11 Veröffentlichungsnummer:

**0 114 028** A2

12

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 83810582.3

(f) Int. Cl.3: G 03 C 7/26

2 Anmeldetag: 12.12.83

30 Priorität: 16.12.82 CH 7314/82

7) Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)

Weröffentlichungstag der Anmeldung: 25.07.84 Patentblatt 84/30

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

Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT

Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial.

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

i) eine Verbindung mit mindestens einer Gruppe der Formel

oder ein Polymeres mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I und

ii) ein phenolisches Antioxiidans enthält.

Farbbilder, die durch bildmässige Belichtung und Entwicklung dieses farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials erhalten werden, zeigen eine gute Stabilität gegen die Einwirkung von sichtbarem und ultraviolettem Licht.

Bezüglich der Bedeutungen der Substituenten in Formel I wird auf die Beschreibung verwiesen.

- 1 -

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-14230/=

# Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemusionsschicht 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. 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 11051 vorgeschlagen, als Lichtschutzmittel für Farbphotographien bestimmte Polyalkylpiperidinderivate zu verwenden, die mindestens eine Phenolgruppe enthalten. Es handelt sich dabei um Polyalkylpiperidinester 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

$$\begin{array}{c} \text{RCH}_2 & \text{CH}_3 & \text{R} \\ \text{R}_1 - \text{N} & \text{CH}_3 & \text{CH}$$

enthält, oder ein Polymer, dessen wiederkehrende Struktureinheiten eine Gruppe der Formel I enthalten oder über eine bivalente Gruppe entsprechend der Formel I, worin R<sub>1</sub> eine freie Valenz bedeutet, verbunden sind, wobei im übrigen R Wasserstoff oder Methyl und

 $R_1$  Methyl, eine Gruppe  $-CH_2-C(R_2)=C(R_3)(R_4)$ ,

$$-CH_2-C\equiv C-R_5$$
,  $-CH_2-(R_6)_a$ ,

$$-\text{CH}_2$$
-COOR<sub>7</sub>,  $-\text{CH}_2$ -CON(R<sub>8</sub>)(R<sub>9</sub>),  $-\text{COR}_{10}$ ,

$$-\text{COOR}_7$$
,  $-\text{CON}(R_8)(R_9)$ ,  $-\text{OR}_7$ ,

$$+CH_2$$
  $+DCOR_{10}$ ,  $-CH_2$   $-CH(R_{11})OR_{12}$ ,

$$-SOR_{13}$$
 oder  $-SO_2R_{13}$ ,

a und b eine der Zahlen 0, 1 oder 2,

 $\rm R_2,\ R_3$  und  $\rm R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\rm C_1^{-C}_3$  Alkyl,  $\rm R_5$  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<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind einen 5oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, und

 $^{\rm R}_{10}$  Wasserstoff,  $^{\rm C}_4$   $^{\rm C}_{12}$  Alkyl,  $^{\rm C}_2$   $^{\rm C}_6$  Alkenyl, Chlormethyl,  $^{\rm C}_5$   $^{\rm C}_8$  Cycloalkyl,  $^{\rm C}_7$   $^{\rm C}_{14}$  Aralkyl,  $^{\rm C}_7$   $^{\rm C}_{10}$  Alkylphenyl,

- R<sub>11</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> Alkoxymethyl, Phenyl oder Phenoxymethyl,
- $^{\rm R}_{12}$  Wasserstoff,  $^{\rm C}_1-^{\rm C}_{12}$  Alky1,  $^{\rm -COR}_{10}$  oder  $^{\rm -CON}(^{\rm R}_8)$  ( $^{\rm R}_9$ ), wobei  $^{\rm R}_8$ ,  $^{\rm R}_9$  und  $^{\rm R}_{10}$  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, Allyl, Benzyl, eine Gruppe

$$-CH_2-COOR_7$$
,  $-COR_{10}$ ,  $-CON(R_8)(R_9)$ ,

$$-CH_2$$
 -CH(R<sub>11</sub>)OR<sub>12</sub>, -OR<sub>7</sub> oder  $(CH_2)$  OCOR<sub>10</sub>,

b eine der Zahlen 0, 1 oder 2,

R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl, Allyl oder Benzyl,

 $R_8$   $C_1$ - $C_4$  Alkyl, Allyl oder Cyclohexyl,

 $R_9$   $C_{1}^{-C}$  Alkyl oder Allyl bedeuten oder

 ${
m R_8}$  und  ${
m R_9}$  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,

 $\mathbf{R}_{11}$  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 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

$$\begin{bmatrix} RCH_2 & CH_3 & R \\ R_1 - N & -O & -O \\ RCH_2 & CH_3 & n \end{bmatrix}$$
 (II)

worin n die Zahlen 1 bis 4 bedeutet, R und R, die für Formel I 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,  $C_2^{-C}$  Alkylen,  $C_4^{-C}$  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.

Bedeuten 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 und 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<sub>10</sub> ist als C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> Alkenyl z.B. Vinyl, Allyl, Methallyl, Dimethylallyl oder 2-Hexenyl. Bevorzugt ist Vinyl.

Bedeutet R<sub>10</sub> C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> 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 Tolyl, Xylyl, Isopropylphenyl, tert.-Butylphenyl oder Diethylphenyl.

R<sub>11</sub> ist als C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> Alkoxymethyl z.B. Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Pentyloxy-, Hexyloxy-, Octyloxy-, Decyloxy oder Dodecyloxymethyl.

R<sub>13</sub> bedeutet als C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> Alkaryl beispielsweise durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl substituiertes Phenyl, wie p-Tolyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 4-tert.-Butyl-phenyl, 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  $C_2$ - $C_{12}$  Alkylen 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-Butenylen-1,4.

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

Bedeutet R<sub>14</sub> 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<sub>14</sub> einen zweiwertigen Rest einer Dicarbaminsäure, 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<sub>14</sub> 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 Dicarbonsäure mit 8-14 C-Atomen bedeutet.

Beispiele für Polyalkylpiperidinverbindungen dieser Klasse sind in der nachfolgenden Tablle I aufgeführt

# Tabelle I

$\begin{array}{c c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{R}_1 - \text{N} & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \end{array}$			
Komponente i)	f	R <sub>1</sub>	
1	7	-CH <sub>2</sub> -••••	
2	8	-CO-CH=CH <sub>2</sub>	
3	8	-сн <sub>3</sub>	
4	8	-coch <sub>3</sub>	

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

5) 
$$R_1 = -COCH_3$$

6) 
$$R_1 = -CH_3$$

b) Verbindungen der Formel III

$$\begin{bmatrix} RCH_2 & CH_3 & R & R_{15} \\ R_1 - N & -N & -N & -R_{16} \\ RCH_2 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{bmatrix}_C (III)$$

worin c die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, und R und R, die für Formel I angegebene Bedeutung haben,  $R_{15}$   $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl,  $C_5$ - $C_8$  Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_8$ Aralky1,  $C_2$ - $C_{18}$  Alkanoy1 oder Benzoy1 ist und  $R_{16}$ , wenn c = 1,  $C_1$ - $C_{12}$ Alkyl, C,-C, Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C2-C8 Alkenyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formeln -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-Z, -COO-Z oder -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet, und, wenn c = 2,  $^{\rm C_2-C_{12}}$  Alkylen,  $^{\rm C_6-C_{12}}$  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<sub>15</sub> 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.

Stellen etwaige Substituenten  $C_1-C_{12}$  Alkyl,  $C_5-C_8$  Cycloalkyl oder  $C_2-C_{12}$  Alkylen dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

Als  $^{\rm C}_{7}^{\rm -C}_{8}$  Aralkyl ist  $^{\rm R}_{15}$  insbesondere Phenylethyl oder vor allem Benzyl.

 $R_{15}$  ist als  $C_2$ - $C_{18}$  Alkanoyl beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl aber bevorzugt Acetyl und als  $C_3$ - $C_5$  Alkenoyl insbesondere Acryloyl.

Bedeutet R<sub>16</sub> ein gegebenenfalls mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 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.

Bedeuten etwaige Substituenten  ${}^{C}_{6}$  Arylen, so stellen sie z.B. o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen dar.

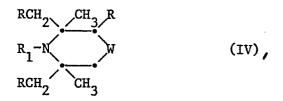
Als  $C_6 - C_{12}$  Cycloalkylen ist X insbesondere Cyclohexylen.

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

Tabelle II

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				
Komponente i)	R <sub>1</sub>	<sup>R</sup> 15		
7	-co-ch=ch <sub>2</sub>	-с <sub>4</sub> н <sub>9</sub>		
8	-co-ch=ch <sub>2</sub>	-н		
9	-CH <sub>2</sub> -•	-с <sub>4</sub> н <sub>9</sub>		
10	-CH <sub>2</sub>	н		

## c) Verbindungen der Formel IV



worin R und  $\mathbf{R}_1$  die für Formel I angegebene Bedeutung haben und W eine der Gruppen

ist, worin

 $^{\rm R}_{17}$  Wasserstoff,  $^{\rm C}_{1}$   $^{\rm C}_{12}$  Alkyl, eine Gruppe  $^{\rm CH}_{2}$   $^{\rm OCOR}_{22}$  ist, worin  $^{\rm R}_{22}$  Wasserstoff,  $^{\rm C}_{1}$   $^{\rm C}_{4}$  Alkyl,  $^{\rm C}_{2}$   $^{\rm C}_{6}$  Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder Chlormethyl ist, eine Gruppe  $^{\rm CH}_{2}$ 0-S(0) $^{\rm R}_{23}$ , worin  $^{\rm R}_{23}$   $^{\rm C}_{1}$   $^{\rm C}_{4}$  Alkyl, p-Tolyl oder Phenyl ist und q die Zahlen 1 oder 2 bedeutet, wo  $^{\rm R}_{17}$  eine Gruppe  $^{\rm CH}_{2}$ 0CO-NHR $_{24}$  bedeutet, worin  $^{\rm R}_{24}$  Wasserstoff oder  $^{\rm C}_{1}$   $^{\rm C}_{4}$  -Alkyl ist,

 $R_{18}$  Wasserstoff oder  $C_{1}^{-C}C_{4}$  Alkyl bedeutet,

 $\rm R^{}_{19}$  Wasserstoff,  $\rm C^{}_1-\rm C^{}_{12}$  Alkyl,  $\rm C^{}_3-\rm C^{}_4$  Alkoxyalkyl,  $\rm C^{}_5-\rm C^{}_8$  Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet,

 $\rm ^{R}_{20}$  Wasserstoff,  $\rm ^{C}_{1}^{-C}_{12}$  Alkyl,  $\rm ^{C}_{5}^{-C}_{8}$  Cycloalkyl oder Benzyl,  $\rm ^{R}_{21}$   $\rm ^{C}_{1}^{-C}_{12}$  Alkyl,  $\rm ^{C}_{5}^{-C}_{8}$  Cycloalkyl oder Phenyl sind oder  $\rm ^{R}_{20}$  und

 $R_{21}$  zusammen mit dem C-Atom an das sie gebunden sind einen  $C_5^{-C}_{12}$  Cycloalkan oder Alkylcycloalkanring bilden, und zusätzlich auch eine der Gruppen der Formeln

oder

ist, worin g die Zahlen 1 bis 12 bedeutet.

Stellen etwaige Substituenten  $\rm C_1^{-C}_4$  oder  $\rm C_1^{-C}_{12}$  Alkyl oder  $\rm C_5^{-C}_8$  Cycloalkyl dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

 $\rm R^{}_{19}$  bedeutet als  $\rm C^{}_3-\rm C^{}_4$  Alkoxyalkyl z.B. Ethoxymethyl, 2-Methoxyethyl oder 2-Ethoxyethyl.

 $R_{22}$  ist als  $C_2$ - $C_6$  Alkenyl z.B. Vinyl, Allyl, Methallyl, Dimethylallyl oder 2-Hexenyl.

THE TOTAL COMPANY

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

Tabelle III

	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> R <sub>1</sub> -N W CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	
Komponentei)	R <sub>1</sub>	W
11	-сосн3	O-• C2 <sup>H</sup> 5 CH2OCOCH3
12	-coch <sub>3</sub>	NH-C=0 C-N-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> II
13	-сн <sub>2</sub> сн <sub>2</sub> -он	O II C-NH O-C (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub>
14	-сосн <sub>3</sub>	O II C-NH O-C (CH <sub>2</sub> ) 11
15	(СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ОСО-С <sub>12</sub> Н <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> O-• O-• O-• O-• O-• O-• O-• O N-R <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>

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

16) 
$$\begin{array}{c} CH_{3} CH_{3} & CH_{2} - OCO - (CH_{2}) \\ CH_{3} CO - N & CH_{2} - OCO - (CH_{2}) \\ CH_{3} CH_{3} & CH_{3} & O - C_{2} \\ CH_{3} - CO - N & CH_{2} - OCO - (CH_{2}) \\ CH_{3} - CO - N & CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CO - N & CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CO - N & CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} \\ CH_{3} - CH_{3} -$$

#### d) Verbindungen der Formel V

$$\begin{bmatrix} RCH_2 & CH_3 & R & NH-C=0 \\ R_1 - N & CH_3 & II & R \\ RCH_2 & CH_3 & II & R \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$
 (V)

worin

R und R<sub>1</sub> die für Formel I angegebene Bedeutung haben,

R<sub>25</sub> eine Gruppe C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub> ist, in welcher r eine Zahl 2 bis 12 bedeutet,
oder C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> Alkenylen, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> Alkinylen, Phenylen, Xylylen,
Bitolylen, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> Cycloalkylen oder eine Gruppe
-CH<sub>2</sub>CH(OY)CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>-CH(OY)CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- ist, worin Y Wasserstoff,
C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl, Allyl, Benzyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Alkanoyl oder Benzoyl ist
oder R<sub>25</sub> eine Gruppe -CONH-B-NHCO- ist, worin B eine Gruppe
C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>, Phenylen, Naphthylen, Tolylen oder eine Gruppe der
Formeln

bedeutet, worin  $\rm R_{26}$  Wasserstoff oder Methyl und  $\rm R_{27}$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

R<sub>25</sub> bedeutet als C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> Alkenylen z.B. 2-Butenylen-1,4.

 $R_{25}$  bedeutet als  $C_4$ - $C_8$  Alkinylen z.B. 2-Butinylen-1,4.

Als  ${\rm C_5^{-C}_{12}}$  Cycloalkylen bedeutet  ${\rm R_{25}}$  z.B. Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclodecylen oder Cyclododecylen. Bevorzugt ist Cyclohexylen.

Y Bedeutet als C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 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  $C_2^{-C}_{12}$  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

$$\begin{bmatrix}
CH_3 & CH_3 \\
CH_2 = CH - CO - N
\end{bmatrix}$$

$$CH_3 & CH_3 & II \\
CH_3 & CH_3 & II \\
O$$

## e) Verbindungen der Formel VI

worin d die Zahlen 1 oder 2 ist und  $R_{28}^{}$  eine Gruppe der Formel

bedeutet, worin R und  $R_1$  die für Formel I angegebene Bedeutung haben, Q -O- oder -N( $R_{31}$ )- ist, A  $C_2$ - $C_6$  Alkylen und m die Zahlen O oder 1 bedeuten,  $R_{29}$  die Gruppen  $R_{28}$ ,  $NR_{31}R_{32}$ ,  $-OR_{33}$ ,  $-NHCH_2OR_{33}$  oder -N( $CH_2OR_{33}$ ) ist,  $R_{30}$ , wenn d = 1 die Gruppen  $R_{28}$  oder  $R_{29}$  und wenn

d = 2 die Gruppe -Q-D-Q-, worin D ununterbrochenes oder durch  $-N(R_{34})$ - unterbrochenes  $C_2$ - $C_6$  Alkylen bedeutet,  $R_{31}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl oder  $C_1$ - $C_4$  Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel

ist,  $R_{32}$   $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl,  $C_1$ - $C_4$  Hydroxyalkyl,  $R_{33}$   $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl oder Phenyl und  $R_{34}$  Wasserstoff oder die Gruppe - $CH_2OR_{33}$  bedeuten oder  $R_{31}$  und  $R_{32}$  zusammen  $C_4$ - $C_5$  Alkylen oder Oxaalkylen sind oder auch  $R_{31}$  und  $R_{32}$  jeweils eine Gruppe der Formel

bedeuten.

Stellen etwaige Substituenten  ${\rm C_1^{-C}_{12}}$  Alkyl dar, so haben sie die bereits unter a) angegebene Bedeutung.

Bedeuten R<sub>31</sub> und R<sub>32</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Hydroxyalky1, so stellen sie z.B. 2-Hydroxyethy1, 2-Hydroxypropy1, 3-Hydroxypropy1, 2-Hydroxybuty1 oder 4-Hydroxybuty1 dar.

Bedeuten A oder D  ${\rm C_2^{-C}_6}$  Alkylen, so stellen sie beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen dar.

Stellen  $R_{31}$  und  $R_{32}$  zusammen  $C_4$ - $C_5$  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

H <sub>9</sub> C <sub>4</sub> -N N-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> R <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> R <sub>1</sub> R <sub>1</sub>			
Komponente i)	R <sub>1</sub>	R'	
20	-сн <sub>2</sub> -сн=сн <sub>2</sub>	-N(CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
21	-со-сн <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -N-CO-CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	
22	-сн <sub>2</sub> сн <sub>2</sub> -он	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH  C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	

Ein weiteres Beispiel für Verbindungen dieser Klasse ist folgende Verbindung 23

23) 
$$R'' = -0-CH_2CH_2 - CH_3 CH_3$$
 $CH_3 CH_2 - CH_3 CH_3$ 

# f) Verbindungen der Formel VII

$$\begin{bmatrix} R & CH_3 & CH_2 R \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ &$$

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<sub>37</sub>, -OH, -OCOR<sub>38</sub> oder

oder Phenyl, R<sub>37</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl, R<sub>38</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> Alkenyl, Cyclohexyl, Benzyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> Aryl sind, oder, wenn e=2, R<sub>35</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> Alkylen, 2-Butenylen-1,4, Xylylen, die Gruppen -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-00C-R<sub>39</sub>-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-00C-R<sub>40</sub>-COO-CH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-R<sub>39</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub> ist, wobei R<sub>39</sub> C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> Alkylen, Phenylen, Cyclohexylen oder 2,2-Diphenylen-propan und R<sub>40</sub> C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> Alkylen, Xylylen oder Cyclohexylen bedeuten.

Bedeuten etwaige Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl, so stellen sie z.B.

Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl,
n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl
dar.

Etwaige Substituenten, die C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 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  ${\rm C_2^{-C}_{10}}$  Alkylen dar, so bedeuten sie beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethyl-propylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen oder Decamethylen.

R<sub>35</sub> bedeutet als C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl z.B. n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, 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-Dimethyl-propylen, 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, l-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl.

R<sub>38</sub> bedeutet als C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> Alkenyl z.B. die für R<sub>36</sub> in der Bedeutung Alkenyl angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise Crotyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl oder 2-Decenyl.

Stellt R<sub>38</sub> C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 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<sub>1</sub> eine freie Valenz bedeutet, verbunden sind, wobei im übrigen R und R<sub>1</sub> 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.

27) 
$$CH_{3}O = CO = CCH_{2}O = CH_{2}O = CH_{3}CH_{3} = CH_{3}CH_{3} = CH_{3}CH_{3} = CH_{3}CH_{3} = CH_{3}CH_{3} = CH_{3}CH_{3}CH_{3} = CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3} = CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3} = CH_{3}$$

t, gaste, train

# h) Verbindungen der Formel VIII

$$\begin{array}{c}
0 \\
R_{41} \\
0 \\
N \\
0
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_{41} \\
0 \\
R_{41}
\end{array}$$
(VIII)

worin  $\mathbf{R}_{41}$  ein Rest der Formel IX bedeutet

$$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_{3} \\ \text{-(CH}_{2})_{j} \text{-CO-O-} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{2} \\ \text{R} \end{array} \qquad \text{(IX)} \quad ,$$

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

# Tabelle V

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.-buty1-4,6-dimethylphenol
- 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol
- 2,6-Di-tert.-buty1-4-n-buty1pheno1
- 2,6-Di-tert.-butyl-4-i-butylphenol
- 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol
- $2-(\alpha-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol$
- 2,6-Di-octadecy1-4-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.-buty1-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan

2,6-Di-(3-tert.-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol

1,1,3-Tris-(5-tert.-buty1-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan

1,1-Bis-(5-tert.-buty1-4-hydroxy-2-methylpheny1)-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-tere-phthalat

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

1,3,5-Tris-(4-tert.-buty1-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzy1)-isocyanurat

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

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

Diethylenglycol

Octadecano1

Triethylenglycol

1,6-Hexandio1

Pentaerythrit

Neopenty1g1yco1

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

Methano1

Diethylenglycol

Octadecanol

Triethylenglycol

1,6-Hexandio1

Pentaerythrit

Neopentylglycol

Tris-hydroxyethyl-isocyanurat

Thiodiethylenglycol

Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid

# 9. Amide der $\beta$ -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B.

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-buty1-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylen-diamin

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylen-diamin

N,N'-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-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.-buty1-4-hydroxy-2-methy1pheny1)-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.-buty1-3-methylphenol),
- 11) 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethyl-benzol.
- 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)-hexa-methylendiamin,

- 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.-buty1-4-hydroxypheny1)propionat],
- 18) Pentaerythritol-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat],
- 19) Pentaerythritol-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat),
- 20) Octadecy1-3-(3,5-di-tert.-buty1-4-hydroxypheny1)-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.

ţ

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 verarbeitet 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 m<sup>2</sup> 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 Benzophenon-, Acrylnitril-, Thiazolidon-, Benztriazol-, 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 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 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

$$C = \begin{bmatrix} C(CH_3)_3 \\ -CH_2 - OCO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)_3 \end{bmatrix}$$
(a)

$$(CH_3)_3 C - (CH_3)_3$$
 (b)

# 1.2 Piperidine

# 2. Anwendungsbeispiel 1

# 0,093 g des Gelbkupplers der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{C--COCHCONH-} \bullet \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{NHCO} (\text{CH}_{2})_{3} \text{O} \bullet \bullet \\ \bullet = \bullet \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{PNSO-} \bullet \bullet \\ \bullet = \bullet \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{5} \\ \text{CH}_{5}$$

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 % Gelatinelösung, 0,5 ml einer 8 % igen Lösung des Netzmittels der Formel

$$CH_{3} - CH_{2} - C$$

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 %Zigen wässerigen Lösung des Härters der Formel

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.

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

Nach 7 Tagen werden auf 35 x 180 mm geschnittene Proben hinter einem Stufenkeil mit 3000 Lux•s belichtet und anschliessend im Ektaprint  $2^{\bigcirc{\mathbb{R}}}$ Prozess der Firma Kodak verarbeitet.

Die so erhaltenen Gelbkeile werden in einem Atlas Weather-Ometer mit einer 2500 W-Xenonlampe mit total 42 kJoule/cm<sup>2</sup> 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

Pheno1		Piperidin		Dichteabnahme am
Nr.	Menge (g)	Nr.	Menge (g)	Maximum in Prozent
а	0,370	-	_	24
-	-	В	0,370	22
a	0,185	В	0,185	21
ъ	0,278	_	-	22
-	-	В	0,278	23
b	0,139	В	0,139	20
С	0,186	_	-	27
_	_	A	0,186	25
С	0,093	A	0,093	23
	-	_	-	36

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Kombination eines sterisch gehinderten Phenols mit einem 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 molaren Anteilen bezogen auf den Gelbkuppler zugesetzt werden.

Tabelle 2 enthält die entsprechenden Dichteabnahmen.

Tabelle 2

Phenol Nr. Menge <sup>1)</sup>		Piperidin Nr. Menge <sup>1)</sup>		Dichteabnahme am Maximum in Prozent
****	nenge	141.	Henge	Haximum III IIOZene
-	-	_	_	36
a	0,3	С	0,1	12
ъ	0,2	A	0,2	17
С	0,3	С	0,3	16
đ	0,3	E	0,3	16
e	0,3	D	0,1	15

<sup>1)</sup> Menge in Mol pro Mol Gelbkuppler

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass man zu ähnlichen Resultaten wie in Anwendungsbeispiel 1 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 dort verwendeten Gelbkupplers den Gelbkuppler der Formel

enthalten. Diese werden in einem Atlas Weather Ometer hinter einem

Kodak Wratten 2C-Filter mit total 105 kJoule/cm<sup>2</sup> bestrahlt.

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

Tabelle 3

Phenol		Piperidin		Dichteabnahme am
Nr.	Menge <sup>1)</sup>	Nr.	Menge	Maximum in Prozent
-	-	_	_	23
ь	0,2	С	0,2	15
1				

<sup>1)</sup> 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

$$\begin{array}{c} \text{RCH}_2 \\ \text{R}_1 - \text{N} \\ \text{RCH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

enthält, oder ein Polymer, dessen wiederkehrende Struktureinheiten eine Gruppe der Formel I enthalten oder über eine bivalente Gruppe entsprechend der Formel I, worin R<sub>1</sub> eine freie Valenz bedeutet, verbunden sind, wobei im übrigen R Wasserstoff oder Methyl und

a und b eine der Zahlen O, 1 oder 2,

 $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_3$  Alkyl,  $R_5$  Wasserstoff oder Methyl,

 $R_6 C_1 - C_4 Alky1,$ 

R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 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

 $^{
m R}_{
m 8}$  und  $^{
m R}_{
m 9}$  zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind einen 5-oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, und

 $^{\rm R}_{10}$  Wasserstoff,  $^{\rm C}_4$   $^{\rm C}_{12}$  Alkyl,  $^{\rm C}_2$   $^{\rm C}_6$  Alkenyl, Chlormethyl,  $^{\rm C}_5$   $^{\rm C}_8$  Cycloalkyl,  $^{\rm C}_7$   $^{\rm C}_{14}$  Aralkyl,  $^{\rm C}_7$   $^{\rm C}_{10}$  Alkylphenyl,

R<sub>11</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> Alkoxymethyl, Phenyl oder Phenoxymethyl, methyl,

 $R_{12}$  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<sub>1</sub> Allyl, Benzyl, eine Gruppe

$$-CH_2-COOR_7$$
,  $-COR_{10}$ ,  $-CON(R_8)(R_9)$ ,

b eine der Zahlen 0, 1 oder 2,

R<sub>7</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl, Allyl oder Benzyl,

 $R_8$   $C_1$ - $C_4$  Alkyl, Allyl oder Cyclohexyl,

 $R_q$   $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl oder Allyl bedeuten oder

 $R_{\rm g}$  und  $R_{\rm g}$  zusammen mit dem N-Atom an das sie gebunden sind einen

Morpholin-oder Piperidinrest bilden und

 $R_{10}$   $C_1^{-C}$  Alkyl, Vinyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl,

- R<sub>11</sub> 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 Aufzeichungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel II

$$\begin{bmatrix} RCH_2 & CH_3 & R \\ R_1 - N & -O \\ RCH_2 & CH_3 \end{bmatrix}_{n}$$
 (II)

enthält, worin n die Zahlen 1 bis 4 bedeutet, R und R, 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<sub>14</sub> 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<sub>1</sub> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> Cyclo-alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> Aralkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> Alkanoyl oder Benzoyl ist und R<sub>16</sub>, wenn c=1, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> Alkenyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formeln -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-Z, -COO-Z oder -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet, und, wenn c=2, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Arylen, Xylylen, eine -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-Gruppe oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-X-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- bedeutet, worin X C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> Alkylen, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> Arylen oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> Cycloalkylen ist, oder, vorausgesetzt, dass R<sub>15</sub> nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet, R<sub>16</sub> 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  $R_1$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und W eine der Gruppen

ist, worin

 $R_{17}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl, eine Gruppe - $CH_2$ -OCOR $_{22}$  ist, worin  $R_{22}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$  Alkyl,  $C_2$ - $C_6$  Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder Chlormethyl ist, eine Gruppe - $CH_2$ O-S(O) $_q$ R $_{23}$ , worin  $R_{23}$   $C_1$ - $C_4$  Alkyl, p-Tolyl oder Phenyl ist und q die Zahlen l oder

2 bedeutet, wo  $R_{17}$  eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-OCO-NHR<sub>24</sub> bedeutet, worin  $R_{24}$ Wasserstoff oder  $C_1-C_4$  Alkyl ist,

 $R_{18}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$  Alkyl bedeutet,

R<sub>19</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Alkoxyalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl bedeutet,

 $\rm ^R_{20}$  Wasserstoff,  $\rm ^C_1-\rm ^C_{12}$  Alkyl,  $\rm ^C_5-\rm ^C_8$  Cycloalkyl oder Benzyl,  $\rm ^R_{21}$   $\rm ^C_1-\rm ^C_{12}$  Alkyl,  $\rm ^C_5-\rm ^C_8$  Cycloalkyl oder Phenyl sind oder  $\rm ^R_{20}$  und  $R_{21}$  zusammen mit dem C-Atom an das sie gebunden sind einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> Cycloalkan oder Alkylcycloalkanring bilden, und 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

$$\begin{bmatrix} RCH_2 & CH_3 & R \\ R_1 - N & CH_3 & II \\ RCH_2 & CH_3 & II \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$
(V)

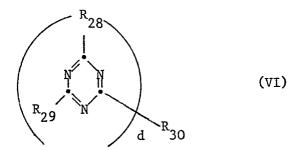
enthält, worin

R und R<sub>1</sub> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

R<sub>25</sub> eine Gruppe C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub> ist, in welcher r eine Zahl 2 bis 12 bedeutet,
oder C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> Alkenylen, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> Alkinylen, Phenylen, Xylylen,
Bitolylen, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> Cycloalkylen oder eine Gruppe
-CH<sub>2</sub>CH(OY)CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>-CH(OY)CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- ist, worin Y Wasserstoff,
C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl, Allyl, Benzyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Alkanoyl oder Benzoyl ist
oder R<sub>25</sub> eine Gruppe -CONH-B-NHCO- ist, worin B eine Gruppe
C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>, Phenylen, Naphthylen, Tolylen oder eine Gruppe der
Formeln

bedeutet, worin  $\rm R^{}_{26}$  Wasserstoff oder Methyl und  $\rm R^{}_{27}$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

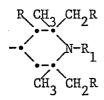
8. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente i) eine Verbindung der Formel VI



enthält,

worin d die Zahlen 1 oder 2 ist und R<sub>28</sub> eine Gruppe der Formel

bedeutet, worin R und  $R_1$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Q -0- oder  $-N(R_{31})$ - ist, A  $C_2$ - $C_6$  Alkylen und m die Zahlen O oder 1 bedeuten,  $R_{29}$  die Gruppen  $R_{28}$ ,  $-NR_{31}R_{32}$ ,  $-OR_{33}$ ,  $-NHCH_2OR_{33}$  oder  $-N(CH_2OR_{33})_2$  ist,  $R_{30}$ , wenn d = 1 die Gruppen  $R_{28}$  oder  $R_{29}$  und wenn d = 2 die Gruppe -Q-D-Q-, worin D ununterbrochenes oder durch  $-N(R_{34})$ - unterbrochenes  $C_2$ - $C_6$  Alkylen bedeutet,  $R_{31}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl oder  $C_1$ - $C_4$  Hydroxyalkyl oder eine Gruppe der Formel



ist,  $R_{32}$   $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl,  $C_1$ - $C_4$  Hydroxyalkyl,  $R_{33}$   $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl oder Phenyl und  $R_{34}$  Wasserstoff oder die Gruppe -CH $_2$ OR $_{33}$  bedeuten oder  $R_{31}$  und  $R_{32}$  zusammen  $C_4$ - $C_5$  Alkylen oder Oxaalkylen sind oder auch  $R_{31}$  und  $R_{32}$  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,

$$\begin{bmatrix}
R & CH_3 & CH_2R \\
\bullet & \bullet & \bullet \\
CH_3 & CH_2R
\end{bmatrix}$$
e (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<sub>37</sub>, -OH, -OCOR<sub>38</sub> oder

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.

- 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 R<sub>1</sub> eine freie Valenz bedeutet, verbunden sind, wobei im übrigen R und R<sub>1</sub> 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  $R_{41}$  ein Rest der Formel IX bedeutet

worin j l oder 2 ist und die Reste R und  $R_1$  die in Anspruch l definierte Bedeutung besitzen.

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

```
2,6-Di-tert.-buty1-4-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-trimethyl-
 benzol,
 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.-buty1-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexa-
 methylendiamin,
 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[3-(3,5-di-tert.-buty1-4-hydroxyphenyl)-
 propionat],
 1,6-Hexandiol-bis-[3-(2,5-di-tert.-buty1-4-hydroxypheny1)-
 propionat],
  Pentaerythritol-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-
 propionat],
  Pentaerythritol-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat),
  Octadecy1-3-(3,5-di-tert.-buty1-4-hydroxypheny1)-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
```

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

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{2} & \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} \\
\text{CH}_{2} & \text{CH}_{3} & \text{CH}_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} & \text{CH}_{2} \\
\text{CH}_{3} & \text{CH}_{3}
\end{array}$$
(C)

und als Komponente ii) eine Verbindung der Formel a

$$C = CH_2 - OCO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$$

$$C = CH_3 \cdot OH$$

$$C \cdot CH_3 \cdot OH$$

enthält.

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

$$CH_3 - (CH_2)_{11} - N - CH_3 - CH_3$$
 $CH_3 - (CH_2)_{11} - N - CH_3 - CH_3$ 
 $CH_3 - (CH_2)_{11} - N - CH_3 - CH_3$ 
 $CH_3 - (CH_2)_{11} - N - CH_3 - CH_3$ 

und als Komponente ii) eine Verbindung der Formel b

$$(CH_3)_3 C - (CH_3)_3$$
 $(CH_3)_3 C - (CH_3)_3$ 
 $(CH_3)_3 C - (CH_3)_3$ 

enthält.

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

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{2} & \text{CH}_{3} & \text{CH}_{3} \\
\text{CH}_{2} & \text{CH}_{3} & \text{CH}_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} & \text{CH}_{2} \\
\text{CH}_{3} & \text{CH}_{3}
\end{array}$$
(C)

und als Komponente ii) eine Verbindung der Formel c

16. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 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

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_{3} & CH_{3} \\
 & CH_{2} & CH_{2} & CH_{2} & CH_{3} \\
 & CH_{2} & CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$
(D)

und als Komponente ii) eine Verbindung der Formel e

$$C = \begin{bmatrix} C(CH_3)_3 \\ -OH \\ C(CH_3)_3 \end{bmatrix}$$
(e)

enthält.

- 18. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Stabilisatorgemisch i) + ii) in Kombination mit Blaugrün-, Purpur- und Gelbkupplern enthält.
- 19. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Stabilisatorgemisch i) + ii) in Kombination mit Ultraviolettabsorbern enthält.
- 20. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Ultraviolettabsorber Verbindungen von Benzophenon-, Acrylnitril-, Thiazolidon-, Benztriazol-, Oxazol-, Thiazol- oder Imidazoltyp sind.
- 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.

- 22. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 2000 mg des Stabilisatorgemisches i) und ii) pro m<sup>2</sup> der Schicht enthält, in die es eingerarbeitet ist.
- 23. Verfahren zur Herstellung von photographischen Farbbildern durch bildmässige Belichtung und Farbentwicklung eines farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials gemäss Anspruch 1.

FO 7.3/ACK/rz\*