



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

201 208

Int.Cl.³

3(51) G 03 C 1/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2341 858

(22) 19.10.81

(44) 06.07.83

(71) VEB FOTOCHEMISCHE WERKE BERLIN, DD
 (72) HEISE, INGRID, DIPL.-CHEM.; SCHUETZE, KLAUS, DR. DIPL.-CHEM., DD
 (73) siehe (72)
 (74) EINGRUEBER, KARL-HEINZ VEB FOTOCHEMISCHE WERKE BERLIN, BFS, 1170 BERLIN,
 FRIEDRICHSHAGENER STR.9

(54) GRUEN-SENSIBILISIERTES FOTOGRAFISCHES ROENTGENMATERIAL FUER DIE
 ROENTGENBILDVERSTAERKERFOTOGRAFIE

(57) 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. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Sensibilisierungsfarbstoff oder -farbstoffgemisch aufzufinden, mit dessen Hilfe es möglich ist, eine Röntgenfilmemulsion, 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 (Formel I siehe Rückseite)

R₁ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R₂ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R₃ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

X = Halogen

Farbstoff II Pseudocyanine (Formel II siehe Rückseite)

R₄ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R₅ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

Y = Halogen

Farbstoff III Merocyanine (Formel III siehe Rückseite)

R₆ = C_nH_{2n}COOZ n = 2-4

R₇ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R₈ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

Z = Alkalimetall

Formeln I bis III



AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2341 858

(22) 19.10.81

(44) 06.07.83

(71) VEB FOTOCHEMISCHE WERKE BERLIN, DD
 (72) HEISE, INGRID, DIPL.-CHEM., SCHUETZE, KLAUS, DR, DIPL.-CHEM., DD
 (73) siehe (72)

Zur PS Nr. 201.208

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

ROENTGENBILDVERSTAERKERFOTOGRAFIE

(57) 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. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Sensibilisierungsfarbstoff oder -farbstoffgemisch aufzufinden, mit dessen Hilfe es möglich ist, eine Röntgenfilmemulsion, 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 (Formel I siehe Rückseite)

R₁ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R₂ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R₃ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

X = Halogen

Farbstoff II Pseudocyanine (Formel II siehe Rückseite)

R₄ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R₅ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

Y = Halogen

Farbstoff III Merocyanine (Formel III siehe Rückseite)

R₆ = C_nH_{2n}COOZ n = 2-4

R₇ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R₈ = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

Z = Alkalimetall

Formeln I bis III

Erfinder:
Ingrid Heise
Dr. Klaus Schütze

Berlin, den 05. 10. 1981
Ei/Gö

1

234185 8

Grün-sensibilisiertes fotografisches Röntgenmaterial
für die Röntgenbildverstärkerfotografie

Anwendungsgebiet der Erfinung

Die Erfinung betrifft ein grün-sensibilisiertes foto-
5 grafisches 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

- 10 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
15 Lichtempfindlichkeit entsprechend der Emission des
Sekundärleuchtschirmes erforderlich. Diese Aufzeich-
nungsmaterialien müssen durch den Zusatz eines Sen-
sibilisatorfarbstoffes für den entsprechenden
Emissionsbereich sensibilisiert werden.
- 20 Bekannte Sensibilisierungsmöglichkeiten für den
Bereich von 500 - 600 nm bestehen in der Anwendung
von spektralen Sensibilisatoren aus der Klasse der
Benzoxothichydantodimethinmerocyanine (DD-PS 49 156)
bzw. der Benzimidocarbocyaninbetaine (DD-PS 139 590)

19.10.81-0966151

- Der Einsatz dieser Farbstoffe als Sensibilisatoren in einer Röntgenemulsion mit einer Halogenidzusammensetzung von 95 % AgEr und 5 % AgJ brachte jedoch nicht den gewünschten Sensibilisierungseffekt in
- 5 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.
- 10 Die Sensibilisierung einer Röntgenemulsion mit einem Farbstoffgemisch, bestehend aus einem Benzoxothiohydantodimethinmerocyanin und einem Pseudocyanin erbrachte eine zufriedenstellend sensibilisierte Bandbreite, aber die erhaltene Grünschichtempfindlichkeit für den genannten Anwendungszweck war nicht ausreichend (vgl. Beispiel 1).
- 15 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).
- 20 Bei Einsatz eines Farbstoffgemisches aus einem Farbstoff der Klasse der Imidocarbocyanine mit einem Farbstoff der Klasse der Oxa-, Imidaindo- bzw.
- 25 Imidaoxacarbocyanine, deren Anwendung für Kinefarbmaterialien 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 Sensibilisierungsbereichs von der
- 30 35

effektes von Emulsionszusammensetzung, Kristallgehalt, Korngröße- und -verteilung, μg und pH der Emulsion zu finden.

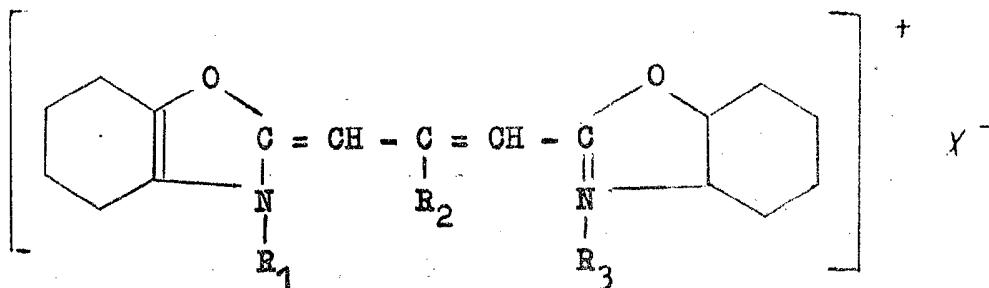
Darlegung des Wesens der Erfindung

- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Sensibilisierungsfarbstoff oder -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 10 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 15 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



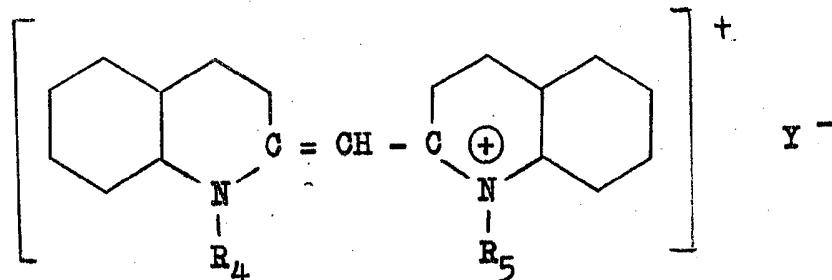
R_1 = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen

R_2 = " " " "

25 R_3 = " " " "

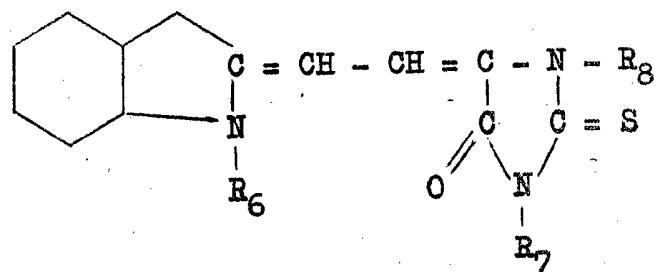
X^- = Halogen

Farbstoff II Pseudocyanine



R_4 = Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen
 R_5 = " " " "
 Y^- = Halogen

Farbstoff III Merocyanine



$R_6 = C_nH_{2n}COOZ$ $n = 2-4$
 $R_7 =$ Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen
 $R_8 =$ " " " "
 $Z =$ 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

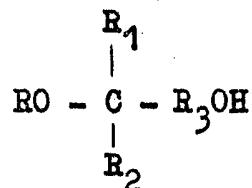
und 99 - 80 % AgBr, insbesondere 5 % AgJ und 95 % AgBr.

Die durchschnittliche Korngröße der Silberhalogenidemulsion liegt im Bereich von 0,4 bis 1,1 μ m. Der Gelatinegehalt dieser Emulsion beträgt 200 bis

5 600 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

10 als Lösungsmittel verwendete Methanol durch Verbindungen aus der Stoffklasse der Glykole der allgemeinen Formel



wobei R = H oder Alkyl

R_1 = H " "

R_2 = H, Alkyl, Hydroxyalkyl

15 R_3 = Alkylenrest, evtl. substituiert

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

20 Die Einsatzmenge der einzelnen Sensibilisierungsfarbstoffe zu den erfindungsgemäßen Gemisch beträgt

Farbstoff I 50 bis 200 mg/kg Silbernitrat

Farbstoff II 100 " 500 mg/kg "

Farbstoff III 100 " 500 mg/kg "

25 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 Aus-

bildung der J-Aggregate der genannten Farbstoffe an der Oberfläche des Silberhalogenids zu vermeiden. Die sogenannte Anfärbzeit, d. h. die Zeit der Einwirkung der Farbstoffe auf die geschmolzene Emulsion,

5 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.

15 Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine Silberbromid/jodidemulsion mit einem Gehalt von 5 % Silberjodid und 95 % Silberbromid sowie einer durchschnittlichen Korngröße von 0,75 μ m wird nach

20 Beendigung der chemischen Reifung vor Zusatz der üblichen Begleitchemikalien (wie Stabilisatoren, Hartungsmittel, Netzmittel u.a.) bei einer Temperatur von 40 °C und unter starkem Rühren mit einer methanolischen Lösung von Farbstoff II und Farbstoff III 25 versetzt. Die Einsatzmenge der einzelnen Farbstoffe, berechnet auf 1 kg Silbernitrat, beträgt je 250 mg. Die Anfärbzeit 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 30 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 5 I und II in den Mengen 100 und 200 mg Farbstoff/kg AgNO_3 , versetzt. Die Lösung und die Zugabe der Sensibilisatorfarbstoffe erfolgt nach der in Beispiel 1 angegebenen Verfahrensvorschrift. Der Verlauf der relativen spektralen Empfindlichkeit ist 10 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, 15 250 mg Farbstoff/kg AgNO_3 , versetzt. Die Lösung und die Zugabe der Sensibilisatorfarbstoffe erfolgt nach der in Beispiel 1 angegebenen Verfahrensvorschrift. Der Verlauf der relativen spektralen 20 Empfindlichkeit ist in Abb. 3 dargestellt.

Beispiel 4

Zu einer Silberhalogenidemulsion der Zusammensetzung 10 % AgJ und 90 % AgBr sowie einer durchschnittlichen Körngröße von $1,10 \mu\text{m}$ wurde nach der 25 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

30 Farbstoff II 250 mg/ kg AgNO_3
 Farbstoff III 250 mg/ kg AgNO_3

Der Verlauf der spektralen Empfindlichkeit hat in

dem Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm die bei-
gefügte Form (s. Abb. 4)

Beispiel 5

Eine Silberhalogenidemulsion der Zusammensetzung

- 5 10 % AgJ und 90 % AgBr sowie einer durchschnittlichen
Korngröße von $1,10 \mu\text{m}$ (wie in Beispiel 4) wurde nach
der in Beispiel 1 angeführten Verfahrensweise mit
einer Farbstoffkombination aus den Sensibilisatoren
10 Farbstoff I, Farbstoff II und Farbstoff III spektral
sensibilisiert. Die Einsatzmenge der einzelnen Farb-
stoffe beträgt berechnet auf 1 kg Silbernitrat

Farbstoff I 250 mg / kg AgNO_3

Farbstoff II 250 mg / kg AgNO_3

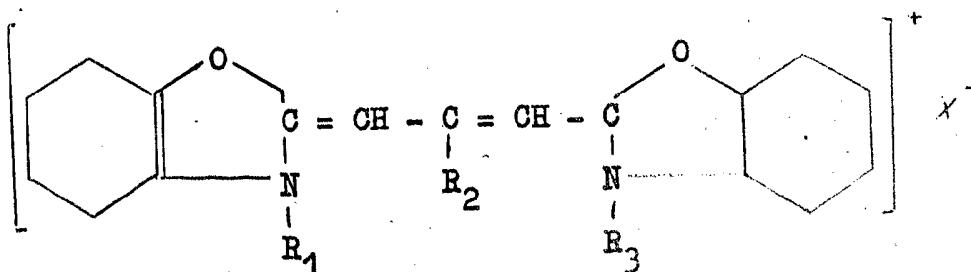
Farbstoff III 250 mg / kg AgNO_3

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

Erfindungssansprüche

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:

I.



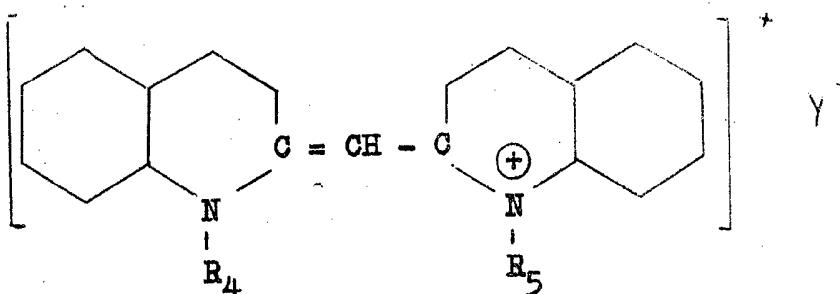
R_1 = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen

R_2 = " " " "

R_3 = " " " "

X^- = Halogen

II.

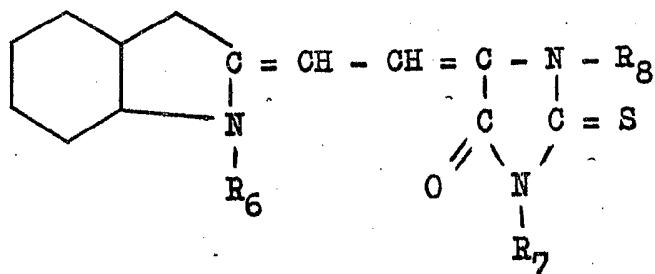


R_4 = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen

R_5 = " " " "

Y^- = Halogen

III.



$R_6 = C_n H_{2n} COOZ$ ($n = 2-4$)

Z = Alkalimetall

R_7 = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen

R_8 = Alkyl

- 5 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
- | | | |
|----|---------------|---------------------|
| 10 | Farbstoff I | 100 mg/ kg $AgNO_3$ |
| | Farbstoff II | 250 mg/ kg $AgNO_3$ |
| | Farbstoff III | 250 mg/ kg $AgNO_3$ |
- zum Einsatz kommt.

3. Röntgenfilm nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Emulsion einen mittleren (durchschnittlichen) Korndurchmesser von $0,75 \mu$ aufweist und sich zu 95 % aus $AgBr$ und zu 5 % aus AgJ zusammensetzt.

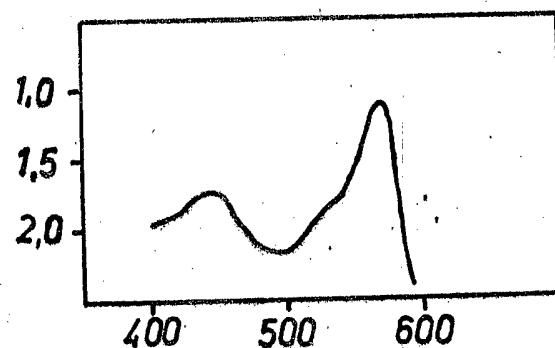


Abb. 1

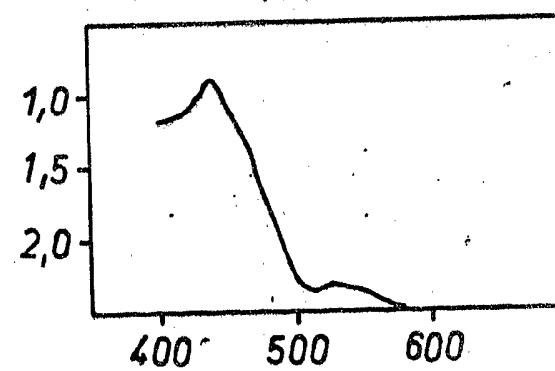


Abb. 2

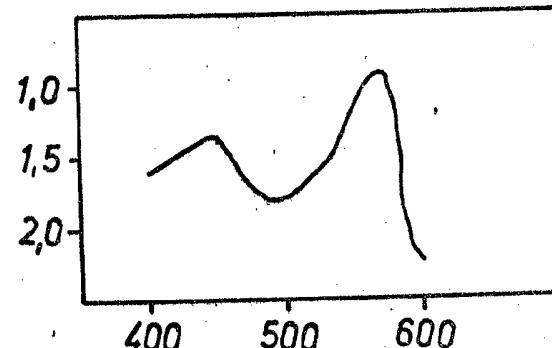


Abb. 3

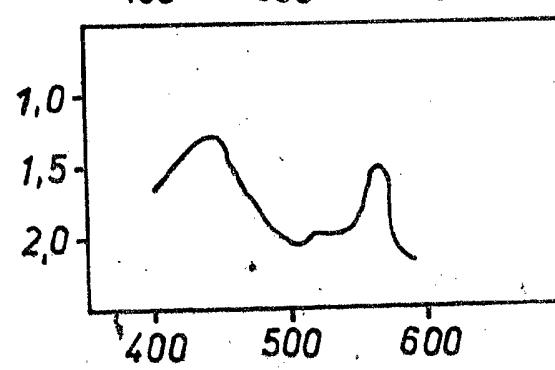


Abb. 4

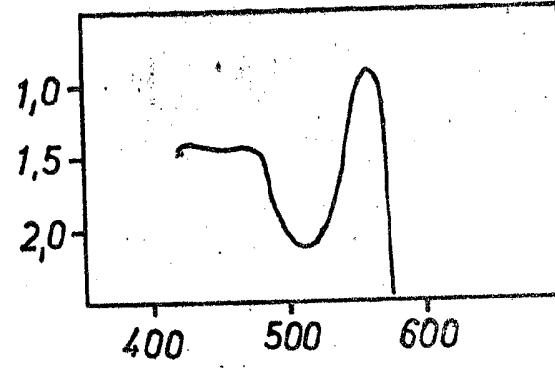


Abb. 5