



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255052

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 03 C 1/02

(22) Přihlášeno 06 06 85

(21) PV 4048-85

(40) Zveřejněno 11 06 87

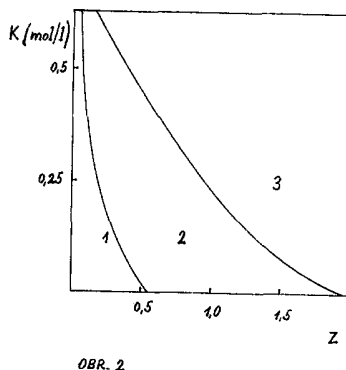
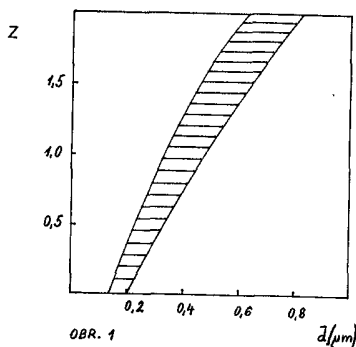
(45) Vydáno 15 09 88

(75)
Autor vynálezu

DOSTÁL JOSEF ing., HRADEC KRÁLOVÉ, VÍT VÁCLAV ing., SENDRAŽICE,
VOBOŘIL IVAN, HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Způsob přípravy bromo-jodostříbrných disperzí pro rtg materiály, určené pro snímkování bez fluorescenční fólie

Způsob přípravy bromo-jodostříbrných fotografických disperzí pro rtg materiály, určené ke snímkování bez fluorescenční fólie, který je vyznačen tím, že se do předlohy s roztokem ochranného koloidu a bromidu draselného o koncentraci 0,5 K přivádějí současně shodnou rychlostí roztok dusičnanu stříbrného o koncentraci AgNO_3 v rozmezí 0,5 až 4,5 mol/l, který obsahuje amoniak o koncentraci rovné Z násobku koncentrace AgNO_3 , a roztok halogenidů o koncentraci rovné součtu koncentrace AgNO_3 a K, kde K a Z jsou faktory určené požadovanou morfologií a velikostí mikrokryсталů halogenidu stříbrného.



0,2 až 4,0, s výhodou 1 až 2,5 násobku objemu roztoku v předloze, kde objem je vyjádřen v litrech a rychlost přidávání v litrech za hodinu. Roztok dusičnanu obsahuje 0,000 1 až 0,005 molu ve vodě rozpustné olovnaté soli na 1 mol stříbra.

Velikost primárního zrna disperze, která určuje použití výsledného materiálu, lze regulovat v rozmezí 0,15 až 0,7 μm koncentrací amoniaku, která je určena Z násobkem koncentrace AgNO_3 , kde Z je faktor, který závisí na požadované velikosti mikrokryсталů. Na obr. 1 je znázorněna závislost faktoru Z na velikosti mikrokryсталů halogenidu stříbrného. Faktor K určuje morfologii zrna, která si danou hodnotu faktorem Z může změnit z čistě oktaedrální struktury až na čistě kubickou strukturu. Na obr. 2 je znázorněna závislost struktury mikrokryсталů halogenidu stříbrného na faktorech K a Z, kde 1 je oktaedrická, 2 je přechodná a 3 je kubická struktura.

Rychlost přidávání roztoků je volena tak, aby bylo dosaženo co největší homodisperzity. Při příliš velkých rychlostech vznikají podíly velmi malých krystalů, při rychlostech malých vznikají podíly velkých krystalů, to vše vede ke zvýšení polydisperzity disperze a tím ke ztrátě strmosti.

Pro zvýšení citlivosti pro vysokoenergetické záření a pro dosažení shodné citlivosti pro rtg a gamma záření je využito solí olova. Jako ochranný koloid při přípravě disperzí může být využita želatina nebo její deriváty, deriváty celulózy nebo syntetické polymerní látky jako polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyvinylpyrolidon a jiné. Odstranění solí, vzniklých při srážení disperze je realizováno dekantací vodou po vydělení pevné fáze halogenidu stříbra pomocí flokulačního činidla. Jako flokulační činidlo lze použít anionické polymery, anionické povrchově aktivní látky, anorganické soli, aceton, ethanol, deriváty želatiny, např. fenylkarbamoyl derivát želatiny, jak je popsáno v patentových spisech US 2 618 556, 2 565 418, 3 241 969, 2 614 928, 2 728 662 a dalších.

Pro redispersgaci lze použít želatinu, deriváty želatiny, hydrolyzované želatiny, přírodní polymerní látky jako kasein, dextran, estery celulózy a dále syntetické polymery, jak je popsáno v řadě patentových spisů US 3 778 278, 2 327 808, 2 448 534, 3 563 791, 2 311 086, 2 322 085, 2 614 928, 2 614 929, 2 614 930, 2 614 931, 2 748 022, 2 787 545, 3 061 436, 3 138 461, 3 157 506, 3 337 571, 3 511 151, 3 539 353, 4 018 609.

Disperze lze chemicky sensibilovat obvyklými chemickými sensibilátory obsahujícími síru, selen nebo telur, redukčními látkami a kovy platinové řady, jak popisuje řada patentových spisů např. US 1 623 499, 2 399 083, 3 297 447, 3 501 313, 3 518 689, 2 448 060, 2 540 068, 3 367 778 a dalších. Ke stabilizaci lze použít běžných stabilizátorů, jako např. fenylmerkaptotetrazolu, benztriazolu, derivátů tetrazaindeny a podobně, jak je např. uvedeno v US 2 444 605, 2 444 606, 2 450 397, 2 713 541, 2 708 161. Polevy lze provádět na běžné triacetátové podložky, výhodně na polyesterovou podložku. Jako tvrdidlo lze s výhodou použít derivátů kyanurchloridu.

Výhodou způsobu přípravy fotografických disperzí podle vynálezu je možnost přípravy disperzí o nižší velikosti primárního zrna halogenidu stříbrného při shodné citlivosti na přímé rtg a gamma záření jako mají srovnávací materiály. V důsledku toho má výsledný materiál nižší zrnitost a v důsledku větší krycí schopnosti je možno snížit obsah stříbra na jednotku plochy. Materiál se vyznačuje rovněž velmi rychlou kinetikou vyvolávání a ustalování. Vlastnosti fotografických disperzí podle vynálezu ukazují následující příklady.

P ř í k l a d 1

Disperze A podle vynálezu byla připravena následovně:

Roztok I	dest. voda	112 ml
	KBr	0,5 K (K = 0,05)

inertní želatina	2,25 g
tris-n-butylofosfát	0,25 g

Roztok II	60 ml roztoku o koncentraci
KBr	3,032 mol/l
KJ	0,018 mol/l

Roztok III	60 ml roztoku o koncentraci
AgNO ₃	3,00 mol/l
NH ₃	3 . Z mol/l (Z % 1,3
Pb (COOCH ₃) ₂	0,5 mol %

Roztoky II a III byly přiváděny současně do roztoku I při teplotě 45 °C za míchání 150 až 300 otáček/min. Rychlost přidávání obou roztoků byla shodná a taková, aby doba přidávání činila 24 min. Vzniklá disperze byla flokulována, dekantálně vyprána dest. vodou a redispergována v akrylamidovém derivátu želatiny. Chemické zrání bylo provedeno thiosulfátem sodným pentahydrátem 3 mg/mol Ag a AuCl₃ 2 mg/mol Ag a byla stabilizována 7-hydroxy-5-methyltriazolo-pyrimidinem 600 mg/mol Ag. Tvrzení bylo provedeno 2-hydroxy-4,6-dichlor triazinem. Výsledná disperze vykazovala poměr pojivo ke stříbru 0,635 a měla obsah Ag/kg 88 g. Polev byl realizován oboustranně na polyesterovou podložku tak, aby celkový obsah stříbra činil 14 g/m³. Výsledkem byl fotografický materiál A.

Disperze A vykazovala střední velikost mikrokryсталů halogenidu stříbrného d 0,495 μm a průměrnou střední odchylku 0,10 μm. Tvar mikrokryсталů byl neurčitý (intermediát kubické a odtaedrální struktury).

P ř í k l a d 2

Disperze B podle vynálezu byla připravena následovně:

Roztok I	dest. voda	112 ml
	KBr	0,5 K (K = 0,025)
	inertní želatina	2,25 g
	tris-n-butylofosfát	0,05 g
Roztok II	60 ml roztoku o koncentraci	
	KBr	3,01 mol/l
	KJ	0,015 mol/l
Roztok III	60 ml roztoku o koncentraci	
	AgNO ₃	3,00 mol/l
	NH ₃	3 . Z mol/l (Z = 0,3)
	Pb (COOCH ₃) ₂	0,4 mol %

Roztoky II a III byly přiváděny současně do roztoku I při teplotě 45 °C za míchání 150 až 300 otáček/min. Rychlost přidávání obou roztoků byla shodná a taková, aby doba přidávání činila 22 min. Disperze byla dále flokulována, redispergována, chemicky zrána, stabilizována a tvrzena stejným způsobem jako disperze A. Polev byl proveden na polyesterovou podložku tak, aby celkový obsah stříbra činil 14 g/m². Výsledkem byl fotografický materiál B.

Disperze B vykazovala střední velikost mikrokryсталů d 0,305 μm a průměrnou střední odchylku 0,09 μm. Tvar kryсталů byl intermediátem kubické a oktaedrální struktury.

Získané materiály A a B byly sensitometricky zhodnoceny a porovnány s materiály Kodak Industrex AX a Agfa-Gevaert Structurix D-4. Materiál A byl porovnán s Industrex AX, materiál B se Structurix D-4. Industrex AX je oboustranně politý s obsahem stříbra na plochu 16 g/m².

Disperze tohoto materiálu vykazuje střední velikost mikrokystalu halogenidu stříbrného $\bar{d}$ 0,55 μm s průměrnou střední odchylkou 0,12 μm . Mikrokystalové mají převážně oktaedrální strukturu. Structurix D-4 je oboustranně politý s obsahem stříbra na plochu 15,9 g/m². Disperze tohoto materiálu vykazuje střední velikost mikrokystalu halogenidu stříbrného $\bar{d}$ 0,36 μm s průměrnou střední odchylkou 0,09 μm . Mikrokystalové mají převážně kubickou strukturu.

Materiály byly exponovány jednak světelným zářením o teplotě chromatičnosti 5 400 K a jednak přímým rtg zářením při 140 KV a 2 mA. Sensitogramy byly vyvolány při teplotě 20 °C 5 min ve vývojce o složení:

N-methyl-p-aminofenol sulfát	3,5 g
Siřičitan sodný	60 g
Hydrochinon	9 g
Uhličitan sodný	40 g
Bromid draselný	3,5 g
Dest. voda do	1 000 ml

Po vyvolání byly ustáleny v ustalovači o složení:

Thiosíran sodný	250 g
Siřičitan sodný	20 g
Kyselina octová koncentrovaná	5 ml
Dest. voda do	1 000 ml

Získané výsledky uvádí tabulka 1

	Optická sensitometrie			Rtg sensitometrie	
	D _{min}	S _{rel.}		G _{1,5 až 3,5}	S _{rel.}
materiál A	0,15	6,8	30	5,3	130
Industrex AX	0,15	5,5	100	4,5	100
materiál B	0,15	6,5	10	5,4	50
Structurix D-4	0,15	5,8	10	4,8	35

Z uvedených výsledků je patrné, že materiály dle našeho vynálezu vykazují při menší velikosti primárního zrna a nižším obsahu stříbra na jednotku plochy vyšší strmost a vyšší citlivost na přímé rtg záření. Citlivost ke světelnému záření je naopak potlačena, což má význam ve stabilitě materiálů a v menší náchylnosti k tlakovým záznamům.

Porovnávání materiálů byly dále podrobeny zkouškám rychlosti zpracování. Při zjišťování kinetiky vyvolávání byla použita stejná vývojka jako při stanovení sensitometrie. Materiál byl při 20 °C volán 30, 45, 60, 90 a 120 s, ustálen, vyprán, usušen a sensitometricky vyhodnocen. Naměřené hodnoty strmosti relativně vztažené na zcela vyvolaný materiál (viz tabulka 1) uvádí obr. 3, kde je vyznačena závislost relativní strmosti gamma na době vyvolávání tau, 1 je Structurix D-4, 2 je Industrex AX, 3 jsou materiály A, B.

Při zjišťování kinetiky ustalování byl použit ustalovač uvedený při sensitometrickém zpracování. Neosvitnutý materiál byl ustalován 10, 20, 30, 60 a 90 s. Poté byl vyprán v destilované vodě, usušen a byl stanoven obsah stříbra na jednotku plochy. Na obr. 4 je znázorněna závislost obsahu Ag/m² na době ustalování, kde 1 je Structurix D-4, 2 je Industrex AX a 3 jsou materiály A, B.

Z výsledků vyplývá, že materiály připravené podle vynálezu vykazují nejrychlejší kinetiku zpracování.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy bromo-jodostříbrných fotografických disperzí pro rtg materiály, určené pro snímkování bez fluorescenční folie vyznačený tím, že se do předlohy s roztokem o obsahu 1 až 5 % ochranného koloidu a 0,5 mol/l bromidu draselného přivádějí současně shodnou rychlostí, která je závislá na požadované velikosti mikrokryсталů halogenidu stříbrného, roztok dusičnanu stříbrného o koncentraci AgNO_3 v rozmezí 0,5 až 4,5 mol/l, který obsahuje amoniak o koncentraci rovné násobku koncentrace AgNO_3 , a roztok halogenidů o koncentraci rovné součtu koncentrace AgNO_3 a K, kde K a Z jsou faktory určené požadovanou morfologií a velikostí mikrokryсталů halogenidu stříbrného.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že obsah jodidů v roztoku halogenidů je v rozmezí 0,1 až 3 mol %.

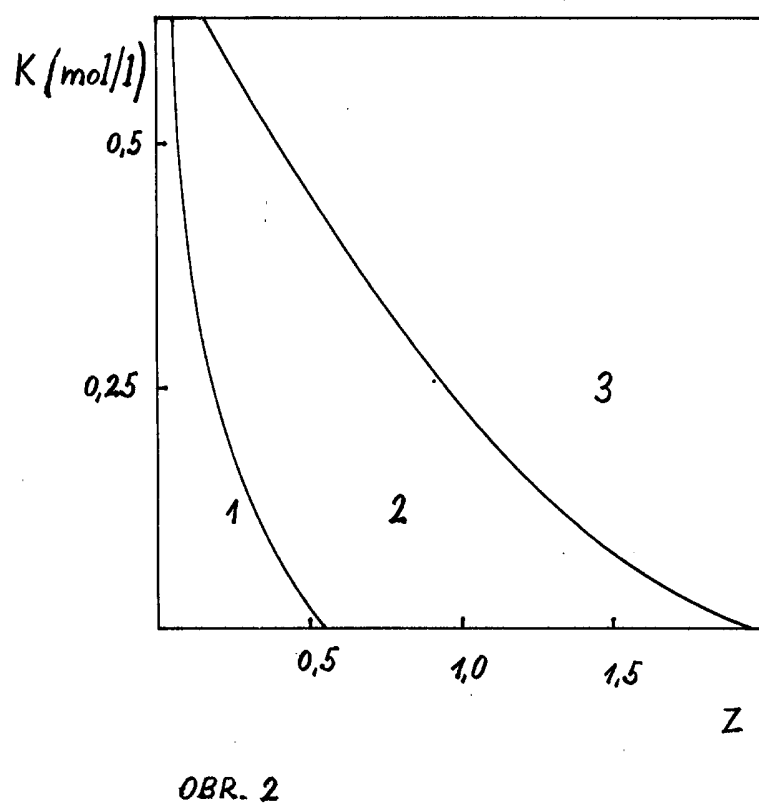
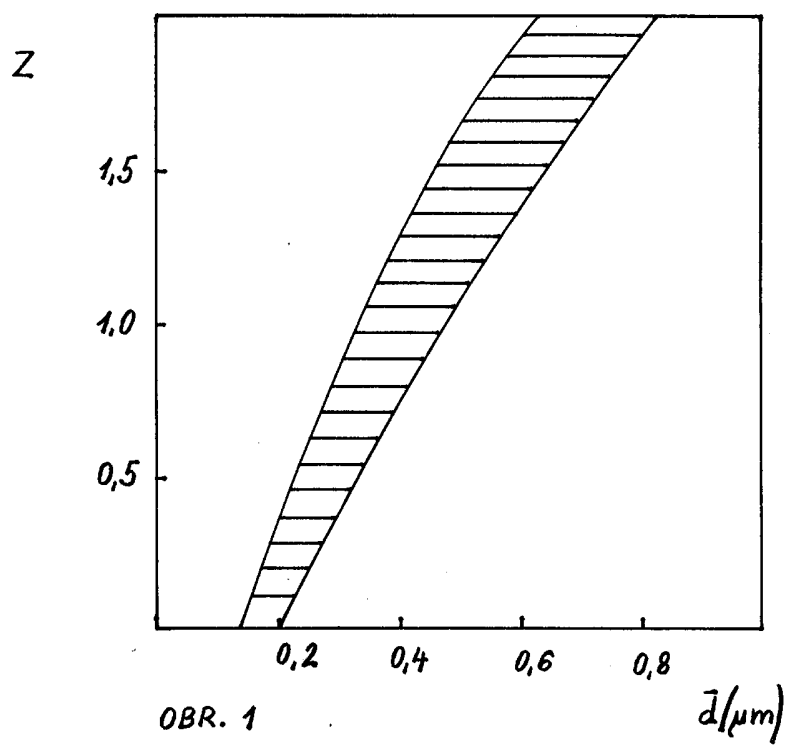
3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že faktor K je v rozmezí 0,006 až 0,999 a faktor Z je v rozmezí 0,01 až 2.

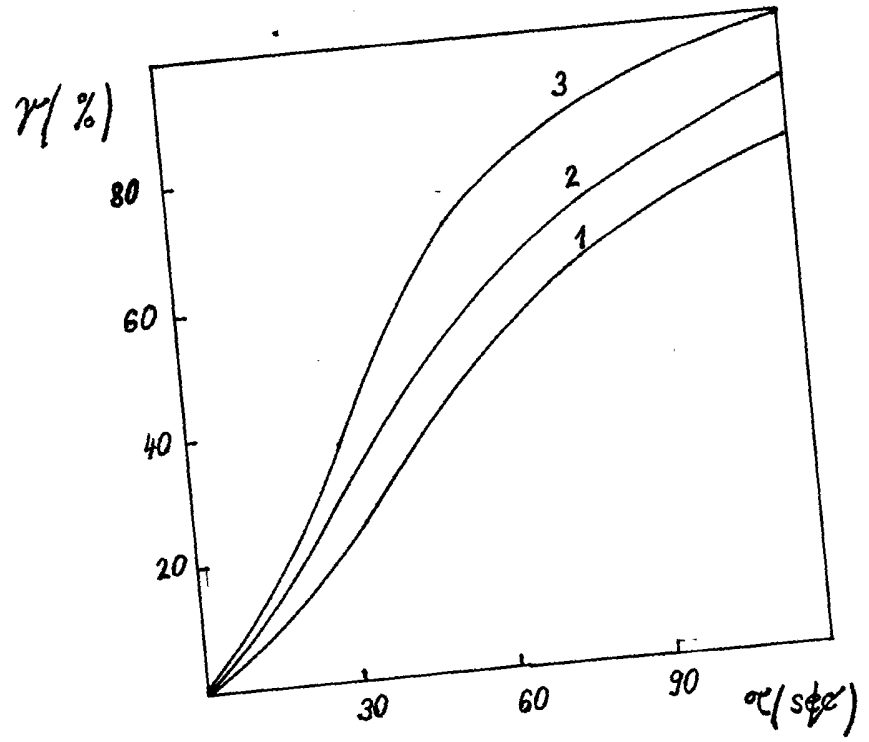
4. Způsob podle bodu 1, 2 a 3, vyznačený tím, že rychlost přidávání roztoku dusičnanu stříbrného a roztoku halogenidů je v rozmezí 0,2 až 4,0 s výhodou 1 až 2,5 násobku objemu roztoku v předloze, kde objem je vyjádřen v litrech a rychlost v litrech za hodinu.

5. Způsob podle bodu 1, 2, 3 a 4, vyznačený tím, že roztok dusičnanu stříbrného obsahuje 0,000 1 až 0,005 molu ve vodě rozpustné olovnaté soli na 1 mol stříbra.

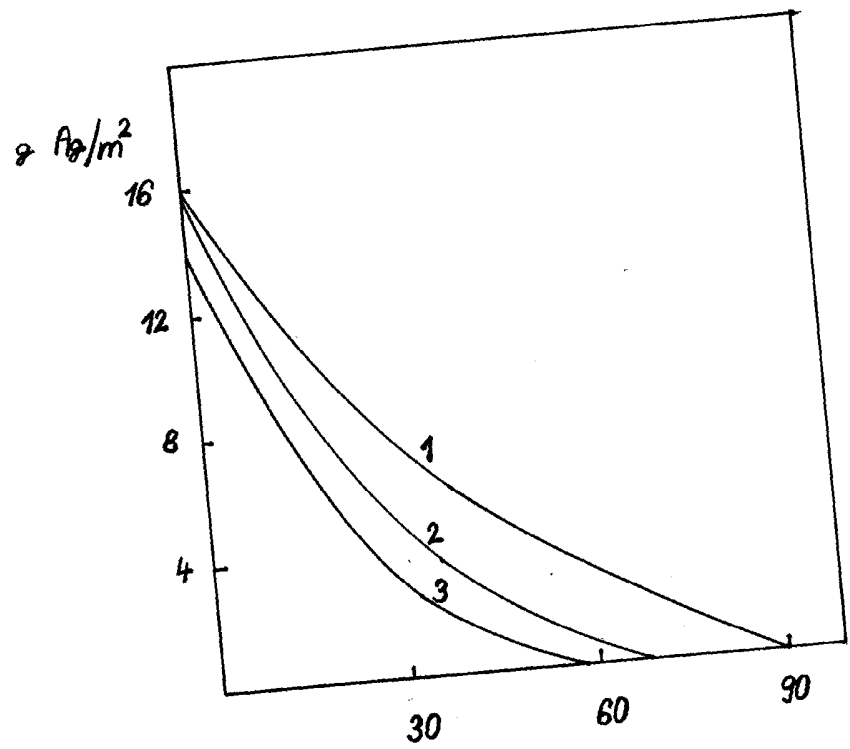
2 výkresy

255052





OBR. 3



OBR. 4