

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **79810141.6**

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 7/26**

㉔ Anmeldetag: **31.10.79**

③① Priorität: **06.11.78 CH 11396/78**

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach, CH-4002 Basel (CH)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **14.05.80**
Patentblatt 80/10

⑦② Erfinder: **Leppard, David G., Dr., 6, route des Préalpes, CH-1723 Marly (CH)**
Erfinder: **Rasberger, Michael, Dr., Waltersgrabenweg 6, CH-4125 Riehen (CH)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT**

⑤④ **Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, Verfahren zu seiner Stabilisierung und Herstellung photographischer Farbbilder.**

⑤⑦ Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, einer Zwischenschicht und/oder einer Schutzschicht mindestens eine Piperidinverbindung mit einer oder mehreren alkylsubstituierten Phenolgruppen als Lichtschutzmittel enthält. Farbbilder, die durch bildmässige Belichtung und Entwicklung dieses farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials erhalten werden, zeigen eine gute Stabilität gegen die Einwirkung von sichtbarem und ultravioletttem Licht.

EP 0 011 051 A2

8-12105/TLS 196/+

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und/oder in mindestens einer der üblichen Hilfsschichten mindestens ein Lichtschutzmittel enthält.

Zur Herstellung farbphotographischer Bilder werden bekanntlich farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien, die in lichtempfindlichen Silberhalogenid-Emulsionsschichten gleichzeitig Farbkuppler enthalten, belichtet und mit einer aromatischen, primäre Aminogruppen enthaltenden Entwicklersubstanz entwickelt. Die oxydierte Entwicklersubstanz reagiert dann mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Bildfarbstoffes, wobei dessen Menge von der Menge des eingefallenen Lichtes abhängig ist.

Im allgemeinen wird ein lichtempfindliches photographisches Mehrschichtenmaterial verwendet, das aus einer rotempfindlichen Schicht, die den Blaugrünkuppler enthält, einer grünempfindlichen Schicht, die den Purpurkuppler enthält, und einer blauempfindlichen Schicht, die ihrerseits den Gelbkuppler enthält, besteht. Bei der Farbentwicklung entstehen dann die entsprechenden Farbstoffe mit den Farben blaugrün, purpur und gelb.

Gewöhnlich werden als Blaugrünkuppler Phenole oder α -Naphthole, als Purpurkuppler Pyrazolone und als Gelbkuppler Acylacetylamide eingesetzt. Die nach der Entwicklung gebildeten Farbstoffe sind dementsprechend Indophenole, Indamine oder Azomethine.

Die Lichtechtheit dieser Farbstoffe und damit auch die der erhaltenen farbphotographischen Bilder sowohl gegenüber ultravioletten als auch gegenüber sichtbarem Licht ist allerdings unbefriedigend.

Es sind deshalb bereits Verfahren bekannt geworden, um die farbphotographischen Bilder gegen die besonders schädliche Wirkung der Ultraviolettstrahlung (Wellenlängenbereich von etwa 300 bis 400 nm) durch Einarbeitung von Ultraviolettabsorbern in die photographischen Materialien zu schützen (DE-AS 1547863).

Zur Erzielung eines ausreichenden Lichtschutzes müssen allerdings relativ grosse Mengen der Ultraviolettabsorber eingesetzt werden, was in der Regel zur Folge hat, dass die Dicke der photographischen Schichten, in die die Ultraviolettabsorber eingearbeitet werden, erhöht werden muss. Für die photographischen Eigenschaften des Materials ist eine solche Massnahme jedoch höchst unerwünscht. Ein wirksamer Schutz gegen das Ausbleichen von Farbbildern durch sichtbares Licht wird durch die Ultraviolettabsorber ausserdem nicht erreicht.

Ein weiterer Nachteil der Verwendung relativ grosser Mengen von Ultraviolettabsorbern besteht darin, dass man grosse Lösungsmittelmengen braucht, um die erwünschte Feinverteilung dieser Verbindungen in den wässrigen Bindemittlemulsionen zu erreichen. Setzt man konzentrierte Lösungen der Ultraviolettabsorber ein, so besteht die Gefahr, dass sie sich bei der Einarbeitung in die Bindemittlemulsionen unkontrolliert, d. h. nicht in der

erwünschten Feinverteilung abscheiden und so ein gleichmässiger Schutz gegen ultraviolette Strahlung nicht erreicht werden kann.

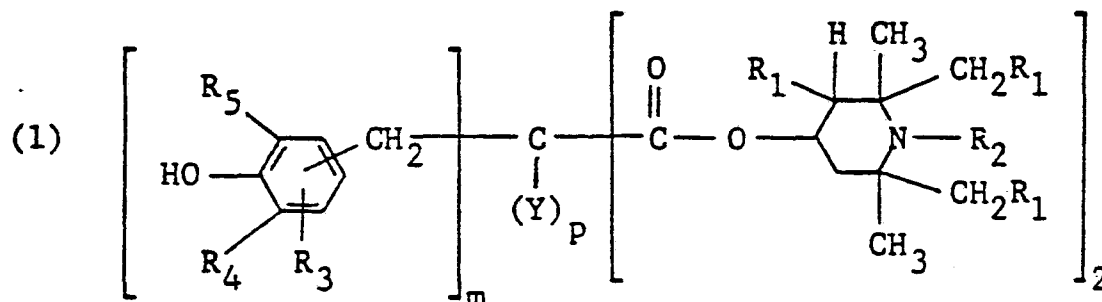
Auch die Neigung von Farbbildern, die unter Verwendung von Kupplern vom Pyrazolon- oder Phenoltyp gebildet werden, während der Lagerung Farbschleier zu bilden, wird durch die Ultraviolettabsorber nicht ausreichend verhindert.

Aus den DE-OS 2126187 und 2126954 werden als geeignete Verbindungen gegen das Ausbleichen von Farbphotographien spezielle Piperidinderivate vorgeschlagen. Der Lichtschutz, der sowohl gegen sichtbares als auch gegen ultraviolettes Licht erreicht werden soll, ist allerdings nur gering und vermag die gestellten Anforderungen nicht zu erfüllen.

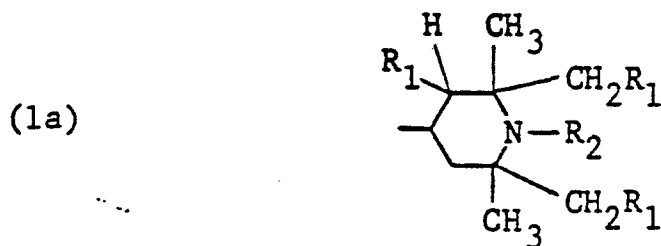
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein neues farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das besser wirksame Lichtschutzmittel sowohl gegen sichtbares als auch gegen ultraviolettes Licht enthält, um so die Lichtecktheit der aus diesen photographischen Aufzeichnungsmaterialien erhaltenen Farbbilder weiter zu verbessern (ein Ausbleichen der Farbstoffe zu verhindern) und ausserdem die unerwünschte Schleierbildung zu unterdrücken.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man die gestellte Aufgabe erfindungsgemäss dadurch lösen kann, dass man die Verbindungen der Formel (1), gegebenenfalls in Kombination mit bekannten Ultraviolettabsorbern, in relativ kleinen Mengen in farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien einarbeitet und so einen wirkungsvollen, dem Stand der Technik überlegenen Lichtschutz erreicht.

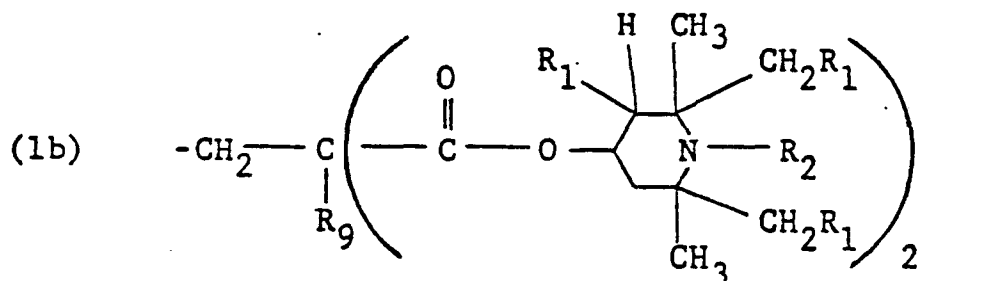
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein farb-
photographisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer
lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, einer
Zwischenschicht und/oder einer Schutzschicht mindestens eine
Piperidinverbindung als Lichtschutzmittel enthält, dadurch
gekennzeichnet, dass die Piperidinverbindung der Formel



entspricht, worin R_1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_2 Alkyl oder Hydroxyalkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkynyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Benzyl oder $\text{R}_6\text{CO}-$ ist, worin R_6 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, Chlormethyl, Cyclohexyl, Benzyl oder gegebenenfalls mit zwei Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Hydroxylgruppe substituiertes Phenyl oder Phenyläthyl ist, R_3 Wasserstoff oder Methyl ist, R_4 und R_5 je Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen sind, Y Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{COOR}_7$, worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 und R_7 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Äthyl oder der Rest der Formel



ist, worin R_1 und R_2 die angegebenen Bedeutungen haben, oder Y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{NHCOR}_8$, worin R_8 Methyl, Aethyl, Phenyl oder Benzyl ist, Y ferner Cyan, Benzyl oder ein Rest der Formel



worin R_1 und R_2 die angegebenen Bedeutungen haben, R_9 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Aethyl, m 1 oder 2 und p 1 oder 0 ist.

Gegebenenfalls können die Lichtschutzmittel auch in Kombination mit üblichen Ultraviolettabsorbern eingesetzt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner ein Verfahren zur Stabilisierung farbphotographischer Aufzeichnungsmaterialien durch Einarbeitung mindestens eines Lichtschutzmittels der Formel (1), gegebenenfalls in Kombination mit einem Ultraviolettabsorber, in mindestens eine lichtempfindliche und/oder Hilfschicht des Materials, ein Verfahren zur Herstellung von gegen die schädliche Einwirkung von Licht stabilisierten photographischen Farbbildern durch bildmässige Belichtung und Farbentwicklung der genannten Aufzeichnungsmaterialien sowie die so erhaltenen photographischen Farbbilder.

In den Verbindungen der Formel (1) ist R_1 je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl oder n-Butyl. Aethyl und insbesondere Methyl sind bevorzugt.

Ist R_2 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, so kommen in der Regel primäre Alkylgruppen wie die vorstehend genannten, ferner z.B. n-Amyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl in Frage. Für die Bedeutung

Hydroxyalkyl gelten die analogen Reste.

R_2 in der Bedeutung Alkenyl oder Alkynyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen kann z.B. Allyl, Methallyl oder Propargyl sein.

Hat R_2 die Bedeutung Acyl (R_6CO-), so kann R_6 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen [Alkylgruppen wie vorstehend genannt, dazu gegebenenfalls auch isomere (verzweigte) Alkylreste], Alkenyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie z.B. $CH_2=CH-$, $CH_2=C(CH_3)-$ oder $CH_3CH=CH-$ ferner Chlor-methyl, Cyclohexyl, Benzyl oder gegebenenfalls mit 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Hydroxylgruppe substituiertes Phenyl oder Phenyläthyl sein.

Bevorzugte Bedeutungen von R_2 sind Alkyl oder Hydroxyalkyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkynyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Benzyl und ferner Acyl, wobei Formyl, Acetyl, Propionyl, Acrylyl, Methacrylyl, Crotonyl, Benzoyl oder Benzylcarbonyl zu nennen sind.

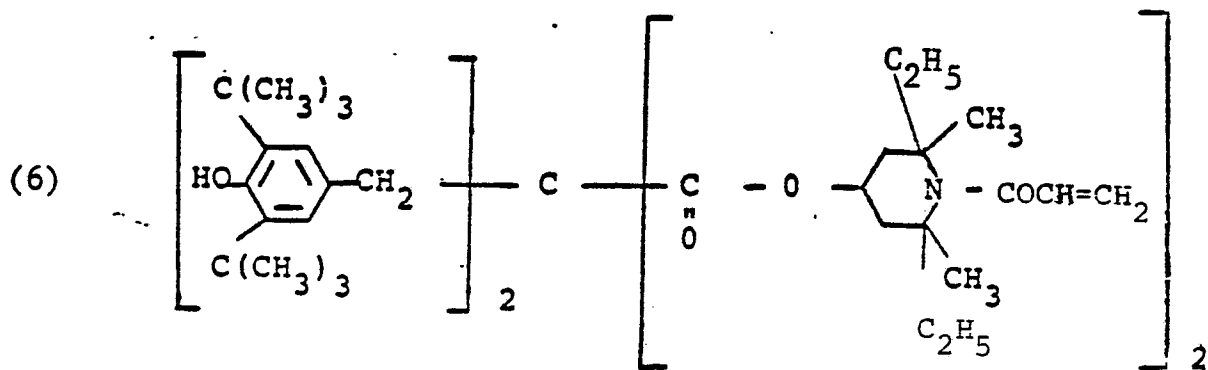
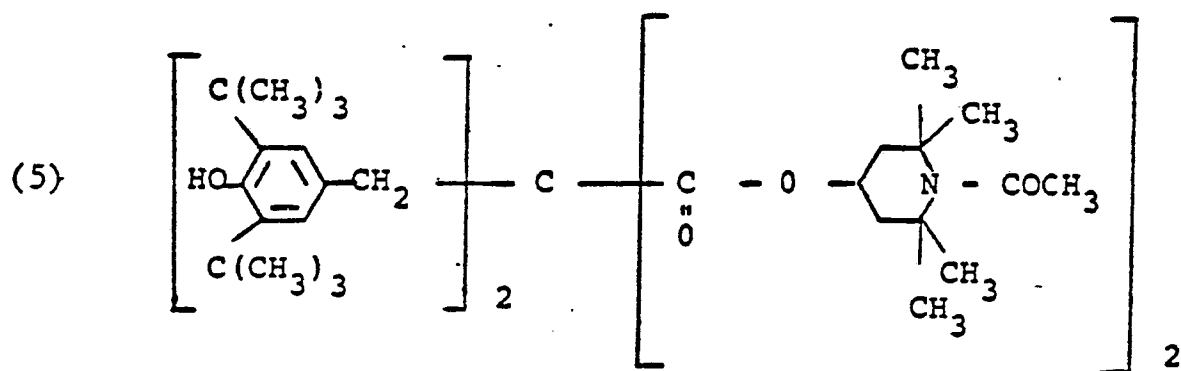
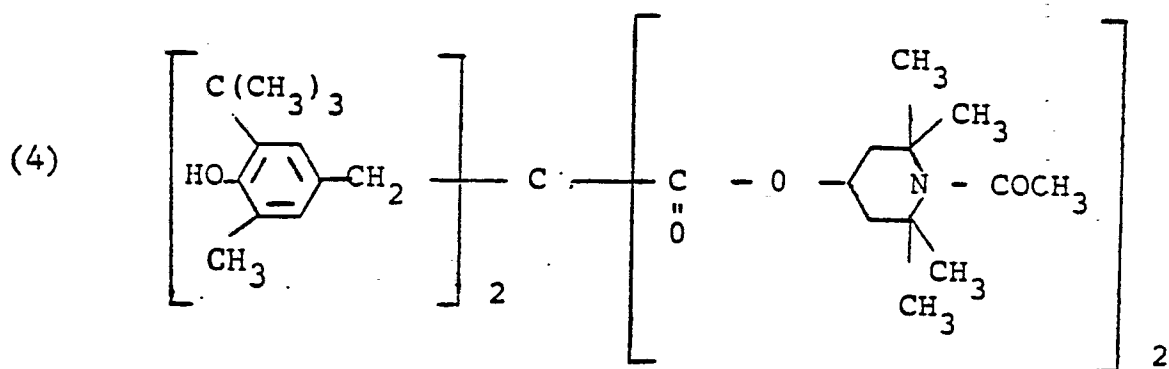
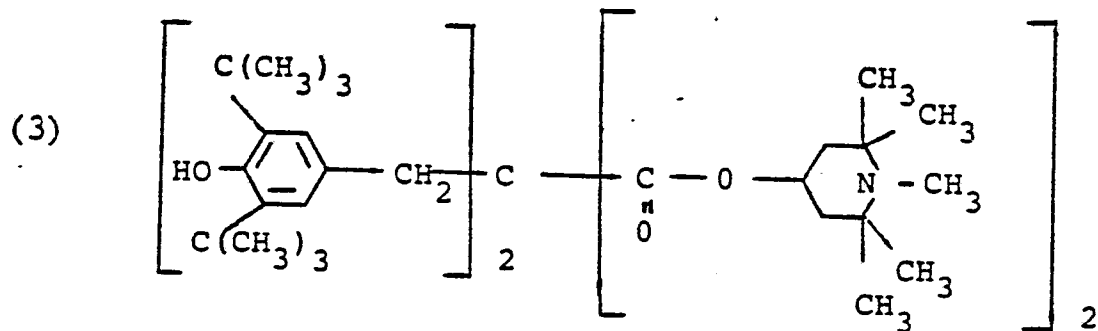
R_3 ist Wasserstoff oder Methyl. R_4 und R_5 sind jeweils Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei die vorstehend bereits genannten primären Alkylreste, ferner auch sekundäre und tertiäre Alkylgruppen, wie z.B. Isopropyl, Isobutyl oder tert. Butyl geeignet sind. R_4 und R_5 sind ferner Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl. Bevorzugte Bedeutungen von R_4 und R_5 sind Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl und tert. Butyl.

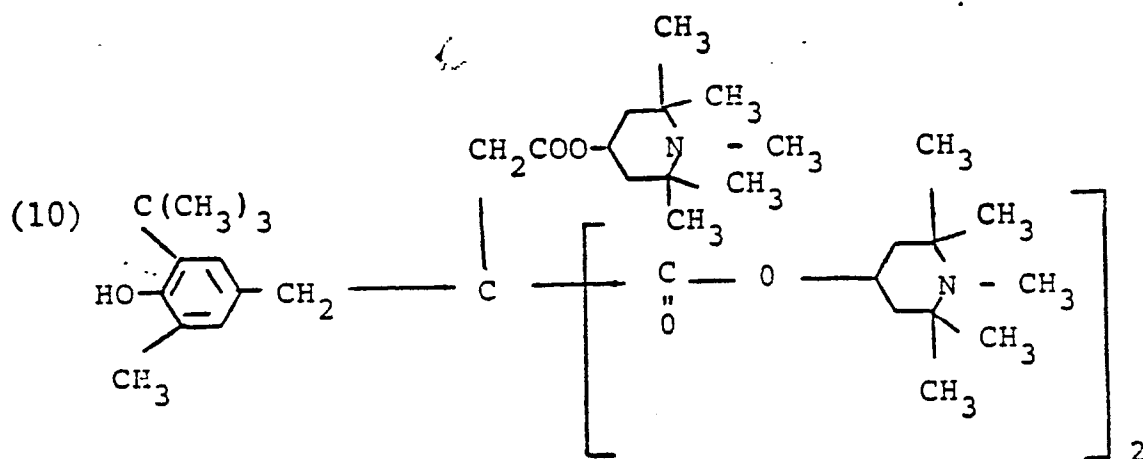
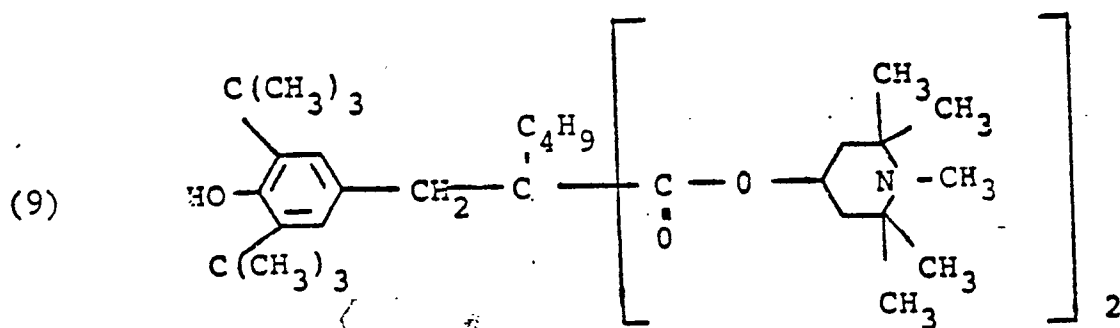
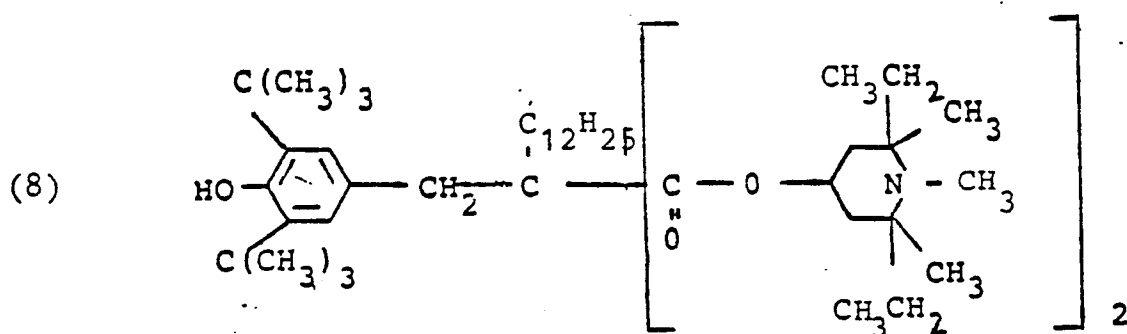
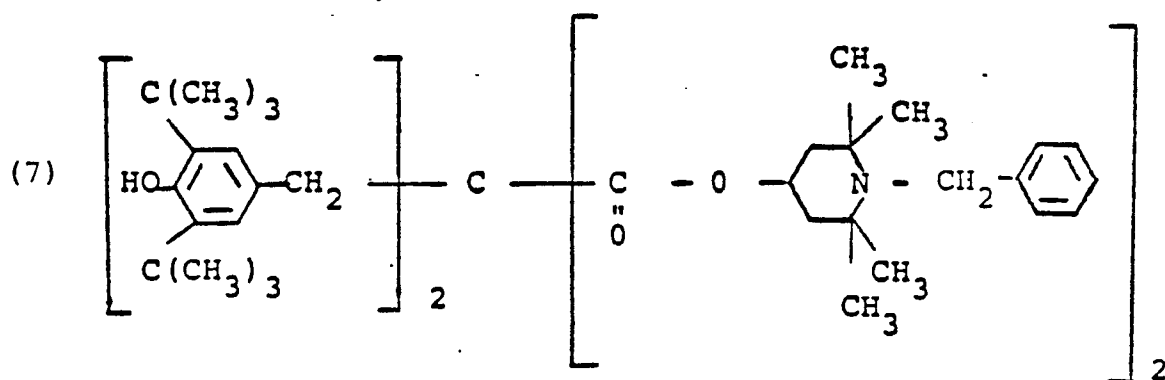
Der Substituent Y als gegebenenfalls vorhandener Substituent am zentralen Kohlenstoffatom in den Verbindungen der Formel (1) kann Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sein, wie z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, n-Amyl, n-Hexyl, n- und iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl- oder

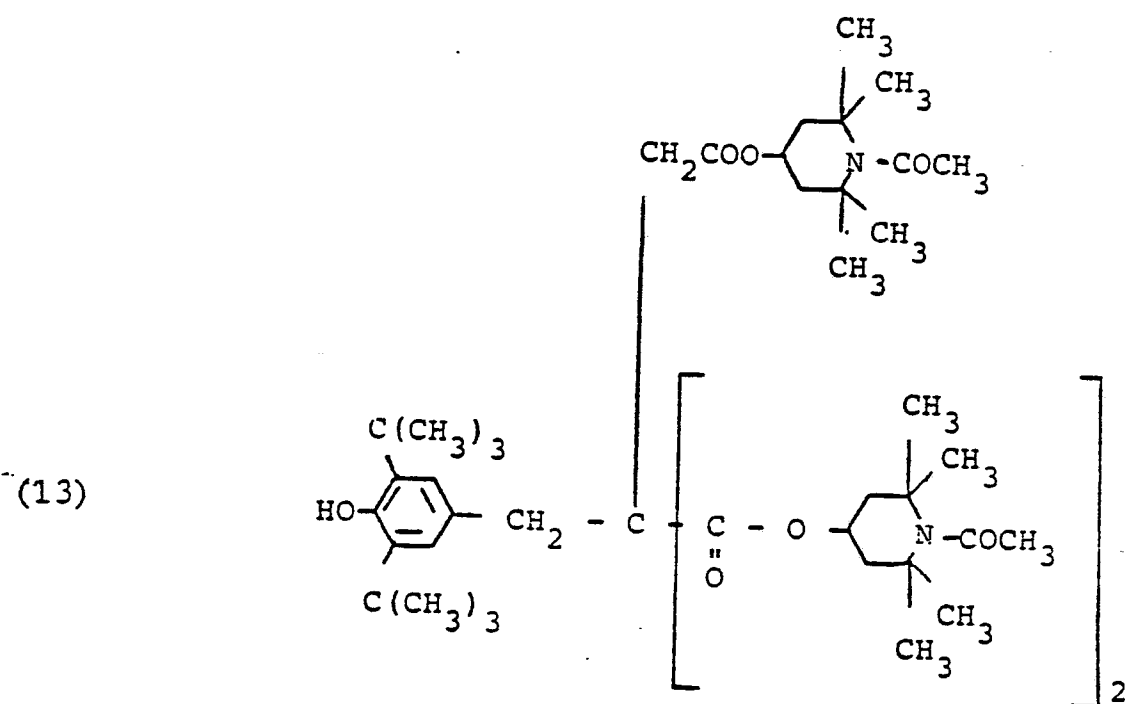
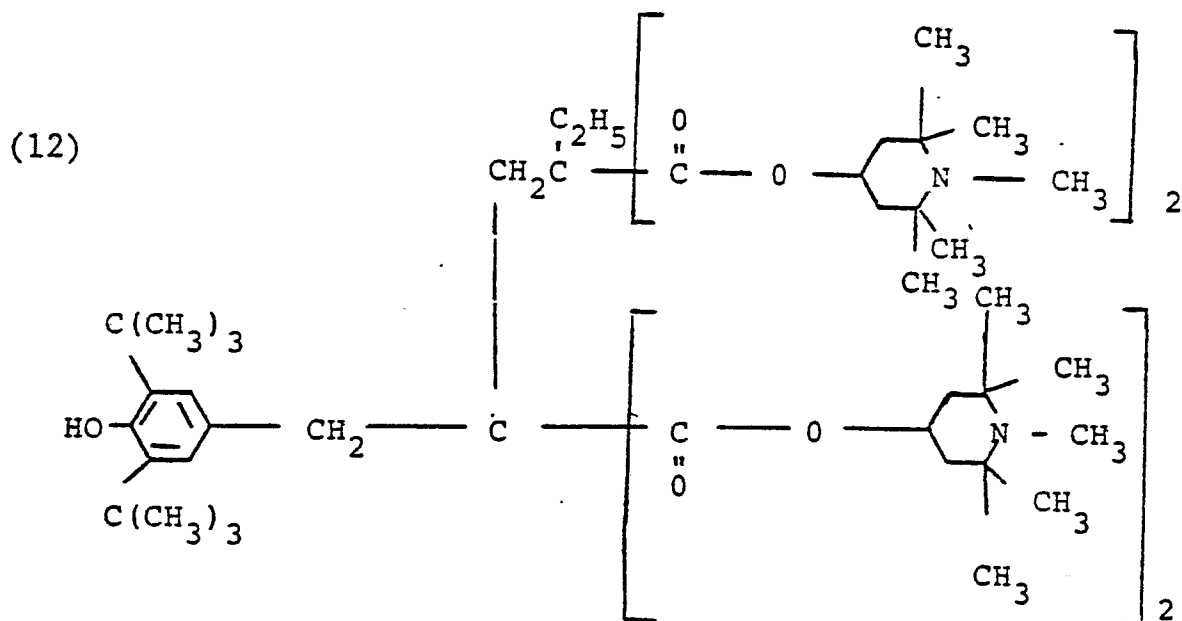
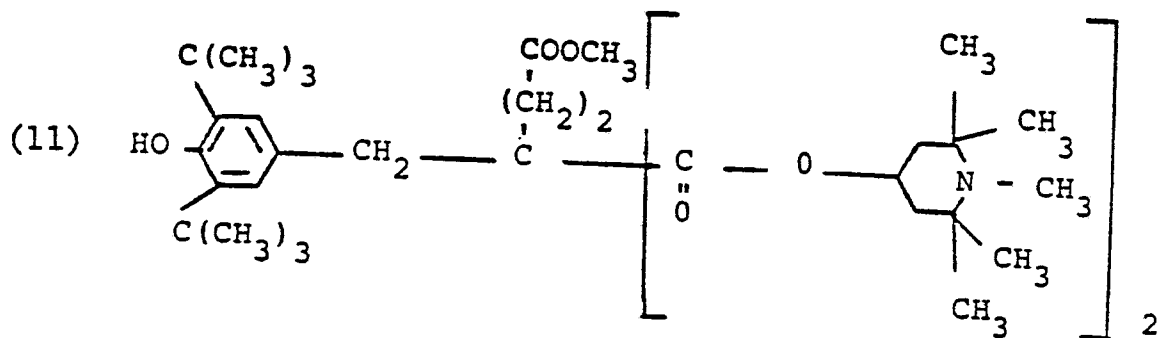
hat Y die Bedeutung $-(CH_2)_q COOR_7$, worin q 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, so kommen für R_7 Wasserstoff, Methyl oder Aethyl in Frage. Stellt Y den Rest $-NHCOR_8$ dar, so ist R_8 Methyl oder Aethyl, ferner Phenyl oder Benzyl; Y ist ausserdem Cyan, Benzyl oder ein Rest der Formeln (1a) oder (1b); worin die Substituenten die angegebenen Bedeutungen haben. Der Substituent R_9 in der Formel (1b) hat die Bedeutung Wasserstoff, Methyl oder Aethyl.

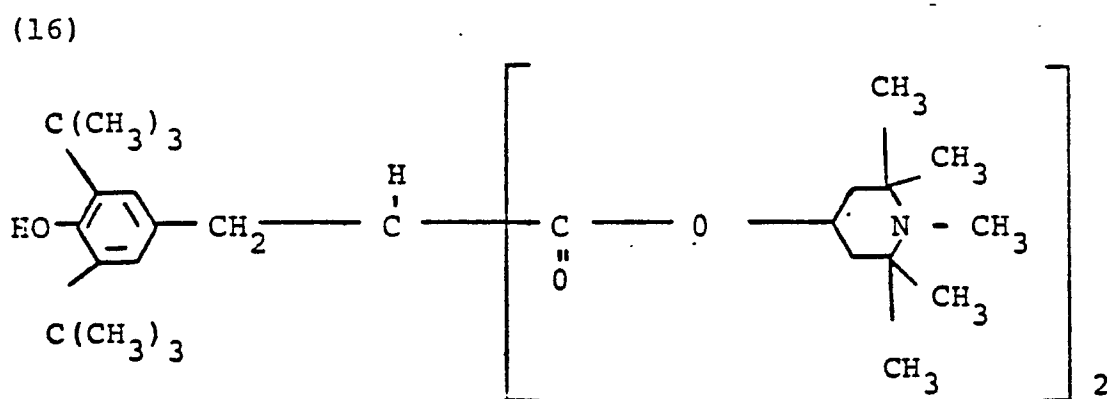
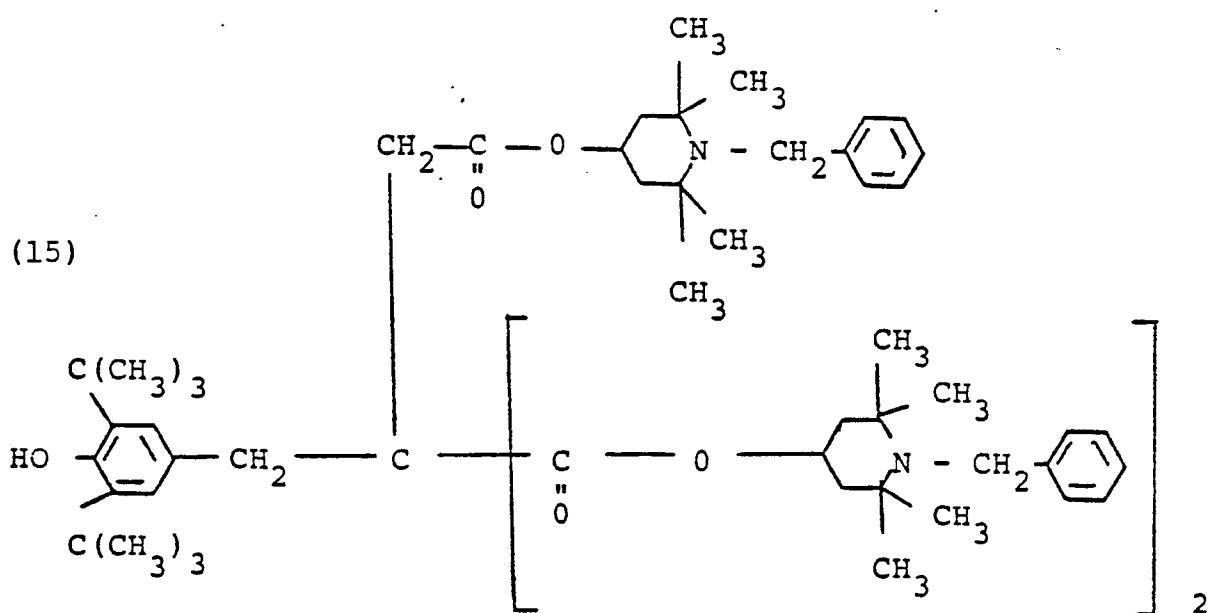
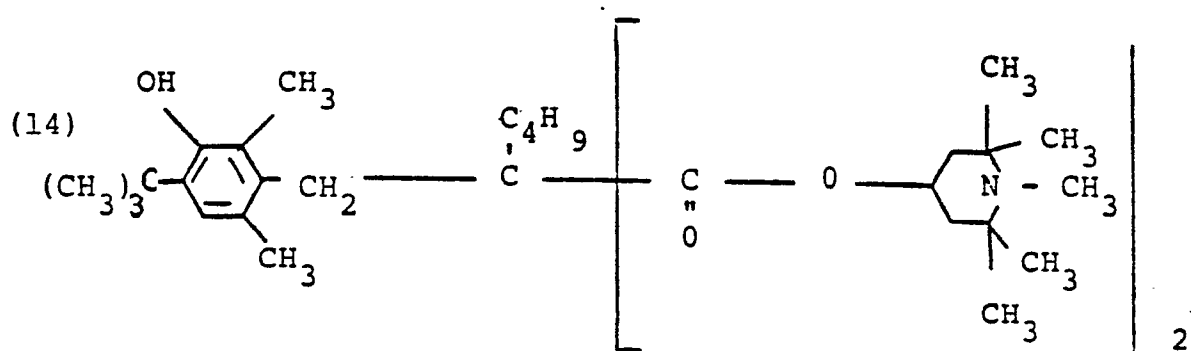
$$(2) \quad \left[\text{C(CH}_3)_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2\text{(OH)---CH}_2 \text{---} \text{C} \right]_2 \text{---} \left[\text{C(=O)---O---} \text{C}_6\text{H}_2\text{(CH}_3)_3\text{---N---R}_{10} \right]_2$$

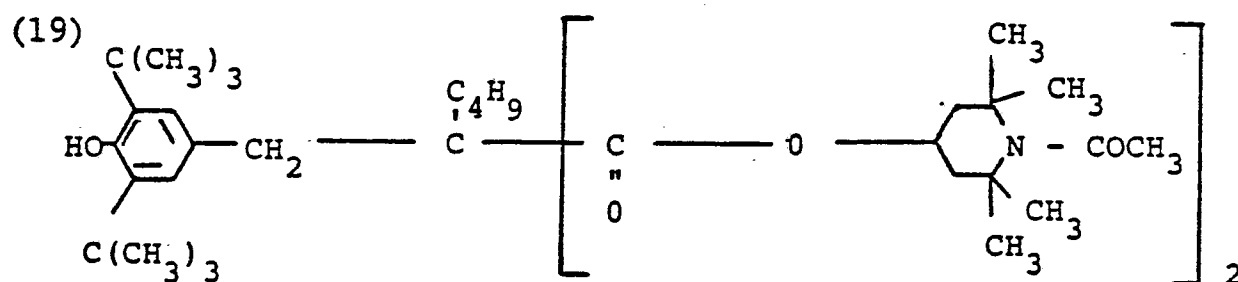
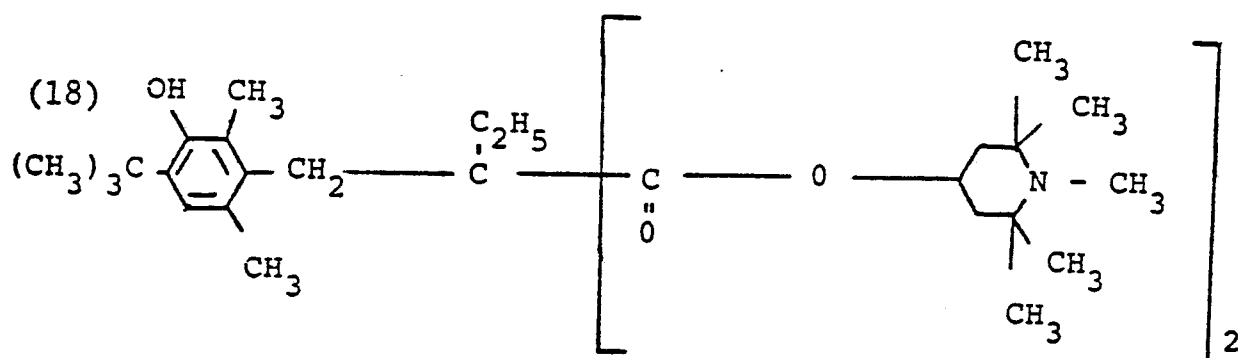
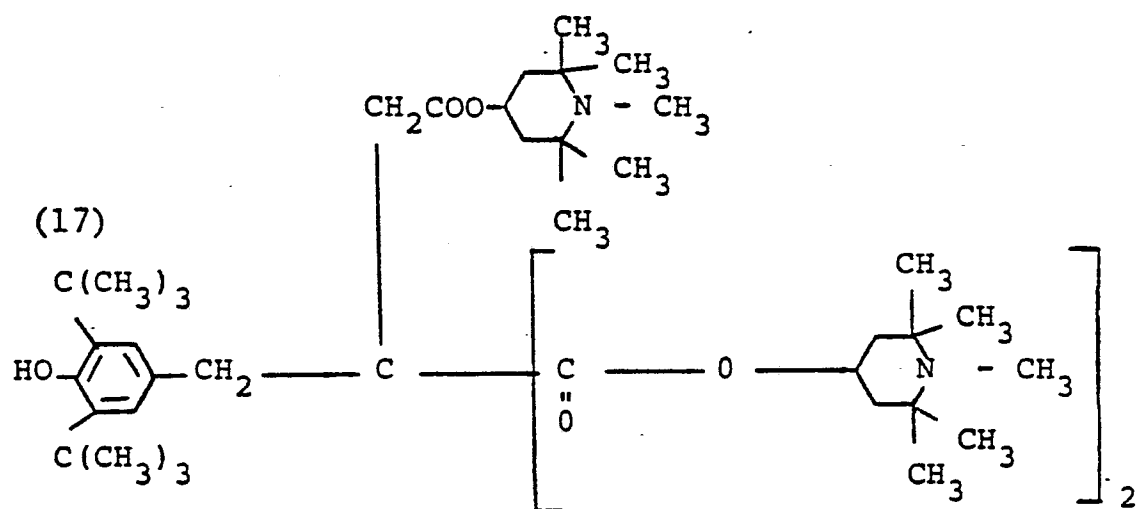
Typische Vertreter von Verbindungen der Formeln (1) und (2) sind die nachfolgenden Verbindungen

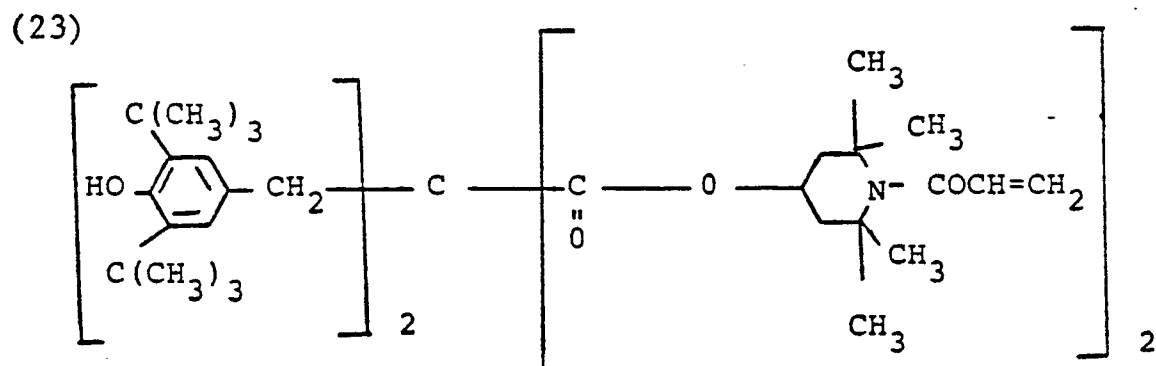
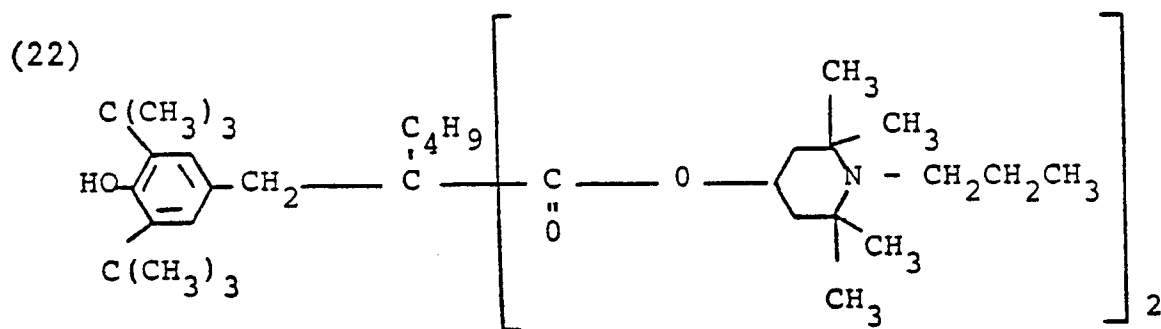
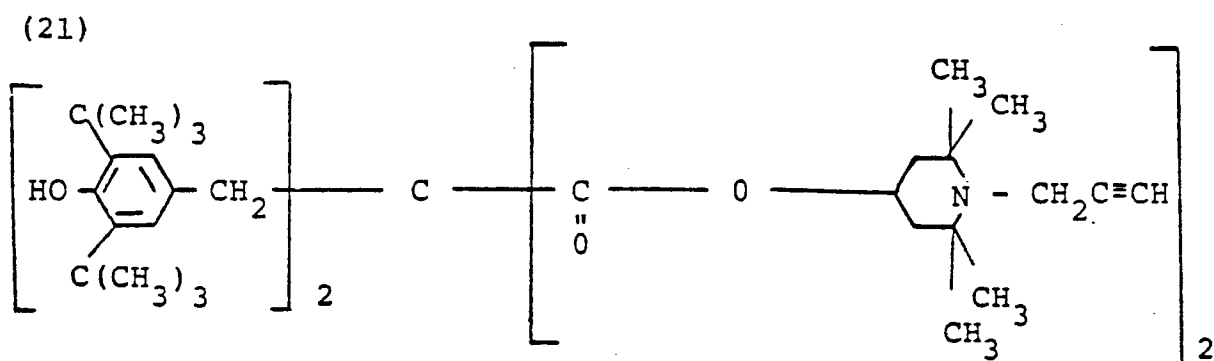
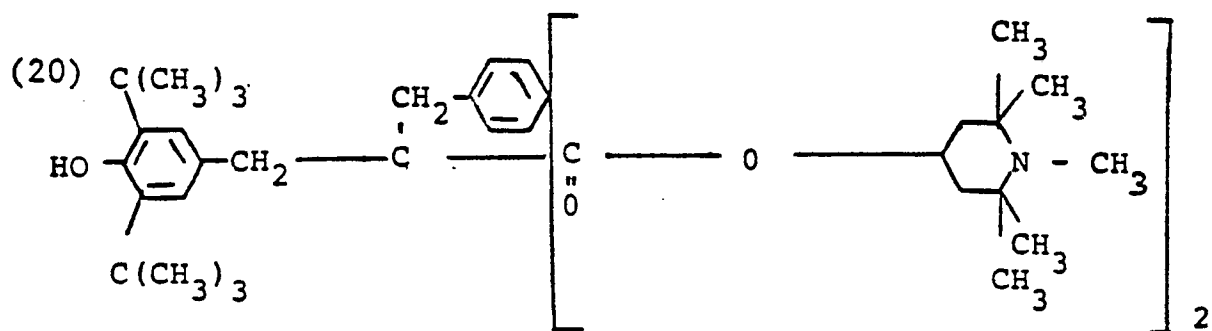


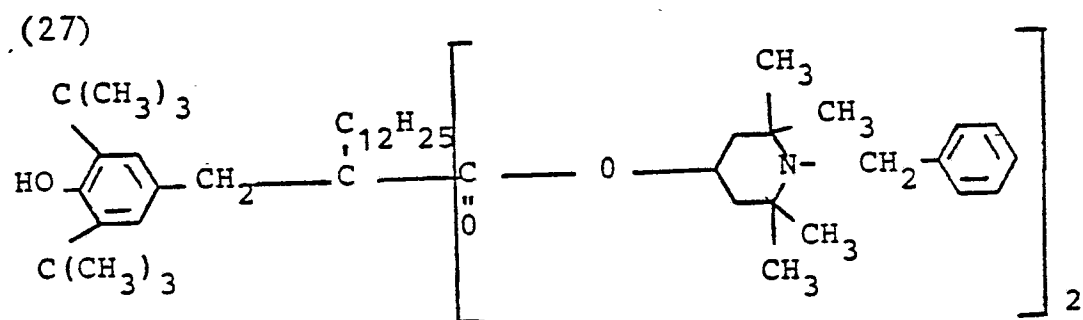
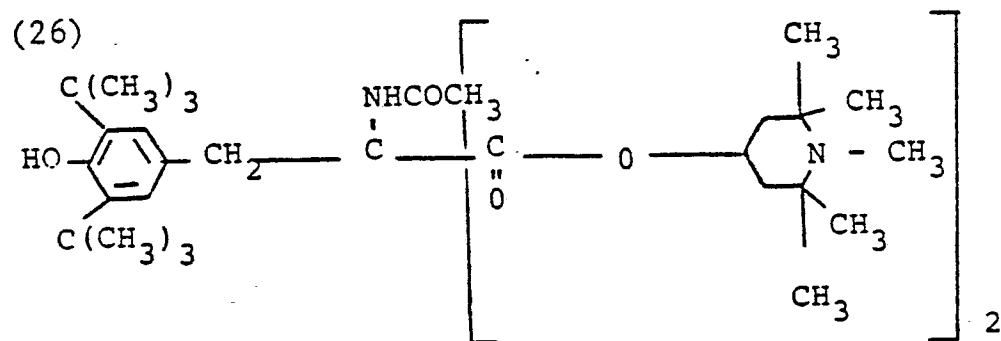
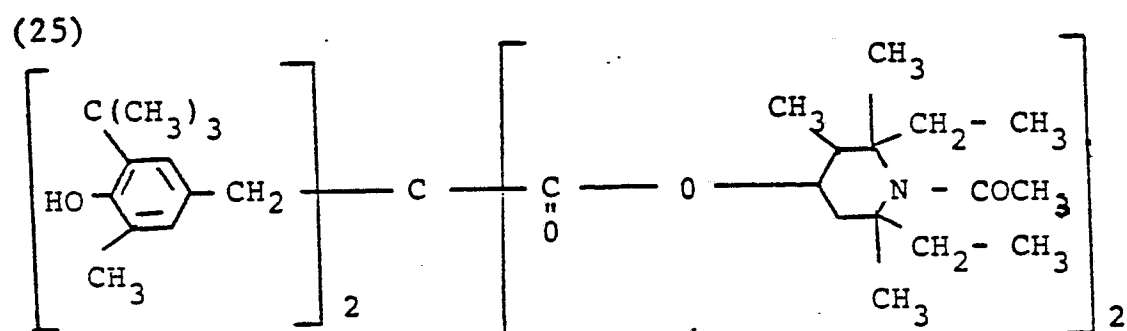
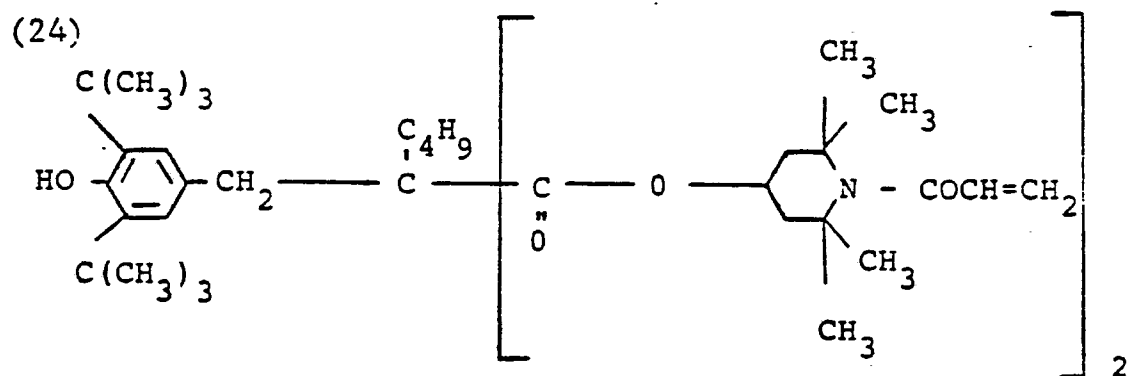


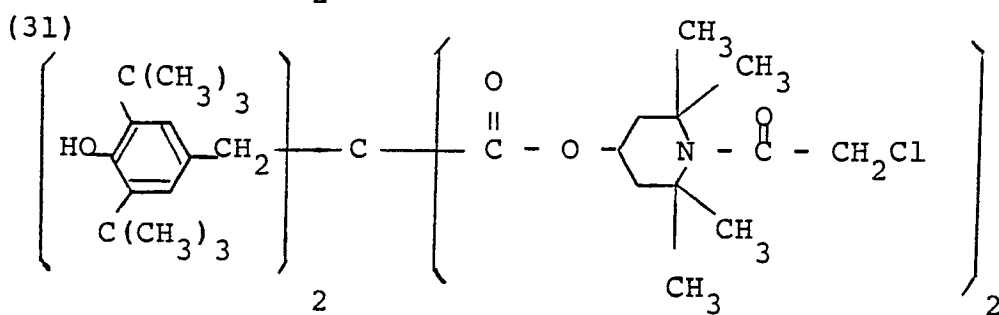
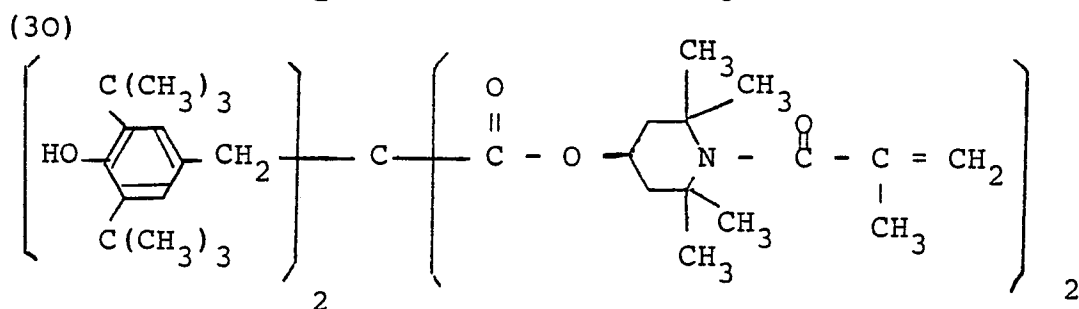
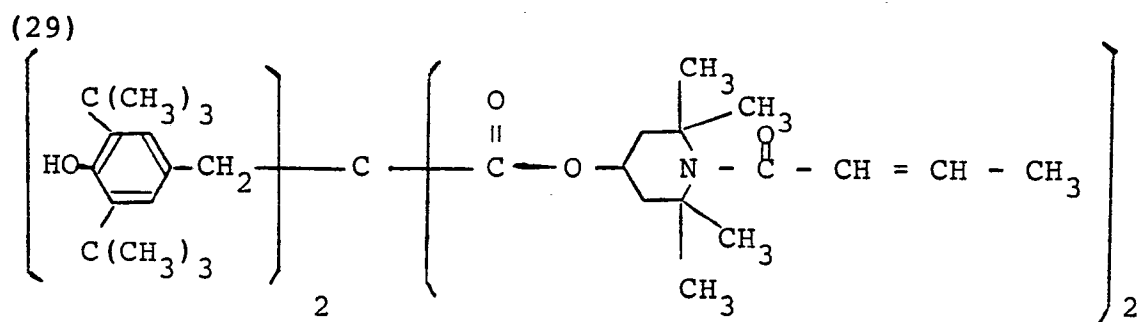
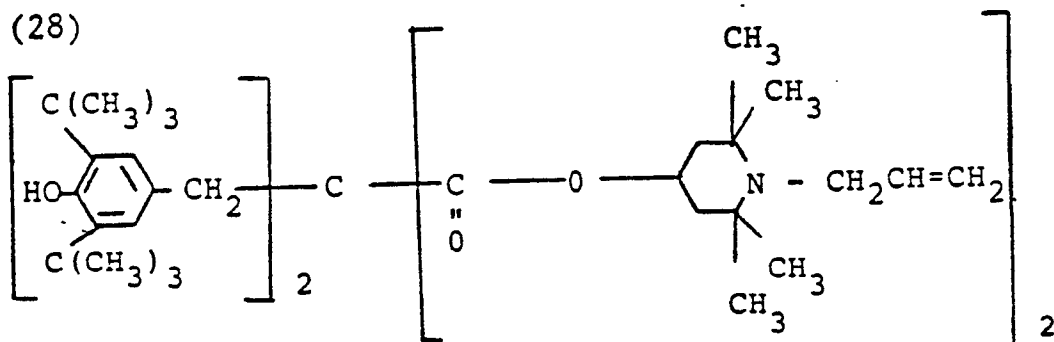












Bei den Verbindungen der Formeln (1) bis (31) handelt es sich um bekannte Verbindungen, die z.B. in den DE-OS 2 456 364, 2 647 452, 2 654 058 und 2 656 769 beschrieben sind.

Die Herstellung der Verbindungen kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, wobei in der Regel mehrere Reaktions-schritte erforderlich sind.

Ausgangsmaterialien für die erste Reaktionsstufe sind z.B. die Malonsäure, bzw. eines ihrer reaktionsfähigen Derivate, wie beispielsweise die Dialkylester, und 4-Hydroxy- bzw. 4-Aminopiperidine, wobei die Substituenten (R_2) am Stickstoffatom des Piperidinrings bereits im Molekül vorhanden sein können oder in einem späteren N-Alkylierungs- oder N-Acylierungsschritt nach üblichen Methoden in das Molekül eingeführt werden können. Geeignete Alkylierungs- bzw. Acylierungsmittel sind beispielsweise Alkylhalogenide, Alkenylhalogenide, Propargylchlorid, Benzylchlorid oder Carbonsäurechloride, die vorzugsweise in Gegenwart molarer Mengen einer Base mit dem Piperidinderivat umgesetzt werden. Hydroxyalkylreste werden durch Umsetzung mit Epoxyden, beispielsweise Äthylenoxyd oder Propylenoxyd, in das Molekül eingeführt.

Als nächster Schritt kann in die Verbindungen der Formel (1) entweder zuerst der Hydroxybenzylsubstituent und anschließend der Substituent Y eingeführt werden oder - vorzugsweise - zuerst der Substituent Y und dann die Hydroxybenzylgruppe.

Die Einführung der Hydroxybenzylgruppe kann durch Umsetzung mit einem alkylsubstituierten Hydroxybenzylthiocarbamat der Formel HO-Benzyl-S-CS-N(R'')₂ geschehen, wobei R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet oder

beide Gruppen R" zusammen mit dem Stickstoff einen Morpholin-, Pyrrolidin- oder Piperidinring darstellen. Solche Dithiocarbamate sind durch Umsetzung eines Phenols mit Formaldehyd, Schwefelkohlenstoff und einem sekundären Amin erhältlich.

Sofern der Substituent Y in den Verbindungen der Formeln (1) und (2) vorhanden ist, kann er nach den bekannten Methoden der C-Alkylierung von aktivierten Methylenverbindungen in das Molekül eingeführt werden.

Die Verbindungen der Formeln (1) und (2) sind in Wasser kaum löslich, und sie werden deshalb in einem niedrigsiedenden organischen Lösungsmittel, wie Methylacetat, Äthylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methanol, Äthanol, n-Butanol, Dioxan, Aceton oder Benzol, einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel, wie Tricresylphosphat, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Di-n-butylphthalat oder Äthyl-N-diphenylcarbamate, oder einem Lösungsmittelgemisch aus den oben erwähnten niedrigsiedenden und hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst, die erhaltene Lösung wird zu einer Schutzkolloidlösung, wie insbesondere einer wässrigen Gelatinelösung gegeben und mittels einer Kolloidmühle, eines Homogenisators oder durch Anwendung von Ultraschall dispergiert.

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

Werden Ultraviolettabsorber mitverwendet so befinden sie sich in den gleichen Schichten, vorzugsweise jedoch in den Zwischen- oder Schutzschichten.

Gegebenenfalls kann das Lichtschutzmittel auch in den Behandlungsbädern appliziert werden, die nach der Farbentwicklung verwendet werden, z.B. in Fixier- und/oder Waschbädern, wobei jedoch eine gewisse Löslichkeit der Verbindungen der Formel (1) in Alkoholen, (Methanol/Aethanol) wässrigem Alkali und/oder Wasser erforderlich ist.

Wenn die Diffusionstransfermethode angewandt wird, kann das Lichtschutzmittel nicht nur in die üblichen photographischen Emulsionsschichten, sondern auch in eine Empfangsschicht eingearbeitet werden.

Beliebige Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Kuppler, die zur Bildung der genannten Farbstoffe und damit der Farbbilder verwendet werden, können eingesetzt werden. Sie können z.B. in alkalischer Lösung oder in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel gelöst werden, wobei dann diese Lösungen in einer wässrigen Gelatinelösung dispergiert und in eine photographische Silberhalogenidemulsion eingearbeitet werden.

Die Silberhalogenidemulsionen enthalten als Bindemittel vorzugsweise Gelatine, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen hochmolekularen natürlichen oder synthetischen Verbindungen.

Die Silberhalogenidemulsionen können beispielsweise Silberbromid-, Silberchlorid- oder Silberjodidemulsionen oder auch solche Emulsionen sein, die ein Gemisch von Silberhalogeniden enthalten, wie z.B. Silberbromid-jodid- oder Silberchlorid-bromidemulsionen.

Die Emulsionen können chemisch sensibilisiert werden, sie können ferner übliche organische Stabilisatoren und Antischleiermittel sowie auch übliche Weichmacher, wie z.B. Glycerin, enthalten. Die Emulsionen können ferner mit den für Gelatine üblichen Härtungsmitteln gehärtet werden. Ferner können die Emulsionen übliche Giesshilfsmittel enthalten. Die Emulsionen können auf übliche Schichtträger für photographisches Aufzeichnungsmaterial aufgebracht werden.

Zur Entwicklung des farbenphotographischen Aufzeichnungsmaterials können die üblichen Entwicklerbäder eingesetzt werden. Diese enthalten in der Regel eine Entwicklersubstanz des p-Phenylendiamin-Typs, einen Entwicklungsverzögerer, wie Kaliumbromid, ein Antioxydationsmittel, wie Natriumsulfit, und eine Base, z.B. ein Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat. Ferner können die Entwicklungsbäder ein übliches Antischleiermittel und Komplexbildner enthalten.

Die Menge des Lichtschutzmittels, gegebenenfalls in Kombination mit einem üblichen Ultraviolettabsorber, kann in weiten Grenzen schwanken und liegt etwa im Bereich von 1 bis 500 mg, vorzugsweise 1 bis 300 und insbesondere 200 mg pro m² der Schicht, in die es (sie) eingearbeitet wird (werden).

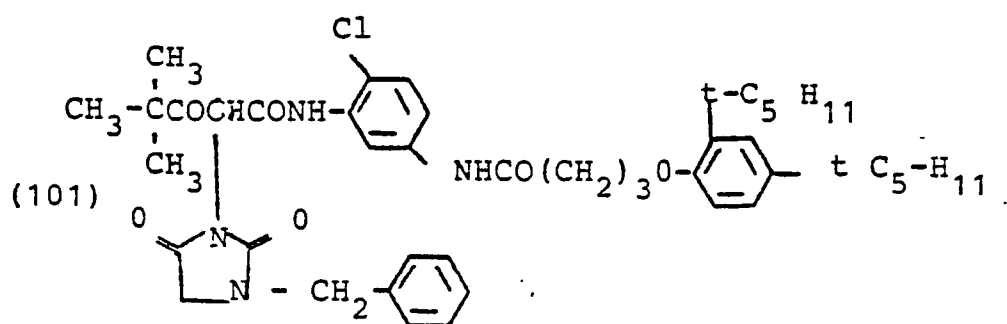
Der Ultraviolettabsorber kann mit dem Lichtschutzmittel zusammen in einer Schicht oder auch in einer benachbarten Schicht vorhanden sein. Das Gewichtsverhältnis zwischen einem üblichen Ultraviolettabsorber und dem Lichtschutzmittel der Formel (1) beträgt etwa (5-10):1, das molare Verhältnis etwa (10-20):1. Beispiele für Ultraviolett-Absorber sind z.B. Verbindungen vom Benzophenon-, Acrylnitril-, Thiazolidon-, Benztriazol-, Oxazol-, Thiazol- und Imidazoltyp.

Die mit dem erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial durch Belichtung und Entwicklung erhaltenen Farbbilder zeigen eine deutlich verbesserte Lichteichtheit gegenüber sichtbarem und ultraviolettem Licht. Die Verbindungen der Formel (1) 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 Bindemittelemulsionen, 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 Lichtschutzmittel 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 sich 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 the Photographic Process 4. Auflage, Macmillan, New York, N.Y. 1977, Seite 23 ff., S. 166 ff.)

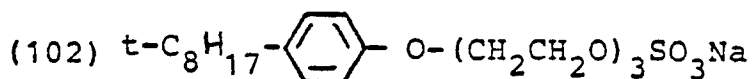
In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

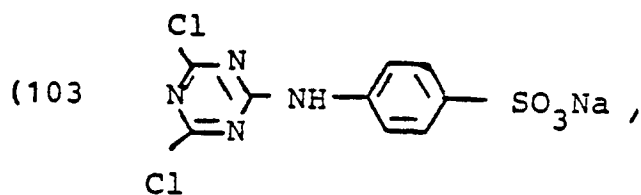
0,1 m Mol des Gelbkupplers der Formel



und 0,04 mMol der Verbindung der Formel (3) [ferner der Verbindungen der Formeln (5), (7) und (23)] werden in 2,0 ml Trikresylphosphat/Aethylacetat (1:79) gelöst. Man gibt 7,0 ml 6%ige Gelatinelösung, 0,5 ml einer 8%igen Lösung des Netzmittels der Formel



in Isopropanol/Wasser (3:4) und 0,5 ml Wasser hinzu, dann emulgiert man mit Hilfe eines Ultraschallgerätes und mit einer Leistung von 100 Watt, während 5 Minuten 2,5 ml frisch beschallte Kuppler-Additiv-Emulsion, 0,8 ml Silberbromidemulsion mit einem Gehalt von 2,8% Silber, 0,7 ml einer 1%igen wässrigen Lösung der Härter der Formel



0,4 ml 1,5 %ige wässrige Gelatinelösung und 4,0 ml Wasser werden miteinander vermischt, auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt und bei 40°C auf eine substrierte Glasplatte von Format 13x18 cm vergossen. Nach dem Erstarren der Schicht bei 10° C wird die Platte in einem Trockenschrank mit Umluft von Raumtemperatur getrocknet.

Verarbeitung

Ein auf ein Format von 4,0 cm x 6,5 cm geschnittener Streifen der beschichteten Glasplatte wird unter einem Stufenkeil während 6 Sekunden mit 500 Lux belichtet und anschliessend bei 32,8°C (\pm 0,3°C) wie folgt verarbeitet:

1. Entwicklerbad	3,5 Minuten
2. Bleichfixierbad	1,5 "
3. Wässerung	3,0 "
4. Trocknen	1,0 "

Das Entwicklerbad hat die folgende Zusammensetzung:

4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N-[β -(methyl-sulfonamido)äthyl]-anilin. 1 1/2 H ₂ SO ₄ . H ₂ O	4,85 (g/l)
Kaliumbromid	0,6
Kaliumcarbonat	32,0
Lithiumsulfat	1,8
Kaliumsulfid	2,0
Hydroxylaminsulfid	3,9
Aethylenglykol	21,3
Benzylalkohol	15,1
Wasser	auf 1 Liter

Der pH-Wert beträgt 10,1.

Als Bleichfixierbad dient ein konventionelles Bad, das z.B. die folgende Zusammensetzung aufweist.

Ammoniumthiosulfat (80%ige Lösung)	200 (g/l)
Natriumsulfit (wasserfrei)	15
Natriumcarbonat (wasserfrei)	2,5
Aethylendiamintetraessigsäure, Natriumsalz	2
Aethylendiamintetraessigsäure, Natrium-Eisen-(III)-salz	50
Wasser auf	1 l

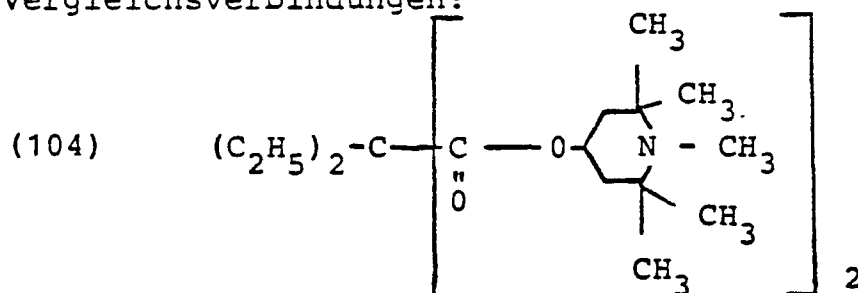
Nach dem Wässern und Trocknen erhält man einen klaren, scharfen Gelbkeil mit einem Absorptionsmaximum bei 445 nm und einer Maximaldichte von 1,34.

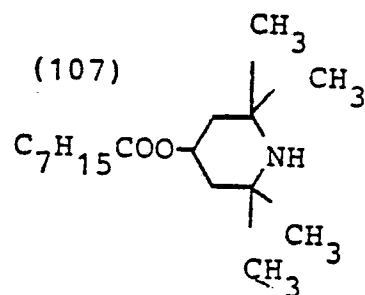
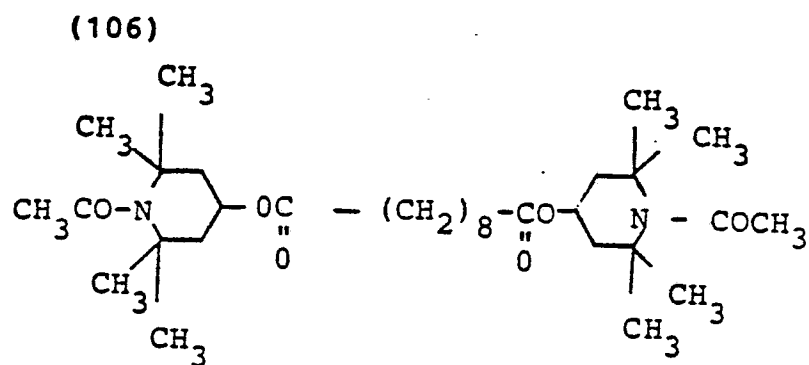
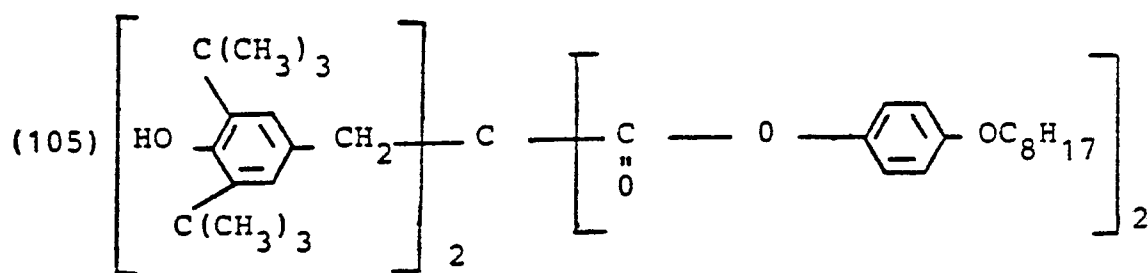
Der so erhaltene Stufenkeil wird in einem Atlasgerät (Lampe 2500 W) mit jeweils 10'000 Langleyeinheiten mit und ohne Ultraviolettfilter (Kodakfilter 2C) bestrahlt.

Als Vergleich dienen jeweils ein analog hergestellter Stufenkeil, der kein Additiv enthält, sowie weitere Stufenkeile die unter Verwendung der Verbindungen der Formeln (104) und (107) bis (110) hergestellt wurden.

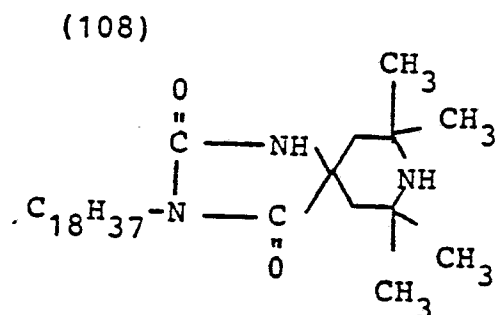
Gemessen wird in allen Fällen die verbleibende optische Dichte (OD) in % der Anfangsdichte. Die Tabelle I enthält die Ergebnisse.

Vergleichsverbindungen:

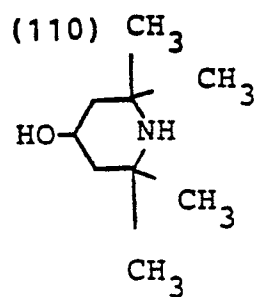
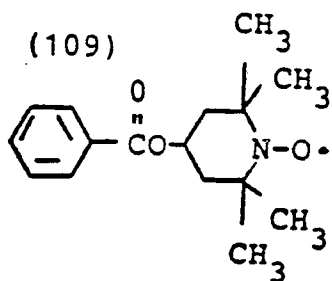




(Beispiel 4 - DE-OS 2126954)



(Beispiel 49 - DE-OS 2126187)



(Beispiel 34 - DE-OS 2126954)

Tabelle 1

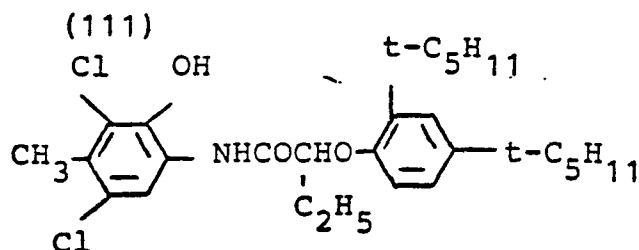
Lichtschutzmittel der Formel	% OD (ohne UV-Filter)	% OD (mit UV Fil- ter)
ohne Lichtschutz- mittel	65	89
(3)	81	89
(5)	84	94
(7)	80	93
(23)	82	95
Vergleichsver- bindungen :		
(104)	63	87
(107)	63	86
(108)	68	88
(109)	77	86 ¹⁾
(110)	64	86

1) starke Schleierbildung

Die Daten zeigen den guten Schutz des photographischen Materials gegen den schädlichen Einfluss von Licht, der bei Verwendung der erfindungsgemäss eingesetzten Lichtschutzmittel erreicht werden kann. Die Effekte sind deutlich verbessert im Vergleich zu denen, die mit bekannten, bereits in photographischen Materialien verwendeten Lichtschutzmitteln erreicht werden können. Mit den Verbindungen der Formeln (4), (6), (8) bis (22) und (24) bis (31) werden ebenfalls gute Ergebnisse erzielt.

Beispiel 2

0,4 m Mol des Cyankupplers der Formel



und 0,02 mMol des Additives der Formel (5) [ferner der Additive der Formel (13) und (23)] werden in 2,0 ml Trikresylphosphat/Aethylacetat (1:159) gelöst. Man gibt 7,0 ml 6%iger Gelatinelösung, 0,5 ml einer 8%igen Lösung des Netzmittels der Formel (102) in Isopropanol/Wasser (3:4) und 0,5 ml Wasser hinzu; dann emulgiert man mit Hilfe eines Ultraschallgerätes mit einer Lösung von 100 Watt während 5 Minuten. 2,5 ml frisch beschallte Kuppler-Additiv-Emulsion, 0,4 ml Silberbromid-Emulsion mit einem Gehalt von 2,8 % Silber , 0,7 ml einer 1 %igen wässrigen Lösung des Härters der Formel (103), 0,4 ml 1,5 %ige wässrige Gelatinelösung und 4,0 ml Wasser werden miteinander vermischt, auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt und bei 40°C auf eine substrierte Glasplatte von Format 13 x 18 cm vergossen. Nach dem Erstarren der Schicht bei 10°C wird die Platte in einem Trockenschrank mit Umluft von Raumtemperatur getrocknet.

Verarbeitung

Ein auf ein Format von 4,0 cm x 6,5 cm geschnittener Streifen der beschichteten Glasplatte wird unter einem Stufenkeil während 6 Sekunden mit 500 Lux belichtet und anschliessend bei 32,8°C ($\pm 0,3^{\circ}\text{C}$) wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet.

Man erhält einen klaren, scharfen, blaugrün gefärbten Stufenkeil mit einem Absorptionsmaximum bei 653 nm und einer Maximaldichte von 1,10.

Der Stufenkeil sowie analog hergestellte Stufenkeile, die unter Verwendung der Verbindungen (105) bis (110) hergestellt wurden, werden wie in Beispiel 1 beschrieben belichtet und ausgemessen. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 2

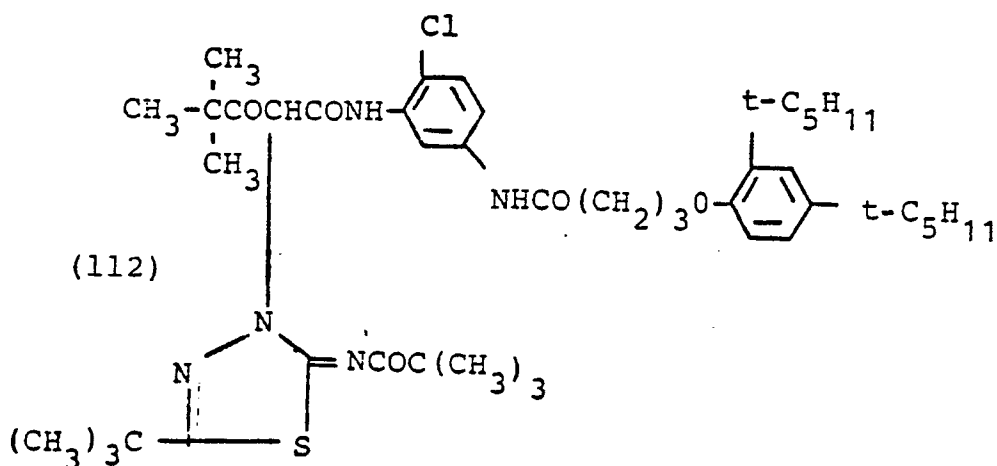
Lichtschutzmittel der Formel	% OD (ohne UV-Filer)	%OD (mit UV-Filter)
ohne Lichtschutz- mittel	78	84
(5)	83	89
(13)	87	89
(23)	82	89
Vergleichsverbin- dungen		
(105)	75	87
(106)	80	86
(107)	41	50
(108)	48	56
(109)	-	- 1)
(110)	76	82

1) Es kommt zu keiner Farbstoffbildung.

Mit den Verbindungen der Formeln (3), (4), (6) bis (12) (14) bis (22) und (24) bis (31) werden ebenfalls gute Ergebnisse erzielt.

Beispiel 3

$3,5 \cdot 10^{-3}$ Mol des Gelbkupplers der Formel



(DE-OS 2716204) werden in 10 ml Essigsäureäthylester aufgelöst und mit 1,5 g Trikresylphosphat versetzt. Diese Lösung wird in 100 ml 4 %ige Gelatinelösung, welche 0,3 g eines Alkyl-aryl-sulfonat-Emulgators enthält, mit Hilfe eines Ultraschallgerätes emulgiert. Anschliessend wird der Essigsäureäthylester abdestilliert. Dieser Emulsion wird dann bei etwa 40° C eine lichtempfindliche Silberchloridbromiddispersion zugemischt (mittlere Partikelgrösse der Silberhalogenidkristalle etw 1µm) die in üblicher Weise chemisch sensibilisiert wurde.

4m² eines polyäthylenlaminieren Papierträgers werden mit dieser Mischung und anschliessend mit einer ein Härtungsmittel enthaltenden Gelatinelösung als Schutzschicht begossen. Man erhält so ein zweischichtiges photographisches Material an dem man die Druck- oder Biegeempfindlichkeit bestimmt. Dazu wird das getrocknete, photographische Material unter einer Zug-

spannung von etwa 1 kg über eine abgerundete Kante mit etwa 0,7 mm Krümmungsradius in einen Winkel von ca. 90° gezogen.

Diese Probe wird parallel mit einer Blindprobe durch einen Belichtungskeil belichtet, nach üblichen Verfahren verarbeitet und densitometrisch ausgewertet (ΔD_{\min} = sogenannter Druckschleier). Die Zunahme der Minimaldichte im Vergleich zu der Blindprobe ist ein Mass für die Biegebeanspruchung.

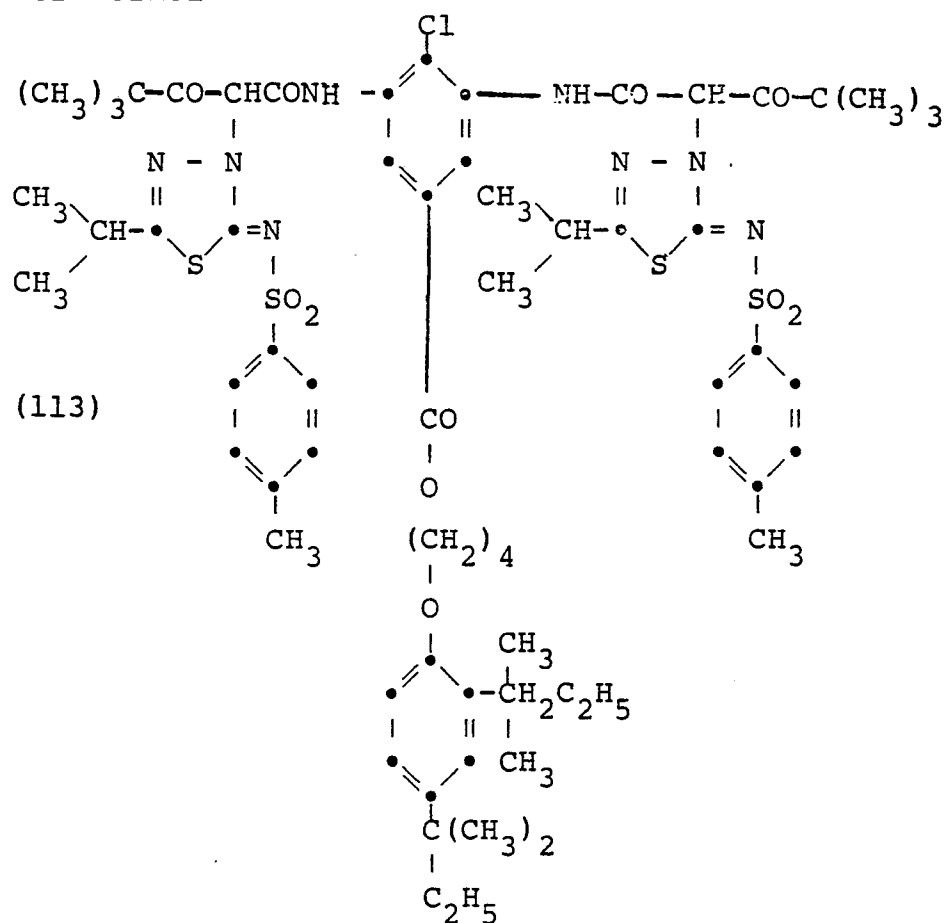
Analog werden weitere photographische Materialien hergestellt, die zusätzlich zu dem Farbkuppler Lichtschutzmittel in Mengen von $0,7 \cdot 10^{-3}$ Mol und $1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol pro m^2 jeweils in Essigester aufgelöst, enthalten. In der folgenden Tabelle 3 sind die dabei ermittelten Werte für den Druckschleier zusammengestellt.

Tabelle 3

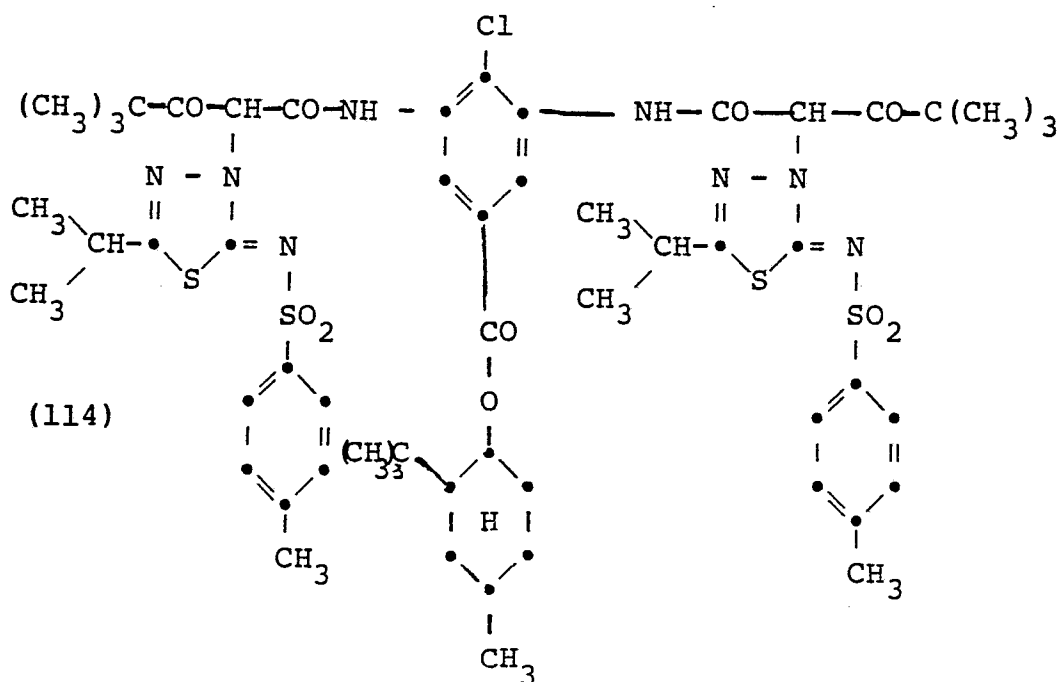
Lichtschutzmittel der Formel	Menge (10^{-4} Mol/ m^2)	Druckschleier (ΔD_{\min})
ohne Lichtschutz- mittel	0	0.13
(3)	1,7	0,04
	3,4	0,02
(5)	1,7	0,04
	3,4	0,02
(7)	1,7	0,03
	3,4	0,01
(21)	1,7	0,04
	3,4	0,01
(28)	1,7	0,04
	3,4	0,02

Beispiel 4

Man stellt Gelatinelösungen wie in Beispiel 1 her, verwendet jedoch die Lichtschutzmittel der Formeln (23) (erfindungsgemäss) und (105) und (106) (Vergleich) und den Gelbkuppler der Formel



oder der Formel



(DE-OS 2 757 380).

Die Lichtschutzmittel und die Gelbkuppler werden im molaren Verhältnis von 1 : 1 eingesetzt.

Die Herstellung der beschichteten Glasplatten, die Belichtung und photographische Verarbeitung sowie der Lichtechtheitstest werden wie in Beispiel 1 ausgeführt. Der Lichtechtheitstest wird mit einer Bestrahlung von 15 000 Langleyeinheiten durchgeführt.

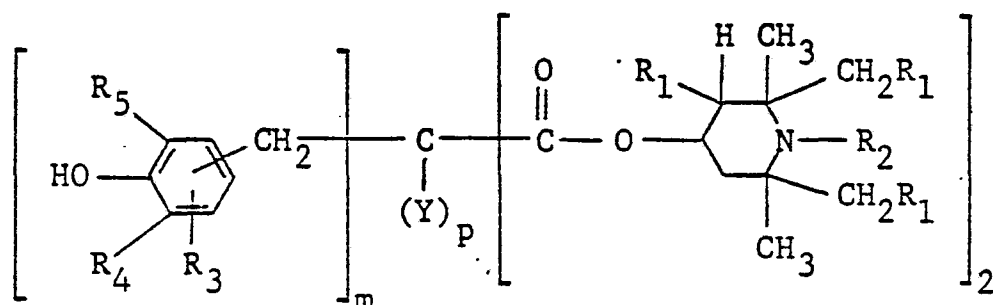
Gemessen wird in beiden Fällen die verbleibende optische Dichte (OD). Tabelle 4 enthält die Ergebnisse in % der Anfangsdichte. Es wird mit den erfindungsgemäss eingesetzten Verbindungen ein deutlich verbesserter Lichtschutz erreicht.

Tabelle 4

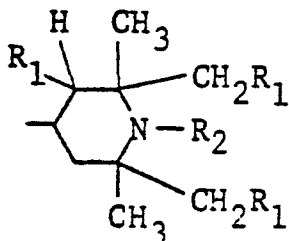
Gelbkuppler der Formel	Lichtschutz- mittel der Formel	% OD (ohne UV-Filter)	% OD (mit UV- Filter)
(113)	-	23	85
	(23)	72	96
	(105)	30	94
	(106)	42	89
(114)	-	30	84
	(23)	75	96
	(105)	53	94
	(106)	38	88

Patentansprüche

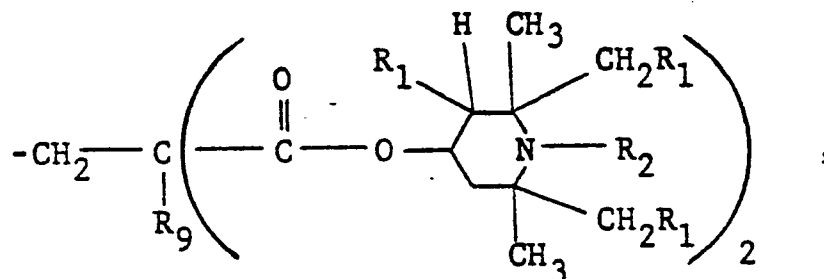
1. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenid-emulsionsschicht, einer Zwischenschicht und/oder einer Schutzschicht mindestens eine Piperidinverbindung als Lichtschutzmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Piperidinverbindung der Formel



entspricht, worin R_1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R_2 Alkyl oder Hydroxyalkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkinyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Benzyl oder $\text{R}_6\text{CO-}$ ist, worin R_6 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Benzyl oder gegebenenfalls mit zwei Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Hydroxylgruppe substituiertes Phenyl oder Phenyläthyl ist, R_3 Wasserstoff oder Methyl ist, R_4 und R_5 je Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen sind, Y Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{COOR}_7$, worin n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 und R_7 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl oder Äthyl oder der Rest der Formel

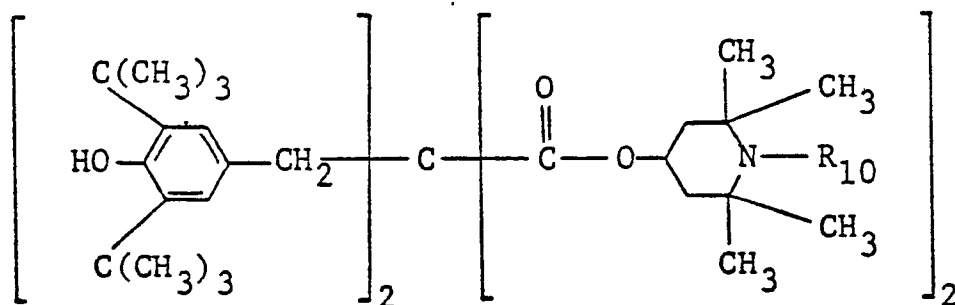


ist, oder $Y \text{ CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{NHCOR}_8$ ist, worin R_8 Methyl, Aethyl, Phenyl oder Benzyl ist, Y ferner Cyan, Benzyl oder der Rest der Formel



worin R_1 und R_2 die angegebenen Bedeutungen haben, R_9 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m 1 oder 2 und p 1 oder 0 ist.

2. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Piperidinverbindung der Formel



entspricht, worin R_{10} Methyl, Aethyl, Benzyl, Acetyl, Acrylyl, Methacrylyl, Crotonyl, Allyl oder Propargyl ist.

3. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es die Lichtschutzmittel in Kombination mit Ultraviolettabsorbern enthält.

4. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ultraviolett-absorber Verbindungen von Benzophenon-, Acrylnitril-, Thiazolidon-, Benztriazol-, Oxazol-, Thiazol- oder Imidazoltyp sind.

5. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 500 mg des Lichtschutzmittels und gegebenenfalls des Ultraviolettabsorbers pro m^2 der Schicht enthält, in die es (sie) eingearbeitet ist (sind).

6. Verfahren zur Stabilisierung von farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien, die mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten, gegen die schädliche Einwirkung von Licht, dadurch gekennzeichnet, dass man in mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Zwischenschicht und/oder eine Schutzschicht, 1 bis 500 mg pro m^2 Schicht mindestens eines Lichtschutzmittels gemäss Anspruch 1, gegebenenfalls in Kombination mit Ultraviolettabsorbern einarbeitet.

7. Verfahren zur Herstellung von photographischen Farbbildern durch bildmässige Belichtung und Farbentwicklung eines farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5.

8. Die gemäss dem Verfahren nach Anspruch 7 erhaltenen photographischen Farbbilder.