

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
15.06.88

⑤① Int. Cl.⁴ : **G 03 C 5/26**

②① Anmeldenummer : **84101714.8**

②② Anmeldetag : **20.02.84**

⑤④ **Fotografische Entwicklerzusammensetzung.**

③① Priorität : **03.03.83 DE 3307507**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
12.09.84 Patentblatt 84/37

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **15.06.88 Patentblatt 88/24**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR GB LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 159 172
US-A- 3 785 824
PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 2, Nr. 88, 19.
Juli 1978, Seite 3876E78;
RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 229, Mai 1983, Seite
179, Nr. 22937, Industrial Opportunities, Havant,
Hampshire, GB; S.R. LEVINSON: "Polyelectrolytes
as calcium controlling agents in photographic proces-
sing solutions"

⑦③ Patentinhaber : **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

⑦② Erfinder : **Häsel, Helmut**
Fichtestrasse 80
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

EP 0 118 071 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine fotografische Entwicklerzusammensetzung zur Herstellung fotografischer Bilder, die einen verbesserten Kalkschutz aufweist.

Fotografischen Entwicklern werden üblicherweise zusätzlich zu den eigentlichen Entwicklersubstanzen weitere Verbindungen zugefügt, um die Eigenschaften der Entwicklermischung zu verbessern, z. B. sogenannte Sequestrierungsmittel oder Kalkschutzmittel, um insbesondere das Ausfallen von Calciumverbindungen zu verhindern. Weiterhin werden üblicherweise Verbindungen verwendet, die die Oxidationsbeständigkeit in der Entwicklerzusammensetzung erhöhen, z. B. Hydroxylamin.

Bekannte Kalkschutzmittel sind z. B. Polyphosphate und aminogruppenhaltige Carbonsäuren. Die Wirksamkeit dieser Verbindungen hängt in starkem Maße von der Zusammensetzung des Entwicklers ab. Bei fotografischen Farbentwicklern, die als Entwicklersubstanz ein p-Phenylendiamin und zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit Hydroxylamin enthalten, kommt noch erschwerend dazu, daß viele der als Kalkschutzmittel verwendeten Verbindungen die Zersetzung von Hydroxylamin bewirken.

Als Kalkschutzmittel sind z. B. organische Phosphonsäuren aus der DE-OS 2 306 472 bekannt. Sie befriedigen aber nicht mehr die gestiegenen Anforderungen. Gemäß der DE-OS 2 707 989 und der US-PS 4 083 723 sollen organische Verbindungen mit wenigstens einer Phosphonogruppe und wenigstens einer Carboxygruppe im Molekül Schwermetall- und Calciumionen komplexieren. Derartige Verbindungen können aber durch ihren Phosphoranteil eine Abwasserbelastung darstellen.

Aminopolycarbonsäuren, die z. B. aus der US-PS 3 462 269 bekannt sind, können die Aktivität eines Farbentwicklers derart verändern, daß schwer vorhersehbare Änderungen in der Entwicklung der einzelnen Schichten eines Aufzeichnungsmaterials eintreten. Die Anwendbarkeit dieser Verbindungen ist weiterhin dadurch begrenzt, daß sie die Stabilität von farbfotografischen Entwicklern herabsetzen. Dies beruht vermutlich auf einer beschleunigten Zersetzung der für die Verbesserung der Oxidationsstabilität zugesetzten Substanzen, z. B. von Hydroxylamin. Weiterhin kommt es bei der Verwendung von Aminopolycarbonsäuren im unterstöchiometrischen Bereich, bezogen auf Ca-Ionen, zur Bildung relativ harter Niederschläge, die bei der Entwicklung fotografischer Aufzeichnungsmaterialien außerordentlich störend sind.

Aminopolyphosphonsäuren, die z. B. aus der US-PS 3 201 246 bekannt sind, verändern ebenfalls die Aktivität eines Farbentwicklers.

Zur Verminderung von Kesselstein-Abscheidungen an Wärmeübertragungsoberflächen ist es aus der DE-AS 2 159 172 und der US-PS 3 810 834 bekannt, hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid zu verwenden. Weiterhin soll die Korrosion und Kesselsteinbildung gemäß der DE-OS 2 259 954 und der GB-PS 1 374 276 durch kombinierte Anwendung von Zinkionen und hydrolisiertem Polymaleinsäureanhydrid inhibiert werden.

In den zuletzt genannten Literaturstellen befinden sich aber überhaupt keine Hinweise auf irgendeine fotografische Anwendung.

Gemäß der Research Disclosure Nr. 17 442, 1978, S. 31 soll die Abscheidung von Kristallen von Entwicklerverbindungen bei Verdunstung von Wasser aus dem Entwicklerbad durch diverse Polymere verhindert werden. Angegeben werden u.a. Cellulose-Derivate und Copolymere von Vinyl-ethern, z. B. mit Maleinsäureanhydrid. Von einem Kalkschutz durch derartige Copolymere ist nicht die Rede; es ist vielmehr davon auszugehen, daß hierdurch kein Kalkschutz erreicht wird, weil auf S. 31, r. Sp. unten ausdrücklich angegeben wird, weil auf S. 31, r. Sp. unten ausdrücklich angegeben wird, daß zusätzlich Kalkschutzmittel (« water softening agents ») enthalten sein können.

Gemäß der US-PS 3 785 824 sollen Copolymere des Maleinsäureanhydrids als Dispergiermittel für schlecht lösliche Entwicklerbestandteile brauchbar sein. Eine Kalkschutzwirkung dieser Copolymeren ist der US-PS 3 785 824 nicht zu entnehmen, vielmehr wird in Beispiel 1 eine ganz andere Verbindung als « Sequestering Agent » verwendet (Spalte 4, Zeile 29).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten Kalkschutz in fotografischen Entwicklerzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen. Insbesondere sollen durch den Kalkschutz die sensitometrischen Eigenschaften nicht beeinflusst werden. Weiterhin soll insbesondere die Beständigkeit von gegebenenfalls zusätzlich zugefügten Oxidationsschutzmitteln nicht beeinträchtigt werden.

Es wurde nun eine Entwicklerzusammensetzung für die Entwicklung silberhalogenidhaltiger Aufzeichnungsmaterialien gefunden, welche wenigstens einen Komplexbildner zur Bindung unerwünschter Metallionen enthält. Erfindungsgemäß enthält die Entwicklerzusammensetzung als Komplexbildner hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid.

Wie oben ausgeführt wurde, ist hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid an sich bekannt. Es kann durch Hydrolyse von polymerisiertem Maleinsäureanhydrid, z. B. durch Erhitzen mit Wasser, hergestellt werden. Das als Ausgangsmaterial verwendbare Polymaleinsäureanhydrid kann z. B. gemäß der GB-PS 1 024 725 hergestellt werden. Das bei der Hydrolyse von Polymaleinsäureanhydrid gebildete Produkt enthält eine Reihe Carbonsäuregruppen und möglicherweise eine geringe Anzahl verbliebener Anhydridgruppen und wird gemäß der DE-AS 2 159 172 üblicherweise als hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid bezeichnet. Es wird angenommen, daß während der Polymerisation oder der anschließenden Hydrolyse eine gewisse Decarboxylierung des Polymerisats eintreten kann, so daß der Säurewert des hydrolisierten

Polymaleinsäureanhydrids niedriger als der theoretische Wert liegen kann.

Hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid, welches sich für die vorliegende Erfindung besonders eignet, ist gemäß Beispiel 1 der DE-AS 2 159 172 und der US-PS 3 810 834 erhältlich.

Ein besonders geeignetes hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid weist ein durchschnittliches
 5 Molekulargewicht von 800 bis 1 000 auf. Es ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, hat eine Viskosität bei 22 °C von 50 bis 100 cP, einen Siedepunkt von 100 bis 101 °C und einen Gefrierpunkt zwischen — 5 und — 12 °C.

Erfindungsgemäß kann das hydrolisierte Polymaleinsäureanhydrid in beliebiger Menge in einem fotografischen Entwickler verwendet werden. Im allgemeinen liegt die verwendete Menge zwischen 0,01
 10 bis 50 g, vorzugsweise 0,05 bis 20 g, insbesondere von 0,5 bis 2,5 g pro 1 des Farmentwicklers.

Überraschenderweise weisen Farmentwickler, die erfindungsgemäß hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid als Kalkschutzmittel aufweisen, folgende Vorteile auf :

1. Hydrolysebeständigkeit im alkalischen Bereich.
2. Verhinderung der Bildung von hartkristallinen Niederschlägen von Ca-Verbindungen auch im
 15 unterstöchiometrischen Mengenverhältnis zu Calcium (sogenannter Dispergiereffekt).
3. Vermeidung der Ausfällung von schwerlöslichen Calciumverbindungen in Anwesenheit von Nalonen.

4. Keine Beeinträchtigung der Entwickleraktivität.

5. Keine Beschleunigung der Zersetzung des gegebenenfalls zusätzlich zugefügten Hydroxylamins.

20 Da die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen weder Stickstoff noch Phosphor aufweisen stellen sie nur eine geringe Abwasserbelastung dar.

Bei den erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzungen handelt es sich in erster Linie um Farmentwickler. Diese enthalten als Farmentwicklersubstanz vorzugsweise p-Phenylendiamin-Derivate, z. B. : N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-methoxyethylanilin, 2-Amino-5-diethyl-
 25 amino-toluol, N-Butyl-N- ω -sulfobutyl-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-ethyl-N- β -methansulfonamidoethyl-amino)-toluol, N-Ethyl-N- β -hydroxyethyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-ethyl-N- β -hydroxyethylamino)-toluol.

Weitere brauchbare Farmentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951).

30 Selbstverständlich kann das hydrolisierte Polymaleinsäureanhydrid aber auch in Schwarz/Weiß-Entwicklern verwendet werden, die z. B. Dihydroxybenzole, 3-Pyrazolidone, Aminophenole, 1-Phenyl-3-hydrazoline, Ascorbinsäure oder andere übliche Entwicklersubstanzen enthalten.

Insbesondere können zusätzlich in der erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzung Verbindungen zum Oxidationsschutz enthalten sein, wie z. B. Hydroxylamin, Ascorbinsäure, bestimmte Zucker und
 35 Glucosamin.

Zusätzlich zum hydrolisierten Polymaleinsäureanhydrid können auch andere Komplexbildner verwendet werden, z. B. organische Phosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Aminopolycarbonsäuren und Aminopolphosphonsäuren.

Den erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzungen können weiterhin die üblichen Pufferverbindungen, Entwicklungsbeschleuniger, Antischleiermittel, Konkurrenzkuppler, Tenside und Weißtöner
 40 zugefügt werden. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 18, 1979, insbesondere Seiten 451, 452 und 463 bis 465. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Entwicklerzusammensetzungen und Verarbeitungsverfahren für die erfindungsgemäß hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid geeignet ist, wird angegeben von Grant Haist, Modern
 45 Photographic Processing, John Wiley and Sons, 1973, Volume 1 und 2.

Die erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzungen sind also brauchbar sowohl für die Negativ- als auch für die Umkehrverarbeitung. Besonders geeignet sind sie für die Schnellverarbeitung bei höheren Temperaturen. Sie können weiterhin verwendet werden in Entwicklern, die für Verstärkungsverfahren vorgesehen sind. Bei Verstärkungsverfahren kann beispielsweise die Zersetzung von Wasserstoff-
 50 peroxid an Metallkeimen ausgenutzt werden. Die erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzungen sind für die Verarbeitung üblicher fotografischer Aufzeichnungsmaterialien geeignet. Falls es sich um Farbmateriale handelt, können diese die zur Erzeugung eines Farbbildes notwendigen Kuppler im Aufzeichnungsmaterial enthalten. Die Kuppler können aber auch in der Entwicklerzusammensetzung vorliegen.

55 Vorteilhaft sind insbesondere derartige Aufzeichnungsmaterialien die nicht-diffundierende Farbkuppler enthalten. Hierbei ist in der Regel den rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten mindestens je ein nicht-diffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel einen Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Den grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist in der Regel mindestens je ein nicht-diffundierender Farbkuppler
 60 zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons und des Indazolons Verwendung finden. Den blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist in der Regel mindestens ein nicht-diffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet, im allgemeinen ein Farbkuppler mit einer offenkettigen β -Diketomethylen- oder β -Diketomethin-Gruppierung.

65 Beispielhaft sei hier auf die Veröffentlichungen « Farbkuppler » von W. Pelz in « Mitteilungen aus den

Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München », Band III, Seite 111 (1961), K. Venkataraman in « The Chemistry of Synthetic Dyes », Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971), und T. H. James, « The Theory of the Photographic Process, 4. Ed., S. 353-362, verwiesen.

- Bei den Farbkupplern kann es sich sowohl um übliche 4-Äquivalentkuppler handeln als auch um 2-Äquivalentkuppler. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben, sowie DIR-Kuppler, bei denen es sich um Kuppler handelt, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt werden kann.

- Weitere geeignete Zusätze zu fotografischen Aufzeichnungsmaterialien werden in der Zeitschrift « Product Licensing Index », Band 92, Dezember 1971, Seiten 107 bis 110 angegeben sowie in der Research Disclosure Nr. 22534 vom Januar 1983.

- Die in den Materialien verwendeten Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Jodid bzw. Mischungen davon enthalten. Vorzugsweise werden Bromid und Bromidjodid-Emulsionen verwendet, die in üblicher Weise gereift und optisch sensibilisiert werden können. Verwiesen sei diesbezüglich insbesondere auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, Seiten 424 ff und 431 ff. Die Aufzeichnungsmaterialien können stabilisiert werden. Als Stabilisatoren sind besonders geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z. B. in dem Artikel von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren sind u. a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z. B. Phenylmercaptotetrazol, quaternäre Benzthiazolderivate und Benzotriazol.

Beispiel 1

- Gezeigt wird die Verhinderung von hartkristallinen Ablagerungen von Calcium-Verbindungen bei Anwendung der erfindungsgemäßen Komplexbildner im unterstöchiometrischen Bereich.

Durch Zugabe der Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge wird folgender Entwickler a) hergestellt :

	Wasser	900 ml
30	Nitrilotriessigsäure, Trinatriumsalz	0,65 g
	Benzylalkohol	14 ml
	Hydroxylammoniumsulfat	3 g
	Calciumchloridlösung 10 %ig	20 ml
	4-Amino-N-ethyl-N-(β -methansulfonamido)-m-toluidinsesquisulfat (Monohydrat)	4 g
35	Natriumsulfat, sicc.	1 g
	Kaliumbromid	0,5 g
	Kaliumcarbonatlösung 40 %ig	55 ml

mit Wasser auf 1 Liter.

- Zum Vergleich werden folgende Entwickler hergestellt. Entwickler b) : Dieser enthält statt Nitrilotriessigsäure-Trinatriumsalz 1 g Diethylentriaminpentaessigsäure.

Entwickler c) : Hierbei handelt es sich um eine erfindungsgemäße Entwicklerzusammensetzung, die anstelle der Nitrilotriessigsäure hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid in einer Menge von 1,5 ml einer 50 %igen wäßrigen Lösung enthält.

- Nach 24 Stunden Standzeit bei 20 °C ergibt sich visuell folgender Befund :

Entwickler a) : Das im Entwickler enthaltene Calcium liegt ausgefällt in hart-kristalliner Form kompakt am Boden des Gefäßes vor.

Entwickler b) : Ergebnis wie bei a).

- Erfindungsgemäßer Entwickler c) : Die ausgefällten Calciumverbindungen liegen in flockig-voluminöser Form vor und bilden keine harten Ablagerungen am Boden des Gefäßes.

Hieraus folgt, daß mit den Entwicklern a) und b) durch die hart-kristalline Abscheidung der Calciumverbindungen Beschädigungen des Aufzeichnungsmaterials auftreten können, die im Entwickler c) durch das Ausfällen in flockig-voluminöser Form vermieden werden.

Beispiel 2

Ein besonderes Problem stellen Entwickler dar, die neben Calciumionen Natriumionen enthalten. Hierbei können besonders unangenehme Ausfällungen auftreten.

- Zunächst wird ein Entwickler a) durch Zugabe der einzelnen Bestandteile in folgender Reihenfolge hergestellt :

	Wasser	900 ml
	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure 61 %ig	2 ml
	Benzylalkohol	14 ml
65	Hydroxylammoniumsulfat	3 g

	Calciumchloridlösung 10 %ig	3,5 ml
	4-Amino-N-ethyl-N-(β -methansulfonamido)-m-toluidinsequisulfat (Monohydrat)	4 g
	Na-sulfit, sicc	1 g
	Kaliumbromid	0,5 g
5	Natriumcarbonat	30 g

mit Wasser auffüllen auf 1 Liter.

Zusätzlich wird ein erfindungsgemäßer Entwickler b) hergestellt, der anstelle der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure erfindungsgemäß hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid in einer Menge von 2 ml einer 50 %igen wäßrigen Lösung enthält.

Nach 2 Tagen bildet sich im Entwickler a) ein weißer Niederschlag aus gefällten Calcium- und Natriumionen, der den Entwickler unbrauchbar macht. Die erfindungsgemäße Entwicklerzusammensetzung b) bleibt dagegen klar und ohne jede Ausfällung.

Beispiel 3

Im folgenden wird gezeigt, daß mit erfindungsgemäß verwendetem hydrolisiertem Polymaleinsäureanhydrid keine Beeinträchtigung der sensitometrischen Entwicklungsergebnisse auftritt, zu der es bei der Verwendung anderer Komplexbildner kommt.

Verwendet wird ein handelsübliches lichtempfindliches farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches auf einem mit Polyethylen beschichteten Papierträger eine blauempfindliche Gelbschicht, eine grünempfindliche Purpurschicht und eine rotempfindliche Blaugrünschicht enthält. Dieses Material wird in jedem Fall in gleicher Weise belichtet und folgender Verarbeitung unterworfen :

Verarbeitungsschritte	Temperatur (°C)	Zeit
Farbentwicklung	33	3,5 min
Stoppen	33	1 min
Bleichfixierung	33	2 min
Wässern	33	3 min

Zur Entwicklung der einzelnen Proben werden folgende Entwicklerzusammensetzungen hergestellt :

Entwickler 1 ohne Komplexbildner

	Wasser	900 ml
40	Benzylalkohol	14 ml
	Hydroxylammoniumsulfat	3 g
	4-Amino-N-ethyl-N-(β -methansulfonamido)-m-toluidinsequisulfat (Monohydrat)	5 g
	Na-sulfit, sicc.	1 g
	Kaliumbromid	0,6 g
45	Kaliumcarbonatlösung 40 %ig	55 ml
	mit Wasser auf 1 Liter.	
	pH Wert : 10,2	

Entwickler 2, erfindungsgemäß

50	Wasser	900 ml
	Hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid 50 %ig	3 ml
	Benzylalkohol	14 ml
	Hydroxylammoniumsulfat	3 g
55	4-Amino-N-äthyl-N-(β -methansulfonamide)-m-toluidinsequisulfat (Monohydrat)	5 g
	Na-sulfit, sicc.	1 g
	Kaliumbromid	0,6 g
	Kaliumcarbonatlösung 40 %ig	55 ml
	pH - Korrektur mit NaOH auf 10,2 (wie Entwickler 1) mit Wasser auf 1 Liter.	

Entwickler 3

Anstelle des hydrolisierten Polymaleinsäureanhydrids enthält der Entwickler 1,5 g Diethylentriamin-pentaessigsäure.

pH-Korrektur mit NaOH auf 10,2 (wie Entwickler 1).

Entwickler 4

Anstelle des hydrolisierten Polymaleinsäureanhydrids enthält der Entwickler 3 ml Pentanatrium-amino-trimethylphosphonatlösung 40 %ig.
 5 pH 10,2 (wie Entwickler 1).

Entwickler 5

Anstelle des hydrolisierten Polymaleinsäureanhydrids enthält der Entwickler 1,5 g Nitrilotriessigsäure-Trinatriumsalz.
 10 pH 10,2 (wie Entwickler 1).
 Das verwendete Stoppbad enthält 2%ige Essigsäure und das Bleichfixierbad weist folgende Zusammensetzung auf :

15 Bleichfixierbad

	Wasser	800 ml
	Na-sulfit, sicc.	20 g
	Ammoniumthiosulfat	100 g
20	Natrium-Eisen-III-ethylen-diamintetraessigsäure	45 g
	Kaliumcarbonat	9 g
	pH 7	

Die optischen Reflexionsdichten der so verarbeiteten Materialien wurden mit einem Densitometer
 25 durch Rot-, Grün- und Blaufilter gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle eingetragen. Die in « Meßfeld 1 » und « Meßfeld 2 » angegebene Dichte wird bei jeweils gleicher Belichtungsintensität erhalten. Die Differenz der so erhaltenen Dichten wird als « relativer Kontrast » bezeichnet. Die mit dem Entwickler 1 erhaltenen Ergebnisse werden als Standard gewertet, da dieser Entwickler kein Komplexierungsmittel enthält. Die prozentualen Abweichungen von diesem Standard bei Verwendung der einzelnen
 30 Komplexierungsmittel sind in Prozent in den mit Δ bezeichneten Spalten eingetragen.

(Siehe Tabelle Seite 7 f.)

Im Vergleich zum komplexbildnerfreien Entwickler 1 ergeben die Entwickler 3, 4 und 5 beträchtliche
 35 sensitometrische Abweichungen. Nur der Entwickler 2 mit erfindungsgemäßem Komplexbildner zeigte keine, oder vernachlässigbare, sensitometrische Abweichungen.

Beispiel 4

40 In diesem Beispiel wird die Beständigkeit von Hydroxylamin in fotografischen Entwicklern mit verschiedenen Komplexbildnern untersucht. Hierzu werden folgende Entwickler hergestellt :

Entwickler 1, ohne Komplexbildner

45	Wasser	800 ml
	Benzylalkohol	14 ml
	Hydroxylammoniumsulfat	2,6 g
	4-Amino-N-ethyl-N-(β-methansulfonamido)-m-toluidinesquisulfat (Monohydrat)	4 g
	Na-sulfit, sicc.	1 g
50	Kaliumbromid	0,6 g
	Kaliumcarbonatlösung 40 %ig	55 ml

mit Wasser auf 1 Liter.

55 Entwickler 2

im vorgelegten Wasser werden 1,5 g Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure gelöst. Danach erfolgte die Zugabe der im Entwickler 1 angegebenen Substanzen in gleicher Reihenfolge.

60 Entwickler 3

Als Komplexbildner wird 1,5 g Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure verwendet anstatt Ethylendiamintetraessigsäure. Lösungsreihenfolge wie bei Entwickler 2.

65 Entwickler 4

	Entwickler									
	1	2		3		4		5		
	D	D	Δ	D	Δ	D	Δ	D	Δ	
Reflexionsdichte Blaugrün (Rotfiltermessung)										
Meßfeld 1	1,13	1,13	0	1,33	17,7	1,24	9,7	1,17	3,5	
Meßfeld 2	0,66	0,65	-1,5	0,79	19,6	0,68	3,0	0,64	-3,0	
rel. Kontrast	0,47	0,48	2,1	0,54	14,9	0,56	19,0	0,53	12,7	
Reflexionsdichte Purpur (Grünfiltermessung)										
Meßfeld 1	1,14	1,14	0	1,24	8,7	1,23	7,9	1,19	3,5	
Meßfeld 2	0,67	0,67	0	0,69	2,9	0,70	4,4	0,66	-1,5	
rel. Kontrast	0,47	0,47	0	0,55	17,0	0,53	12,7	0,53	12,7	
Reflexionsdichte Gelb (Blaufiltermessung)										
Meßfeld 1	1,33	1,36	2,2	1,38	3,7	1,33	0	1,32	-0,7	
Meßfeld 2	0,74	0,75	1,3	0,76	2,7	0,75	1,3	0,70	-5,4	
rel. Kontrast	0,59	0,61	3,3	0,62	5,0	0,58	-1,7	0,62	5,0	

Die Herstellung des Entwicklers erfolgt in gleicher Weise wie bei Entwickler 2 beschrieben. Es wird jedoch 4 ml Pentanatrium-amino-trimethylphosphonatlösung 40 %ig als Komplexbildner eingesetzt.

5 Entwickler 5

Erfindungsgemäß wird hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid in einer Menge von 3 ml einer 50 %igen Lösung als Komplexbildner zugesetzt anstelle der Ethylendiamintetraessigsäure. Danach erfolgte die Auflösung der übrigen Bestandteile wie beim Entwickler 2.

Der Gehalt an Hydroxylammoniumsulfat pro Liter betrug 2,6 g in den Entwicklern 1 bis 5 sofort nach Ansatz der Lösungen.

Nach einer Stehzeit von 4 Tagen bei 50 °C wurden folgende Restgehalte an Hydroxylammoniumsulfat gefunden :

Entwickler	Komplexbildner	Restgehalt Hydroxylammoniumsulfat/l
1	ohne	2,35 g
2	Ethylendiamintetraessigsäure Na ₄ -Salz	0,27 g
3	Nitrilotriessigsäure Na ₃ -Salz	0,64 g
4	Pentanatrium-amino-trimethylphosphonsäure	0,86 g
5	hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid 50 %ig	2,40 g

30

Beurteilung

Der Entwickler 1 ohne Komplexbildner ist trotz guter Hydroxylaminbeständigkeit wegen Fällung von Calciumverbindungen unbrauchbar.

Der erfindungsgemäße Entwickler 5 mit dem hydrolisierten Polymaleinsäureanhydrid als Komplexbildner beeinträchtigt die Beständigkeit des Hydroxylamins praktisch überhaupt nicht.

Patentansprüche

40

1. Entwicklerzusammensetzung zur Entwicklung silberhalogenidhaltiger Aufzeichnungsmaterialien mit wenigstens einem Komplexbildner für die Bindung von Metallionen, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner ein hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid enthalten ist.

2. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolisierte Polymaleinsäureanhydrid ein durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 800 bis 1000 aufweist.

3. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolisierte Polymaleinsäureanhydrid in einer Menge von 0,01 bis 50 g/l Entwickler enthalten ist.

4. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Entwicklersubstanz ein p-Phenylendiamin enthalten ist.

5. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Oxidationschutzmittel enthalten ist.

6. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationschutzmittel Hydroxylamin enthalten ist.

55

Claims

1. A developer composition for the development of silver halide-containing recording materials having at least one complex former for binding metal ions, characterised in that the complex former contained in it is a hydrolysed polymaleic acid anhydride.

2. A developer composition according to claim 1, characterised in that the hydrolysed polymaleic acid anhydride has an average molecular weight of from 800 to 1000.

3. A developer composition according to claim 1, characterised in that the hydrolysed polymaleic acid anhydride is contained in it in a quantity of from 0.01 to 50 g/l of developer.

4. A developer composition according to claim 1, characterised in that the developer substance

contained in it is a p-phenylenediamine.

5. A developer composition according to claim 1, characterised in that it contains an antioxidizing agent.

6. A developer composition according to claim 5, characterised in that the antioxidizing agent
5 contained in it is hydroxylamine.

Revendications

10 1. Composition de révélateur pour le développement de matériaux de prise de vues contenant des halogénures d'argent, renfermant au moins un agent complexant pour la fixation des ions métalliques, caractérisée en ce qu'elle contient comme agent complexant un anhydride polymaléique hydrolysé.

2. Composition de révélateur selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'anhydride polymaléique hydrolysé présente un poids moléculaire moyen compris entre 800 et 1 000.

15 3. Composition de révélateur selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient l'anhydride polymaléique hydrolysé en quantité de 0,01 à 50 g/l de révélateur.

4. Composition de révélateur selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient comme substance développatrice une p-phénylènediamine.

20 5. Composition de révélateur selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un agent anti-oxydant.

6. Composition de révélateur selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient comme agent anti-oxydant de l'hydroxylamine.

25

30

35

40

45

50

55

60

65