

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 518 323 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92109837.2**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 5/16**

(22) Anmeldetag: **11.06.92**

(30) Priorität: **13.06.91 DE 4119505**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.92 Patentblatt 92/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(71) Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS
(DEUTSCHLAND) GMBH
Du Pont Strasse 1
W-6380 Bad Homburg(DE)**

(72) Erfinder: **Schmidt, Manfred Arnfried
Am Steinberg 21
W-6057 Dietzenbach(DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines radiographischen Aufzeichnungsmaterials mit geringer Lichtempfindlichkeit.**

(57) Hochempfindliche Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien für die Radiographie haben auch eine hohe Lichtempfindlichkeit und müssen daher in Dunkelräumen verarbeitet werden..

Bei einer sowohl chemisch als auch reduktionssensibilisierten Emulsion wird durch Zusatz von Metallsalzen die Lichtempfindlichkeit stark vermindert, während die Röntgenempfindlichkeit unverändert bleibt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Materialien können zur Herstellung von Röntgenbildern, insbesondere bei der zerstörungsfreien Materialprüfung, angewendet werden.

EP 0 518 323 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für die Aufzeichnung mit Röntgenstrahlen, dessen Empfindlichkeit gegenüber sichtbarem Licht herabgesetzt ist, ein direktradiographisches Aufzeichnungsmaterial mit verminderter Lichtempfindlichkeit, sowie die Verwendung dieses Materials zur Herstellung von Röntgenbildern.

Für die Aufzeichnung von Röntgenstrahlenbildern, wie sie beispielsweise bei der Materialprüfung mit Röntgenstrahlen entstehen, verwendet man verbreitet Silberhalogenidemulsionen. Die Emulsionen solcher Materialien sind im allgemeinen chemisch gereift, um die optimale Empfindlichkeit gegenüber der Röntgenstrahlung zu erzielen. Damit ist aber auch eine hohe Empfindlichkeit gegen sichtbares Licht verbunden, die an sich unnötig ist und die Verarbeitung in Dunkelräumen erforderlich macht. Gerade unter den Bedingungen der Materialprüfung ist die Notwendigkeit eines Dunkelraums oft eine beträchtliche Erschwernis. Es besteht daher ein Bedürfnis nach radiographischen Aufzeichnungsmaterialien, die bei hoher Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen eine geringe Empfindlichkeit für sichtbares Licht haben.

Es ist bekannt, daß die Lichtempfindlichkeit von Silberhalogenidemulsionen durch den Zusatz gewisser organischer Substanzen vermindert werden kann. Geeignete Substanzklassen sind beispielsweise in der EP-B1-00 88 581, Seite 2, Zeilen 55 ff., aufgezählt. Durch solche Substanzen wird aber auch häufig die Röntgenempfindlichkeit erniedrigt, sodaß man zu Kompromissen gezwungen ist.

Es ist weiterhin bekannt, daß die Lichtempfindlichkeit von Silberhalogenidemulsionen durch Zusatz gewisser Metallsalze vermindert wird (P. Glafkides, *Photographic Chemistry*, Vol. I, London 1958, Seite 318; S. Gahler et al., *Metallionen in photographischen Silberhalogenidsystemen*, J. Inf. Rec. Mater. 14 (1986) 6, Seite 428). Dort wird jedoch nichts über den Einfluß solcher Metallsalze auf die Röntgenempfindlichkeit gesagt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem sich ein Aufzeichnungsmaterial für Röntgenstrahlen herstellen läßt, welches bei hoher Röntgenempfindlichkeit eine geringe Empfindlichkeit für sichtbares Licht hat.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer photographischen Silberhalogenidemulsion, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Emulsion zusätzlich zur chemischen Reifung einer Reduktionssensibilisierung unterwirft und daß man der Emulsion zusätzlich zu einem gegebenenfalls zur chemischen Sensibilisierung verwendeten Edelmetallsalz ein weiteres Metallsalz zusetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Material für Bildaufzeichnungen mit Röntgenstrahlen, bestehend aus einem Träger und mindestens einer strahlenempfindlichen Schicht aus einer Silberhalogenidemulsion, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Silberhalogenidemulsion sowohl einer chemischen Reifung als auch einer Reduktionssensibilisierung unterworfen wurde und daß sie zusätzlich zu einem gegebenenfalls zur chemischen Sensibilisierung verwendeten Edelmetallsalz ein weiteres Metallsalz enthält.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß die Lichtempfindlichkeit von Emulsionen, welche zusätzlich zur chemischen Reifung noch einer Reduktionssensibilisierung unterzogen wurden, durch den Zusatz von Metallsalzen viel stärker vermindert wird, als dies bei ausschließlich chemisch gereiften Emulsionen der Fall ist. Dagegen wird die Röntgenempfindlichkeit durch die Metallsalze praktisch nicht beeinflußt.

Der Begriff "Reduktionssensibilisierung" bedeutet hier, daß der Emulsion ein reduzierendes Agens zugesetzt und dadurch die Lichtempfindlichkeit erhöht wird. Dieser Zusatz kann zu jedem Zeitpunkt während des Herstellungsprozesses erfolgen, also beispielsweise während der Fällung des Silberhalogenids sowie vor, während oder nach der chemischen Reifung. Als reduzierende Agenzien eignen sich beispielsweise Zinn(II)-chlorid, Hydrazin, Thiazolidin-4-carbonsäure, Cystein, Glutardialdehyd, Glutardialdehydbisulfit, Formamidinsulfinsäure, Thioharnstoffdioxid, Polyamine, wie Spermin oder Diethylentriamin, und Aminoborane. Die Reduktionssensibilisierung kann auch durch Behandlung mit gasförmigem Wasserstoff oder durch Digerieren der Emulsion bei Silberionenüberschuß herbeigeführt werden.

Die Menge des angewendeten reduzierenden Agens richtet sich nach dessen Molmasse und Aktivität und liegt im allgemeinen zwischen 3 und 300 mg, bezogen auf ein Mol Silberhalogenid.

Ein wichtiges Charakteristikum für das Vorliegen einer Reduktionssensibilisierung ist die Erhöhung des Emulsionsschleiers infolge der Einwirkung von oxidierenden Agenzien in geringer Konzentration. Dieser Effekt ist für Emulsionen, die unter Silberionenüberschuß gereift wurden, ausführlich von H.W. Wood (*The Journal of Photographic Science*, Vol. 3, Seite 172 f. (1955)) beschrieben worden. Er wird auch regelmäßig bei Emulsionen, die auf andere Weise reduktionssensibilisiert wurden, beobachtet. Man kann sowohl die Emulsion mit einer geeignet geringen Menge des Oxidationsmittels digerieren als auch ein mit der Emulsion hergestelltes Aufzeichnungsmaterial in einer wäßrigen Lösung des Oxidationsmittels baden, um den Schleieranstieg zu bewirken.

Unter "chemischer Sensibilisierung" ist demgegenüber eine Empfindlichkeitssteigerung zu verstehen, die durch Digestion mit aktiver Gelatine und/oder Verbindungen des Schwefels oder Selens, ggf. in

Kombination mit Edelmetallsalzen, erzielt wird.

Für die Ausführung der Erfindung geeignete weitere Metallsalze sind bevorzugt solche des Eisens, Kupfers und Zinks. Die Salze müssen wasserlöslich sein; geeignet sind beispielsweise Chloride, Nitrate und Sulfate.

5 Der Zusatz der weiteren Metallsalze zur Emulsion kann zu jedem Zeitpunkt bei der Emulsionsherstellung erfolgen.

Die Menge des der Emulsion zugesetzten weiteren Metallsalzes richtet sich nach dessen Aktivität und der angestrebten Wirkung. Beispielsweise zeigen Eisen-, Kupfer- und Zinksalze bei 20 bis 200 mg je Mol Silberhalogenid gute Ergebnisse.

10 Die Silberhalogenidemulsionen können Silberchlorid, Silberbromid, Silberchlorobromid, Silberbromiodid oder Silberchlorobromiodid enthalten. Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Einstrahl- oder durch Zweistrahlfällung, ggf. unter Steuerung des pAg-Wertes. Die Silberhalogenidmikrokristalle können beispielsweise annähernd kugelförmig sein oder auch die Form von Würfeln, Oktaedern oder Täfelchen haben. Die Korngröße des Silberhalogenids wird nach der angestrebten
15 Aufzeichnungscharakteristik ausgewählt und liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 2 μm .

Die Emulsionen enthalten neben dem Silberhalogenid ein Bindemittel. Dieses ist im allgemeinen Gelatine, die aber auch in an sich bekannter Weise ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische hydrophile Polymere oder auch teilweise durch hydrophobe Polymere ersetzt sein kann.

20 Daneben können die Emulsionen noch weitere Zusätze enthalten, die zur Verbesserung der photographischen und anwendungstechnischen Eigenschaften bekannt sind, beispielsweise Antischleiermittel, Matierungsmittel und Beschichtungshilfsmittel.

Für die Handhabung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien wird kein besonderer Dunkelraum mit einer speziellen Beleuchtung mehr benötigt. Sie lassen sich vielmehr für eine begrenzte Zeit bei hinreichend gedämpftem Tageslicht oder Kunstlicht verwenden, ohne daß sie eine
25 unerwünschte Schwärzung erleiden. Im Vergleich zu den nur chemisch und/oder reduktionssensibilisierten Emulsionen ist auch der Grundsleier herabgesetzt.

Die Erfindung kann zur Erzeugung von Aufzeichnungen von Röntgenstrahlenbildern, vorzugsweise auf dem Gebiet der zerstörungsfreien Materialprüfung, angewendet werden.

30 In den folgenden Ausführungsbeispielen sind die Mengen der Emulsionsbestandteile stets auf 1 Mol Silberhalogenid bezogen.

Beispiel 1

Eine Silberbromiodidemulsion (1,2 Molprozent Iodid, 20 g Gelatine) wurde nach dem Einstrahlverfahren in ammoniakalischer Lösung hergestellt und durch Flocken und Waschen von den löslichen Salzen
35 befreit. Das mittlere Kornvolumen betrug 0,16 μm^3 . Nach Zusatz von weiteren 164 g Gelatine wurde die Emulsion einer Gold-Schwefel-Reifung unterzogen und durch Zusatz von 1 g KBr und 1,2 g 5-Hydroxy-7-methyltetraazainden stabilisiert. Danach wurden zu Teilen dieser Emulsion die in Tabelle 1 aufgeführten Zusätze als einprozentige wäßrige Lösungen sowie ein übliches Beschichtungshilfsmittel zugefügt und die
40 Emulsion sowie eine äußere Gelatineschutzschicht auf beide Seiten eines Polyethylenterephthalat-Schichtträgers aufgetragen.

Die so erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden wie folgt auf ihre Licht- bzw. Röntgenempfindlichkeit geprüft:

45 Exposition:

A (Lichtempfindlichkeit): Es wurde ein Elektrolumineszenz-Sensitometer mit einem Emissionsmaximum bei 445 nm und einem photographisch hergestellten Absorptionskeil verwendet, bei dem sich die Dichten aufeinanderfolgender Stufen um jeweils 0,15 unterschieden.

50 B (Röntgenempfindlichkeit): Die Exposition erfolgte bei einer Röhrenspannung von 73 kV und Filterung mit 1 mm Aluminium aus einem Abstand von 150 cm hinter einer Aluminiumtreppe mit 4 mm Stufenhöhe.

Verarbeitung:

55 Alle Proben wurden in einer handelsüblichen Entwicklungsmaschine mit üblichen Verarbeitungsmitteln in einem 90 s-Prozeß verarbeitet.

Auswertung:

EP 0 518 323 A1

Von jeder Probe wurde aufgrund von Dichtemessungen eine Schwärzungskurve konstruiert und die für die Dichte 1 über Schleier erforderliche Belichtung ermittelt. Die Kehrwerte dieser Belichtungen wurden auf den Wert 100 für die Vergleichsprobe bezogen und als Empfindlichkeit angegeben.

5

Tabelle 1

Probe	Emulsionszusätze Reduktionssensibilis.	Metallsalz	Empfindlichkeit bei Exposition	
			A	B
10 A	-	-	100	100
B	50 mg Cystein	-	126	100
C	-	60 mg CuCl ₂	55	100
D	50 mg Cystein	60 mg CuCl ₂	6	96
15 E	-	100 mg FeCl ₃	76	98
F	50 mg Cystein	100 mg FeCl ₃	9	94
G	-	100 mg ZnCl ₂	80	100
H	50 mg Cystein	100 mg ZnCl ₂	32	95

20 Man sieht, daß sich bei einer nur chemisch sensibilisierten Emulsion die Empfindlichkeit in zu erwartender Weise durch den Zusatz des Metallsalzes höchstens etwa halbiert, während die zusätzlich mit Cystein reduktionssensibilisierte Probe durch den gleichen Zusatz überraschenderweise um einen Faktor bis zu 20 weniger empfindlich wird. Dabei ändert sich die Röntgenempfindlichkeit praktisch nicht.

25 Beispiel 2

Eine wie im Beispiel 1 hergestellte Emulsion wurde vor der chemischen Reifung geteilt. Ein Teil (A) wurde einer Gold-Schwefel-Reifung unterzogen, dem andere Teil (B) wurden bei der Gold-Schwefel-Reifung noch 50 mg Cystein als Reduktionssensibilisator zugefügt. Nach Zugabe der Stabilisatoren und Beschich-
 30 tungshilfsmittel wurden beiden Proben nochmals geteilt und ein Teil (1) ohne weiteres wie im Beispiel 1 auf einen Schichträger aufgetragen. Der andere Teil (2) erhielt vor dem Auftragen noch einen Zusatz von 60 mg Kupfer-(II)-chlorid. Die Prüfung und Auswertung erfolgte wie im Beispiel 1. Tabelle 2 zeigt, daß man praktisch gleiche Ergebnisse wie im Beispiel 1 erhält, wenn der Reduktionssensibilisator bereits während der chemischen Reifung zugegen ist.

35

Tabelle 2

Probe	Reduktionssensibilis.	Metallsalz	Empfindlichkeit bei Exposition	
			A	B
40 A1	-	-	100	100
A2	-	+	60	100
B1	+	-	130	103
45 B2	+	+	8	98

Beispiel 3

50 Eine Emulsion wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, verarbeitet und geprüft. Teile der Emulsion wurden vor dem Auftragen mit 60 mg CuCl₂ (Probe 2) sowie mit einer Mischung aus 60 mg CuCl₂ und 30 mg Cystein (Probe 3) versetzt. Tabelle 3 zeigt, daß man erfindungsgemäße Ergebnisse auch dann erhält, wenn Reduktionssensibilisator und Metallsalz gleichzeitig zugegeben werden.

55

Tabelle 3

Probe	Zusätze	Empfindlichkeit bei Exposition	
		A	B
1	Keine	100	100
2	Kupferchlorid	55	95
3	Kupferchlorid + Cystein	6	95

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines radiographischen Aufzeichnungsmaterials mit einer Silberhalogenidemulsion, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silberhalogenidemulsion zusätzlich zur chemischen Reifung einer Reduktionssensibilisierung unterwirft und daß man der Emulsion zusätzlich zu einem gegebenenfalls zur chemischen Sensibilisierung verwendeten Edelmetallsalz ein weiteres Metallsalz zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionssensibilisierung durch Digerieren der Emulsion nach Zusatz einer Verbindung aus der von Thiazolidincarbonsäure, Cystein, Zinn-(II)-chlorid, Hydrazinsulfat, Glutardialdehyd, Glutardialdehydbisulfit und Formamidinsulfinsäure gebildeten Gruppe durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Metallsalz ein Salz eines Metalls aus der Gruppe Eisen, Kupfer und Zink ist.
4. Radiographisches Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem Träger und mindestens einer strahlenempfindlichen Schicht aus einer Silberhalogenidemulsion, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion sowohl einer chemischen Reifung als auch einer Reduktionssensibilisierung unterworfen wurde und daß sie außer einem gegebenenfalls zur chemischen Sensibilisierung verwendeten Edelmetallsalz ein weiteres Metallsalz Metallsalz enthält.
5. Verwendung eines nach einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellten Materials oder eines Materials nach Anspruch 4 zur Herstellung von Röntgenbildern.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 9837

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 404 142 (FUJI PHOTO FILM CO.) 27. Dezember 1990 * siehe Ansprüche und Beschreibung, Seite 21, Zeilen 39-41 *	1-5	G03C5/16
D,A	--- JOURNAL OF INFORMATION RECORDING MATERIALS Bd. 14, Nr. 6, 1986, BERLIN, DDR Seiten 427 - 431; S. GAHLER, G. ROEWER, E. BERNDT: 'Metallionen in photographischen Silberhalogenidsystemen' -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MUENCHEN		Abschlußdatum der Recherche 21 SEPTEMBER 1992	Prüfer GUILLEMOIS F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			