



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer : **91810473.8**

⑤① Int. Cl.⁵ : **G03C 7/28**

⑳ Anmeldetag : **19.06.91**

③① Priorität : **28.06.90 CH 2150/90**
20.09.90 CH 3052/90

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
08.01.92 Patentblatt 92/02

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE DK FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦② Erfinder : **Laver, Hugh Stephen, Dr.**
Route de Schiffenen 12
CH-1700 Fribourg (CH)
Erfinder : **Leppard, David G., Dr.**
Route de Bourguillon 6
CH-1723 Marly (CH)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder nach dem Farbbleichverfahren.**

⑤⑦ Farbige Kopien von guter Lichtstabilität können nach dem Farbbleichverfahren hergestellt werden, wenn die Belichtung des Farbbleichmaterials in Gegenwart eines phenolischen Stabilisators erfolgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder nach dem Farbbleichverfahren.

Das Farbbleichverfahren, wie es beispielsweise in DE-A-3 620 161, DE-A-3 702 133 und DE-3 842 785 beschrieben ist, stellt ein silberfreies, positives Kopierverfahren dar, mit dem sich farbige Abbildungen herstellen lassen, beispielsweise Monochromkopien in praktisch beliebigen Farben sowie auch farbrichtige Kopien in photographischer Qualität.

Im einfachsten Fall besteht ein photographisches Material für das Farbbleichverfahren aus einem Träger mit einer Bindemittelschicht, die einen ausbleichbaren Bildfarbstoff und einen Sensibilisator enthält. Bei der Belichtung wird der Farbstoff bildmässig gebleicht. Sensibilisator und gegebenenfalls Farbstoffspaltprodukte werden anschliessend durch Wässerung aus dem Material herausgewaschen, wodurch die Fixierung der im Material verbleibenden Bildfarbstoffe erreicht wird.

Die auf diese Weise hergestellten Bilder zeichnen sich durch eine farbtreue Wiedergabe der Vorlage aus. Der Nachteil, der diesen Bildern anhaftet, ist jedoch ihre geringe Stabilität gegen Licht, was sich durch Verluste an Farbdichte und Kontrast sowie im Falle farbrichtiger Kopien durch Farbverschiebungen auf Grund unterschiedlicher Lichtechnheiten der Bildfarbstoffe äussert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder nach dem Farbbleichverfahren vorzuschlagen, das zu Bildern mit einer besseren Lichtstabilität führt.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass man die Belichtung des Farbbleichmaterials in Gegenwart eines phenolischen Stabilisators durchführt.

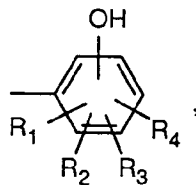
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder nach dem Farbbleichverfahren durch Belichtung und Fixierung eines photographischen Farbbleichmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass die Belichtung des Materials in Gegenwart eines phenolischen Stabilisators erfolgt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner photographisches Material, das sich zur Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren eignet.

Erfindungsgemäss erfolgt die Belichtung in Gegenwart eines phenolischen Stabilisators. Dies bedeutet, dass der Stabilisator bereits vor der Belichtung zusammen mit dem Bildfarbstoff und Sensibilisator in einer Schicht des Farbbleichmaterials vorliegen muss. Als Alternativen bieten sich z.B. an, das Material mit einer zusätzlichen Bindemittelschicht zu versehen, die den Stabilisator enthält, oder direkt das Material mit einer wässrigen Lösung des Stabilisators in Kontakt zu bringen.

Der im erfindungsgemässen Verfahren verwendete phenolische Stabilisator entspricht vorzugsweise der Formel (1)X(Y)_n. Der Index n in dieser Formel ist 1, 2 oder 4.

Der Substituent Y ist ein Hydroxyphenylrest der Formel



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Hydroxyl bedeuten. R₃ und R₄ sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen oder Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele für geeignete Alkylreste sind Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl sowie entsprechende verzweigte Isomere. In Frage Kommende Alkoxyreste leiten sich von den genannten Alkylresten ab. Die Alkylreste können mit -CO₂R₅- oder -CONR₆R₇-Gruppen substituiert sein. Des weiteren sind R₃ und R₄ unabhängig voneinander Phenyl, Phenoxy, Naphthyl, Naphthoxy oder -OCOR₅.

R₅ bedeutet neben Wasserstoff auch Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, wobei zusätzlich zu den genannten Alkylresten beispielsweise auch Eicosyl, Pentacosyl und Triacosyl sowie deren verzweigte Isomere zu nennen sind. Die Alkylreste R₅ können mit Hydroxylgruppen substituiert oder durch Sauerstoff oder -NR₆-Gruppen unterbrochen sein. Alkenyl- und Alkynylreste R₅ leiten sich von den genannten, entsprechenden Alkylresten ab. Ferner ist R₅ neben Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl und Naphthyl auch Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Benzyl, Phenyläthyl, Cumyl und Phenylbutyl, oder Alkylphenylalkyl, wobei die Zahl der Kohlenstoffatome in den Alkylteilen die Zahl 12 nicht übersteigt.

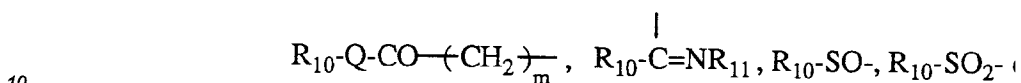
R₆ und R₇ sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 1 bis 18 Koh-

lenstoffatomen (s.o.), ferner auch Phenyl oder Benzyl oder R₆ und R₇ bedeuten diejenigen Atome, die einen Piperidin- oder Morpholinring vervollständigen.

R₈ kann neben Alkyl und Alkenyl mit je 1 bis 18 Kohlenstoffatomen (s.o.) auch die Bedeutung von Benzyl haben.

5 R₉ ist Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen (s.o.).

Der Substituent X bedeutet, wenn n 1 ist, neben Wasserstoff auch einen Rest der Formel

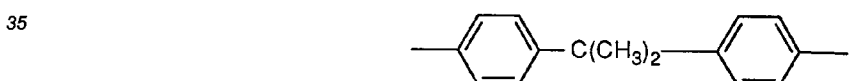


oder



Hierin ist m 0, 1, 2 oder 3. R₁₀ ist neben Wasserstoff Alkyl oder Alkenyl mit je 1 bis 18 Kohlenstoffatomen (s.o.), Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, ferner Phenyl oder Naphthyl, welche mit Hydroxyl und oder Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methyl und tert.-Butyl substituiert sein können. Q ist eine direkte Bindung oder ein zweiwertiger Rest der Formel -O-, -NR₉- oder -OCO-, worin R₉ die angegebene Bedeutung hat. R₁₁ kann neben Wasserstoff, Phenyl oder Benzyl auch einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen (s.o.) darstellen. R₁₄ kann ausser Wasserstoff und Halogen auch Alkyl mit 1 bis 18 (s.o.) oder Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (s.o.) bedeuten.

Der Substituent X bedeutet, wenn n 2 ist, einen zweiwertigen Rest der Formel -CO-, -SO-, -SO₂-, =C=NR₁₁, -R₁₈- oder $\begin{matrix} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{matrix} \text{---} \begin{matrix} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{matrix} \text{---} \text{Z}$, worin m und R₁₁ die angegebenen Bedeutungen haben. R₁₈ ist Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen. Diese Alkylreste lassen sich von den für R₆ genannten Alkylresten ableiten. Die Alkylreste R₁₈ können mit Hydroxyl substituiert oder durch -O- oder -NR₁₁- unterbrochen sein. R₁₁ hat die angegebene Bedeutung. Ferner kann R₁₈ Alkenylen oder Alkinylen mit je 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei die Reste von den entsprechenden und bereits genannten Alkylresten abzuleiten sind. Des weiteren ist R₁₈ Phenylen oder ein Rest der Formel

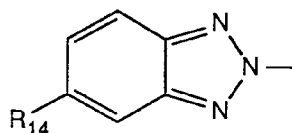


Z ist eine direkte Bindung, Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder ein Rest der Formel -NR₁₁- oder -O-R₁₈-O-, worin R₁₁ und R₁₈ die angegebenen Bedeutungen haben. Z kann auch Reste der Formel -O-R₁₉-S-R₁₉-O- oder -NR₁₁-R₂₀-NR₁₁- bedeuten, worin R₁₉ Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen (s.o.) ist, und R₂₀ die Bedeutung von R₁₉ hat oder auch Phenylen bedeuten kann.

X bedeutet, wenn n 4 ist, ein Rest der Formel $\text{C}[(CH_2)_m O-CO-(CH_2)_m]_4$, worin m die angegebene Bedeutung hat.

Bevorzugt verwendete Verbindungen der Formel (1) sind dadurch gekennzeichnet, dass R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Chlor, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder mit -CO₂R₆ oder -CONR₆R₇ substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind, und R₆, R₆ und R₇ die angegebenen Bedeutungen haben und insbesondere unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Chlor, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel -C(CH₃)₂(CH₂)₃-CO₂R₅ oder -C(CH₃)₂(CH₂)₃-CONR₆R₇ sind, worin R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl sind. In besonders geeigneten Verbindungen sind R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Wenn n 1 ist, bedeutet X vorzugsweise Wasserstoff oder ein Rest der Formel R₁₀-Q-CO-(CH₂)_m- oder



5

worin m, R₁₀, Q und R₁₄ die angegebenen Bedeutungen haben. Vorzugsweise ist R₁₀ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder mit Hydroxyl und/oder Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl und insbesondere Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder mit Hydroxyl und/oder 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl ist.

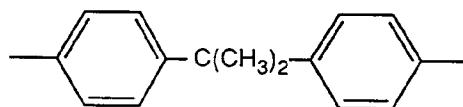
10

Q ist vorzugsweise eine direkte Bindung oder -O-. Vorzugsweise ist R₁₄ Wasserstoff, Chlor, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

15

Wenn n 2 ist, bedeutet X vorzugsweise ein Rest der Formel -CO- oder $\text{[(CH}_2\text{)}_m\text{-CO}]^{\frac{1}{2}}$ Z, worin m und Z die angegebenen Bedeutungen haben. Z ist bevorzugt eine direkte Bindung oder ein Rest der Formel -O-R₁₈-O- ist, worin R₁₈ Alkylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylen, ein Rest der Formel

20



oder -O-R₁₉-S-R₁₉-O- ist, worin R₁₉ Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

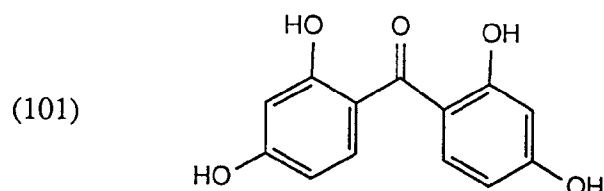
25

Zur Verwendung in Farbbleichverfahren besonders geeignete phenolische Stabilisatoren der Formel (1) sind solche, worin n 1 ist, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, mit -CO₂R₅ substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder -OCOR₈ sind, worin R₅ und R₈ unabhängig voneinander Alkyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, und X Wasserstoff oder ein Rest der Formel R₁₀-Q-CO- ist, worin R₁₀ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl oder mit Hydroxyl und/oder 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl und Q eine direkte Bindung oder -O- ist.

30

Spezifische Beispiele bevorzugter Stabilisatoren der Formel (1) entsprechen den Formeln (101) bis (149):

35



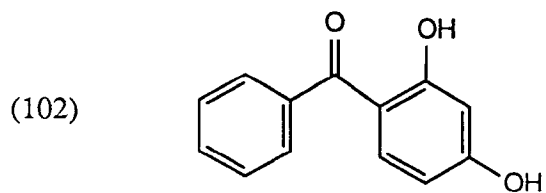
40

45

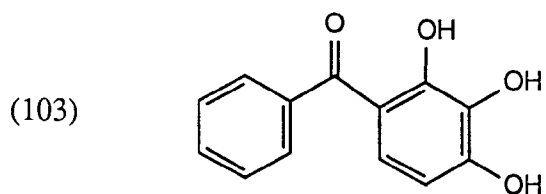
50

55

5

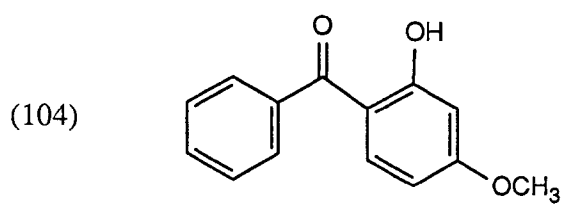


10

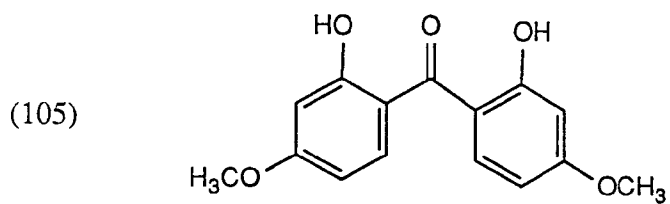


15

20

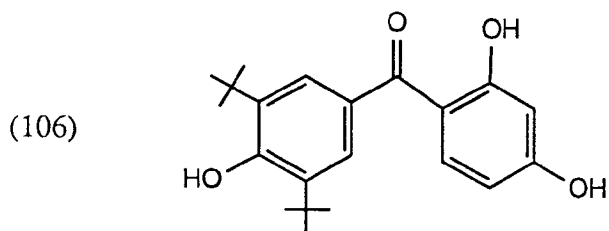


25



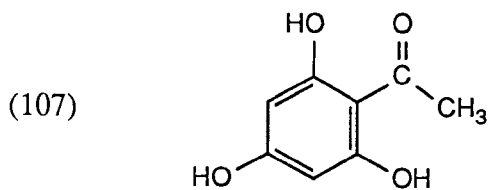
30

35



40

45

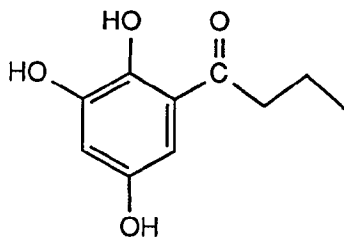


50

55

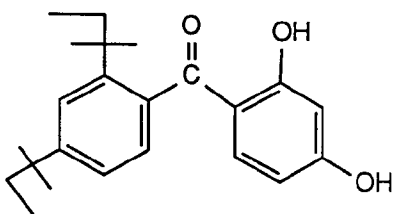
5

(108)



10

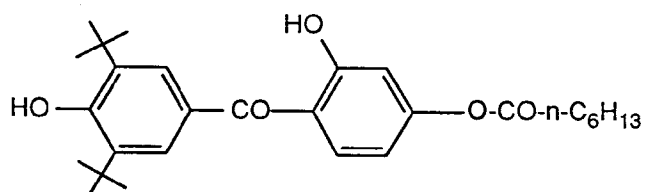
(109)



15

20

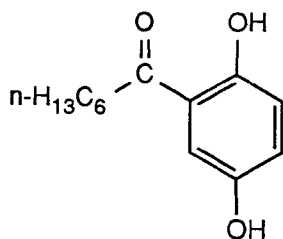
(110)



25

30

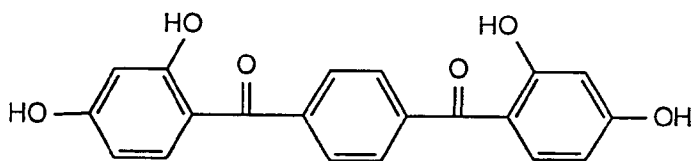
(111)



35

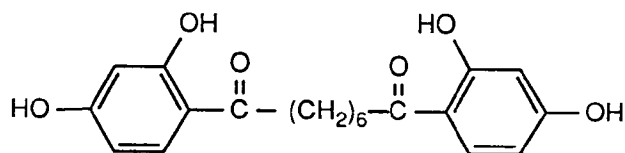
40

(112)



45

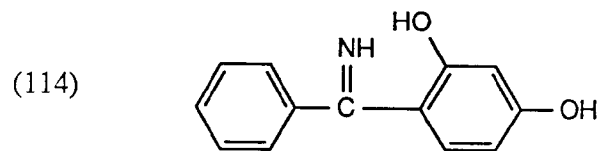
(113)



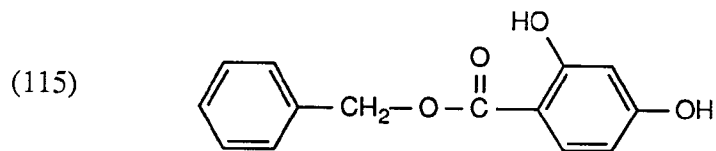
50

55

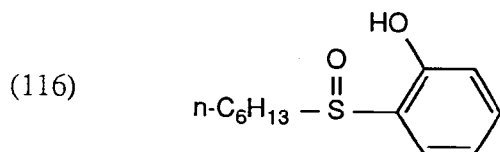
5



10

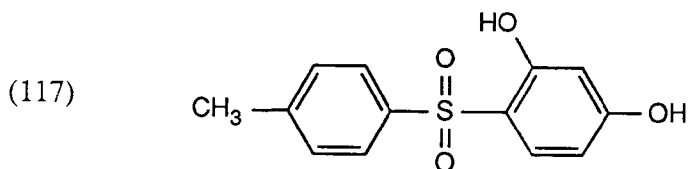


15

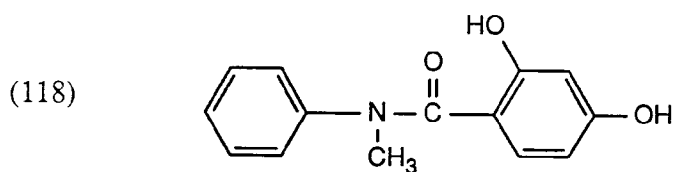


20

25

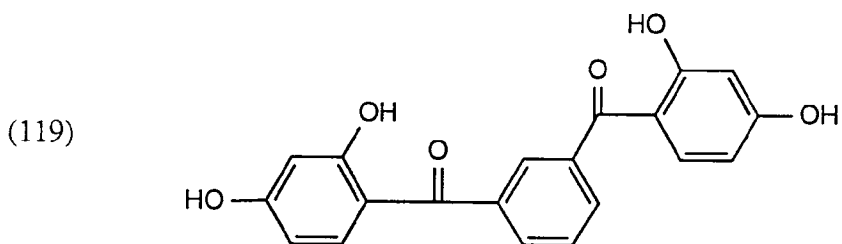


30

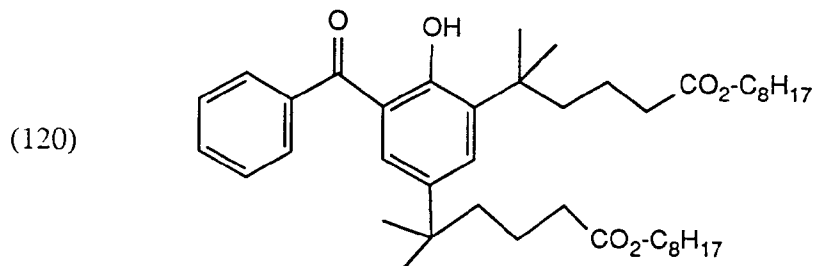


35

40



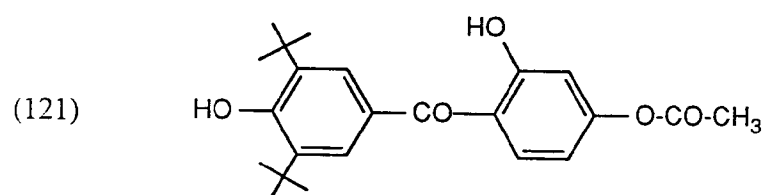
45



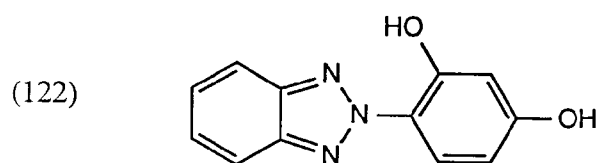
50

55

5

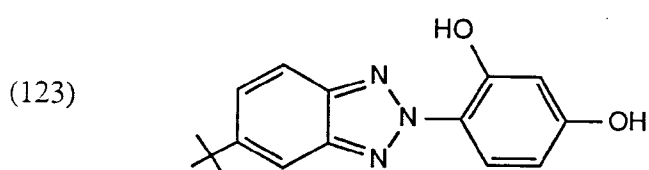


10

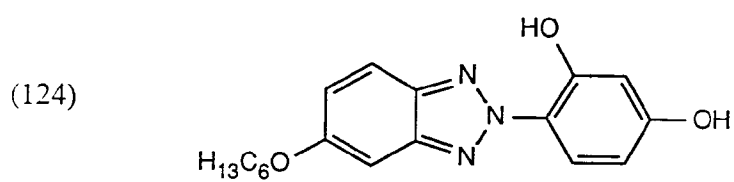


15

20

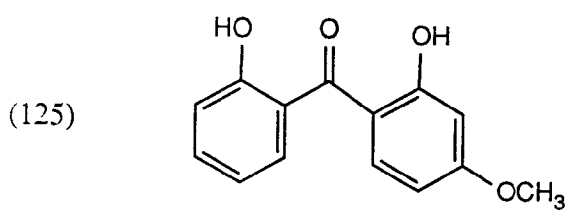


25

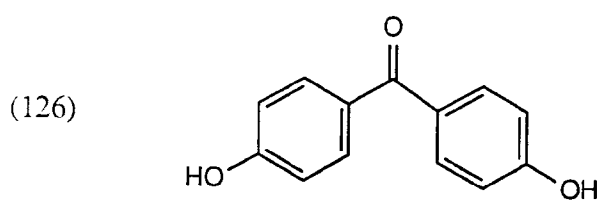


30

35



40



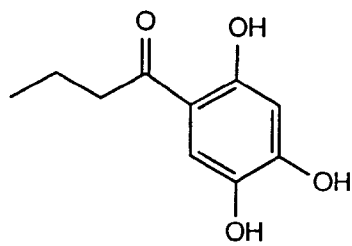
45

50

55

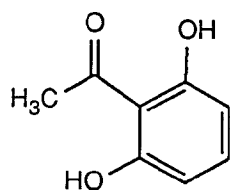
5

(127)



10

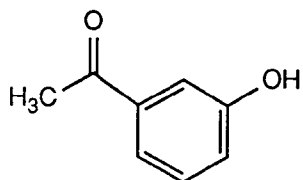
(128)



15

20

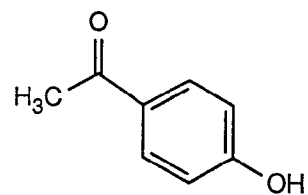
(129)



25

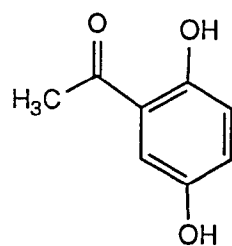
30

(130)



35

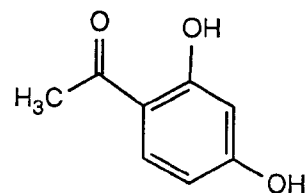
(131)



40

45

(132)

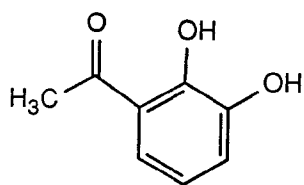


50

55

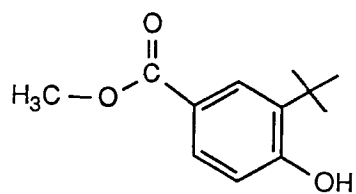
5

(133)



10

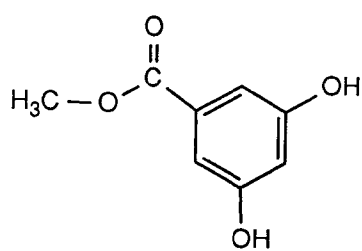
(134)



15

20

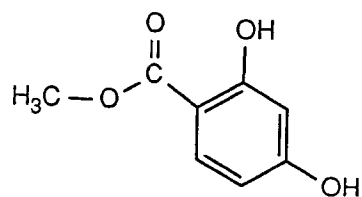
(135)



25

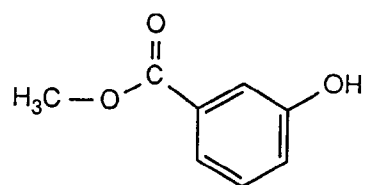
30

(136)



35

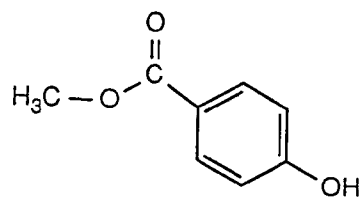
(137)



40

45

(138)

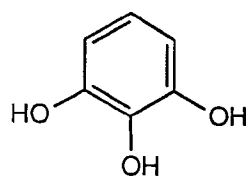


50

55

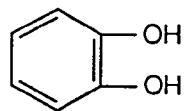
5

(139)



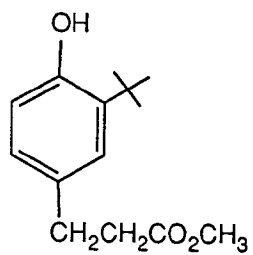
10

(140)



15

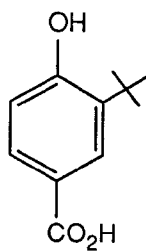
(141)



20

25

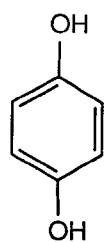
(142)



30

35

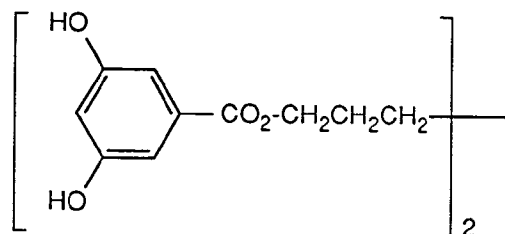
(143)



40

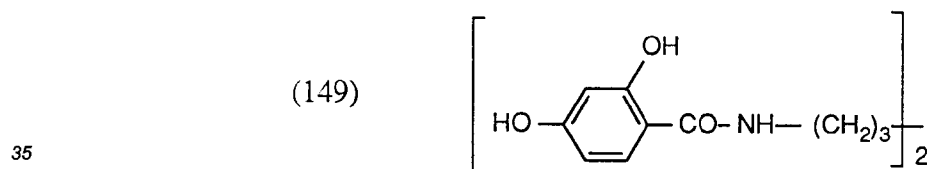
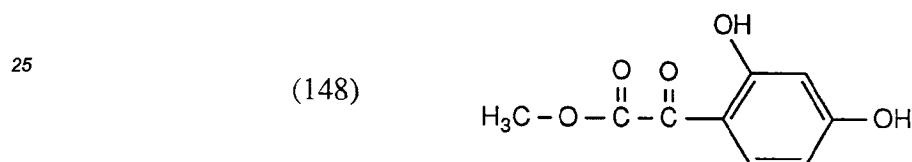
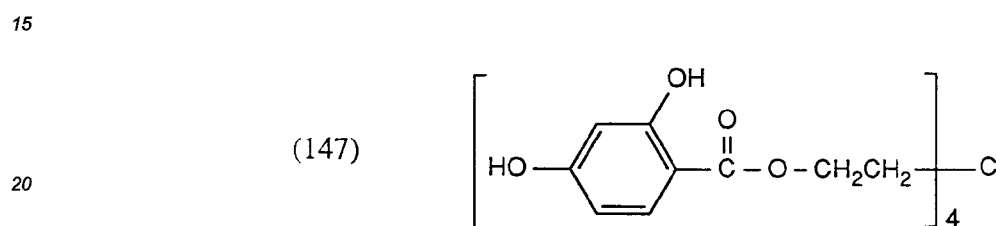
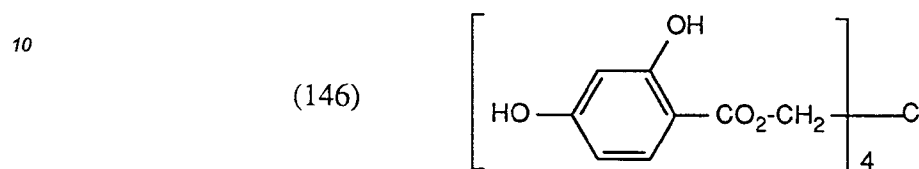
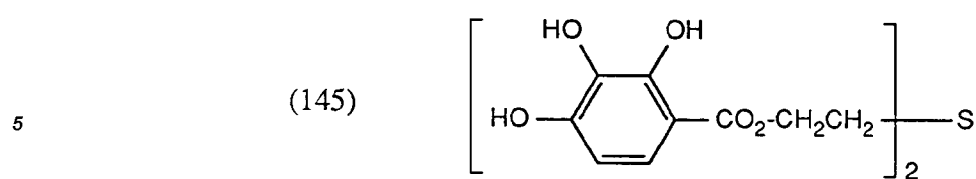
45

(144)



50

55



Die erfindungsgemäss verwendeten phenolischen Stabilisatoren sind an sich bekannt und können nach üblichen Methoden, wie z.B. Acylierung von Phenolen in Gegenwart von Lewis- Säuren, hergestellt werden.

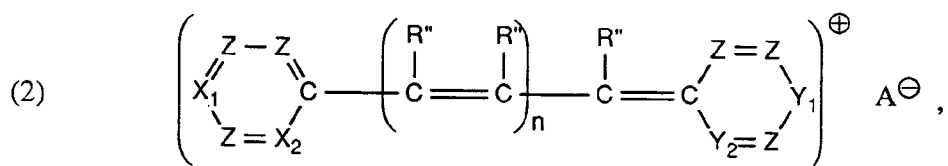
Zur Einarbeitung in das Farbbleichmaterial werden die Verbindungen der Formel (1) in der Regel in einem organischen Lösungsmittel gelöst, das vorzugsweise einen relativ niedrigen Siedepunkt besitzt, und der Giesslösung zur Herstellung der lichtempfindlichen Schicht beigemischt. Beispiele hierfür sind Methanol, Aethanol, Dichlormethan, Chloroform, Methyläthylketon, Aceton und Isopropanol. Diese Giesslösung enthält den oder die Bildfarbstoffe, den Sensibilisator, das Bindemittel und gegebenenfalls Netzmittel, z.B. fluoridierte Verbindungen wie Fluorad® FC430, 3M. Ueblicherweise wird die Giesslösung mit dem Stabilisator auf einen Träger zu einer Schicht vergossen. Die Trockenschichtdicke dieser Schicht beträgt in der Regel etwa 2 bis 25 µm. Das Giessgewicht für die Verbindung der Formel (1) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 g/m².

Als Träger können praktisch alle photographischen Trägermaterialien verwendet werden. Ueblicherweise sind jedoch polyäthlenbeschichtete Papierträger, Polyesterträger sowie Celluloseacetatträger bevorzugt.

Geeignetes Bindemittel ist z.B. das aus der DE-A-3620161 bekannte Celluloseacetathydrogenphthalat, dem gegebenenfalls noch gewisse Polyäther- und/oder Polyhydroxyverbindungen zugesetzt werden können.

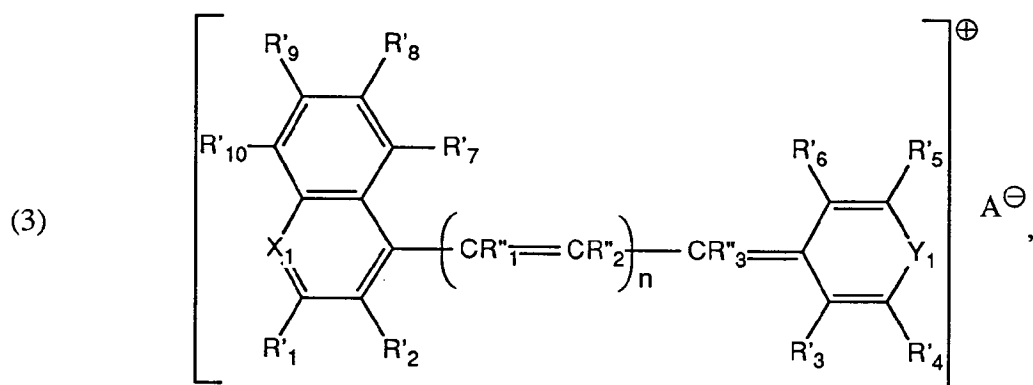
Von den als Sensibilisatoren für Farbbleichverfahren bekannten Thioharnstoffderivaten werden vorzugsweise die in der DE-A-3620161 beschriebenen N-Allylthioharnstoffe verwendet, insbesondere N-Hydroxyäthyl-N'-allyl-thioharnstoff.

Die Vielfalt der in Frage kommenden bleichbaren Bildfarbstoffe kann z.B. durch die folgenden Formeln (2), (3), (4) und (5) veranschaulicht werden:



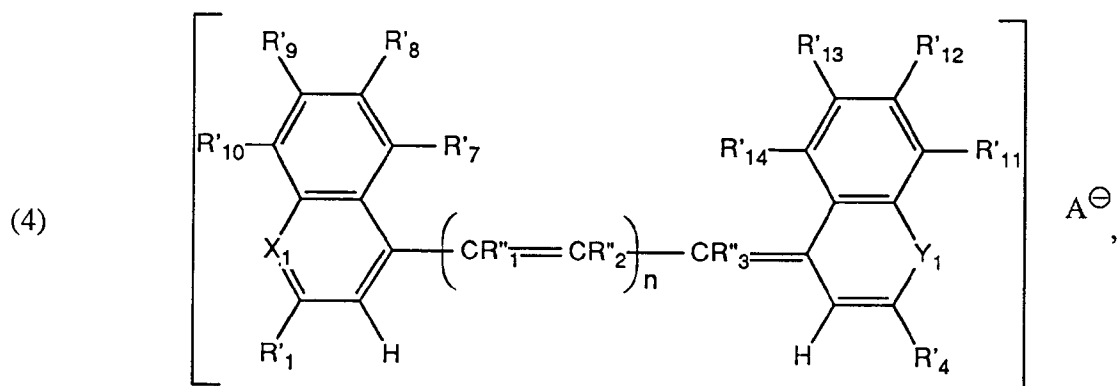
worin bedeuten:

X_1 oder X_2 und Y_1 oder Y_2 Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur; $Z = \text{CR}'$ oder Stickstoff; R' und R'' ein Substituent, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes und substituiertes, einschliesslich heterosubstituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl oder Aralkyl sind, des weiteren Alkoxy, Aryloxy, Aralkoxy, Carbonsäure, Carbonsäureester, Carbonsäureamid oder Salze der Carbonsäure und des Carbonsäureamids, CN, NO_2 , Halogen, Sulfonsäure, deren Derivate und Salze, Phosphonsäure, deren Derivate und Salze sind, wobei zwei Gruppen R' an demselben Ring zur Bildung eines weiteren, unsubstituierten oder substituierten alicyclischen oder aromatischen Ringes miteinander verbunden sein können; n 0 oder 1 und A ein Anion ist;



worin bedeuten:

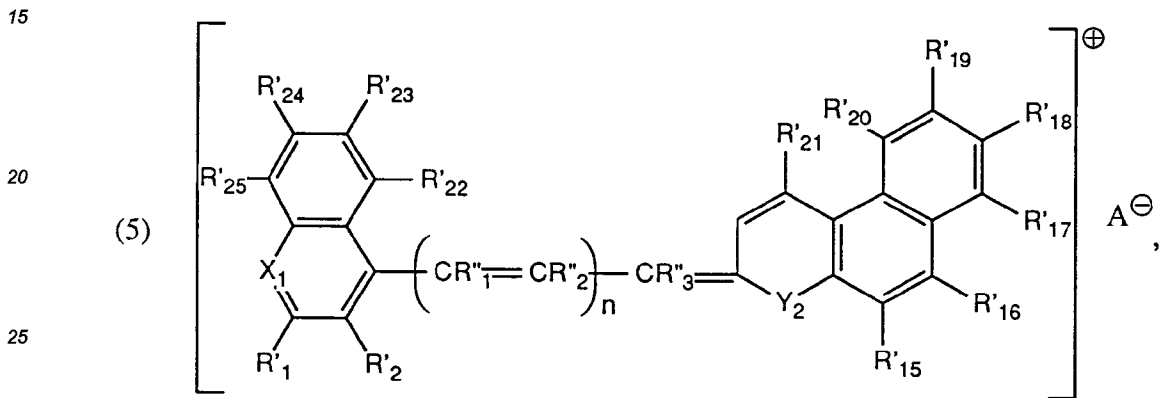
X_1 und Y_1 Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur; und R'_1 - R'_{10} und R''_1 - R''_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes und substituiertes, einschliesslich heterosubstituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl oder Aralkyl sind; des weiteren Alkoxy, Aryloxy, Aralkoxy, Carbonsäure und deren Salze, Carbonsäureester, Carbonsäureamid und dessen Salze; CN, NO_2 , Halogen, Sulfonsäure, deren Derivate und Salze, oder Phosphonsäure, deren Derivate und Salze sind, wobei zwei Gruppen R' an demselben Ring zur Bildung eines weiteren, unsubstituierten oder substituierten alicyclischen oder aromatischen Ringes miteinander verbunden sein können; n 0 oder 1 und A ein Anion ist;



worin bedeuten:

X_1 und Y_1 Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur; R'_1 und R'_4 unabhängig voneinander unsubstituiertes und substituiertes, einschliesslich heterosubstituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl oder Aralkyl sind, des weiteren Alkoxy, Aryloxy, Aralkoxy; Carbonsäure, Carbonsäureester, Carbonsäureamid oder Salze der Car-

bonsäure und Carbonsäureamide, CN, NO₂, Halogen, Sulfonsäure, deren Derivate und Salze, und Phosphonsäure, deren Derivate und Salze, und R'₇ bis R'₁₄ sowie R''₁ bis R''₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes und substituiertes, einschliesslich heterosubstituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl oder Aralkyl sind, des weiteren Alkoxy, Aryloxy, Aralkoxy; Carbonsäure und deren Salze, Carbonsäureester, Carbonsäureamid und dessen Salze, CN, NO₂, Halogen, Sulfonsäure, deren Derivate und Salze, Phosphonsäure, deren Derivate und Salze, n 0 oder 1 und A ein Anion ist. Insbesondere sind R'₁ und R'₄ Phenyl, substituiertes Phenyl, Alkyl, substituiertes Alkyl einschliesslich halogensubstituiertes Alkyl, Carbonsäure, Carbonsäureester oder Carbonsäureamid; R'₇-R'₁₄ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, substituiertes Alkyl einschliesslich halogensubstituiertes Alkyl, CN, NO₂, und R''₁-R''₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes und substituiertes, einschliesslich heterosubstituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl oder Aralkyl, desweiteren Alkoxy, Aryloxy, Aralkoxy; Carbonsäure und deren Salze, Carbonsäureester, Carbonsäureamid und dessen Salze, CN, NO₂, Halogen, Sulfonsäure, deren Derivate und Salze, und Phosphonsäure, deren Derivate und Salze, n ist 0 oder 1 und A ein Anion.



worin bedeuten:

mit X₁ und Y₂ Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur, R'₁-R'₂₅ und R''₁-R''₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes und substituiertes, einschliesslich heterosubstituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl oder Aralkyl, des weiteren Alkoxy, Aryloxy, Aralkoxy; Carbonsäure und deren Salze, Carbonsäureester, Carbonsäureamid und deren Salze; CN, NO₂, Halogen, Sulfonsäure, deren Derivate und Salze, und Phosphonsäure, deren Derivate und Salze sind, wobei zwei Gruppen R' am selben Ring zur Bildung eines weiteren, unsubstituierten oder substituierten alicyclischen oder aromatischen Ringes miteinander verbunden sein können, n 0 oder 1 und A ein Anion ist. Insbesondere ist R'₁ Phenyl, substituiertes Phenyl, Alkyl, substituiertes Alkyl einschliesslich halogensubstituiertes Alkyl, Carbonsäure, Carbonsäureester oder Carbonsäureamid; R'₂-R'₂₅ sind Wasserstoff, Halogen, Alkyl, substituiertes Alkyl einschliesslich halogensubstituiertes Alkyl, CN, NO₂ und R''₁-R''₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes und substituiertes, einschliesslich heterosubstituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl oder Aralkyl, des weiteren Alkoxy, Aryloxy, Aralkoxy; Carbonsäure und deren Salze, Carbonsäureester, Carbonsäureamid und dessen Salze; CN, NO₂, Halogen, Sulfonsäure, deren Derivate und Salze und Phosphonsäure, deren Derivate und Salze; n ist 0 oder 1 und A ein Anion.

Solche und weitere im erfindungsgemässen Verfahren einsetzbare Farbstoffe und ihre Herstellung sind beispielsweise aus der DE-B-3842785, z.B. die darin genannten Verbindungen Nr. 35, 38, 43 und 63, sowie den oben erwähnten DE-A-3620161 und DE-A-3702133 bekannt, ferner aus Research Disclosure, Februar 1979, Nr. 17812, Research Disclosure, Januar 1979, Nr. 17735 sowie US-A-3,671,251, US-A-3,300,314, z.B. die darin genannte Verbindung Nr. 1, und US-A-4,247,799.

Kopien mit dem erfindungsgemässen Farbbleichmaterial werden üblicherweise so hergestellt, dass man das (farbige) Original dem Farbbleichmaterial aufbelichtet. Optische Hilfsmittel können hierbei verwendet werden. Nach der Belichtung wird der Sensibilisator ausgewaschen. Dies kann in einem üblichen Wasserbad oder mittels Sprühhvorrichtung geschehen. Anschliessend wird das fixierte Material getrocknet. Die Herstellung von kopien sollte vorzugsweise in einem abgedunkelten Raum erfolgen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

Beispiel 1: Eine erste Lösung wird hergestellt, die pro Liter Aceton 125 g Cellulose-acetathydrogenphthalat, 50 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht 2000), 1 g des Farbstoffes A (=Verbindung Nr. 1 aus US-A-3,300,314), 2,5 g des Farbstoffs B (=Verbindung Nr. 38 aus DE-B-3842785) und 1,25 g des Farbstoffs C (=Verbindung Nr. 63 aus DE-B-3842785) enthält. Man stellt eine zweite Lösung her, die 200 g N-Alkyl-N'-Hydroxy-äthyl-thioharnstoff pro Liter Aceton enthält. Eine dritte Lösung wird bereitet, die in 3,7 g Aceton 0,3 g des Sta-

bilisators der Formel (131) enthält. 2 g der ersten Lösung werden mit 0,5 g der dritten Lösung vermischt. Unter dem indirekten Licht einer 15 W-Glühbirne werden dieser Mischung 0,5 g der zweiten Lösung zugegeben. Die so erhaltene Giesslösung wird auf einem polyäthylenbeschichteten Papierträger in einer Schichtdicke von 125 µm aufgetragen. Nach der Trocknung wird ein farbiges Original aufbelichtet. Das Material wird anschliessend 3,5 Minuten bei 35°C gewässert (fixiert). Die Lichtechtheit der auf diese Weise hergestellten Kopie wird geprüft, indem man die Farbdichte an der Stelle der Maximaldichte der Kopie misst, die Kopie 6 Stunden dem direkten Sonnenlicht aussetzt und danach die Farbdichtemessung wiederholt. Der aus dem Vergleich der gemessenen Farbdichten erhaltene Farbdichteverlust ist ein Mass für die Wirksamkeit des eingesetzten Stabilisators. Bei Verwendung des Stabilisators der Formel (136) ermittelt man einen Blaudichteverlust von nur 8 %, während in einem entsprechenden nicht stabilisierten Material dieser 19 % beträgt.

Beispiel 2: Man geht wie in Beispiel 1 vor, verwendet aber als dritte Lösung eine solche, die 0,6 g des Stabilisators der Formel (121) in 3,4 g Aceton enthält. Es wird ein Blaudichteverlust von 13 % ermittelt; die entsprechende unstabilisierte Probe weist eine Blaudichteverlust von 19 % auf.

Beispiel 3: Man stellt eine Lösung her, die pro Liter Aceton 125 g Celluloseacetathydrogenphthalat, 50 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht 2000) und 1,4 g des Farbstoffs A (s.o.) enthält. Des weiteren werden Lösungen bereitet, die jeweils 0,6 g Stabilisator in 3,4 g Aceton enthalten. Je 0,25 g der Stabilisatorlösung werden mit 1 g der Farbstofflösung vermischt und in Form einer 100 µm dicken Schicht auf einen polyäthylenbeschichteten Papierträger aufgebracht. Um die Farbdichteverluste zu bestimmen, werden die Farbdichten in diesen Proben vor und nach einer 18-stündigen Belichtung am Sonnenlicht miteinander verglichen. Auf diese Weise werden auch entsprechende Proben untersucht, die 0,9 g des Farbstoffs D, Verbindung Nr. 35 aus DE-B-3842785, 0,8 g des Farbstoffs E, Verbindung Nr. 43 aus DE-B-3842785, oder 1,1 g des Farbstoffs C (s.o.) enthalten. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

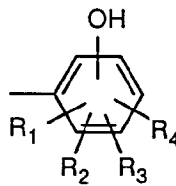
55

Tabelle

Probe	Stabilisator der Formel	Farbdichteverlust (%)				
		Farbstoff A	Farbstoff D	Farbstoff C	Farbstoff E	
1	ohne Stabilisator	65	34	37	48	
2	(102)	5	6	11	12	
3	(122)	4	6	5	12	
4	(101)	7	4	13	6	
5	(103)	0	4	6	5	
6	(125)	8	33	15	41	
7	(126)	11	9	23	13	
8	(127)	0	5	0	3	
9	(106)	10	5	10	9	
10	(128)	0	2	5	2	
11	(130)	2	7	18	11	
12	(131)	3	11	13	19	
13	(132)	16	14	11	12	
14	(107)	3	3	7	2	
15	(134)	19	18	20	28	
16	(135)	0	2	8	5	
17	(136)	4	7	16	21	
18	(137)	4	9	15	14	
19	(138)	4	9	15	19	
20	(139)	0	3	4	3	
21	(140)	1	11	7	11	
22	(141)	0	2	8	0	
23	(142)	0	7	3	5	

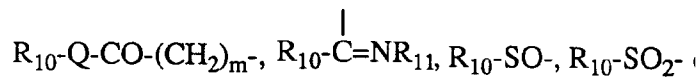
Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder nach dem Farbbleichverfahren durch Belichtung und Fixierung eines photographischen Farbbleichmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass die Belichtung des Materials in Gegenwart eines phenolischen Stabilisators erfolgt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der phenolische Stabilisator der Formel
- (1) $X(Y)_n$
- entspricht, worin n 1, 2 oder 4,
Y ein Rest der Formel

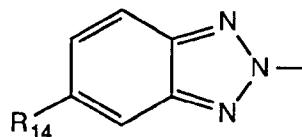


ist, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Hydroxyl sind, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, mit -CO₂R₅ oder -CONR₅R₇ substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Phenoxoy, Naphthyl, Naphthoxy oder -OCOR₈ sind, worin R₅ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, mit Hydroxyl substituiertes oder durch Sauerstoff oder -NR₉- unterbrochenes Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkinyl mit je 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder Alkylphenylalkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen ist, R₆ und R₇ unabhängig voneinander, Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkinyl mit je 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl sind, oder diejenigen Atome bedeuten, um einen Piperidin- oder Morpholinring zu vervollständigen, R₈ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Benzyl, und R₉ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist,

und X, wenn n 1 ist, Wasserstoff oder ein Rest der Formel



oder



ist,

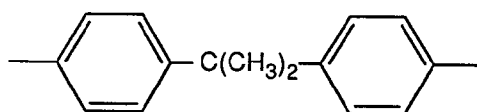
worin m 0, 1, 2 oder 3, R₁₀ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl oder Naphthyl oder mit Hydroxyl und/oder Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Q eine direkte Bindung, -O-, -NR₉- oder -OCO-, R₁₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl und R₁₄ Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, worin R₉ die angegebene Bedeutung hat,

55

oder X, wenn n 2 ist, ein Rest der Formel $-CO-, -SO-, -SO_2-, =C=NR_{11}, -R_{18}-$ oder $\left[(CH_2)_m - CO \right]_{1/2} Z$ ist,

worin m und R₁₁ die angegebenen Bedeutungen haben, R₁₈ Alkylen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, mit Hydroxyl substituiertes oder durch -O- oder -NR₁₁- unterbrochenes Alkylen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Alkenylen oder Alkinylen mit je 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder ein Rest der Formel

5



10

und Z eine direkte Bindung, Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder ein Rest der Formel -NR₁₁-, -O-R₁₈-O-, -O-R₁₉-S-R₁₉-O- oder -NR₁₁-R₂₀-NR₁₁- ist, worin R₁₁ und R₁₈ die angegebene Bedeutung haben, R₁₉ Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und R₂₀ Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenylen ist,

15

oder X, wenn n 4 ist, ein Rest der Formel $\text{C}[(\text{CH}_2)_m\text{O}-\text{CO}-]_m$ ist, worin m die angegebene Bedeutung hat.

20

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Chlor, Alkyl oder alkoxy mit je 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder mit -CO₂R₅ oder -CONR₆R₇ substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind, und R₅, R₆ und R₇ die im Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

25

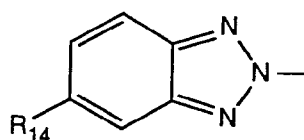
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Chlor, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Rest der Formel -C(CH₃)₂(CH₂)₃-CO₂R₅ oder -C(CH₃)₂(CH₂)₃-CONR₆R₇ sind, worin R₅, R₆ und R₇ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl sind.

30

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

35

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X, wenn n 1 ist, Wasserstoff oder ein Rest der Formel R₁₀-Q-CO-(CH₂)_m- oder



40

ist, worin m, R₁₀, Q und R₁₄ die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

45

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R₁₀ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder mit Hydroxyl und/oder Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl ist.

50

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R₁₀ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder mit Hydroxyl und/oder 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl ist.

55

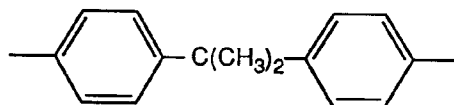
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Q eine direkte Bindung oder -O- ist.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R₁₄ Wasserstoff, Chlor, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X, wenn n 2 ist, ein Rest der formel $-\text{CO}-$ oder $[(\text{CH}_2)_m-\text{CO}]_2$ -Z ist, worin m und Z die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Z eine direkte Bindung oder ein Rest der Formel -O-R₁₈-O- ist, worin R₁₈ Alkylen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder ein Rest der Formel

5



10

oder -O-R₁₉-S-R₁₉-O- ist, worin R₁₉ Alkylen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

15

13. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass n 1 ist, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, mit -CO₂R₅ substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder -OCOR₈ sind, worin R₅ und R₈ unabhängig voneinander Alkyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, und X Wasserstoff oder ein Rest der Formel R₁₀-Q-CO- ist, worin R₁₀ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl oder mit Hydroxyl und/oder 1 oder 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl und Q eine direkte Bindung oder -O- ist.

20

14. Die nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellten photographischen Bilder.

25

15. Photographisches Material für das Farbbleichverfahren, das auf einem Träger eine Schicht aufweist, die einen Bildfarbstoff und einen Sensibilisator enthält, dadurch gekennzeichnet, dass in dieser Schicht zusätzlich mindestens ein phenolischer Stabilisator der Formel (1) vorliegt.

30

35

40

45

50

55

16. Photographisches Material nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der phenolische Stabilisator in einer Menge von 0,01 bis 5,0 g/m² in der Schicht enthalten ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0473

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 639 409 (YAMAMOTO ET AL.) * Spalte 9, Zeile 10 - Zeile 13; Anspruch 4 * ---	1	G03C7/28
Y	DE-C-766 135 (I. G. FARBENINDUSTRIE) * Seite 1, Zeile 15 - Zeile 23 * * Seite 3, Zeile 7 - Zeile 15 * ---	1-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) G03C
Y	GB-A-2 070 795 (CIBA-GEIGY) * Seite 3, Zeile 45 - Zeile 46 * * Seite 13, Zeile 60 - Zeile 62 * -----	1-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08 OCTOBER 1991	Prüfer MAGRIZOS S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.82 (P0401)