

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 706 084 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**10.04.1996 Patentblatt 1996/15**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **G03C 5/16**

(21) Anmeldenummer: **95115494.7**

(22) Anmeldetag: **30.09.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT**

(30) Priorität: **07.10.1994 DE 4435876**

(71) Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS  
(DEUTSCHLAND) GMBH  
D-61343 Bad Homburg v.d.H. (DE)**

(72) Erfinder:

- **Müssig-Pabst, Thomas, Dr.  
D-60318 Frankfurt/Main (DE)**
- **Schmidt, Manfred Anfried  
D-63128 Dietzenbach (DE)**

(54) **Schnellverarbeitbares photographisches Aufzeichnungsmaterial für die medizinische Radiographie**

(57) Die Erfindung betrifft ein schnellverarbeitbares photographisches Aufzeichnungsmaterial für die medizinische Radiographie, das innerhalb von 30 bis 60 Sekunden in einer Filmentwicklungsmaschine verarbeitbar ist und sehr gute photographische und physikalische Eigenschaften besitzt. Das Aufzeichnungsmaterial weist

- A) einen Silberauftrag von mindestens 5 g/m<sup>2</sup>,
- B) ein gewichtsmäßiges Verhältnis von Bindemittelauftrag in der Silberhalogenidemulsionsschicht zu Silberauftrag von mindestens 1,1,
- C) ein mittleres Kornvolumen der verwendeten Silberhalogenidemulsion von weniger als 0,35 μm<sup>3</sup> und
- D) eine Prozeßwasseraufnahme unter 20 g/m<sup>2</sup> auf.

**EP 0 706 084 A1**

**Beschreibung**

Gegenstand der Erfindung ist ein schnellverarbeitbares photographisches Aufzeichnungsmaterial für die medizinische Radiographie, das sich durch eine schnelle Verarbeitbarkeit bei sehr guten photographischen und physikalischen Eigenschaften auszeichnet.

In der medizinischen Radiologie werden photographische Aufzeichnungsmaterialien die auf beiden Seiten eines Trägers jeweils mindestens eine strahlungsempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten (nachfolgend als Röntgenfilme bezeichnet) in Kombination mit Verstärkerfolien verwendet. Physikalische und photographische Eigenschaften der Röntgenfilme bestimmen dabei deren Eignung zur sicheren Diagnose von Erkrankungen durch den Radiologen.

Neben gleichbleibend hohen Qualitätsanforderungen an moderne Röntgenfilme ist auch die schnelle Verfügbarkeit der daraus entwickelten Röntgenbilder von Bedeutung, beispielsweise von Aufnahmen, die während Operationen aufgenommen werden und Hinweise auf den weiteren Verlauf von Operationen geben sollen.

Desweiteren werden in Krankenhäusern oder großen Arztpraxen häufig Bildaufnahmen von mehreren Aufnahme-geräten wie beispielsweise Röntgenapparat, Laserkamera, Gerät für Monitorphotographie und Kopiergerät für Röntgenfilme in der gleichen Filmentwicklungsmaschine verarbeitet. Daher ist eine möglichst kurze Verarbeitungszeit der Filmentwicklungsmaschine für Röntgenfilme sowie andere in den entsprechenden Krankenhäusern und Arztpraxen von weniger als 60 Sekunden erwünscht.

Die Verarbeitungszeit eines photographischen Filmes hängt entscheidend von der Zusammensetzung des jeweiligen Filmes, dem Aufbau und der Betriebsweise der jeweiligen Filmentwicklungsmaschine und der in der Filmentwicklungsmaschine verwendeten Entwicklerlösung sowie Fixierbad ab. Alle Parameter wie beispielsweise die Trocknergeometrie und Trocknungszeit der Filmentwicklungsmaschine oder die Prozeßwasseraufnahme des entsprechenden photographischen Filmes, welche die Trocknung der photographischen Filme in der Filmentwicklungsmaschine beeinflussen, sind dabei von besonderer Bedeutung.

Die Verarbeitungszeit ist hierbei definiert als die Zeit, die ein Röntgenfilm im Standardformat von 0,35 X 0,35 m Kantenlänge für den Durchlauf durch eine Filmentwicklungsmaschine benötigt, beginnend mit dem Einzugsbeginn des Röntgenfilmes und endend mit der vollständigen Freigabe des entwickelten Röntgenbildes. Diese Zeitspanne wird in der Literatur auch als "nose to drop" bezeichnet.

Ein photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial gilt als schnellverarbeitbar, wenn es innerhalb von 30 bis 60 Sekunden in einer Filmentwicklungsmaschine verarbeitbar ist.

Ein Beispiel für eine für diese Verarbeitung geeignete Rollenentwicklungsmaschine sowie eine Rezeptur für einen darin verwendbaren Entwickler sowie ein Fixierbad ist in EP-A 02 38 271 beschrieben.

Zur Verringerung der Verarbeitungszeit von photographischen Filmen wurde die Verminderung des Gesamtgelatineauftrags in EP-A 02 48 390 auf einen Bereich von 2,2 bis 3,1 g/m<sup>2</sup> pro Seite vorgeschlagen. Dadurch werden aber bestimmte Eigenschaften von Röntgenfilmen wie beispielsweise Naßdruck, Kratzsensibilisierung, Körnigkeit und Druckdesensibilisierung sowie die Bildqualität des mit diesem Material hergestellten Bildes verschlechtert.

Als weiterer Weg zur Reduktion der Verarbeitungszeit von Röntgenfilmen wurde die Verminderung der Quellung des Bindemittels durch stärkere Vernetzung vorgeschlagen. Diese Maßnahme hat aber eine Verschlechterung von photographischen Eigenschaften wie Gradation, Empfindlichkeit und maximale Bildschwärze zur Folge.

Eine gleichzeitige Verminderung von Bindemittel- und Silberhalogenidauftrag im Aufzeichnungsmaterial führt zu einer niedrigeren maximalen Bildschwärze und einer verstärkten Durchbelichtung und damit zu einer schlechteren Bildschärfe des damit hergestellten Bildes. Dies kann durch die Verwendung von Filterfarbstoffen nur ungenügend kompensiert werden, da die Filterfarbstoffe bei der angestrebten kurzen Verarbeitungszeit nicht vollständig auswaschbar sind und somit die Bildfarbe des so hergestellten Röntgenbildes negativ beeinflussen.

Als weiterer Weg zur schnelleren Verarbeitung von Röntgenfilmen wurde der Einsatz von während des Entwicklungsprozesses auswaschbaren Polymeren wie Polyacrylamid und/oder Saccharose in der Silberhalogenid- bzw. Schutzschicht in EP-A 02 59 855 vorgeschlagen.

Die auswaschbaren Polymere verschmutzen aber die Prozessorflüssigkeiten und sind daher von Nachteil. Weiterhin besitzen solche Filme mit einem niedrigem gewichtsmäßigen Verhältnis von nichtauswaschbaren Bindemittel zu Silber schlechte Naßdruckeigenschaften.

Bisher wurde kein photographisches Aufzeichnungsmaterial für die medizinische Radiologie gefunden, das sowohl innerhalb von 60 Sekunden mit einer Rollenentwicklungsmaschine verarbeitbar ist und auch sehr gute physikalischen und photographischen Eigenschaften sowie eine hohe Bildqualität besitzt.

Die bisher vorgeschlagenen photographischen Aufzeichnungsmaterialien für die medizinische Radiologie, welche innerhalb von 60 Sekunden verarbeitbar sind, weisen zudem unterschiedliche sensitometrische Daten in Abhängigkeit von der Verarbeitungszeit auf. Dies ist in der Anwendung unerwünscht, da für unterschiedliche Verarbeitungsgeschwindigkeiten verschiedene Aufnahmeparameter notwendig werden.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines photographischen Aufzeichnungsmaterials für die medizinische Radiographie, welches sehr gute photographische und physikalische Eigenschaften besitzt und in weniger als 60 Sekunden in einer Rollenentwicklungsmaschine verarbeitbar ist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein schnellverarbeitbares photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial für die medizinische Radiographie gemäß Anspruch 1.

Unter Bindemittelauftrag bzw. Silberauftrag wird das Gewicht der Summe der Bindemittel bzw. das Gewicht an Silber in Form seiner Ionen in den die Silberhalogenidkristalle enthaltenden Schichten, bezogen auf die Flächeneinheit des photographischen Silberhalogenidmaterials verstanden. Unberücksichtigt bleiben bei der Berechnung des Bindemittelauftrags also die Bindemittel, die in den Hilfsschichten des photographischen Silberhalogenidmaterials enthalten sind. Die Werte für den Bindemittel- oder Silberauftrag sind in Gramm/Quadratmeter angegeben und beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf die Gesamtheit aller Silberhalogenid enthaltenden Schichten des Aufzeichnungsmaterials.

Geeignet für das erfindungsgemäße schnellverarbeitbare photographische Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial ist ein Silberauftrag von mindestens 5g/m<sup>2</sup>. Bevorzugt wird ein Silberauftrag von mindestens 5,2 g/m<sup>2</sup> verwendet. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 5,2 bis 6,0 g/m<sup>2</sup>.

In einer bevorzugten Ausführung enthält das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial auf jeder Seite des Trägers mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht. Besonders bevorzugt ist dabei ein Aufzeichnungsmaterial, welches auf jeder Seite des Substrates mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht enthält und die Silberhalogenidemulsionsschichten auf beiden Seiten des Substrats sich weitgehend gleichen.

Der Silberauftrag kann beispielsweise über die Silberhalogenidkonzentration in der Silberhalogenidemulsion und die Schichtdicke der Silberhalogenidemulsionsschicht beziehungsweise Silberhalogenidemulsionsschichten eingestellt werden.

Beispiele für Bindemittel, welche in den verschiedenen Schichten des Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials Verwendung finden können, sind synthetische Polymere wie Polymerisate oder Copolymerisate aus Vinylalkohol, N-Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylimidazol, Vinylpyrazol sowie natürliche Polymere wie Casein, Gelatine(sauer oder alkalisch aufgeschlossen, aus Rinderknochen oder Schweinehäuten hergestellt), Cellulose und Cellulosederivate, Alginate, Albumin, Stärke, sowie modifizierte Polymere wie Hydroxyethylcellulose, hydrolysierte Gelatine, chemisch modifizierte Gelatine wie beispielsweise beschrieben in EP-A 03 75 522, chemisch modifizierte und hydrolysierte Gelatine wie beispielsweise beschrieben in DE-B 21 66 605 und U.S. 3,837,861.

In den einzelnen Schichten können auch Mischungen von Bindemitteln Verwendung finden. Bevorzugter Hauptbestandteil einer Bindemittelmischung oder alleiniges Bindemittel in den Schichten von photographischen Aufzeichnungsmaterialien kann beispielsweise Gelatine sein.

Als Schutzkolloid für die Silberhalogenidkristalle und Bindemittel in der Emulsionsschicht wird bevorzugt alkalisch aufgeschlossene Rinderknochengelatine verwendet. Diese kann ionenausgetauscht oder auch nicht ionenausgetauscht sein.

Bevorzugt wird in der Silberhalogenidemulsion ein gewichtsmäßiges Verhältnis von Bindemittel oder Bindemittelmischung zu Silber von mindestens 1,1 verwendet. Besonders bevorzugt ist dabei ein Verhältnis zwischen 1,1 und 1,4.

Dieses Verhältnis wird beispielsweise während der Herstellung der Silberhalogenidemulsion über die zuzugebende Menge an Bindemittel relativ zur Silbermenge eingestellt.

Unter Kornvolumen einer Silberhalogenidemulsion wird das mittlere Kolnvolumen verstanden. Damit lassen sich auch unterschiedliche Kornformen wie Sphären, Kuben, Oktaeder oder Platten geeignet miteinander vergleichen.

Erfindungsgemäß werden im wesentlichen Silberhalogenidemulsionen verwendet, deren mittleres Kornvolumen unter 0,35 µm<sup>3</sup> liegt. Der bevorzugte Bereich liegt dabei zwischen 0,05 und 0,35 µm<sup>3</sup>.

Die Korngröße oder das Kornvolumen kann mit Hilfe von verschiedenen Methoden wie beispielsweise mit Hilfe von Elektronenmikroskopaufnahmen der entsprechenden Emulsion oder nach dem in DE 20 25 147 beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

Die Prozesswasseraufnahme PWP eines photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials kann beispielsweise nach dem in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Verfahren bestimmt werden. Eine weitere Methode ist in der Europäischen Patentschrift EP-A 03 08 193 beschrieben. Erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien weisen eine Prozesswasseraufnahme von weniger als 20 g Wasser pro Quadratmeter Aufzeichnungsmaterial auf. Bevorzugt wird jedoch ein Aufzeichnungsmaterial verwendet, welches einen PWP von weniger als 18 g Wasser /m<sup>2</sup> aufweist.

Die Prozesswasseraufnahme eines photographischen Aufzeichnungsmaterials kann beispielsweise über die zur Härtung der in dem Aufzeichnungsmaterial befindlichen Schichten verwendeten Menge von Härtungsmitteln eingestellt werden. Die dazu erforderliche Härtermittelmenge kann beispielsweise mit Hilfe von Reihenversuchen mit unterschiedlichen Härtermittelmengen ermittelt werden.

Die Silberhalogenidkörner in der Silberhalogenidemulsion können eine regelmäßige Kristallform wie Kuben, Oktaeder, Kubooktaeder oder Tetraeder, eine unregelmäßige Form wie Platten oder Sphären oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Formen aufweisen. Bevorzugt werden Silberhalogenidemulsionen verwendet, welche im wesentlichen Körner mit einer regelmäßigen Kristallform und/oder sphärenförmige Silberhalogenidkörner enthalten. Besonders

bevorzugt sind dabei Silberhalogenidemulsionen welche im wesentlichen sphärenförmige Silberhalogenidkörner enthalten.

Kuben, Oktaeder, Kubooktaeder und Einfachzwillinge mit (111) und/oder (100) Begrenzungsflächen weisen ein durchschnittliches Verhältnis von kleinster zu größter Abmessung (Aspektverhältnis) zwischen 1,0 : 1,1 und zu 2,0 auf und können als angenähert sphärisch betrachtet werden.

Sphärische Silberhalogenidkristalle weisen ein Verhältnis von kleinster zu größter Abmessung zwischen 1,0 : 1,1 und 1,0 : 1,0 auf. Plattenförmigen Silberhalogenidkristallen weisen ein Aspektverhältnis von mindestens 1,0 : 2,0 auf.

Das photographische Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial kann auf beiden Seiten des Substrates neben Emulsionsschichten Hilfsschichten wie beispielsweise haftvermittelnde Schichten, Schutzschichten, Zwischenschichten, Antistatiksichten sowie Farbstoffe enthaltende Schichten enthalten.

Als Schutzschicht wird die am weitesten von der Unterlage entfernte, üblicherweise kein Silberhalogenid enthaltende Schicht bezeichnet. Solche Schutzschichten enthalten neben Bindemitteln und oberflächenaktiven Stoffen gegebenenfalls auch andere Stoffe, welche die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften von photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien beeinflussen. Zu diesen Stoffen gehören beispielsweise Gleitmittel, Perfluoralkylgruppen enthaltende oberflächenaktive Stoffe, Latizes (polymere organische Teilchen), feinteilige kristalline SiO<sub>2</sub>-Dispersionen, Mattierungsmittel (Abstandhalter), Härtungsmittel, antistatisch wirkende Stoffe sowie Konservierungsmittel.

Der Bindemittelauftrag liegt für Emulsionsschichten üblicherweise zwischen 0,5 g/m<sup>2</sup> und 10,0 g/m<sup>2</sup> für Schutzschichten zwischen 0,5 g/m<sup>2</sup> und 5,0 g/m<sup>2</sup> und für Zwischenschichten zwischen 0,1 g/m<sup>2</sup> und 5,5 g/m<sup>2</sup>.

Die photographischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Während der Herstellung und/oder physikalischen Reifung der Silberhalogenidemulsion können Metallionen wie beispielsweise solche von Cadmium, Zink, Thallium, Quecksilber, Iridium, Rhodium sowie Eisen oder deren Komplexe zugegen sein.

Die Silberhalogenidemulsion kann Silberhalogenidkristalle bestehend aus Silberbromid, Silberbromojodid, Silberchlorobromojodid oder Silberchlorobromid enthalten. Bevorzugt wird eine Silberhalogenidemulsion verwendet, welche Silberbromojodid mit einem Anteil von maximal 5% Jodid bezogen auf den Halogenidanteil enthält.

Nach abgeschlossener Kristallbildung oder auch schon zu einem früheren Zeitpunkt werden die löslichen Salze aus der Emulsion entfernt, zum Beispiel durch Nudeln und Waschen, durch Flocken und Waschen, durch Ultrafiltration oder mit Hilfe von Ionenaustauschern.

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid-, und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Bei der chemischen Sensibilisierung können chemische Sensibilisatoren wie beispielsweise aktive Gelatine, Schwefel-, Selen- oder Tellurverbindungen, Salze oder Komplexe von Gold, Platin, Rhodium, Palladium, Iridium, Osmium, Rhenium, Ruthenium alleine oder in Kombination Verwendung finden. Verfahrensweisen sind zum Beispiel bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) oder in T. H. James, The theory of the photographic process, 4th ed., Macmillan Publishing Co., Inc., New York, S. 149-160 und den darin zitierten Publikationen beschrieben.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien können die hydrophile Bindemittel enthaltenden Schichten organische oder anorganische Härtungsmittel enthalten. Die Härtung einer Schicht kann auch bewirkt werden, indem die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält, wie es beispielsweise in DE-A 38 36 945 beschrieben ist. Das Härtungsmittel kann im Verlauf der Herstellung von Emulsionslösungen und/oder Gießlösung für Hilfsschichten zugesetzt werden. Eine weitere mögliche Zugabeform ist das Injizieren einer Lösung des Härtungsmittels in mindestens eine Emulsions- oder Gießlösung während dessen Transports vom Vorratskessel zur Gießeinrichtung.

Beispiele für solche in photographischen Aufzeichnungsmitteln verwendbaren Härtungsmittel sind Chromsalze wie Chromalaun, Aldehyde wie Formaldehyd, Glyoxal und Glutaraldehyd, N-Methylolverbindungen wie N,N'-Dimethylolharnstoff, reaktive Vinylgruppen tragende Verbindungen wie 1,3-Bis-(vinylsulfonyl)-2-propanol, Bis-(vinylsulfonyl)methylether, N,N',N''-trisacryloylhexahydrotriazin, polymere Härtungsmittel wie beispielsweise in DE-C 32 23 621 beschrieben, 1,3-Bis-carbamoylimidazoliumverbindungen wie in DE-B 41 19 982 beschrieben oder Carbamoylpyrimidiniumverbindungen wie beispielsweise in DE-C 23 17 677 beschrieben.

In der Silberhalogenidemulsion können spektrale Sensibilisatoren wie beispielsweise Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Hemicyaninfarbstoffe, Styrylfarbstoffe enthalten sein. Es kann ein spektraler Sensibilisator alleine oder eine Kombination verwendet werden.

In der Silberhalogenidemulsion können Stoffe zur Stabilisierung der Emulsion gegen Schleierbildung oder zur Stabilisierung anderer photographischer Eigenschaften wie beispielsweise Benzothiazoliumsalze, Nitroindazole, Nitrobenzimidazole, Mercaptothiazole, Mercaptobenzothiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptothiadiazole, Chlorobenzimidazole, Bromobenzimidazole, Aminotriazole, Benzotriazole, Nitrobenzotriazole, Mercaptopyrimidine, Mercaptotriazine, Thioketoverbindungen wie zum Beispiel Oxazolinthion, Azaindene wie Triazainen und Tetraazainden

wie das besonders bevorzugte 5-Hydroxy-7-methyl-1,3,3a,4,-tetraazainden, und Mercaptotetrazole wie zum Beispiel 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol für sich alleine oder in Kombination mit anderen Stoffen dieser Gruppe Verwendung finden.

In der Silberhalogenidemulsion sowie in den Gemischen zur Herstellung der Hilfsschichten können sich oberflächenaktive Stoffe für verschiedene Zwecke befinden, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrostatischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung von photographischen Charakteristika (zum Beispiel Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen wie beispielsweise Saponin finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside welche Oligo- oder Polyoxyalkylengruppen enthalten, Glycerinverbindungen und Glycidolverbindungen, kationische Tenside, zum Beispiel höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen, und andere heterozyklische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, zum Beispiel Karbonsäure-, Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside wie zum Beispiel Aminosäure- und Aminosulphonsäureverbindungen sowie Schwefel- und Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

Die verschiedenen Schichten des photographischen Aufzeichnungsmaterials können Filterfarbstoffe wie Oxonol-farbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Phtalocyanine und Azofarbstoffe enthalten.

Der Träger des photographischen Aufzeichnungsmaterials kann aus einer transparenten und gegebenenfalls blau eingefärbten Kunststoffolie bestehen, die aus Polyethylenterephthalat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Polystyrol, oder Polycarbonat hergestellt wurde.

Die Oberfläche des Trägers wird bevorzugt vor einer ersten Beschichtung zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften durch Coronarentladung behandelt.

Verschiedene Gießverfahren können zur Herstellung des photographischen Aufzeichnungsmaterials Verwendung finden. Beispiele hierfür sind Vorhanggießen, Kaskadengießen, Tauchgießen, Anspülgießen, Schlitzgießen. Es können gegebenenfalls mehrere Schichten gleichzeitig aufgebracht werden.

Eine generelle Übersicht über photographische Silberhalogenidemulsionen, deren Herstellung, Zusätze, Verarbeitung und Verwendung ist in Research Disclosure, Vol. 308, Nummer 308119, 1989 sowie in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Band 20A, Seiten 1 bis 159, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1992 und in den jeweils aufgeführten Zitaten gegeben. Research Disclosure wird von Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley Annex, 21a North Street, Elmsworth, Hampshire P010 7DQ, England herausgegeben.

Standardverfahren zur Belichtung und Verarbeitung sowie zur Qualitätssicherung in der radiologischen Praxis sind in "Bildqualität in der Röntgendiagnostik", herausgegeben von H.-S. Stender und F.-E. Stieve, Deutscher Ärzte-Verlag Köln, 1990 beschrieben.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen schnellverarbeitbaren photographischen Aufzeichnungsmaterials besteht in der Eigenschaft, sowohl bei einer Verarbeitungszeit von 90 Sekunden als auch bei einer Verarbeitungszeit von weniger als 60 Sekunden eine vergleichbare Sensitometrie aufzuweisen.

Das erfindungsgemäße schnellverarbeitbare photographische Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial weist zudem eine verbesserte visuelle Auflösung, eine verbesserte Bildsilberfarbe, eine besonders gute Naßkratzfestigkeit sowie verbesserte Naßdruckeigenschaften auf.

#### Ausführungsbeispiele:

Es wurde eine Silberhalogenidemulsion A unter Verwendung von sphärischen Silberbromidjodidkörnern (2% Jodidanteil) mit einem mittleren Kornvolumen von  $0,09 \mu\text{m}^3$  hergestellt, wobei das Verhältnis der gewichtsmäßigen Anteile von Bindemitteln zu Silber 1,4 betrug. Die Emulsion und eine Mischung zur Herstellung einer Schutzschicht wurde gleichmäßig beidseitig auf einer beidseitig mit einer Haftschrift versehenen Polyesterunterlage aufgebracht und getrocknet. Die Mischung zur Herstellung einer Schutzschicht bestand im wesentlichen aus einer wäßrigen Gelatinelösung und enthielt weiterhin Netzmittel und Formaldehyd als Härtungsmittel. Die Schichten auf beiden Seiten einer Filmprobe wiesen jeweils den gleichen Silber- und Bindemittelauftrag auf und wurden jeweils mit der jeweils gleichen Härtermittelmenge gehärtet. Dabei wurde die verwendete Härtungsmittelmenge und der Naßauftrag der beiden Schichten so gewählt, daß die in Tabelle 1 beschriebenen Silberaufträge und Prozesswasseraufnahmewerte PWP der beiden Filmproben A1 und A2 sowie ein Gelatineauftrag der Schutzschicht jeweils pro Seite von  $1,2 \text{ g/m}^2$  erzielt wurden.

Weiterhin wurde eine Silberhalogenidemulsion B unter Verwendung von sphärischen Silberbromidjodidkörnern (2% Jodidanteil) mit einem mittleren Kornvolumen von  $0,22 \mu\text{m}^3$  hergestellt, wobei das Verhältnis der gewichtsmäßigen Anteile von Bindemitteln zu Silber 1,15 betrug. Die Emulsion wurde zusammen mit einer Mischung zur Herstellung einer über der Emulsionsschicht befindlichen, im wesentlichen Gelatine enthaltenden Schutzschicht und unter Verwendung von Formaldehyd als Härtungsmittel zu den Filmproben B1 und B2 so wie für die Filmproben A1 und A2 beschrieben aufgebracht und getrocknet, so daß die in Tabelle 1 beschriebenen Silberaufträge und Prozesswasseraufnahmewerte PWP erzielt wurden und der Gelatineauftrag der Schutzschicht jeweils pro Seite  $1,36 \text{ g/m}^2$  betrug.

**EP 0 706 084 A1**

Das mittlere Kornvolumen wurde jeweils mit dem in der deutschen Patentschrift DE 20 25 147 beschriebenen Verfahren bestimmt.

Die Prozesswasseraufnahmewerte PWP der Filmproben wurde bestimmt, indem ein Blatt des zu untersuchenden Aufzeichnungsmaterials ohne Gießränder oder unbegossenen Stellen zuerst vollflächig mit einer dem Sättigungsbereich der Schwärzungskurve entsprechenden Belichtung exponiert, mit einer Rollentwicklungsmaschine Kodak Prozessor M8, bei der die hintere Abdeckung und das obere Umlenkwellen hinter der Wässerung entfernt wurde, beschickt mit einer Entwicklerlösung und einem Fixierbad folgender Zusammensetzung:

Entwickler:		Fixierbad:	
Hydrochinon	24,0 g/l	Ammoniumthiosulfat	130,0 g/l
Phenylpyrazolidon	0,75 g/l	Natriumsulfit, wasserfrei	10,0 g/l
Natriumsulfit, wasserfrei	60,0 g/l	Borsäure	7,0 g/l
Natriummetaborat	33,0 g/l	Essigsäure (90 gew.%)	5,5 g/l
Natriumhydroxid	19,0 g/l	Natriumacetat Trihydrat	25,0 g/l
Kaliumbromid	10,0 g/l	Aluminiumsulfat X 18 H <sub>2</sub> O	9,0 g/l
6-Nitrobenzimidazol	0,5 g/l	Schwefelsäure (60 gew.%)	5,0 g/l
Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure	3,5 g/l	Wasser zum Auffüllen auf 1 Liter	
Glutaraldehydnatriumbisulfit	15,0 g/l		
Wasser zum Auffüllen auf 1 Liter			

im RP-Prozess (90 Sekunden Durchlaufzeit; Entwicklerbadtemperatur 34°) verarbeitet und direkt nach der Wässerung entnommen, im nassen Zustand gewogen, getrocknet und im trockenen Zustand erneut gewogen wurde. Die Gewichts­differenz, dividiert durch die Fläche ist als Prozesswasseraufnahme PWP des Aufzeichnungsmaterials in Gramm Wasser pro Quadratmeter Film angegeben.

Tabelle 1

Filmprobe	A1	A2	B1	B2
Ag-Auftrag [g/m <sup>2</sup> ]	4,4	5,2	5,2	6,0
Bindemittel/Ag	1,4	1,4	1,15	1,15
PWP [g/m <sup>2</sup> ]	25	15	27	19

Die sensitometrischen Daten für die Empfindlichkeit, maximale Bildschwärze (D-Max) und Mittelgradient wurden durch standardisierte Belichtung und Verarbeitung erhalten und sind in den Tabellen 2 und 3 dargestellt. Zahlenwerte in Klammern bedeuten dabei daß der Film die Filmentwicklungsmaschine nicht hinreichend trocken verlassen hat und damit die gemessenen Daten für einen direkten Vergleich nicht geeignet sind.

Tabelle 2

Filmprobe	A1		A2	
	90	53	90	53
Verarbeitungszeit [s]	90	53	90	53
Empfindlichkeit [%]	100	(93)	100	97
D-Max [%]	100	(92)	92	94
Mittelgradient [%]	100	(103)	100	88

Vergleich wichtiger sensitometrischen Daten bei Verarbeitungszyklen von 90 und 53 Sekunden der zwei Filmproben A1 und A2.

Tabelle 3

Filmprobe	B1		B2	
	90	53	90	53
Durchlaufzeit [s]	90	53	90	53
Empfindlichkeit [%]	100	(100)	95	95
D-Max [%]	100	(100)	96	95
Mittelgradient [%]	100	(90)	97	88

Vergleich wichtiger sensitometrischen Daten bei Verarbeitungszyklen von 90 und 53 Sekunden der beiden Filmproben B1 und B2.

Die Filmproben A2 und B2 verlassen die Filmentwicklungsmaschine nach einer Verarbeitungszeit von 53 Sekunden im Gegensatz zu den Filmproben A1 und B1 trocken und weisen jeweils eine für die radiologische Verwendung geeignete Sensitometrie auf. Nach der Verarbeitung in den zwei verwendeten Verarbeitungszeiten weisen die beiden Filmproben A2 und B2 jeweils vergleichbare sensitometrische Werte für Empfindlichkeit, maximalen Bildschwärze und Gradation auf. Beide Filmproben A2 und B2 weisen zudem verglichen mit den Filmproben A1 beziehungsweise B1 eine verbesserte Naßdruckeigenschaft, eine verbesserte, also mehr in das Neutrale gehende Bildsilberfarbe, verbesserte Drucksensibilisierungseigenschaften, ein verbessertes Rauschen und eine verbesserte Bildschärfe auf.

#### Patentansprüche

1. Schnellverarbeitbares photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial für die medizinische Radiographie, bestehend aus einem Träger und darauf beidseitig aufgetragenen Silberhalogenidemulsionsschichten sowie Hilfsschichten, welches sich innerhalb von 60 Sekunden in einer Rollenentwicklungsmaschine verarbeiten läßt, dadurch gekennzeichnet, daß
  - A) der Silberauftrag mindestens 5,0 g/m<sup>2</sup> beträgt,
  - B) das gewichtsmäßige Verhältnis von Bindemittelauftrag in der Silberhalogenidemulsionsschicht zu Silberauftrag in der Silberhalogenidemulsionsschicht mindestens 1,1 beträgt,
  - C) das Kornvolumen der verwendeten Silberhalogenidkörner im Mittel unter 0,35 µm<sup>3</sup> liegt und
  - D) die Prozeßwasseraufnahme des Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials unter 20 g/m<sup>2</sup> liegt.
2. Schnellverarbeitbares photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberauftrag mindestens 5,2 g/m<sup>2</sup> beträgt.
3. Schnellverarbeitbares photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberauftrag zwischen 5,2 g/m<sup>2</sup> und 6,0 g/m<sup>2</sup> beträgt.
4. Schnellverarbeitbares photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kornvolumen der verwendeten Silberhalogenidkörner im Mittel zwischen 0,05 µm<sup>3</sup> und 0,35 µm<sup>3</sup> liegt.
5. Schnellverarbeitbares photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozesswasseraufnahme des Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials unter 18 g/m<sup>2</sup> liegt.
6. Schnellverarbeitbares photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das gewichtsmäßige Verhältnis von Bindemittelauftrag zu Silberauftrag in der Silberhalogenidemulsionsschicht zwischen 1,1 und 1,4 beträgt.
7. Schnellverarbeitbares photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Silberhalogenidemulsion im wesentlichen sphärenförmige Silberhalogenidkristalle enthält.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 5494

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 559 061 (3M) * Seite 6, Zeile 48 - Zeile 51 * * Seite 8, Zeile 33 - Zeile 34 * * Seite 8, Zeile 46 - Seite 9, Zeile 24 * ---	1-7	G03C5/16
D,Y	EP-A-0 308 193 (KONICA) * Seite 2, Zeile 39 - Zeile 49 * * Seite 3, Zeile 33 - Zeile 39 * * Seite 10, Zeile 41 - Zeile 44 * * Seite 13, Zeile 51 - Zeile 53 * * Seite 14; Tabelle 2 * * Ansprüche 9-11 * -----	1-7	
			<b>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)</b>
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4. Dezember 1995</b>	
		Prüfer <b>Magrizos, S</b>	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>		<b>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</b>	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		<b>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</b>	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		<b>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</b>	
A : technologischer Hintergrund		<b>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</b>	
O : mündliche Offenbarung		.....	
P : Zwischenliteratur		<b>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</b>	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)