



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 008 T2** 2005.06.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 987 595 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 008.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 202 873.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **03.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.06.2005**

(51) Int Cl.⁷: **G03C 7/413**
C07C 239/12

(30) Unionspriorität:

153681 15.09.1998 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:

**WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und
Rechtsanwälte, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**McGarry, Lynda Woody, Rochester, New York
14650-2201, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von hydroxysubstituierten Hydroxylaminen und Farbentwicklern, die diese enthalten**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminderivaten, die als Antioxidationsmittel in farbfotografischen Entwicklungszusammensetzungen verwendbar sind. Die vorliegende Erfindung betrifft zudem Farbentwicklungszusammensetzungen, die die Antioxidationsmittel enthalten.

[0002] Farbentwicklungslösungen werden verwendet, um farbfotografische Materialien, wie farbfotografische Filme und Papiere zur Erzeugung der gewünschten Farbbilder zu verarbeiten. Derartige Lösungen enthalten im Allgemeinen Farbentwicklungsmittel, beispielsweise 4-Amin-3-Methyl-N-(β -Methansulfonamidoethyl)anilin, als Reduktionsmittel zur Reaktion mit Farberzeugungskupplern in den fotografischen Materialien zwecks Ausbildung der gewünschten Farbstoffe. Derartige Farbentwicklungsmittel unterliegen jedoch einer Oxidation durch gelösten Sauerstoff. Herkömmlicherweise ist in Farbentwicklungslösungen ein Antioxidationsmittel enthalten, um den Oxidationszustand des Farbentwicklungsmittels zu bewahren und dadurch die Entwicklungsaktivität zu erhalten.

[0003] Als Farbentwicklungs-Antioxidationsmittel finden zahlreiche Klassen von Verbindungen Verwendung, u.a. Hydroxylamine, Hydroxaminsäuren, Oxime, Nitroxylradikale, Hydrazine, Hydrazide, Phenole, Saccharide, verschiedene einfache Amine, Polyamine, quaternäre Ammoniumsalze, α -Hydroxyketone, Alkohole, Diamide und Disulfonamide. Für die Verwendung in der Praxis müssen Antioxidationsmittel in wässrigem Medium löslich sein, dürfen für lebendige Organismen nicht toxisch sein, müssen kostengünstig und silberhalogenidfreie Entwickler sein. Es ist zudem wünschenswert, dass Antioxidationsmittel langsam mit Sauerstoff und schnell mit oxidiertem Farbentwicklungsmittel reagieren, jedoch nicht so schnell, dass sich die Farbentwicklung verzögert. Das Antioxidationsmittel darf zudem kein bakterielles Wachstum fördern. Vorzugsweise sind derartige Verbindungen zudem geruchlos.

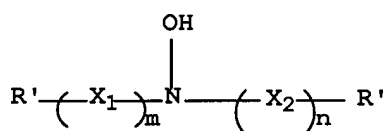
[0004] Alle diese Überlegungen begrenzen die Anzahl und Klasse von Verbindungen wesentlich, die in der Praxis als Antioxidationsmittel oder Stabilisatoren in Farbentwicklungszusammensetzungen verwendbar sind. Die auf diese Weise am häufigsten verwendeten Verbindungen sind Hydroxylamin- und Mono- sowie Dialkylhydroxylaminderivate. Diese weisen sehr gute Eigenschaften insofern auf, als dass sie als silberhalogenidfreie Entwickler einer nur langsamen Flächenoxidation unterliegen und relativ kostengünstig herzustellen sind. Es gibt zahlreiche Publikationen, die derartige Verbindungen beschreiben, wie US-A-4,892,804 und US-A-5,354,646.

[0005] Leider weisen viele Hydroxylaminderivate bei Raumtemperatur einen erheblichen Dampfdruck und somit einen charakteristischen, unangenehmen Geruch auf. Es sind erhebliche Arbeiten unternommen worden, um verschiedene Merkmale dieser Verbindungen zu verbessern, u.a. in Bezug auf die Wasserlöslichkeit, so dass die Dämpfe minimiert werden. Beispielsweise sind verschiedene Lösungsgruppen, wie u.a. Hydroxyl-, Carboxyl- und Sulfonylgruppen, in diese Verbindungen durch einfache Reaktion eingebracht worden, um das Geruchsproblem zu minimieren.

[0006] Bekannte Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminderivaten mit Lösungsgruppen, wie u.a. Hydroxylgruppen, umfassen typischerweise einen oder mehrere synthetische Reaktionsschritte und die Isolierung des Produkts, das dann den Farbentwicklungslösungen hinzugefügt wird. Ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung geruchsloser Farbentwicklungs-Antioxidationsmittel wird in US-A-5,508,155 sowie in den zugehörigen Patenten beschrieben. Das Verfahren umfasst die Reaktion eines Salzes von Hydroxylamin oder eines monosubstituierten Hydroxylaminderivates mit einem bestimmten Epoxid bei Raumtemperatur für mindestens 8 Stunden (vorzugsweise bis zu 24 Stunden). Das resultierende Produkt ist in einer Farbentwicklungszusammensetzung ohne Isolation verwendbar.

[0007] Zwar stellt dieses Vorbereitungsverfahren einen wichtigen Fortschritt der Technik dar, aber es erzeugt neben dem gewünschten Produkt eine Anzahl von Nebenprodukten. Zudem erfordert es eine zu lange Reaktionszeit für eine kostengünstige Massenherstellung. Es besteht somit Bedarf nach Mitteln zur kostengünstigeren Herstellung hydroxysubstituierter Hydroxylaminderivate bei reduziertem Anfall von Nebenprodukten.

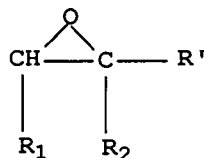
[0008] Die zuvor genannten Probleme werden mit einem Verfahren zur Herstellung eines Antioxidationsmittels mit folgender Struktur I gelöst:



worin R' für Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Haloalkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe steht und X_1 für $-C(OH)R_2CHR_1-$, X_2 für $-CHR_1C(OH)R_2-$, R_1 und R_2 jeweils unabhängig für Wasserstoff, eine Alkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe stehen oder R_1 und R_2 zusammen die Kohlenstoffatome darstellen, die notwendig sind, um einen 5- bis 8-gliedrigen carbozyklischen Ring zu bilden, und worin m und n jeweils für 1 stehen,

[0009] Hinzufügen eines Epoxids mit folgender Struktur II:

II



worin R', R_1 und R_2 wie zuvor definiert sind,

zu einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin oder einem monosubstituierten Hydroxylamin in freier Basenform mit einer Menge derart, dass die Reaktionstemperatur der Reaktionslösung bei mindestens 50°C bleibt und dass das Molverhältnis der Gesamtmenge des Epoxids, das dem Hydroxylamin oder dem monosubstituierten Hydroxylamin zugesetzt wird, zwischen 2:1 und 2:1,2 beträgt.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt zudem die aus dem genannten Produktionsverfahren resultierende wässrige Reaktionslösung bereit und eine gebrauchsfertige Farbentwicklungslösung mit einem fotografischen Farbentwicklungsmittel sowie eine Reaktionslösung eines Hydroxylamin-Antioxidationsmittels, das wie zuvor beschrieben herstellbar ist.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt zudem ein Verfahren zur Herstellung einer fotografischen Farbentwicklungszusammensetzung bereit, das folgende Schritte umfasst:

- A) Herstellen des substituierten Hydroxylamin-Antioxidationsmittels in einer Reaktionslösung, wie zuvor beschrieben, und
- B) Mischen des Hydroxylamin-Antioxidationsmittels mit einem fotografischen Farbentwicklungsmittel, ohne das Hydroxylamin-Antioxidationsmittel von der Reaktionslösung zu trennen.

[0012] Zudem umfasst das Verfahren zur fotografischen Verarbeitung die Behandlung eines bildweise belichteten, farbfotografischen Silberhalogenidelements mit der zuvor beschriebenen Farbentwicklungszusammensetzung.

[0013] Die vorliegende Erfindung stellt eine gebrauchsfähige Farbentwicklungszusammensetzung bereit, die aufgrund des Vorhandenseins eines geeigneten, hydroxysubstituierten Hydroxylamins als Antioxidationsmittel gegen Flächenoxidation stabil ist. Zudem ist dieses Antioxidationsmittel sehr gut wasserlöslich, was den unangenehmen Geruch reduziert, der ansonsten auftreten könnte. Die Lösungsgruppen werden dem Hydroxylaminausgangsmaterial in einem schnellen und einfachen synthetischen Verfahren unter Verwendung eines Epoxids als Co-Reaktionsmittel zugesetzt. Die resultierende Reaktionslösung enthält weniger Nebenprodukte und lässt sich mit einem Farbentwicklungsmittel mischen, ohne dass das Antioxidationsmittel aus seiner Reaktionslösung isoliert werden muss. Wegen der geringeren Anzahl von Nebenprodukten kann die Reaktionslösung mit Titrier- und Chromatographieverfahren leichter auf das Produkt analysiert werden.

[0014] Die zuvor beschriebenen Vorteile werden durch Verwendung einer freien Basenform des Hydroxylamins (oder des monosubstituierten Derivats) in der Reaktion statt des üblicheren Hydroxylaminsalzes (wie z.B. ein Hydroxylaminsulfat) erzielt. Das Epoxid wird zudem einer wässrigen Reaktionslösung in einer Menge zugesetzt, die ausreicht, um aufgrund der exothermen Wärmeentwicklung aus der Reaktion eine höhere Reaktionstemperatur zu wahren. Die Gesamtmenge der Reaktionsmittel wird derart gesteuert, dass die höchste Stabilität bei einer Reduzierung der Nebenprodukte erzielt wird, so dass das Molverhältnis des Epoxids zum Hydroxylaminreaktionsmittel zwischen 2:1 und 2:1,2 beträgt.

[0015] Die Erfindung wird im folgenden anhand in der Zeichnung dargestellter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

[0016] Es zeigen

[0017] **Fig. 1** eine grafische Darstellung einer bei 0-22°C durchgeführten Reaktion, wie in Beispiel 1 nachfolgend beschrieben.

[0018] **Fig. 2** eine grafische Darstellung einer bei 25-48°C durchgeführten Reaktion, wie in Beispiel 1 nachfolgend beschrieben.

[0019] **Fig. 3** eine grafische Darstellung einer bei 50-62°C durchgeführten Reaktion, wie in Beispiel 1 nachfolgend beschrieben.

[0020] **Fig. 4** eine grafische Darstellung einer bei 60-100°C durchgeführten Reaktion, wie in Beispiel 1 nachfolgend beschrieben.

[0021] Wie zuvor erwähnt, werden die erfindungsgemäßen Farbentwicklungszusammensetzungen durch Mischen eines fotografischen Farbentwicklungsmittels mit einem hydroxysubstituierten Hydroxylamin-Antioxidationsmittel hergestellt, wie nachfolgend beschrieben wird. Im Allgemeinen wird das Antioxidationsmittel aus den Reaktionsteilnehmern in einer Reaktionslösung hergestellt und in dieser Reaktionslösung ohne Trennung verwendet. Auf diese Weise wurde das Antioxidationsmittel in situ hergestellt, und brauchte in keiner Weise vor der Verwendung von der Reaktionslösung getrennt zu werden. Es ist allerdings nicht notwendig, dass die die Reaktionsteilnehmer enthaltende Reaktionslösung auf Anhieb verwendet wird. Statt dessen kann sie zur späteren Verwendung gelagert oder zunächst mit dem Farbentwicklungsmittel gemischt und zur späteren Verwendung gelagert werden. Unter "Trennung" ist ein physikalisches oder chemisches Mittel zu verstehen, um das Produkt der hydroxysubstituierten Hydroxylaminreaktion vor der Verwendung mit dem Farbentwicklungsmittel aus der Reaktionslösung zu entfernen. Diese kosten- und zeitaufwändigen Trennschritte werden durch die praktische Verwertung der vorliegenden Erfindung vermieden.

[0022] Die Farbentwicklungszusammensetzung als eine Mischung aus Antioxidationsmittel und Farbentwicklungsmittel (und anderen geeigneten Komponenten) lässt sich entweder als arbeitsfertiges fotografisches Bad oder als Regenerator verwenden oder in konzentrierter Form formulieren.

[0023] Monosubstituierte Hydroxylamine, die als ein Reaktionsmittel in der praktischen Verwertung der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, lassen sich im Allgemeinen als "Hydroxylamine" definieren, die einen monovalenten aliphatischen oder aromatischen Substituenten aufweisen, der mit dem Stickstoffatom verbunden ist. Derartige Substituenten enthalten monovalente Acryl- oder zyklische Kohlenwasserstoffgruppen, aromatische carbozyklische Gruppen sowie monovalente heterozyklische Gruppen. Monosubstituierte Hydroxylamine werden beispielsweise in US-A-5,091,292, US-A-5,094,937 und US-A-5,100,765 beschrieben.

[0024] Geeignete Hydroxylamine lassen sich beispielsweise als $R''N(OH)H$ definieren, wobei R'' für Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe aus 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, Pentyl, t-Butyl, Benzyl und Octyl), eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe aus 5 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, 4-Methyl-Cyclohexyl und Cyclooctyl) oder substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe aus 6 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie Phenyl, Naphthyl, Xyllyl, 4-Hydroxyphenyl und Tolylyl) steht. Andere substituierte Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylgruppen werden Fachleuten selbstverständlich bekannt sein. Vorzugsweise steht R'' für Wasserstoff oder Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Am besten steht R'' für Wasserstoff.

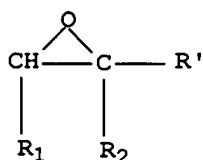
[0025] Besonders geeignete, monosubstituierte Hydroxylamine umfassen beispielsweise, aber nicht abschließend, N-Methylhydroxylamin, N-Isopropylhydroxylamin und N-Ethylhydroxylamin.

[0026] Für die Verwendung in der Erfindung müssen Hydroxylamin- oder die monosubstituierten Derivate in freier Basenform vorliegen, was bedeutet, dass sie nicht als saure Salze vorhanden sind, wie beispielsweise Sulfate oder Hydrochloride. Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind also keine Hydroxylaminsalze vorgesehen, und es brauchen der Reaktionsmischung keine chemischen Basen zugesetzt zu werden, um die Reaktionssalze zu neutralisieren.

[0027] Das zuvor beschriebene Hydroxylamine oder die monosubstituierten Hydroxylamine werden also unter geeigneten Bedingungen (siehe unten) mit mono-, di-, tri- oder tetrasubstituiertem Epoxid reagiert, d.h. Epoxide mit einem bis vier Substituenten auf den beiden Kohlenstoffatomen im Epoxidring. Derartige Substituenten beinhalten die zuvor in der Definition der Hydroxylamine beschriebenen.

[0028] Insbesondere lassen sich diese Epoxide so definieren, dass sie folgende Struktur (II) aufweisen:

II



wobei R' für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Benzyl, Octyl, Decyl und 3-Methylhexyl) steht. Unter "Alkylgruppe" ist eine unsubstituierte lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit den genannten Kohlenstoffatomen zu verstehen sowie eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, die mit einer oder mehreren Phenylgruppen oder Hydroxyphenylgruppen substituiert ist, solange die maximale Zahl von Kohlenstoffatomen nicht überschritten wird. Vorzugsweise steht R' für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe aus 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und am besten weisen die Alkylgruppen 1 bis 3 Kohlenstoffatome auf.

[0029] R' kann zudem eine substituierte oder unsubstituierte Haloalkylgruppe aus 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sein (wie die zuvor beschriebenen Alkylgruppen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein oder mehrere Haloatome ersetzt sind). Die Haloalkylgruppe kann einen oder mehrere Halosubstituenten aufweisen, die aus Chlor und Brom auswählbar sind. Vorzugsweise weist die Haloalkylgruppe 1 bis 3 Kohlenstoffatome und einen oder zwei Chlorsubstituenten und am besten eine einzelne Chlorgruppe auf. In dieser Kategorie von R' Gruppen ist dies vorzugsweise Chlormethyl oder 2-Chlorethyl.

[0030] R' kann zudem eine substituierte oder unsubstituierte Hydroxyalkylgruppe von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sein (wie Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 1-Hydroxyoctyl und 1,3-Dihydroxydecyl). Mit "Hydroxyalkylgruppe" ist eine Alkylgruppe gemeint, bei der die genannten Kohlenstoffatome durch eine oder mehrere Hydroxygruppen an einer beliebigen Stelle des Moleküls substituiert sind, an der dies technisch möglich ist, und wahlweise durch einen oder mehrere Substituenten, wie zuvor für die "Alkylgruppe" beschrieben. Vorzugsweise ist in diesem Ausführungsbeispiel R' eine unsubstituierte Hydroxyalkylgruppe aus 1 bis 3 Kohlenstoffatomen mit nur einer Hydroxylgruppe und vorzugsweise ist dies Hydroxymethyl.

[0031] In der oben genannten Formel II kann R' zudem für eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Ringstruktur stehen (wie Phenyl, Xylyl, Toly, Naphthyl und 4-Hydroxyphenyl). Mit "Arylgruppe" ist eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe gemeint oder eine dieser Gruppen, bei denen eine oder mehrere Alkylgruppen (wie zuvor definiert) oder Hydroxygruppen an einer beliebigen Position des Rings stehen, die nicht mit den Reaktionseigenschaften oder der Löslichkeit des Epoxids kollidieren. Die Arylgruppe kann zudem einen Phenylring mit nicht aromatischen ankondensierten carbozyklischen oder heterozyklischen Ringstrukturen umfassen. Wenn R' für eine Arylgruppe steht, ist dies vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe und am besten Phenyl.

[0032] R' kann zudem eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Ringstruktur sein (wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl und 3-Hydroxycyclohexyl). Unter "Cycloalkylgruppe" ist ein unsubstituiertes Cycloalkyl mit den erforderlichen Kohlenstoffatomen zu verstehen, sowie Cycloalkylringe, die mit einem oder mehreren Alkylgruppen (wie zuvor definiert) oder Hydroxylgruppen substituiert sind. Als Cycloalkylgruppe steht R' vorzugsweise für Cyclohexyl.

[0033] R₁ und R₂ stehen unabhängig voneinander für eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe aus 1 bis 2 Kohlenstoffatomen (d.h. eine Methyl- oder Ethylgruppe, die, wie beschrieben, an die Stelle einer "Alkylgruppe" treten kann), oder für eine substituierte oder unsubstituierte Hydroxyalkylgruppe aus 1 bis 2 Kohlenstoffatomen (d.h. Methyl oder Ethyl mit einem oder mehreren Hydroxysubstituenten).

[0034] Alternativ hierzu können R₁ und R₂ zusammen für die Kohlenstoffatome stehen, die notwendig sind, um eine 5- bis 8-gliedrige gesättigte oder teilgesättigte, carbozyklische Ringstruktur zu bilden (aus einem oder mehreren kondensierten Ringen), die durch eine oder mehrere Alkylgruppen von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen (wie zuvor definiert) oder durch einen oder mehrere Hydroxyalkylgruppen aus 1 bis 3 Kohlenstoffatomen (wie zuvor definiert) substituierbar sind. Unter "teilgesättigt" sind Ringstrukturen zu verstehen, die mindestens eine Doppelbindung enthalten, wobei die Ringstruktur aber nicht aromatisch ist.

[0035] Besonders geeignete Epoxide zur praktischen Verwertung der vorliegenden Erfindung sind u.a. folgende Verbindungen: Glycidol, Ethylenoxid, Propylenoxid, 2-Methyl-2,3-Epoxy-1-Propanol, 4-Phenyl-2,3-Epoxy-1-Butanol, 1,4-Butandiol diglycidylether, Epichlorhydrin und 1,2,7,8-Diepoxyoctan. Glycidol wird am meis-

ten bevorzugt.

[0036] Die zur praktischen Verwertung der vorliegenden Erfindung geeigneten Hydroxylamin-Antioxidationsmittel werden mithilfe der folgenden allgemeinen Verfahren und Bedingungen hergestellt.

[0037] Eines oder mehrere Hydroxylamine (in freier Basenform), wie zuvor definiert, werden in einer wässrigen Lösung bereitgestellt. Die Konzentration in der Lösung kann variieren, beträgt im Allgemeinen aber bis zu 17 Mol/l und typischerweise von 1 bis 5 Mol/l. Ein oder mehrere Epoxide, wie zuvor definiert, werden dann der Lösung zur Reaktion zugesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird derart gesteuert, dass die Reaktion so schnell wie möglich erfolgt, aber langsam genug ist, um die erwartete exotherme Wärmeentwicklung zu steuern und ein Rücklaufen zu verhindern. Im Allgemeinen werden die Epoxide zur Reaktionslösung mit mindestens 0,1 Mol%/Min und vorzugsweise mit 0,1 bis 4 Mol%/min zugegeben. Die Zugabemenge kann somit erheblich je nach Reaktionsgeschwindigkeit eines bestimmten Satzes von Reaktionsteilnehmern, der gewünschten Reaktionstemperatur und dem gewünschten Ertrag variieren. Die Angabe "Mol%/min" bezieht sich auf die gesamte Stoffmenge von Epoxid zur Verwendung in der Reaktion. Epoxidzugaben können kontinuierlich oder intermittierend erfolgen, je nach verwendeten Geräten und Reaktionsmitteln und der Fähigkeit des Bedieners, die Reaktionstemperatur zu steuern.

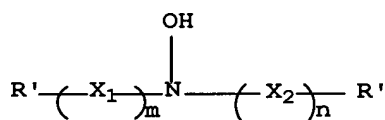
[0038] Die Reaktion beginnt sofort bei Zugabe von Epoxid und kann sich über dessen Zugabe hinaus fortsetzen. Der Zeitpunkt der Reaktion ist von vielen Faktoren abhängig, u.a. den Reaktionsmitteln, der Reaktionstemperatur, dem gewünschten Ertrag und der Art der Epoxidzugabe. Im Allgemeinen wird die Reaktion in möglichst so kurzer Zeit durchgeführt, wie das unter den gegebenen Umständen sinnvoll ist. Vorzugsweise wird die Reaktion innerhalb von 8 Stunden abgeschlossen (und am besten innerhalb von 4 Stunden). Die Lösung kann jederzeit während der Reaktion in geeigneter Weise umgerührt werden.

[0039] Die Reaktion kann bei jeder geeigneten Temperatur durchgeführt werden, wobei niedrigere Reaktionstemperaturen zu einer impraktikabel langsamen Reaktion (ihren). Die Reaktionstemperatur wird daher im Allgemeinen bei mindestens 50°C gehalten und beträgt vorzugsweise zwischen 70 und 95°C. Eine höhere Reaktionstemperatur ermöglicht eine schnellere Reaktion und kann durch die exotherme Wärmeentwicklung der Reaktion oder unter Verwendung einer externen Wärmezufuhr bereitgestellt werden. Die Reaktion kann also bei deutlich niedrigerer Temperatur beginnen, während die exotherme Wärmeentwicklung einen Anstieg der Temperatur der Reaktionsmischung auf den gewünschten Wert bewirkt. Alternativ hierzu kann die Reaktionslösung auf die gewünschte Reaktionstemperatur vor Zugabe des Epoxids oder der Epoxide vorgewärmt werden.

[0040] Die das Antioxidans-Reaktionsprodukt enthaltende Reaktionslösung ist zur Zubereitung von Farbwirkungszusammensetzungen ohne Trennung oder Isolierung verwendbar, oder sie kann verdünnt oder zur Lagerung konzentriert und später verwendet werden.

[0041] Die zur Herstellung des Antioxidans verwendeten Reaktionsmittel können aus einer Anzahl kommerzieller Quellen bezogen werden, beispielsweise, aber nicht abschließend, von Nissin Chemical Company, Dixie Chemical Company, Angus Chemicals, BASF und Aldrich Chemical Company. Alternativ hierzu wäre es für einen Fachmann nicht schwierig, die genannten Epoxide oder monosubstituierten Hydroxylamine anhand bekannter Verfahren und leicht zugänglicher Ausgangsmaterialien herzustellen.

[0042] Die resultierenden Hydroxylamin-Antioxidantien lassen sich durch folgende Struktur (I) definieren:



worin R', R₁, R₂, X₁, X₂, m und n wie zuvor definiert sind.

[0043] Die in der vorliegenden Erfindung hergestellten und darin verwendbaren disubstituierten Hydroxylamin-Antioxidantien umfassen beispielsweise, aber nicht abschließend: N,N-Bis(2,3-Dihydroxypropyl)-Hydroxylamin, N,N-Bis(2-Methyl-2,3-Dihydroxypropyl)hydroxylamin und N,N-Bis(1-Hydroxymethyl-2-Hydroxy-3-Phenylpropyl)hydroxylamin. Die erste Verbindung ist die bevorzugte.

[0044] Mehr als ein Antioxidans kann gleichzeitig hergestellt und in die erfindungsgemäßen Farbwirkungszusammensetzungen eingebracht werden, indem die entsprechenden mehrfachen Epoxide und mono-

substituierten Hydroxylamine in der Reaktionslösung zur Reaktion gebracht werden. Vorzugsweise wird allerdings nur ein Antioxidans hergestellt und für jede Farbentwicklungszusammensetzung verwendet.

[0045] Die erfindungsgemäßen Farbentwicklungszusammensetzungen umfassen ein oder mehrere Farbentwicklungsmittel, von denen es wiederum hunderte von Möglichkeiten gibt. Verwendbare Klassen dieser Materialien beinhalten beispielsweise, aber nicht abschließend, Ainophenole, p-Phenylendiamine (insbesondere N,N-Dialkyl p-Phenylendiamine) sowie andere in der Technik bekannte Stoffe. Weitere Angaben zu diesen Materialien sind in Research Disclosure, Publikation 38957, Seite 592-639 (September 1996) und den darin genannten Quellen aufgeführt. Research Disclosure ist eine Publikation von Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, England (auch von Emsworth Design Inc., 121 West 19th Street, New York, N.Y. 10011, USA zu beziehen). Diese Quellen werden im Folgenden als Forschungsveröffentlichung "Research Disclosure" bezeichnet.

[0046] Besonders geeignete Farbentwicklungsmittel umfassen beispielsweise, aber nicht abschließend, N,N-Diethyl p-Phenylenediaminsulfat (KODAK Farbentwicklungsmittel CD-2), 4-Amino-3-Methyl-N-(2-Methansulfonamidoethyl)anilinsulfat, 4-(N-Ethyl-N-β-Hydroxyethylamin)-2-Methylanilinsulfat (KODAK Farbentwicklungsmittel CD-4), p-Hydroxyethylethylaminoanilinsulfat, 4-(N-Ethyl-N-2-Methansulfonylaminoethyl)-2-Methylphenylenediaminesquisulfat oder 4-Amin-3-Methyl-N-Ethyl-N-(β-Methansulfonamidoethyl)anilin (KODAK Farbentwicklungsmittel CD-3), 4-(N-Ethyl-N-2-Methansulfonylaminoethyl)-2-Methylphenylenediaminesquisulfat sowie weitere, wie Technikern bekannt sein wird. Das KODAK Farbentwicklungsmittel CD-3 wird zur praktischen Verwertung der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

[0047] Die Farbentwicklungszusammensetzung lässt sich leicht durch Mischen eines geeigneten Farbentwicklungsmittels (in einer geeigneten Lösung) mit einem Teil der originalen Reaktionslösung (verdünnt oder konzentriert) herstellen, die das zuvor beschriebene Antioxidationsmittel enthält. Der resultierenden Zusammensetzung kann Wasser zugesetzt werden, um die gewünschten Konzentrationen zu erhalten, und der pH-Wert kann mit einer geeigneten chemischen Base (wie Natriumhydroxid) auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

[0048] Die Mengen des Hydroxylamin-Antioxidationsmittels und des Farbentwicklungsmittels, die in der erfindungsgemäßen Farbentwicklungszusammensetzung im Allgemeinen und vorzugsweise vorhanden sind, werden in der folgenden Tabelle aufgeführt. Diese Bereichsangaben sind ungefähre Angaben. Im Allgemeinen kann das Stoffmengenverhältnis (Molverhältnis) von Antioxidationsmittel zu Farbentwicklungsmittel stark schwanken, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0,1:1 bis 4:1.

Komponente	allgemeine Menge (Mol/l)	bevorzugte Menge (Mol/l)
Hydroxylamin-Antioxidans	0.0001 - 1	0.005 - 0.5
Farbentwicklungsmittel	0.0001 - 1	0.01 - 1

[0049] Die erfindungsgemäße Farbentwicklungszusammensetzung kann zudem einen oder mehrere weiterer Zusätze enthalten, die in derartigen Zusammensetzungen üblich sind, wie beispielsweise Alkalimetallhalogenide (wie z.B. Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Natriumbromid und Natriumiodid), Metallmaskierungsmittel (wie Aminopolycarboxylsäuren), Puffer zur Einstellung des pH-Werts auf 9 bis 13 (vorzugsweise auf 9 bis 11), wie Carbonate, Phosphate und Borate, Sulfate, Entwicklungsbeschleuniger, Duftstoffe, optische Aufheller, Netzmittel, Surfactants und wasserlösliche oder wasserdispergierbare Kuppler, wie einschlägigen Fachleuten bekannt ist (siehe beispielsweise oben genannte Forschungsveröffentlichung "Research Disclosure"). Die Mengen dieser Additive sind in der Technik bekannt.

[0050] Eine weitere geeignete Komponente der Farbentwicklungszusammensetzung, insbesondere bei Formulierung in konzentrierter Form, ist ein fotografisch inaktives, wassermischbares oder wasserlösliches, geradkettiges organisches Lösemittel, das Farbentwicklungsmittel in ihrer freien Basenform zu lösen vermag. Derartige organische Lösemittel sind einzeln oder in Kombination verwendbar, wobei jedes vorzugsweise eine Molmasse von mindestens 50 aufweist und vorzugsweise von mindestens 100 und im Allgemeinen von 200 oder weniger und vorzugsweise von 150 oder weniger. Derartige bevorzugte Lösemittel weisen im Allgemeinen 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf (vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatome) und können zudem mindestens zwei Stickstoff- oder Sauerstoffatome oder mindestens ein jeweiliges Heteroatom enthalten. Die organischen Lösemittel sind durch mindestens eine hydroxyfunktionale Grup-

pe und vorzugsweise durch mindestens zwei derartiger Gruppen substituiert. Dabei handelt es sich um geradkettige Moleküle, nicht um zyklische Moleküle.

[0051] Mit "fotografisch inaktiv" ist gemeint, dass die organischen Lösemittel im Wesentlichen keine positive oder negative Wirkung auf die Farbentwicklungsfunktion des Konzentrats ausüben.

[0052] Geeignete organische Lösemittel umfassen beispielsweise, aber nicht abschließend, Polyole, wie u.a. Glycole (wie Ethylenglycol, Diethylenglycol und Triethylenglycol), Polyhydroxyamine (inkl. Polyalkoholamine) und Alkohole (wie Ethanol und Benzylalkohol). Bevorzugt werden Glycole, wobei Ethylenglycol, Diethylenglycol und Triethylenglycol besonders bevorzugt werden. Bei den Alkoholen werden Ethanol und Benzylalkohol besonders bevorzugt. Das am meisten bevorzugte organische Lösemittel ist Diethylenglycol.

[0053] Die erfindungsgemäße Farbentwicklungszusammensetzung kann als gebrauchsfertig konzentrierte Lösung in Verarbeitungstanks, als Regenerat oder in Form von Konzentraten für jede geeignete Verwendung in der fotografischen Verarbeitung angesetzt werden.

[0054] Die erfindungsgemäße Farbentwicklungszusammensetzung ist für die Farbentwicklung in einem bildweise belichteten fotografischen Silberhalogenidelement verwendbar, das einen Träger und eine oder mehrere Silberhalogenid-Emulsionsschichten umfasst, die eine bildweise Verteilung entwickelbarer Silberhalogenid-Emulsionskörner enthalten. Eine große Vielzahl von fotografischen Elementen (sowohl Farbfilme und Farbpapiere als auch Laufbild-Farbfilme und Prints), die verschiedene Emulsionsarten enthalten, können unter Verwendung der vorliegenden Erfindung verarbeitet werden, wobei die Arten der jeweiligen Elemente in der Technik bekannt sind (siehe oben genannte Forschungsveröffentlichung "Research Disclosure"). Insbesondere ist die vorliegende Erfindung zur Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidpapiere oder anderer "Anzeigeelemente" verwendbar, insbesondere Farbpapiere mit stark silberchloridhaltigen (mehr als 90 Mol% Chlorid, bezogen auf den Gesamtsilbergehalt), lichtempfindlichen Emulsionen. Die Farbentwicklungszusammensetzungen sind auch zur Verarbeitung von Farbumkehrfilmen und Papieren verwendbar.

[0055] Die Farbentwicklung ist im Allgemeinen durch Inkontaktbringen des Elements unter geeigneten Zeit- und Temperaturbedingungen sowie in einem geeigneten Entwicklungsgerät zur Erzeugung des gewünschten Farbbildes durchführbar. Weitere Verarbeitungsschritte sind dann durch Verwendung konventioneller Verfahren durchführbar, beispielsweise, aber nicht abschließend, mit Schritten zur Entsilberung des Elements (Bleichen und Fixieren oder Bleichen/Fixieren), Wässern (oder Spülen), Stabilisieren und Trocknen, die in einer gewünschten Reihenfolge durchgeführt werden. Geeignete Verarbeitungsschritte, Bedingungen und Materialien sind in der Technik bekannt (siehe beispielsweise die oben genannte Forschungsveröffentlichung "Research Disclosure").

[0056] Die folgenden Beispiele zeigen die praktische Verwertung der Erfindung und sind in keiner Weise einschränkend zu verstehen. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Prozentangaben auf Gew.-%.

Beispiel 1: Herstellung von Hydroxylamin-Antioxidationsmittel im Labormaßstab

[0057] Das Beispiel zeigt ein typisches Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Antioxidationsmitteln.

[0058] Ein 2-Liter-Dreihalskolben mit mechanischem Rührwerk, Rücklaufkondensator, Thermometer, Stickstoffeinlass und zusätzlichem Trichter wurde mit einer 50% wässrigen Hydroxylaminlösung ((209,4 ml, 234,53 g, 3,547 Mol) befüllt und mit 5647 ml entsalztem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wurde mithilfe eines Ölbad auf 60°C erwärmt. Die Reaktion wurde mit einer FTIR-Sonde überwacht. Hierzu zirkulierte die Lösung durch eine IR-Zelle, wobei in Abständen von jeweils drei Minuten Messspektren ermittelt wurden. Die Konzentration jedes Stoffes wurde nach jeder Probennahme aus einem deutlichen Messwert für jeden Stoff ermittelt und auf einer Zeitachse abgetragen (siehe [Fig. 4](#)).

[0059] Der Lösung wurde Glycidol (96%, 490 ml, 547,33 g, 7,094 Mol) mit 2,1 ml/min zugegeben. Die Temperatur der resultierenden Reaktionsmischung stieg an, und die Mischung begann zurückzulaufen. Die Epoxidzugabe war innerhalb von 1,5 Stunden abgeschlossen, worauf die Reaktion für weitere 30 Minuten fortgesetzt wurde. Nach dem Abkühlen betrug das Reaktionsmischungsvolumen 1143 ml bei einer Masse von 1293,1 g.

[0060] Der theoretische Analyse des gewünschten Produkts N,N-Bis-(2,3-Dihydroxypropyl)hydroxylamin be-

trug 49,37% (3,1 Mol), die tatsächlich berechnete Analyse ergab 49,1 %, wie durch titrimetrische und chromatografische Verfahren ermittelt. Der Gesamtertrag betrug 99%. Wässrige Lösungen der genannten Verbindung wiesen keinen unangenehmen Geruch auf.

[0061] Ähnliche Reaktionsverfahren wurden bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen durchgeführt, wobei nach jedem Reaktionslauf eine FTIR-Sonde in den Kolben eingebracht wurde, um das Verschwinden von Reaktionsteilnehmern und das Entstehen des gewünschten Produkts zu überwachen. Alle Reaktionen wurden mit demselben Verhältnis von Reaktionsteilnehmern durchgeführt, wie im vorausgehenden Beispiel beschrieben. In den [Fig. 1-Fig. 4](#) zeigen die mit "X" bezeichneten Kurven die Konzentrationsänderung des Hydroxylamin-Reaktionsmittels. Auf gleiche Weise zeigen die mit "B" bezeichneten Kurven die Konzentrationsänderung des Glycidol-Reaktionsmittels, und die mit "C" bezeichneten Kurven zeigen die Änderung der Konzentration an substituiertem Hydroxylamin.

[0062] Die Ergebnisse einer bei einer Reaktionstemperatur von 0-22°C durchgeführten Reaktion sind in [Fig. 1](#) dargestellt. Auf der Zeitskala begann die Glycidolzugabe bei Punkt "A" (10 Minuten) bei einer Reaktionstemperatur von 10°C. Bei Punkt "B" (25 Minuten) war die Reaktionstemperatur auf 12°C angestiegen, und die Glycidolzugabe wurde erhöht. Bei Punkt "C" (60 Minuten) war die Glycidolzugabe abgeschlossen, und die Reaktionstemperatur betrug 19°C. "Punkt" bezeichnet eine Reaktionszeit von 225 Minuten. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Reaktionstemperatur 22°C. Es ist ersichtlich, dass die Glycidolkonzentration in der Reaktionsmischung erheblich war, bevor eine deutliche Reaktion einsetzte. Diese lange Induktionsperiode ist unter bestimmten Umständen nicht akzeptabel (beispielsweise in der Massenproduktion), da Nebenreaktionen auftreten könnten, die zu unerwünschten Nebenprodukten führen, wenn die Glycidolkonzentration steigt.

[0063] [Fig. 2](#) zeigt die Ergebnisse für eine Reaktion, die bei 25°C begann, wobei allerdings ein Anstieg der Reaktionstemperatur auf 48°C zugelassen wurde, die anschließend gehalten wurde. Die Reaktion begann wesentlich schneller als bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 0-22°C ([Fig. 1](#)). In [Fig. 2](#) bezeichnet Punkt "A" (10 Minuten) den Punkt, bei dem die Glycidolzugabe bei einer Reaktionstemperatur von 25°C begann. Bei Punkt "B" (50 Minuten) betrug die Reaktionstemperatur 48°C. Bei Punkt "C" (80 Minuten) war die Glycidolzugabe abgeschlossen, und die Reaktionstemperatur betrug 48°C. Bei Punkt "D" (225 Minuten) war die Reaktion beendet, und die Reaktionstemperatur war auf 25°C gefallen.

[0064] Die Auswirkung der Temperatur ist in [Fig. 3](#) noch deutlicher zu sehen, wo die Ergebnisse für eine Reaktionsmischung gezeigt werden, die vor der Glycidolzugabe auf 50°C erwärmt wurde. Das Hydroxylaminreaktionsmittel blieb bei dieser Temperatur stabil und zeigte eine stetige Reaktion bei Exosidzugabe. Die Glycidolkonzentration wurde während der gesamten Reaktion gering gehalten, wodurch kaum Zeit zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte verblieb. Punkt "A" (40 Minuten) bezeichnet den Startzeitpunkt der Glycidolzugabe. Bei Punkt "B" (95 Minuten) war die Glycidolzugabe abgeschlossen, und die Reaktionstemperatur war auf 62°C gestiegen. Bei Punkt "C" (220 Minuten) war die Reaktion beendet, und die Reaktionstemperatur war auf 50°C gefallen.

[0065] [Fig. 4](#) zeigt die Ergebnisse aus Beispiel 1, bei dem die Reaktionsmischung auf 60°C vorgewärmt worden war, gefolgt von einer Glycidolzugabe, die schnell genug erfolgte, um ein Refluxieren der Reaktionsmischung zu gestatten. Die Reaktion erfolgte im Wesentlichen spontan, wobei kein weiteres Reaktionsprodukt nach Abschluss der Glycidolzugabe gebildet wurde. Obwohl es nicht in jedem Fall wünschenswert ist, die Reaktionsmischung zum Refluxieren zu bringen, lässt sich die Reaktionstemperatur leicht überwachen, um eine optimale Reaktionstemperatur für diesen Satz von Reaktionsteilnehmern zwischen 60 und 90°C zu halten. Bei Punkt "A" (40 Minuten) begann die Glycidolzugabe. Bei Punkt "B" (60 Minuten) war die Reaktionstemperatur auf 80°C angestiegen, und die Glycidolzugabe wurde erhöht. Bei Punkt "C" (80 Minuten) war die Reaktionstemperatur auf 100°C angestiegen, bei Punkt "D" (140 Minuten) war die Glycidolzugabe abgeschlossen, und die Reaktionstemperatur bleibt bei 100°C konstant.

Beispiel 2: Massenherstellung von Hydroxylamin-Antioxidationsmittel

[0066] Ein 12-Liter-Dreihalskolben mit mechanischem Rührwerk, Rücklaufkondensator, Thermometer, Stickstoffeinlass und zusätzlichem Trichter wurde mit einer 50% wässrigen Hydroxylaminlösung (1,675 ml, 1,875 kg, 28,375 Mol) befüllt und mit 4375 ml entsalztem Wasser aufgefüllt.

[0067] Der wässrigen Lösung wurde Glycidol (96%, 3919 ml, 4377,5 g, 56,75 Mol) bei Raumtemperatur zugegeben. Bei fortgesetzter Zugabe begann die Temperatur der resultierenden Reaktionsmischung anzusteigen, und die Epoxidzugabe wurde bei mit einer Menge fortgesetzt, die ausreichte, um die Temperatur zwischen

80 und 95°C zu halten. Die Epoxidzugabe war innerhalb von 3 Stunden abgeschlossen, worauf man die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen ließ. Das Reaktionsmischungsvolumen betrug 9,2 Liter mit einer Masse von 10,516 kg.

[0068] Die theoretische Analyse des gewünschten Produkts N,N-Bis-(2,3-Dihydroxypropyl)hydroxylamin betrug 48,56% (3,08 Mol), die tatsächlich berechnete Analyse ergab 48,5%, wie durch titrimetrische und chromatografische Verfahren ermittelt (im Wesentlichen ein Ertrag von 100%). Wässrige Lösungen der genannten Verbindung wiesen keinen unangenehmen Geruch auf.

Beispiel 3: alternative Herstellung der Farbentwicklungszusammensetzung

[0069] Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass Propylenoxid anstelle von Glycidol bei gleicher Molmasse relativ zum Hydroxylamin-Reaktionsmittel verwendet wurde. Die Analyse ergab, dass das gewünschte, substituierte Hydroxylaminprodukt erzeugt wurde.

Beispiel 4: Herstellung der Farbentwicklungszusammensetzung

[0070] Das Beispiel zeigt die Herstellung einer geeigneten fotografischen, erfindungsgemäßen Farbentwicklungszusammensetzung. Die Komponenten der Zusammensetzung, wie in der folgenden Tabelle 1 gezeigt, wurden in drei Teilen zugegeben und dann gemischt, um eine erfindungsgemäße, gebrauchsfertige Zusammensetzung, ein Regenerat sowie eine konzentrierte Farbentwicklungszusammensetzung zu erzeugen.

Tabelle I

Teil	Komponente	gebrauchsfertige Lösung (je Liter)	Regenerat (je Liter)	Konzentrat (je Liter)
A	Lithiumsalz aus sulfoniertem Polystyrol (30 Gew.%)	0,172 g	0,182 g	3,700 g
	Triethanolamin (85%)	7,301 g	7,301 g	157,000 g
	KODAK EKTAPRINT™2 Stain Reducing Agent	0,674 g	1,174 g	25,24 g
	N,N-Bis(2,3-Dihydroxypropyl)hydroxylamin (50%, 3,1 Mol/l)*	5,224 g	6,205 g	133,433 g
B	Lithiumsulfat (wasserfrei)	2,000 g	2,000 g	84,39 g
	Kaliumsulfid (45%)	0,835 g	0,835 g	35,23 g
	4-Amino-3-Methyl-N-Ethyl-N-(β-Methansulfon-amido-ethyl)anilin	4,65 g	6,783 g	286,2 g
C	1-Hydroxyethyliden-1-Diphosphonsäure (60 Gew.%)	0,86 g	0,86 g	12,89 g
	Kaliumchlorid	5,733 g	4,000 g	59,97 g
	Kaliumbromid	0,028 g	0,025 g	0,375 g
	Kaliumhydroxid (45,5 %)	4,58 g	4,576 g	68,6 g
	Kaliumcarbonat (47%)	52,63 g	52,63 g	789,1 g

	Wasser auf 1 Liter Lösung auffüllen			
	pH mit Natriumhydroxid einstellt auf 10-11			

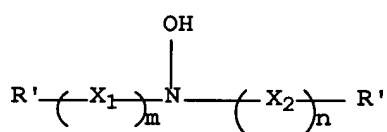
*Lösung aus Beispiel 1.

Beispiel 5: Verarbeitung des fotografischen Elements

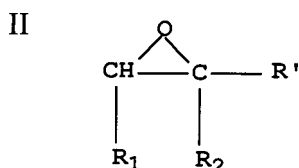
[0071] Die Farbentwicklungszusammensetzung aus Beispiel 3 wurde zur Verarbeitung von Proben eines bildweise belichteten farbfotografischen Silberhalogenidpapiers des Typs KODAK EDGE 7 verwendet. Nach dem Bleichen/Fixieren mithilfe der kommerziell verfügbaren EKTACOLOR Bleich-/Fixierlösung und anschließendem Wässern erhielt man geeignete Farbbilder.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Antioxidationsmittels mit folgender Struktur I:



worin R' für Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Haloalkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe steht und X₁ für -C(OH)R₂CHR₁-, X₂ für -CHR₁C(OH)R₂-, R₁ und R₂ jeweils unabhängig für Wasserstoff, eine Alkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe stehen oder R₁ und R₂ zusammen die Kohlenstoffatome darstellen, die notwendig sind, um einen 5- bis 8-gliedrigen carbozyklischen Ring zu bilden, und worin m und n jeweils 1 sind, wobei das Verfahren das Hinzufügen eines Epoxids mit folgender Struktur II umfasst



worin R', R₁ und R₂ wie zuvor definiert sind, zu einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin oder einem monosubstituierten Hydroxylamin in freier Basenform in einer Menge derart, dass die Reaktionstemperatur der Reaktionslösung bei mindestens 50°C bleibt und dass das Molverhältnis der Gesamtmenge des Epoxids, das dem Hydroxylamin oder dem monosubstituierten Hydroxylamin zugesetzt wird, zwischen 2:1 und 2:1.2 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin R' für eine Alkylgruppe von 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, eine Haloalkylgruppe von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und einen oder zwei Chlorsubstituenten steht, eine Hydroxyalkylgruppe von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Cyclohexylgruppe oder eine Phenylgruppe und worin R₁ und R₂ unabhängig für eine Alkylgruppe von 1 bis 2 Kohlenstoffatomen oder ein Hydroxyalkyl von 1 bis 2 Kohlenstoffatomen stehen.

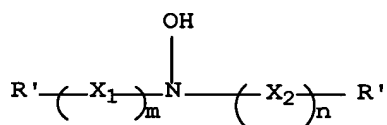
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Hydroxylamin oder das monosubstituierte Hydroxylamin Hydroxylamin, N-Methylhydroxylamin, N-Isopropylhydroxylamin oder N-Ethylhydroxylamin ist und das Epoxid Glycidol, Ethylenoxid, Propylenoxid, 2-Methyl-2,3-Epoxy-1-Propanol, 4-Phenyl-2,3-Epoxy-1-Butanol, 1,4-Butandiol diglycidylether, Epichlorhydrin oder 1,2,7,8-Diepoxyoctan ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, worin die Reaktionstemperatur der Reaktionslösung bei 70 bis 90°C gehalten wird und das Epoxid der wässrigen Lösung von Hydroxylamin oder monosubstituierten Hydroxylamin mit einer Menge von 0,1 bis 4 Mol %/min zugegeben wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Antioxidationsmittel der Struktur I N,N-Bis(2,3-Dihydroxypropyl)hydroxylamin, N,N-Bis(2-Methyl-2,3-Dihydroxypropyl)hydroxylamin oder N,N-Bis(1-Hydroxymethyl-2-Hydroxy-3-Phenylpropyl)hydroxylamin ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer fotografischen Farbentwicklungszusammensetzung mit folgenden Schritten:

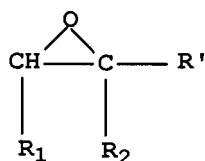
A) Herstellen eines Antioxidationsmittels mit der Struktur I:



worin R' für Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe steht, X₁ steht für -C(OH)R₂CHR₁-, X₂ steht für -CHR₁C(OH)R₂-, R₁ und R₂ stehen unabhängig für Wasserstoff, eine Alkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe, oder R₁ und R₂ stellen gemeinsam die Kohlenstoffe dar, die notwendig sind, um einen 5- bis 8-gliedrigen carbozyklischen Ring zu bilden, und m und n sind jeweils 1,

Hinzufügen eines Epoxids mit folgender Struktur II

II



worin R', R₁ und R₂ wie zuvor definiert sind,

zu einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin oder einem monosubstituierten Hydroxylamin in freier Basenform in einer Menge derart, dass die Reaktionstemperatur der Reaktionslösung bei mindestens 50 °C bleibt und dass das Molverhältnis der Gesamtmenge des Epoxids, das dem Hydroxylamin oder dem monosubstituierten Hydroxylamin zugesetzt wird, zwischen 2:1 und 2:1,2 beträgt; und

B) Mischen des Antioxidationsmittels mit einem fotografischen Farbentwicklungsmittel, ohne das Antioxidationsmittel aus der Reaktionslösung zu trennen.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

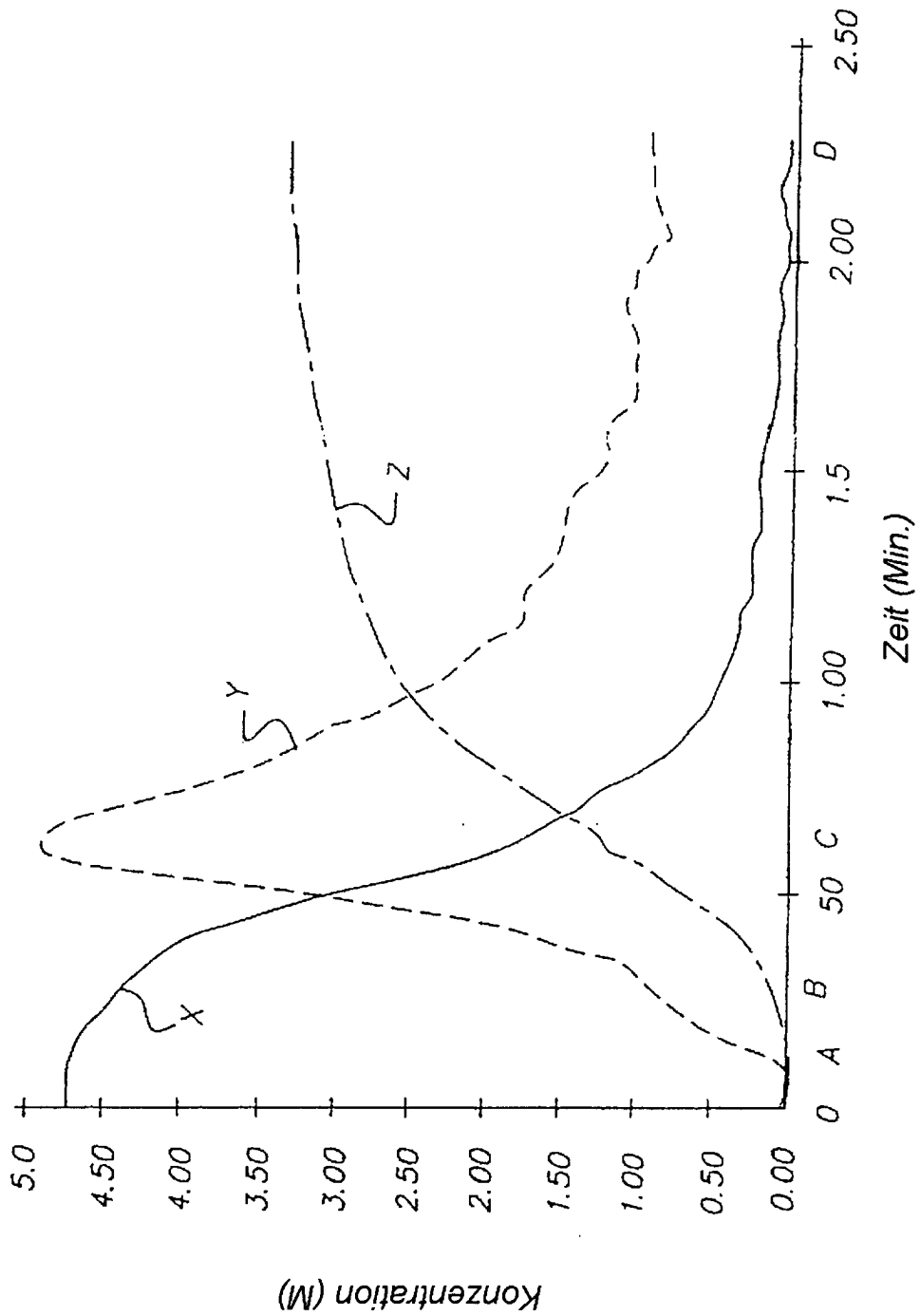


FIG. 1

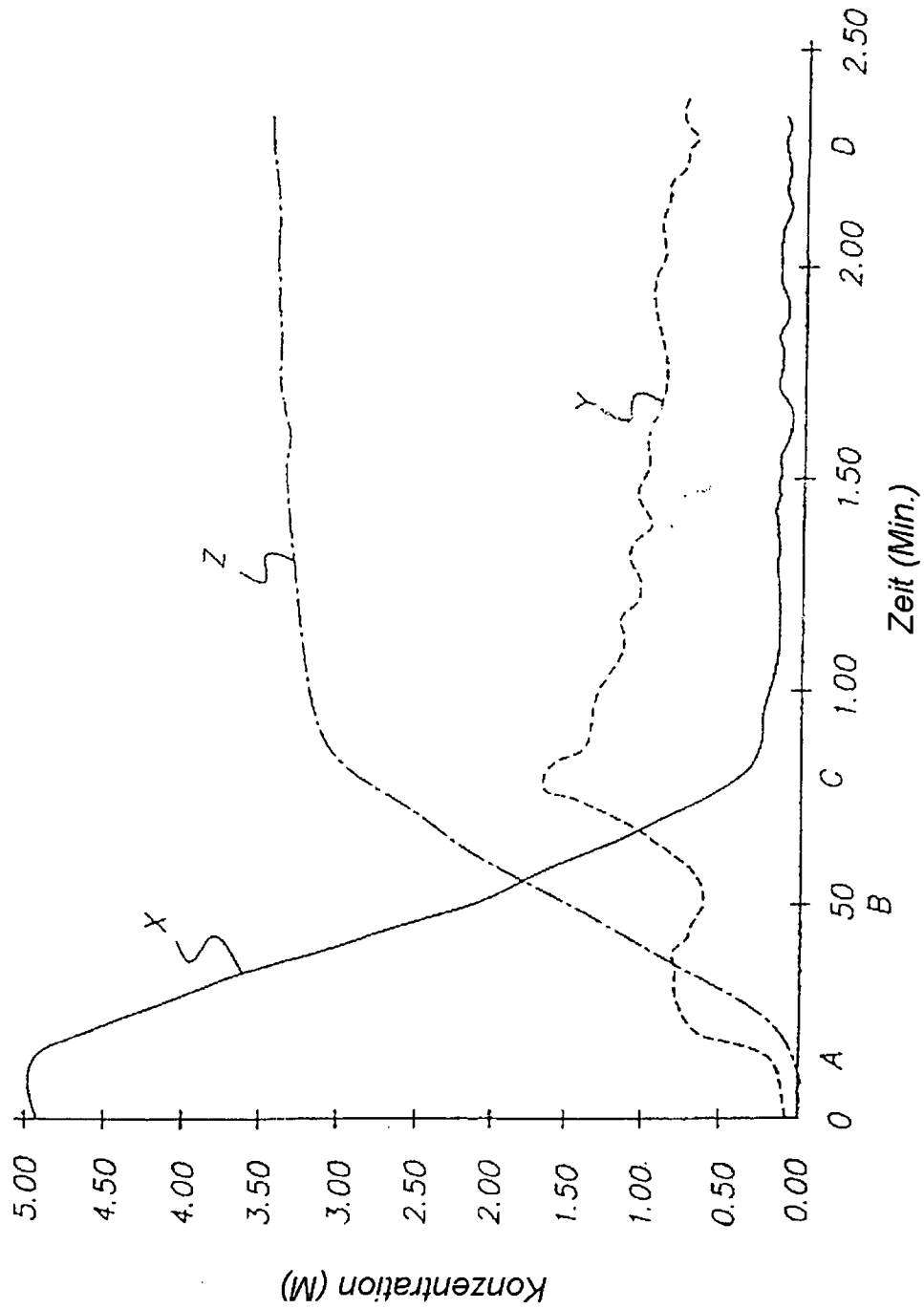


FIG. 2

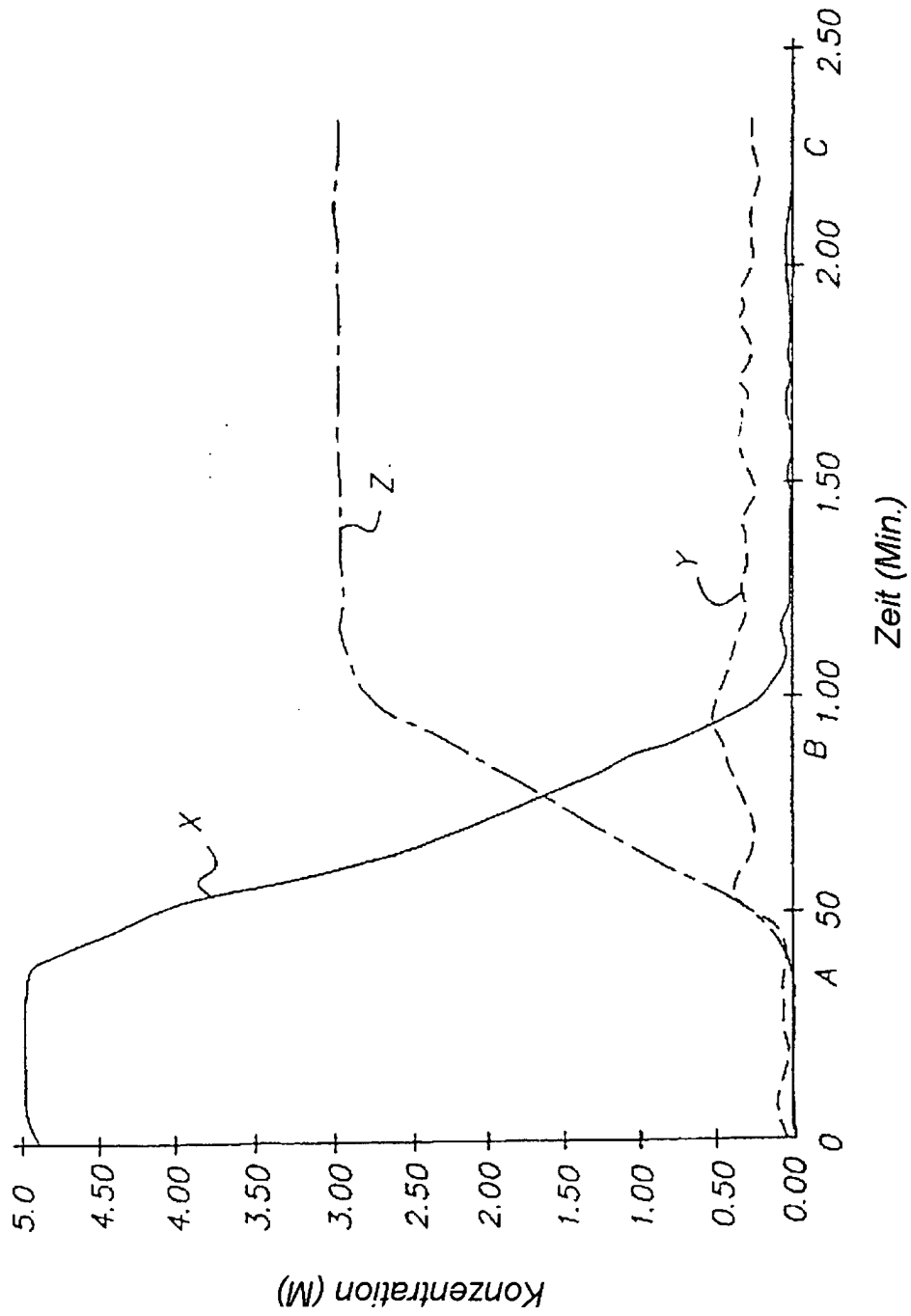


FIG. 3

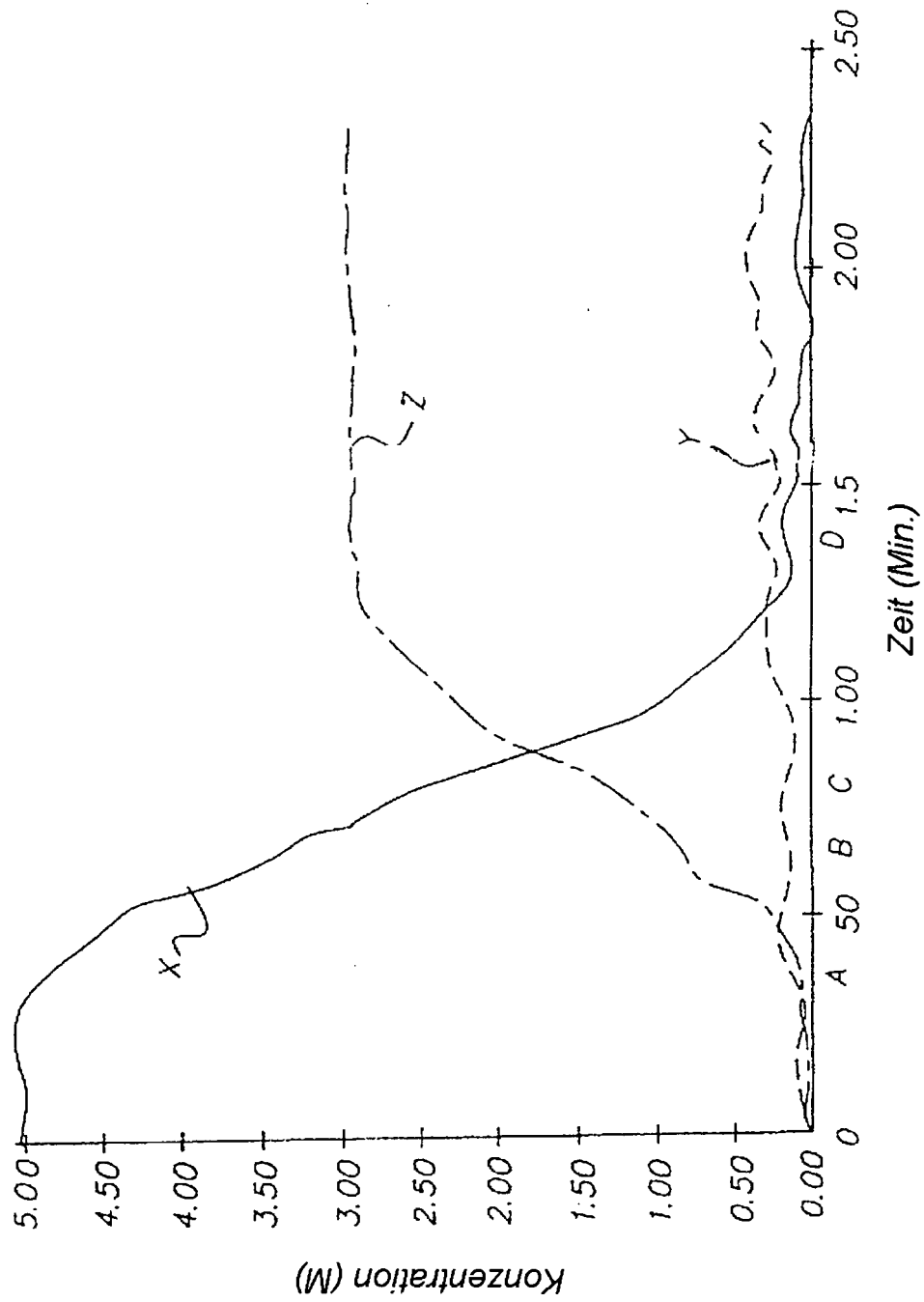


FIG. 4