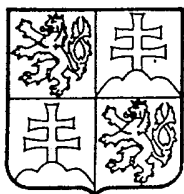


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 833

(21) PV 343-87.N
(22) Přihlášeno 19 01 87

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 03 C 1/19

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 15 07 91

(75) Autor vynálezu

VÁVRA MILOŠ ing.,
VÁVROVÁ JAROSLAVA ing.CSc., HRADEC KRÁLOVÉ,
VYKOUKAL ZDENĚK ing., LIBČANY,
POZNÍK JIŘÍ, HRADEC KRÁLOVÉ

(54)

Ortochromatický supersensibilizovaný film
pro radiodiagnostiku snímáním TV obrazov-
vek

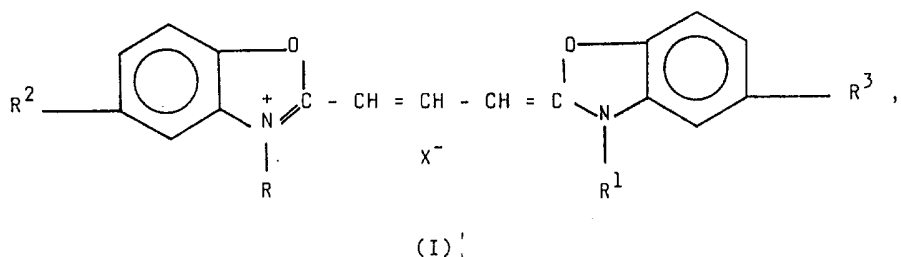
(57)

Řešení se týká ortochromaticky sensibi-
lizovaného radiografického halogenstříbr-
ného fotomateriálu založeného na bromidojo-
didostříbrné emulzi s obsahem 1 až 7 mol %
AgJ a 93 až 99 mol % AgBr se střední veli-
kostí mikrokryсталů 0,3 až 0,6 μ m spektrál-
ně sensibilizovaného kombinací tří ortochro-
matických karbocyaninových barviv, vykazu-
jících supersensibilizační efekt. Jako orto-
chromatické sensibilizátory se zde používá-
jí oxakarbocyaninová barviva bez substituce
nebo se substitucí alkylem na polymethino-
vém řetězci, s různou substitucí v 5-polo-
hách benzoxazolových jader a s různou sub-
stitucí na atomech dusíků u benzoxazolových
jader.

Vynález se týká ortochromatického sensibilizovaného radiografického fotomateriálu založeného na halogenidostříbrné emulzi s různým tvarem a velikostí emulzních mikrokrystallů a se zvýrazněnou citlivostí při 550 nm a dosahem spektrální citlivosti do cca 560 nm.

Dosud používaný ortochromaticky sensibilizovaný radiografický halogenidostříbrný fotomateriál má sklon při delším skladování, zvláště při vyšší teplotě vytvářet zvýšený závoj. Další nevýhodou těchto dosud používaných materiálů je méně vhodné rozložení spektrální citlivosti pro požadované optimální zcitlivění ortochromatické oblasti pro různé zdroje světla a záření a různé typy (firemní značky) zesilovacích fólií na bázi vzácných zemin s emisí zeleného světla. Pro spektrální sensibilizaci jsou používány kombinace většinou dvou typů spektrálních sensibilizátorů: oxakarbocyaninová barviva a dimethinmerocyaninová nebo monomethincyaninová barviva. Obzvláště dimethinmerocyaninová barviva jsou známá svým sklonem vytvářet závoj ve fotografických materiálech především po delší době skladování nebo za vyšších teplot.

Podstatou vynálezu je ortochromaticky sensibilizovaný radiografický halogenidostříbrný fotomateriál, který i při delším skladování nebo při vyšší teplotě si uchovává dobrou a stálou kvalitu. Těchto výhod je dosaženo použitím kombinace tří oxakarbocyaninových barviv, která zároveň vykazují supersensibilizační efekt, obecných vzorců I, II a III:



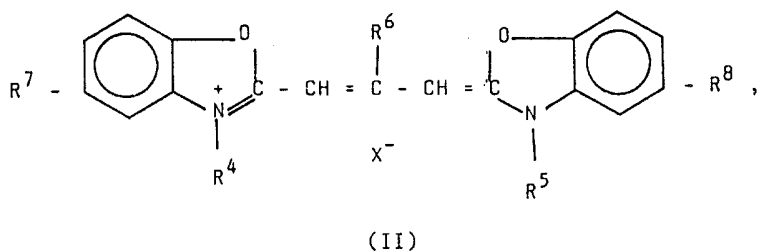
kde

R, R¹ = znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4 (stejně i různé),

R², R³ = znamenají vodíkový atom, alkylskupinu, alkoxy skupinu, halogen (stejně i různé),

X⁻ = anion,

(spektrální sensibilizátory vzorce I, které jsou aplikovány v použité bromidojodidostříbrné emulzi, jsou uvedeny v tabulce 1),



kde

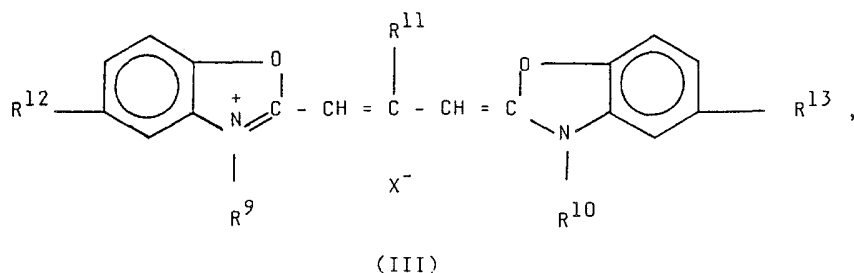
R⁴, R⁵ = znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou, s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4 (stejně nebo různé),

R^6 = znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2,

R^7, R^8 = znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, halogen, alkoxy skupinu (stejně i různé),

X^- = anion,

(spektrální sensibilizátory vzorce II, které jsou aplikovány v použité bromidostříbrné emulzi, jsou uvedeny v tabulce 2),



kde

R^9, R^{10} = znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4 (stejně i různé),

R^{11} = znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2,

R^{12}, R^{13} = znamenají fenylskupinu,

X^- = anion,

(spektrální sensibilizátory vzorce III, které jsou aplikovány v použité bromidojodido-stříbrné emulzi, jsou uvedeny v tabulce 3), a která jsou v kombinaci aplikovány v bromidojodidostříbrné emulzi s 1 až 7 mol % AgJ a 93 až 99 mol % AgBr v mikrokrystalech AgHal se střední velikostí 0,3 až 0,6 μm . Uvedená emulze je chemicky sensibilizována obvyklými chemickými sensibilizátory, stabilizována obvyklými stabilizátory a tvrzená obvyklými tvrdícími látkami. Vykazuje zvýrazněnou spektrální citlivost při 550 nm a dosah sensibilizace do cca 560 nm. Má optimální rozložení spektrální citlivosti v orthochromatické oblasti pro uvedené různé zdroje světla a různé typy zesilovacích fólií emitujících v zelené oblasti. Takto získaný halogenstříbrný radiografický fotomateriál, který má vyhovující parametry pro radiodiagnostiku se záznamem obrazu z TV obrazovek (výpočetní tomografie, ultrasonografie apod.) a zeleně emitujících zesilovacích fólií, je ekonomicky výhodný, je získávaný z dostupných surovin a zcela nahradí obdobné fotomateriály dosud dovážené ze zemí KS.

V tabulkách jsou uvedeny spektrální sensibilizátory, které jsou aplikovány v použité bromidojodidostříbrné emulzi.

Tabulka 1 Spektrální sensibilizátory podle vzorce I

Čís. bar- viva	R^1	R	R^2	R^3	X^-
1	C_2H_5	C_2H_5	H	H	J^-
2	$/CH_2/3SO_3H$	$/CH_2/3SO_3^-$	H	H	betain
3	$/CH_2/4SO_3H$	$/CH_2/4SO_3^-$	H	H	betain
4	C_2H_5	$/CH_2/3SO_3^-$	H	CH_3	betain
5	$/CH_2/3SO_3^-$	C_2H_5	Cl	H	betain
6	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	H	J^-
7	C_2H_5	C_2H_5	CH_3O	H	J^-

Tabulka 2 Spektrální sensibilizátory podle vzorce II

Čís. bar- viva	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	X^-
1a	$/CH_2/3SO_3H$	$/CH_2/3SO_3^-$	C_2H_5	Cl	Cl	betain
2a	$/CH_2/4SO_3NH_4$	$/CH_2/4SO_3^-$	C_2H_5	Cl	Cl	betain
3a	C_2H_5	$/CH_2/4SO_3^-$	C_2H_5	Cl	Cl	betain
4a	C_2H_5	$/CH_2/3SO_3^-$	C_2H_5	CH_3O	CH_3O	betain
5a	C_2H_5	$/CH_2/4SO_3^-$	C_2H_5	CH_3O	Cl	betain

Tabulka 3 Spektrální sensibilizátory podle vzorce III

Čís. bar- viva	R^9	R^{10}	R^{11}	R^{12}	R^{13}	X^-
1b	C_2H_5	$/CH_2/3SO_3^-$	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	betain
2b	C_2H_5	$/CH_2/3SO_3^-$	C_2H_5	C_6H_5	Cl	betain
3b	$/CH_2/4SO_3H$	$/CH_2/4SO_3^-$	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	betain
4b	$/CH_2/3SO_3H$	$/CH_2/3SO_3^-$	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	betain
5b	$/CH_2/4SO_3NH_4$	$/CH_2/4SO_3^-$	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	betain

Příklad 1

Fotografický ortochromatický film má na transparentní podložce nanesenou světlocitlivou vrstvu s obsahem $5,0 \pm 0,2$ g Ag/m², která je tvořena bromidojodidostříbrnou želatinovou emulzí s obsahem 97,3 mol % AgBr a 2,7 mol % AgJ v mikrokrystalech AgHal střední velikosti částic 0,45 μ m s koeficientem variace 25 %. Emulze má chemickou sensibilizaci thiosulfátem

sodným, sulfokyanidem amonným, sulfokyanidem zlatným a benzensulfinanem sodným, stabilizací 4-oxo-6-methyl-1,2,4-triazolo-2/2,3a/-pyrimidinem a tvrzení sodnou solí 2-hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazinu. Jako spektrální sensibilizátory emulze obsahuje

22 mg/kg barviva č. 1b

33 mg/kg barviva č. 1a

11 mg/kg barviva č. 2

Příklad 2

Fotografický ortochromatický film jako u příkladu 1 s tím rozdílem, že použitá halogenidostříbrná emulze obsahuje jako spektrální sensibilizátory

22 mg/kg barviva č. 3b

33 mg/kg barviva č. 3a

11 mg/kg barviva č. 3

Příklad 3

Fotografický ortochromatický film jako u příkladu 1 s tím rozdílem, že použitá halogenidostříbrná emulze obsahuje jako spektrální sensibilizátory

22 mg/kg barviva č. 3b

33 mg/kg barviva č. 2a

11 mg/kg barviva č. 1

Použitá vývojka o složení:

3,5 g metolu,

60 g siřičitanu sodného

9 g hydrochinonu

40 g uhličitanu sodného

3,5 g bromidu draselného

doplňuje vodou do 1000 ml objemu.

Použitý ustalovač o složení:

250 g thiosíranu sodného

25 g dvojsiřičitanu sodného

doplňuje vodou do 1000 ml objemu.

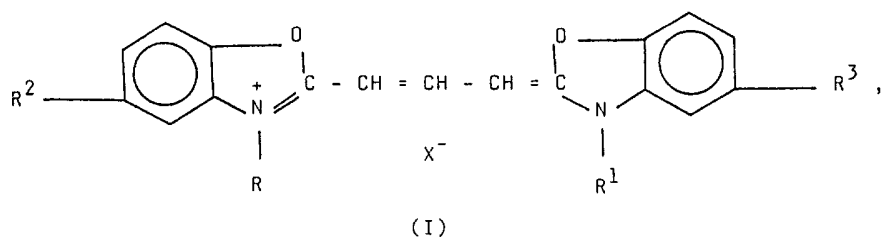
Zkoušky podle výše uvedených příkladů po expozici na senzimetru FSR-4, 5400 K, 0,05 s, vyvolání ve vývojce uvedeného složení při teplotě 20 °C po dobu 5 minut, ustálení v ustalovači uvedeného složení při teplotě 20 °C po dobu 20 minut, vyprání a usušení a proměření na denzitometru Meodenzi TRD 04 vykazují hodnoty závoje D_0 , strmosti G a citlivosti $S_{0,2}$ a $S_{0,85}$ (j.citl.) uvedené v tabulce 4.

Tabulka 4

Příklad	D_0	G	$S_{0,2}$	$S_{0,85}$
1	0,08	2,9	80	320
2	0,08	2,8	70	305
3	0,07	3,0	90	340

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Radiografický ortochromatický halogenstříbrný film, mající základní bromidodiodo-stříbrnou emulzi běžně chemicky sensibilizovanou, tvrzenou tvrdícími látkami a stabilizovanou stabilizátory, vyznačený tím, že bromidodiodostříbrná emulze obsahuje 1 až 7 mol % AgJ a 93 až 99 mol % AgBr se střední velikostí mikrokryсталů 0,3 až 0,6 μm a je spektrálně sensibilizována kombinací tří oxakarbocyaninových barviv, vykazujících supersensibilizační efekt, obecných vzorců I, II a III:

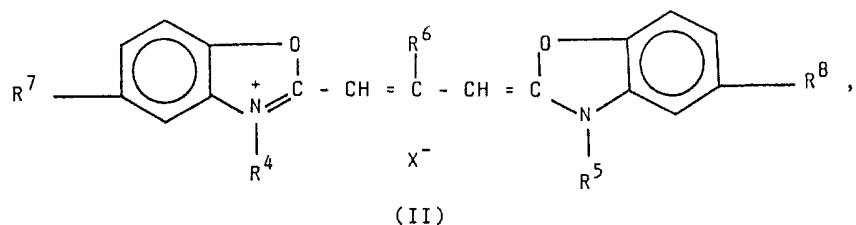


kde

R, R^1 = znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R^2, R^3 = znamenají vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2, alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a halogen a

X^- = anion,



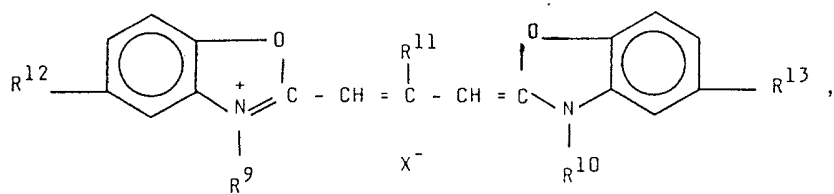
kde

R^4, R^5 = znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R^6 = znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2,

R^7, R^8 = znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a halogen,

X^- = anion,



(III)

kde

$\text{R}^9, \text{R}^{10}$ = znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R^{11} = znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2,

$\text{R}^{12}, \text{R}^{13}$ = znamenají fenylskupinu a

X^- = anion.