



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1  
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **201 208 8**  
**B1**

3(51) G 03 C 1/10

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

---

(21)	WP G 03 C / 234 185 8	(22)	19.10.81	(45)	15.10.86
				(44)	06.07.83

---

(71)	VEB Fotochemische Werke Berlin, 1170 Berlin, Friedrichshagener Straße 9, DD
(72)	Hann, Ingrid, Dipl.-Chem.; Schütze, Klaus, Dr. Dipl.-Chem., DD

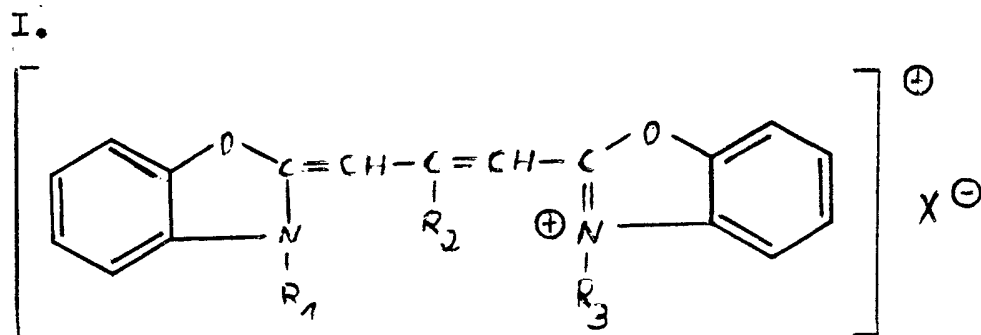
---

(54) **Grün-sensibilisiertes fotografisches Röntgenmaterial für die Röntgenbildverstärkerfotografie**

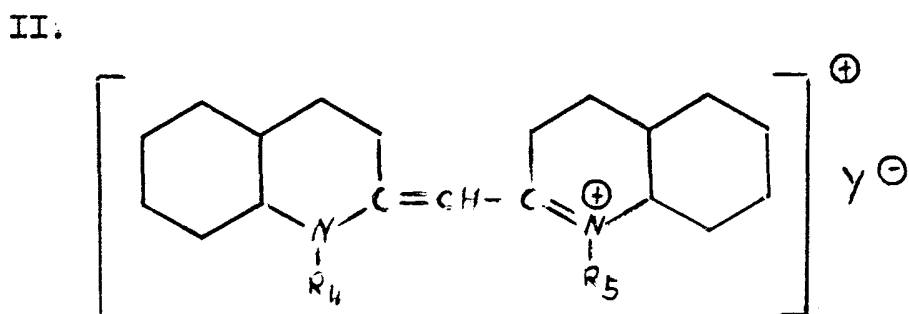
---

**Erfindungsanspruch:**

1. Röntgenfilm für die Röntgenbildverstärker-Aufnahmetechnik, der auf die Lichtemission eines Sekundärleuchtschirmes sensibilisiert ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sensibilisierung durch eine Kombination von drei Farbstoffen der folgenden Konstitution erfolgt:

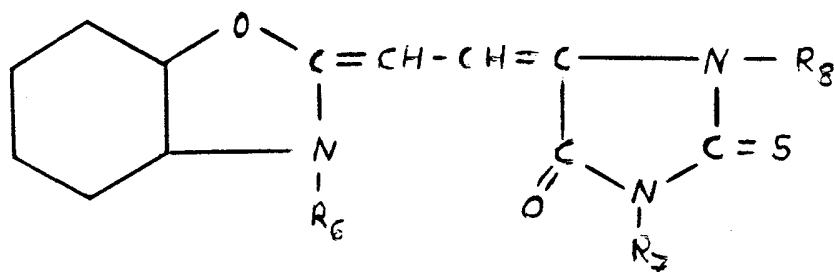


- R<sub>1</sub> = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen  
 R<sub>2</sub> = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen  
 R<sub>3</sub> = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen  
 X = Halogen



- R<sub>4</sub> = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen  
 R<sub>5</sub> = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen  
 Y = Halogen

**III.**



- R<sub>6</sub> = C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>COOZ (n = 2-4)  
 Z = Alkalimetall  
 R<sub>7</sub> = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen  
 R<sub>8</sub> = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen

2. Röntgenfilm nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sensibilisatorfarbstoffe im Mischungsverhältnis 1:2,5:2,5 (Farbstoffkonstitution I:II:III) eingesetzt werden, wobei eine Farbstoffmenge von

Farbstoff I	100 mg/kg AgNO <sub>3</sub>
Farbstoff II	250 mg/kg AgNO <sub>3</sub>
Farbstoff III	250 mg/kg AgNO <sub>3</sub>

zum Einsatz kommt.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein grün-sensibilisiertes fotografisches Röntgenmaterial, das für den Einsatz in einem Röntgenbildverstärkersystem geeignet ist, welches einen Sekundärleuchtschirm aufweist, der im grünen Spektralbereich Licht emittiert.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntlich besitzen Silberhalogenidemulsionen für den Einsatz in Röntgenaufzeichnungsmaterialien nur eine Lichtempfindlichkeit im blauen Spektralbereich bis maximal 500 nm. Für die Anwendung derartiger Materialien in Röntgenbildverstärkersystemen ist eine Lichtempfindlichkeit entsprechend der Emission des Sekundärleuchtschirmes erforderlich. Diese Aufzeichnungsmaterialien müssen durch den Zusatz eines Sensibilisatorfarbstoffes für den entsprechenden Emissionsbereich sensibilisiert werden.

Bekannte Sensibilisierungsmöglichkeiten für den Bereich von 500–600 nm bestehen in der Anwendung von spektralen Sensibilisatoren aus der Klasse der Benzoxothiohydantodimethinmerocyanine (DD-PS 49 156) bzw. der Benzimidocarbocyaninbetaine (DD-PS 139 590). Der Einsatz dieser Farbstoffe als Sensibilisatoren in einer Röntgenemulsion mit einer Halogenidzusammensetzung von 95 % AgBr und 5 % AgJ brachte jedoch nicht den gewünschten Sensibilisierungseffekt in dem erforderlichen Bereich. Deshalb wurden zur Erweiterung der spektralen Bandbreite die oben genannten Sensibilisierungsfarbstoffe mit einem Farbstoff aus der Klasse der Pseudocyanine, der die fotografische Emulsion im kurzwelligen Bereich sensibilisiert, kombiniert.

Die Sensibilisierung einer Röntgenemulsion mit einem Farbstoffgemisch, bestehend aus einem Benzoxothiohydantodimethinmerocyanin und einem Pseudocyanin erbrachte eine zufriedenstellend sensibilisierte Bandbreite, aber die erhaltene Grünsichtempfindlichkeit für den genannten Anwendungszweck war nicht ausreichend (vgl. Beispiel 1).

Bei der Verwendung eines Farbstoffgemisches zur Sensibilisierung von fotografischen Röntgenemulsionen, bestehend aus einem Benzimidocarbocyaninbetain und einem Pseudocyanin, erhält man ein Material, bei dem ein steiler Abfall des Sensibilisierungsspektrums bereits ab 440 nm auftrat. Dieses Farbstoffgemisch ist als Sensibilisator für die Röntgenbildverstärkerfotografie auf einem grün-emittierenden Sekundärleuchtschirm auch nicht einsetzbar (vgl. Beispiel 2).

Bei Einsatz eines Farbstoffgemisches aus einem Farbstoff der Klasse der Imidocarbocyanine mit einem Farbstoff der Klasse der Oxa-, Imidaindo- bzw. Imidaoxacarbocyanine, deren Anwendung für Kinefarmaterialien im DD-PS 114 872 beschrieben wurde, konnte bei den vorliegenden Röntgenfilmemulsionen ebenfalls nicht der gewünschte Sensibilisierungsbereich erreicht werden. Die Erklärung ist in der bekannten starken Abhängigkeit des Sensibilisierungseffektes von Emulsionszusammensetzung, Kristallgehalt, Korngröße- und -verteilung, pAg und pH der Emulsion zu finden.

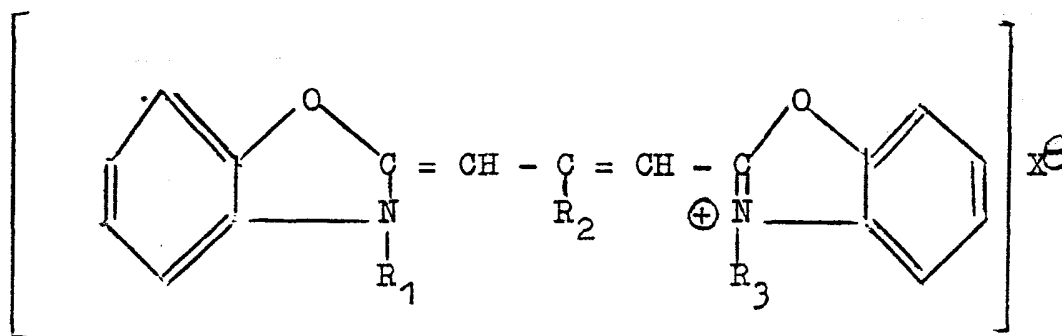
### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Sensibilisierungsfarbstoff oder ein -farbstoffgemisch aufzufinden, mit deren Hilfe es möglich ist, eine Röntgenemulsion, bestehend aus 95 % AgBr und 5 % AgJ, im grünen Spektralbereich so zu sensibilisieren, daß es als Aufnahmematerial für die Röntgenbildverstärkerfotografie geeignet ist, bei der der Sekundärleuchtschirm im grünen Spektralbereich Licht emittiert.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß durch die Verwendung einer Dreierkombination von bekannten Sensibilisierungsfarbstoffen als Sensibilisierungsfarbstoffgemisch ein Röntgenfilm so sensibilisiert wird, daß die in der Aufgabenstellung geforderten Eigenschaften erreicht werden.

Das erfindungsgemäße Sensibilisierungsfarbstoffgemisch besteht aus Farbstoffen mit folgender allgemeiner Struktur:

Farbstoff I Benzoxazol-Derivate von Trimethincyaninfarbstoffen



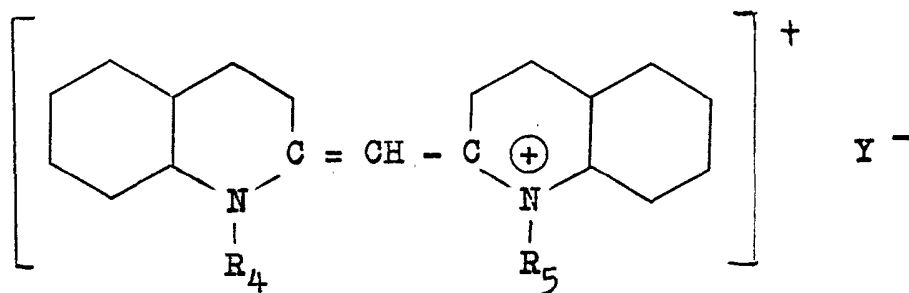
R<sub>1</sub> = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R<sub>2</sub> = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R<sub>3</sub> = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

X = Halogenen

Farbstoff II Pseudocyanine

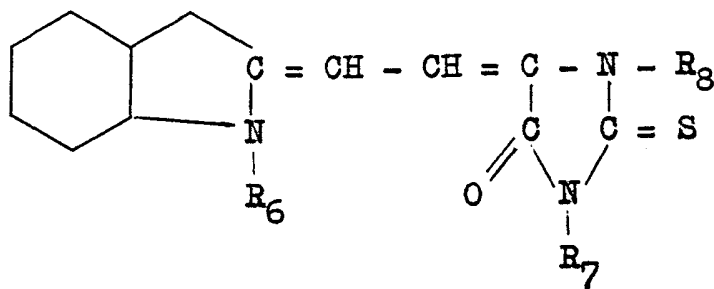


R<sub>4</sub> = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R<sub>5</sub> = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

Y = Halogen

Farbstoff III Merocyanine



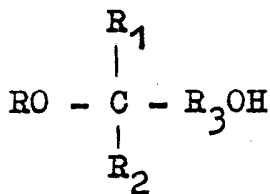
R<sub>6</sub> = C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> COOZ n = 2-4

R<sub>7</sub> = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R<sub>8</sub> = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

Z = Alkalimetall

Bei dem Einsatz dieser Sensibilisatorfarbstoffkombination für Röntgenemulsion wurde ein überraschender Übersensibilisierungseffekt gefunden, der sich in keiner Weise voraussehen ließ (vgl. Beispiele). Die erfindungsgemäße Sensibilisierungsfarbstoffkombination findet Anwendung in Silberhalogenidemulsionen einer Zusammensetzung von 1-20% AgJ und 99-80% AgBr, insbesondere 5% AgJ und 95% AgBr. Die durchschnittliche Korngröße der Silberhalogenidemulsion liegt im Bereich von 0,4 bis 1,1 µm. Der Gelatinegehalt dieser Emulsion beträgt 200 bis 600 g Gelatine, bezogen auf 1 kg Silbernitrat. Die aufgeführten Sensibilisierungsfarbstoffe werden vor der Zugabe zur Silberhalogenidemulsion einzeln oder gegebenenfalls gemeinsam in organischen Lösungsmitteln gelöst. Dabei kann das üblicherweise als Lösungsmittel verwendete Methanol durch Verbindungen aus der Stoffklasse der Glykole der allgemeinen Formel



wobei R = H oder Alkyl

R<sub>1</sub> = H oder Alkyl

R<sub>2</sub> = H, Alkyl, Hydroxyalkyl

R<sub>3</sub> = Alkylrest, evtl. substituiert

ersetzt werden. Die Farbstofflösungen werden einzeln oder als Gemisch als Begußzusatz der Silberhalogenidemulsion nach Beendigung der chemischen Reifung zugesetzt.

Die Einsatzmenge der einzelnen Sensibilisierungsfarbstoffe zu dem erfindungsgemäßen Gemisch beträgt

Farbstoff I 50 bis 200 mg/kg Silbernitrat

Farbstoff II 100 bis 500 mg/kg Silbernitrat

Farbstoff III 100 bis 500 mg/kg Silbernitrat.

Die Zugabe der Farbstofflösungen bzw. des Farbstofflösungsgemischs erfolgt vor dem Zusatz der anderen Begußchemikalien wie Stabilisatoren, Härtungsmittel, Netzmittel, Gelatine u. a., um Störungen bei der Ausbildung der J-Aggregate der genannten Farbstoffe an der Oberfläche des Silberhalogenids zu vermeiden. Die sogenannte Anfärbezeit, d. h. die Zeit der Einwirkung der Farbstoffe auf die geschmolzene Emulsion, beträgt 0,5 bis 2 Stunden.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Sensibilisierungsfarbstoffkombination tritt ein völlig unerwarteter Hypersensibilisierungseffekt im grünen Spektralbereich auf, der dazu geführt hat, daß die gestellte Aufgabe erfolgreich gelöst wurde. Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen grün sensibilisierten Röntgenfilms für Röntgenbildverstärkerfotografie mit grün emittierendem Leuchtschirm konnten somit ausgezeichnete Ergebnisse erzielt werden.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Eine Silberbromid/jodidemulsion mit einem Gehalt von 5 % Silberjodid und 95 % Silberbromid sowie einer durchschnittlichen Korngröße von 0,75 µm wird nach Beendigung der chemischen Reifung vor Zusatz der üblichen Begußchemikalien (wie Stabilisatoren, Härtungsmittel, Netzmittel u. a.) bei einer Temperatur von 40 °C und unter starkem Rühren mit einer methanolischen Lösung von Farbstoff II und Farbstoff III versetzt. Die Einsatzmenge der einzelnen Farbstoffe, berechnet auf 1 kg Silbernitrat, beträgt je 250 mg. Die Anfärbezeit wurde auf 30 min festgelegt. Der Film, der mit dieser sensibilisierten Emulsion beschichtet wurde, zeigt einen Verlauf der relativen spektralen Empfindlichkeit für den Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm, der in der Abbildung 1 dargestellt ist.

### Beispiel 2

Eine Silberbromid/jodidemulsion wie in Beispiel 1 angegeben, wird in der o. g. Weise mit einem Farbstoffgemisch, bestehend aus den Sensibilisatorfarbstoffen I und II in den Mengen 100 und 200 mg Farbstoff/kg AgNO<sub>3</sub>, versetzt. Die Lösung und die Zugabe der Sensibilisatorfarbstoffe erfolgt nach der in Beispiel 1 angegebenen Verfahrensvorschrift. Der Verlauf der relativen spektralen Empfindlichkeit ist in Abb. 2 dargestellt.

### Beispiel 3

Eine Silberbromid/jodidemulsion wie in Beispiel 1 angegeben, wird in der o. g. Weise mit einer Farbstoffkombination, bestehend aus den Sensibilisatorfarbstoffen I + II + III in den Mengen 100, 250, 250 mg Farbstoff/kg AgNO<sub>3</sub>, versetzt. Die Lösung und die Zugabe der Sensibilisatorfarbstoffe erfolgt nach der in Beispiel 1 angegebenen Verfahrensvorschrift. Der Verlauf der relativen spektralen Empfindlichkeit ist in Abb. 3 dargestellt.

### Beispiel 4

Zu einer Silberhalogenidemulsion der Zusammensetzung 10 % AgJ und 90 % AgBr sowie einer durchschnittlichen Korngröße von 1,10 µm wurde nach der in Beispiel 1 aufgeführten Verfahrensweise eine Sensibilisatorkombination von Farbstoff II mit Farbstoff III in methanolischer Lösung eingetragen. Die Einsatzmenge der einzelnen Farbstoffe beträgt berechnet auf 1 kg Silbernitrat

Farbstoff II	250 mg/kg AgNO <sub>3</sub>
Farbstoff III	250 mg/kg AgNO <sub>3</sub>

Der Verlauf der spektralen Empfindlichkeit hat in dem Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm die beigefügte Form (s. Abb. 4)

### Beispiel 5

Eine Silberhalogenidemulsion der Zusammensetzung 10 % AgJ und 90 % AgBr sowie einer durchschnittlichen Korngröße von 1,10 µm (wie in Beispiel 4) wurde nach der in Beispiel 1 angeführten Verfahrensweise mit einer Farbstoffkombination aus den Sensibilisatoren Farbstoff I, Farbstoff II und Farbstoff III spektral sensibilisiert. Die Einsatzmenge der einzelnen Farbstoffe beträgt berechnet auf 1 kg Silbernitrat

Farbstoff I	250 mg/kg AgNO <sub>3</sub>
Farbstoff II	250 mg/kg AgNO <sub>3</sub>
Farbstoff III	250 mg/kg AgNO <sub>3</sub>

Der Verlauf der spektralen Empfindlichkeit zeigt gegenüber der Abb. 4 in dem Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm den gleichen Übersensibilisierungseffekt wie bereits in den Beispielen 3 angeführt (s. Abb. 5).

