



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 20 563 T2** 2008.02.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 231 504 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G03C 5/30** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 20 563.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 075 531.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **08.02.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.02.2008**

(30) Unionspriorität:

**0103527            13.02.2001        GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**Magee, PM, Harrow, Middelsex HA1 4TY, GB;**

**Parker, BJ, Harrow, Middelsex HA1 4TY, GB;**

**Pightling, NA, Harrow, Middelsex HA1 4TY, GB**

(74) Vertreter:

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

(54) Bezeichnung: **FOTOGRAFISCHE EINTWICKLUNGSZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR  
ENTWICKLUNG EINES FOTOGRAFISCHEN ELEMENTS**

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

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Fotografie und insbesondere die Entwicklung von fotografischen Silberhalogenidelementen.

**[0002]** Bei der Entwicklung von schwarzweißen, fotografischen Silberhalogenidelementen ist die Ansammlung von „Schlamm“ oder „Schmutz“ in der Entwicklungszusammensetzung ein gängiges Problem. Zwar sind die Mechanismen, durch die ein solcher Schlamm gebildet wird, unterschiedlich und komplex, aber ein wichtiger Faktor ist das Vorhandensein derartiger Verbindungen, wie Sulfite, in Entwicklungszusammensetzungen, die Silberhalogenide lösen und Silberkomplexe bilden. Die Silberkomplexe, die aus dem fotografischen Element in die Entwicklungszusammensetzung extrahiert werden, werden von anderen Komponenten der Entwicklungszusammensetzung reduziert und in extrem feine Partikeln aus metallischem Silber umgewandelt, die üblicherweise in der Technik als „Silberschlamm“ bezeichnet werden. Die Bildung dieses Silberschlammes ist ein schwerwiegendes Problem, wenn die fotografischen Elemente in einer automatischen Verarbeitungsvorrichtung verarbeitet werden.

**[0003]** So ist es beispielsweise üblich, dass sich der Schlamm an den Wänden des Entwicklungstanks und/oder an den Rollen eines automatischen Prozessors anlagert, wobei die Partikeln anschließend auf das fotografische Element übertragen werden können. Im Ergebnis kann dies zur Ausbildung schwarzer Silberflecken führen, was bei ausreichender Ausprägung das fotografische Element für den vorgesehenen Zweck nutzlos macht. Das Problem lässt sich zu einem gewissen Maße durch häufige Säuberung der Verarbeitungsgeräte abschwächen, um somit angesammelten Silberschlamm zu entfernen, aber dies trägt erheblich zum Aufwand und zu den Kosten des Verarbeitungsbetriebs bei.

**[0004]** Das Problem der Reduzierung oder Vermeidung der Ablagerung von Silberschlamm ist in der fotografischen Technik altbekannt. Bisher sind eine Reihe von Verbindungen als Schlamminhibitoren vorgeschlagen worden. Deren Wirksamkeit für diesen Zweck ist oft unzureichend. Mittel, die zur Reduzierung von Schlamm-Bildung eingesetzt werden, können zudem unerwartete Nebenwirkungen haben, wie beispielsweise die Unterdrückung der Entwicklung oder die Beeinträchtigung des Kontrasts des fotografischen Elements. Sulfite werden sehr häufig in Schwarzweiß-Entwicklungszusammensetzungen verwendet, wo sie dazu dienen, die Lebensdauer der Entwicklungszusammensetzung zu verlängern, indem sie diese vor Flächenoxidation schützen. Zwar tragen sie in hohem Maße zur Schlamm-Bildung bei, jedoch nicht alleinig. Weitere Faktoren, die zur Schlamm-Bildung beitragen, sind u.a. der Durchsatz des sensibilisierten Materials, die Regenerationsrate, die Entwicklungszeit, das Entwicklungsmittel und die Konstruktion der Verarbeitungsvorrichtung. Allgemein gesprochen leiden die meisten, wenn nicht alle, Schwarzweiß-Entwicklungsvorrichtungen unter dem Problem der Schlamm-Bildung, obwohl das Maß, indem diese auftritt, stark von den Komponenten der Entwicklungszusammensetzung und der Zusammensetzung des verarbeiteten fotografischen Elements abhängt.

**[0005]** US-A-4,975,354 beschreibt fotografische Silberhalogenidelemente mit einer Hydrazinverbindung, die als Keimbildner dient, und einer Aminoverbindung, die als eingebauter Verstärker dient. Derartige Elemente stellen eine sehr wünschenswerte Kombination aus hoher fotografischer Empfindlichkeit, sehr hohem Kontrast und exzellenter Punktqualität bereit, wodurch sie im Bereich der grafischen Technik sehr gut geeignet sind. Da die Elemente den Verstärker in dem fotografischen Element enthalten, anstatt eine Entwicklungslösung mit einem Verstärker zu verwenden, haben diese den weiteren Vorteil, dass sie in herkömmlichen, preisgünstigen Rapid-Access-Entwicklern verarbeitbar sind. Weitere Patente, die fotografische Silberhalogenidelemente mit einer Hydrazinverbindung beschreiben, die als Keimbildner dient, und einer Aminoverbindung, die als eingebauter Verstärker dient, sind US-A-4,914,003 und US-A-5,030,547. Gekeimte fotografische Hochkontrastelemente des zuvor beschriebenen Typs sind besonders gegenüber Silberschlamm-Bildung anfällig. Die Ursache hierfür ist zwar nicht eindeutig geklärt, aber dies ist bislang ein entscheidendes Hemmnis gegenüber der kommerziellen Nutzung solcher ansonsten vorteilhaften fotografischen Elemente im Bereich der grafischen Technik gewesen.

**[0006]** EP-A-0 566 323, JP 07311430 A, JP 04299338 A und JP 06258780 A beschreiben einen Entwickler zur Entwicklung eines fotografischen Silberhalogenidmaterials, das eine Verbindung zur Inhibition der Silberschlamm-Bildung enthält. Keines dieser Dokumente beschreibt die Verwendung einer Verbindung innerhalb von Formel (I) oder (II) der vorliegenden Erfindung.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Bereitstellung einer verbesserten Entwicklungszusammensetzung, die mit einer Vielzahl von fotografischen, Schwarzweiß-Silberhalogenidelementen verwendbar ist und die weniger zur Schlammablagerung als die bislang verwendeten Entwicklungszusammensetzungen tendiert.

Insbesondere liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Entwicklung von fotografischen Hochkontrastelementen bereitzustellen, die eine Hydrozinverbindung enthalten, die als ein Keimbildner dient, und eine Aminoverbindung, die als ein eingebauter Verstärker dient, und zwar unter Verwendung der verbesserten, erfindungsgemäßen Schwarzweiß-Entwicklungszusammensetzung.

**[0008]** US-A-4,254,215 beschreibt ein Verfahren zur Vermeidung der Eindunkelung und der Bildung eines Sediments in fotografischen Entwicklerlösungen durch Zusetzen einer Kombination aus einer Mercaptoverbindung und einem Bunesalz zur Entwicklerlösung. Die Mercaptoverbindung kann ein Thiol der Formel  $\text{HS-D-(W)}_n$  sein, wobei D für ein substituiertes oder unsubstituiertes aliphatisches, araliphatisches, cycloaliphatisches, aromatisches oder heterocyclisches Radikal und W für eine Gruppe des Typs  $-\text{CONH}_2$  stehen kann.

**[0009]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine alternative Entwicklerzusammensetzung bereitzustellen, in der die Silberschlammabildung reduziert ist.

**[0010]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Entwicklerzusammensetzung bereitzustellen, die ein die Silberschlammabildung hemmendes Mittel enthält, in welchem die Verlustrate der Antiverschlammungsaktivität bei Verdünnung herabgesetzt ist.

**[0011]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Entwicklerzusammensetzung bereitzustellen, die ein die Silberschlammabildung hemmendes Mittel enthält, in welchem der Verlust der Antiverschlammungsaktivität bei längerer Standzeit herabgesetzt ist.

**[0012]** Nach einem Aspekt stellt die Erfindung eine fotografische Entwickler-Zusammensetzung zur Verwendung bei der Entwicklung eines fotografischen Schwarzweiß-Silberhalogenidelements bereit, wobei die Zusammensetzung mindestens eines Entwicklungsmittels und in einer Menge, die ausreicht, um eine Schlammablagerung zu inhibieren, eine oder mehrere Verbindungen umfasst, die ausgewählt sind aus Verbindungen mit der folgenden Formel



worin

A und B jeweils unabhängig voneinander für eine substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alizyklische, aromatische oder heterozyklische Gruppe stehen;

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils unabhängig voneinander für eine substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alizyklische, aromatische oder heterozyklische Gruppe stehen;

X und Y jeweils unabhängig voneinander für eine wasserlöslich machende Gruppe stehen;

und Verbindungen mit der Formel



worin A und X wie oben definiert sind,

$\text{R}^1$  für eine substituierte oder unsubstituierte aliphatische, alizyklische oder heterozyklische Gruppe steht; und M entweder für ein Wasserstoffatom oder eine kationische Spezies steht, falls sich das Schwefelatom in seiner ionisierten Form befindet.

**[0013]** Nach einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Ausbildung eines fotografischen Bildes in einem fotografischen Schwarzweiß-Silberhalogenidelement bereit, das das bildweise Belichten des fotografischen Elements und das Entwickeln des belichteten Elements mit einer Entwicklungszusammensetzung beinhaltet, die zumindest ein Entwicklungsmittel umfasst und, in einer Menge, die ausreicht, um Schlammablagerung während der Entwicklung zu inhibieren, eine Verbindung mit der Formel (I) und/oder (II), wie zuvor definiert.

**[0014]** Nach einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein fotografisches Schwarzweiß-Silberhalogenidelement mit einem Träger bereit, auf dem sich mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionschicht befindet, wobei das Element in einer Menge, die ausreicht, um eine Schlammablagerung während der Entwicklung zu inhibieren, eine Verbindung mit der Formel (I) und/oder (II), wie zuvor definiert, enthält.

**[0015]** Die Verwendung der erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzung reduziert die Schlammabildung.

**[0016]** Die Antiverschlammungsaktivität der Entwicklerzusammensetzung nimmt bei Verdünnung nur graduell ab.

**[0017]** Die Antiverschlammungsaktivität der Entwicklerzusammensetzung nimmt bei längerer Standzeit nur graduell ab.

**[0018]** [Fig. 1](#) bis [Fig. 3](#) zeigen die Konzentration verschiedener Komponenten der in Beispiel 2 verwendeten Entwicklerzusammensetzungen.

**[0019]** Die erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzungen sind zur Bildung von Schwarzweiß-Silberbildern durch Entwicklung lichtempfindlicher, fotografischer Silberhalogenidelemente vieler verschiedener Arten geeignet, u.a. beispielsweise von Mikrofilmen, Luftbildfilmen und Röntgenfilmen. Diese sind insbesondere im Bereich der grafischen Technik zur Erzeugung sehr kontrastreicher Silberbilder geeignet. Im Bereich der grafischen Technik sind sie mit einer großen Vielzahl grafischer Filme verwendbar.

**[0020]** Hinsichtlich der Verbindungen (I) und (II) sind A und B aus einer substituierten oder unsubstituierten Alkylengruppe mit 1 bis 12 und vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8, vorzugsweise 5 bis 6 Ringkohlenstoffatomen, einer aromatischen Gruppe mit 5 bis 10, vorzugsweise 5 bis 6 Ringkohlenstoffatomen, (z.B. einer kondensierten aromatischen Gruppe mit 9 bis 10 Kohlenstoffatomen), einer heterozyklischen Gruppe mit 5 bis 10, vorzugsweise 5 bis 6 Ringatomen (z.B. einer kondensierten, heterozyklischen Gruppe mit 9 bis 10 Ringatomen) auswählbar, wobei diese Ringatome aus C, N, S und O ausgewählt sind.

**[0021]** Besonders bevorzugte Gruppen A und B umfassen Phenylen.

**[0022]** Beispiele für Substituenten für die Gruppen A und B sind u.a. Alkylgruppen (z.B. Methyl, Ethyl, Hexyl), Haloalkylgruppen (z.B. Trifluormethyl, Trichlormethyl, Tribrommethyl), Alkoxygruppen (z.B. Methoxy, Ethoxy, Octyloxy), Arylgruppen (z.B. Phenyl, Naphthyl, Toly), Hydroxygruppen, Halogenatome, Aryloxygruppen (z.B. Phenylloxy, Alkylthiogruppen (z.B. Methylthio, Butylthio), Arylthiogruppen (z.B. Phenylthio), Acylgruppen (z.B. Acetyl, Propionyl, Butyryl, Valeryl), Sulfonylgruppen (z.B. Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl), Acylamingruppen, Sulfonylamingruppen, Acyloxygruppen (z.B. Acetoxy, Benzoxo), Cyangruppen, Aminogruppen, Gruppen, die durch X und Y dargestellt werden, wie vorstehend definiert, und Gruppen, die durch X-R<sup>1</sup>-CONH – und Y-R<sup>2</sup>-CONH- dargestellt werden, wie vorstehend definiert.

**[0023]** R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in Formel (I) sind aus einer substituierten oder unsubstituierten Alkylengruppe mit 1 bis 12 und vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8, vorzugsweise 5 bis 6 Ringkohlenstoffatomen, einer aromatischen Gruppe mit 5 bis 10, vorzugsweise 5 bis 6 Ringkohlenstoffatomen, (z.B. einer kondensierten aromatischen Gruppe mit 9 bis 10 Kohlenstoffatomen), einer heterozyklischen Gruppe mit 5 bis 10, vorzugsweise 5 bis 6 Ringatomen (z.B. einer kondensierten, heterozyklischen Gruppe mit 9 bis 10 Ringatomen) auswählbar, wobei diese Ringatome aus C, N, S und O ausgewählt sind. In Formel (II) hat R<sup>1</sup> dieselbe Definition wie für Formel (I), mit dem Unterschied, dass R<sup>1</sup> keine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe ist.

**[0024]** Beispiele für Substituenten für die Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind u.a. Alkylgruppen (z.B. Methyl, Ethyl, Hexyl), Haloalkylgruppen (z.B. Trifluormethyl, Trichlormethyl, Tribrommethyl), Alkoxygruppen (z.B. Methoxy, Ethoxy, Octyloxy), Arylgruppen (z.B. Phenyl, Naphthyl, Toly), Hydroxygruppen, Halogenatome, Aryloxygruppen (z.B. Phenylloxy, Alkylthiogruppen (z.B. Methylthio, Butylthio), Arylthiogruppen (z.B. Phenylthio), Acylgruppen (z.B. Acetyl, Propionyl, Butyryl, Valeryl), Sulfonylgruppen (z.B. Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl), Acylamingruppen, Sulfonylamingruppen, Acyloxygruppen (z.B. Acetoxy, Benzoxo), Cyangruppen, Aminogruppen, Gruppen, die durch X und Y dargestellt werden.

**[0025]** Besonders bevorzugte Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> umfassen -(CH<sub>2</sub>)<sub>2-4</sub>-, insbesondere -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

**[0026]** Geeignete Gruppen X und Y sind solche, die die Löslichkeit der Verbindung verbessern, wenn die Entwicklerzusammensetzung in Lösungsform vorliegt. Bevorzugte Gruppen sind wasserlöslich machende Gruppen, einschließlich quarternären Ammoniumgruppen und Carboxyl-, Sulfon-, Sulfin- und Phosphongruppen in Säure- oder Salzform, z.B. COOM, worin M entweder ein Wasserstoffatom oder eine kationische Spezies ist, wenn die Carboxylgruppe in ihrer ionisierten Form vorliegt. Die kationische Spezies kann ein Metallion oder ein organisches Ion sein. Beispiele organischer Kationen umfassen Ammoniumionen (z.B. Ammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium), Phosphoniumionen (beispielsweise Tetraphenylphosphonium) und Gu-

anidylgruppen. Vorzugsweise ist M Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation, wobei ein Natrium- oder Kaliumion am meisten bevorzugt wird. Die Entwicklerlösung kann einen Anteil eines nicht wässrigen Lösungsmittels umfassen, z.B. Diethylenglycol. In diesem Fall sind marginale wasserlösliche Gruppen wählbar. Beispiele dieser Gruppen sind u.a. Acyloxy-, Alkoxy- und Aryloxygruppen.

**[0027]** In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung beinhaltet das Antiverschlammungsmittel Paraglutaramidphenyldisulfid (die Verbindung aus Formel (I), worin A und B jeweils stehen für p-Phenylen, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils für -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- und worin X und Y jeweils für -COOM stehen, worin M entweder ein Wasserstoffatom oder eine kationische Spezies ist, wenn die Carboxylgruppe in ihrer ionisierten Form vorliegt).

**[0028]** Das Antiverschlammungsmittel kann in der Entwicklerzusammensetzung in einer Menge vorhanden sein, die ausreicht, um eine Konzentration von  $7 \times 10^{-6}$  bis  $7 \times 10^{-3}$  Mol/l, vorzugsweise von  $3,5 \times 10^{-5}$  bis  $3,5 \times 10^{-3}$  Mol/l und am besten von  $7 \times 10^{-5}$  bis  $2 \times 10^{-3}$  Mol/l der Entwicklerlösung in Arbeitskonzentration zu liefern.

**[0029]** Die Entwicklerzusammensetzung kann zudem eine Verbindung von folgender Formel enthalten

Q-S-H (III)

worin Q für eine substituierte oder unsubstituierte, heterozyklische Gruppe steht, wobei das Silbersalz der Verbindung in Wasser unlöslich ist.

**[0030]** Die heterozyklische Gruppe, einschließlich kondensierter heterozyklischer Gruppen, kann zwischen 5 und 10 Ringatome haben, die aus C, N, S und O ausgewählt sind.

**[0031]** Beispiele geeigneter heterozyklischer Gruppen sind Thiazol-, Oxazol-, Oxathiazol-, Imidazol-, Diazol-, Triazol-, Tetrazol-, Isodiazol-, Thiadiazol-, Thiatriazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Chinolin-, Triazin-, Azaindin-, Purin-, Oxadiazol- und derartige Verbindungen, die einen oder mehrere zusätzliche kondensierte Ringe aufweisen, z.B. einen Benzoring (z.B. Benzothiazol, Benzoxazol, Benzimidazol und Benzotriazol).

**[0032]** Konkrete Beispiele geeigneter Verbindungen der Formel (III) umfassen 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptopyrimidin, 2-Mercapto-5-Methylbenzimidazol, 2-Mercaptobenzoxazol und 5-Mercapto-1-Phenyltetrazol.

**[0033]** Verbindung (III) kann in der Entwicklerzusammensetzung in einer Menge vorhanden sein, die ausreicht, um eine Konzentration von  $2 \times 10^{-5}$  bis  $5 \times 10^{-3}$  Mol/l, vorzugsweise von  $5 \times 10^{-5}$  bis  $3,5 \times 10^{-3}$  Mol/l und am besten von  $1 \times 10^{-4}$  bis  $1,5 \times 10^{-3}$  Mol/l der Entwicklerlösung in Arbeitskonzentration zu liefern.

**[0034]** Der Zusatz einer Verbindung (III) zu einer Entwicklerzusammensetzung, die die Verbindungen (I) und/oder (II) enthält, verbessert die Wirkung dieser Verbindungen hinsichtlich der Reduzierung der Silberschlammbildung während der Verarbeitung, insbesondere bei niedrigeren Regenerationsraten, zeigt aber überraschend keine Ausfällung. Durch Zusetzen einer geeigneten Menge der Verbindung (III) zum Entwickler können somit die Mengen der Verbindung (I) und/oder (II) verringert werden.

**[0035]** Die Disulfide nach Formel (I) werden von dem Sulfit angegriffen, wenn sie in der Entwicklerzusammensetzung vorhanden sind, um ein Thiol der Formel (II) und ein Bunesalz zu bilden. Die Entwicklerzusammensetzung kann zudem eine Verbindung umfassen, die die Bildung des Thiols der Formel (II) während der Spaltung der Disulfide nach Formel (I) verstärkt. Ohne auf einen bestimmten Reaktionsmechanismus festgelegt zu werden, geht man davon aus, dass die aktiven Antiverschlammungsspezies die Disulfide nach Formel (I) und die Thiole nach Formel (II) sind. Durch Verstärkung der Bildung der Thiole nach Formel (II) ist die maximale Effizienz erzielbar.

**[0036]** Beispiele geeigneter thiolverstärkender Verbindungen sind u.a. Zuckerderivate (z.B. Ascorbate, Isoascorbate, Erythorbate und Piperidinhexoseredukton), Mercaptocarbonsäuren (z.B. Mercaptobernsteinsäure und Cystein) sowie Verbindungen, die aus solchen nach vorstehender Formel (III) ausgewählt sind, deren Silbersalze wasserunlöslich oder wasserlöslich sein können (z.B. 5-Mercaptobenzotriazol).

**[0037]** Die thiolverstärkenden Zuckerderivate können in der Entwicklerzusammensetzung in einer Menge vorhanden sein, die ausreicht, um eine Konzentration von  $2 \times 10^{-4}$  bis  $7 \times 10^{-2}$  Mol, vorzugsweise von  $2 \times 10^{-3}$  bis  $3 \times 10^{-2}$  Mol/l und am besten von  $6 \times 10^{-3}$  bis  $2 \times 10^{-2}$  Mol/l der Entwicklerlösung in Arbeitskonzentration zu liefern.

**[0038]** Die übrigen thiolverstärkenden Verbindungen können in der Entwicklerzusammensetzung in einer Menge vorhanden sein, die ausreicht, um eine Konzentration von  $2 \times 10^{-5}$  bis  $2 \times 10^{-2}$  Mol/l, vorzugsweise von  $1 \times 10^{-4}$  bis  $1 \times 10^{-2}$  Mol/l und am besten von  $2 \times 10^{-4}$  bis  $2 \times 10^{-3}$  Mol/l der Entwicklerlösung in Arbeitskonzentration zu liefern.

**[0039]** Die erfindungsgemäße Entwicklerzusammensetzung kann in der Form eines Flüssigkonzentrats oder einer festen, pulverigen, breiigen oder teigigen Formulierung vorliegen, aus der eine Lösung in Arbeitskonzentration durch Lösen oder Verdünnen herstellbar ist. Alternativ hierzu kann eine oder können mehrere der Verbindungen (I), (II), (III) und die zuvor beschriebenen thiolverstärkenden Verbindungen zu einer Entwicklerlösung in Arbeitskonzentration hinzugefügt werden, um die erfindungsgemäße Zusammensetzung bereitzustellen. In einem konkreten Ausführungsbeispiel kann eine oder können mehrere der Verbindungen (I), (II), (III) und die thiolverstärkenden Verbindungen in einem zu entwickelnden fotografischen Element vorhanden sein, so dass die Verbindung(en) der Entwicklungslösung während der Entwicklung hinzugefügt wird (werden).

**[0040]** Die vorliegende Erfindung ist am wirksamsten einsetzbar in Verbindung mit oder ohne die Verwendung eines Inline-Filters, durch den die Entwicklungslösung umgewälzt wird. Ohne dass sich die Patentanmelder durch eine theoretische Erläuterung der Funktionsweise ihrer Erfindung festzulegen wünschen, geht man davon aus, dass das Antiverschlammungsmittel in der Entwicklungslösung kationische Silberionen bindet, um einen in Lösung löslichen Komplex zu bilden, der keine silberunlöslichen Komplexe bildet. Die Verwendung eines Antiverschlammungsmittels wirkt so, dass die fotografische Entwicklerlösung sauberer arbeitet. In der Praxis kann das Antiverschlammungsmittel in die Entwicklerlösung im Zuge der Herstellung als Konzentrat vor der Verwendung des Konzentrats, vor Verwendung als Entwicklerlösung in Arbeitskonzentration oder zwischenzeitlich während des Betriebs des fotografischen Prozessors zugesetzt werden.

**[0041]** In der praktischen Verwertung der Erfindung wird das Antiverschlammungsmittel dem Entwicklerkonzentrat vorzugsweise während der Herstellung zugegeben. Im Bereich der grafischen Technik ist seit langem bekannt, dass hoher Kontrast durch Verwendung von sulfitarmer Lithentwicklern erzielbar ist. In herkömmlichen Lithentwicklern wird hoher Kontrast anhand des Litheffekts (eine Art "schlagartiger" Entwicklung) erzielt, wie von J. A. C. Yule im Journal of the Franklin Institute, Band 239, 221–230 (1945), beschrieben. Diese Art von Entwicklung erfolgt offenbar autokatalytisch. Um eine Entwicklung mit „Litheffekt“ zu erreichen, wird eine geringe, jedoch kritische Konzentration freier Sulfitionen durch Verwendung eines Aldehydbisulfidaddukts gewahrt, beispielsweise eines Natriumformaldehyd-Bisulfits, welches letztlich als Sulfitionenpuffer dient. Die niedrige Sulfitionenkonzentration ist notwendig, um Interferenzen mit der Ansammlung von Entwicklungsoxidationsprodukten zu vermeiden, da eine solche Interferenz die Vermeidung des Litheffekts in der Entwicklung bewirken kann. Der Entwickler enthält typischerweise nur eine einzige Art eines Entwicklungsmittels, nämlich ein Entwicklungsmittel des Dihydroxybenzotyps, wie etwa Hydrochinon.

**[0042]** Fotografische Elemente, die eine Hydrazinverbindung verwenden, die als ein Keimbildungsmittel dienen, werden normalerweise nicht in herkömmlichen Lithentwicklern verarbeitet, sondern in Entwicklern, die wesentlich höhere Mengen von Sulfat enthalten, wie beispielsweise in US-A-4,269,929, 4,914,003, 4,975,354 und 5,030,547 beschrieben.

**[0043]** Entwickler, die hohe Sulfitkonzentrationen enthalten, sind besonders anfällig für die Ablagerung von Silberschlamm.

**[0044]** Die neuartige, erfindungsgemäße, fotografische Entwicklungszusammensetzung umfasst mindestens eines der herkömmlichen Entwicklungsmittel, die in der Schwarzweiß-Verarbeitung verwendet werden. Derartige Entwicklungsmittel sind u.a. Dihydroxybenzen-Entwicklungsmittel, Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel, Aminophenol-Entwicklungsmittel und 3-Pyrazolidon-Entwicklungsmittel.

**[0045]** Die Dihydroxybenzen-Entwicklungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Entwicklungszusammensetzungen verwendbar sind, sind in der Technik bekannt und in der fotografischen Verarbeitung weit verbreitet. Das bevorzugte Entwicklungsmittel dieser Klasse ist Hydrochinon. Andere geeignete Dihydroxybenzen-Entwicklungsmittel sind u.a.:

Chlorhydrochinon,  
 Bromhydrochinon,  
 Isopropylhydrochinon,  
 Toluhydrochinon,  
 Methylhydrochinon,  
 2,3-Dichlorhydrochinon,

2,5-Dimethylhydrochinon,  
 2,3-Dibromhydrochinon,  
 1,4-Dihydroxy-2-Acetophenon-2,4-Dimethylhydrochinon  
 2,5-Diethylhydrochinon,  
 2,5-Di-p-Phenethylhydrochinon,  
 2,5-Dibenzoylaminhydrochinon und  
 2,5-Diacetaminhydrochinon.

**[0046]** Ascorbinsäureentwicklungsmittel werden bislang in einer Vielzahl von fotografischen Entwicklungsprozessen verwendet. So beschreiben beispielsweise US-A-2,688,548 und 2,688,549 Entwicklungszusammensetzungen, die Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel und 3-Pyrazolidonentwicklungsmittel enthalten; US-A-3,022,168 beschreibt Entwicklungszusammensetzungen, die Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel und Aktivierungsentwickler enthalten, wie etwa N-Methyl-p-Aminophenol; US-A-3,512,981 beschreibt Entwicklungszusammensetzungen, die ein Dihydroxybenzen-Entwicklungsmittel enthalten, wie etwa ein Hydrochinon, ein Sulfit und ein Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel; US-A-3,870,479 beschreibt eine Art lithografischen Diffusionstransferentwickler, der ein Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel enthält; US-A-3,942,985 beschreibt Entwicklungslösungen, die ein Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel und einen Eisenchelatentwickler enthalten; US-A-4,168,977, 4,478,928 und 4,650,746 beschreiben die Verwendung eines Ascorbinsäure-Entwicklungsmittels in Prozessen, in denen ein fotografisches Hochkontrastelement in Anwesenheit einer Hydrazinverbindung verwendet wird; US-A-4,839,259 und 4,997,743 beschreiben fotografische Hochkontrastelemente, die eine Hydrazinverbindung und ein eingebautes Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel enthalten, und US-A-4,975,354 beschreibt die Verwendung eines Ascorbinsäure-Entwicklungsmittels zur Entwicklung fotografischer Hochkontrastelemente, die sowohl eine Hydrazinverbindung enthalten, die als Keimbildungsmittel dient, als auch eine Aminoverbindung, die als eingebauter Verstärker dient.

**[0047]** Der Begriff „Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel“ umfasst in der hier gebrauchten Verwendung Ascorbinsäure und deren Analoge, Isomere und Derivate davon, die als fotografische Entwicklungsmittel dienen. Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel sind in der fotografischen Technik bekannt (siehe die zuvor genannten Fundstellen) und umfassen folgende Verbindungen:

L-Ascorbinsäure  
 D-Ascorbinsäure  
 L-Erythroascorbinsäure  
 D-Glucoascorbinsäure  
 6-Desoxy-L-Ascorbinsäure  
 L-Rhamnoascorbinsäure  
 D-Glucoheptoascorbinsäure  
 Imino-L-Erythroascorbinsäure  
 Imino-D-Glucoascorbinsäure  
 Imino-6-Desoxy-L-Ascorbinsäure  
 Imino-D-Glucoheptoascorbinsäure  
 Natriumisoascorbat  
 L-Glycoascorbinsäure  
 D-Galactoascorbinsäure  
 L-Araboascorbinsäure  
 Sorboascorbinsäure und  
 Natriumascorbat.

**[0048]** Entwicklungszusammensetzungen, die ein primäres Entwicklungsmittel verwenden, wie etwa ein Dihydroxybenzen-Entwicklungsmittel oder ein Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel, enthalten auch häufig ein zusätzliches, superadditives Entwicklungsmittel. Beispiele für geeignete zusätzliche, superadditive Entwicklungsmittel sind Aminophenole und 3-Pyrazolidone.

**[0049]** Die Dihydroxybenzen-Entwicklungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Entwicklungszusammensetzungen verwendbar sind, sind in der Technik bekannt und in der fotografischen Verarbeitung weit verbreitet. Wie in Mason, "Photographic Processing Chemistry", Focal Press, London, 1975, erläutert, bezieht sich "super-additivity" (Superadditivität) auf eine Synergiewirkung, wodurch die kombinierte Aktivität einer Mischung aus zwei Entwicklungsmitteln größer ist als die Summe der beiden Aktivitäten, wenn jedes Mittel alleine in der gleichen Entwicklungslösung verwendet wird (es sei insbesondere auf den Absatz mit dem Titel "Superadditivity" auf Seite 29 von Mason hingewiesen).

**[0050]** Zum Zwecke der Erfindung sind bevorzugte superadditive Entwicklungsmittel 3-Pyrazolidon-Entwicklungsmittel (auch als "Phenidon"-Entwicklungsmittel bezeichnet). Besonders bevorzugte Entwicklungsmittel dieser Klasse werden beschrieben in US-A-5,457,011, 5,780,212, 5,837,434, 5,942,379 und 6,083,673. Die gängigsten Verbindungen dieser Klasse sind 1-Phenyl-3-Pyrazolidon, 1-Phenyl-4,4-Dimethyl-3-Pyrazolidon, 1-Phenyl-4-Methyl-4-Hydroxymethyl-3-Pyrazolidon, 1-Phenyl-4,4-Dihydroxymethyl-3-Pyrazolidon, 4-Hydroxymethyl-4-Methyl-1-Phenyl-3-Pyrazolidon, 5-Phenyl-3-Pyrazolidon, 1-p-Aminophenyl-4,4-Dimethyl-3-Pyrazolidon, 1-p-Tolyl-4-Hydroxymethyl-4-Methyl-3-Pyrazolidon und 1-Phenyl-4,4-Dihydroxymethyl-3-Pyrazolidon. Andere geeignete 3-Pyrazolidon-Entwicklungsmittel sind u.a.:

1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyrazolidon,  
 1-Phenyl-4,4-Diethyl-3-Pyrazolidon,  
 1-p-Aminophenyl-4-Methyl-4-Propyl-3-Pyrazolidon,  
 1-p-Chlorphenyl-4-Methyl-4-Ethyl-3-Pyrazolidon,  
 1-p-Acetomidphenyl-4,4-Diethyl-3-Pyrazolidon,  
 1-p-Betahydroxyethylphenyl-4,4-Dimethyl-3-Pyrazolidon,  
 1-p-Hydroxyphenyl-4,4-Dimethyl-3-Pyrazolidon,  
 1-p-Methoxyphenyl-4,4-Diethyl-3-Pyrazolidon,  
 1-p-Tolyl-4,4-Dimethyl-3-Pyrazolidon, usw.

**[0051]** Andere geeignete Co-Entwicklungsmittel umfassen eine oder mehrere löslich machende Gruppen, wie Sulfon-, Carboxy- oder Hydroxygruppen, die an aliphatischen Ketten oder aromatischen Ringen anlagern und vorzugsweise an der Hydroxymethylfunktion eines Pyrazolidons, wie beispielsweise in US-A-5,837,434 (Rousilhe et al) beschrieben. Ein bevorzugtes Co-Entwicklungshilfsmittel ist 4-Hydroxymethyl-4-Methyl-1-Phenyl-3-Pyrazolidon.

**[0052]** Weitere zusätzliche, superadditive Entwicklungsmittel zur Verwendung in wässrigen, alkalischen, erfindungsgemäßen Entwicklungszusammensetzungen sind Aminophenole. Beispiele verwendbarer Aminophenole sind u.a.:

p-Aminophenol  
 o-Aminophenol  
 N-Methylaminophenol  
 2,4-Diaminophenolhydrochlorid  
 N-(4-Hydroxyphenyl)glycin  
 p-Benzylaminophenolhydrochlorid  
 2,4-Diamin-6-Methylphenol  
 2,4-Diaminresorcinol und  
 N-(Beta-Hydroxyethyl)-p-Aminophenol.

**[0053]** In den erfindungsgemäßen Entwicklungszusammensetzungen ist mehr als ein primäres Entwicklungsmittel verwendbar. Beispielsweise können die Entwicklungszusammensetzungen zwei verschiedene Dihydroxybenzen-Entwicklungsmittel oder zwei verschiedene Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel oder sowohl ein Dihydroxybenzen-Entwicklungsmittel als auch ein Ascorbinsäure-Entwicklungsmittel enthalten. In den erfindungsgemäßen Entwicklungszusammensetzungen kann mehr als ein zusätzliches, superadditives Entwicklungsmittel enthalten sein. Beispielsweise können die Entwicklungszusammensetzungen zwei verschiedene Aminophenol-Entwicklungsmittel oder zwei verschiedene 3-Pyrazolidon-Entwicklungsmittel oder sowohl Aminophenol-Entwicklungsmittel als auch ein 3-Pyrazolidon-Entwicklungsmittel enthalten.

**[0054]** Neben einem oder mehreren Entwicklungsmitteln und den vorstehend beschriebenen Verbindungen enthalten die neuartigen, erfindungsgemäßen Entwicklungszusammensetzungen auch ein Sulfitkonservierungsmittel.

**[0055]** Unter "Sulfitkonservierungsmittel" sind hier jegliche Schwefelverbindungen zu verstehen, die Sulfitionen in wässriger alkalischer Lösung zu bilden vermögen. Beispiele derartiger Verbindungen sind Alkalimetallsulfite, Alkalimetallbisulfite, Alkalimetallmetabisulfite, schweflige Säure und Carbonyl-Bisulfidaddukte.

**[0056]** Beispiele bevorzugter Sulfite zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Entwicklungslösungen sind Natriumsulfit ( $\text{Na}_2 \text{SO}_3$ ), Kaliumsulfid ( $\text{K}_2 \text{SO}_3$ ), Lithiumsulfid ( $\text{Li}_2 \text{SO}_3$ ), Natriumbisulfid ( $\text{NaHSO}_3$ ), Kaliumbisulfid ( $\text{KHSO}_3$ ), Lithiumbisulfid ( $\text{LiHSO}_3$ ), Natriummetabisulfid ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), Kaliummetabisulfid ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) und Lithiummetabisulfid ( $\text{Li}_2 \text{S}_2\text{O}_5$ ).

**[0057]** Die in dieser Erfindung verwendbaren Carbonylbisulfidaddukte sind bekannte Verbindungen. Siehe

auch US-A-5,457,001.

**[0058]** Die Menge des in der Entwicklungslösung in Arbeitskonzentration enthaltenen primären Entwicklungsmittels kann nach Wunsch stark variieren. Typischerweise sind Mengen von ca. 0,05 bis ca. 1,0 Mol/Liter geeignet. Vorzugsweise liegen die Mengen im Bereich von 0,1 bis 0,5 Mol/Liter.

**[0059]** Die Menge des in der Entwicklungslösung in Arbeitskonzentration enthaltenen zusätzlichen, superadditiven Entwicklungsmittels kann nach Wunsch stark variieren. Typischerweise sind Mengen von ca. 0,001 bis 0,1 Mol/Liter geeignet. Vorzugsweise liegen die Mengen im Bereich von 0,002 bis 0,01 Mol/Liter.

**[0060]** Die Menge des in der Entwicklungslösung in Arbeitskonzentration enthaltenen Sulfitkonservierungsmittels kann nach Wunsch stark variieren. Typischerweise sind Mengen von ca. 0,05 bis 1,0 Mol/Liter geeignet. Vorzug werden Mengen im Bereich von 0,1 bis 0,5 Mol/Liter verwendet.

**[0061]** Entwicklungslösungen in Arbeitskonzentration, die aus den erfindungsgemäßen Entwicklungszusammensetzungen hergestellt werden, haben einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 13 und vorzugsweise im Bereich von 9 bis 11,5.

**[0062]** Wie vorstehend gesagt, ist die Ablagerung von Silberschlamm insbesondere bei fotografischen Elementen ein gravierendes Problem, die in automatischen Maschinenverarbeitungsgeräten verarbeitet werden. Derartige Vorrichtungen verwenden zahlreiche Transportrollen, auf denen sich Silberschlamm ablagern kann, und von denen er sich auf das in Verarbeitung befindliche fotografische Elemente überträgt. Automatische Verarbeitungsgeräte, die Transportrollen verwenden, sind in der Technik bekannt und werden beispielsweise in US-A-3,025,779, 3,545,971 und 4,310,622 beschrieben.

**[0063]** Zwar sind die wesentlichen Inhaltsstoffe der neuartigen, erfindungsgemäßen Entwicklungszusammensetzung zumindest ein Entwicklungsmittel und zumindest ein Antiverschlammungsmittel gemäß Struktur (I) und (II), aber es sind auch eine Vielzahl anderer optionaler Inhaltsstoffe in der Entwicklungszusammensetzung vorteilhaft verwendbar. Beispielsweise kann die Entwicklungszusammensetzung ein oder mehrere Antischleiermittel, Antioxidationsmittel, Maskierungsmittel, Stabilisierungsmittel oder Kontrastverstärkungsmittel enthalten. Derartige Materialien und bevorzugte Verfahren zu deren Verwendung werden in US-A-5,457,011 beschrieben.

**[0064]** Beispiele besonders geeigneter Kontrastverstärkungsmittel sind Aminoverbindungen, wie beispielsweise in US-A-4,269,929 beschrieben.

**[0065]** Beispiele geeigneter Stabilisierungsmittel sind  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren, wie beispielsweise in US-A-4,756,997 beschrieben.

**[0066]** Bei der Verarbeitung fotografischer Elemente mit den hier beschriebenen Entwicklungszusammensetzungen können die für die Entwicklung verwendete Zeit und Temperatur stark variieren.

**[0067]** Die Entwicklungstemperatur liegt normalerweise im Bereich von ca. 20°C bis ca. 50°C, vorzugsweise im Bereich von ca. 25°C bis ca. 40°C, während die Entwicklungszeit im Bereich von ca. 10 Sekunden bis ca. 150 Sekunden liegt, vorzugsweise im Bereich von ca. 20 Sekunden bis ca. 120 Sekunden.

**[0068]** Um bakterielles Wachstum zu vermeiden, kann jedes Biozid in das Entwicklerkonzentrat aufgenommen werden. Besonders für diesen Zweck geeignete Biozide sind die Thiazolverbindungen, insbesondere Isothiazoline, wie 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Methyl-4-Isouthiazolin-3-on, 2-Octyl-4-Isouthiazolin-3-on und 5-Chlor-N-Methyl-4-Isouthiazolin-3-on.

**[0069]** Fotografische Systeme, die von der gemeinsamen Aktion einer Hydrazinverbindung abhängen, die als Keimbildungsmittel dient, und einer Aminoverbindung, die als integrierter Verstärker dient, sind zunehmend komplex, und ihre erfolgreiche Verwendung ist in kritischer Weise davon abhängig, zahlreiche Eigenschaften adäquat steuern zu können, wie u.a. Empfindlichkeit, Kontrast, Punktqualität, Sprengelbildung (Pepper Fog), Bildausbreitung, Abgrenzung (Discrimination) und praktischer Dichtepunkt. Derartige Systeme werden stark, aber nicht ausschließlich, von der Zusammensetzung des fotografischen Elements beeinflusst, ebenso wie von der Zusammensetzung der Entwicklerlösung und von derartigen Faktoren, wie Entwicklungs-PH-Wert, Entwicklungszeit und Entwicklungstemperatur.

**[0070]** Das Ziel, eine niedrige Sprengelbildung zu erreichen, ist besonders schwierig, wenn man nicht andere erwünschte Eigenschaften, wie Empfindlichkeit und Kontrast, beeinträchtigen möchte. (Der Begriff „Sprengelbildung“ bezeichnet in der fotografischen Technik eine Art Schleier, der aus zahlreichen feinen, schwarzen Sprengeln gebildet wird). Eine besonders wichtige Filmeigenschaft ist die "Abgrenzung", was das Verhältnis der Schulterdichte zum Maß der Sprengelbildung bezeichnet. Eine gute Abgrenzung, d.h. die volle Schulterentwicklung mit geringer Sprengelbildung, ist zur Erzielung einer guten Rasterpunktqualität erforderlich. Ein deutliches Maß an Sprengelbildung ist sehr störend. Die Bildausbreitung ist eine weitere unerwünschte Folge des autokatalytischen Keimbildungsprozesses. Die Entwicklung innerhalb einer Belichtungsfläche, wie etwa einem Rasterpunkt oder einer Linie, löst die Keimbildung an dem Punkt oder an der Linienkante aus, und bewirkt so eine Größenzunahme des Punktes oder der Linie. Die Entwicklung durch Keimbildung außerhalb der ursprünglich belichteten Fläche löst wiederum eine weitere Keimbildung aus, und der Wachstumsprozess setzt sich während der Entwicklungszeit mit im Wesentlichen konstanter Geschwindigkeit fort.

**[0071]** Jede Hydrazinverbindung, die als Keimbildner dient und in das fotografische Element eingebracht werden kann und gemeinsam mit dem eingebrachten Verstärker einen hohen Kontrast zu erzeugen vermag, ist in der praktischen Verwertung der Erfindung verwendbar. Viele derartiger Verbindungen werden in US-A-5,457,011 beschrieben. Normalerweise wird die Hydrazinverbindung in eine Silberhalogenidemulsion eingebracht, die zur Ausbildung des fotografischen Elements verwendet wird. Alternativ hierzu kann die Hydrazinverbindung in einer hydrophilen Kolloidschicht des fotografischen Elements vorhanden sein, vorzugsweise einer hydrophilen Kolloidschicht, die angrenzend benachbart zur Emulsionsschicht aufgetragen ist, in der die Auswirkungen der Hydrazinverbindung wünschenswert sind. Sie kann selbstverständlich in dem fotografischen Element vorhanden sein, und zwar verteilt zwischen oder unter der Emulsionsschicht und hydrophilen Kolloidschichten, wie Unterschichten, Zwischenschichten und Deckschichten.

**[0072]** Ein fotografisches System, in dem die Erfindung verwendbar ist, nutzt eine Hydrazinverbindung als ein Keimbildungsmittel und eine Aminoverbindung als eingebrachten Verstärker. Aminoverbindungen, die als eingebrachte Verstärker besonders wirksam sind, werden von Machonkin und Kerr in US-A-4,975,354 beschrieben. Auch für andere fotografische Systeme sind die durch die Erfindung bereitgestellten Entwickler nützlich. Das Silberhalogenid in den lichtempfindlichen Schichten kann Silberchlorid, Silberbromid oder Silberiodbromid sein.

**[0073]** Die Antiverschlammungsmittel haben nur wenig oder gar keine nachteilige Auswirkung auf die Empfindlichkeit oder andere sensitometrische Eigenschaften des fotografischen Elements. Das gilt sowohl für die mit Keimbildner versehenen Elemente der vorstehend beschriebenen Art als auch für herkömmliche, nicht mit Keimbildner versehene Elemente.

**[0074]** Die in der Erfindung verwendbaren Antiverschlammungsmittel sind Verbindungen, die per se bekannt sind, und die anhand bekannter Verfahren hergestellt werden (siehe US-A-5,418,127).

**[0075]** Viele sind kommerziell verfügbar, einschließlich des in den folgenden Beispielen verwendeten Para-Glutaramidphenyldisulfids. Ein exemplarisches Reaktionsschema zur Herstellung der Disulfide nach Formel (I) umfasst das Reagieren eines Aminophenyldisulfids oder Hydroxyphenyldisulfids mit dem geeigneten zyklischen Anhydrid, gefolgt von der Umwandlung der freien zweiwertigen Säure in ihre anionische Form unter Verwendung von Stoffen, wie beispielsweise Natriumbicarbonat. Andere Disulfide können durch Reagieren von Aminophenyldisulfid oder Hydroxyphenyldisulfid mit dem Monochlorid eines Dicarbonsäure-Monoesters hergestellt werden, gefolgt von einer Hydrolyse des Esters zu Carbonsäure. Die Thiol der Formel (II) können durch Reduktion der Disulfide der Formel (I) ausgebildet werden.

**[0076]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen dargestellt.

#### Beispiel 1

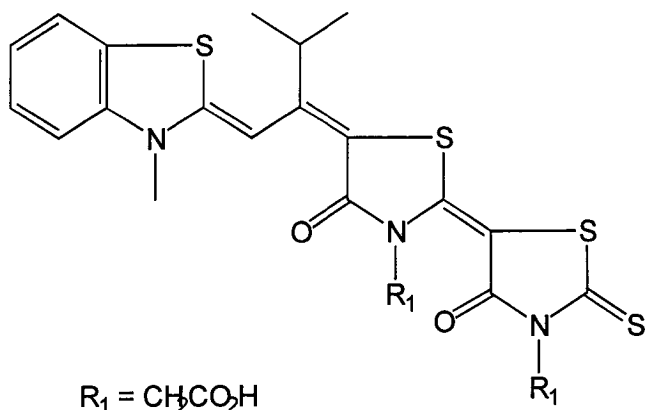
**[0077]** Es wurde ein fotografisches Element hergestellt, das aus einem ESTAR<sup>TM</sup>-Träger und einem Lichthofschuttpelloid auf der Rückseite des Trägers hergestellt, auf den in folgender Reihenfolge eine latentbilderzeugende Emulsionsschicht, einer Gelatinezwischenschicht und eine schützende Deckschicht aufgetragen wurde.

**[0078]** Das Lichthofschuttpelloid umfasste eine Gelatineschicht mit einem Auftrag von 2,0 g/m<sup>2</sup>, die folgende Absorberfarbstoffe enthält: 1,4-Benzendisulfonsäure, 2-(3-Acetyl-4-(5-(3-Acetyl-1-(2,5-Disulfophenyl)-1,5-Dihydro-5-oxo-4H-Pyrazol-4-yliden)-1,3-Pentadienyl)-5-H

ydroxy-1H-Pyrazol-1-yl)-, Pentanatriumsalz zu 60 mg/m<sup>2</sup>; Benzensulfonsäure, 4-(4,5-Dihydro-4-(5-(5-Hydroxy-3-Methyl-1-(4-Sulfophenyl)-1H-Pyrazol-4-yl)-2,4-Pentadienyliden)-3-Methyl-5-oxo-1H-pyrazol-1-yl)- zu 67 mg/m<sup>2</sup> and 1H-Pyrazol-3-Carbonsäure, 4-(3-(3-Carboxy-5-Hydroxy-1-(4-Sulfophenyl)-1H-pyrazol-4-yl)-2-propenyliden)-4,5-Dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-, Natriumsalz mit N,N-Diethylethanolamin zu 50 mg/m<sup>2</sup>.

**[0079]** Eine zweite Gelatineschicht aus 0,5 g/m<sup>2</sup> enthielt Methacrylat-Mattierkörner zu 30 mg/m<sup>2</sup> und wurde zur Herstellung einer geeigneten matten Oberfläche aufgetragen.

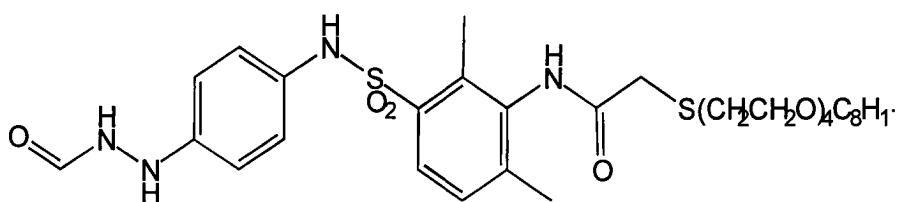
**[0080]** Die latentbilderzeugende Emulsion bestand aus einer 70:30 Chlorbromidemulsion mit kubischen, dispergierten Körnern (0,18 µm Kantenlänge), dotiert mit einem Rhodiumsalz aus 0,109 mg/Ag Mol und einem Iridiumsalz aus 0,265 mg/Ag Mol. Die Emulsion wurde dann chemisch mit Schwefel und Gold sensibilisiert und mit 400 mg/Ag Mol des Sensibilisierungsfarbstoffs von folgender Formel spektral sensibilisiert:



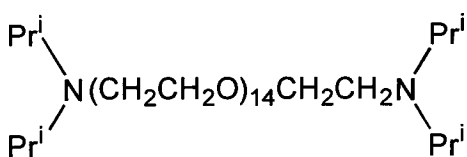
**[0081]** Die Emulsion wurde mit einem Auftrag von 3,3g Ag/m<sup>2</sup> in einem Hilfsstoff aus 2,5 g/m<sup>2</sup> Gelatine und 0,55 g/m<sup>2</sup> Latexcopolymer aus Methylacrylat, dem Natriumsalz aus 2-Acrylamid-2-Methylpropan-Sulfonsäure und 2-(Methacryloyloxy)-Ethylacetoacetat (88:5:7 nach Gewicht) aufgetragen. Weitere Zusätze waren u.a. 2-Methylthio-4-Hydroxy-5-Carboxy-6-Methyl-1,3,3a,7-Tetraazinden, 2-Methylthio-4-Hydroxy-6-Methyl-1,3,3a,7-Tetraazinden, 1-(3-Acetamidhenyl)-5-Mercaptotetrazol, 4-Carboxymethyl-4-Thiazolin-2-Thion sowie ein Verdickungsmittel, um die gewünschte Viskosität zu erzielen.

**[0082]** Die Zwischenschicht wurde mit einem Gelatineauftrag von 0,65 g/m<sup>2</sup> aufgebracht und enthielt ein Keimbildungsmittel (Keimbildner I) sowie 60 mg/m<sup>2</sup> Aminverstärker (Verstärker I).

Keimbildner I



Verstärker I



wobei Pr<sup>i</sup> für Isopropyl steht.

**[0083]** Die Deckschicht enthielt Mattierkörner sowie Tenside und wurde mit einem Gelatineauftrag von 1 g/m<sup>2</sup> aufgetragen.

**[0084]** Um die Silberschlamminhibitoren bewerten zu können, wurde ein Entwicklerkonzentrat aus 1 Teil Entwickler und 2 Teilen Wasser hergestellt und als Entwickler und Entwicklerregenerator in einem kleinen Standardprozessor verwendet.

Tabelle 1A (Gewichte in g/l)

Kaliumhydroxid (45,5%ig Lösung)	89,0
Natriummetabisulfit	74,0
Natriumbromid	11,4
Polymaleinsäurelösung (Molgewicht 800–1000)	9,75
Diethyltriaminpentaessigsäure, Pentanatriumsalz (40%ige Lösung)	30,0
Natriumhydroxid (50%)	38,1
Benzotriazol	0,63
Phenylmercaptotetrazol	0,039
Diethylenglycol	110,0
Hydrochinon	75,0
4-Hydroxymethyl-4-Methyl-1-Phenyl-3-Pyrazolidon	2,4
Kaliumsulfid (45%ige Lösung)	232,2
Kaliumcarbonat	54,4
Komponente der Erfindung mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt	(siehe Tabelle 1B)

**[0085]** Das fotografische Element wurde mit der Entwicklerzusammensetzung in einer kleinen, herkömmlichen Rollentransport-Verarbeitungsmaschine mit einer Kapazität von 45 m<sup>2</sup> täglich für 9 Tankumwälzungen belichtet und entwickelt, und der Prozessor wurde auf Sauberkeit geprüft. Die optische Dichte der oberen Rolle des Entwicklergestells wurde gemessen, um die Zunahme der Silberverschlämmung zu messen. Je niedriger die optische Dichte der Rolle ist, um so wirksamer ist der Schlamminhibitor. Tabelle 1B und 1C stellen die mit den erfindungsgemäßen Entwicklerlösungen erzielbaren niedrigeren Werte für die optische Dichte dar. Die optischen Dichtewerte wurden vor und in Intervallen während der Verarbeitung entsprechend den Regenerationsvolumina als Mehrfaches des ursprünglichen Tankvolumens gemessen (als Tankumwälzung (TTO) bezeichnet).

**[0086]**

Tabelle 1B: Versuchsangaben

Vers. Nr.	erfindungsg. Komponente Zugabe (Mole $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	erfindungsg. Komponente	Regenerations-Rate (ml/m <sup>2</sup> )	Entwicklungszeit (s)
1	ohne	–	400	30
2	ohne	–	400	30
3	GDPD	0,19	400	30
4	GDPD	0,39	400	30
5	GDPD	1,92	400	30
6	ohne	–	150	30
7	GDPD	0,39	150	30
8	GDPD	1,92	150	30
9	MTA	4,18	150	30

GDPD steht für p-Glutaramidphenyldisulfid, Dinatriumsalz

MTA steht für die Verbindung nach Formel (II), wobei A für Paraphenylen, R<sup>1</sup> für  $-(CH_2)_3-$  und X für  $-COOH$  steht

Tabelle 1C: optische Dichten der oberen Rolle

Vers. Nr. TTOs:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		0,4		0,415		0,411		0,399	0,352
2	0,135	0,225	0,261		0,296		0,373		0,387
3			0,1			0,2			
4					0,055		0,13		
5	0,013	0,006	0,017		0,020		0,027		0,038
6	0,121	0,241							
7	0,074	0,116	0,139						
8	0,008	0,022	0,051		0,138		0,178		0,244
9	0,009	0,021	0,028		0,048		0,060		0,070

## Beispiel 2

**[0087]** Wenn die in der Erfindung verwendeten Disulfide zu dem Entwickler hinzugefügt werden, greift das darin enthaltene Sulfid die -S-S-Bindung an, um Thiole und sulfonierte Thiole (Buntesalze) zu bilden. Beide Spezies sind Silberschlamminhibitoren, aber die Thiole werden gegenüber den Buntesalzen bevorzugt, weil diese aktiver sind. Es wurde festgestellt, dass bestimmte Arten von Verbindungen das Verhältnis von Thiol zu gebildetem Buntesalz beeinträchtigen können, wobei diejenigen, die die Thiolmenge erhöhen, besonders vorteilhaft sind.

**[0088]** Um diese thiolverstärkenden Verbindungen zu bewerten, wurden Aliquote eines Entwicklers der in Tabelle 1A genannten Formulierung hergestellt, die verschiedene Disulfidmengen enthielten. Diesen Lösungen wurden die thiolverstärkenden Verbindungen zugegeben, und die Thiolmenge wurde analytisch gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2A aufgeführt.

Tabelle 2A

Disulfid erfindungsg. Komponente	Disulfid erfindungsg. Komponente Zugabe (Mole $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Thiol schützende Komponente	Thiol schützende Komponente Zugabe (Mole $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Thiol (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)
GDPDA	6,30	–	–	2,22
GDPDA	6,30	MSA	1,00	2,68
GDPDA	6,30	MSA	3,00	3,43
GDPDA	6,30	MSA	9,00	>4,18
GDPDA	2,10	–	–	0,79
GDPDA	2,10	MSA	1,00	1,09
GDPDA	2,10	MSA	3,00	1,61
GDPDA	2,10	MSA	9,00	1,63
GDPDA	2,10	Cystein	1,24	0,92
GDPDA	2,10	Cystein	4,13	1,46
GDPDA	2,10	Cystein	8,26	1,44
GDPDA	1,58	Cystein	1,24	0,80

GDPDA steht für p-Glutaramidphenyldisulfidsäure

MSA steht für Mercaptobernsteinsäure

[0089] Fig. 1 bis Fig. 3 zeigt die Ergebnisse eines beschleunigten Standzeitversuchs (21 Tage bei 60°C) für Aliquote einer Entwicklerformulierung nach Tabelle 1A mit und ohne eine thiolverstärkende Verbindung. Als Analysetechnik wurde LCMS (Flüssigkeitschromatografie-Massenspektroskopie) verwendet.

[0090] Die Erfindung wird im folgenden anhand in der Zeichnung dargestellter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

[0091] Es zeigen:

[0092] Fig. 1 die ohne eine thiolverstärkende Verbindung erzielten Ergebnisse.

[0093] Fig. 2 die mit einer Entwicklerzusammensetzung aus  $9 \times 10^{-2}$  Mol/l Natriumerythorbat erzielten Ergebnisse.

[0094] Fig. 3 die mit einer Entwicklerzusammensetzung aus  $1,66 \times 10^{-3}$  Mol/l 5-Mercaptobenzotriazol erzielten Ergebnisse.

[0095] Die Ergebnisse zeigen, dass in Anwesenheit von Natriumerythorbat oder 5-Mercaptobenzotriazol die Bildung von Monothiol gegenüber Bunesalzen gefördert wird.

[0096] Tabelle 2C zeigt, wie die Menge der in der Erfindung verwendeten Silberschlamminhibitoren durch Zugabe einer thiolverstärkenden Verbindung reduziert werden kann. Zwei Entwickler, deren Formulierung ähnlich der in Tabelle 1A aufgeführten war, wurden zu 1 Teil Entwickler und 2 Teilen Wasser verdünnt und zur Verarbeitung des Films wie in Beispiel 1 beschrieben verwendet.

Tabelle 2C

Silberschlamminhibitor-Komponente (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Thiol-erzeugende Komponente (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Regeneration-rate (ml/m <sup>2</sup> )	Entwicklungszeit (s)	Obere Rolle, optische Dichte
GDPDA(3,15)	ohne	150	20	0,065 nach 5TTO
GDPDA(1,05)	MSA(6,67)	150	20	0,072 nach 9TTO

[0097] Im Laufe der Zeit kommt es zu einem Verlust der Thiolverbindung in dem Entwicklerkonzentrat. Tabelle 2D zeigt, dass trotz des prozentualen Verlusts gegenüber einem frischen Entwickler die Ablagerung ungefähr gleich ist, und zwar unabhängig von der Menge des vorhandenen Silberschlamminhibitors, und dass bei Zugabe einer geeigneten Menge an thiolverstärkendem Mittel der Frischegrad des Thiols erhöht wird und dass diese Erhöhung proportional über den zeitlichen Verlauf gewahrt bleibt.

Tabelle 2D

Silberschlamminhibitor-Komponente (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Thiolverstärkende Komponente (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Frishewert (Thiol in (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Wert nach 29 Tagen bei Raumtemp. (Thiol in (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)
GDPDA(6,30)	ohne	2,22	0,40
GDPDA(6,30)	MSA(1,00)	2,68	0,48
GDPDA(6,30)	MSA(3,00)	3,43	0,63
GDPDA(2,10)	ohne	0,79	0,13
GDPDA(2,10)	MSA(1,00)	1,08	0,21
GDPDA(2,10)	MSA(3,00)	1,61	0,31
GDPDA(2,10)	MSA(9,00)	1,63	0,33

## Beispiel 3

**[0098]** Während einige silberschlamminhibierende Verbindungen unlösliche Silbersalze bilden und selbst ein Präzipitat bewirken, z.B. das Silbersalz von 2-Mercaptobenzothiazol (2MBT), bilden die in der Erfindung verwendeten Verbindungen lösliche Salze. Wenn bestimmte dieser Verbindungen, die unlösliche Silbersalze bilden, allerdings einem Entwickler zugegeben werden, der eine der erfindungsgemäßen, silberschlamminhibierenden Verbindungen enthält, wird deren Ausfällungsneigung erheblich reduziert oder vollständig beseitigt. Tabelle 3A zeigt Beispiele hierzu, wobei Aliquote von Entwicklern, deren Formulierungen denen aus Tabelle 1A ähnlich sind, mit den in der Verbindung verwendeten silberschlamminhibierenden Verbindungen und ebenfalls mit den Verbindungen hergestellt wurden, die normalerweise unlösliche Silbersalze bilden würden.

Tabelle 3A

Silberschlamminhibitorverbindung (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Unlösliches Silbersalz bildende Verbindung	Unlösliches Silbersalz bildende Verbindung (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Regenerationsrate (ml/m <sup>2</sup> )	2MBT Präzipitat	Silbersverschl.
ohne	ohne	–	400	nein	ja
ohne	2MBT	1,35	400	ja	nein
ohne	2MBT	1,88	150	ja	nein
GDPDA(1,05)	2MBT	0,90	150	nein	nein
GDPDA(3,15)	2MBT	0,90	150	nein	nein
GDPDA(2,10)	2MBT	0,60	150	nein	nein
GDPDA(0,53)	2MBT	0,60	150	nein	nein

## Beispiel 4

**[0099]** Aliquote eines Entwicklerkonzentrats, das dem der Formulierung in Tabelle 1A ähnlich ist, wurden mit dem Silberschlamminhibitor GDPDA mit und ohne das thiolproduzierende Mittel MSA hergestellt. Die Lösungen wurden dann auf unterschiedliche Grade verdünnt, und der Thiolgehalt wurde gemessen. Überraschenderweise war der Thiolgehalt in jedem Fall größer als vorausgesagt.

Tabelle 4A

Silberschlamminhibitor-Verbindung (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Thiolerzeugende Verbindung (Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Konzentrat (Thiol in Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Verdünn. 1 + 2 (Thiol in Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)	Verdünn. 1 + 8 (Thiol in Mol $\times 10^{-3}$ /l in Konzentrat)
GDPDA(6,30)	ohne	2,22	2,13	0,54
GDPDA(6,30)	MSA(1,00)	2,68	2,57	0,69
GDPDA(6,30)	MSA(3,00)	3,43	3,39	0,88
GDPDA(6,30)	MSA(9,00)	>4,20	>4,2	1,40
GDPDA(2,10)	ohne	0,79	0,63	ND
GDPDA(2,10)	MSA(1,00)	1,09	1,05	ND
GDPDA(2,10)	MSA(3,00)	1,61	1,57	ND
GDPDA(2,10)	MSA(9,00)	1,63	1,59	ND

ND = keine Daten

## Beispiel 5

**[0100]** Ein fotografisches Element wurde hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit dem Unterschied, dass das Lichthofschuttpeloid zudem ein Para-Glutaramidphenyldisulfidnatriumsalz (GDPD) mit einer Kon-

zentration von 50 mg/m<sup>2</sup> enthielt.

**[0101]** Diese Beschichtung wurde in einer kleinen, herkömmlichen Rollentransport-Verarbeitungsmaschine mit einer Kapazität von 45 m<sup>2</sup> täglich für 9 Tankumwälzungen verarbeitet, und der Prozessor wurde auf Sauberkeit geprüft. Dieser Verarbeitungslauf wurde mit einem Kontrolllauf verglichen, bei dem ein Film verwendet wurde, der ohne den Silberschlamminhibitor hergestellt wurde. Die Zusammensetzung des Entwicklers war ähnlich der Formulierung in Tabelle 1A, mit dem Unterschied, dass kein Silberschlamminhibitor verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5A dargestellt und zeigen, dass die Entwicklertankrollen nach 9 TTO unter Verwendung des Films, der den Silberschlamminhibitor enthält, sauberer als diejenigen nach nur 2 TTO unter Verwendung eines Films ohne Inhibitor waren.

Tabelle 5A

GDPD in Film (bezogen auf Mol × 10 <sup>-3</sup> /l in Entwicklerkonzentrat)	GDPD in Entwickler (Mol × 10 <sup>-3</sup> /l in Konzentrat)	Regenerationrate (ml/m <sup>2</sup> )	Entwicklungszeit (s)	Obere Rolle, opt. Dichte
ohne	ohne	150	30	0,241 nach 2TTO
ohne	1,92	150	30	0,244 nach 9TTO
1,92	ohne	150	20	0,219 nach 9TTO

### Patentansprüche

1. Fotografische Entwickler-Zusammensetzung zur Verwendung bei der Entwicklung eines fotografischen Schwarz-Weiß-Silberhalogenidelementes mit mindestens einer Entwicklerverbindung und in einer Menge, die ausreicht, um eine Schlammbildung zu verhindern, einer oder mehreren Verbindungen, die ausgewählt sind aus Verbindungen mit der folgenden Formel



worin

A und B jeweils unabhängig voneinander stehen für eine substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alizyklische, aromatische oder heterozyklische Gruppe;

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander stehen für eine substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alizyklische, aromatische oder heterozyklische Gruppe;

X und Y jeweils unabhängig voneinander stehen für eine wasserlöslich machende Gruppe; und Verbindungen mit der Formel



worin A und X wie oben definiert sind,

R<sup>1</sup> eine substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alizyklische oder heterozyklische Gruppe ist; und M entweder für ein Wasserstoffatom steht oder eine kationische Spezies, wenn das Schwefelatom in seiner ionisierten Form vorliegt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin A und B ausgewählt sind aus einer substituierten oder unsubstituierten Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 Ring-Kohlenstoffatomen, einer aromatischen Gruppe mit 5 bis 10 Ring-Kohlenstoffatomen, einer heterozyklischen Gruppe mit 5 bis 10 Ringatomen, wobei die Ringatome ausgewählt sind aus C, N, S und O.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin A und B Phenylgruppen sind.

4. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin in der Formel (I) R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ausgewählt sind aus einer substituierten oder unsubstituierten Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylengruppe mit 5 bis 8 Ring-Kohlenstoffatomen, einer aromatischen Gruppe mit 5 bis 10 Ring-Kohlenstoffatomen und einer heterozyklischen Gruppe mit 5 bis 10 Ringatomen, wobei die Ringatome ausgewählt sind aus C, N, S und O.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in der R<sup>1</sup> in der Formel (II) ausgewählt ist aus einer substituierten oder unsubstituierten Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylen-Gruppe mit 5 bis 8 Ring-Kohlenstoffatomen oder einer heterozyklischen Gruppe mit 5 bis 10 Ringatomen, wobei die Ringatome ausgewählt sind aus C, N, S und O.

6. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen für -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

7. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, in der die Gruppen X und Y ausgewählt sind aus quaternären Ammoniumgruppen und Carboxyl-, Sulfon-, Sulfin- und Phosphongruppen in der Säure- oder Salzform.

8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, in der A und B jeweils stehen für p-Phenylen, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils stehen für -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- und worin X und Y jeweils stehen für -COOM, worin M entweder ein Wasserstoffatom ist oder eine kationische Spezies, wenn die Carboxylgruppe in ihrer ionisierten Form vorliegt.

9. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, in der die Verbindung (I) und/oder (II) in der Entwickler-Zusammensetzung in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um eine Konzentration von  $7 \times 10^{-6}$  bis  $7 \times 10^{-3}$  Mol/l einer Entwicklungs-Lösung von Arbeitsstärke zu liefern.

10. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die ferner eine Verbindung der Formel enthält

Q-S-H (III)

worin Q steht für eine substituierte oder unsubstituierte, heterozyklische Gruppe, wobei das Silbersalz der Verbindung in Wasser unlöslich ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, in der die heterozyklische Gruppe 5 bis 10 Ringatome aufweist, die ausgewählt sind aus C, N, S und O.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin die heterozyklische Gruppe eine Benzothiazolgruppe ist.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, in der die Verbindung der Formel (III) in der Entwickler-Zusammensetzung in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um eine Konzentration von  $2 \times 10^{-5}$  bis  $5 \times 10^{-3}$  Mol/l einer Entwickler-Lösung von Arbeitskonzentration zu liefern.

14. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die weiter enthält eine die Bildung eines Thiols fördernde Verbindung, ausgewählt aus Zuckerderivaten, Mercaptocarboxylsäuren, und Verbindungen, ausgewählt aus jenen der Formel (III), wie oben angegeben, deren Silbersalze in Wasser unlöslich oder löslich sind.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, in der die Verbindung ausgewählt ist aus Ascorbaten, Isoascorbaten, Erythorbaten, Piperidinhexosereducton, Mercaptosuccinsäure, Cystein und 5-Mercaptobenzotriazol.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 14 oder 15, in der das Zuckerderivat in der Entwickler-Zusammensetzung in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um eine Konzentration von  $2 \times 10^{-4}$  bis  $7 \times 10^{-2}$  Mol/l Entwickler-Lösung von Arbeitsstärke zu liefern.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 14 oder 15, in der die Mercaptocarboxylsäure oder Verbindung, die ausgewählt ist aus jenen der Formel (III), in der Entwicklerzusammensetzung in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um eine Konzentration von  $2 \times 10^{-5}$  bis  $2 \times 10^{-2}$  Mol/l Entwickler-Lösung von Arbeitsstärke zu liefern.

18. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, in der die Entwicklerverbindung ausgewählt ist aus Dihydroxybenzol- und Ascorbinsäure-Entwicklerverbindungen.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, die ferner eine super-additive Hilfs-Entwicklerverbindung enthält.

20. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die ein Sulfit-Schutzmittel enthält.

21. Verfahren zur Herstellung eines fotografischen Bildes in einem fotografischen Schwarz-Weiß-Silberhalogenidelement, das umfasst die bildweise Exponierung des fotografischen Elementes und die Entwicklung des exponierten Elementes mit einer Entwicklerlösung, die einer solchen nach einem der vorstehenden Ansprüche entspricht oder aus einer Zusammensetzung in Übereinstimmung nach einer solchen der vorstehenden Ansprüche hergestellt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem ein oder mehrere der Verbindungen (I), (II), (III), Mercaptodicarboxylsäuren und Zuckerderivate, wie oben definiert, der Entwickler-Lösung von dem fotografischen Element während der Entwicklung zugesetzt werden.

23. Fotografisches Schwarz-Weiß-Silberhalogenidelement mit einem Träger, auf dem sich mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht befindet, wobei das Element eine Verbindung mit der Formel (I) und/oder (II), wie in Anspruch 1 definiert, enthält, in einer Menge, die ausreicht, um eine Schlammabscheidung während der Entwicklung zu inhibieren.

24. Fotografisches Element nach Anspruch 23, das ferner ein oder mehrere Verbindungen enthält, die ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel (III) und einer die Bildung eines Thiols fördernden Verbindung, wie oben definiert.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

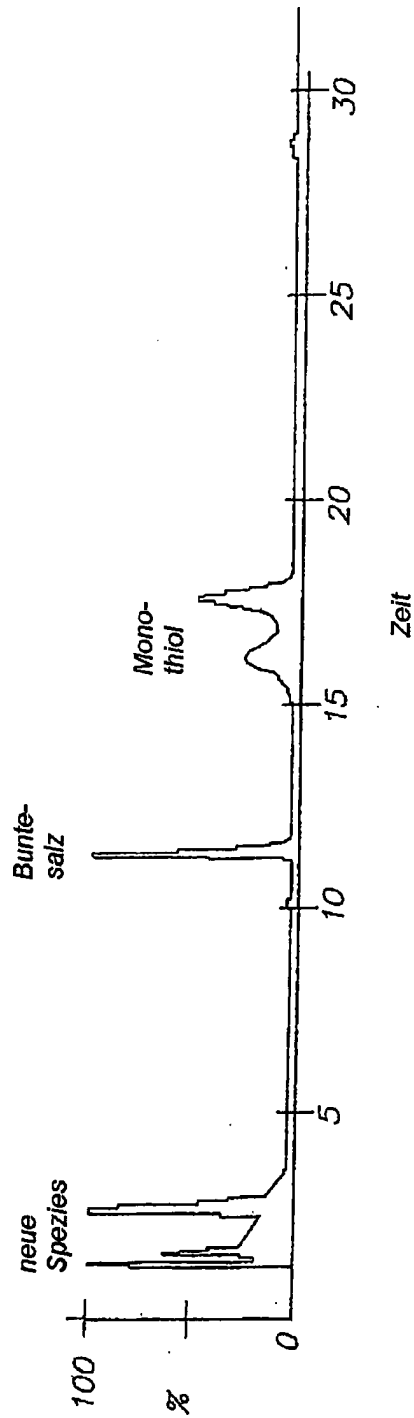


FIG. 1

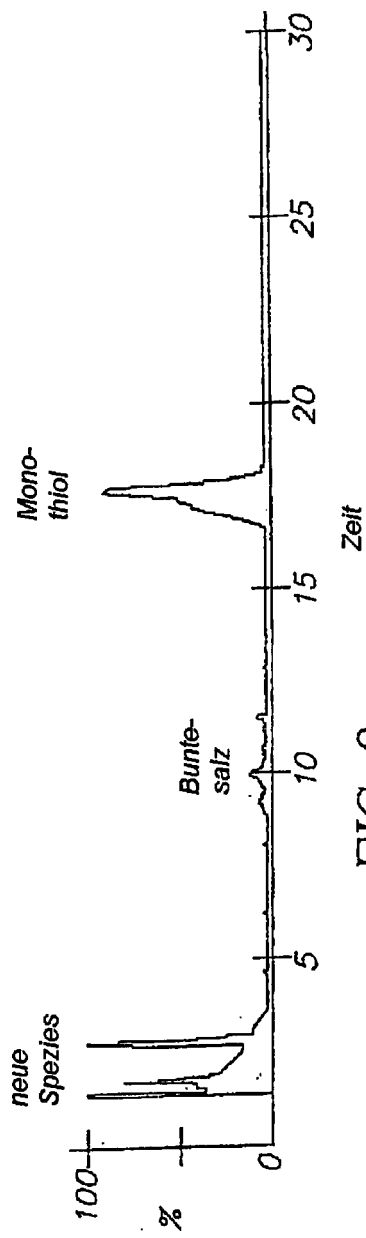


FIG. 2

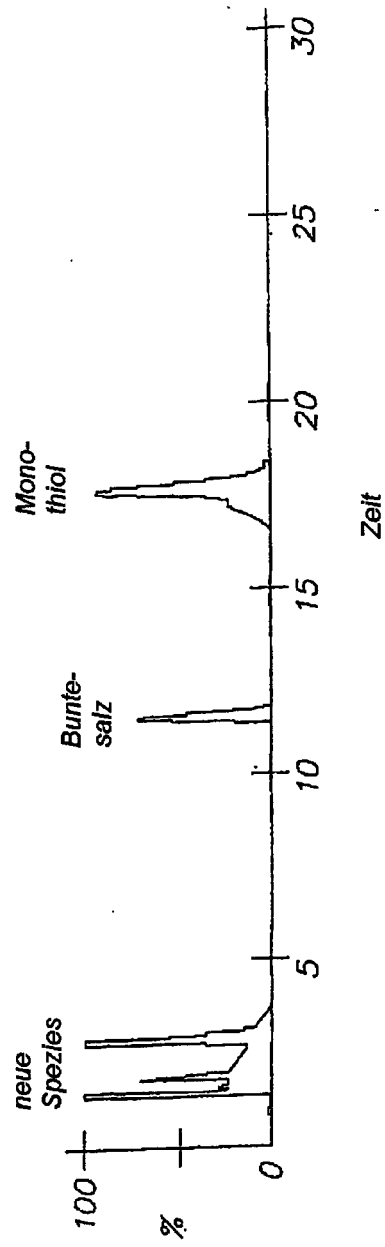


FIG. 3