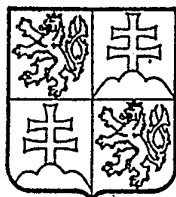


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 673

(21) PV. 6910 - 87.A

(22) Přihlášeno 28 09 87

(40) Zveřejněno 14 08 90

(45) Vydáno 24 03 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
G 03 C 1/10

(75) Autor vynálezu

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

(54)

Způsob přípravy ortochromatického supersensibilizovaného
halogenstříbrného filmu

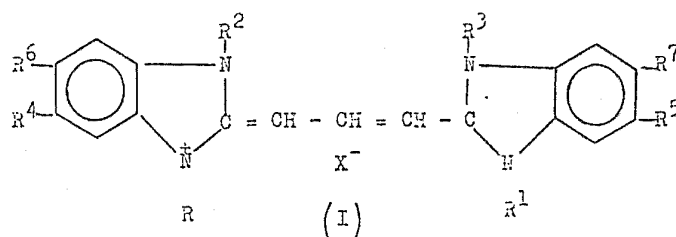
(57)

Řešení se týká způsobu přípravy ortochromatického supersensibilizovaného halogenstříbrného radiografického filmu, jehož základní bromidojodidostříbrné emulze s různým tvarem a velikostí emulzních zrn je připravována některým z obvykle užívaných způsobů emulzifikace jako single-jet, double-jet s přechodem mezi fyzikálním a chemickým zráním praním emulzních nudlí nebo dekantací separované tuhé fáze AgHal běžně chemicky sensibilizované, stabilizované obvyklými stabilizátory a tvrzené obvyklými tvrdicemi látkami.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy ortochromatického supersensibilizovaného halogenstříbrného filmu pro radiodiagnostické zobrazování s výstupem na zesilovače obrazu X s maximem emise v nich použitých luminoforů v rozmezí 530 až 560 nm a následným snímkováním rychlosnímkovací tzv. spot-kamerou nebo také výstupem na TV obrazovku (ve výpočetní tomografii, ultrasonografii a podobně) s maximem spektrální sensibilizace 550 až 580 nm s dosahem spektrální sensibilizace 590 až 600 nm.

Dosud používaný halogenstříbrný radiodiagnostický materiál, uváděný v zahraničních patentech NSR 2,344.565;2,434. 171;2,614.352;2,487.868; NDR 114.022;49.126; USA 3,823.136; 3,822.136; Jap 81 111 848;81 111 1240;81 111 849;55 205 144; NDR 201.208 vykazuje rozsah spektrální sensibilizace v rozmezí 500 až 590 nm s maximem sensibilizace při 550 až 580 nm s použitím kombinace typů barviv jako dimethinmerocyaniny + oxakarbocyaniny, imidain-dokarbocyaniny + oxakarbocyaniny, monomethincyaniny + oxakarbocyaniny, dimethinmerocyaniny + imidaoxakarbocyaniny, nulamethinmerocyaniny + imidaoxakarbocyaniny, monomethincyaniny + imidathiakarbocyaniny, imidathiakarbocyaniny + oxathiakarbocyaniny, nulamethinmerocyaniny + imidathiakarbocyaniny, z nichž některá barviva se získávají obtížně s malými výtěžky a často způsobují zvýšené zčernání bez osvitu materiálu, který je tak nestálý a během expirační doby se tak jeho kvalita zhoršuje.

Podstata vynálezu spočívá ve způsobu přípravy ortochromatického supersensibilizovaného radiografického halogenstříbrného filmu, který obsahuje bromidojodido stříbrnou emulzi s obsahem 1,5 až 8 mol % AgJ a 92 až 98, 5mol % AgBr s různým tvarem a velikostí emulzních mikrokryсталů. Je připravována některým z obvykle užívaných způsobů emulzifikace jako single-jet, s přechodem mezi fyzikálním a chemickým zráním praní emulzních nudlí nebo dekantací separované tuhé fáze AgHal, běžně chemicky sensibilizovaná, tvrzená a stabilizovaná obvyklými tvrdicími látkami a stabilizátory. Spektrální sensibilizace a maximem 550 až 580 nm je dosaženo kombinací imidakarbocyaninového a dvou oxakarbocyaninových barviv se supersensibilizačním účinkem obecných vzorců I, II a III :



kde

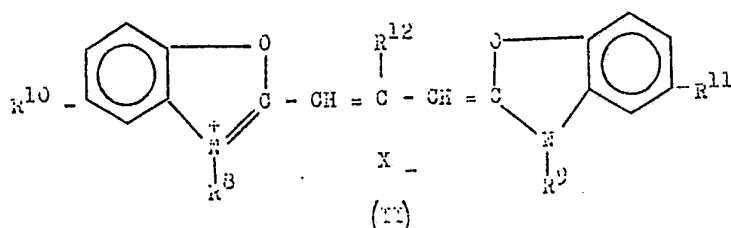
R, R^1 znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R^2, R^3 znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3 nebo fenylovou skupinu

R^4, R^5, R^6, R^7 znamenají vodík, halogen, CN nebo karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4 a

X^- = anion,

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



kde

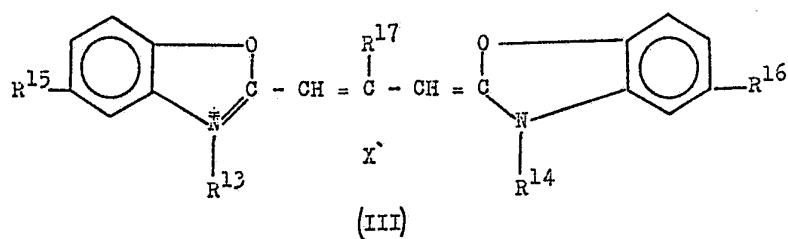
R^8 , R^9 znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R^{10} , R^{11} znamenají vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, halogen nebo alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2,

R^{12} znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a

X^- = anion

(spektrální sensibilizátory vzorce II, které jsou aplikovány v použité bromidojodidostříbrné emulzi, jsou uvedeny v tab. 2)



kde

R^{13} , R^{14} znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo sulfoskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R^{15} , R^{16} znamenají fenylyskupinu,

R^{17} znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a

X^- = anion,

(spektrální sensibilizátory vzorce III, které jsou aplikovány v použité bromidojodostříbrné emulzi, jsou uvedeny v tab. 3).

Kombinace spektrálních senzibilizátorů zaručují stálou kvalitu získaného fotografického materiálu, nemají sklon ke tvorbě zvýšeného závoje bez osvitů materiálu a jejich příprava nečiní potíže. Připravený fotomateriál má zcela vyhovující parametry pro radio-diagnostické zobrazování ze zesilovačů obrazu X snímkováním rychlosnímkovacími kamerami nebo také pro zobrazovací metody s výstupem na TV obrazovkou (ve výpočetní tomografii, ultrasonografii a podobně a získává se z dostupných surovin.

Tab. 1 Použité sensibilizátory obecného vzorce I.

čís. barviva	R	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	X^-
1.	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	Cl	Cl	H	H	J^-
2.	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	Cl	Cl	Cl	Cl	J^-
3.	$/CH_2/3SO_3Na$	$/CH_2/3SO_3^-$	C_2H_5	C_2H_5	Cl	Cl	Cl	Cl	betain
4.	$/CH_2/4SO_3Na$	$/CH_2/4SO_3^-$	C_2H_5	C_2H_5	Cl	Cl	Cl	Cl	betain
5.	$/CH_2/3SO_3Na$	$/CH_2/3SO_3^-$	C_2H_5	C_2H_5	Cl	Cl	H	H	betain
6.	$/CH_2/4SO_3Na$	$/CH_2/4SO_3^-$	C_2H_5	C_2H_5	Cl	Cl	H	H	betain
7.	$/CH_2/4SO_3Na$	$/CH_2/4SO_3^-$	C_2H_5	C_2H_5	Cl	Cl	Cl	Cl	betain
8.	C_2H_5	$/CH_2/4SO_3^-$	C_2H_5	C_2H_5	Cl	Cl	Cl	Cl	betain
9.	C_2H_5	$/CH_2/4SO_3^-$	C_6H_5	C_6H_5	Cl	Cl	Cl	Cl	betain

Tab. 2 Použité sensibilizátory obecného vzorce II

čís. barviva	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	X ⁻
1a	/CH ₂ / ₂ COO ⁻	/CH ₂ / ₂ COOH	Br	Br	C ₂ H ₅	betain
2a	/CH ₂ / ₃ SO ₃ NH ₄	/CH ₂ / ₃ SO ₃ ⁻	Cl	Cl	C ₂ H ₅	betain
3a	/CH ₂ / ₄ SO ₃ NH ₄	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	Cl	Cl	C ₂ H ₅	betain
4a	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	C ₂ H ₅	Cl	Cl	CH ₃	betain
5a	/CH ₂ / ₃ SO ₃	C ₂ H ₅	Cl	Cl	CH ₃	betain
6a	/CH ₂ / ₃ SO ₃ NH ₄	/CH ₂ / ₃ SO ₃ ⁻	Cl	CH ₃ O	C ₂ H ₅	betain
7a	/CH ₂ / ₃ SO ₃ NH ₄	/CH ₂ / ₃ SO ₃	Cl	CH ₃ O	C ₂ H ₅	betain

Tab. 3 Použité sensibilizátory dle obecného vzorce III

čís. barviva	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	X ⁻
1a	C ₂ H ₅	/CH ₂ / ₃ SO ₃ ⁻	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	betain
2b	C ₂ H ₅	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	betain
3b	/CH ₂ / ₃ SO ₃ NH ₄	/CH ₂ / ₃ SO ₃ ⁻	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	betain
4b	/CH ₂ / ₃ SO ₃ NH ₄	/CH ₂ / ₃ SO ₃ ⁻	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	betain
5b	/CH ₂ / ₃ SO ₃ NH ₄	/CH ₂ / ₃ SO ₃ ⁻	Cl	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	betain
6b	/CH ₂ / ₄ SO ₃ NH ₄	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	Cl	Cl	C ₆ H ₅	betain

Příklad 1

Fotografická bromidojodidostříbrná emulze byla připravena jednotryskovým srážením a separací tuhé fáze pomocí derivátu želatiny, má střední velikost částic 0,45 μm, koeficient variace 25 % a obsahuje 97,3 mol % AgBr a 2,7 mol % AgJ v zrně AgHal. Tato emulze byla chemicky sensibilizována thiosulfátem sodným, sulfokyanidem amonným, sulfokyanidem zlatým a benzensulfinanem sodným při 55 °C pod dobu 120 min. Chemické zrání bylo ukončeno sta-

bilizací 4-oxo-6-methyl-1, 2,4-triazolo-/2,3a/-pyrimidinem. Ke spektrální sensibilizaci bylo použito 20 mg barv. č. 3 + 20 mg barv. č. 3a + 20 mg barv. č. 3b na kg emulze. Emulze byla dále tvrzena sodnou solí 2-hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazinu a před polevem byla přidána běžná smáčedla. Takto připravená emulze k polevu obsahovala 65 g Ag/kg a 60 g želatiny/kg. Emulze potom byla nanесena na podložku na bázi triacetátu celulozy a opatřena želatinovou ochrannou vrstvou. Nános stříbra na podložce činil $5,0 \pm 0,2 \text{ g/m}^2$.

Příklad 2

Fotografická emulze byla připravena stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že k její spektrální sensibilizaci bylo použito 20 mg barv. č. 4 + 20 mg barv. č. 6a + 20 mg barv. č. 3b na kg emulze.

Příklad 3

Fotografická emulze byla připravena stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že k její spektrální sensibilizaci bylo použito 20 mg barv. č. 6 + 20 mg barv. č. 6a + 20 mg barv. č. 6b na kg emulze.

Jednotlivé zkoušky byly exponovány na sensitomeru FSR 41 při teplotě chromatičnosti 5 400 K s dobou osvětlení 0,05 s, vyvolány ve vývojce při teplotě 20 °C po dobu 5 min ve vyvolávacím strojků s kývavým pohybem vzorku a ustáleny v kyselém ustalovači při teplotě 20 °C po dobu 20 min. Po vyprání v tekoucí vodě a usušení byly sensitogramy proměřeny na denzitometru Meodenzi TRD 04.

Použitá vývojka obsahuje v 1 l celkového objemu

3,5 g metolu

60 g siřičitanu sodného

9 g hydrochinonu

40 g uhličitanu sodného

3,5 g bromidu draselného

Použitý ustalovač obsahuje v 1 l celkového objemu

250 g thiosíranu sodného kryst.

25 g dvojsiřičitanu sodného

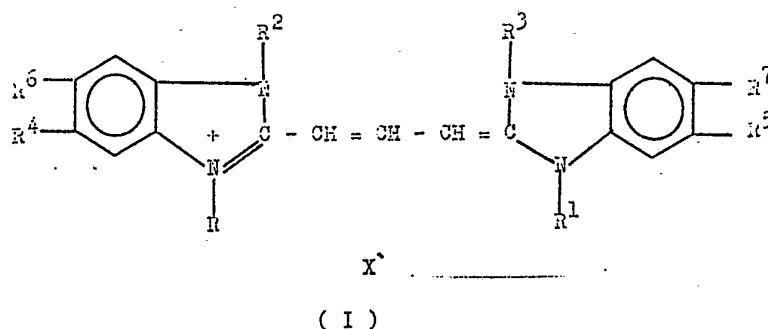
Získané sensitometrické hodnoty optické hustoty závoje D_0 , strmosti G a citlivosti $S_{0,85}$ jsou uvedeny v tab. 4 (index Y značí hodnoty při expozici za žlutým filtrem ŽS-18 z příslušenství sensitometru, relativní citlivost rel. S je vztažena k příkladu 1.

Tab. 4

Příklad čís.	D_0	G	G^Y	$S_{0,85}$	Y rel. $S_{0,85}$
1.	0,07	3,0	2,8	290	1,0
2.	0,06	3,1	2,9	350	1,2
3.	0,07	2,8	2,7	320	1,1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy ortochromatického supersensibilizovaného halogenstříbrného filmu, jehož základní bromidodiodostříbrná emulze s různým tvarem a velikostí emulzních zrn je připravována některým z obvykle užívaných způsobů emulzifikace jako single-jet nebo double-jet s přechodem mezi fyzikálním a chemickým zráním praním emulzních nudlí nebo dekantací separované tuhé fáze AgHal běžně chemicky sensibilizovaná sloučeninami zlata a síry, stabilizovaná běžnými stabilizátory a tvrzená obvyklými tvrdicími látkami, vyznačujícími se tím, že bromidodiodostříbrná emulze, která obsahuje 1,5 až 8 mol % AgI a 92 až 98,5 mol % AgBr v zrně AgHal se spektrálně sensibilizuje přidáním kombinace imidazokarbocyaninového barviva se dvěma oxakarbocyaninovými barvivy se supersensibilizačním účinkem obecných vzorců I, II, III:



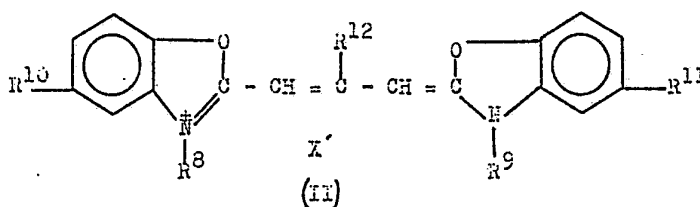
kde

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 nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R^2, R^3 znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3 nebo fenylovou skupinu,

R^4, R^5, R^6, R^7 znamenají vodík, halogen, nitrilovou skupinu nebo karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 4 a

$X' =$ znamená anion



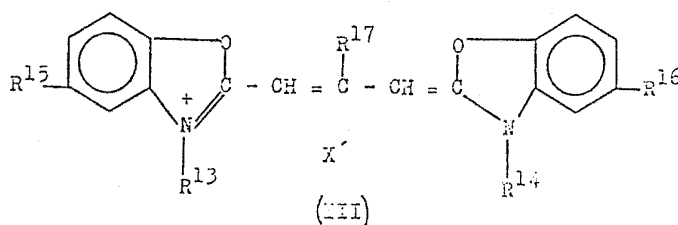
kde

R^8, R^9 znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R^{10}, R^{11} znamenají vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, halogen, nebo alkoxy skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2,

R^{12} znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, a

X' = znamená anion,



kde

R^{13}, R^{14} znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo sulfoskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4

R^{15}, R^{16} znamenají fenylyskupinu,

R^{17} znamenají alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a

X' = znamená anion