H}_{25}$.

UV-Maxima (Ethylacetat): ϵ (298 nm) = 30790; ϵ (351,5 nm) = 39520.

Nach der gleichen Methode werden die folgenden Verbindungen der angegebenen allgemeinen Formel erhalten, wobei an Stelle von Dodecyl-glycidylether die in der folgenden Tabelle A5 angegebenen Reagentien eingesetzt werden. Die in der letzten Spalte angegebenen Temperaturen bezeichnen, sofern nichts anderes angegeben ist, die Schmelzpunkte; mit * gekennzeichnete Temperaturen sind Glasübergangstemperaturen. ** UV-Daten: Lösungsmittel Ethylacetat.

Tabelle A5: Herstellung der Verbindungen 1, 3, 4, 4a, 5, 6, 8d, 8x, 12, 17 und 20a-d

Verb.Nr.	R	Reagens	Char.
(1)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	Ethylglycidylether	49°C*
(3)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	Isopropylglycidylether	54,9°C*
(4)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	Isobutylglycidylether	147-152°C
(4a)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	sec.Butylglycidylether	28,2°C*
(5)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5 / \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_3\text{H}_7-n)$	1:1-Mischung sec.Butyl- und sec.Pentylglycidylether	22,3°C*
(6)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{13}-n$	n-Hexylglycidylether	50,6°C*
(8d)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	Phenylglycidylether	56,4°C*
(8x)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_{12}\text{H}_{25} / \text{C}_{13}\text{H}_{27})$	1:1 (w/w)-Mischung verschiedener Dodecyl- und Tredecylglycidylether (HAGE 12 [Shell]; EUREPOX RV-G [Witco])	$\epsilon_{353} = 40230^{**}$
(12)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{7-8}-\text{CH}_3$	Polyethylenoxymethyl-glycidylether, Hauptkomponente 7-8 Ethylenoxy-Einheiten (350 g/Mol)	$\epsilon_{353} = 40480^{**}$
(17)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Allylglycidylether	122-127°C
(20a)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_4\text{H}_9-n$	1,2-Epoxyhexan	160-164°C
(20b)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1,2-Epoxy-hex-5-en	124-129°C
(20c)	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	1,2-Epoxy-dec-9-en	39,2°C*
(20d)		Epoxycyclohexan	35,3°C*

Beispiel A6: 2-Mesityl-4,6-bis-(2-hydroxy-4-n-hexyloxy-phenyl)-1,3,5-triazin

Eine Mischung aus 25,0 g (60 mmol) 2-Mesityl-4,6-bis-(2,4-dihydroxy-phenyl)-1,3,5-triazin, 18,2 g (132 mmol) K_2CO_3 (Fluka, 99%), 200 mL Diethylenglycol-dimethylether (Fluka, 99,5%) und 24,8 g (150 mmol) 1-Bromhexan werden unter Rühren für 17 Stunden auf 115°C gehalten. Es wird heiss filtriert und das Lösungsmittel entfernt (Rotavapor). Nach Umkristallisieren aus 100 mL Ethylenglycol-monoethylether und 24-stündigem Trocknen bei 60°C/60 Torr erhält man 20,7 g (58,9%) 2-Mesityl-4,6-bis(2-hydroxy-4-n-hexyloxy-phenyl)-1,3,5-triazin (Verbindung 9), Smp. 140-142°C.

Verbindung (10) wird nach derselben Methode unter Verwendung von 1-Brom-2-ethylhexan an Stelle von 1-Bromhexan als orangefarbenes Harz erhalten; Tg. 8,1°C.

Beispiel A7:

(i) Herstellung einer 1-Bromoctan-Isomerenmischung

Unter Rühren und Kühlung im Eisbad wird eine Lösung aus 195,3 g (1,50 mol) Isooctanol (erhältlich von Exxon unter der Bezeichnung Exxal® 8N) tropfenweise mit 75,0 g (0,75 mol) Schwefelsäure (98%) versetzt. Anschliessend werden tropfenweise 379,2 g (256,2 mL) 48% wässrige HBr (2,25 mol) zuge-
setzt. Die Mischung wird für 5 h auf 113°C erhitzt. Nach Abkühlen wird die organische Phase (oben) abgetrennt und mit 250 mL Ethyl-acetat verdünnt. Die Lösung wird aufeinander folgend
1× mit 250 mL Wasser,
2× mit 250 mL 10% wässriger NaHCO₃ und
2× mit 250 mL gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen (MgSO₄), Abtrennen des Lösungsmittels wird über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 214,10 g (73,9%) einer Mischung verschiedener Bromoctan-Isomere als farblose Fl., Sdp. (16 mmHg) 66–69°C.

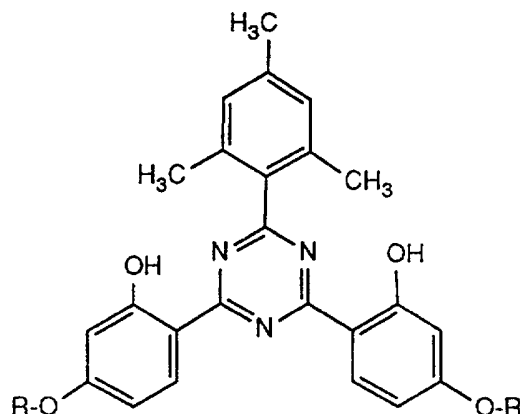
(ii) 2-Mesityl-4,6-bis-(2-hydroxy-4-i-octyl-oxy-phenyl)-1,3,5-triazin

Eine Mischung aus 20,0 g (48,0 mmol) 2-Mesityl-4,6-(2,4-dihydroxy-phenyl)-1,3,5-triazin, 13,3 g (96,0 mmol) K₂CO₃ (Fluka, 99%), 0,5 g (3 mmol) KI (Merck, 99,5%), 90 mL Diethylenglycol-dimethylether (Fluka, 99,5%) und 24,8 g (150 mmol) 1-Bromoctan-Isomerenmischung (i) werden unter Rühren für 23 h auf 120°C erhitzt. Es wird heiss filtriert und das Lösungsmittel entfernt (Rotavapor). Das Rohprodukt wird in 60 mL Toluol gelöst und durch eine Schicht aus Kieselgel 60 filtriert (230–400 mesh; Höhe 8 cm; Durchmesser 10 cm). Eluiert wird mit 1000 mL Toluol. Nach Abtrennen des Lösungsmittels und Trocknen bei 130°C/0,1 mmHg für 4 h erhält man 23,8 g (77,5%) 2-Mesityl-4,6-bis-(2-hydroxy-4-isomix-octyl-oxy-phenyl)-1,3,5-triazin, (Verbindung 11) als gelbes Harz; Tg. 122,9°C.

Beispiel A8: 2-Mesityl-4,6-bis-(2-hydroxy-4-[1-(ethoxy-carbonyl)-ethoxy]-phenyl)-1,3,5-triazin

Eine Mischung aus 24,9 g (60,0 mmol) 2-Mesityl-4,6-(2,4-dihydroxy-phenyl)-1,3,5-triazin, 16,6 g (96,0 mmol) K₂CO₃ (Fluka, 99%), 0,5 g (3 mmol) Kaliumiodid (Merck, 99,5%), 90 mL Diethylenglycol-dimethylether (Fluka, 99,5%) und 23,9 g (132,0 mmol) α-Brompropionsäure-ethylester (Fluka, 98%) werden unter Rühren für 17 h auf 110°C erhitzt. Es wird heiss filtriert und das Lösungsmittel entfernt (Rotavapor). Das Rohprodukt wird in 100 mL Ethylacetat gelöst und durch eine Schicht aus Kieselgel 60 filtriert (230–400 mesh; Höhe 4,5 cm; Durchmesser 6,5 cm). Eluiert wird mit 200 mL Ethylacetat. Nach Abtrennen des Lösungsmittels, Trocknen bei 100°C/0,1 mmHg für 2 h, Pulverisieren des Feststoffes und weiterem Trocknen für 14 h bei 80°C/60 mmHg erhält man 32,8 g (88,8%) 2-Mesityl-4,6-bis-(2-hydroxy-4-[1-(ethoxy-carbonyl)-ethoxy]-phenyl)-1,3,5-triazin (Verbindung 13), Smp. 142–147°C.

Nach der unter A8 beschriebenen Methode werden die folgenden Verbindungen der angegebenen allgemeinen Formel



erhalten, wobei an Stelle von α-Brompropionsäure-ethylester die in der folgenden Tabelle A8 angegebenen Reagentien eingesetzt werden. Die in der letzten Spalte angegebenen Temperaturen bezeichnen, sofern nichts anderes angegeben ist, die Schmelzpunkte; mit * gekennzeichnete Temperaturen sind Glasübergangstemperaturen; i-Octyl bedeutet eine Octyl-Isomerenmischung.

** UV-Daten: Lösungsmittel Ethylacetat.

Tabelle A8: Herstellung der Verbindungen 14, 15 und 15a-c

Verb.Nr.	R	Reagens	Char.
(14)	$\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-n})\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$	α -Bromhexansäureethylester	$\epsilon_{351} = 39590$
(15)	$\text{-(CH}_2)_5\text{-CO-O-C}_2\text{H}_5$	1-Brom-5-ethoxycarbonylpentan	
(15a)	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$	α -Brombutansäureethylester	$50,3^\circ\text{C}^*$
(15b)	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-CO-OC}_2\text{H}_5$	α -Brom- α -methylpropionsäureethylester	$50,4^\circ\text{C}^*$
(15c)	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO-OC}_8\text{H}_{17}$	α -Brombutansäure-i-octylester	$\epsilon_{351} = 40360$

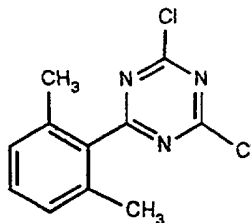
Beispiel A9: 2-Mesityl-4,6-bis-[2-hydroxy-4-((3-n-butoxy-2-acetoxy)-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin

Eine Mischung aus 25,0 g (37,0 mmol) 2-Mesityl-4,6-bis-[2-hydroxy-4-(3-n-butoxy-2-hydroxy-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin (Verbindung 2), 8,7 g (110 mmol) Acetylchlorid (Fluka, 99%), 0,4 g (5 mmol) Pyridin (Fluka, 99%) in 120 mL Toluol (Fluka, 99,5%) wird unter Rühren für 14 h auf 55°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt (Rotavapor). Das Rohprodukt wird in 50 mL Methylenchlorid gelöst und durch eine Schicht aus Kieselgel 60 filtriert (230–400 mesh; Höhe 5 cm; Durchmesser 6 cm). Eluiert wird mit 500 mL Methylenchlorid. Nach Abtrennen des Lösungsmittels und Trocknen bei $80^\circ\text{C}/0,2\text{ mmHg}$ für 2 h erhält man 25,1 g (89,3%) 2-Mesityl-4,6-bis-[2-hydroxy-4-3-n-butoxy-2-acetoxy)-propoxy)-phenyl]-1,3,5-triazin (Verbindung 16) als gelbes Harz.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): Das Spektrum ist konsistent mit dem gewünschten Produkt. UV-Maxima (Ethylacetat): ϵ (298 nm) = 35490; ϵ (351 nm) = 41410.

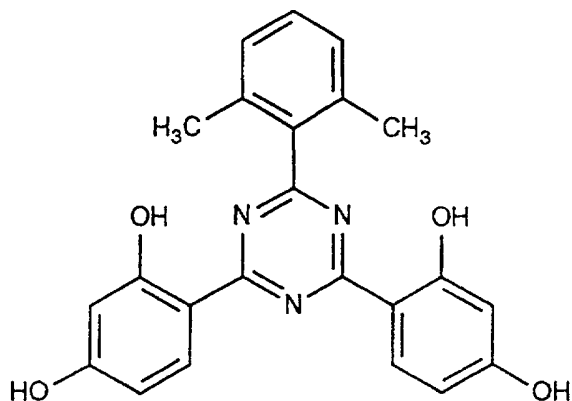
Beispiel A10: Ausgangsverbindungen für Verbindungen (21)–(22a)

(i) Wird in dem in Beispiel A1 beschriebenen Verfahren an Stelle von 2-Brom-mesitylen 2,6-Dimethylbrombenzol eingesetzt, erhält man die Verbindung der Formel



als langsam kristallisierendes Harz; Smp. $70\text{--}83^\circ\text{C}$.

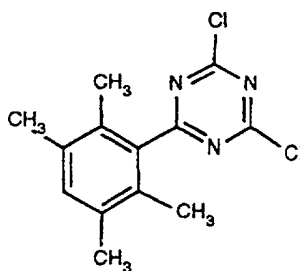
(ii) Einsatz obiger Verbindung A10(i) an Stelle von Verbindung 1a in dem in Beispiel A2 beschriebenen Verfahren liefert die Verbindung der Formel



Smp. 161,5–164,5°C.

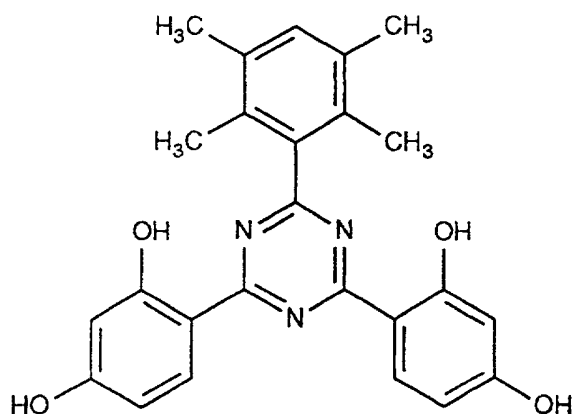
Beispiel A11: Ausgangsverbindungen für Verbindungen (23) und (24)

(i) Wird in dem in Beispiel A1 beschriebenen Verfahren an Stelle von 2-Brom-mesitylen 2,3,5,6-Tetramethyl-brombenzol eingesetzt, erhält man die Verbindung der Formel



Smp. 210–213°C.

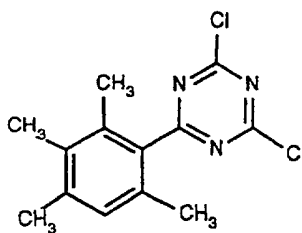
(ii) Einsatz obiger Verbindung A11(i) an Stelle von Verbindung 1a in dem in Beispiel A2 beschriebenen Verfahren liefert die Verbindung der Formel



als blassgelben Feststoff; Smp. 300–307°C.

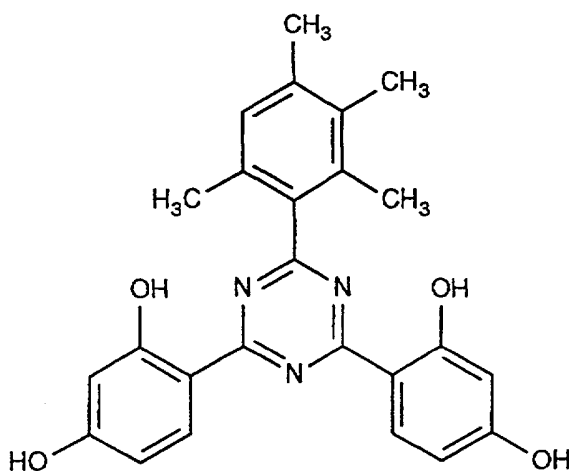
Beispiel A 12: Ausgangsverbindungen für Verbindungen (25) und (26)

(i) Wird in dem in Beispiel A1 beschriebenen Verfahren an Stelle von 2-Brom-mesitylen 2,3,4,6-Tetramethyl-brombenzol eingesetzt, erhält man die Verbindung der Formel



als weissen Feststoff; Smp. 103,5–105°C.

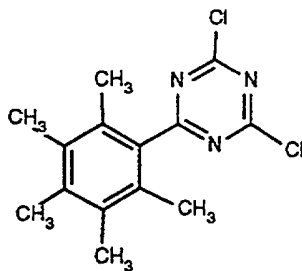
(ii) Einsatz obiger Verbindung A12(i) an Stelle von Verbindung 1a in dem in Beispiel A2 beschriebenen Verfahren liefert die Verbindung der Formel



als gelben Feststoff; Smp. 279–290°C.

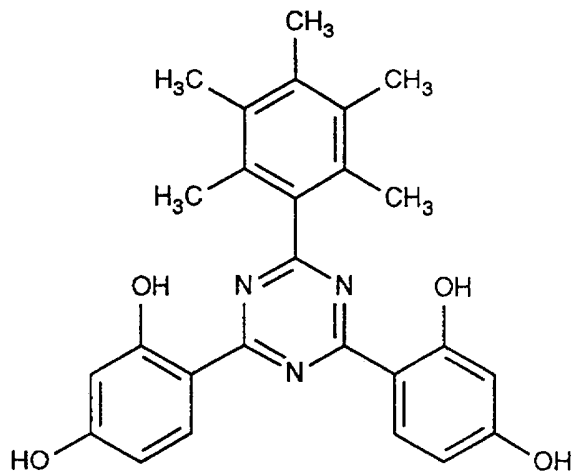
Beispiel A13: Ausgangsverbindungen für Verbindungen (27) und (28)

(i) Wird in dem in Beispiel A1 beschriebenen Verfahren an Stelle von 2-Brom-mesitylen 2,3,4,5,6-Pentamethyl-brombenzol eingesetzt, erhält man die Verbindung der Formel



als weissen Feststoff; Smp. 177–178°C.

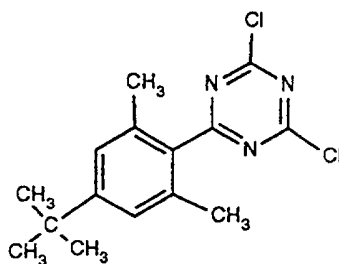
(ii) Einsatz obiger Verbindung A13(i) an Stelle von Verbindung 1a in dem in Beispiel A2 beschriebenen Verfahren liefert die Verbindung der Formel



als gelben Feststoff; Smp. 258–283°C.

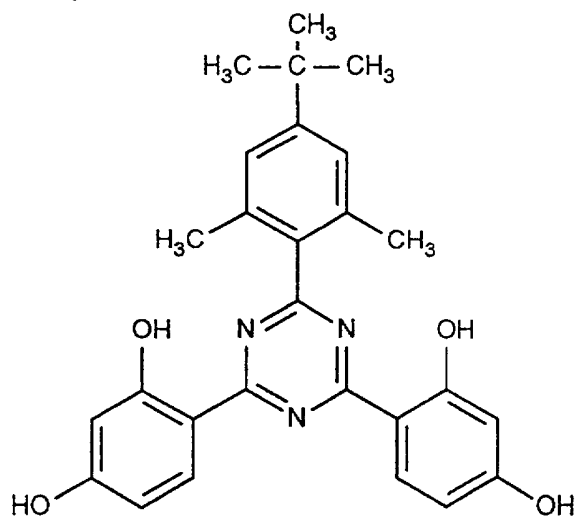
Beispiel A 14: Ausgangsverbindungen für Verbindungen (29) und (30)

(i) Wird in dem in Beispiel A1 beschriebenen Verfahren an Stelle von 2-Brom-mesitylen 2,6-Dimethyl-4-tert.-butyl-brombenzol eingesetzt, erhält man die Verbindung der Formel



Smp. 149–150,5°C.

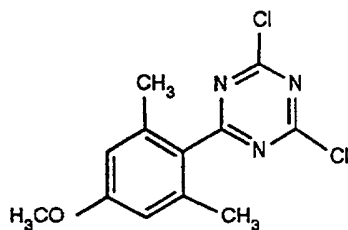
(ii) Einsatz obiger Verbindung A14(i) an Stelle von Verbindung 1a in dem in Beispiel A2 beschriebenen Verfahren liefert die Verbindung der Formel



Smp. 291–300°C.

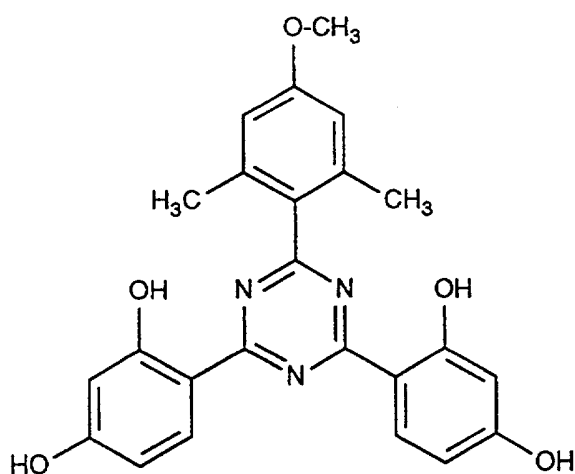
Beispiel A 15: Ausgangsverbindungen für Verbindungen (31) und (32)

(i) Wird in dem in Beispiel A1 beschriebenen Verfahren an Stelle von 2-Brom-mesitylen 2,6-Dimethyl-4-methoxy-brombenzol eingesetzt, erhält man die Verbindung der Formel



Smp. 111–114°C.

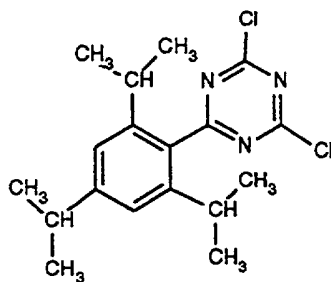
(ii) Einsatz obiger Verbindung A15(i) an Stelle von Verbindung 1a in dem in Beispiel A2 beschriebenen Verfahren liefert die Verbindung der Formel



als gelben Feststoff; Smp. 292–298°C.

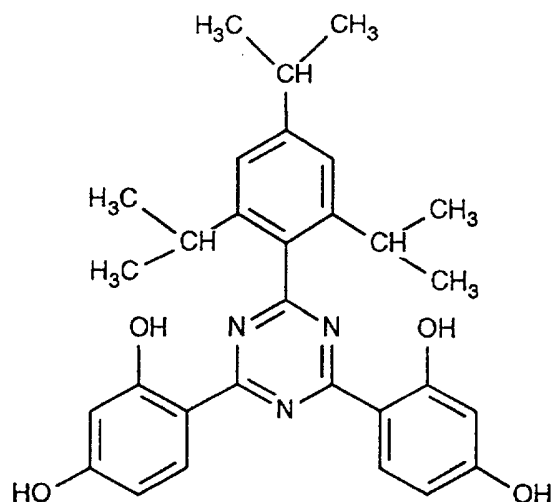
Beispiel A 16: Ausgangsverbindungen für Verbindungen (33) und (34)

(i) Wird in dem in Beispiel A1 beschriebenen Verfahren an Stelle von 2-Brom-mesitylen 2,4,6-Triisopropyl-brombenzol eingesetzt, erhält man die Verbindung der Formel



als blassgelben Feststoff; Smp. 95–101°C.

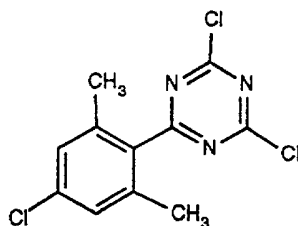
(ii) Einsatz obiger Verbindung A16(i) an Stelle von Verbindung 1a in dem in Beispiel A2 beschriebenen Verfahren liefert die Verbindung der Formel



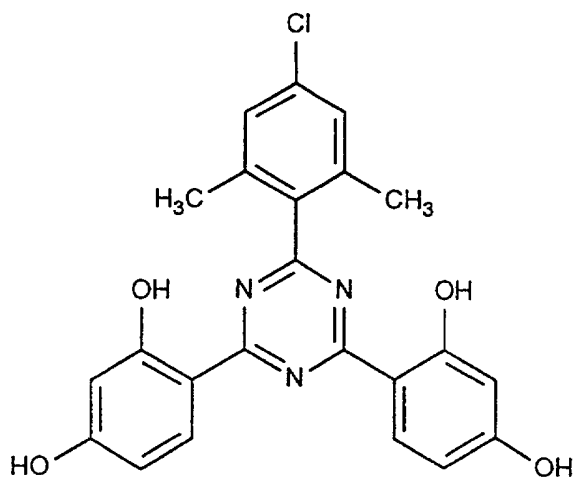
Zersetzungspunkt: 307–315°C.

Beispiel A17: Ausgangsverbindungen für Verbindungen (35) und (36)

(i) Wird in dem in Beispiel A1 beschriebenen Verfahren an Stelle von 2-Brom-mesitylen 2,6-Dimethyl-4-chlor-brombenzol eingesetzt, erhält man die Verbindung der Formel

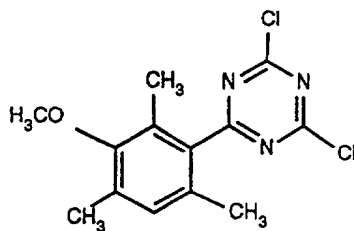


(ii) Einsatz obiger Verbindung A17(i) an Stelle von Verbindung 1a in dem in Beispiel A2 beschriebenen Verfahren liefert die Verbindung der Formel



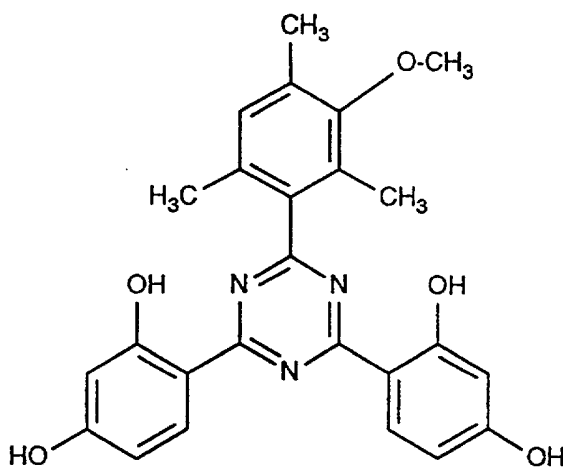
Beispiel A 18: Ausgangsverbindungen für Verbindung (37)

(i) Wird in dem in Beispiel A1 beschriebenen Verfahren an Stelle von 2-Brom-mesitylen 2,4,6-Trime-thyl-3-methoxy-brombenzol eingesetzt, erhält man die Verbindung der Formel



Smp. 103–105°C.

(ii) Einsatz obiger Verbindung A11(i) an Stelle von Verbindung 1a in dem in Beispiel A2 beschriebenen Verfahren liefert die Verbindung der Formel



als gelben Feststoff; Smp. 268–276°C.

Beispiel A 19:

Gemäss der in Beispiel A3 beschriebenen Methode werden die in der folgenden Tabelle dargestellten Verbindungen hergestellt.

Tabelle A19: Herstellung der Verbindungen (21), (23), (25), (27), (29), (31), (33), (35), (37)

Verb. Nr.	Edukt aus Beispiel	Charakterisierung
21	A10	Schmelzbereich 110–122°C
23	A11	Schmelzbereich 112–123°C
25	A12	UV (Ethylacetat) $\epsilon_{352} = 40360$
27	A13	Schmelzbereich 127–145°C (DSC)
29	A14	UV (Ethylacetat) $\epsilon_{351} = 38700$
31	A15	UV (Ethylacetat) $\epsilon_{350,5} = 43240$
33	A16	UV (Ethylacetat) $\epsilon_{353} = 39200$
35	A17	
37	A18	gelbes Harz; Tg. 18,4°C

Beispiel A20:

Verbindungen (22), (22a), (24), (26), (28), (30), (32), (34) und (36) werden hergestellt wie in Tabelle A20 angegeben.

Tabelle A20

Verb. Nr.	Verfahren gemäss Beispiel	Ausgangsverbindungen	Charakterisierung
22	A7(ii)	A10(ii), A7(i)	Tg. 118,2°C
22a	A6	A10(ii), 1-Bromhexan	Smp. 135–137°C
24	A8	A11(ii), 1-Brom-10-ethoxycarbonyldecan	Smp. 78,5°C (DSC)
26	A5	A12(ii), 1,2-Epoxyoctan	Smp. 132,7°C (DSC)
28	A5	A13(ii), i-Dodecylglycidylether	Tg. 3,2°C (DSC)
30	A5	A14(ii), Phenylglycidylether	Smp. 167,0°C (DSC)
32	A5	A15(ii), Allylglycidylether	Tg. 49°C
34	A5	A16(ii), Epoxycyclohexan	Smp. 247–251°C
36	A6	A17(ii), 1-Bromhexan	

B) AnwendungsbeispieleBeispiel B 1: Stabilisierung eines 2-Schicht Metalliclackes

Die zu prüfende Verbindung wird in 5–10 g Xylol eingearbeitet und in einem Klarlack folgender Zusammensetzung geprüft:

Synthacryl® SC 303 ¹⁾	27,51
Synthacryl® SC 370 ²⁾	23,34
Maprenal® MF 650 ³⁾	27,29
Butylacetat/Butanol (37/8)	4,33
Isobutanol	4,87
Solvesso® 150 ⁴⁾	2,72
Kristallöl K-30 ⁵⁾	8,74
Verlaufshilfsmittel Baysilon® MA ⁶⁾	1,20
	100,00 g

1) Acrylatharz, Fa. Hoechst AG; 65% Lösung in Xylol/Butanol 26:9

2) Acrylatharz, Fa. Hoechst AG; 75% Lösung in Solvesso® 100⁴⁾

3) Melaminharz, Fa. Hoechst AG; 55% Lösung in Isobutanol

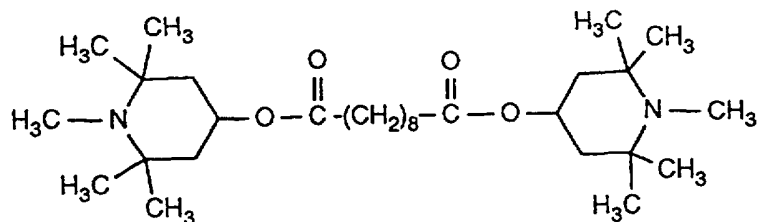
4) aromat. Kohlenwasserstoffgemisch, Siedebereich 182–203°C (Solvesso® 150)

bzw. 161–178°C (Solvesso® 100); Hersteller: Fa. ESSO

5) aliphat. Kohlenwasserstoffgemisch, Siedebereich 145–200°C; Hersteller: Fa. Shell

6) 1% in Solvesso® 150⁴⁾; Hersteller: Fa. Bayer AG

Dem Klarlack werden 1,7% der zu prüfenden Verbindung zugesetzt, bezogen auf den Feststoffgehalt des Lackes. Einige weitere Lackproben werden hergestellt, die zusätzlich zu der erfindungsgemässen Verbindung 1% der Verbindung



(Verbindung A) bezogen auf den Feststoffgehalt des Lackes enthalten. Als Vergleich dient ein Klarlack, der kein Lichtschutzmittel enthält.

Der Klarlack wird mit Solvesso® 100 auf Spritzfähigkeit verdünnt und auf ein vorbereitetes Aluminiumblech (coil coat, Füller, silbermetallisch Basislack) gespritzt und bei 130°C 30 Minuten eingebrannt. Es resultiert eine Trockenfilmdicke von 40–50 µm Klarlack.

Die Proben werden dann in einem UVCON®-Bewitterungsgerät der Fa. Atlas Corp. (UVB-313 Lampen) bei einem Zyklus von 8 h UV-Bestrahlung bei 70°C und 4 h Kondensation bei 50°C bewittert.

Von den Proben wird in regelmässigen Abständen der Oberflächenglanz (20°-Glanz gemäss DIN 67530) gemessen. Zusätzlich wird die Oberfläche auf Rissbildung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle B 1 zusammengestellt.

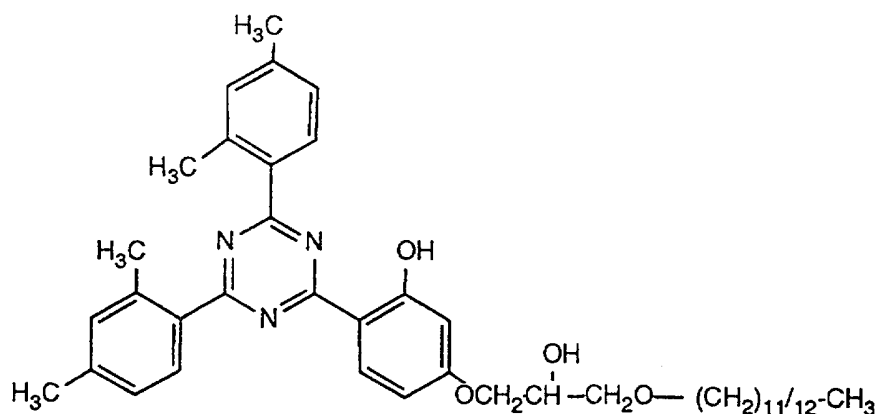
Tab. B 1: 20°-Glanz vor und während Bewitterung

Stabilisator	20° Glanz nach Bewitterung					Riss nach
	0 h	800 h	1200 h	1600 h	2400 h	
keiner	87	70	46	1		1600 h
(2)	87	87	86	55	3	2000 h
(7)	86	84	83			
(8)	87	87	83			
(8x)	87	87	86	68	6	2000 h
(2) + (A)	88	90	87	87	86	
(7) + (A)	86	86	86	85	85	
(8) + (A)	88	87	87	87	86	
(8x) + (A)	87	87	87	87	87	

Die erfindungsgemäss stabilisierten Proben weisen eine deutlich bessere Bewitterungsstabilität (Glanzhaltung, Rissfestigkeit) auf als die unstabilisierte Vergleichsprobe. Eine starke weitere Verbesserung wird durch die Mitverwendung von Verbindung A erreicht.

Beispiel B2: Stabilisierung mit UVA-Kombination

Die in Tabelle B2 aufgeführten erfindungsgemässen Verbindungen werden in einen Klarlack eingearbeitet und geprüft wie in Beispiel B 1 beschrieben, jedoch werden dem Klarlack neben der angegebenen Menge der zu prüfenden erfindungsgemässen Verbindung zusätzlich eine Mischung aus 85 Gewichtsteilen eines weiteren UV-Absorbers (UVA) der Formel



(Verbindung B; Isomerenmischung enthaltend C₁₂- und C₁₃-Alkylreste) und 15 Gewichtsteilen 1-Methoxy-2-propanol zugesetzt, Mengen jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt des Lackes. Die Ergebnisse sind in Tabelle B2 zusammengestellt.

Tab. B2: 20°-Glanz vor und während Bewitterung

Stabilisator	20° Glanz nach Bewitterung					Riss nach
	0 h	800 h	1200 h	1600 h	2400 h	
keiner	87	70	46	1		1600 h
0,85% (8) + 1% (B)	87	89				
0,85% (8) + 1% (B) + 1% (A)	88	90	88	88	87	
1% (8) + 0,82% (B) + 1% (A)	87	90	81	79	86	

Beispiel B3: Stabilisierung eines 2-Komponenten-Polyurethanlackes

Ein Klarlack wird aus den folgenden beiden Komponenten hergestellt:

Komponente 1:

28,8% Desmophen® A VP LS 2051 (75% in Xylol)¹⁾

13,4% Desmophen® VP LS 2971 (80% in Butylacetat)¹⁾

0,5% Baysilon OL 17 (10% in Xylol)²⁾

0,5% Modaflow (1% in Xylol)³⁾

33,5% einer 1:1-Mischung aus 1-Methoxypropylacetat und Solventnaphta 100

Komponente 2:

23,5% Desmodur® N 3390 (90% in 1:1-Mischung Butylacetat/Solventnaphta 100)⁴⁾

100,0%

1) Polyol (Bayer AG)

2) Verlaufshilfsmittel (Bayer AG)

3) Verlaufshilfsmittel (Monsanto)

4) Isocyanurat (Bayer AG)

Die erfindungsgemässen Verbindungen werden zusammen mit Costabilisatoren (A) und/oder (B) entsprechend den Beispielen B1 und B2 in den Lösemittelanteil der Komponente 1 eingearbeitet. Zu Vergleichszwecken wird eine unstabilisierte Lackprobe hergestellt. Der Klarlack wird auf ein vorbereitetes Aluminiumblech (Elektrotauchlackierung, wässriger silbermetallic Basislack) appliziert und bei 130°C 30 Minuten eingebrannt. Es resultiert eine Trockenfilmdicke von ca. 45 µm.

Die Bewitterung erfolgt im Xenon-Weather-O-Meter (CAM 180).

Von den Proben wird in regelmässigen Abständen der Oberflächenglanz (20°-Glanz gemäss DIN 67530) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle B3 zusammengestellt.

5 Tab. B3: 20°-Glanz vor und während Bewitterung

	Stabilisator	20° Glanz nach Bewitterung			
		0 h	400 h	800 h	1200 h
10	keiner	88	50	31	
	1,7% (8) + 1% (A)	88	87	87	88
	0,85% (8) + 1% (A) + 1% (B)	88	86	87	88

15 Beispiel B4:

Auf ein Polyethylen-Trägermaterial wird eine Gelatineschicht aufgetragen, die Silberbromid, einen Magentakuppler und einen Stabilisator enthält. Eine weitere Gelatineschicht enthält einen UV-Absorber (UVA) der Formel (I); die Nummer in Tabelle B4 bezieht sich auf die eingangs wiedergegebene Liste.

20 Die Gelatineschichten enthalten folgende Komponenten (je m² Trägermaterial):

	Komponente	AgBr-Schicht	UV-Filter
	Gelatine	5.15 g	1.2 g
25	Härtungsmittel	300 mg	40 mg
	Netzmittel	85 mg	100 mg
	Silberbromid	520 mg*	–
30		260 mg**	–
	Trikresylphosphat	A	510 mg
	Magentakuppler	0.535 mM	–
35	UV-Absorber	–	220 mg
	Stabilisator	B	–

* bei Verwendung von 4-Äquivalentkupplern

** bei Verwendung von 2-Äquivalentkupplern

40 A (Ölmenge) = 50% der Magentakuppler-Menge

B (Stabilisatormenge) = 35% der Magentakuppler-Menge

Als Härter wird 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin-K-salzlösung verwendet, als Netzmittel das Natriumsalz der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure.

45 Auf die so erhaltenen Proben wird jeweils ein Stufenkeil mit einem Dichteunterschied von 0,30 logE pro Stufe aufbelichtet und anschliessend gemäss den Vorschriften des Herstellers im Verarbeitungsprozess RA 4 der Firma Kodak für Negativ-Farbpapiere verarbeitet.

50 Nach Belichtung und Verarbeitung wird die Remissionsdichte im Grün für die Magentastufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 30 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust ($-\Delta D_G$; in %) ist in Tabelle B4 angegeben.

55

60

65

Tabelle B4: Farbstoffverlust $-\Delta D_G$ nach Belichtung

	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UVA Nr. (mg)	$-\Delta D_G$
5	M-2 (417)	ST-8 (144)	keiner	79%
	M-2 (417)	ST-8 (144)	2 (220)	40%
	M-2 (417)	ST-8 (144)	10 (220)	42%
10	M-2 (417)	ST-8 (144)	13 (220)	43%
	M-5 (253)	ST-11 (88,6)	keiner	52%
	M-5 (253)	ST-11 (88,6)	2 (220)	36%
	M-5 (253)	ST-11 (88,6)	10 (220)	36%
15	M-5 (253)	ST-11 (88,6)	13 (220)	39%
	M-5 (253)	ST-11*, ST-9*	keiner	45%
	M-5 (253)	ST-11*, ST-9*	2 (220)	37%
20	M-5 (253)	ST-11*, ST-9*	10 (220)	36%
	M-5 (253)	ST-16 (88,6)	keiner	70%
	M-5 (253)	ST-16 (88,6)	2 (220)	54%
25	M-5 (253)	ST-16 (88,6)	10 (220)	56%
	M-5 (253)	ST-16 (88,6)	13 (220)	54%
	M-6 (306)	ST-1 (107)	keiner	24%
	M-6 (306)	ST-1 (107)	2 (220)	19%
30	M-6 (306)	ST-1 (107)	10 (220)	19%
	M-6 (306)	ST-1 (107)	13 (220)	17%
	M-6 (306)	ST-4 (107)	keiner	26%
35	M-6 (306)	ST-4 (107)	2 (220)	17%
	M-6 (306)	ST-4 (107)	10 (220)	17%
	M-6 (306)	ST-4 (107)	13 (220)	18%
40	M-6 (306)	ST-16 (107)	keiner	31%
	M-6 (306)	ST-16 (107)	2 (220)	26%
	M-6 (306)	ST-16 (107)	10 (220)	26%
	M-6 (306)	ST-16 (107)	13 (220)	27%
45	* je 44,3 mg			

Durch die Mischung aus einem erfindungsgemässen UV-Absorber und einem Stabilisator wird eine geringere Abnahme der Magentadichte festgestellt, verglichen mit einer Probe, die keinen UV-Absorber enthält.

Beispiel B5:

Es wird wie in Beispiel B4 vorgegangen, jedoch ohne Stabilisator und unter Verwendung eines Cyan-
kupplers. Die Zusammensetzung der Gelatineschichten (pro m²) ist folgende:

Komponente	AgBr-Schicht	UV-Filter
Gelatine	5.15 g	1.2 g
5 Härter	300 mg	40 mg
Netzmittel	170 mg	100 mg
Silberbromid	260 mg	–
10 Trikresylphosphat	–	510 mg
Dibutylphthalat	A	–
Cyankuppler	0.535 mM	–
UV-Absorber	–	220 mg
15 A (Ölmenge) = 1,5 × Cyankupplermenge		

20 Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel B4 beschrieben, wird die Remissionsdichte im Rot für die Cyanstufe mit einer Dichte, zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 30 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust ($-\Delta D_R$; in %) ist in Tabelle B5 angegeben.

Tabelle B5: Farbstoffverlust $-\Delta D_R$ nach Belichtung

Cyankuppler (mg)	UVA Nr. (mg)	$-\Delta D_R$
25 E- 1 (264)	keiner	15%
E- 1 (264)	2 (220)	11%
E- 1 (264)	10 (220)	10%
30 E- 1 (264)	13 (220)	11%
E-2 (272)	keiner	20%
E-2 (272)	2 (220)	17%
35 E-2 (272)	10 (220)	17%
E-2 (272)	13 (220)	17%
E-5 (358)	keiner	31%
40 E-5 (358)	2 (220)	23%
E-5 (358)	10 (220)	23%
E-5 (358)	13 (220)	23%
E-6 (331)	keiner	35%
45 E-6 (331)	2 (220)	27%
E-6 (331)	10 (220)	28%
E-6 (331)	13 (220)	27%

50 Durch die erfindungsgemässen UV-Absorber wird eine geringere Abnahme in der Dichte des Cyanfarbstoffs festgestellt, verglichen mit einer Probe, die keinen UV-Absorber enthält.

Beispiel B6: Es wird wie in Beispiel B4 vorgegangen, jedoch ohne Stabilisator und unter Verwendung eines Gelbkupplers.

55 Die Zusammensetzung der Gelatineschichten (pro m²) ist folgende:

60

65

Komponente	AgBr-Schicht	UV-Filter
Gelatine	5.15 g	1.2 g
5 Härter	300 mg	40 mg
Netzmittel (anionisch)	340 mg	100 mg
Silberbromid	520 mg	–
10 Trikresylphosphat	–	510 mg
Dibutylphthalat	A	–
Gelbkuppler	1.07 mM	–
UV-Absorber	–	220 mg
15 A (Ölmenge) = 33% der Gelbkuppler-Menge		

Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel B4 beschrieben, wird die Remissionsdichte im Blau für die Gelbstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 45 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust ($-\Delta D_B$; in %) ist in Tabelle B6 angegeben.

Tabelle B6: Farbstoffverlust $-\Delta D_B$ nach Belichtung

Gelbkuppler (mg)	UVA Nr. (mg)	$-\Delta D_B$
25 Y-2 (859)	keiner	35%
Y-2 (859)	2 (220)	19%
Y-2 (859)	10 (220)	19%
30 Y-2 (859)	13 (220)	20%
Y-3 (973)	keiner	64%
Y-3 (973)	2 (220)	31%
35 Y-3 (973)	10 (220)	29%
Y-3 (973)	13 (220)	32%
Y-8 (927)	keiner	64%
40 Y-8 (927)	2 (220)	31%
Y-8 (927)	10 (220)	31%
Y-8 (927)	13 (220)	34%
Y-9 (854)	keiner	54%
45 Y-9 (854)	2 (220)	29%
Y-9 (854)	10 (220)	30%
Y-9 (854)	13 (220)	32%

50 Durch die erfindungsgemässen UV-Absorber wird eine geringere Abnahme in der Gelbfarbstoffdichte festgestellt, verglichen mit einer Probe, die keinen UV-Absorber enthält.

Beispiel B7:

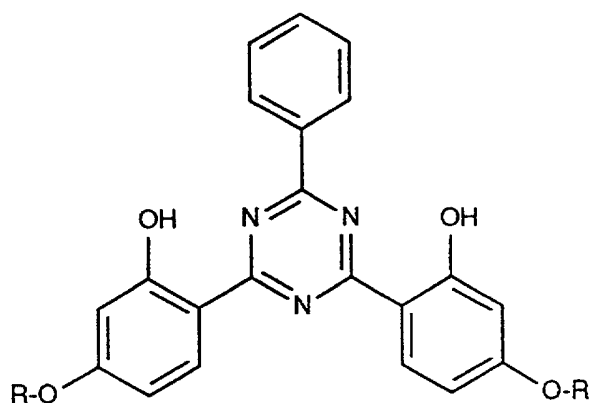
55 Es wird wie in Beispiel B4 vorgegangen.

Die Mengen an Magentakuppler und Stabilisator sind in Tabelle B7 angegeben.

Zu Vergleichszwecken wird in einigen Proben auch ein UV-Absorber gemäss Stand der Technik eingesetzt; es ist die folgende Verbindung:

60

65



R	Bezeichnung der Verbindung
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9\text{-n}$	SA-1

Es wird die Remissionsdichte im Blau für die Vergilbung gemessen. Der Keil wird in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 45 kJ/cm² belichtet, anschliessend wird die Remissionsdichte bei 406 nm gemessen. Tabelle B7 zeigt den ermittelten Gelbwert (D₄₀₆).

Tabelle B7: Gelbwert D₄₀₆ nach Belichtung

Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UVA Nr. (mg)	100 · D ₄₀₆
M-1 (329)	ST-4 (118)	keiner	31
M-1 (329)	ST-4 (118)	2 (220)	45
M-1 (329)	ST-4 (118)	SA-1 (220)	47
M-1 (329)	ST-4 (118)	10 (220)	42
M-1 (329)	ST-4 (118)	13 (220)	43

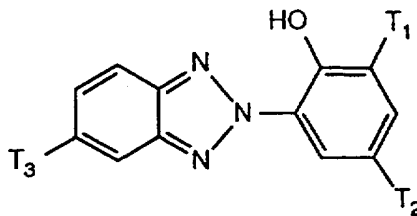
Die Verwendung der erfindungsgemässen UV-Absorber im Gemisch mit einem Stabilisator führt zu einem geringeren Gelbwert im Vergleich zu einem strukturell ähnlichen UV-Absorber gemäss Stand der Technik.

Beispiel B8:

Es wird wie in Beispiel B4 vorgegangen, aber

- ① man belichtet nur 30 kJ/cm²
- ② man mischt den UV-Absorber der Erfindung (110 mg) mit Hydroxybenzotriazol (110 mg)

Folgende Hydroxybenzotriazole werden eingesetzt:



HBT-Nr.	T ₁	T ₂	T ₃
HBT-5	$\text{C(CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C(CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	H
HBT-8	$\text{C(CH}_3)_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (Isomere)	Cl
HBT-10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	CH_3	H

Der Farbstoffverlust ($-\Delta D_G$; in %) ist in Tabelle B8 angegeben.

Tabelle B8: Farbstoffverlust $-\Delta D_G$ nach Belichtung

	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UVA	$-\Delta D_G$
5	M-2 (417)	ST-8 (144)	keiner	79%
	M-2 (417)	ST-8 (144)	2, HBT-10	47%
	M-2 (417)	ST-8 (144)	10, HBT-10	45%
10	M-2 (417)	ST-8 (144)	13, HBT-10	49%
	M-2 (417)	ST-8 (144)	2, HBT-5	43%
	M-2 (417)	ST-8 (144)	10, HBT-5	46%
15	M-6 (306)	ST-4 (128)	keiner	26%
	M-6 (306)	ST-4 (128)	2, HBT-10	19%
	M-6 (306)	ST-4 (128)	10, HBT-10	18%
20	M-6 (306)	ST-4 (128)	13, HBT-10	19%

Durch Verwendung der erfindungsgemässen UV-Absorber im Gemisch mit einem Hydroxybenzotriazol wird eine geringere Abnahme der Magentafarbstoffdichte erreicht.

Beispiel B9: Auf ein Polyethylen-Trägermaterial wird eine Gelatineschicht aufgetragen, die Silberbromid, einen Cyankuppler und einen UV-Absorber der Formel (1) enthält. Die Gelatineschicht enthält folgende Komponenten (je m² Trägermaterial)

	Komponente	AgBr-Schicht
30	Gelatine	5.15 g
	Härtungsmittel	300 mg
	Netzmittel (anionisch)	170 mg
	Silberbromid	260 mg
35	Trikresylphosphat	A
	Cyankuppler	0.535 mM
	UV-Absorber	siehe Tabelle 6
40	A (Ölmenge) = 1,5 × Cyankupplermenge	

Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel B4 beschrieben, wird die Remissionsdichte im Rot für die Cyanstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit 30 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust ($-\Delta D_R$; in %) ist in Tabelle B9 angegeben.

Tabelle B9: Farbstoffverlust $-\Delta D_R$ nach Belichtung

	Cyankuppler (mg)	UVA Nr. (mg)	$-\Delta D_R$
50	E-5 (358)	keiner	31%
	E-5 (358)	2 (358)	19%
	E-5 (358)	13 (358)	22%
55	E-6 (321)	keiner	35%
	E-6 (321)	2 (321)	24%
	E-6 (321)	13 (321)	23%

Durch Verwendung der erfindungsgemässen UV-Absorber wird eine geringere Abnahme in der Cyanfarbstoffdichte erreicht, verglichen mit einer Probe, die keinen UVA enthält.

Beispiel B10:

Es wird wie in Beispiel B6 vorgegangen, aber man mischt den UV-Absorber der Erfindung (110 mg) mit einem Hydroxybenzotriazol (110 mg) wie in Beispiel B8 angegeben.

5 Der Farbstoffverlust ($-\Delta DB$; in %) ist in Tabelle B 10 angegeben.

Tabelle B10: Farbstoffverlust $-\Delta DB$ nach Belichtung

	Gelbkuppler (mg)	UVA	$-\Delta DB$
10	Y-8 (927)	keiner	43%
	Y-8 (927)	2, HBT-10	24%
	Y-8 (927)	10, HBT-10	24%
	Y-8 (927)	13, HBT-10	25%
15	Y-8 (927)	2, HBT-8	24%
	Y-8 (927)	10, HBT-8	23%
	Y-8 (927)	13, HBT-8	25%

20

Mithilfe der erfindungsgemässen UV-Absorber im Gemisch mit einem Hydroxybenzotriazol wird eine geringere Abnahme in der Gelbfarbstoffdichte erreicht gegenüber einer Probe, die keinen UVA enthält.

Beispiel B11:

25

Es wird wie in Beispiel B6 vorgegangen, aber man gibt zusätzlich einen Stabilisator zu. Die Mengen von Gelbkuppler und Stabilisator sowie der Farbstoffverlust ($-\Delta DB$; in %) sind in Tabelle B11 angegeben.

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle B11: Farbstoffverlust $-\Delta D_B$ nach Belichtung

	Gelbkuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UVA Nr. (mg)	$-\Delta D_B$
5	Y-2 (859)	ST-12 (258)	keiner	19%
	Y-2 (859)	ST-12 (258)	2 (220)	10%
	Y-2 (859)	ST-12 (258)	10 (220)	10%
10	Y-2 (859)	ST-12 (258)	13 (220)	10%
	Y-2 (859)	ST-13 (258)	keiner	22%
	Y-2 (859)	ST-13 (258)	2 (220)	12%
	Y-2 (859)	ST-13 (258)	10 (220)	12%
15	Y-2 (859)	ST-13 (258)	13 (220)	13%
	Y-3 (973)	ST-12 (292)	keiner	35%
	Y-3 (973)	ST-12 (292)	2 (220)	15%
20	Y-3 (973)	ST-12 (292)	10 (220)	15%
	Y-3 (973)	ST-12 (292)	13 (220)	16%
	Y-8 (927)	ST-12 (278)	keiner	32%
25	Y-8 (927)	ST-12 (278)	2 (220)	12%
	Y-8 (927)	ST-12 (278)	10 (220)	12%
	Y-8 (927)	ST-12 (278)	13 (220)	14%
	Y-8 (927)	ST-15 (278)	keiner	44%
30	Y-8 (927)	ST-15 (278)	2 (220)	20%
	Y-8 (927)	ST-15 (278)	10 (220)	20%
	Y-8 (927)	ST-15 (278)	13 (220)	22%
35	Y-9 (854)	ST-12 (256)	keiner	42%
	Y-9 (854)	ST-12 (256)	2 (220)	15%
	Y-9 (854)	ST-12 (256)	10 (220)	17%
40	Y-9 (854)	ST-12 (256)	13 (220)	16%
	Y-9 (854)	ST-12 (256)	keiner	39%
	Y-9 (854)	ST-12 (256)	2 (220)	20%
	Y-9 (854)	ST-12 (256)	10 (220)	20%
45	Y-9 (854)	ST-12 (256)	13 (220)	21%

Mithilfe der erfindungsgemässen UV-Absorber im Gemisch mit einem Stabilisator wird eine geringere Abnahme in der Gelbfarbstoffdichte erreicht gegenüber einer Probe, die keinen UVA enthält.

Beispiel B12:

Es wird wie in Beispiel B11 vorgegangen, aber man mischt den UV-Absorber der Erfindung (110 mg) mit einem Hydroxybenzotriazol (110 mg) wie in Beispiel B8 angegeben.

Der Farbstoffverlust ($-\Delta D_B$; in %) ist in Tabelle B 12 angegeben.

Tabelle B12: Farbstoffverlust $-\Delta D_B$ nach Belichtung

	Gelbkuppler (mg)	Stabilis. (mg)	UVA	$-\Delta D_B$
60	Y-8 (927)	ST-12 (278)	keiner	16%
	Y-8 (927)	ST-12 (278)	2, HBT-8	9%

Mithilfe der erfindungsgemässen UV-Absorber im Gemisch mit einem Stabilisator und einem Hydroxy-

benzotriazol wird eine geringere Abnahme in der Gelbfarbstoffdichte erreicht gegenüber einer Probe, die keinen UVA enthält.

Beispiel B13:

5 Es wird ein fotografisches Material mit folgendem Schichtbau hergestellt:

	Schutzschicht
10	Rotempfindliche Schicht
	Zweite Gelatinezwischen-schicht
	Grünempfindliche Schicht
	Erste Gelatinezwischen-schicht
15	Blauempfindliche Schicht
	Polyethylen-Träger

20 Die Gelatineschichten bestehen aus folgenden Komponenten (je m² Trägermaterial):

Blauempfindliche Schicht

	Gelbkuppler Y-2	859 mg
25	Trikresylphosphat	286 mg
	Gelatine	5,15 g
	Härter	300 mg
30	Netzmittel	340 mg
	AgBr	520 mg

Erste Gelatinezwischen-schicht

35	Gelatine	3,90 g
	Härter	230 mg
40	Netzmittel	65 mg

Grünempfindliche Schicht

	Magentakuppler M-6	306 mg
45	Trikresylphosphat	153 mg
	Gelatine	5,15 g
	Härter	300 mg
50	Netzmittel	85 mg
	AgBr	260 mg
	Stabilisator	107 mg

55 Zweite Gelatinezwischen-schicht

	Gelatine	3,90 g
60	Härter	230 mg
	Netzmittel	65 mg

65

Rotempfindliche Schicht

	Cyankuppler E-6	331 mg
5	Trikresylphosphat	496 mg
	Gelatine	5,15
	Härter	300 mg
10	Netzmittel	170 mg
	AgBr	260 mg

Eine Schutzschicht wird mit und ohne UV-Absorber hergestellt

	mit UV-Absorber	ohne UV-Absorber
15	Gelatine	1,2 g
	UV-Absorber	220 mg
20	Trikresylphosphat	510 mg
	Härtungsmittel	40 mg
	Netzmittel	100 mg

25 Als Härter und Netzmittel werden die entsprechenden Verbindungen gemäss Beispiel B4 verwendet.
Auf die Proben werden (mit blauem, grünem bzw. rotem Licht) jeweils drei Stufenkeile mit einem Dichteunterschied von 0,3 kJ pro Stufe aufbelichtet.

30 Anschliessend wird gemäss Verarbeitungsprozess RA 4 (Kodak) für Negativ-Farbpapiere verfahren.
Nach Belichtung und Verarbeitung werden die Remissionsdichten im Rot für die Cyanstufe, im Grün für die Magentastufe und im Blau für die Gelbstufe bei einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 der Keile gemessen. Dann werden die Keile in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 15 kJ/cm² belichtet und es werden erneut die Remissionsdichten gemessen.

35 Auch bei dem Magentakeil wird die Remissionsdichte vor und nach der Belichtung im Blau für die Vergilbung gemessen.

Die Anwesenheit der UV-Absorber reduziert den Farbstoffdichteverlust des Cyan-, Magenta- und Gelbbildfarbstoffs sowie die Vergilbung.

40 Beispiel B14:

Es wird ein fotografisches Material mit folgendem Schichtbau hergestellt:

	oberste Schicht
45	Rotempfindliche Schicht
	Zweite Gelatinezwischenschicht
	Grünempfindliche Schicht
50	Erste Gelatinezwischenschicht
	Blauempfindliche Schicht
	Polyethylen-Träger

55 Die Gelatineschichten bestehen aus folgenden Komponenten (je m² Trägermaterial):

Blauempfindliche Schicht

60	α -(3-Benzyl-4-ethoxyhydantoin-1-yl)- α -pivaloyl-2-chloro-5-[α -(2,4-di-t-amyloxy)butanamido]acetanilid (400 mg)
	α -(1-Butyl-phenylurazol-4-yl)- α -pivaloyl-5-(3-dodecansulfonyl-2-methylpropanamido)-2-methoxyacetamid (400 mg)
	Dibutylphthalat (130 mg)
	Dinonylphthalat (130 mg)
65	Gelatine (1200 mg)

1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia[5,5]spiro-undecan (150 mg)
 Bis(1-acryloyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)2,2-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate (150 mg)
 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxy-(2,4-di-t-amylphenyl)-benzoate (150 mg) Poly(N-t-butylacrylamid) (50 mg)
 5 blauempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (240 mg)

Erste Gelatinezwischen-schicht

Gelatine (1000 mg)
 10 2,5-Di-t-octylhydrochinon (100 mg)
 5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)-phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (100 mg)
 Dibutylphthalat (200 mg)
 Diisodecylphthalat (200 mg)

Grünempfindliche Schicht

7-Chloro-2-[2-[2-(2,4-di-t-amylphenoxy)octanamido]-1-methylethyl]-6-methyl-1H-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazol (100 mg)
 20 6-t-Butyl-7-chloro-3-(3-dodecansulfonylpropyl)-1H-pyrazolo[5,1-o][1,2,4]triazol (100 mg)
 Dibutylphthalat (100 mg)
 Dikresylphosphat (100 mg)
 Trioctylphosphat (100 mg)
 Gelatine (1400 mg)
 25 3,3',3'-Tetramethyl-5,5',6,6'-tetrapropoxy-1,1'-spirobiindane (100 mg)
 4-(i-Tridecyloxyphenyl)thiomorpholine-1,1-dioxide (100 mg)
 4,4'-Butyliden-bis(3-methyl-6-t-butylphenol) (50 mg)
 2,2'-Isobutyliden-bis(4,6-dimethylphenol) (10 mg)
 3,5-Dichloro-4-(hexadecyloxycarbonyloxy)ethylbenzoat (20 mg)
 30 3,5-Bis[3-(2,4-di-t-amylphenoxy)propylcarbamoyl]natriumbenzolsulfonat (20 mg)
 grünempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (150 mg)

Zweite Gelatinezwischen-schicht

Gelatine (1000 mg)
 35 5-Chloro-2-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)benz-1,2,3-triazol (200 mg)
 2-(3-Dodecyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)benz-1,2,3-triazol (200 mg)
 Trinonylphosphat (300 mg)
 2,5-Di-t-octylhydrochinon (50 mg)
 40 5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (50 mg)

Rotempfindliche Schicht

2-[α -(2,4-Di-t-amylphenoxy)butanamido]-4,6-di-chloro-5-ethylphenol (150 mg)
 45 2,4-Dichloro-3-ethyl-6-hexadecanamidophenol (150 mg)
 4-Chloro-2-(1,2,3,4,5-pentafluorobenzamido)-5-[2-(2,4-di-t-amylphenoxy)-3-methylbutanamido]phenol (100 mg)
 Dioctylphthalat (100 mg)
 Dicyclohexylphthalat (100 mg)
 50 Gelatine (1200 mg)
 5-Chloro-2-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)benz-1,2,3-triazol (100 mg)
 2-(3-Dodecyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)benz-1,2,3-triazol (100 mg)
 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxy-(2,4-di-t-amylphenyl)-benzoate (50 mg)
 Poly(N-t-butylacrylamid) (300 mg)
 55 N,N-Diethyl-2,4-di-t-amylphenoxyacetamid (100 mg)
 2,5-Di-t-octylhydrochinon (50 mg)
 rotempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (200 mg)

Die oberste Schicht wird mit und ohne UV-Absorber hergestellt
 mit UV-Absorber:
 60 2,5-Di-t-octylhydrochinon (20 mg)
 5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)-phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (20 mg)
 Gelatine (400 mg)
 Trinonylphosphat (120 mg)
 65 UV-Absorber Verb. Nr. (2) (200 mg)

ohne UV-Absorber:

Gelatine (800 mg)

Als Härter wird 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin-K-salzlösung verwendet, als Netzmittel das Natriumsalz der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure.

- 5 Auf die Proben werden (mit blauem, grünem bzw. rotem Licht) jeweils drei Stufenkeile mit einem Dichteunterschied von 0,3 kJ pro Stufe aufbelichtet. Anschliessend wird gemäss Verarbeitungsprozess RA-4 (Kodak) für Farbpapiere verfahren.

- 10 Nach Belichtung und Verarbeitung werden die Remissionsdichten im Rot für die Cyanstufe, im Grün für die Magentastufe und im Blau für die Gelbstufe bei einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 der Keile gemessen. Dann werden die Keile in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 15 kJ/cm² belichtet und es werden erneut die Remissionsdichten gemessen.

Auch bei dem Magentakeil wird die Remissionsdichte vor und nach der Belichtung im Blau für die Vergilbung gemessen.

- 15 Die Anwesenheit der UV-Absorber reduziert den Farbstoffdichteverlust des Cyan-, Magenta- und Gelbbildfarbstoffs.

- Beispiel B15: Auf einem transparenten Polyesterträger wird eine Gelatineschicht aufgetragen, welche in trockenem Zustand eine Schichtdicke von ca. 2 µm hat und einen in Tabelle B15 aufgeführten UV-Absorber (UVA) enthält. Die Struktur des als Vergleich getesteten UVA ist wie in Beispiel B7 angegeben. Die Gelatineschicht enthält pro m² 1,2 g Gelatine, 40 mg Härtungsmittel (Kaliumsalz von 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin), 100 mg Netzmittel (Na-Salz der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure), 510 mg Trikresylphosphat und 220 mg UVA. Die gehärtete Schicht wird spektrophotometrisch untersucht; aus den Daten wird der spezifische Extinktionskoeffizient (ϵ_{sp}) für die jeweilige Wellenlänge berechnet. Erwünscht ist eine hohe Absorption in der Nähe des UV-Maximum bei ca. 252 nm und möglichst geringe Absorption im sichtbaren Bereich oberhalb von 400 nm. Die Ergebnisse sind in Tabelle B15 zusammenge stellt.

Tabelle B15: Spezifischer Extinktionskoeffizient (ϵ_{sp})

	UVA ϵ_{sp} bei	252	390	395	400	405	410 nm
30	2	51614	2718	855	127	0	0
	SA-1	42709	5536	2991	1586	791	509

- 35 Der Vergleich zeigt, dass der erfindungsgemässe UVA (2) überraschenderweise im UV-Bereich stärker absorbiert als ein vergleichbarer UVA aus dem Stand der Technik (SA-1), während (2) an der Grenze des sichtbaren Bereiches praktisch keine Absorption zeigt.

Beispiel B16:

- 40 Es wird wie in Beispiel B4 vorgegangen, jedoch unter Verwendung eines Gelbkupplers sowie unter zusätzlicher Verwendung des unten beschriebenen hydrophoben Polymers in der blauempfindlichen Schicht.

Die Zusammensetzung der Gelatineschichten (Mengen jeweils pro m²) ist folgende:

	Komponente	AgBr-Schicht	UV-Filter
45	Gelatine	5.15 g	1.2 g
	Härtungsmittel	300 mg	40 mg
50	Netzmittel (anionisch)	340 mg	100 mg
	Silberbromid	520 mg	–
	Dibutylphthalat	285 mg	–
	Gelbkuppler Y-9	854 mg	–
55	UV-Absorber	–	220 mg

- 60 Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel B4 beschrieben wird die Remissionsdichte im Blau für die Gelbstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 30 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust ($-\Delta D_B$; in %) ist in Tabelle B 16 angegeben.

P1 ist ein Homopolymer von tert.-Butylacrylamid;

P2 ist ein Copolymer von Fumarsäure-dibutylester und Acrylsäure-2-ethylhexylester;

TKP bedeutet Trikresylphosphat.

65

Tabelle B16: Farbstoffverlust $-\Delta D_B$ nach Belichtung

	Filterschicht:		Gelbkupplerschicht:		
5	UVA	Öl (510 mg)	Polymer (mg)	Polymer (256 mg)	-ΔD _B (%)
	—	—	—	—	34
	2	TKP	—	—	20
10	2	TKP	P1 (22)	—	19
	2	TKP	P2 (22)	—	21
	2	TKP	P1 (44)	—	22
15	2	TKP	P2 (44)	—	19
	2	—	P1 (22)	—	20
	2	—	P2 (22)	—	21
20	2	—	P1 (44)	—	23
	2	—	P2 (44)	—	22
	2	TKP	—	P1	15
	2	TKP	—	P2	19
25	2	TKP	P1 (22)	P1	17
	2	TKP	P2 (22)	P1	15
	2	TKP	P1 (44)	P1	17
30	2	TKP	P2 (44)	P1	16
	2	TKP	P1 (22)	P2	19
	2	TKP	P2 (22)	P2	19
35	2	TKP	P1 (44)	P2	19
	2	TKP	P2 (44)	P2	20
	2	—	P1 (22)	P1	16
	2	—	P2 (22)	P1	15
40	2	—	P1 (44)	P1	16
	2	—	P2 (44)	P1	16
	2	—	P1 (22)	P2	20
45	2	—	P2 (22)	P2	20
	2	—	P1 (44)	P2	20
	2	—	P2 (44)	P2	21

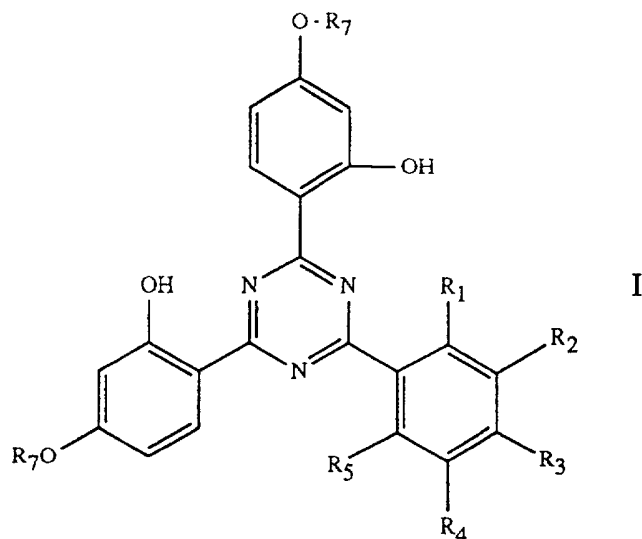
50 Die erfindungsgemässen UV-Absorber in Kombination mit den genannten Polymeren zeigen eine gute Schutzwirkung für den Gelbfarbstoff.

Patentansprüche

55 1. Verbindung der Formel I

60

65



worin R_1 und R_5 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{12} -Alkyl bedeuten;

R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, H, C_1 - C_{12} -Alkyl; C_2 - C_6 -Alkenyl; C_1 - C_{12} -Alkoxy; C_2 - C_{18} -Alkenyloxy; Halogen; Trifluormethyl; C_7 - C_{11} -Phenylalkyl; Phenyl; durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl; Phenylloxy; oder durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenylloxy darstellen;

die beiden Reste R_7 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl bedeuten; oder C_1 - C_{18} -Alkyl bedeuten, welches durch OH, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, Halogen, $-COOH$, $-COOR_8$, $-CONH_2$, $-CONHR_9$, $-CON(R_9)(R_{10})$, $-NH_2$, $-NHR_9$, $-N(R_9)(R_{10})$, $-NHCOR_{11}$, $-CN$, $-OCOR_{11}$, Phenoxy und/oder durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy substituiert ist; oder die Reste R_7 C_3 - C_{50} -Alkyl darstellen, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH, Phenoxy oder C_7 - C_{18} -Alkylphenoxy substituiert sein kann; oder die Reste R_7 C_3 - C_6 -Alkenyl; Glycidyl; C_5 - C_{12} -Cycloalkyl; durch OH, C_1 - C_4 -Alkyl oder $-OCOR_{11}$ substituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder durch OH, Cl oder CH_3 substituiertes C_7 - C_{11} -Phenylalkyl; durch OH oder $-OCOR_{11}$ substituiertes C_4 - C_{14} -Alkenyl; $-CO-R_{12}$ oder $-SO_2-R_{13}$ bedeuten;

R_8 C_1 - C_{18} -Alkyl; C_3 - C_{18} -Alkenyl; durch O, NH, NR_9 oder S unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C_3 - C_{50} -Alkyl; durch $-P(O)(OR_{14})_2$, $-N(R_9)(R_{10})$ oder $-OCOR_{11}$ und/oder OH substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; Glycidyl; C_5 - C_{12} -Cycloalkyl; Phenyl;

C_7 - C_{14} -Alkylphenyl oder C_7 - C_{11} -Phenylalkyl bedeutet;

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl; C_3 - C_{12} -Alkoxyalkyl; C_4 - C_{16} -Dialkylaminoalkyl oder C_5 - C_{12} -Cycloalkyl bedeuten oder

R_9 und R_{10} zusammen C_3 - C_9 -Alkylen oder -Oxaalkylen oder -Azaalkylen bedeuten;

R_{11} C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet; oder C_3 - C_{50} -Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann;

R_{12} C_1 - C_{18} -Alkyl; Phenyl; C_5 - C_{12} -Cycloalkyl; C_1 - C_{12} -Alkoxy; Phenoxy; C_1 - C_{12} -Alkylamino; Phenylamino; Tolylamino oder Naphthylamino bedeutet;

R_{13} C_1 - C_{12} -Alkyl; Phenyl; Naphthyl oder C_7 - C_{14} -Alkylphenyl bedeutet; und

R_{14} C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl bedeutet.

2. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, worin

R_1 und R_5 , unabhängig voneinander, C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten;

R_2 , R_3 und R_4 , unabhängig voneinander, H, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Cl, F, Phenyl oder Phenylloxy darstellen.

3. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, worin

R_7 Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl; oder C_1 - C_{12} -Alkyl bedeuten, welches durch OH, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, $-Cl$, $-F$, $-COOH$, $-COOR_8$, $-CONHR_9$, $-CON(R_9)(R_{10})$, $-NH_2$, $-NHR_9$, $-N(R_9)(R_{10})$, $-NHCOR_{11}$, $-CN$, $-OCOR_{11}$, Phenoxy und/oder durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenoxy substituiert ist; oder die Reste R_7 C_3 - C_{50} -Alkyl darstellen, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH, Phenoxy oder C_7 - C_{18} -Alkylphenoxy substituiert sein kann; oder die Reste R_7 C_3 - C_6 -Alkenyl; Glycidyl; C_5 - C_{12} -Cycloalkyl; durch OH, C_1 - C_4 -Alkyl oder $-OCOR_{11}$ substituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkyl; unsubstituiertes oder durch OH, Cl oder CH_3 substituiertes C_7 - C_{11} -Phenylalkyl; durch OH oder $-OCOR_{11}$ substituiertes C_4 - C_{14} -Alkenyl; oder $-CO-R_{12}$ bedeuten;

R_8 C_1 - C_{18} -Alkyl; C_3 - C_{18} -Alkenyl; durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C_3 - C_{50} -Alkyl; durch $-P(O)(OR_{14})_2$, $-N(R_9)(R_{10})$ oder $-OCOR_{11}$ und/oder OH substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl; Glycidyl; C_5 - C_{12} -Cycloalkyl; Phenyl oder C_7 - C_{11} -Phenylalkyl bedeutet;

R₁₁ C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet; oder C₃-C₅₀-Alkyl darstellt, das durch -O- unterbrochen ist und durch OH substituiert sein kann; und

R₁₂ C₁-C₁₈-Alkyl; Phenyl; Cyclohexyl; C₁-C₁₂-Alkoxy; Phenoxy bedeutet.

4. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, worin

5 R₇ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl; oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellt, welches durch OH, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, Phenoxy, -COOR₈, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀) und/oder -OCOR₁₁ substituiert ist; oder R₇ -(CH₂CHR₁₅-O)_n-R₁₈ oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)_n-R₁₈ ist, wobei n eine Zahl aus dem Bereich 1-12 darstellt; oder die Reste R₇ C₃-C₆-Alkenyl; Glycidyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl; durch OH oder -OCOR₁₁ substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl; C₇-C₁₁-Phenylalkyl; durch OH oder -OCOR₁₁ substituiertes C₄-C₁₄-Alkenyl; oder -CO-R₁₂ bedeuten;

10 R₈ C₁-C₁₈-Alkyl; C₃-C₈-Alkenyl; durch O unterbrochenes und/oder durch OH substituiertes C₃-C₅₀-Alkyl; durch -P(O)(OR₁₄)₂ oder -OCOR₁₁ und/oder OH substituiertes C₁-C₄-Alkyl; C₅-C₁₂-Cycloalkyl; Phenyl oder C₇-C₁₁-Phenylalkyl bedeutet;

R₁₁ C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet;

15 R₁₂ C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl bedeutet;

R₁₄ C₁-C₄-Alkyl bedeutet;

R₁₅ H oder Methyl ist; und

R₁₈ H, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl oder C₇-C₁₈-Alkylphenyl bedeutet.

5. Zusammensetzung enthaltend

20 A) ein gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Hitze empfindliches organisches Material und

B) als Stabilisator mindestens eine Verbindung der Formel I.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, enthaltend auf 100 Gew.-Teile der Komponente A 0,01 bis 15 Gew.-Teile der Komponente B.

25 7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, enthaltend ausser den Komponenten A und B einen oder mehrere andere Stabilisatoren oder sonstige Zusätze.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, enthaltend als weiteren Zusatz ein Lichtschutzmittel aus der Klasse der gehinderten Amine, der 2-Hydroxyphenylbenztriazole und/oder der 2-Hydroxyphenyltriazine.

30 9. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches auf einem Träger mindestens eine Silberhalogenid-emulsionsschicht sowie gegebenenfalls mindestens eine Zwischenschicht und/oder eine Protektionsschicht enthält, wobei mindestens eine der genannten Schichten einen UV-Absorber der Formel I enthält.

35 10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 9, enthaltend den UV-Absorber in einer Menge von 0,05 bis 10 g pro m².

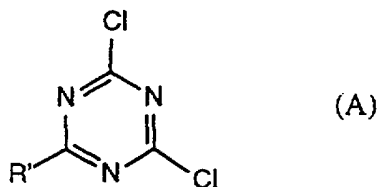
11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Schichten ein hydrophobes Homo- oder Copolymer enthält.

40 12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, enthaltend in mindestens einer der Schichten den UV-Absorber der Formel I und das hydrophobe Polymer, dadurch erhältlich, dass der UV-Absorber und das hydrophobe Polymer in einem organischen Lösungsmittel gelöst und hierauf in wässrigem Milieu emulgiert und als Dispersion ins fotografische System eingebracht werden.

45 13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 9, enthaltend auf einem Träger mindestens je eine rot empfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie mindestens zwei zwischen den genannten Schichten liegende Zwischenschichten und eine Schutzschicht, wobei mindestens eine Verbindung der Formel (I) in einer Schicht oberhalb der grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist und die Silberhalogenidemulsionsschichten Dunkellager- und/oder Lichtstabilisatoren enthalten.

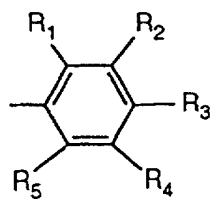
14. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 zum Stabilisieren von organischem Material gegen Schädigung durch Licht, Sauerstoff und/oder Hitze.

50 15. Verbindung der Formel (A) als Ausgangsprodukt für die Herstellung der Verbindung der Formel I nach Patentanspruch 1



worin R' eine Gruppe der Formel

65



darstellt und R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ jeweils die in Anspruch 1 für Formel I angegebenen Bedeutungen haben.