

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 84101714.8

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 5/26**

②② Anmeldetag: 20.02.84

③⑩ Priorität: 03.03.83 DE 3307507

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.84 Patentblatt 84/37

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

⑦① Anmelder: AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft

D-5090 Leverkusen 1(DE)

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

⑤④ **Fotografische Entwicklerzusammensetzung.**

⑤⑦ Entwicklerzusammensetzungen, welche ein hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid enthalten, weisen einen verbesserten Kalkschutz auf.

EP 0 118 071 A2

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Zb/bc/c

Fotografische Entwicklerzusammensetzung

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.
- 5
- 10 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 Farbent-
- 15

wicklern, 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
5 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 organi-
10 sche 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.

15 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 Aufzeich-
20 nungsmaterials 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 Oxidationssta-
25 bilität 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.

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

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

15 Gemäß der Research Disclosure Nr. 17 442, 1978, S. 31
soll die Abscheidung von Kristallen von Entwicklerver-
bindungen bei Verdunstung von Wasser aus dem Entwickler-
bad durch diverse Polymere verhindert werden. Angegeben
werden u.a. Cellulose-Derivate und Copolymere von Vinyl-
20 ethern, z.B. mit Maleinsäureanhydrid. Von einem Kalk-
schutz 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, daß zusätzlich Kalkschutz-
25 mittel ("water softening agents") enthalten sein können.

Gemäß der US-PS 3 785 824 sollen Copolymere des Malein-

säureanhydrids 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
5 Verbindung als "Sequestering Agent" verwendet (Spalte 4, Zeile 29).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten Kalkschutz in fotografischen Entwicklerzusammenstellungen zur Verfügung zu stellen. Insbesondere sollen durch
10 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.
15

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.
20 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 Anhydrid-
25

gruppen und wird gemäß der DE-AS 2 159 172 üblicherweise als hydrolysiertes 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 hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids niedriger als der theoretische Wert liegen kann.

Hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid, welches sich für die vorliegende Erfindung besonders eignet, ist gemäß Beispiel 1 der DE-AS 2 159 172 und der US-PS 3810 834 erhältlich.

Ein besonders geeignetes hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid weist ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800 bis 1000 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 hydrolysierte Polymaleinsäureanhydrid in beliebiger Menge in einem fotografischen Entwickler verwendet werden. Im allgemeinen liegt die verwendete Menge zwischen 0,01 bis 50 g, vorzugsweise 0,05 bis 20 g, insbesondere von 0,5 bis 2,5 g pro l des Farbentwicklers.

Überraschenderweise weisen Farbentwickler, die erfindungsgemäß hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid als Kalkschutzmittel aufweisen, folgende Vorteile auf:

1. Hydrolysebeständigkeit im alkalischen Bereich.
2. Verhinderung der Bildung von hartkristallinen Niederschlägen von Ca-Verbindungen auch im unterstöchiometrischen Mengenverhältnis zu Calcium (sogenannter Dispergiereffekt).
3. Vermeidung der Ausfällung von schwerlöslichen Calciumverbindungen in Anwesenheit von Na-Ionen.
4. Keine Beeinträchtigung der Entwickleraktivität.
5. Keine Beschleunigung der Zersetzung des gegebenenfalls zusätzlich zugefügten Hydroxylamins.

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 Farentwickler. Diese enthalten als Farentwicklersubstanz vorzugsweise p-Phenylendiamin-Derivate, z.B.: N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-methoxyethylanilin, 2-Amino-5-diethylamino-toluol, N-Butyl-N- ω -sulfoethyl-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-ethyl-N- β -methansulfonamidoethylamino)-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 Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J.Amer.Chem.Soc. 73, 3100 (1951).

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 Glucosamin.

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

Den erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzungen können weiterhin die üblichen Pufferverbindungen, Entwicklungsbeschleuniger, Antischleiermittel, Konkurrenzkuppler, Tenside und Weißtöner 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 hydrolisierte Polymaleinsäureanhydrid geeignet ist, wird angegeben von Grant Haist, Modern 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
5 weiterhin verwendet werden in Entwicklern, die für Verstärkungsverfahren vorgesehen sind. Bei Verstärkungsverfahren kann beispielsweise die Zersetzung von Wasserstoffperoxid an Metallkeimen ausgenutzt werden. Die erfindungsgemäßen Entwicklerzusammensetzungen sind für die
10 Verarbeitung üblicher fotografischer Aufzeichnungsmaterialien geeignet. Falls es sich um Farbmaterialien handelt, können diese die zur Erzeugung eines Farbbildes notwendigen Kuppler im Aufzeichnungsmaterial enthalten. Die Kuppler können aber auch in der Entwicklerzusammensetzung vorliegen.
15

Vorteilhaft sind insbesondere derartige Aufzeichnungsmaterialien die nicht-diffundierende Farbkuppler enthalten. Hierbei ist in der Regel den rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten mindestens je ein
20 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
25 Farbkuppler 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 Teil-
30 farbenbildes zugeordnet, im allgemeinen ein Farbkuppler

mit einer offenkettigen β -Diketomethylen- oder β -Diketo-methin-Gruppierung.

5 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.

10 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 Far Rentwickleroxidationsprodukten keinen Farbstoff
15 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 Aufzeich-
20 nungsmaterialien 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.

25 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
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
Natriumsulfit, sicc.	1 g
Kaliumbromid	0,5 g
Kaliumcarbonatlösung 40 %ig	55 ml

mit Wasser auf 1 Liter.

- 10 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
- 15 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:

5 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).

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

15 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.

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

Wasser	900 ml
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphon- säure 61 %ig	2 ml
Benzylalkohol	14 ml
Hydroxylammoniumsulfat	3 g
Calciumchloridlösung 10 %ig	3,5 ml
4-Amino-N-ethyl-N-(β-methan- sulfonamido)-m-toluidinsequi- sulfat (Monohydrat)	4 g
Na-sulfit, sicc	1 g
Kaliumbromid	0,5 g.
Natriumcarbonat	30 g

mit Wasser auffüllen auf 1 Liter.

Zusätzlich wird ein erfindungsgemäßer Entwickler b) her-
gestellt, der anstelle der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphon-
5 säure erfindungsgemäß hydrolisiertes Polymaleinsäurean-
hydrid 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,
10 der den Entwickler unbrauchbar macht. Die erfindungs-
gemäße Entwicklerzusammensetzung b) bleibt dagegen klar
und ohne jede Ausfällung.

Beispiel 3

15 Im folgenden wird gezeigt, daß mit erfindungsgemäß ver-
wendetem hydrolisiertem Polymaleinsäureanhydrid keine
Beeinträchtigung der sensitometrischen Entwicklungser-

gebnisse auftritt, zu der es bei der Verwendung anderer Komplexbildner kommt.

Verwendet wird ein handelsübliches lichtempfindliches farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches auf
 5 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:

10	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
Benzylalkohol	14 ml
Hydroxylammoniumsulfat	3 g
4-Amino-N-ethyl-N-(β -methansulfonamido)-m-toluidinsesquisulfat (Monohydrat)	5 g
Na-sulfit, sicc.	1 g
Kaliumbromid	0,6 g
Kaliumcarbonatlösung 40 %ig	55 ml

mit Wasser auf 1 Liter.

pH Wert: 10,2

Entwickler 2, erfindungsgemäß

Wasser	900 ml
hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid 50 %ig	3 ml
Benzylalkohol	14 ml
Hydroxylammoniumsulfat	3 g
4-Amino-N-äthyl-N-(β-methansulfonamide)-m-toluidinsesquisulfat (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

5 Anstelle des hydrolisierten Polymaleinsäureanhydrids enthält der Entwickler 1,5 g Diethylentriamin-pentaessigsäure.
pH - Korrektur mit NaOH auf 10,2 (wie Entwickler 1)

Entwickler 4

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

Entwickler 5

Anstelle des hydrolisierten Polymaleinsäureanhydrids enthält der Entwickler 1,5 g Nitrilotriessigsäure-Trinatriumsalz.

5 pH 10,2 (wie Entwickler 1)

Das verwendete Stoppbad enthält 2 %ige Essigsäure und das Bleichfixierbad weist folgende Zusammensetzung auf:

Bleichfixierbad

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

Die optischen Reflexionsdichten der so verarbeiteten
10 Materialien wurden mit einem Densitometer 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
15 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
20 der einzelnen Komplexierungsmittel sind in Prozent in
den mit Δ bezeichneten Spalten eingetragen.

AG 1544

	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

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

Beispiel 4

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

Entwickler 1, ohne Komplexbildner

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

mit Wasser auf 1 Liter.

Entwickler 2

im vorgelegten Wasser werden 1,5 g Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure gelöst. Danach er-

folgte die Zugabe der im Entwickler 1 angegebenen Substanzen in gleicher Reihenfolge.

Entwickler 3

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

Entwickler 4

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

Entwickler 5

15 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.

20 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 Hydroxyl- ammoniumsulfat/l
1	ohne	2,35 g
2	Ethylendiamintetraessigsäure Na ₄ -Salz	0,27 g
3	Nitrilotriessigsäure Na ₃ -Salz	0,64 g
4	Pentatrium-amino-trimethyl- phosphonsäure	0,86 g
5	hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid 50 %ig	2,40 g

5 Beurteilung:

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

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

Patentansprüche

- 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.
5
- 2) Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolisierte Polymaleinsäureanhydrid ein durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 800 bis 1000 aufweist.
10
- 3) Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolisierte Polymaleinsäureanhydrid in einer Menge von 0,01 bis 50 g/l Entwickler enthalten ist.
15
- 4) Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Entwicklersubstanz ein p-Phenylendiamin enthalten ist.
- 5) Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Oxidationsschutzmittel enthalten ist.
20
- 6) Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsschutzmittel Hydroxylamin enthalten ist.