

①



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 114 028
B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
03.08.88

⑤

Int. Cl.⁴: **G 03 C 7/26**

⑥

Anmeldenummer: **83810582.3**

⑦

Anmeldetag: **12.12.83**

⑤

Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial.

⑩

Priorität: **16.12.82 CH 7314/82**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.07.84 Patentblatt 84/30

④

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.08.88 Patentblatt 88/31

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

⑤

Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 011 051
DE - A - 2 126 954
DE - A - 3 246 292
FR - A - 2 357 559
US - A - 4 219 463

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑦

Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141,
CH-4002 Basel (CH)**

⑦

Erfinder: **Leppard, David G., Dr., Route de Bourguillon 6,
CH-1723 Mariy (CH)**
Erfinder: **Rody, Jean, Dr., Rütiring 82, CH-4125 Riehen
(CH)**

EP 0 114 028 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

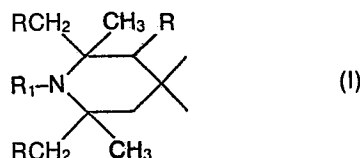
Beschreibung

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und/oder in mindestens einer der üblichen Hilfsschichten zur Stabilisierung ein Gemisch aus einem spezifisch am Piperidinstickstoff substituierten Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel und einem phenolischen Antioxidans enthält. Polyalkylpiperidine sind als sterisch gehinderte Amine allgemein als Lichtschutzmittel für organische Materialien, insbesondere für Polymere, bekannt. So beschreibt zum Beispiel die FR-A-2 357 559 die Möglichkeit, Polyalkylpiperidine gegebenenfalls zusammen mit Antioxidantien zur Stabilisierung von Polymeren einzusetzen. Es wurde auch bereits in der DE-OS 2 126 954 vorgeschlagen, solche Polyalkylpiperidine als Mittel gegen das Ausbleichen von Farbphotographien zu verwenden. Es wurde weiterhin in der EP-A-11 051 vorgeschlagen, als Lichtschutzmittel für Farbphotographien bestimmte Polyalkylpiperidinderivate zu verwenden, die mindestens eine Phenolgruppe enthalten. Es handelt sich dabei um Polyalkylpiperidinerester von Hydroxylbenzylmalonsäuren.

Es ist nun gefunden worden, dass Gemische aus spezifisch am Piperidinstickstoff substituierten Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmitteln und phenolischen Antioxidantien eine überraschend bessere stabilisierende Wirkung ausüben.

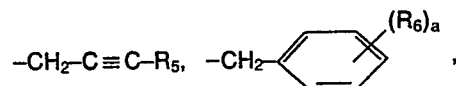
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, einer Zwischenschicht und/oder einer Schutzschicht ein Stabilisatorgemisch enthaltend

i) eine Verbindung, die mindestens eine Gruppe der Formel I



enthält, oder ein Polymer, dessen wiederkehrende Struktureinheiten eine Gruppe der Formel I enthalten oder über eine bivalente Gruppe entsprechend der Formel I, worin R_1 eine freie Valenz bedeutet, verbunden sind, wobei im übrigen R Wasserstoff oder Methyl und

R_1 Methyl, eine Gruppe $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_2)=\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$,



$-\text{CH}_2-\text{COOR}_7$, $-\text{CH}_2-\text{CON}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, $-\text{COR}_{10}$,

$-\text{COOR}_7$, $-\text{CON}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, $-\text{OR}_7$,

$-(\text{CH}_2)_b\text{OCOR}_{10}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_{11})\text{OR}_{12}$,

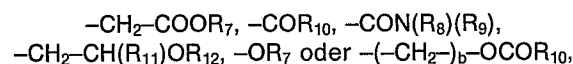
$-\text{SOR}_{13}$ oder $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$.

a und b eine der Zahlen 0, 1 oder 2, R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_3

Alkyl, R_5 Wasserstoff oder Methyl, R_6 C_1-C_4 Alkyl, R_7 C_1-C_{12} Alkyl, Allyl, Benzyl oder Cyclohexyl, R_8 C_1-C_{12} Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl, R_9 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, Allyl bedeuten oder R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, und R_{10} Wasserstoff, C_4-C_{12} Alkyl, C_2-C_6 Alkenyl, Chlormethyl, C_5-C_8 Cycloalkyl, C_7-C_{14} Aralkyl, C_7-C_{10} Alkylphenyl, R_{11} Wasserstoff, C_1-C_4 Alkyl, C_2-C_{13} Alkoxymethyl, Phenyl oder Phenoxyethyl, R_{12} Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, $-\text{COR}_{10}$ oder $-\text{CON}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, wobei R_8 , R_9 und R_{10} die oben angegebene Bedeutung haben, und R_{13} C_1-C_{12} Alkyl, Phenyl oder C_7-C_{14} Alkaryl bedeuten, und

ii) ein phenolisches Antioxidans enthält.

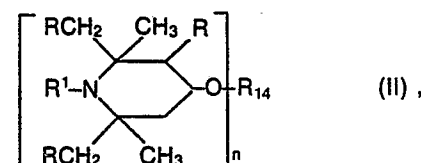
Als Komponente i) bevorzugte Polyalkylpiperidinverbindungen sind solche, bei denen in der Gruppe der Formel I, R_1 Allyl, Benzyl, eine Gruppe



b eine der Zahlen 0, 1 oder 2, R_7 C_1-C_4 Alkyl, Allyl oder Benzyl, R_8 C_1-C_4 Alkyl, Allyl oder Cyclohexyl, R_9 C_1-C_{12} Alkyl oder Allyl bedeuten oder R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind einen Morpholin- oder Piperidinrest bilden und R_{10} C_1-C_{12} Alkyl, Vinyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl, R_{11} Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und R_{12} Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe $-\text{CON}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$ wobei R_8 und R_9 die in dieser Bevorzugung bereits gegebene Bedeutung haben, bedeuten.

Zu den erfindungsgemäss als Komponente i) zu verwendenden Polyalkylpiperidinverbindungen gehören insbesondere folgende Verbindungsklassen

a) Verbindungen der Formel II



worin n die Zahlen 1 bis 4 bedeutet, R und R_1 die für Formel I angegebene Bedeutung haben und R_{14} wenn $n = 1$, Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, Cyanoethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, wenn $n = 2$, C_2-C_{12} Alkyl, C_4-C_8 Alkenyl, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, wenn $n = 3$, einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silyl-

rest, wenn $n = 4$, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

Bedeutet etwaige Substituenten Alkyl, so handelt es sich um geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen. Bedeuten sie C_1 – C_4 Alkyl, dann handelt es sich um Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl. Bedeuten sie C_1 – C_8 Alkyl, so kommen zusätzlich z.B. n-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 2,3-Dimethylbutyl, n-Octyl oder 1,1,3,3-Tetramethylbutyl in Frage. Bedeuten sie C_1 – C_{12} Alkyl, so können sie zusätzlich auch z.B. Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl sein. R_2 , R_3 und R_4 bedeuten als C_1 – C_3 Alkyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl und Isopropyl. Bevorzugt ist Methyl.

R_{10} bedeutet als C_5 – C_8 Cycloalkyl z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, α -Methylcyclohexyl, Cyclooctyl oder Dimethylcyclohexyl. Bevorzugt ist Cyclohexyl.

R_{10} ist als C_2 – C_6 Alkenyl z.B. Vinyl, Allyl, Methallyl, Dimethylallyl oder 2-Hexenyl. Bevorzugt ist Vinyl.

Bedeutet R_{10} C_7 – C_{14} Aralkyl, so handelt es sich z.B. um Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder Naphthylmethyl. Bevorzugt ist Benzyl.

R_{10} ist als C_7 – C_{10} Alkylphenyl beispielsweise Toly, Xyl, Isopropylphenyl, tert.-Butylphenyl oder Diethylphenyl.

R_{11} ist als C_2 – C_{13} Alkoxyethyl z.B. Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Pentyloxy-, Hexyloxy-, Octyloxy-, Decyloxy- oder Dodecyloxyethyl.

R_{13} bedeutet als C_7 – C_{14} Alkaryl beispielsweise durch C_1 – C_4 Alkyl substituiertes Phenyl, wie p-Tolyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Diethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 2,4-Di-tert.-butylphenyl oder 2,6-Di-tert.-butylphenyl. Bevorzugt sind 2,4-Di-tert.-butylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl und p-Tolyl.

R_{14} kann als C_2 – C_{12} Alkyl z.B. Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen sein.

Als C_4 – C_8 Alkenylen bedeutet R_{14} z.B. 2-Butenyl-1,4.

Bedeutet R_{14} einen einwertigen Rest einer Carbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Essigsäure-, Stearinsäure-, Salicylsäure-, Methacrylsäure-, Benzoe- oder β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäurerest dar.

Bedeutet R_{14} einen zweiwertigen Rest einer Dicarbonsäure, so stellt es beispielsweise einen Maleinsäure-, Adipinsäure-, Suberinsäure-, Sebacinsäure-, Phthalsäure-, Dibutylmalonsäure-, Dibenzylmalonsäure- oder Butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäurerest dar.

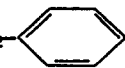
Stellt R_{14} einen dreiwertigen Rest einer Tricarbonsäure dar, so bedeutet es z.B. einen Pyromellithsäurerest.

Bedeutet R_{14} einen zweiwertigen Rest einer Di-carbaminsäure, so stellt es beispielsweise einen Hexamethylen-dicarbaminsäure- oder einen 2,4-Toluylen-dicarbaminsäurerest dar.

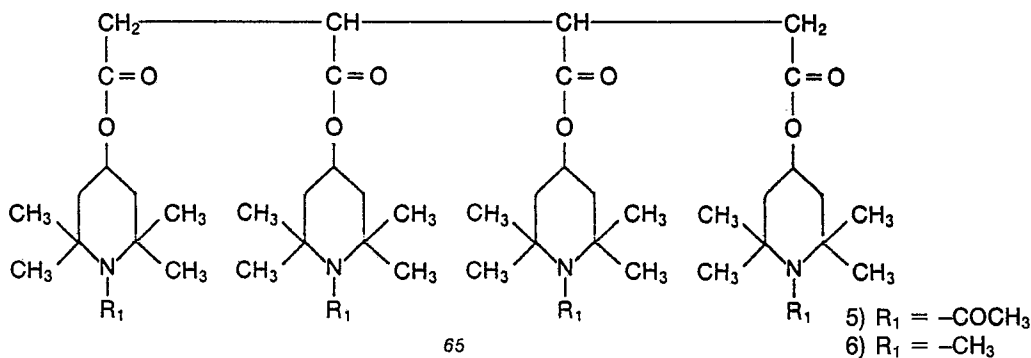
Besonders interessant sind Verbindungen der Formel II, worin n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet und R_{14} wenn $n = 1$ einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2–18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 5–12 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7–15 C-Atomen, wenn $n = 2$ einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2–12 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8–14 C-Atomen, einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8–14 C-Atomen bedeutet.

Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind in der nachfolgenden Tabelle I aufgeführt.

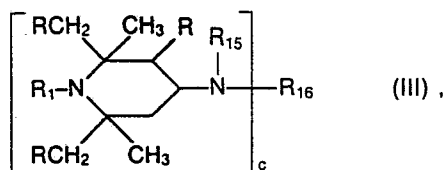
Tabelle I

Komponente i) Nr.	f	R_1
1	7	$-\text{CH}_2-$ 
2	8	$-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
3	8	$-\text{CH}_3$
4	8	$-\text{COCH}_3$

Weitere Beispiele für Verbindungen dieser Klasse, nämlich von Verbindungen der Formel II, worin $n = 4$ ist, sind die folgenden Verbindungen 5 und 6



b) Verbindungen der Formel III



worin c die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, und R und R₁ die für Formel I angegebene Bedeutung haben, R₁₅ C₁–C₁₂ Alkyl, C₅–C₈ Cycloalkyl, C₇–C₈ Aralkyl, C₂–C₁₈ Alkanoyl oder Benzoyl ist und R₁₆, wenn c = 1, C₁–C₁₂ Alkyl, C₅–C₈ Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C₂–C₈ Alkenyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formeln –CH₂–CH(OH)–Z, –COO–Z oder –CONH–Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet, und, wenn c = 2, C₂–C₁₂ Alkylen, C₆–C₁₂ Arylen, Xylylen, eine –CH₂–CH(OH)–CH₂–Gruppe oder eine Gruppe

–CH₂–CH(OH)–CH₂–O–X–O–CH₂–CH(OH)–CH₂– bedeutet, worin X C₂–C₁₀ Alkylen, C₆–C₁₅ Arylen oder C₅–C₁₂ Cycloalkylen ist, oder, vorausgesetzt, dass R₁₅ nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, R₁₆ auch einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure bedeuten kann, oder R₁₅ und R₁₆ zusammen, wenn c = 1, den cyclischen Rest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure sein können.

Stellen etwaige Substituenten C₁–C₁₂ Alkyl, C₅–C₈ Cycloalkyl oder C₂–C₁₂ Alkylen dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

Als C₇–C₈ Aralkyl ist R₁₅ insbesondere Phenylethyl oder vor allem Benzyl.

R₁₅ ist als C₂–C₁₈ Alkanoyl beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl aber bevorzugt Acetyl und als C₃–C₅ Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R₁₆ ein gegebenenfalls mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituier-


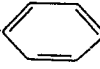
tes C₂–C₈ Alkenyl, dann handelt es sich z.B. um 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl, 2,2-Dicyanovinyl, 1-Methyl-2-cyano-2-methoxycarbonyl-vinyl, 2,2-Diacetylaminovinyl.

Bedeutet etwaige Substituenten C₆–C₁₅ Arylen, so stellen sie z.B. o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

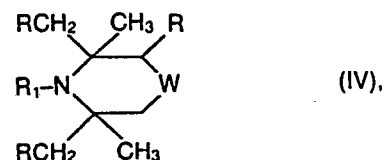
Als C₆–C₁₂ Cycloalkylen ist X insbesondere Cyclohexylen.

Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind in der nachfolgenden Tabelle II aufgeführt.

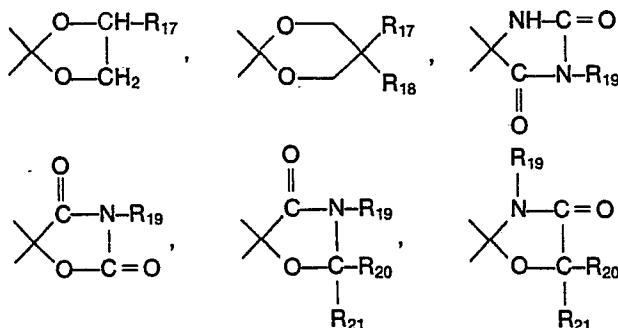
Tabelle II

Komponente i) Nr.	R ₁	R ₁₅
7	–CO–CH=CH ₂	–C ₄ H ₉
8	–CO–CH=CH ₂	–H
9	–CH ₂ – 	–C ₄ H ₉
10	–CH ₂ – 	–H

c) Verbindungen der Formel IV



worin R und R₁ die für Formel I angegebene Bedeutung haben und W eine der Gruppen

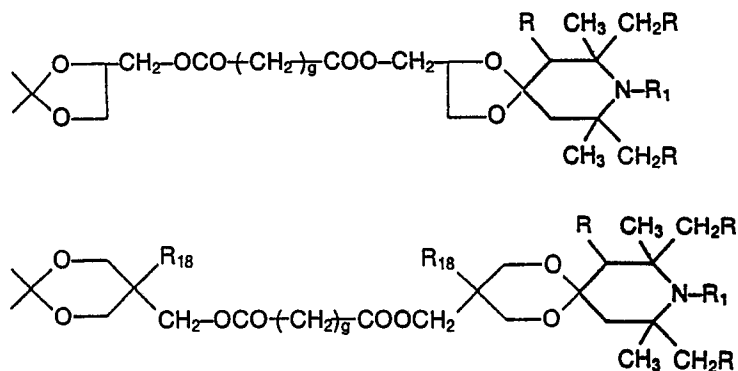


ist, worin R₁₇ Wasserstoff, C₁–C₁₂ Alkyl, eine Gruppe –CH₂–OCOR₂₂ ist, worin R₂₂ Wasserstoff, C₁–C₄ Alkyl, C₂–C₆ Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder Chlormethyl ist, eine Gruppe –CH₂O–S(O)_qR₂₃, worin R₂₃ C₁–C₄ Alkyl, p-Tolyl oder Phenyl ist und q die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, wo R₁₇

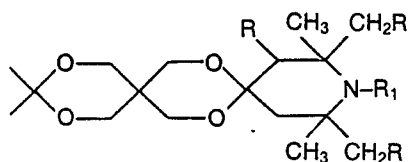
eine Gruppe –CH₂OCO–NHR₂₄ bedeutet, worin R₂₄ Wasserstoff oder C₁–C₄ Alkyl ist, R₁₈ Wasserstoff oder C₁–C₄ Alkyl bedeutet, R₁₉ Wasserstoff, C₁–C₁₂ Alkyl, C₃–C₄ Alkoxyalkyl, C₅–C₈ Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet, R₂₀ Wasserstoff, C₁–C₁₂ Alkyl, C₅–C₈ Cycloalkyl oder Benzyl, R₂₁ C₁–C₁₂ Alkyl,

C₅-C₈ Cycloalkyl oder Phenyl sind oder R₂₀ und R₂₁ zusammen mit dem C-Atom an das sie gebunden sind einen C₅-C₁₂ Cycloalkan oder Alkylcycloal-

kanring bilden, und W zusätzlich auch eine der Gruppen der Formeln



oder



ist, worin g die Zahlen 1 bis 12 bedeutet.

20

Stellen etwaige Substituenten C₁-C₄ oder C₁-C₁₂ Alkyl oder C₅-C₈ Cycloalkyl dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

R₁₉ bedeutet als C₃-C₄ Alkoxyalkyl z. B. Ethoxymethyl, 2-Methoxyethyl oder 2-Ethoxyethyl.

25

R₂₂ ist als C₂-C₆ Alkenyl z. B. Vinyl, Allyl, Methallyl, Dimethylallyl oder 2-Hexenyl.

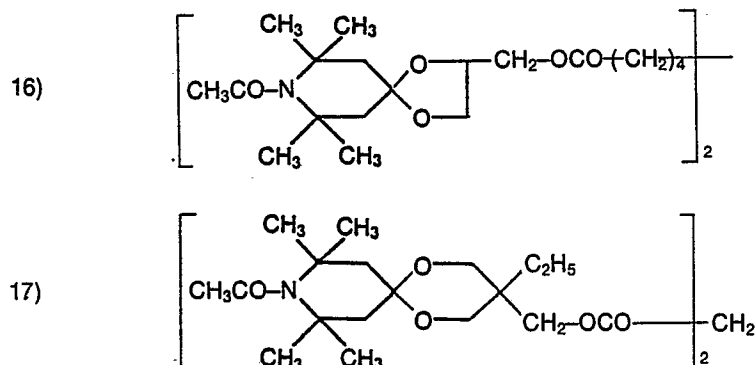
Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind in der nachstehenden Tabelle III aufgeführt.

30

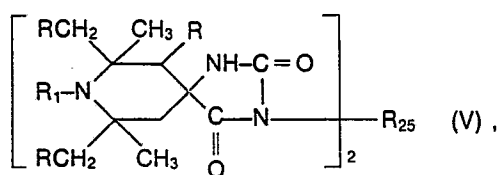
Tabelle III

Komponente i) Nr.	R ₁	W
11	-COCH ₃	
12	-COCH ₃	
13	-CH ₂ CH ₂ -OH	
14	-COCH ₃	"
15	-(CH ₂) ₂ - OCO-C ₁₂ H ₂₅	

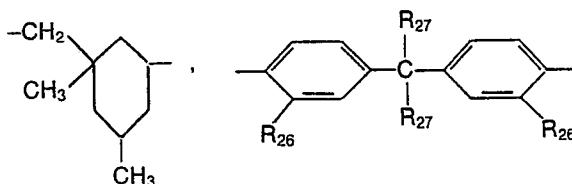
Ebenfalls typische Vertreter dieser Klasse von Verbindungen sind die Verbindungen 16 und 17:



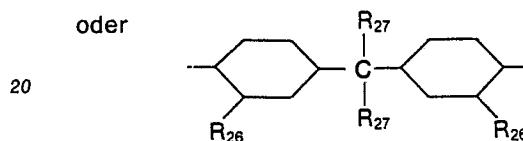
d) Verbindungen der Formel V



worin R und R₁ die für Formel I angegebene Bedeutung haben, R₂₅ eine Gruppe C_rH_{2r} ist, in welcher r eine Zahl 2 bis 12 bedeutet, oder C₄-C₈ Alkenylen, C₄-C₈ Alkinylen, Phenylen, Xylylen, Bitylylen, C₅-C₁₂ Cycloalkylen oder eine Gruppe -CH₂CH(OY)CH₂-(OCH₂-CH(OY)CH₂)₂- ist, worin Y Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl, Allyl, Benzyl, C₂-C₁₂ Alkanoyl oder Benzoyl ist oder R₂₅ eine Gruppe -CONH-B-NHCO- ist, worin B eine Gruppe C_rH_{2r}, Phenylen, Naphthylen, Tolylen oder eine Gruppe der Formeln



oder



bedeutet, worin R₂₆ Wasserstoff oder Methyl und R₂₇ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

25 R₂₅ bedeutet als C₄-C₈ Alkenylen z.B. 2-Butenylen-1,4.

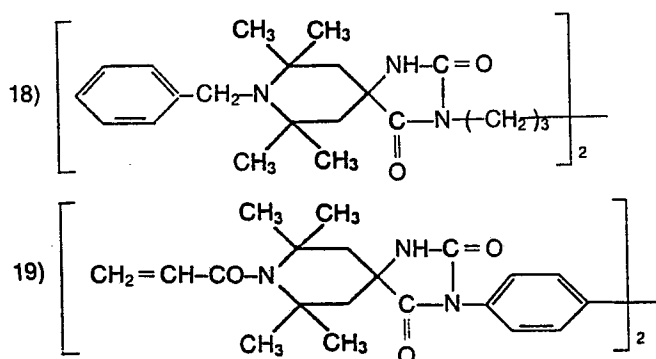
R₂₅ bedeutet als C₄-C₈ Alkinylen z.B. 2-Butinylen-1,4.

30 Als C₅-C₁₂ Cycloalkylen bedeutet R₂₅ z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl oder Cyclododecyl. Bevorzugt ist Cyclohexylen.

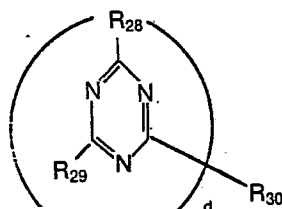
35 Y bedeutet als C₁-C₁₈ Alkyl z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 2,3-Dimethylbutyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Hexadecyl oder Octadecyl.

Bedeutet Y C₂-C₁₂ Alkanoyl, so stellt es beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, aber bevorzugt Acetyl dar.

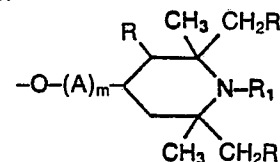
Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind die folgenden Verbindungen 18 und 19



e) Verbindungen der Formel VI

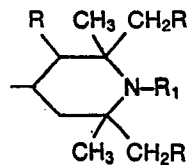


worin d die Zahlen 1 oder 2 ist und R₂₈ eine Gruppe der Formel

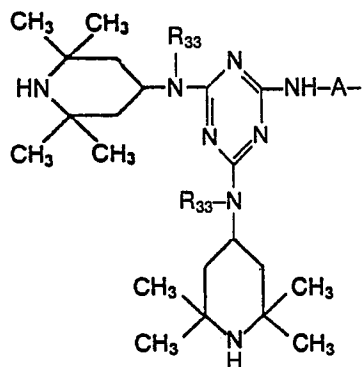


bedeutet, worin R und R₁ die für Formel I angegebene Bedeutung haben, Q –O– oder –N(R₃₁)– ist, A C₂–C₆ Alkylen und m die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, R₂₉ die Gruppen R₂₈, NR₃₁R₃₂, –OR₃₃, –NHCH₂OR₃₃ oder –N(CH₂OR₃₃)₂ ist, R₃₀, wenn d = 1 die Gruppen R₂₈ oder R₂₉ und wenn d = 2 die Gruppe

–Q–D–Q–, worin D ununterbrochenes oder durch –N(R₃₄)– unterbrochenes C₂–C₆ Alkylen bedeutet, R₃₁ Wasserstoff, C₁–C₁₂ Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C₁–C₄ Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel



ist, R₃₂ C₁–C₁₂ Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, C₁–C₄ Hydroxyalkyl, R₃₃ C₁–C₁₂ Alkyl oder Phenyl und R₃₄ Wasserstoff oder die Gruppe –CH₂OR₃₃ bedeuten oder R₃₁ und R₃₂ zusammen C₄–C₅ Alkylen oder Oxaalkylen sind oder auch R₃₁ und R₃₂ jeweils eine Gruppe der Formel



bedeuten.

Stellen etwaige Substituenten C₁–C₁₂ Alkyl dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

Bedeutet R₃₁ und R₃₂ C₁–C₄ Hydroxyalkyl, so stellen sie z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder 4-Hydroxybutyl dar.

Bedeutet A oder D C₂–C₆ Alkylen, so stellen sie beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen dar.

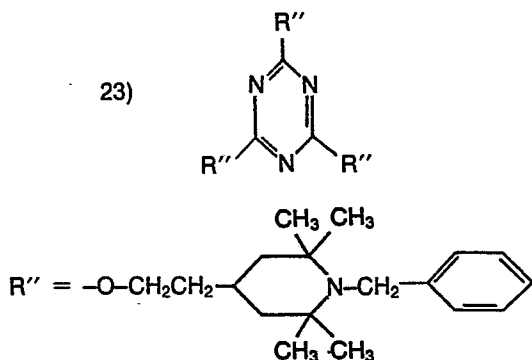
Stellen R₃₁ und R₃₂ zusammen C₄–C₅ Alkylen oder Oxaalkylen dar, so bedeutet dies z.B. Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxa-pentamethylen.

Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind in der nachstehenden Tabelle IV aufgeführt:

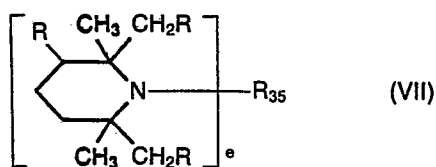
Tabelle IV

Komponente i) Nr.		
	R ₁	R'
20	–CH ₂ –CH=CH ₂	–N(CH ₂ –CH=CH ₂) ₂
21	–CO–CH ₃	
22	–CH ₂ CH ₂ –OH	

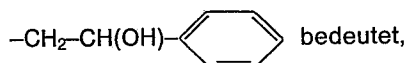
Ein weiteres Beispiel für Verbindungen dieser Klasse ist folgende Verbindung 23



f) Verbindungen der Formel VII



worin e die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl ist und R_{35} , wenn $e = 1$, C_4-C_{18} Alkyl, C_7-C_{12} Aralkyl, die Gruppe $-CO-R_{36}$, C_1-C_4 Alkyl substituiert durch $-CN$, $-COOR_{37}$, $-OH$, $-OCOR_{38}$ oder



wobei R_{36} C_1-C_{12} Alkyl, C_2-C_4 Alkenyl oder Phenyl, R_{37} C_1-C_{18} Alkyl, R_{38} C_1-C_{18} Alkyl, C_2-C_{10} Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C_6-C_{10} Aryl sind, oder, wenn $e = 2$, R_{35} C_4-C_{12} Alkylen, 2-Butenylen-1,4, Xylylen, die Gruppen $-(CH_2)_2-OOC-R_{39}-COO-(CH_2)_2-$, $-CH_2-OOC-R_{40}-COO-CH_2-$ oder $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-R_{39}-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ ist, wobei R_{39} C_2-C_{10} Alkylen, Phenylen, Cyclohexylen oder 2,2-Diphenylen-propan und R_{40} C_2-C_{10} Alkylen, Xylylen oder Cyclohexylen bedeuten.

Bedeutet etwaige Substituenten C_1-C_{12} Alkyl, so stellen sie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl dar.

Etwaige Substituenten, die C_1-C_{18} Alkyl bedeuten, können z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl darstellen.

Stellen etwaige Gruppen C_2-C_{10} Alkylen dar, so bedeuten sie beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethyl-propylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen oder Decamethylen.

R_{35} bedeutet als C_4-C_{18} Alkyl z.B. n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl.

Bedeutet R_{35} ein durch $-CN$ substituiertes C_1-C_4 Alkyl, so stellt es beispielsweise Cyanomethyl, Cyanoethyl, 3-Cyano-n-propyl, 4-Cyano-n-butyl dar.

Bedeutet R_{35} C_4-C_{12} Alkylen, so handelt es sich z.B. um 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Stellt R_{35} C_7-C_{12} Aralkyl dar, so bedeutet es insbesondere Phenylethyl, p-Methyl-benzyl oder vor allem Benzyl.

R_{36} bedeutet als C_2-C_4 Alkenyl beispielsweise Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl.

R_{38} bedeutet als C_2-C_{10} Alkenyl z.B. die für R_{36} in der Bedeutung Alkenyl angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise Crotyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl oder 2-Decenyl.

Stellt R_{38} C_6-C_{10} Aryl dar, so bedeutet es beispielsweise unsubstituiertes oder in o- oder p-Stellung durch Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl oder tert.-Butyl substituiertes Phenyl.

Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind folgende Verbindungen:

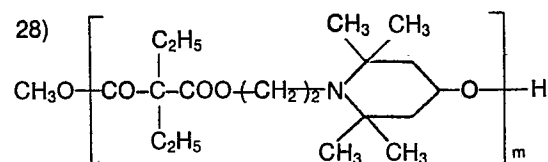
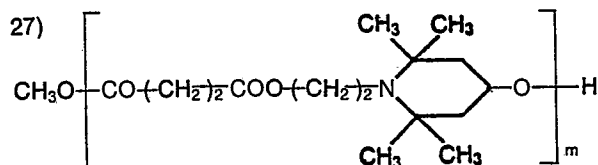
24) Bis-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-ethyl]-sebacat

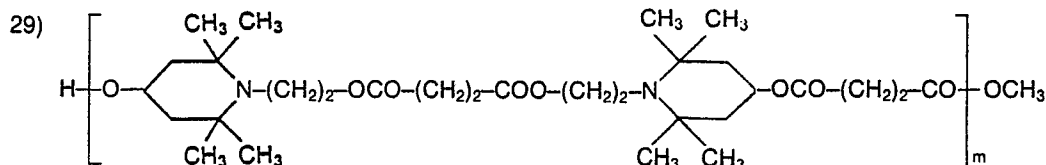
25) 1-Octoxycarbonyl-methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

26) 1,4-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2-buten.

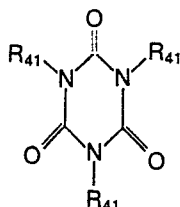
g) Polymere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyester, Polyether, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymeren, deren wiederkehrende Struktureinheiten eine Gruppe der Formel I enthalten oder über eine bivalente Gruppe entsprechend der Formel (I), worin R_1 eine freie Valenz bedeutet, verbunden sind, wobei im übrigen R und R_1 die für Formel I angegebene Bedeutung haben.

Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind die Verbindungen der folgenden Formeln, wobei m die Zahlen 2 bis etwa 200 bedeutet.



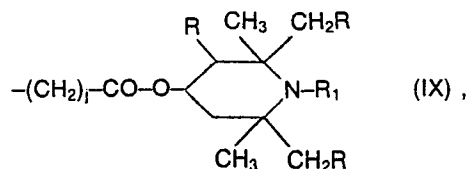


h) Verbindungen der Formel VIII



(VIII) ,

10



15

und worin j 1 oder 2 ist und die Reste R₁ und R die für Formel I definierte Bedeutung besitzen. Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen der Formel VIII sind in der nachfolgenden Tabelle V aufgeführt.

worin R₄₁ ein Rest der Formel IX bedeutet

20

Tabelle V

Komponente i)	R ₁
30	-CO-CH ₃
31	-CH ₂ -

Die als Komponente i) erfindungsgemäss einzusetzenden Polyalkylpiperidinverbindungen sind allgemein bekannt.

Die als Komponente ii) geeigneten phenolischen Antioxidantien sind allgemein bekannt. Es können z.B. folgende genannt werden:

1. Alkylierte Monophenole

- 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol
- 2-Tert.-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-i-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

2. Alkylierte Hydrochinone

- 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol
- 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon
- 2,5-Di-tert.-amyl-hydrochinon
- 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol

3. Alkyliden-Bisphenole

- 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)
- 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-Di-(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-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan
- Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat]
- Di-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien

Di-[2-(3'-tert.-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert.-butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat.

4. Benzylverbindungen

1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol

Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid

3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester

Bis-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat

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

3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-di-octadecylester

3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester

Calciumsalz.

5. Acylaminophenole

4-Hydroxy-laurinsäureanilid

4-Hydroxy-stearinsäureanilid

2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin

6. Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methanol

Octadecanol

1,6-Hexandiol

Neopentylglycol

Diethylenglycol

Triethylenglycol

Pentaerythrit

Tris-hydroxyethyl-isocyanurat

Thiodiethylenglycol Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

7. Ester der 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylbenzoesäure

Pentaerythritol-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat)

2,4-Di-tert.-butylphenyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat)

8. Ester der β -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure

mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit

Methanol

Octadecanol

1,6-Hexandiol

Neopentylglycol

Diethylenglycol

Triethylenglycol

Pentaerythrit

Tris-hydroxyethyl-isocyanurat

Thiodiethylenglycol Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

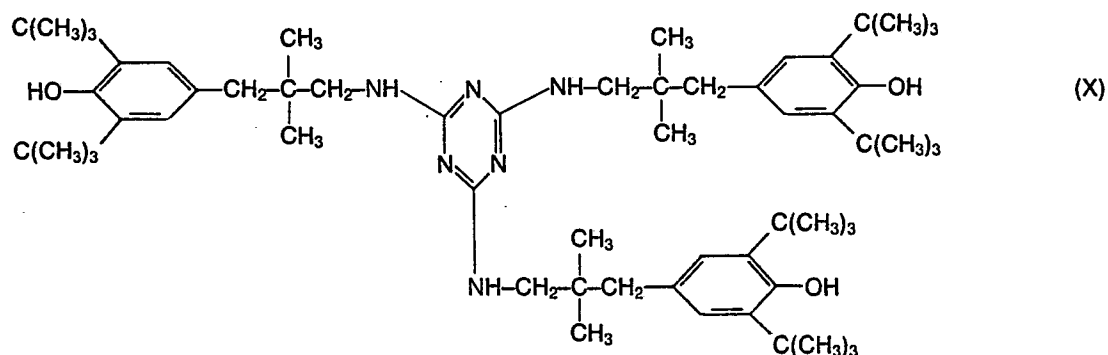
9. Amide der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure wie z.B.

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexamethyldiamin

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-trimethyldiamin

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hydrazin.

10. Triazinphenole, wie beispielsweise die Verbindung der Formel X



Folgende phenolische Antioxidantien sind als Komponente ii) bevorzugt:

1) 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol,

2) 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol),

3) 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-ethylphenol),

4) 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol),

5) 2,2-Bis-(2,6-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

6) 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol],

7) 1,1-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,

8) 1,1,3-Tris-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,

9) Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-butyrat],

10) 4,4'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-3-methylphenol),

11) 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol,

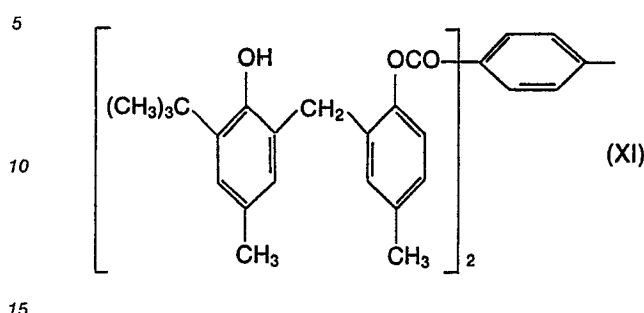
12) Triethylenglycol-bis-(3-methyl-5-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,

13) 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat,

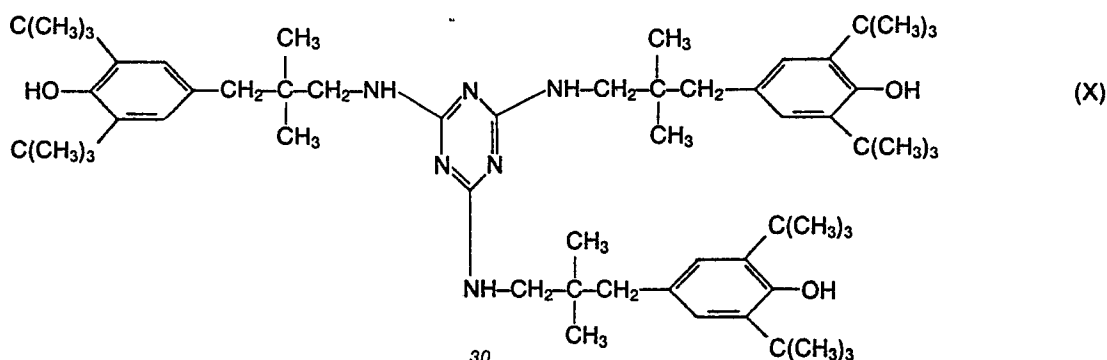
14) 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-diethylester,

- 15) N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexamethyldiamin,
 16) 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],
 17) 1,6-Hexandiol-bis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],
 18) Pentaerythritol-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],
 19) Pentaerythritol-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat),
 20) Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,
 21) 2-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-4,6-di-(octylthio)-triazin,

- 22) 2,4-Di-tert.-butylphenyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat),
 23) das Phenol der Formel XI



- 24) das Phenol der Formel X



Das erfindungsgemässe Stabilisatorgemisch kann allein oder zusammen mit anderen Verbindungen in bekannter Weise in ein photographisches Material eingearbeitet werden.

Das Mischungsverhältnis von dem Polyalkylpiperidin-Lichtschutzmittel i) zum phenolischen Antioxidans ii) variiert beispielsweise zwischen 90 : 10 und 10 : 90, bevorzugt zwischen 70 : 30 und 30 : 70.

In der Regel wird das Stabilisatorgemisch allein oder zusammen mit anderen Verbindungen, insbesondere mit den Farbkupplern, in Form einer Dispersion in das photographische Material eingearbeitet, wobei diese Dispersion entweder kein Lösungsmittel oder hoch- oder tiefsiedende Lösungsmittel oder ein Gemisch solcher Lösungsmittel enthält. Eine weitere geeignete Einarbeitungsform besteht darin, dass man die Stabilisatoren allein oder zusammen mit weiteren Verbindungen zusammen mit einem Polymer in Form eines Latex in das photographische Material einarbeitet.

Die Dispersionen werden dann zur Herstellung der Schichten von farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien verwendet. Diese Schichten können z.B. Zwischen- oder Schutzschichten, insbesondere jedoch lichtempfindliche (blau-, grün- und rot-empfindliche) Silberhalogenidemulsionsschichten sein, in denen bei der Entwicklung des belichteten Aufzeichnungsmaterials aus den entsprechenden Farbkupplern, die Blaugrün (Cyan)-, Purpur (Magenta)- und Gelbfarbstoffe gebildet werden.

Die Silberhalogenidschichten können beliebige

Farbkuppler, insbesondere Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Kuppler, die zur Bildung der genannten Farbstoffe und damit der Farbbildner verwendet werden, enthalten.

Da das Substrat die Wirkung und Stabilität der Stabilisatorgemische beeinflusst, werden Substrate (Lösungsmittel, Polymere) bevorzugt, die zusammen mit den Stabilisatoren eine möglichst gute Beständigkeit der zu stabilisierenden Materialien ergeben.

In der Regel werden die Stabilisatorgemische in Schichten eingearbeitet, die zusätzlich eine nach üblichen Methoden hergestellte und sensibilisierte Silberhalogenid-Dispersion enthalten. Sie können jedoch auch in zu Silberhalogenid enthaltenden Schichten benachbarten Schichten vorhanden sein.

Die erfindungsgemässen photographischen Materialien besitzen einen üblichen Aufbau und Komponenten, die die Wirksamkeit der Stabilisatorgemische verstärken oder zumindest nicht nachteilig beeinflussen.

Im farbphotographischen Aufzeichnungsmaterial gemäss vorliegender Erfindung können die Stabilisatorgemische enthaltend die Komponenten i) und ii) ausser mit den Farbkupplern zusätzlich auch mit Ultraviolettabsorbern oder anderen Lichtschutzmitteln in der gleichen Schicht kombiniert werden.

Wenn die Diffusionstransfermethode angewendet wird, kann das Stabilisatorgemisch auch in eine Empfangsschicht eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemässen farbphotographischen Materialien können in bekannter Weise verarbei-

tet werden. Ferner können sie im Verlauf oder nach der Verarbeitung in einer Weise behandelt werden, die ihre Stabilität weiter erhöht, beispielsweise durch die Behandlung in einem Stabilisatorbad oder das Aufbringen eines Schutzüberzuges.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von photographischen Farbbildern durch bildmässige Belichtung und Farbentwicklung eines farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials enthaltend ein Stabilisatorgemisch mit den Komponenten i) und ii). Weiterhin betrifft die Erfindung die nach diesem Verfahren erhaltenen photographischen Farbbilder.

Die erfindungsgemäss einzusetzenden Stabilisatorgemische eignen sich in gewissen Fällen auch zum Schutz farbphotographischer Schichten, in denen die Farbstoffe direkt in die Emulsion eingelagert werden und das Bild durch selektive Bleichung erzeugt wird.

Die Menge des Stabilisatorgemisches kann in weiten Grenzen schwanken und liegt etwa im Bereich von 1 bis 2000 mg, vorzugsweise 100 bis 800 und insbesondere 200 bis 500 mg pro m² der Schicht, in die es eingearbeitet wird.

Falls das photographische Material einen oder mehrere UV-Absorber enthält, so kann dieser mit dem Stabilisatorgemisch zusammen in einer Schicht oder auch in einer benachbarten Schicht vorhanden sein. Die Menge an UV-Absorber kann in weiten Grenzen schwanken und liegt etwa im Bereich von 200–2000 mg, vorzugsweise 400–1000 mg pro m² der Schicht. Beispiele für geeignete UV-Absorber sind solche vom Benzo-

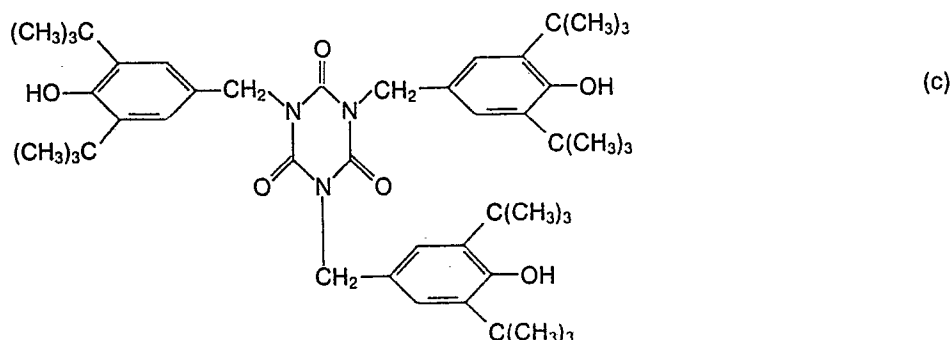
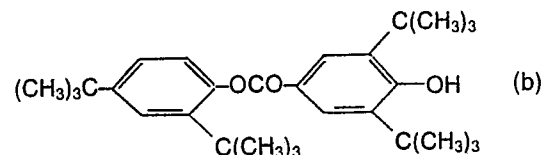
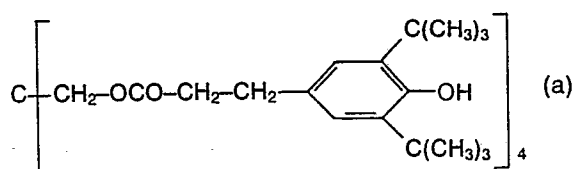
phenon-, Acrylnitril-, Thiazolidon-, Benzotriazol-, Oxazol-, Thiazol- und Imidazoltyp.

Die mit dem erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial durch Belichtung und Entwicklung erhaltenen Farbbilder zeigen eine sehr gute Lichtechtheit gegenüber sichtbarem und ultraviolettem Licht. Die Stabilisatorgemische i) + ii) sind praktisch farblos, so dass es zu keiner Verfärbung der Bilder kommt; ausserdem sind sie gut verträglich mit den üblichen, in den einzelnen Schichten vorhandenen photographischen Zusatzstoffen. Aufgrund ihrer guten Wirksamkeit kann man ihre Einsatzmenge herabsetzen und vermeidet so ihre Ausfällung oder ihr Auskristallisieren, wenn man sie als organische Lösung in die wässrigen Bindeemulsionen, die für die Herstellung photographischer Schichten verwendet werden, einarbeitet. Die einzelnen nach der Belichtung des photographischen Aufzeichnungsmaterials notwendigen Verarbeitungsschritte zur Herstellung der Farbbilder werden durch die Stabilisatorgemische i) + ii) nicht nachteilig beeinflusst. Ferner kann die bei blauempfindlichen Emulsionen häufig auftretende sogenannte Druckschleierbildung weitgehend zurückgedrängt werden. Diese kann z.B. auftreten, wenn auf photographische Materialien (Silberhalogenidemulsionsschichten, die auf einem Träger aus natürlichen oder synthetischen Materialien befinden) mechanische Beanspruchungen, z.B. Drehen, Biegen oder Reiben, während der Herstellung oder während der Behandlung vor der Entwicklung ausgeübt werden. (T.H. James, The Theory of Photographic Process 4. Auflage, Macmillan, New York, N.Y. 1977, Seite 23 ff., S. 166 ff.).

Anwendungsbeispiele

1. Testsubstanzen

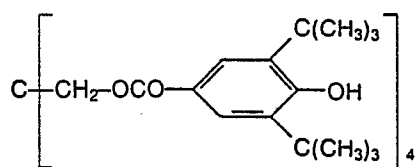
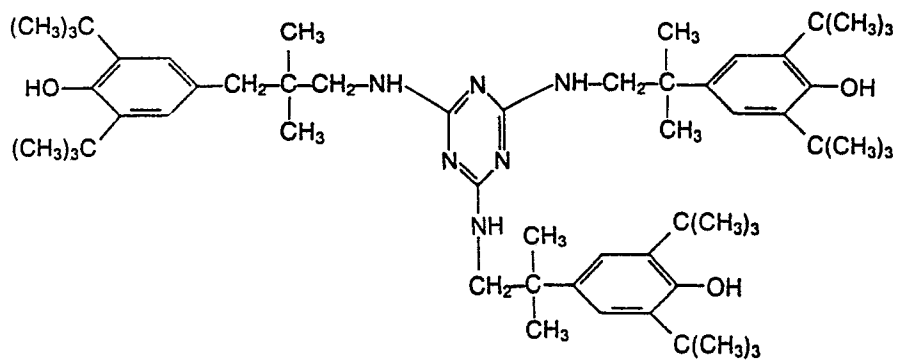
1.1 Phenole



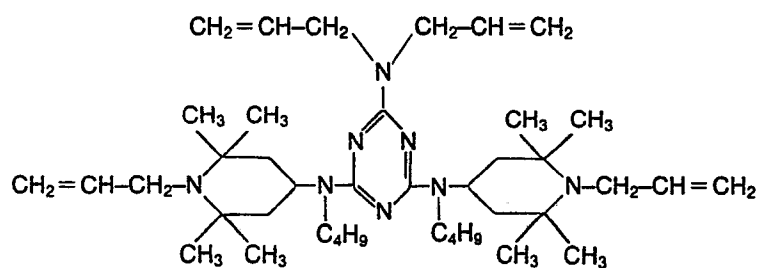
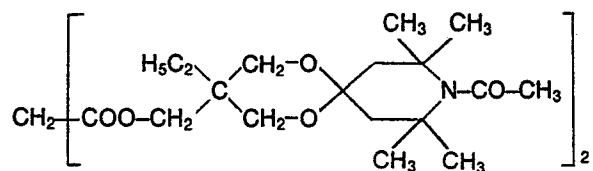
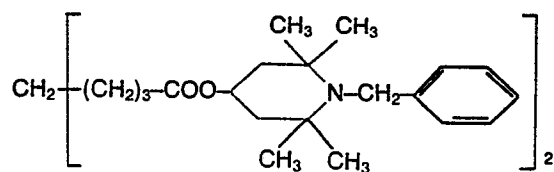
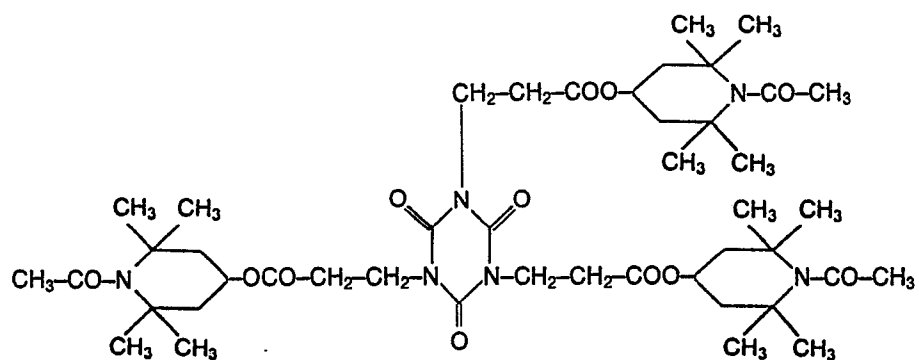
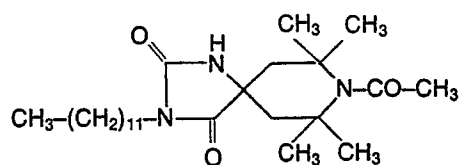
23

0 114 028

24

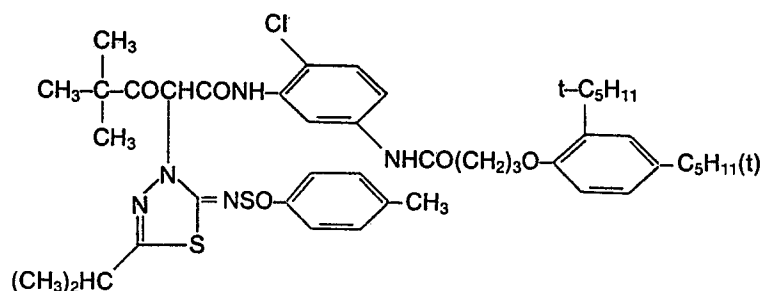


1.2 Piperidine

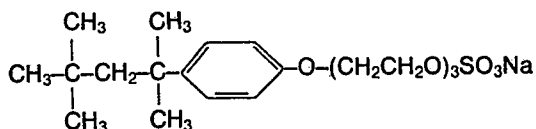


2. Anwendungsbeispiel 1

0,093 g des Gelbkupplers der Formel



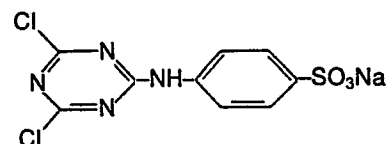
und die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen eines sterisch gehinderten Phenols (Verbindungen a bis c) und eines Piperidins (Verbindungen A und B) werden in 2,0 ml eines Gemisches von Trikresylphosphat/Ethylacetat (1,5 g in 100 ml) gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 7,0 ml einer 6%igen Gelatinelösung, 0,5 ml einer 8%igen Lösung des Netzmittels der Formel



in Isopropanol/Wasser (3 : 4) und 0,5 ml Wasser und emulgiert mit Ultraschall bei einer Leistung von 100 Watt während 5 Minuten.

Zu 2,5 ml der so erhaltenen Emulsion gibt man 2,0 ml einer Silberbromid-Emulsion mit einem Silbergehalt von 6,0 g pro Liter, 0,7 ml einer 1%igen wässrigen Lösung des Härters der Formel

15



20

und 3,8 ml Wasser, stellt das Gemisch auf einen pH-Wert von 6,5 und vergiesst es auf ein auf eine Glasplatte aufgezogenes substriertes, kunststoffbeschichtetes, weisses Papier.

25

Nach dem Erstarren wird in einem Trockenschrank mit Umluft bei Raumtemperatur getrocknet.

30

Nach 7 Tagen werden auf 35 × 180 mm geschnittene Proben hinter einem Stufenkeil mit 3000 Lux · s belichtet und anschliessend im Extra-print 2nd-Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

35

Die so erhaltenen Gelbkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer mit einer 2500 W-Xenonlampe mit total 42 kJoule/cm² bestrahlt (eine Vergleichsprobe enthält kein Lichtschutzmittel).

In Tabelle 1 sind die prozentualen Abnahmen der Gelbdichte bei einer ursprünglichen Remissionsdichte von 1,0 im Blau enthalten.

Tabelle 1

Phenol Nr.	Menge (g)	Piperidin Nr.	Menge (g)	Dichteabnahme am Maximum in Prozent
a	0,370	—	—	24
—	—	B	0,370	22
a	0,185	B	0,185	21
b	0,278	—	—	22
—	—	B	0,278	23
b	0,139	B	0,139	20
c	0,186	—	—	27
—	—	A	0,186	25
c	0,093	A	0,093	23
—	—	—	—	36

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Kombination eines sterisch gehinderten Phenols mit einem

60

Piperidin eine gegenüber den einzelnen Komponenten verbesserte Lichtschutzwirkung ergibt.

3. Anwendungsbeispiel 2

Es werden Proben wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt und bestrahlt, wobei jedoch das sterisch gehinderte Phenol und das Piperidin in mo-

65

laren Anteilen bezogen auf den Gelbkuppler zugesetzt werden.

Tabelle 2 enthält die entsprechenden Dichteabnahmen.

Tabelle 2

Phenol Nr.	Menge ¹⁾	Piperidin Nr.	Menge ¹⁾	Dichteabnahme am Maximum in Prozent
—	—	—	—	36
a	0,3	C	0,1	12
b	0,2	A	0,2	17
c	0,3	C	0,3	16
d	0,3	E	0,3	16
e	0,3	D	0,1	15

¹⁾ Menge in Mol pro Mol Gelbkuppler

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass man zu ähnlichen Resultaten wie in Anwendungsbeispiel 1

15

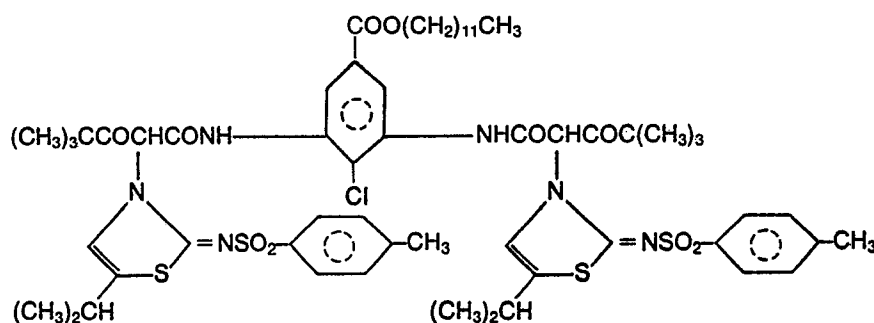
kommt, wenn man anstelle von Gewichtsverhältnissen von Molverhältnissen ausgeht.

4. Anwendungsbeispiel 3

Es werden Proben wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben hergestellt, die jedoch anstelle des

20

dort verwendeten Gelbkupplers den Gelbkuppler der Formel



35

enthalten. Diese werden in einem Atlas Weather Ometer[®] hinter einem Kodak Wratten[®] 2C-Filter mit total 105 kJoule/cm² bestrahlt.

Tabelle 3 enthält die hierbei erhaltenen prozentualen Dichteabnahmen am Maximum bei einer Ausgangs-Remissionsdichte von 1,0.

Tabelle 3

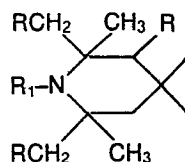
Phenol Nr.	Menge ¹⁾	Piperidin Nr.	Menge	Dichteabnahme am Maximum in Prozent
—	—	—	—	23
b	0,2	C	0,2	15

¹⁾ Menge in Mol pro Mol Gelbkuppler

Patentansprüche

1. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, einer Zwischenschicht und/oder einer Schutzschicht ein Stabilisatorgemisch enthaltend

i) eine Verbindung, die mindestens eine Gruppe der Formel I



(I)

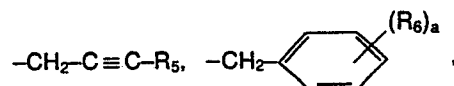
50

enthält, oder ein Polymer, dessen wiederkehrende Struktureinheiten eine Gruppe der Formel I enthalten oder über eine bivalente Gruppe entsprechend der Formel I, worin R₁ eine freie Valenz bedeutet, verbunden sind, wobei im übrigen R Wasserstoff oder Methyl und

55

R₁ Methyl, eine Gruppe $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_2)=\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$,

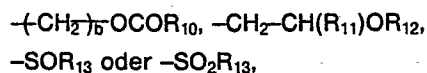
60



$-\text{CH}_2-\text{COOR}_7$, $-\text{CH}_2-\text{CON}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, $-\text{COR}_{10}$,

65

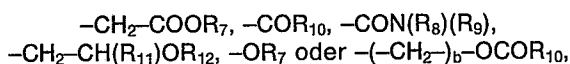
$-\text{COOR}_7$, $-\text{CON}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, $-\text{OR}_7$,



a und b eine der Zahlen 0, 1 oder 2, R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_3 Alkyl, R_5 Wasserstoff oder Methyl, R_6 C_1-C_4 Alkyl, R_7 C_1-C_{12} Alkyl, Allyl, Benzyl oder Cyclohexyl, R_8 C_1-C_{12} Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl, R_9 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, Allyl bedeuten oder R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, und R_{10} Wasserstoff, C_4-C_{12} Alkyl, C_2-C_6 Alkenyl, Chlormethyl, C_5-C_8 Cycloalkyl, C_7-C_{14} Aralkyl, C_7-C_{10} Alkylphenyl, R_{11} Wasserstoff, C_1-C_4 Alkyl, C_2-C_{13} Alkoxyethyl, Phenyl oder Phenoxyethyl, R_{12} Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, $-COR_{10}$ oder $-CON(R_8)(R_9)$, wobei R_8 , R_9 und R_{10} die oben angegebene Bedeutung haben, und R_{13} C_1-C_{12} Alkyl, Phenyl oder C_7-C_{14} Alkaryl bedeuten, und

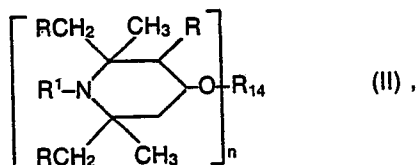
ii) ein phenolisches Antioxidans enthält.

2. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I R_1 Allyl, Benzyl, eine Gruppe



b eine der Zahlen 0, 1 oder 2, R_7 C_1-C_4 Alkyl, Allyl oder Benzyl, R_8 C_1-C_4 Alkyl, Allyl oder Cyclohexyl, R_9 C_1-C_{12} Alkyl oder Allyl bedeuten oder R_8 und R_9 zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind einen Morpholin- oder Piperidinrest bilden und R_{10} C_1-C_{12} Alkyl, Vinyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl, R_{11} Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und R_{12} Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe $-CON(R_8)(R_9)$ wobei R_8 und R_9 die in diesem Anspruch bereits angegebene Bedeutung haben, bedeuten.

3. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel II

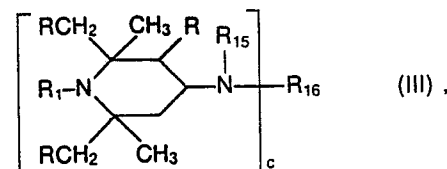


enthält, worin n die Zahlen 1 bis 4 bedeutet, R und R_1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R_{14} wenn $n = 1$, Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, Cyanethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, Carbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest, wenn $n = 2$, C_2-C_{12} Alkylen, C_4-C_8 Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, Dicarbaminsäure oder Phosphor enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest, wenn $n = 3$, einen dreiwertigen

Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure oder einen dreiwertigen Silylrest, wenn $n = 4$, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure bedeutet.

4. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel II n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet und R_{14} wenn $n = 1$, einen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2-18 C-Atomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 5-12 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7-15 C-Atomen, wenn $n = 2$ einen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2-12 C-Atomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8-14 C-Atomen, einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8-14 C-Atomen bedeutet.

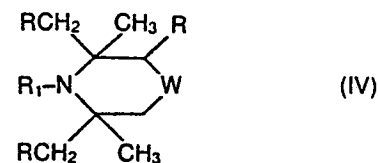
5. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel III



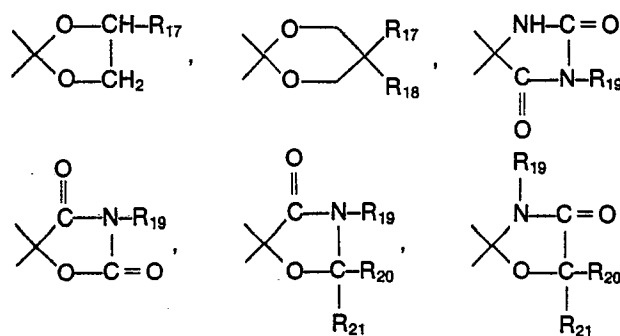
enthält, worin c die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, und R und R_1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, R_{15} C_1-C_{12} Alkyl, C_5-C_8 Cycloalkyl, C_7-C_8 Aralkyl, C_2-C_{18} Alkanoyl oder Benzoyl ist und R_{16} , wenn $c = 1$, C_1-C_{12} Alkyl, C_5-C_8 Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C_2-C_8 Alkenyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formeln $-CH_2-CH(OH)-Z$, $-COO-Z$ oder $-CONH-Z$ ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet, und, wenn $c = 2$, C_2-C_{12} Alkylen, C_6-C_{12} Arylen, Xylylen, eine $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ Gruppe oder eine Gruppe

$-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ bedeutet, worin X C_2-C_{10} Alkylen, C_6-C_{15} Arylen oder C_6-C_{12} Cycloalkylen ist, oder, vorausgesetzt, dass R_{15} nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, R_{16} auch einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure bedeuten kann, oder R_{15} und R_{16} zusammen, wenn $c = 1$, den cyclischen Rest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure sein können.

6. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel IV

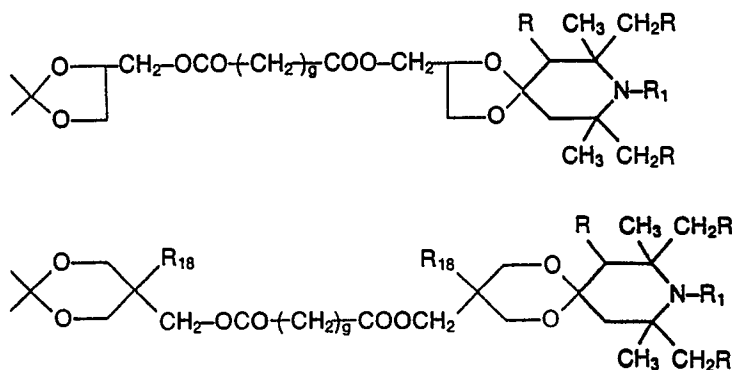


enthält, worin R und R₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und W eine der Gruppen

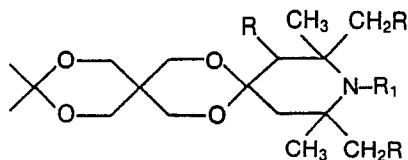


ist, worin R₁₇ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, eine Gruppe -CH₂-OCOR₂₂ ist, worin R₂₂ Wasserstoff, C₁-C₄ Alkyl, C₂-C₆ Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder Chlormethyl ist, eine Gruppe -CH₂O-S(O)_qR₂₃, worin R₂₃ C₁-C₄ Alkyl, p-Tolyl oder Phenyl ist und q die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, wo R₁₇ eine Gruppe -CH₂-OCO-NHR₂₄ bedeutet, worin R₂₄ Wasserstoff oder C₁-C₄ Alkyl ist, R₁₈ Wasserstoff oder C₁-C₄ Alkyl bedeutet, R₁₉ Was-

serstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, C₃-C₄ Alkoxyalkyl, C₅-C₈ Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet, R₂₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, C₅-C₈ Cycloalkyl oder Benzyl, R₂₁ C₁-C₁₂ Alkyl, C₅-C₈ Cycloalkyl oder Phenyl sind oder R₂₀ und R₂₁ zusammen mit dem C-Atom an das sie gebunden sind einen C₅-C₁₂ Cycloalkan oder Alkylcycloalkanring bilden, und W zusätzlich auch eine der Gruppen der Formeln

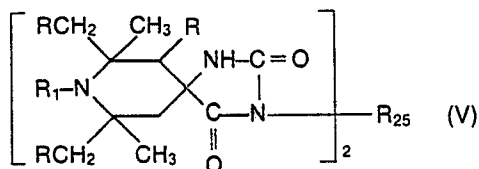


oder



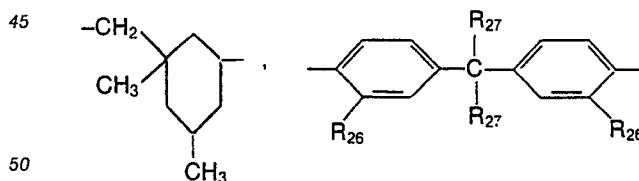
ist, worin g die Zahlen 1 bis 12 bedeutet.

7. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel V

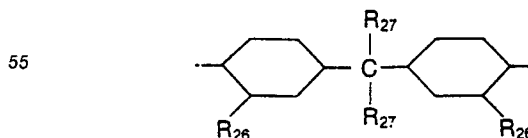


enthält, worin R und R₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, R₂₅ eine Gruppe C_rH_{2r} ist, in welcher r eine Zahl 2 bis 12 bedeutet, oder C₄-C₈ Alkinylen, Phenylen, Xylylen, Bitolylen, C₅-C₁₂ Cycloalkylen oder eine Gruppe -CH₂CH(OY)CH₂-(OCH₂-CH(OY)CH₂)₂- ist, worin Y Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl, Allyl, Benzyl, C₂-C₁₂ Al-

kanoyl oder Benzoyl ist oder R₂₅ eine Gruppe -CONH-B-NHCO- ist, worin B eine Gruppe C_rH_{2r}, Phenylen, Naphthylen, Tolylen oder eine Gruppe der Formeln

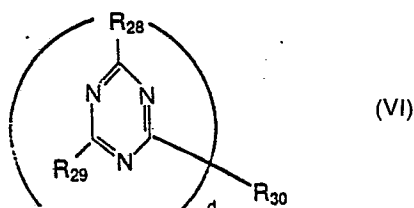


oder

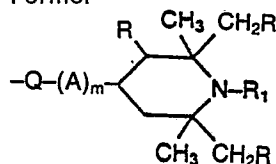


bedeutet, worin R₂₆ Wasserstoff oder Methyl und R₂₇ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

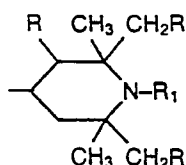
8. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel VI



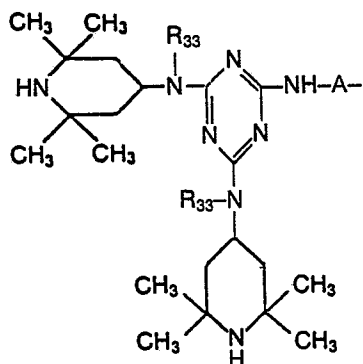
enthält, worin d die Zahlen 1 oder 2 ist und R₂₈ eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin R und R₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Q-O- oder -N(R₃₁)- ist, A C₂-C₆ Alkyl und m die Zahlen 0 oder 1 bedeuten, R₂₉ die Gruppen R₂₈, -NR₃₁R₃₂, -OR₃₃, -NHCH₂OR₃₃ oder -N(CH₂OR₃₃)₂ ist, R₃₀, wenn d = 1 die Gruppen R₂₈ oder R₂₉ und wenn d = 2 die Gruppe -Q-D-Q-, worin D ununterbrochenes oder durch -N(R₃₄)- unterbrochenes C₂-C₆ Alkyl bedeutet, R₃₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C₁-C₄ Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel

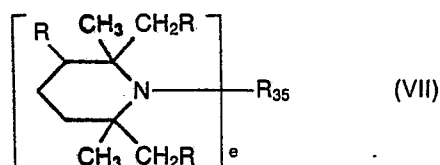


ist, R₃₂ C₁-C₁₂ Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl, C₁-C₄ Hydroxyalkyl, R₃₃ C₁-C₁₂ Alkyl oder Phenyl und R₃₄ Wasserstoff oder die Gruppe -CH₂OR₃₃ bedeuten oder R₃₁ und R₃₂ zusammen C₄-C₅ Alkyl oder Oxaalkyl sind oder auch R₃₁ und R₃₂ jeweils eine Gruppe der Formel

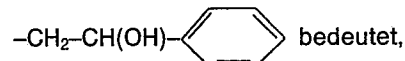


bedeuten.

9. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel VII enthält,



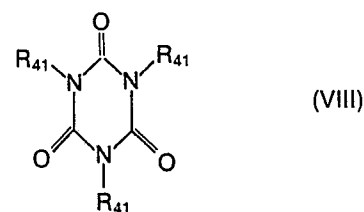
worin e die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, R Wasserstoff oder Methyl ist und R₃₅, wenn e = 1, C₄-C₁₈ Alkyl, C₇-C₁₂ Aralkyl, die Gruppe -CO-R₃₆, C₁-C₄ Alkyl substituiert durch -CN, -COOR₃₇, -OH, -OCOR₃₈ oder



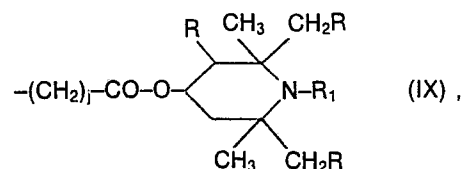
wobei R₃₆ C₁-C₁₂, C₂-C₄ Alkenyl oder Phenyl, R₃₇ C₁-C₁₈ Alkyl, R₃₈ C₁-C₁₈ Alkyl, C₂-C₁₀ Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C₆-C₁₀ Aryl sind, oder, wenn e = 2, R₃₅ C₄-C₁₂ Alkyl, 2-Butenyl-1,4, Xylylen, die Gruppen -(CH₂)₂-OOC-R₃₉-COO-(CH₂)₂-, -CH₂-OOC-R₄₀-COO-CH₂- oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R₃₉-O-CH₂-CH(OH)-CH₂- ist, wobei R₃₉ C₂-C₁₀ Alkyl, Phenyl, Cyclohexyl oder 2,2-Diphenylpropan und R₄₀ C₂-C₁₀ Alkyl, Xylylen oder Cyclohexyl bedeuten.

10. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine polymere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyester, Polyether, Polyamide, Polyamine, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyaminotriazine, Poly(meth)acrylate, Poly(meth)acrylamide und deren Copolymeren enthält, deren wiederkehrende Struktureinheiten eine Gruppe der Formel I enthalten oder über eine bivalente Gruppe entsprechend der Formel (I), worin R₁ eine freie Valenz bedeutet, verbunden sind, wobei im übrigen R und R₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

11. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel VIII



enthält, worin R₄₁ ein Rest der Formel IX bedeutet



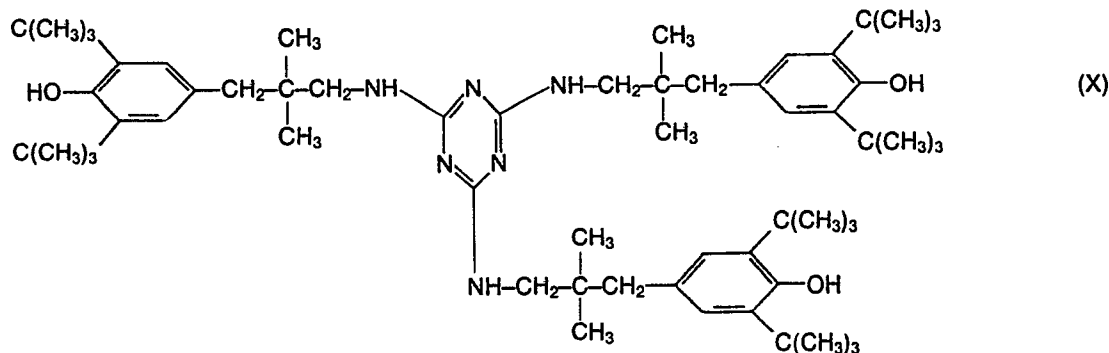
worin j 1 oder 2 ist und die Reste R und R₁ die in Anspruch 1 definierte Bedeutung besitzen.

12. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente ii) ein phenolisches Antioxidans ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol,
2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol),
2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-ethylphenol),
4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol),

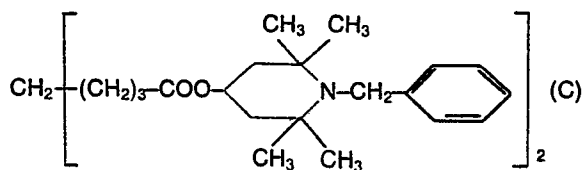
2,2-Bis-(2,6-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol],
 1,1-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,
 1,1,3-Tris-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan,
 Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-butyrat],
 4,4'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-3-methylphenol),
 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol,
 Triethylenglycol-bis-(3-methyl-5-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,
 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat,
 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-diethylester,
 N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexamethyldiamin,
 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],

oder das Phenol der Formel X

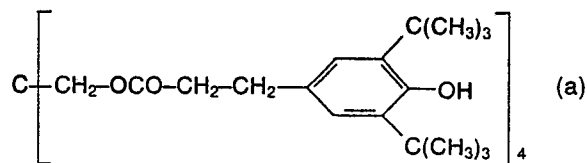


enthält.

13. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel C



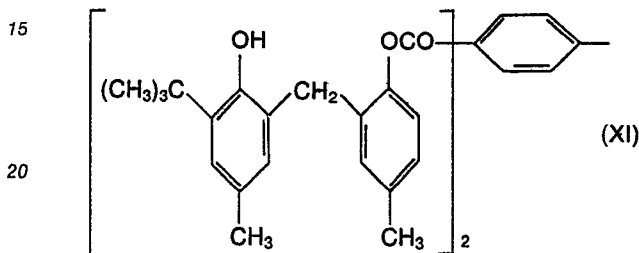
und als Komponente ii) eine Verbindung der Formel a



enthält.

14. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel A

1,6-Hexandiol-bis-[3-(2,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],
 Pentaerythritol-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],
 Pentaerythritol-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat),
 Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat,
 2-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-4,6-di-(octylthio)-triazin,
 2,4-Di-tert.-butylphenyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat),
 das Phenol der Formel XI



25

40

45

50

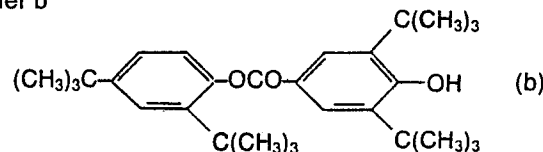
55

60

65

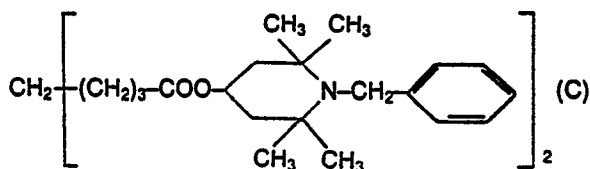
19

und als Komponente ii) eine Verbindung der Formel b

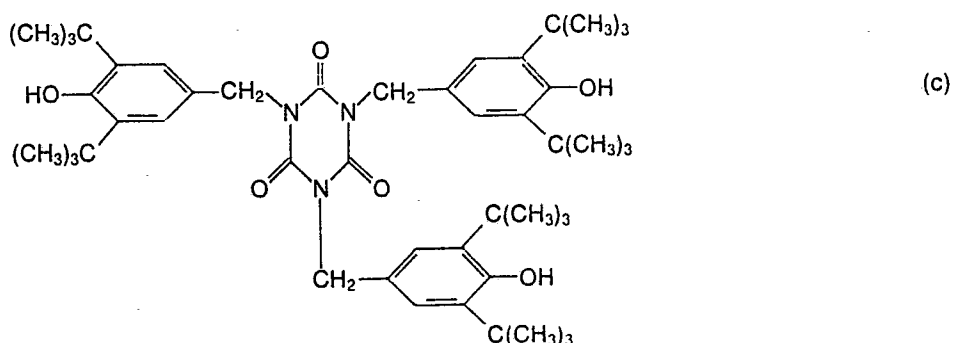


enthält.

15. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel C



und als Komponente ii) eine Verbindung der Formel c

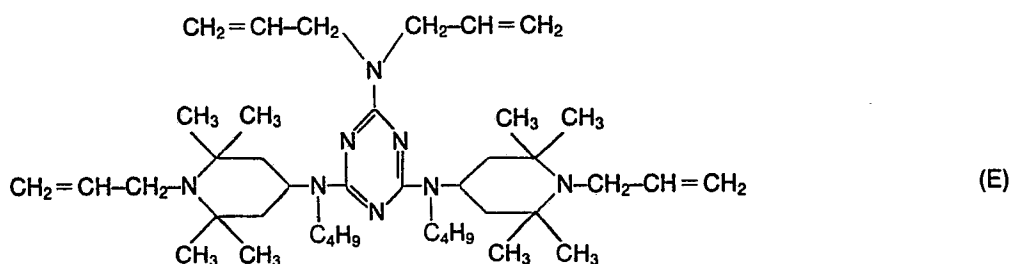


enthält.

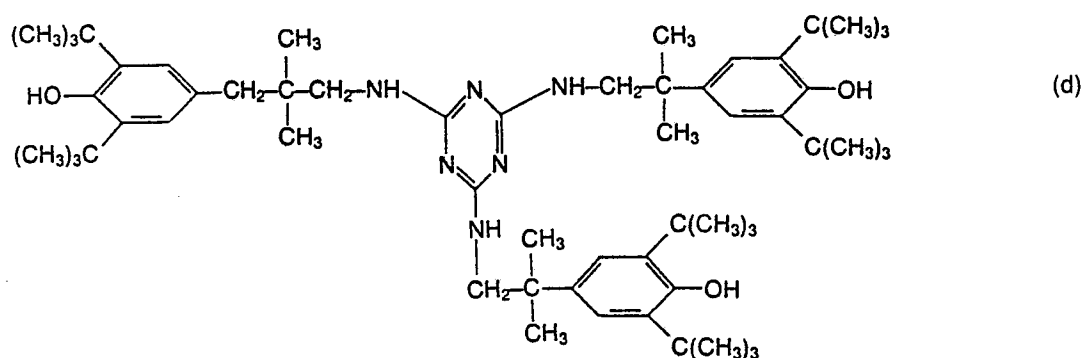
16. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

15

dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel E

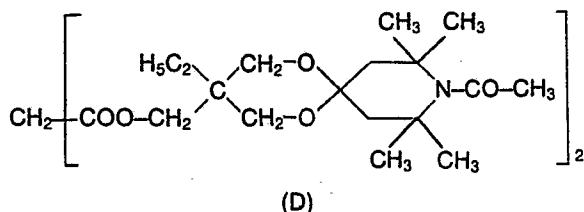


und als Komponente ii) eine Verbindung der Formel d

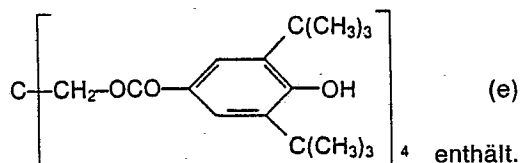


enthält.

17. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel D



und als Komponente ii) eine Verbindung der Formel e



45

18. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Stabilisatorgemisch i) + ii) in Kombination mit Blaugrün-, Purpur- und Gelbkupplern enthält.

50

19. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Stabilisatorgemisch i) + ii) in Kombination mit Ultraviolettabsorbern enthält.

55

20. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ultraviolettabsorber Verbindungen von Benzophenon-, Acrylnitril-, Thiazolidon-, Benzotriazol-, Oxazol-, Thiazol- oder Imidazoltyp sind.

60

21. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Stabilisatorgemisch i) und ii) in Kombination mit Blaugrün-, Purpur- und Gelbkupplern und mit UV-Absorbern in der gleichen Schicht enthält.

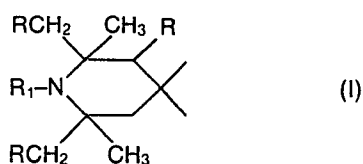
65

22. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 2000 mg des Stabilisatorgemisches i) und ii) pro m² der Schicht enthält, in die es eingearbeitet ist.

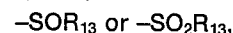
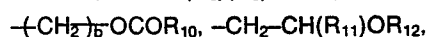
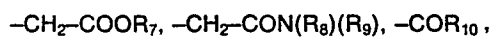
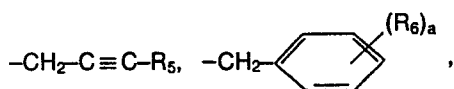
23. Verfahren zur Herstellung von photographischen Farbbildern durch bildmässige Belichtung und Farbentwicklung eines farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials gemäss Anspruch 1.

Claims

1. A colour-photographic recording material which, in at least one light-sensitive silver halide emulsion layer, one interlayer and/or one protective layer, contains a stabiliser mixture comprising i) a compound which contains at least one group of the formula I

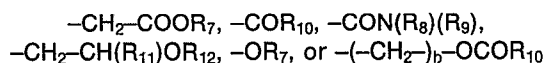


or a polymer, the recurring structural units of which contain a group of the formula I or are linked via a bivalent group corresponding to the formula I, in which R₁ is a free valency and in which, moreover, R is hydrogen or methyl and R₁ is methyl, a group $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_2)=\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$,



a and b one of the numbers 0, 1 or 2, R₂, R₃ and R₄ independently of one another are hydrogen or C₁-C₃ alkyl, R₅ is hydrogen or methyl, R₆ is C₁-C₄ alkyl, R₇ is C₁-C₁₂ alkyl, allyl, benzyl or cyclohexyl, R₈ is C₁-C₁₂ alkyl, allyl, cyclohexyl, benzyl or phenyl, R₉ is hydrogen, C₁-C₁₂ alkyl or allyl, or R₈ and R₉, together with the N atom to which they are linked, form a 5-membered or 6-membered heterocyclic ring, and R₁₀ is hydrogen, C₄-C₁₂ alkyl, C₂-C₆ alkenyl, chloromethyl, C₅-C₈ cycloalkyl, C₇-C₁₄ aralkyl or C₇-C₁₀ alkylphenyl, R₁₁ is hydrogen, C₁-C₄ alkyl, C₂-C₁₃ alkoxymethyl, phenyl or phenoxyethyl, R₁₂ is hydrogen, C₁-C₁₂ alkyl, $-\text{COR}_{10}$ or $-\text{CON}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, R₈, R₉ and R₁₀ being as defined above and R₁₃ is C₁-C₁₂ alkyl, phenyl or C₇-C₁₄ alkaryl, and ii) a phenolic antioxidant.

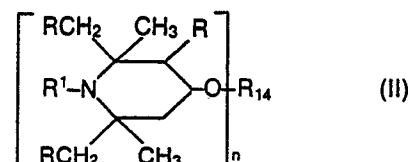
2. A colour-photographic recording material according to claim 1, wherein, in the formula I, R₁ is allyl, benzyl or a group



b is one of the numbers 0, 1 or 2, R₇ is C₁-C₄ alkyl,

allyl or benzyl, R₈ is C₁-C₄ alkyl, allyl or cyclohexyl, R₉ is C₁-C₁₂ alkyl or allyl, or R₈ and R₉, together with the N atom to which they are linked, form a morpholine or piperidine radical, and R₁₀ is C₁-C₁₂ alkyl, vinyl, cyclohexyl, benzyl or phenyl, R₁₁ is hydrogen, methyl or phenyl and R₁₂ is hydrogen, methyl or a group $-\text{CON}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$, R₈ and R₉ being as already defined in this claim.

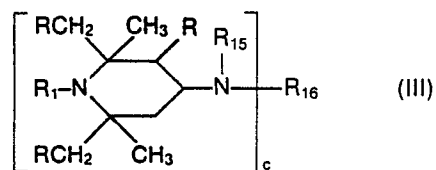
3. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a component of the formula II



in which n is one of the numbers 1 to 4, R and R₁ are as defined for claim 1 and, if n = 1, R₁₄ is hydrogen, C₁-C₁₂ alkyl, cyanoethyl, benzyl, glycidyl, a monovalent radical of a saturated or unsaturated aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic carboxylic acid, carbamic acid or phosphorus-containing acid or a monovalent silyl radical or, if n = 2, R₁₄ is C₂-C₁₂ alkenylene, C₄-C₈ alkenylene, xylylene, a divalent radical of a saturated or unsaturated aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic dicarboxylic acid, dicarbamic acid or phosphorus-containing acid or a divalent silyl radical or, if n = 3, R₁₄ is a trivalent radical of an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic tricarboxylic acid, an aromatic tricarbamic acid or a phosphorus-containing acid or a trivalent silyl radical or, if n = 4, R₁₄ is a tetravalent radical of an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic tetracarboxylic acid.

4. A colour-photographic recording material according to claim 3, wherein, in the compound of the formula II, n is the number 1 or 2 and R₁₄, if n = 1, is a radical of an aliphatic carboxylic acid having 2-18 C-atoms, a cycloaliphatic carboxylic acid having 5-12 C atoms or an aromatic carboxylic acid having 7-15 C atoms or, if n = 2, is a radical of an aliphatic dicarboxylic acid having 2-12 C atoms, a cycloaliphatic or aromatic dicarboxylic acid having 8-14 C atoms or an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic dicarbamic acid having 8-14 C atoms.

5. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula III



in which c is the number 1 or 2, R and R₁ are as defined in claim 1, R₁₅ is C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₈ cycloalkyl, C₇-C₈ aralkyl, C₂-C₁₈ alkynoyl or benzoyl and, if c = 1, R₁₆ is C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₈ cycloalkyl, C₂-C₈ alkenyl which is unsubstituted or substituted

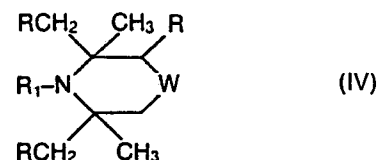
by a cyano group, carbonyl group or carbamide group, glycidyl, a group of the formulae $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$, $-\text{COO}-\text{Z}$ or $-\text{CONH}-\text{Z}$, in which Z is hydrogen, methyl or phenyl, and, if $c = 2$, R_{16} is C_2-C_{12} alkylene, C_6-C_{12} arylene, xylylene, a group

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ or a group

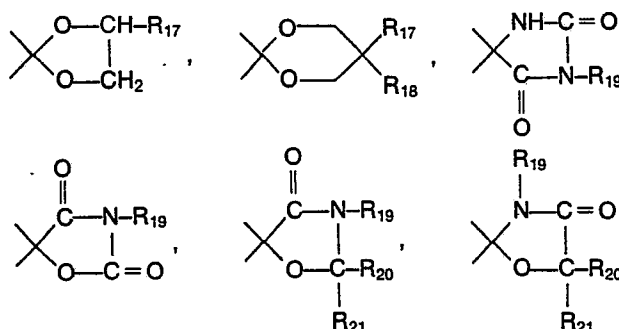
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$, in which X is C_2-C_{10} alkylene, C_6-C_{15} arylene or C_6-C_{12} cycloalkylene, or, provided that R_{15} is not alkanoyl, alkenoyl or benzoyl, R_{16} can also be a divalent radical of an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic dicarboxylic acid or dicarbamic acid, or, if $c = 1$, R_{15} and R_{16} together can be the cyclic

radical of an aliphatic or an aromatic 1,2- or 1,3-dicarboxylic acid.

6. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula IV

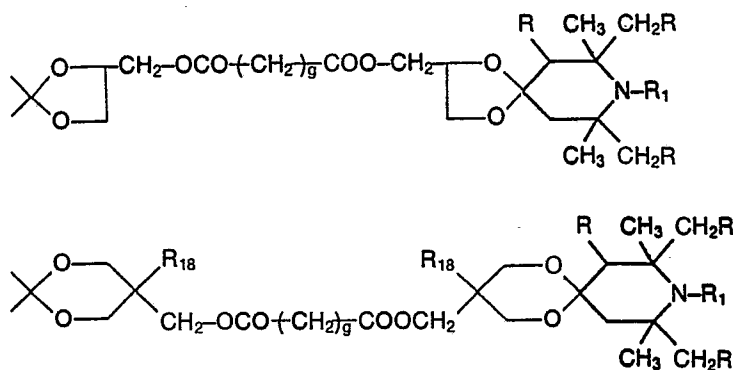


in which R and R_1 are as defined in claim 1 and W is one of the groups

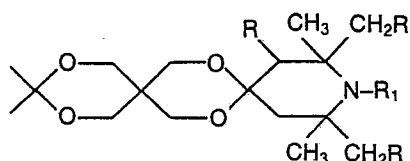


in which R_{17} is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, a group $-\text{CH}_2-\text{OCOR}_{22}$, wherein R_{22} is hydrogen, C_1-C_4 alkyl, C_2-C_6 alkenyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl or chloromethyl, a group $-\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(\text{O})_q\text{R}_{23}$, wherein R_{23} is C_1-C_4 alkyl, p-tolyl or phenyl and q is the number 1 or 2, where R_{17} is a group $-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{NHR}_{24}$ wherein R_{24} is hydrogen or C_1-C_4 alkyl, R_{18} is hydrogen or C_1-C_4 alkyl, R_{19} is

hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_4 alkoxyalkyl, C_5-C_8 cycloalkyl, allyl or benzyl, R_{20} is hydrogen, C_1-C_{12} alkyl, C_5-C_8 cycloalkyl or benzyl, R_{21} is C_1-C_{12} alkyl, C_5-C_8 cycloalkyl or phenyl or R_{20} and R_{21} , together with the C atom to which they are linked, form a C_5-C_{12} cycloalkane or alkylcycloalkane ring, and W can additionally also be one of the groups of the formulae

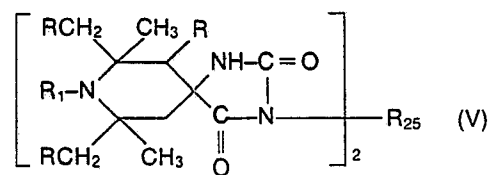


or



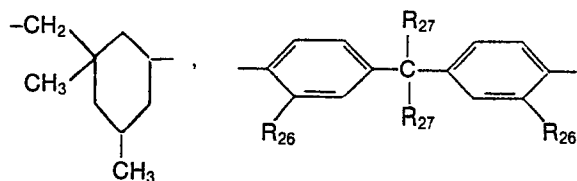
in which g is one of the numbers 1 to 12.

7. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula V

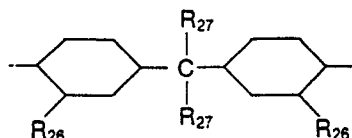


in which R and R_1 are as defined in claim 1 and R_{25} is a group C_rH_{2r} , in which r is a number from 2 to 12, or C_4-C_8 alkenylene, C_4-C_8 alkynylene, phenylene, xylylene, bitolylene, C_5-C_{12} cycloalkylene or a group $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY})\text{CH}_2-(\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OY})\text{CH}_2)_z-$,

wherein Y is hydrogen, C₁-C₁₈ alkyl, allyl, benzyl, C₂-C₁₂ alkanoyl or benzoyl, or R₂₅ is a group -CONH-B-NHCO-, wherein B is a group C₁H_{2r}, phenylene, naphthylene, tolylene or a group of the formulae

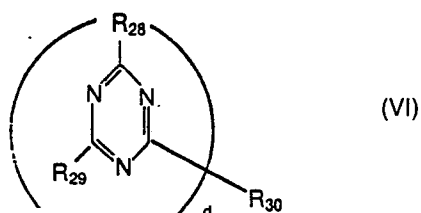


or

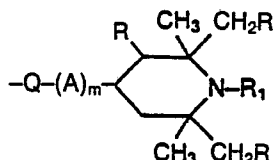


in which R₂₆ is hydrogen or methyl and R₂₇ is hydrogen, methyl or ethyl.

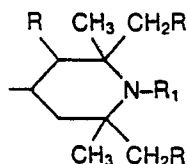
8. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula VI



in which d is the number 1 or 2 and R₂₈ is a group of the formula

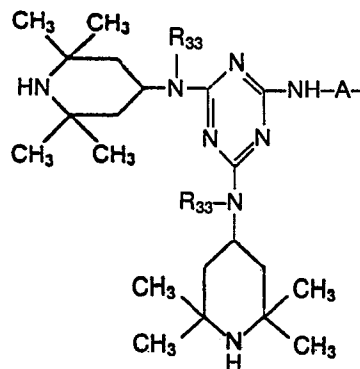


in which R and R₁ are as defined in claim 1, Q is -O- or -N(R₃₁)-, A is C₂-C₆ alkylene and m is the number 0 or 1, R₂₉ is one of the groups R₂₈, -NR₃₁R₃₂, -OR₃₃, -NHCH₂OR₃₃ or -N(CH₂OR₃₃)₂, R₃₀ is, if d = 1, one of the groups R₂₈ or R₂₉ and, if d = 2, is the group -Q-D-Q-, in which D is C₂-C₆ alkylene which is uninterrupted or is interrupted by -N(R₃₄)-, R₃₁ is hydrogen, C₁-C₁₂ alkyl, allyl, cyclohexyl, benzyl or C₁-C₄ hydroxyalkyl or a group of the formula



R₃₂ is C₁-C₁₂ alkyl, allyl, cyclohexyl, benzyl or C₁-C₄ hydroxyalkyl, R₃₃ is C₁-C₁₂ alkyl or phenyl and R₃₄ is hydrogen or the group -CH₂OR₃₃, or R₃₁ and R₃₂ together are C₄-C₅ alkylene or oxaalkylene, or R₃₁ and R₃₂ can also each be a group of the formula

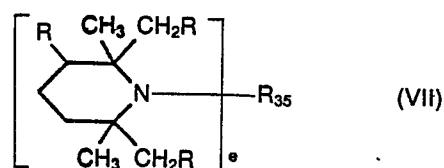
5



10

15

9. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula VII

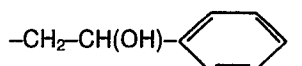


20

25

in which e is the number 1 or 2, R is hydrogen or methyl and R₃₅ is, if e = 1, C₄-C₁₈ alkyl, C₇-C₁₂ aralkyl, the group -CO-R₃₆ or C₁-C₄ alkyl substituted by -CN, -COOR₃₇, -OH, -OCOR₃₈ or

30



35

in which R₃₆ is C₁-C₁₂ alkyl, C₂-C₄ alkenyl or phenyl, R₃₇ is C₁-C₁₈ alkyl, R₃₈ is C₁-C₁₈ alkyl, C₂-C₁₀ alkenyl, cyclohexyl, benzyl or C₆-C₁₀ aryl, or, if e = 2, R₃₅ is C₄-C₁₂ alkylene, but-2-en-1,4-ylene, xylylene, one of the groups -(CH₂)₂-OOC-R₃₉-COO-(CH₂)₂, -CH₂-OOC-R₄₀-COO-CH₂- or -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R₃₉-O-CH₂-CH(OH)-CH₂, R₃₉ being C₂-C₁₀ alkylene, phenylene, cyclohexylene or 2,2-diphenylenepropane and R₄₀ being C₂-C₁₀ alkylene, xylylene or cyclohexylene.

40

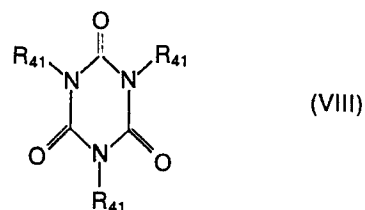
45

10. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a polymeric compound selected from the group comprising polyesters, polyethers, polyamides, polyamines, polyurethanes, polyureas, polyaminotriazines, poly(meth)acrylates, poly(meth)acrylamides and copolymers thereof, the recurring structural units of which contain a group of the formula I or are linked via a bivalent group of the formula (I) in which R₁ is a free valency, R and R₁ in other respects being as defined in claim 1.

50

55

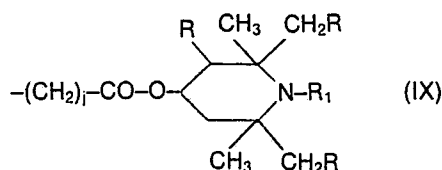
11. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula VIII



60

65

in which R_{41} is a radical of the formula IX

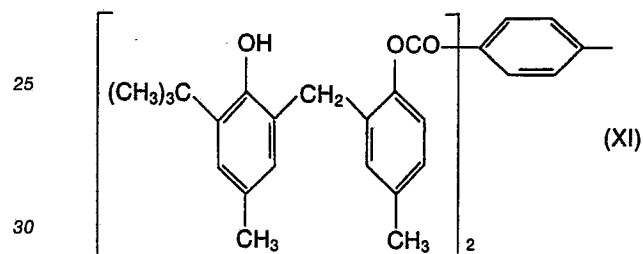


in which j is 1 or 2 and the radicals R and R_1 are as defined in claim 1.

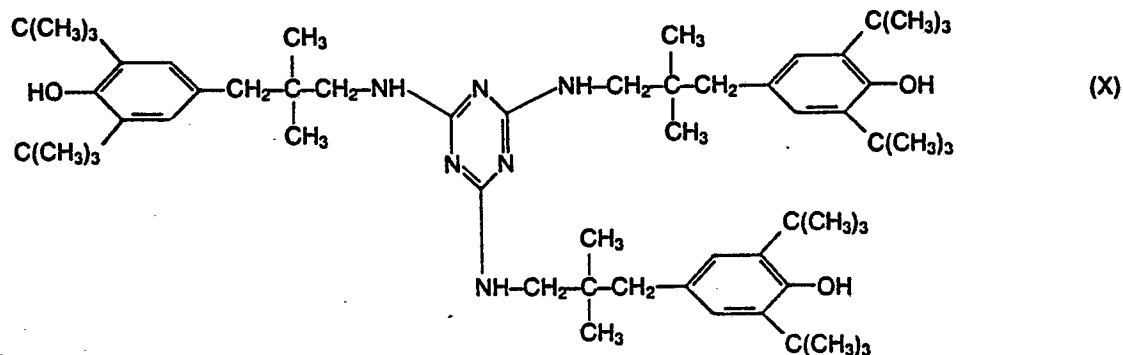
12. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component ii), a phenolic antioxidant selected from the group comprising

2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol,
2,2'-methylene-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol),
2,2'-methylene-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol),
4,4'-methylene-bis-(2,6-di-tert-butylphenol),
2,2-bis-(2,6-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propane,
2,2'-methylene-bis-[4-methyl-6-(α -methyl-cyclohexyl)-phenol],
1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butane,
1,1,3-tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butane,
ethylene glycol bis-[3,3-bis-(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-butyrate],
4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol),
1,3,5-tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzene,
tri-ethylene glycol bis-(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate,

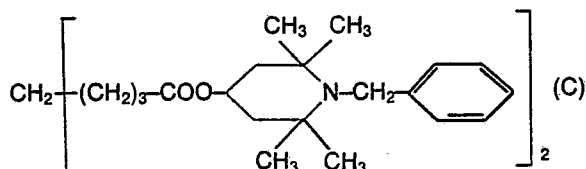
1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurate,
diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonate,
N,N'-di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexamethyldiamine,
3-thia-1,5-pentanediol-bis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate],
1,6-hexanediol-bis-[3-(2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate],
pentaerythritol tetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate],
pentaerythritol tetrakis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate),
octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate,
2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-4,6-di-(octylthio)-triazine,
2,4-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate,
the phenol of the formula XI,



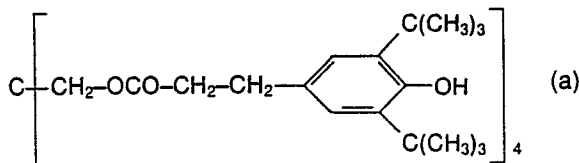
or the phenol of the formula X



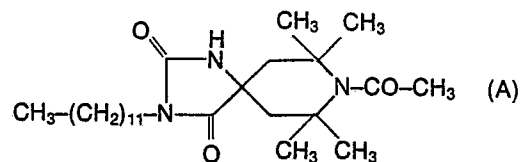
13. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula C



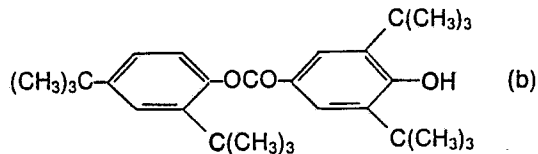
and, as the component ii), a compound of the formula a



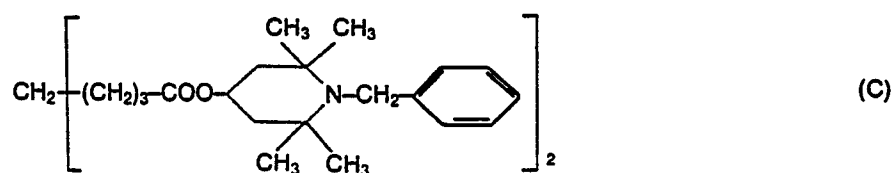
14. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula A



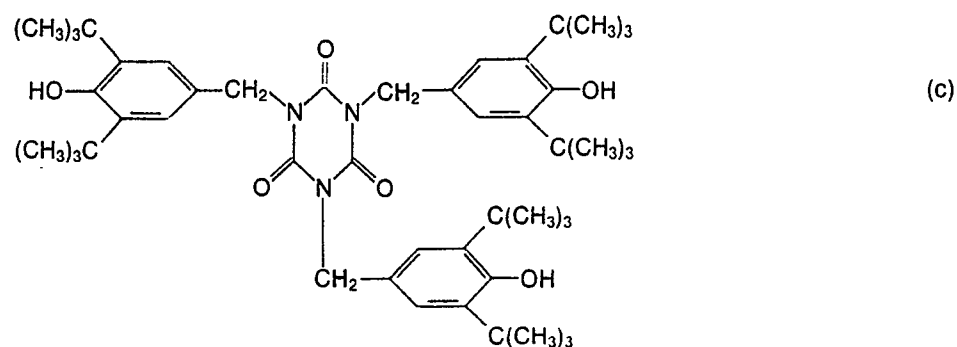
and, as the component ii), a compound of the formula b



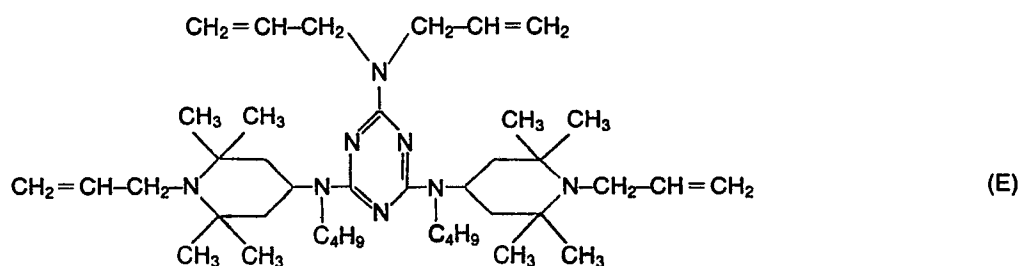
15. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula C



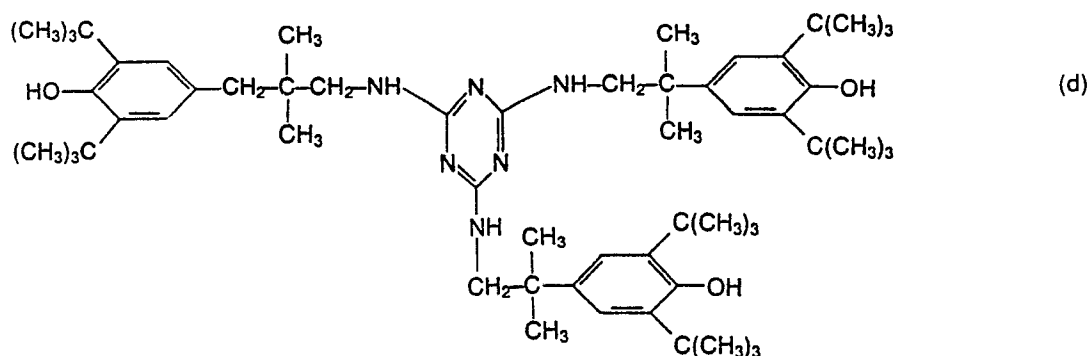
and, as the component ii), a compound of the formula c



16. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula E

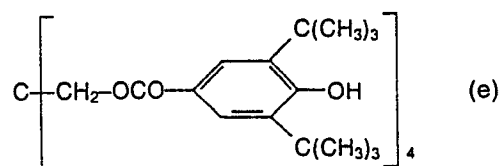
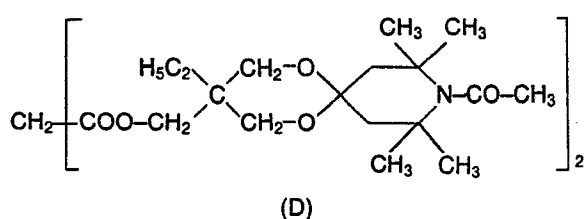


and, as the component ii), a compound of the formula d



17. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains, as the component i), a compound of the formula D

and, as the component ii), a compound of the formula e



18. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains the stabiliser

mixture i) + ii) in combination with cyan, magenta and yellow couplers.

19. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains the stabiliser mixture i) + ii) in combination with ultraviolet absorbers.

20. A colour-photographic recording material according to claim 19, wherein the ultraviolet absorbers are compounds of the benzophenone, acrylonitrile, thiazolidone, benzotriazole, oxazole, thiazole or imidazole types.

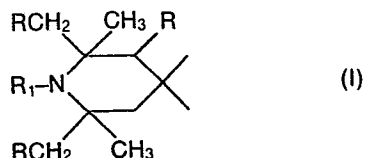
21. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains the stabiliser mixture i) and ii) in combination with cyan, magenta and yellow couplers and with ultraviolet absorbers in the same layer.

22. A colour-photographic recording material according to claim 1, which contains 1 to 2,000 mg of the stabiliser mixture i) and ii) per m² of the layer into which the stabiliser mixture is incorporated.

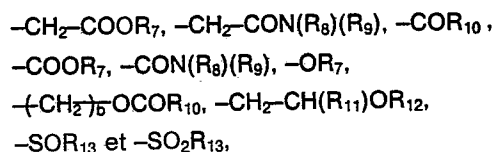
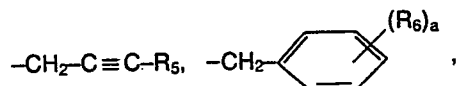
23. A process for the production of photographic colour images by imagewise exposure and colour development of the colour-photographic recording material according to claim 1.

Revendications

1. Matière d'enregistrement pour photographie en couleurs qui, dans au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent photosensible, une couche intermédiaire et/ou une couche protectrice, renferme un mélange stabilisant contenant: i) un composé qui contient au moins un radical de formula I:



ou un polymère dont les unités structurales répétées (motifs) contiennent un radical de formule I ou sont unies par un radical bivalent correspondant à la formula I dans laquelle R₁ représente une liaison libre, les symboles R et R₁ présents dans ladite formule I ayant par ailleurs les significations suivantes: R représente l'hydrogène ou un méthyle et R₁ représente un méthyle ou un radical répondant à l'une des formules suivantes: -CH(R₂)=C(R₃)(R₄),

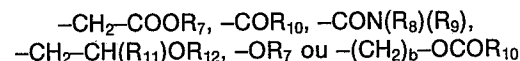


dans lesquelles: a et b représentent chacun un nombre égal à 0, à 1 ou à 2, R₂, R₃ et R₄ représen-

tent chacun, indépendamment les uns des autres, l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₃, R₅ représente l'hydrogène ou un méthyle, R₆ représente un alkyle en C₁-C₄, R₇ représente un alkyle en C₁-C₁₂, un allyle, un benzyle ou un cyclohexyle, R₈ représente un alkyle en C₁-C₁₂, un allyle, un cyclohexyle, un benzyle ou un phényle, R₉ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂ ou un allyle, ou R₈ et R₉ forment ensemble, et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle à cinq ou six maillons, R₁₀ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂, un alcényle en C₂-C₆, un chlorométhylène, un cycloalkyle en C₅-C₈, un aralkyle en C₇-C₁₄ ou un alkylphényle en C₇-C₁₀, R₁₁ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₄, un alcoxyméthyle en C₂-C₁₃, un phényle ou un phénoxyméthyle, R₁₂ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂, un radical -COR₁₀ ou un radical -CON-(R₈)(R₉), dans lesquels R₈, R₉ et R₁₀ ont les significations précédemment données, et R₁₃ représente un alkyle en C₁-C₁₂, un phényle ou un alkylaryle en C₇-C₁₄, et

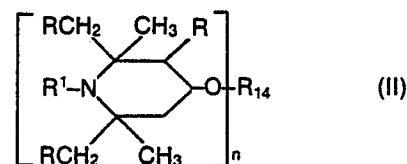
ii) un anti-oxydant phénolique.

2. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce que, dans la formule I: R₁ représente un allyle, un benzyle ou un radical



b représente un nombre égal à 0, à 1 ou à 2, R₇ représente un alkyle en C₁-C₄, un allyle ou un benzyle, R₈ représente un alkyle en C₁-C₄, un allyle ou un cyclohexyle, R₉ représente un alkyle en C₁-C₁₂ ou un allyle, ou R₈ et R₉ forment ensemble, et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un radical de morpholine ou de pipéridine, R₁₀ représente un alkyle en C₁-C₁₂, un vinyle, un cyclohexyle, un benzyle ou un phényle, R₁₁ représente l'hydrogène, un méthyle ou un phényle et R₁₂ représente l'hydrogène, un méthyle ou un radical -CON(R₈)(R₉), dans lequel R₈ et R₉ ont les significations qui viennent d'être données dans cette revendication.

3. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé répondant à la formule II:

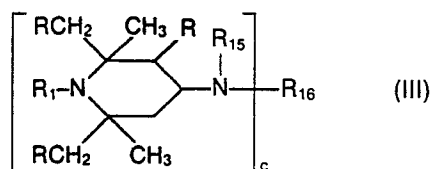


dans laquelle n désigne un nombre égal à 1, à 2, à 3 ou à 4, R et R₁ ont les significations qui leur ont été données à la revendication 1 et R₁₄ représente: lorsque n est égal à 1, l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂, un cyanéthyle, un benzyle, un glycidyle, un radical univalent d'un acide carboxylique aromatique, araliphatique, cycloaliphatique ou aliphatique, saturé ou insaturé, d'un acide carbamique ou

d'un acide contenant du phosphore, ou un radical silyle univalent, lorsque n est égale à 2, un alkylène en C₂-C₁₂, un alcényle en C₄-C₈, un xylène, un radical bivalent d'un acide dicarboxylique aromatique, araliphatique, cycloaliphatique ou aliphatique, saturé ou insaturé, d'un acide bis-carbamique ou d'un acide contenant du phosphore, ou un radical silyle bivalent, lorsque n est égal à 3, un radical trivalent d'un acide tricarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, d'un acide tris-carbamique aromatique ou d'un acide contenant du phosphore, ou un radical silyle trivalent, ou lorsque n est égal à 4, un radical quadrivalent d'un acide tétracarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

4. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce que, dans le composé de formule II, n représente le nombre 1 ou le nombre 2 et R₁₄ représente, dans le cas où n est égal à 1, un radical d'acide carboxylique aliphatique en C₂-C₁₈, d'acide carboxylique cycloaliphatique en C₅-C₁₂ ou d'acide carboxylique aromatique en C₇-C₁₅, ou, lorsque n est égal à 2, un radical d'acide dicarboxylique aliphatique en C₂-C₁₂, d'acide dicarboxylique cycloaliphatique ou aromatique en C₈-C₁₄, ou d'acide bis-carbamique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique en C₈-C₁₄.

5. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé répondant à la formule III.



dans laquelle c désigne le nombre 1 ou le nombre

5

10

15

20

25

30

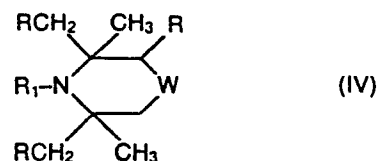
35

40

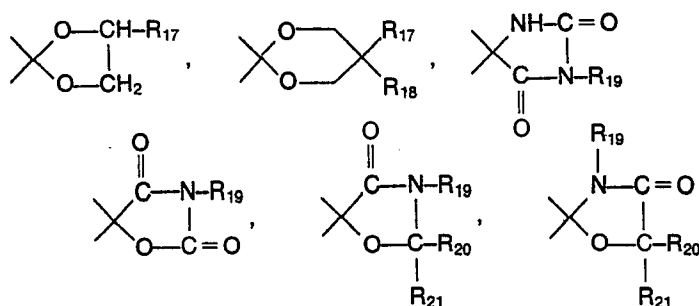
2, R et R₁ ont les significations qui leur ont été données à la revendication 1, R₁₅ représente un alkyle en C₁-C₁₂, ou cycloalkyle en C₅-C₈, un aralkyle en C₇ ou C₈, un alcanoyle en C₂-C₁₈ ou un benzoyle, et R₁₆ représente, dans le cas où c est égal à 1, un alkyle en C₁-C₁₂, un cycloalkyle en C₅-C₈, un alcényle en C₂-C₈ non substitué ou porteur d'un radical cyano, carbonyle ou carbamoyle, un glycidyle, ou un radical répondant à l'une des formules -CH₂-CH(OH)-Z, -COO-Z ou -CONH-Z dans lesquelles Z représente l'hydrogène, un méthyle ou un phényle, et, lorsque c est égal à 2, un alkylène en C₂-C₁₂, un arylène en C₆-C₁₂, un xylène, un radical -CH₂-CH(OH)-CH₂- ou un radical

-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-X-O-CH₂-CH(OH)-CH₂- dans lequel X représente un alkylène en C₂-C₁₀, un arylène en C₆-C₁₅ ou un cycloalkylène en C₆-C₁₂, ou encore, à la condition que R₁₅ ne soit ni un alcanoyle, ni un alcényle, ni un benzoyle, R₁₆ peut également représenter un radical bivalent d'acide bis-carbamique ou dicarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, ou encore R₁₅ et R₁₆, dans le cas où c est égal à 1, peuvent former ensemble le radical cyclique d'un acide dicarboxylique-1,2 ou -1,3 aliphatique ou aromatique.

6. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé répondant à la formule IV:



dans laquelle R et R₁ ont les significations qui leur ont été données à la revendication 1 et W représente l'un des radicaux suivants:



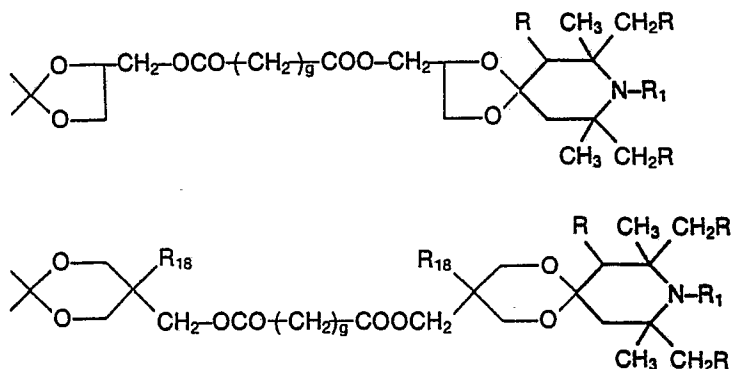
dans lesquels R₁₇ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂, un radical -CH₂-OCOR₂₂ (dans lequel R₂₂ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₄, un alcényle en C₂-C₆, un cyclohexyle, un phényle, un benzyle ou un chlorométhyle), un radical -CH₂O-S(O)_qR₂₃ (dans lequel R₂₃ représente un alkyle en C₁-C₄, un p-tolyloxy ou un phényle et q le nombre 1 ou le nombre 2), ou R₁₇ représente un radical -CH₂OCO-NHR₂₄ (dans lequel R₂₄ représente l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄), R₁₈ représente l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄, R₁₉

55

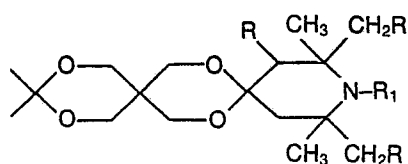
60

65

représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂, un alcoxyalkyle en C₃ ou C₄, un cycloalkyle en C₅-C₈, un allyle ou un benzyle, R₂₀ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂, un cycloalkyle en C₅-C₈ ou un benzyle, R₂₁ représente un alkyle en C₁-C₁₂, un cycloalkyle en C₅-C₈ ou un phényle, ou R₂₀ et R₂₁ forment ensemble, et avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un cycle de cycloalcane en C₅-C₁₂ ou d'alkyl-cycloalcane, et W peut en outre représenter un radical répondant à l'une des formules suivantes:

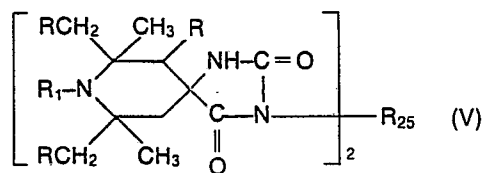


et

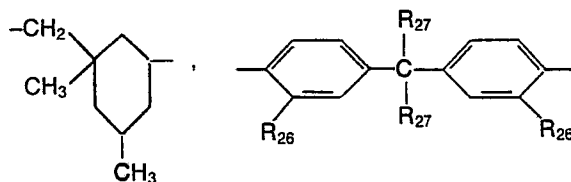


où g désigne un nombre de 1 à 12.

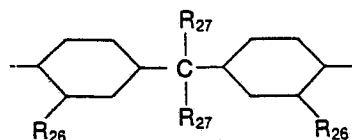
7. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé répondant à la formule V:



dans laquelle R et R₁ ont les significations qui leur ont été données à la revendication 1, et R₂₅ représente un radical C_rH_{2r}, dans lequel r désigne un nombre de 2 à 12, ou R₂₅ représente un alcényle en C₄-C₈, un alcynyle en C₄-C₈, un phényle, un xylène, un bitolène, un cycloalkyle en C₅-C₁₂, un radical -CH₂CH(OY)CH₂-(OCH₂-CH(OY)CH₂)₂ (dans lequel Y représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₈, un allyle, un benzyle, un alcanyle en C₂-C₁₂ ou un benzyle), ou R₂₅ représente un radical -CONH-B-NHCO- dans lequel B représente un radical C_rH_{2r}, un phényle, un naphtylène, un tolylène ou un radical répondant à l'une des formules:



et

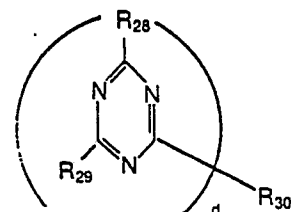


où R₂₆ représente l'hydrogène ou un méthyle et R₂₇ l'hydrogène, un méthyle ou un éthyle.

15

8. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé répondant à la formule VI:

20

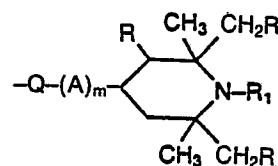


(VI)

25

dans laquelle d représente le nombre 1 ou le nombre 2, R₂₈ représente un radical de formule:

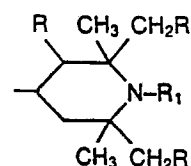
30



35

dans lequel R et R₁ ont les significations qui leur ont été données à la revendication 1, Q représente -O- ou -N(R₃₁)-, A représente un alkylène en C₂-C₆ et m représente le nombre 0 ou le nombre 1, R₂₉ représente un radical R₂₈, -NR₃₁R₃₂, -OR₃₃, -NHCH₂OR₃₃ ou -N(CH₂OR₃₃)₂, et R₃₀ représente, dans le cas où d est égal à 1, un radical R₂₈ ou R₂₉ et, dans le cas où d est égal à 2, un radical -Q-D-Q- dans lequel D représente un alkylène en C₂-C₆ non interrompu ou interrompu par -N(R₃₄)-, R₃₁ représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₁₂, un allyle, un cyclohexyle, un benzyle, un hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou un radical de formule:

50

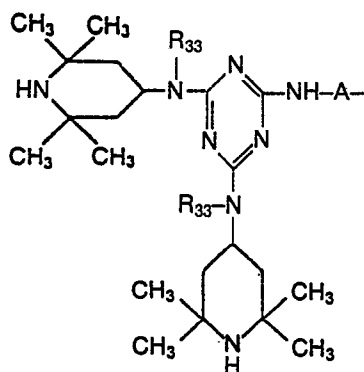


55

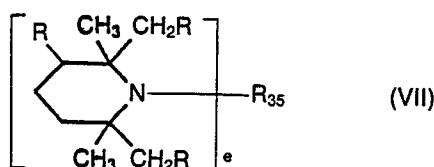
R₃₂ représente un alkyle en C₁-C₁₂, un allyle, un cyclohexyle, un benzyle ou un hydroxy-alkyle en C₁-C₄, R₃₃ représente un alkyle en C₁-C₁₂ ou un phényle et R₃₄ représente l'hydrogène ou un radical -CH₂-OR₃₃, ou encore R₃₁ et R₃₂ forment ensemble un alkylène en C₄ ou C₅ ou un oxa-alkylène, ou représentent chacun un radical de formule:

60

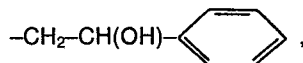
28



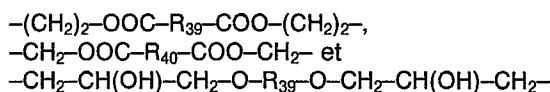
9. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé répondant à la formule VII:



dans laquelle e représente le nombre 1 ou le nombre 2, R représente l'hydrogène ou un méthyle et R₃₅ représente: lorsque e est égal à 1, un alkyle en C₄-C₁₈, un aralkyle en C₇-C₁₂, un radical -CO-R₃₆, ou un alkyle en C₁-C₄ porteur d'un radical -CN, -COOR₃₇, -OH, -OCOR₃₈ ou



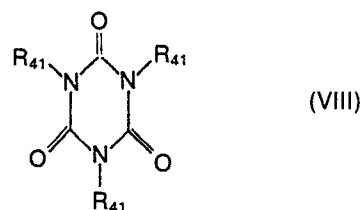
le symbole R₃₆ représentant un alkyle en C₁-C₁₂, un alcényle en C₂-C₄ ou un phényle, le symbole R₃₇ un alkyle en C₁-C₁₈, et le symbole R₃₈ un alkyle en C₁-C₁₈, un alcényle en C₂-C₁₀, un cyclohexyle, un benzyle ou un aryle en C₆-C₁₀, ou lorsque e est égal à 2, un alkylène en C₄-C₁₂, un butène-2 ylène-1,4- un xylène ou l'un des radicaux:



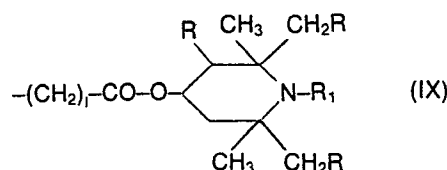
dans lesquels R₃₉ représente un alkylène en C₂-C₁₀, un phénylène, un cyclohexylène ou un propane-2,2 diphénylène et R₄₀ un alkylène en C₂-C₁₀, un xylène ou un cyclohexylène.

10. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé polymère pris dans l'ensemble constitué par les polyesters, les polyéthers, les polyamides, les polyamines, les polyuréthanes, les polyurées, les poly-amino-triazines, les poly-acrylates, les poly-méthacrylates, les poly-acrylamides, les poly-méthacrylamides et leurs copolymères, dont les unités structurales répétées contiennent un radical de formule I ou sont unies par un radical bivalent correspondant à la formule I dans laquelle R₁ représente une valence libre, les symboles R et R₁ ayant par ailleurs les significations qui leur ont été données à la revendication 1.

11. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i) un composé répondant à la formule VIII:



dans laquelle R₄₁ représente un radical de formule IX



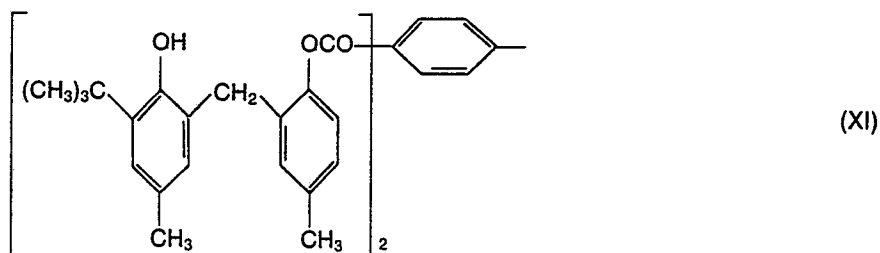
dans lequel j est égal à 1 ou à 2 et les symboles R et R₁ ont les significations qui leur ont été données à la revendication 1.

12. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante ii), un anti-oxydant phénolique pris dans l'ensemble constitué par:

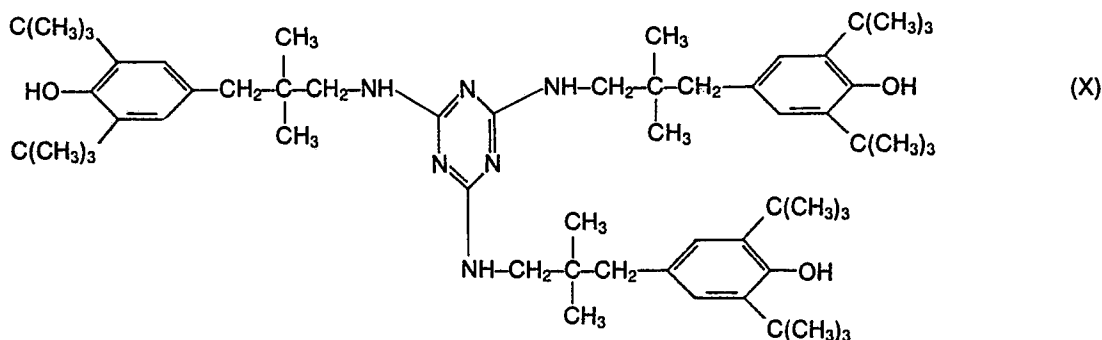
le di-tert-butyl-2,6-méthyl-4-phénol,
le méthylène-2,2'-bis-(tert-butyl-6-méthyl-4-phénol),
le méthylène-2,2'-bis-(tert-butyl-6-éthyl-4-phénol),
le méthylène-4,4'-bis-(di-tert-butyl-2,6-phénol),
le bis-(di-tert-butyl-2,6-hydroxy-4-phényl)-2,2-propane,
le méthylène-2,2'-bis-[méthyl-4-(α-méthylcyclohexyl)-6-phénol],
le bis-(tert-butyl-5-hydroxy-4-méthyl-2-phényl)-1,1-butane,
le tris-(tert-butyl-5-hydroxy-4-méthyl-2-phényl)-1,1,3-butane,
le bis-[bis-(tert-butyl-3-hydroxy-4-phényl)-3,3-butyrate] de l'éthylène-glycol,
le thio-4,4'-bis-(tert-butyl-6-méthyl-3-phénol),
le tris-(di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-benzyl)-1,3,5-triméthyl-2,4,6-benzène,
le bis-[(méthyl-3-tert-butyl-5-hydroxy-4-phényl)-propionate] du triéthylène-glycol,
l'isocyanurate de tris-(di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-benzyle),
le (di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-benzyl)-phosphonate de diéthyle,
la N,N'-bis-[(di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-phényl)-propionyl]-hexaméthylène-diamine,
le bis-[(di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-phényl)-3-propionate] du thia-3-pentane-diol-1,5,
le bis[(di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-phényl)-3-propionate] de l'hexane-diol-1,6,
le tétrakis-[(di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-phényl)-3-propionate] du pentaérythrol,
le tétrakis-(di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-benzoate) du pentaérythrol,

le (di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-phényl)-3-propionate d'octadécyle,
la (di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-anilino)-2-bis-(octylthio)-4,6-triazine,

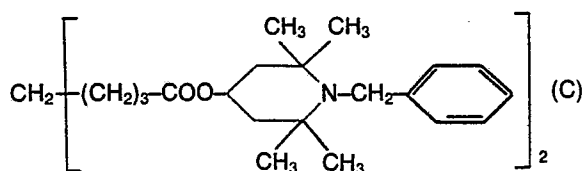
le di-tert-butyl-3,5-hydroxy-4-benzoate de di-tert-butyl-2,4-phényle,
le phénol de formule XI:



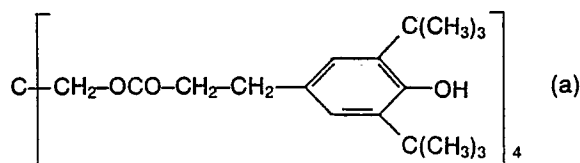
et le phénol de formule X:



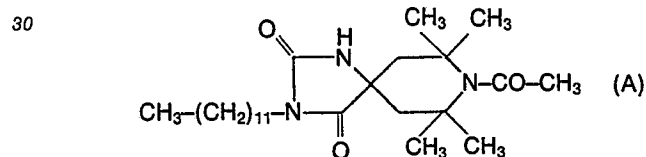
13. Matière d'enregistrement chromographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé de formule C:



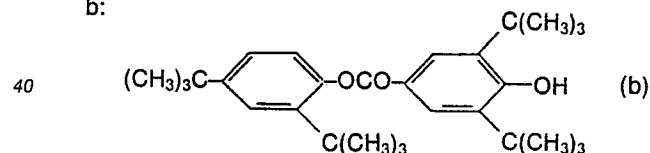
et, comme composante ii), un composé de formule a:



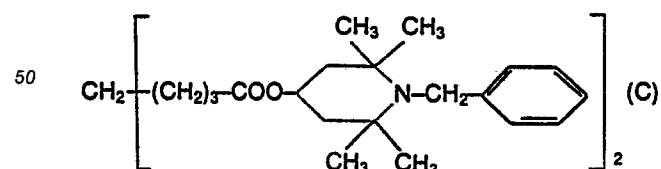
14. Matière d'enregistrement chromographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé de formule A:



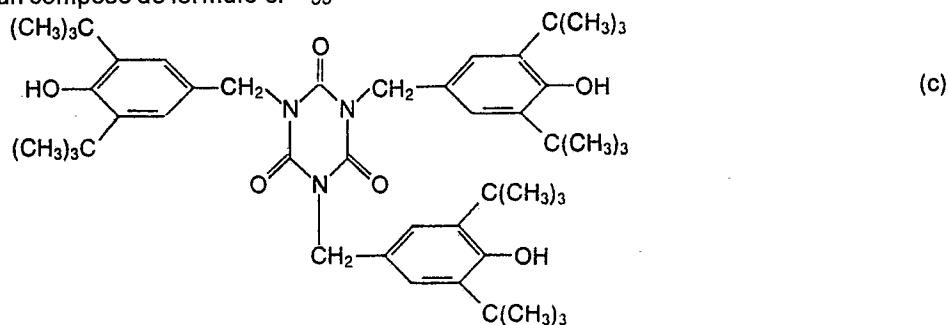
et, comme composante ii), un composé de formule b:



15. Matière d'enregistrement chromographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé de formule C:

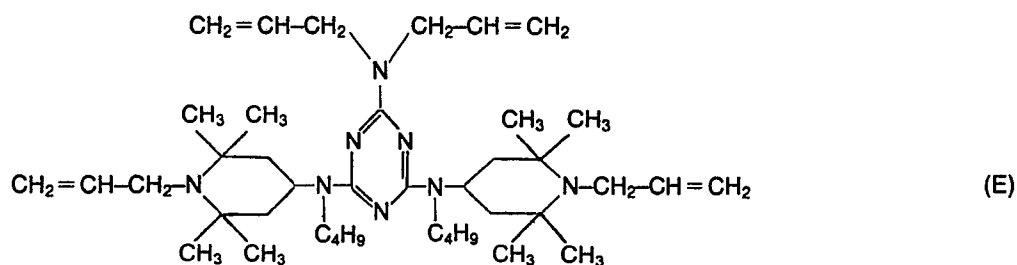


et, comme composante ii), un composé de formule c:

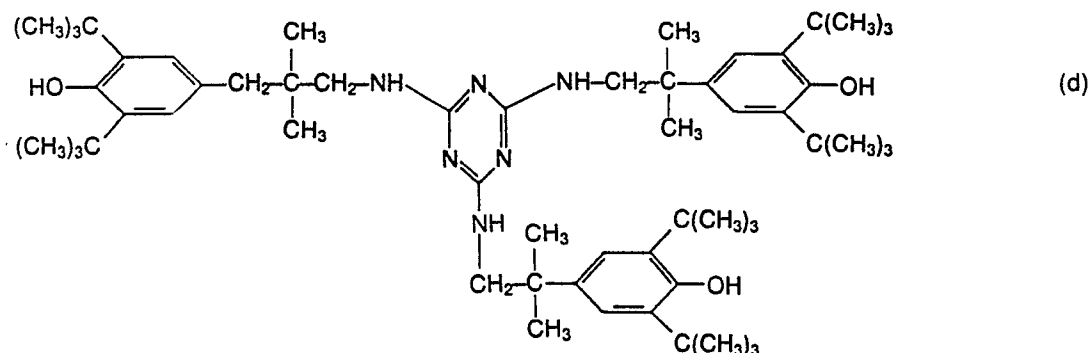


16. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en

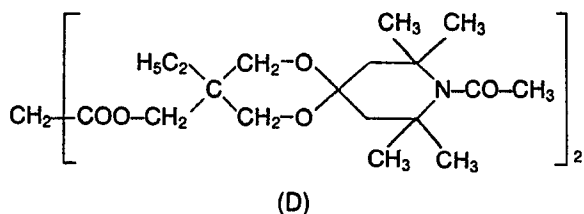
ce qu'elle contient, comme composante i), un composé de formule E:



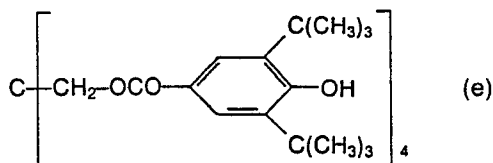
et, comme composante ii), un composé de formule d:



17. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, comme composante i), un composé de formule D:



et, comme composante ii), un composé de formule e:



18. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient le mélange stabilisant i) + ii) en association avec des copulateurs bleu vert, pourpre et jaune.

19. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en

ce qu'elle contient le mélange stabilisant i) + ii) en association avec des absorbeurs de rayons ultraviolets.

20. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 19, caractérisée en ce que les absorbeurs de rayons ultraviolets sont des composés du type de la benzophénone, de l'acrylonitrile, de la thiazolidone, du benzotriazole, de l'oxazole, du thiazole ou de l'imidazole.

21. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, dans la même couche, le mélange stabilisant formé de i) et de ii) en association avec des copulateurs bleu vert, pourpre et jaune et avec des absorbeurs de rayons ultraviolets.

22. Matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de 1 à 2000 mg du mélange stabilisant formé de i) et de ii) par mètre carré de la couche dans laquelle il est incorporé.

23. Procédé pour réaliser des photographies en couleurs par exposition à un rayonnement conformément à une image et développement chromogène, selon lequel on utilise une matière d'enregistrement chromophotographique selon la revendication 1.