

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑪ Anmeldenummer: **88810877.6**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **G 03 C 7/30**  
**G 03 C 5/30**

⑫ Anmeldetag: **20.12.88**

③① Priorität: **28.12.87 CH 5076/87**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**05.07.89 Patentblatt 89/27**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL**

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

⑦② Erfinder: **Laver, Hugh Stephen, Dr.**  
**Route de Schiffenen 12**  
**CH-1700 Fribourg (CH)**

⑤④ **Photographische Entwicklerzusammensetzung.**

⑤⑦ Eine Entwicklerzusammensetzung zur Entwicklung silberhalogenidhaltiger Aufzeichnungsmaterialien enthält Polyitaconsäure oder hydrolysierbares Polyitaconsäureanhydrid als Komplexbildner für die Bindung von Metallionen, insbesondere Calcium-Ionen.

**EP 0 323 405 A2**

## Beschreibung

### Photographische Entwicklerzusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine photographische Entwicklerzusammensetzung zur Herstellung photographischer Bilder, die einen verbesserten Kalkschutz aufweist.

Photographischen Entwicklern werden üblicherweise zusätzlich zu den eigentlichen Entwicklersubstanzen weitere Verbindungen zugefügt, um die Eigenschaften der Entwicklermischung zu verbessern. So ist zum Beispiel die Zugabe von Komplexbildnern von Bedeutung. Diese haben die Aufgabe, das Ausfallen insbesondere von Calciumverbindungen zu verhindern. Diese Mittel werden daher auch oft als Kalkschutzmittel bezeichnet.

In der DE-A-3 307 507 ist der Einsatz eines solchen photographischen Komplexbildners beschrieben, der hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid ist. Es besteht jedoch weiterhin ein Bedürfnis, photographische Entwicklungsbäder mit Hilfe von wirksamen Kalkschutzmitteln zu verbessern. Insbesondere sollen durch den Kalkschutz die sensitometrischen Eigenschaften des Entwicklers nicht beeinflusst werden. Weiterhin soll insbesondere die Beständigkeit von gegebenenfalls zusätzlich zugefügten Oxidationsschutzmitteln nicht beeinträchtigt werden.

Es wurde nun eine Entwicklerzusammensetzung gefunden, welche den genannten Erfordernissen besonders gut entspricht, nämlich wenn die Entwicklerzusammensetzung Polyitaconsäure oder hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid enthält.

Polyitaconsäure ist aus einer grossen Anzahl an Veröffentlichungen als ein Mittel zur Verhinderung von Kesselsteinbildung bekannt. Einige Beispiele hierfür sind DE-A-3 022 924, JP-A-55-99322, JP-A-60-71094, JP-A-55-79095 und JP-A-57-12895, sowie die EP-A-090 574, die den Einsatz von Polyitaconsäure in Meerwasserentsalzungsanlagen, wo sie in Mengen von 0,5-10 ppm eingesetzt wird, beschreibt. Es gibt jedoch kein Hinweis darauf, dass Polyitaconsäure als Komplexbildner den vielfältigen Anforderungen in einem photographischen Entwicklungsbad entsprechen würde. Ferner existieren viele Veröffentlichungen, die Copolymere der Itaconsäure beschreiben, insbesondere ebenfalls zum Zweck der Verhinderung von Kesselsteinbildung.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist daher eine Entwicklerzusammensetzung zur Entwicklung silberhalogenidhaltiger Aufzeichnungsmaterialien enthaltend wenigstens einem Komplexbildner für die Bindung von Metallionen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass der Komplexbildner Polyitaconsäure oder/und hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid ist.

Polyitaconsäure und hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid sind an sich bekannt. Letzteres kann durch Hydrolyse von polymerisiertem Itaconsäureanhydrid, z.B. durch Erhitzen mit Wasser, gewonnen werden. Das Polyitaconsäureanhydrid selbst kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Das bei der Hydrolyse gebildete Produkt enthält eine Reihe Carbonsäuregruppen und teilwei-

se eine geringe Anzahl verbliebener Anhydridgruppen und wird üblicherweise als hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid 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 Polyitaconsäureanhydrid niedriger als der theoretische Wert liegen kann, der Polyitaconsäure entsprechen würde.

Die Herstellung von Polyitaconsäure bzw. von hydrolysiertem Polyitaconsäureanhydrid ist in vielen Veröffentlichungen, z.B. auch in den oben angegebenen Referenzen, beschrieben. Polyitaconsäure kann z.B. durch Lösungspolymerisation von Itaconsäure bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Radikalinitiators, z.B. Di-tert-butylperoxid oder Azobis-isobutyronitril, hergestellt werden. Zur Herstellung von hydrolysiertem Polyitaconsäureanhydrid geht man von Itaconsäureanhydrid aus, polymerisiert ebenfalls unter Verwendung der vorstehend genannten Initiatoren und hydrolysiert das gebildete Produkt, z.B. in Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe einer Base.

Die Polyitaconsäure bzw. das hydrolysierte Polyitaconsäureanhydrid kann z.B. ein durchschnittliches Molekulargewicht von 260 bis 30 000, vorzugsweise 260-5000 aufweisen. Besonders geeignete Polyitaconsäure bzw. hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid weist ein durchschnittliches Molekulargewicht von 260 bis 2000 auf. Es ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Bervorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid.

Erfindungsgemäss kann die Polyitaconsäure bzw. das hydrolysierte Polyitaconsäureanhydrid in beliebiger Menge in einem photographischen Entwickler verwendet werden. Im allgemeinen liegt die verwendete Menge zwischen 0,01 bis 50 g, vorzugsweise 0,05 bis 20 g, insbesondere von 0,1 bis 5,0 g/l, bezogen auf den Entwickler.

Bei den erfindungsgemässen Entwicklerzusammensetzungen handelt es sich in erster Linie um Farbentwickler. Diese enthalten als Farbentwicklersubstanz beispielsweise p-Phenylendiamin-Derivate, wie z.B. 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-( $\beta$ -methansulfonamidoethyl)-anilinsesquisulfat und 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)-anilinsulfat.

Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J.Amer.Chem.Soc. 73, 3100 (1951) und DE-A-3 307 507, Seite 7.

Selbstverständlich kann die Polyitaconsäure bzw. das hydrolysierte Polyitaconsäureanhydrid 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 oder -Derivate, Sulfite, As-

corbinsäure, bestimmte Zucker und Glucosamin, insbesondere Hydroxylamin und/oder ein Monoalkylhydroxylamin und/oder ein Dialkylhydroxylamin.

Zusätzlich zur Polyitaconsäure bzw. zum hydrolysierten Polyitaconsäureanhydrid können auch anderen Komplexbildner, vorzugsweise für Eisen, verwendet werden, z.B. organische Phosphonsäuren, Phosphoncarbonsäuren, Aminopolycarbonsäuren und Aminopolyphosphonsäuren und Hydroxyalkyldiphosphonsäuren.

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, 1970, insbesondere Seiten 451, 452 und 463 bis 465. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Entwicklerzusammensetzungen und Verarbeitungsverfahren, für welche erfindungsgemäss Polyitaconsäure bzw. hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid geeignet sind, wird von Grant Haist, Modern Photographic Processing, John Wiley and Sons, 1973, Volume 1 and 2, angegeben.

Die erfindungsgemässen Entwicklerzusammensetzungen enthalten ferner üblicherweise Benzylalkohol. Die Erfindung umfasst aber auch benzylalkoholfreie Entwicklerzusammensetzungen.

Die erfindungsgemässen Entwicklerzusammensetzungen sind 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 Wasserstoffperoxid an Metallkeimen ausgenutzt werden. Die erfindungsgemässen Entwicklerzusammensetzungen sind für die Verarbeitung üblicher photographischer 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. Vorteilhaft sind insbesondere derartige Aufzeichnungsmaterialien, die nicht-diffundierende Farbkuppler enthalten. Hierbei ist in der Regel den rot empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten mindestens je ein nicht-diffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel einen Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp. Den grün empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist in der Regel mindestens je ein nicht-diffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Azols Verwendung finden, wie z.B. 1H-Imidazo[1,2-b]pyrazole, 1H-Pyrazolo[5-b]pyrazole, 1H-Pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole, 1H-Pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazole, 1H-Pyrazolo[1,5-d]tetrazole und 1H-Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole. Den blau empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist in der Regel mindestens ein

nicht-diffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet, im allgemeinen ein Farbkuppler mit einer offenkettigen  $\beta$ -Diketomethylen- oder  $\beta$ -Diketomethin-Gruppierung.

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 Farbentwickleroxidaationsprodukten 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 photographischen Aufzeichnungsmaterialien werden in der Zeitschrift "Product Licensing Index", Band 92, Dezember 1971, Seiten 107 bis 110 sowie in Research Disclosure Nr. 225 (193), 22534 angegeben.

Die in den Aufzeichnungsmaterialien verwendeten Silberhalogenidemulsionen können als Halogenidchlorid, Bromid und Jodid bzw. Mischungen davon enthalten 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 Amino gruppen substituiert sind. Weitere geeignete Stabilisatoren sind u.a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Phenylmercaptotetrazol, quaternäre Benzthiazolderivate und Benzotriazol.

Da die erfindungsgemäss eingesetzten Komplexbildner weder Stickstoff noch Phosphor aufweisen, stellen sie nur eine geringe Abwasserbelastung dar.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Etwaige Prozente sind Gewichtsprozente.

Das in den Beispielen 1-4 eingesetzte hydrolysierte Polyitaconsäureanhydrid wird folgendermassen hergestellt:

25 g Itaconsäureanhydrid werden in 75 g Xylol gelöst und unter Stickstoff auf 130°C erhitzt. Dann tropft man eine Lösung aus 5 g Di-tert-butylperoxid in 25 g Xylol, während 15 Minuten zu. Danach erhitzt man auf 140°C (Rückflusstemperatur) und rührt bei dieser Temperatur 4 Stunden. Das Polyitaconsäureanhydrid fällt als weisser Niederschlag aus, der nach Abkühlen abfiltriert und getrocknet wird. Man erhält so 22 g der genannten Verbindung.

10 g Polyitaconsäureanhydrid werden in 20 g destilliertes Wasser gegeben und 1 Stunde unter starkem Rühren auf 90°C erhitzt. Man erhält eine gelbe Lösung, die 33,8 % hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid enthält, das durch Abdampfen des Wassers isoliert werden kann. In den Beispielen 1-4 kann die wässrige Lösung als solche eingesetzt werden.

**Beispiel 1:**

Ein farbphotographischer Entwickler wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

|                                                                                          |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Demineralisiertes Wasser                                                                 | 900 ml |
| Benzylalkohol                                                                            | 14 ml  |
| Ethylenglykol                                                                            | 10 ml  |
| Hydroxylaminsulfat                                                                       | 3 g    |
| 4-Amino-N-ethyl-N-( $\beta$ -methansulfonamidoethyl)-m-toluidinsesquisulfat (Monohydrat) | 4 g    |
| Natriumsulfid                                                                            | 1 g    |
| Kaliumbromid                                                                             | 0,5 g  |
| Kaliumcarbonatlösung 40%ig                                                               | 55 ml  |

und mit demineralisiertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Der pH des Entwicklers wird mit Schwefelsäure auf 10,2 eingestellt. 0,100 g des Komplexbildners wird in eine Flasche eingewogen und in 100 ml Entwicklerlösung aufgelöst. Der pH wird, falls nötig, mit einer gesättigten Kaliumcarbonat-Lösung erneut auf 10,2 eingestellt. Der Flascheninhalt wird bei 33°C mit Magnetrührer gerührt. Anschliessend wird eine 2%ige Calciumchloridlösung langsam in die Flasche gepumpt, bis die erste permanente Trübung zu beobachten ist. Man bestimmt daraufhin die Menge der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gravimetrisch.

Eine Probe ohne Komplexbildner wird ebenfalls hergestellt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

| Komplexbildner (1 g/l)                 | Menge 2%ige $\text{CaCl}_2$ -Lösung verbraucht pro 100 ml Entwickler (g) |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Keiner                                 | 0,3                                                                      |
| Hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid | 1,7                                                                      |
| Hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid | 3,1                                                                      |

Die Ergebnisse der Tabelle 1 zeigen eindeutig die überraschend hohe Wirksamkeit des hydrolysierten Polyitaconsäureanhydrids als Komplexbildner für Calcium.

**Beispiel 2:**

Man geht wie in Beispiel 1 vor, jedoch mit dem Unterschied, dass die Menge des Komplexbildners jeweils 0,1 g/l bzw. 0,2 g/l Entwicklerlösung beträgt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

| Komplexbildner                         | Menge 2%ige $\text{CaCl}_2$ -Lösung verbraucht pro 100 ml Entwickler (g) |                            |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
|                                        | bei 0,1 g/l Komplexbildner                                               | bei 0,2 g/l Komplexbildner |
| Keiner                                 | 0,3                                                                      | 0,3                        |
| Hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid | 1,1                                                                      | 1,1                        |
| Hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid | 1,3                                                                      | 1,6                        |

Trotz der niedrigen Konzentration bewirkt der erfindungsgemässe Komplexbildner eine unerwartet starke Schwellenwirkung ("Threshold effect") bei der Verhinderung des  $\text{CaCO}_3$ -Niederschlages.

**Beispiel 3:**

Eine farbphotographische Entwicklerzusammensetzung wird wie folgt hergestellt:

|                                                                                          |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Demineralisiertes Wasser                                                                 | 800 ml |
| Benzylalkohol                                                                            | 14 ml  |
| Hydroxylaminsulfat                                                                       | 2,6 g  |
| 4-Amino-N-ethyl-N-( $\beta$ -methansulfonamidoethyl)-m-toluidinsesquisulfat (Monohydrat) | 4 g    |
| Natriumsulfid                                                                            | 1 g    |
| Kaliumbromid                                                                             | 0,6 g  |
| Kaliumcarbonat 40%ig                                                                     | 55 ml  |

und mit demineralisiertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. 0,15 g des zu prüfenden Komplexbildners werden in 100 ml der Entwicklerlösung aufgelöst, und der pH der Lösung wird, falls nötig, mit Kaliumhydroxid auf 10,2 eingestellt. Der Flascheninhalt wird mit  $\text{N}_2$  versetzt, gut verschlossen und bei 50°C gelagert. Nach 4 Tagen wird die Flasche geöffnet und der Gehalt an Hydroxylaminsulfat bestimmt. Dazu lässt man die Probe mit Formaldehyd reagieren und führt anschliessend eine Säure-Base-Titration aus.

Je höher das Gehalt an Hydroxylaminsulfat ist, desto schonender ist der Komplexbildner.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

| Komplexbildner                         | Gehalt an Hydroxylaminsulfat (g/l) |
|----------------------------------------|------------------------------------|
| Hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid | 1,1                                |
| Hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid | 1,6                                |

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass das erfindungsgemäss eingesetzte hydrolysierte Polyitaconsäureanhydrid eine unerwartet bessere Stabilität hinsichtlich des Hydroxylaminsulfats gewährleistet als das vorbekannte Polymaleinsäureanhydrid.

#### Beispiel 4:

Farbphotographische Entwickler, welche Eisen enthalten, wenn auch nur spurenweise, verlieren in grossem Masse an Oxidationsstabilität infolge der katalytischen Zersetzung des Hydroxylamins. Dies kann beispielsweise leicht geschehen bei Kontamination mit der Bleich- oder Bleich-Fixier-Lösung.

Es wird nun die Wirkung des erfindungsgemässen Komplexbildners auf mit  $\text{Fe}^{3+}$  versetzten Entwicklerlösung geprüft. Es handelt sich dabei um die Entwicklerlösung aus Beispiel 2, welche 100 ppm  $\text{Fe}^{3+}$  in Form von  $\text{FeCl}_3$  enthält.

Der Komplexbildner ist jeweils in Mengen von 0,15 g/l eingesetzt. Die Stabilität des Hydroxylaminsulfats wird, wie in Beispiel 3 beschrieben, festgestellt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

| Komplexbildner (0,15 g/l)              | Gehalt an Hydroxylaminsulfat (g/l) |
|----------------------------------------|------------------------------------|
| Hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid | 0,2                                |
| Hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid | 0,5                                |

Die Ergebnisse zeigen eindeutig die überraschend hohe Wirkung des erfindungsgemäss eingesetzten hydrolysierten Polyitaconsäureanhydrids hinsichtlich der Stabilität des Hydroxylaminsulfats, wenn  $\text{Fe}^{3+}$  vorhanden ist.

#### Patentansprüche

1. Entwicklerzusammensetzung zur Entwicklung silberhalogenidhaltiger Aufzeichnungsmaterialien enthaltend wenigstens einem Komplexbildner für die Bindung von Metallionen,

dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner Polyitaconsäure oder/und hydrolysiertes Polyitaconsäureanhydrid ist.

2. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyitaconsäure bzw. das hydrolysierte Polyitaconsäureanhydrid in einer Menge von 0,01 bis 50 g/l, bezogen auf den Entwickler, enthalten ist.

3. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyitaconsäure bzw. Polyitaconsäureanhydrid in einer Menge von 0,1 bis 5,0 g/l, bezogen auf den Entwickler, enthalten ist.

4. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Oxidationsschutzmittel darin enthalten ist.

5. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Hydroxylamin und/oder ein Monoalkylhydroxylamin und/oder ein Dialkylhydroxylamin eingesetzt wird.

6. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Entwicklersubstanz ein p-Phenylendiamin-Derivat eingesetzt wird.

7. Entwicklerzusammensetzung nach Anspruch 1, worin der Komplexbildner die Bindung von Calciumionen bewirkt.