

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-510964

(P2007-510964A)

(43) 公表日 平成19年4月26日(2007.4.26)

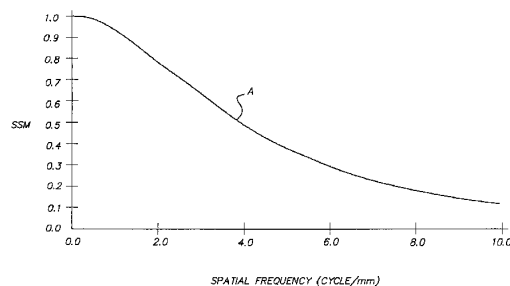
(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03C 1/46 (2006.01)	G03C 1/46	2H016
G03C 5/10 (2006.01)	G03C 5/10	2H023
G03C 5/17 (2006.01)	G03C 5/17	
G03C 1/00 (2006.01)	G03C 1/00 A	
G03C 1/035 (2006.01)	G03C 1/035 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-539735 (P2006-539735)	(71) 出願人	590000846
(86) (22) 出願日	平成16年11月8日 (2004.11.8)		イーストマン コダック カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成18年7月10日 (2006.7.10)		アメリカ合衆国, ニューヨーク14650
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/037313		, ロチェスター, ステイト ストリート3
(87) 国際公開番号	W02005/050312		43
(87) 国際公開日	平成17年6月2日 (2005.6.2)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	10/706,191		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成15年11月12日 (2003.11.12)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	10/706,574	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成15年11月12日 (2003.11.12)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100102990
(31) 優先権主張番号	10/958,738		弁理士 小林 良博
(32) 優先日	平成16年10月5日 (2004.10.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ラジオグラフィのための高スピード画像形成集成体

(57) 【要約】

改良されたコントラストおよび鮮鋭度並びに低減されたカブリを伴う画像を提供する、200以上且つ800未満の全体システム・スピードを有する対称的なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムを含んで成るラジオグラフィ画像形成集成体。画像形成集成体は、支持体の両側に、平板上ハロゲン化銀を含む少なくとも少なくとも2種類のハロゲン化銀乳剤を有する700以上のスピードを有する対称的なラジオグラフィフィルムを有する。支持体により近い乳剤は好適なクロスオーバー制御剤を含む。また画像形成集成体は、図4の基準曲線Aよりも大きい平均スクリーン鮮鋭度測定値を有する一対の燐光増感スクリーンも含む。このスクリーンは、連続的なポリエステル相とポリエステル相内に分散された無機粒子を含有するマイクロポイドとを含む反射基層を含む支持体を有することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

200以上且つ800未満のシステム・スピードを有し、そして、

A) 700以上のフィルム・スピードを有し、そして、第1及び第2の主面を有する支持体を含む対称的なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルム、ここで

前記ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムは、前記支持体第1主面上に配置された、第1及び第2のハロゲン化銀乳剤層を含む2つ又は3つ以上の親水性コロイド層を有し、そして、前記支持体第2主面上に配置された、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層を含む2つ又は3つ以上の親水性コロイド層を有し、

前記第1及び第3のハロゲン化銀乳剤層は、前記支持体のそれぞれの側の最外乳剤層であり、

前記第2及び第4のハロゲン化銀乳剤層は、クロスオーバーを15%未満に低減するのに十分なクロスオーバー制御剤を含み、そして、

B) 前記ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムの各側に配置された蛍光増感スクリーン、ここで

該スクリーン対は150以上のスクリーン・スピードを有し、そして前記スクリーン対は図4の基準曲線Aよりも大きい平均スクリーン鮮鋭度(SSM)測定値を有し、そして各スクリーンは、X線を吸収して、300 nmを上回る波長を有する電磁線を放射することができる無機燐光体を含み、前記燐光体は、支持体上の燐光体層内で高分子バインダーと混和された状態でコーティングされている、

を含んで成るラジオグラフィ画像形成集成体。

【請求項 2】

前記第1、第2、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層のそれぞれが、同じ又は異なる組成を有し、そして独立に、15以上のアスペクト比及び3.0 μm 以上の平均粒子直径を有し、そして、50 モル%以上の臭化物及び5 モル%以下のヨウ化物を含む(両方とも粒子中の総銀量を基準とする)平板状ハロゲン化銀粒子を含む、請求項1に記載の画像形成集成体。

【請求項 3】

前記第1、第2、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層内の前記平板状ハロゲン化銀粒子が、90 モル%以上の臭化物及び最大1 モル%のヨウ化物(両方とも該乳剤層内の総銀量を基準とする)を含み、アスペクト比25~45、平均粒子直径3.5 μm 以上、並びに独立して、平均厚0.06~0.16 μm を独立に有している、請求項2に記載の画像形成集成体。

【請求項 4】

前記第1、第2、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層内の前記平板状AgX粒子が、前記高分子ビヒクル混合物の総乾燥重量を基準として、0.05%以上の酸化ゼラチンを含む親水性高分子ビヒクル混合物中に分散されている、請求項1に記載の画像形成集成体。

【請求項 5】

前記第1、第2、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層内の前記平板状ハロゲン化銀粒子が、1~15%の脱イオン酸化ゼラチン中に分散されている、請求項4に記載の画像形成集成体。

【請求項 6】

前記第1のハロゲン化銀乳剤層内の銀と前記第2のハロゲン化銀乳剤層内の銀とのモル比は、1超:1であり、そして前記第3のハロゲン化銀乳剤層内の銀と前記第4のハロゲン化銀乳剤層内の銀とのモル比は、独立して1超:1であり、前記支持体の各側の高分子ビヒクルの量は、20~40 mg/dm^2 であり、そして前記支持体の各側の銀レベルは、10~25 mg/dm^2 である、請求項1に記載の画像形成集成体。

【請求項 7】

前記ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルム内の前記クロスオーバー制御剤が、クロスオーバーを12%未満に低減するのに十分な量で存在する、請求項1に記載の画像形成集成体。

【請求項 8】

前記クロスオーバー制御剤が、粒子状のメロシアニン又はオキソノール色素であり、該

色素が、 $0.75 \sim 1.5 \text{ mg/dm}^2$ の量で前記第2及び第4ハロゲン化銀乳剤層のそれぞれに存在する、請求項1に記載の画像形成集成体。

【請求項9】

前記無機燐光体が：

a) 下記式(1)：

$$M'_{(w-n)} M''_n O_w X' \quad (1)$$

(上記M'は、金属イットリウム(Y)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、又はルテチウム(Lu)のうちの1種以上であり、M''は、希土類金属、好ましくはジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)、ユウロピウム(Eu)、ホルミウム(Ho)、ネオジミウム(Nd)、プラセオジミウム(Pr)、サマリウム(Sm)、タンタルム(Ta)、テルビウム(Tb)、ツリウム(Tm)、又はイッテルビウム(Yb)のうちの1種以上であり、X'は、中央カルコゲン(S, Se又はTe)、又はハロゲンであり、nは $0.002 \sim 0.2$ であり、そしてX'がハロゲンであるときにはwは1であり、あるいはX'が中央カルコゲンであるときにはwは2である)

によって表される希土類オキシカルコゲニド及び酸ハロゲン化物燐光体、

b) ランタン酸臭化物、

c) テルビウム活性化型もしくはツリウム活性化型のガドリニウム酸化物もしくはガドリニウム酸硫化物、又は

d) 任意の酸化物と、下記式(2)：

$$MFx_{1-z} I_z u M^a X^a : yA : eQ : tD \quad (2)$$

(「M」はマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、又はバリウム(Ba)であり、「F」はフッ化物であり、「X」は塩化物(Cl)又は臭化物(Br)であり、「I」はヨウ化物であり、M^aはナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、又はセシウム(Cs)であり、X^aはフッ化物(F)、塩化物(Cl)、臭化物(Br)、又はヨウ化物(I)であり、「A」はユウロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、又はテルビウム(Tb)であり、「Q」はBeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al₂O₃、La₂O₃、In₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、GeO₂、SnO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、又はThO₂であり、「D」はバナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、又はニッケル(Ni)であり、「z」は $0 \sim 1$ であり、「u」は $0 \sim 1$ であり、「y」は $1 \times 10^{-4} \sim 0.1$ であり、「e」は $0 \sim 1$ であり、そして「t」は $0 \sim 0.01$ である)

によって特徴付けられる種の組み合わせとを含む出発材料を焼成物であるアルカリ土類金属燐光体

である、請求項1に記載の画像形成集成体。

【請求項10】

前記無機燐光体が、テルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物である、請求項9に記載の画像形成集成体。

【請求項11】

前記蛍光増感スクリーン支持体が、連続的なポリエステル第1相と、前記連続的なポリエステル第1相内に分散された第2相とを含む反射基層を含み、前記第2相が、無機粒子を含有するマイクロボイド含む、請求項1に記載の画像形成集成体。

【請求項12】

前記無機粒子が硫酸バリウム粒子である、請求項11に記載の画像形成集成体。

【請求項13】

前記ポリエステル第1相と前記第2相との屈折率の比が $1.4:1 \sim 1.6:1$ であり、前記マイクロボイドが、前記反射基層の $35 \sim 60\%$ (容積)を占め、前記反射基層が乾燥厚が $100 \sim 400 \text{ nm}$ であり、そして硫酸バリウム平均粒子サイズが $0.6 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ であり、そして総基層重量の $35 \sim 65\%$ を占める、請求項12に記載の画像形成集成体。

【請求項14】

400以上且つ800未満のシステム・スピードを有し、そして、

A) 800以上のフィルム・スピードを有し、そして、第1及び第2の主面を有する支持体を含み、X線を通すことができる対称的なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルム、ここで

10

20

30

40

50

前記ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムは、前記支持体第1主面上に配置された、第1及び第2のハロゲン化銀乳剤層を含む2つ又は3つ以上の親水性コロイド層を有し、そして、前記支持体第2主面上に配置された、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層を含む2つ又は3つ以上の親水性コロイド層を有し、

前記第1及び第3のハロゲン化銀乳剤層は、前記支持体のそれぞれの側の最外乳剤層であり、

前記第1、第2、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層のそれぞれは、同じ組成を有し、独立してアスペクト比38~45、平均粒子直径3.5 μm 以上、及び平均厚0.08~0.14 μm を有し、そして両方とも前記粒子中の総銀量を基準として、95 モル%以上の臭化物及び1 モル%以下のヨウ化物を含む（両方とも粒子中の総銀量を基準とする）平板状ハロゲン化銀粒子を含み、

前記第2及び第4のハロゲン化銀乳剤層のそれぞれは、クロスオーバーを12%未満に低減するのに十分であり且つ現像中に45秒以内で脱色される1~1.3 mg/m^2 の量で存在する粒子状オキソノール色素を、クロスオーバー制御剤として含み、

前記フィルムはさらに、前記支持体の両側に、前記ハロゲン化銀乳剤層の全ての上に被さるように配置された保護オーバーコートを含み、

前記第1、第2、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層内の前記平板状ハロゲン化銀粒子は、親水性高分子ビヒクル混合物の総乾燥重量を基準として、5%~15%の脱イオン酸化ゼラチンを含む前記親水性高分子ビヒクル混合物中に分散されており、

前記第1ハロゲン化銀乳剤層と前記第2ハロゲン化銀乳剤層との乾燥未処理厚の比が、3:1~1:1であり、そして前記第3ハロゲン化銀乳剤層と前記第4ハロゲン化銀乳剤層との乾燥未処理厚の比が、独立して、3:1~1:1であり、そして、

前記第1ハロゲン化銀乳剤層内と前記第2ハロゲン化銀乳剤層内との銀のモル比が、1.5:1~3:1であり、そして、前記第3ハロゲン化銀乳剤層内と前記第4ハロゲン化銀乳剤層内との銀のモル比が、1.5:1~3:1であり、そして、

B) 前記フィルムの両側に配置された蛍光増感スクリーン、ここで

該スクリーン対は150以上のスクリーン・スピードを有し、そして前記スクリーン対は所与の空間周波数において図4の基準曲線Aの値の1.1倍以上である平均スクリーン鮮鋭度測定(SSM)値を有し、そして各スクリーンは、X線を吸収して300 nmを上回る波長を有する電磁線を放射することができるテルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物燐光体を含み、前記燐光体は、フレキシブルな高分子支持体上の燐光体層内で高分子バインダーと混和された状態でコーティングされている、を含んで成るラジオグラフィ画像形成集成体。

【請求項15】

前記フレキシブルな高分子支持体が、連続的な二軸延伸ポリエステル第1相と、前記連続的なポリエステル第1相内に分散された第2相とを含む反射基層を含み、前記第2相が、前記反射基層の35~60%(容積)を占めるマイクロボイドから成り、そして前記マイクロボイドが平均粒子サイズが0.06~2 μm の硫酸バリウム粒子を含有し、総基層重量の35~65重量%を占める、請求項14に記載の画像形成集成体。

【請求項16】

前記ポリエステル第1相が、二軸延伸ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)又はポリ(エチレンテレフタレート)である、請求項14に記載の画像形成集成体。

【請求項17】

請求項1に記載のラジオグラフィ画像形成集成体内のラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムに露光を施し、そして前記フィルムを順次、黑白現像用組成物そして定着用組成物で処理することを含む、黑白画像を提供する方法。

【請求項18】

請求項14に記載のラジオグラフィ画像形成集成体内のラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムに露光を施し、そして前記フィルムを順次、黑白現像用組成物そして定着用組成物で処理することを含む、黑白画像を提供する方法。

10

20

30

40

50

【請求項 19】

医療診断のために黑白画像を使用することをさらに含む、請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はラジオグラフィに関する。具体的には本発明は、ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムと蛍光増感スクリーンとを有する、低減された画像形成放射線量で改善された医療診断画像を提供する超高スピード画像形成集成体に関する。

【背景技術】

【0002】

コンベンショナルな医療診断用画像形成において、その目的は、できるだけわずかなX線照射線量で、患者体内の生体構造の画像を得ることである。最速の画像形成スピードは、像様露光のための一對の蛍光増感スクリーンの間にデュアルコート型ラジオグラフィ要素を設けることにより実現される。患者を通過する露光用X線の5%以下が、デュプリタイズ型ラジオグラフィ要素内部の、潜像を形成するハロゲン化銀層によって直接的に吸着される。画像形成に関与するX線のほとんどは、蛍光スクリーン内部の燐光体粒子によって吸収される。このことは、ラジオグラフィ要素のハロゲン化銀乳剤層によってより容易に吸収される発光を誘発する。

【0003】

医療診断を目的とするラジオグラフィ要素構造の例は、米国特許第4,425,425号明細書(20 Abbott他)、同第4,425,426号明細書(Abbott他)、同第4,414,310号明細書(Dickerson)、同第4,803,150号明細書(Dickerson他)、同第4,900,652号明細書(Dickerson他)、及び同第5,252,442号明細書(Tsaur他)、及び同第5,576,156号明細書(Dickerson)、並びにリサーチディスクロージャ、第184巻、1979年8月、第18431項によって提供される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

画質及び放射線量が、フィルム-スクリーン・ラジオグラフィ複合体(又は画像形成集成体)の2つの重要な特徴である。高画質(高い分解能又は鮮鋭度)が望まれるのはもちろんであるが、しかし、患者の放射線による被爆量を最小限にすることも望まれる。従って「高30 スピード」画像形成集成体が必要となる。しかし周知の画像形成集成体の場合、2つの特徴は一般に相反する方向に進む。従って、低い放射線量(すなわち「高スピード」集成体)とともに使用することができる画像形成集成体は、画質がより劣った(より劣った分解能)画像を提供する。画像形成集成体のスピードが低ければ低いほど、一般には、必要とされる放射線量は高くなる。

【0005】

一般的なラジオグラフィに有用な画像形成集成体(又はシステム)として知られているコンベンショナルなラジオグラフィ・フィルム-スクリーン複合体のシステム・スピードは400以下であるがしかし、十分なクロスオーバー制御を欠いている。このような集成体においてより高いスピードのフィルムを使用することは、フィルムの非画像形成領域における40 カブリ又は望ましくない濃度の制御が必要となるため、有用でない場合がある。

【0006】

画質(例えば分解能又は鮮鋭度)の犠牲を最小限に抑えながら、最小限の放射線量しか必要としない、特に整形外科又は一般的な目的に有用な画像形成集成体が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、200以上であり、且つ800未満のシステム・スピードを有し、そして、

A) 700以上のフィルム・スピードを有し、そして、第1及び第2の主面を有する支持体を含む対称的なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルム、ここで

前記ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムは、前記支持体第1主面上に配置された、50

第1及び第2のハロゲン化銀乳剤層を含む2つ又は3つ以上の親水性コロイド層を有し、そして、前記支持体第2主面上に配置された、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層を含む2つ又は3つ以上の親水性コロイド層を有し、

前記第1及び第3のハロゲン化銀乳剤層は、前記支持体のそれぞれの側の最外乳剤層であり、

前記第2及び第4のハロゲン化銀乳剤層は、クロスオーバーを15%未満に低減するのに十分なクロスオーバー制御剤を含み、そして、

B) 前記ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムの各側に配置された蛍光増感スクリーン、ここで

該スクリーン対は150以上のスクリーン・スピードを有し、そして前記スクリーン対は図4の基準曲線Aよりも大きい平均スクリーン鮮鋭度測定値を有し、そして各スクリーンは、X線を吸収して、300 nmを上回る波長を有する電磁線を放射することができる無機燐光体を含み、前記燐光体は、支持体上の燐光体層内で高分子バインダーと混和された状態でコーティングされている、

を含んで成るラジオグラフィ画像形成集成体を提供する。

【0008】

好ましい態様の場合、本発明は、400以上であり、且つ800未満のシステム・スピードを有し、そして、

A) 800以上のフィルム・スピードを有し、そして、第1及び第2の主面を有する支持体を含み、そしてX線を通すことができる対称的なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルム、ここで

前記ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムは、前記支持体第1主面上に配置された、第1及び第2のハロゲン化銀乳剤層を含む2つ又は3つ以上の親水性コロイド層を有し、そして、前記支持体第2主面上に配置された、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層を含む2つ又は3つ以上の親水性コロイド層を有し、

前記第1及び第3のハロゲン化銀乳剤層は、前記支持体のそれぞれの側の最外乳剤層であり、

前記第1、第2、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層のそれぞれは、同じ組成を有し、独立してアスペクト比38~45、平均直径3.5 μm 以上、及び平均厚0.08~0.14 μm を有し、そして両方とも前記粒子中の総銀量を基準として、95 モル%以上の臭化物及び1 モル%以下のヨウ化物を含む(両方とも粒子中の総銀量を基準とする)平板状ハロゲン化銀粒子を含み、

前記第2及び第4のハロゲン化銀乳剤層のそれぞれは、クロスオーバーを12%未満に低減するのに十分であり且つ現像中に45秒以内に脱色される1~1.3 mg/m^2 の量で存在する粒子状オキソノール色素を、クロスオーバー制御剤として含み、

前記フィルムはさらに、前記支持体の両側に、前記ハロゲン化銀乳剤層の全ての上に被さるように配置された保護オーバーコートを含み、

前記第1、第2、第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層内の前記平板状ハロゲン化銀粒子は、親水性高分子ビヒクル混合物の総乾燥重量を基準として、5%~15%の脱イオン酸化ゼラチンを含む前記親水性高分子ビヒクル混合物中に分散されており、

前記第1ハロゲン化銀乳剤層と前記第2ハロゲン化銀乳剤層との乾燥未処理厚の比が、3:1~1:1であり、そして前記第3ハロゲン化銀乳剤層と前記第4ハロゲン化銀乳剤層との乾燥未処理厚の比が、独立して、3:1~1:1であり、そして、

前記第1ハロゲン化銀乳剤層内と前記第2ハロゲン化銀乳剤層内との銀のモル比が、1.5:1~3:1であり、そして、前記第3ハロゲン化銀乳剤層内と前記第4ハロゲン化銀乳剤層内との銀のモル比が、1.5:1~3:1であり、そして、

B) 前記フィルムの各側に配置された蛍光増感スクリーン、ここで

該スクリーン対は150以上のスクリーン・スピードを有し、そして前記スクリーン対は所与の空間周波数において図4の基準曲線Aの値の1.1倍以上である平均スクリーン鮮鋭度測定(SSM)値を有し、そして各スクリーンは、X線を吸収して300 nmを上回る波長を有する

10

20

30

40

50

電磁線を放射することができるテルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物燐光体を含み、前記燐光体は、フレキシブルな高分子支持体上の燐光体層内で高分子バインダーと混和された状態でコーティングされている、
を含んで成るラジオグラフィ画像形成集成体を提供する。

【0009】

本発明はまた、本発明のラジオグラフィ画像形成集成体内のラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムに露光を施し、そして前記フィルムを順次、黑白現像用組成物及び定着用組成物で処理することを含む、黑白画像を提供する方法を提供する。その結果として得られた黑白画像を医療診断のために使用することができる。

【発明の効果】

10

【0010】

いくつかの態様では、本発明は特に整形外科診察に用いることができる高精細且つ非常にシャープなラジオグラフィ画像を提供する手段を提供する。この改善された画質は、フィルムとスクリーンとの独自の組み合わせによって高い写真スピード(200以上800未満)が提供されるため、画像形成用X放射線量を増加させないで得られる。

【0011】

加えて、全ての他の望ましいセンシトメトリー特性が維持され、そして画像形成集成体のラジオグラフィ・フィルムは、コンベンショナルな処理装置内及び処理用組成物中で容易に処理することができる。

【0012】

20

これらの利点は、高スピードの対称的なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルム(700以上のフィルム・スピード)と、フィルムの互いに対向する側に配置された蛍光増感スクリーン対(150以上のスクリーン・スピード)との新規の組み合わせを用いて達成される。対称的なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムは、フィルム支持体の両側に2つのハロゲン化銀乳剤層から成る独特なセットを有し、これらのハロゲン化銀乳剤層は、特定のハロゲン化物組成、粒子サイズ、及びアスペクト比を有する平板状ハロゲン化銀粒子を含む。加えて、両側で支持体に最も近いハロゲン化銀乳剤層は、クロスオーバー制御剤を含む。好ましい態様の場合、全て4つハロゲン化銀乳剤層内の平板状粒子は、(親水性高分子バインダー混合物の総乾燥重量を基準として)0.05重量%以上の酸化ゼラチンを含む親水性高分子バインダー混合物中に分散されている。本発明の蛍光増感スクリーンとラジオグラフィ・フィルムとを独自に選択することにより、鮮鋭度が増大した画像を高スピードで(従って、より低い放射線量で)得ることができる。このような画質改善は、スクリーンSSM値が、空間周波数の範囲にわたって図4の基準曲線Aによって表される値を上回ることによって特徴付けることができる。いくつかの好ましい態様の場合、画質改善は、スクリーンSSM値が、空間周波数の範囲にわたって図5の基準曲線Aによって表される値を上回ることによって特徴付けることができる。

30

【0013】

画像形成集成体を使用される蛍光増感スクリーンのフレキシブルな支持体内に設けられた特定のマイクロボイド含有反射基層を有する好ましい態様において、更なる利点を提供される。マイクロボイド内部に好適な反射無機粒子、特に硫酸バリウム粒子が存在する。結果として、このスクリーンは、電磁線、特に350 nm ~ 450 nmの領域の輻射線に対する反射能が増大する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

用語の定義：

特に断りのない限り、「ラジオグラフィ画像形成集成体」及び「画像形成集成体」という用語は、本発明の実施態様を意味する。

【0015】

本明細書中に採用された「コントラスト」という用語は、第1基準点(1)として、最小濃度を0.25上回る濃度(D_1)を使用し、そして第2基準点(2)として、最小濃度を2.0上回る濃

50

度(D_2)を使用して、ラジオグラフィ・フィルムの特性曲線から導き出された平均コントラストを示す。この場合コントラストは、

D (すなわち1.75) ÷ $\log_{10} E(\log_{10} E_2 - \log_{10} E_1)$ であり、 E_1 及び E_2 は、基準点(1)及び(2)における露光量レベルである。

【0016】

「ガンマ」は、 $D \log E$ センシトメトリー曲線の瞬間変化率、又は任意の $\log E$ 値における瞬間コントラストとして記載される。

【0017】

「システム・スピード」は、ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムと蛍光増感スクリーンとの組み合わせ(「システム」又は画像形成集成体)に与えられた量であって、コンベンショナルなISO 9236-1:1996(E)標準を使用して計算される値を意味する。この場合、ラジオグラフィ・フィルムは、Eastman Kodak Company's Service Bulletin 30に規定された条件下で露光され、処理される。一般にシステム・スピードはこうして、1ミリGray/ K_s として定義される。 K_s は、濃度 = $1.0 + D_{min} + \text{カブリ}$ 、を達成するのに必要な空気カーマ(Gray)である。加えて、1ミリ・レントゲン(mR)は0.008732ミリ・グレイ(mGray)に等しい。例えば定義によれば、フィルム・スクリーン・システム上に入射した0.0025ミリ・グレイ(0.286 mRに等しい)が、 $D_{min} + \text{カブリ}$ を1.0上回る濃度を形成する場合、フィルム・スクリーン・システムは、スピード「400」を有すると考えられる。

【0018】

しかし、ISOスピードは、X線スペクトルに依存し、そして4つのISO条件によって異なる。システム・スピードの「スケール」バージョンを使用することが一般的である。この場合、以下では「X」と呼ばれる一对の蛍光増感スクリーンとの組み合わせで使用される下記ラジオグラフィ・フィルムAが、約0.15秒間の露光時間で、80 kV(定電位)X線スペクトルで露光され、0.5 mmの銅及び1 mmのアルミニウムでフィルタリングされる場合に、スピード値400がこのフィルムに割り当てられ、又は指定される。

【0019】

このシステムに対応するISO条件4スピードは、約500である。従って、ISO条件4スピードと本出願において使用されるシステム・スピードの定義との関係は、ほぼ比 $500/400 = 1.25$ である。すなわち、本明細書中のシステム・スピードの数値は、上記ISO 9236-1:1996(E)標準の等式7.1を使用して直接に得られた値の0.80倍である。このように、「スケール」システム・スピード値を本明細書中に使用する。しかし、これらの値を、0.80で割算することにより、ISOスピード値に換算することもできる。

【0020】

本出願において、下記例1に記載されたラジオグラフィ・フィルムAに対応する「フィルム・スピード」には、標準「400」が与えられている。ラジオグラフィ・フィルムAは、テルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物燐光体を含有する蛍光増感スクリーン対(例えば下記スクリーンX)を使用して、例1に示された条件に従って、約0.15秒間にわたって露光され処理された。このように、所与のラジオグラフィ・フィルムを使用する所与のシステムの K_s 値が、同じスクリーン並びに露光条件及び処理条件を用いた第2のフィルムの50%である場合、この第1のフィルムは、第2のフィルムよりも200 %高いスピードを有すると考えられる。

【0021】

また本出願において、以下にスクリーン「X」と呼ばれるスクリーン対に対応する「スクリーン・スピード」には、標準「400」が与えられている。各スクリーンは、テルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物燐光体を含有している。このように、所与のラジオグラフィ・フィルムを有する所与のスクリーン対を使用した所与のシステムの K_s 値が、同じフィルム並びに露光条件及び処理条件を用いた第2のスクリーン対の50%である場合、この第1のスクリーン対は、第2のスクリーン対よりも200 %高いスピードを有すると考えられる。

【0022】

10

20

30

40

50

本明細書中に記載された「スクリーン・スピード」は、ラジオグラフィ・フィルムの互いに対向する側に配置された一対のスクリーン(対称的又は非対称的)に関するものである。

【0023】

本明細書中に記載された「スクリーン鮮鋭度測定値」(SSM)は、他の条件が一定に保たれている場合に、画像鮮鋭度の視覚的外観と十分に相関することが判っているパラメーターである。

【0024】

本出願において記載された各スクリーン鮮鋭度測定は、図1に示されているような下記試験システムを使用して行われた。光学スリット20と接触した燐光体スクリーン試料15(表側スクリーン形態)上に、スリット形X線露光10を施した。X線スリット(又はマスク)25に対して光学スリット20を走査し、そしてその結果としての信号をデジタル化することにより、スクリーンから放射された光のプロファイル又は広がり45を測定した。光電子増倍管30(PMT)を使用して、光学スリット20を通る光を検出した。収集及び分析中にデータ処理を行うことにより、結果として生じた光広がりプロファイル(LSP)におけるノイズを最小化した。LSPのフーリエ変換を計算することにより、空間周波数の関数としてのSSMを提供した。

【0025】

図1において、X線スリット25として、極めて狭幅の炭化タングステン(10~15 μ 幅、0.64 cm厚、及び0.64 cm長)を使用することにより、スリット形状のX線露光10を施した。X線スリット25は、X線源に対して固定されるように保持した。先の尖った2片の工具鋼から形成された光学スリット20の頂部上に、燐光体スクリーン試料15を下向きにして(射出面)置いた。鋼は、化学処理により暗くしてあり、さらに、黒のフェルトペンで黒く塗っていた。炭素繊維カセット・パネル片(図示せず)により、燐光体スクリーン試料15を所定の位置に保持した。炭素繊維カセット・パネル片は、ばね負荷型プランジャー(図示せず)からの圧力によって押さえつけた。光学スリット20を通る光を、積分球35によって捕集し、次いで、PMT 30によってこれを検出した。燐光体スクリーン試料15と、光学スリット20と、積分球35と、PMT 30とから成る集成体を、X線スリット25に対して並進させた。光学スリット20をX線スリット25と整列させた。燐光体スクリーン試料15がX線スリット25の下方を通過するのに伴って、光学スリット20を通る光は、燐光体スクリーン試料15内部の横方向の光の広がりプロファイルに従って変化した。

【0026】

この試験には、任意の好適なX線源を使用することができる。本出願に記載されたデータを得る際のX線源は、商業的に入手可能なTorrex 120D X線検査システムであった。このシステム内部では、集成体全体を保持する線形並進テーブルは、コンピューター制御下(任意の好適なコンピューターを使用することができる)にあった。積分球35は4インチ(10.2 cm)直径を有し、好適に反射性であった。このような1つの積分球は、Labsphereから得ることができた。光学スリット20から光を受容する積分球35の頂部は、直径1インチ(2.54 cm)であった。PMT 30のために使用される側部も直径1インチ(2.54 cm)であった。任意の好適なPMTを使用することができるが、我々は広範囲のUV応答のための石英窓を有するHamamatsu 81925を使用した。これは直径1インチ(2.54 cm)であり、極めてコンパクトなダイノード鎖を有するので、PMTの長さが最小化された。0-1 kV電源(図示せず)によってPMT 30に高電圧を供給した。1 kHz周辺の単純な単一TC帯域幅制限を有するトランスインピーダンス増幅器(図示せず)を構成した。300ヘルツの帯域幅で設定された24 dB/オクターブ活性フィルターを使用して、PMT 30からの信号をローパス・フィルタリングした。好適なコンピューター・システム(例えばIntel 486DX-33MHz DOSコンピューター・システム)を、データ収集及び分析のために使用した。X線源を僅かに改変することにより、コンピューター制御及びコンピューターによるユニットのモニタリングを可能にした。X線管電流のSTART及びSTOPのために、2つのデジタル出力ラインを使用し、そして1つのデジタル入力ラインを使用して、XRAY ON信号をモニタリングすることにより、ユニットが確かにオンの

状態であることを保証した。

【0027】

LSPを下記のように測定した。光学スリット/積分球/PMT集成体をX線スリット25に対して移動させた。X線発生ユニットはX線を発生させ、この場合、強度は図2に示すような、時間における60 Hz単一波整流型波形に従うようにした。これを利用して、各空間位置におけるデータアレイを収集することにより、所与の空間位置におけるLSPの値を表す単一のデータポイントを生成した。データアレイの収集は、X線強度波形をこのデータアレイによって適切に表すのに十分に小さなこの時間アレイ内のポイント間の時間インターバルを用いて行われた。波形のいくつかの反復を1データアレイ内に捕捉した。このデータアレイのフーリエ変換は、種々の時間周波数における信号の振幅を与えるデータアレイをもたらしした。この振幅は図3に示されているもののように見えた。変換が為された後、60及び120 Hzピーク下における積分(和)を、目下の区間位置におけるLSP値として使用した。

10

【0028】

燐光体スクリーン試料をX線発生ユニット内に置き、そして収集用コンピューター・プログラムを開始すると、プログラムは先ず適正な高電圧をPMTに設定した。これにより、明るさが変化する燐光体スクリーンを試験することが可能になる。コンピューターがX線発生ユニットをオンにした後で、しかも実際のLSPデータ収集を開始する前に、コンピューターはLSPのピーク領域近くの短いデータ収集を実施して、実際のピークを見いだせるようにする。次いでコンピューターは、並進ステージをこのピーク信号位置に位置決めし、そしてPMT高電圧を調節することにより、アナログ-デジタル変換器範囲の1/2スケールとフルスケールとの間のピーク信号を提供した。次いで並進ステージを、ピークから500位置分だけ離れるように動かし、そしてデータ収集を開始した。

20

【0029】

それぞれ10 mμだけ離された空間位置が1000個あり、これらの位置でLSP値が測定された。LSPのピークをデータポイント500で概算した。収集されたLSPデータの大部分が、LSPの最初の400個の値及びLSPの最後の400個の値に対して、ベースラインを表すならば、収集される実際のデータポイントが少なくなり、(実際のポイント間の)中間点を単純な線形補間によって測定した。これらの「ベースライン」領域内のそれぞれの実際のデータポイントに関して、時間データアレイは、単一波整流型X線発生器波形の8つの反復を捕捉するのに十分に長かった。PMTにおける電流バーストから生じるベースラインのエラーを最小限に抑えようと、ベースラインの移動平均値が測定され、そして次のデータポイントは、その移動平均の或る所定の範囲に入らなければならない、あるいは収集が反復される。LSPデータ値401-600に関して、各空間位置でデータポイントを取得した。LSPのこの位置における信号対ノイズを改善するために、波形の効果的には32反復が捕捉された(8波形収集の平均4回の反復)。収集完了時には、PMT高電圧をゼロに低減し、X線発生ユニットをオフにし、そしてステージをほぼデータポイント500(LSPのピーク)に位置決めした。

30

【0030】

データアレイのベースラインを相当に平滑化することにより、後続の分析を助けた。ミラー分析を行うことにより、LSPに対する対称性を保証した。このミラー分析は、完全データポイント間隔よりも少ない量だけLSPアレイの中間点を変化させ、補間によりアレイを再サンプリングし、次いで所与の中間点に対するミラー位置におけるポイント間の差を計算することから成る。左と右との最小の差を与える中間点の値が最適中間点である。次いで、ミラー集合内の各ポイントに対応する実際のデータ値の代わりに2つのミラーポイントの平均値を使用することにより、LSPアレイを強制的に対称的にした。ピーク位置の各側の2つの点に放物線を適合させることにより、ピーク位置におけるLSP値を測定した。

40

【0031】

このミラー分析が完了した後、ベースラインを差し引いた。除去されるベースライン値は、データアレイの開始時及び終了時の値を平均することにより決定した。ベースライン・データ内のノイズによって引き起こされるSSM内のノイズを排除するために、ピーク値の4%から1%までのLSPデータに指数関数を適合させること(最小二乗法)により、ベースラ

50

イン・データの代わりに、LSPの外挿値を使用した。次いでHanning窓をデータに適用した：

$$(x'_n = x_n [0.5(1 - \cos(2\pi n/1000))])。$$

【0032】

最後に、LSPのフーリエ変換をコンピューターによって計算した。この変換に使用された等式は

【0033】

【数1】

$$X_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} x_n e^{-2\pi i \left\{ \frac{nk}{N} \right\}}$$

10

【0034】

であった。上記式中 X_k は、周波数 k における変調を表し、そして x_n は、空間位置 n において測定されたLSPである。離散型フーリエ変換の特性によって、 $10 \text{ m}\mu$ の間隔を置いた1000個のデータポイントの組み合わせは、 0.1 サイクル/mm 毎に間隔を置かれた、フーリエ変換後のデータアレイをもたらした。変調アレイを、ゼロ空間周波数における1.0の値に対して基準化した。この変調データは、スクリーン鮮鋭度の尺度を与えた。すなわち、より高い空間周波数における変調が高ければ高いほど(1に近ければ近いほど)、燐光スクリーンが生成することができる画像が鮮鋭になる。選択された空間周波数における変調値が、「スクリーン鮮鋭度測定値(Screen Sharpness Measurement)」(SSM)である。

20

【0035】

画像形成集成体におけるラジオグラフィ・フィルムの互いに対向する側に、同じスクリーンの2つ(「対称的なスクリーン」)が使用されると、SSM値は各スクリーンに関して同じものになる。ラジオグラフィ・フィルムの互いに対向する側に、2つの異なるスクリーン(「非対称的なスクリーン」)が使用される場合には、本発明の実施において用いられるSSM値は、2つのスクリーンの個々のSSM値の平均である。

【0036】

例えば、本発明の実施において使用された蛍光増感スクリーンは、 $0 \sim 10 \text{ サイクル/mm}$ の空間周波数範囲全体にわたる曲線Aに沿った任意の点で、図4の基準曲線Aによって表された値よりも大きいSSM値を提供することができる。下記表Iは、選択されたSSM対空間周波数データを挙げる。これらのデータから図4が生成された。本発明の実施において使用される好ましいスクリーンは、 $1 \sim 10 \text{ サイクル/mm}$ の空間周波数範囲全体にわたって、図4の基準曲線Aによって表された値の1.1倍以上のSSM値を有するものである。

30

【0037】

【表 1】

表 1

SSM	空間周波数 (サイクル/mm)
1.000	0
0.982	0.5
0.933	1.0
0.864	1.5
0.786	2.0
0.708	2.5
0.632	3.0
0.563	3.5
0.498	4.0
0.440	4.5
0.388	5.0
0.341	5.5
0.300	6.0
0.264	6.5
0.232	7.0
0.205	7.5
0.181	8.0
0.160	8.5
0.142	9.0
0.125	9.5
0.111	10.0

10

20

30

【0038】

「デュプリタイズ型」という用語は、支持体の表側及び裏側の両方にハロゲン化銀乳剤層が配置されたラジオグラフィ・フィルムを定義するために使用される。本発明において有用なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムは「デュプリタイズ型」である。

【0039】

本発明において有用なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムは、一般に「対称的」フィルムであり、センシトメトリー応答及び特性は、支持体の各側で事実上同じである。しかしこのことは、支持体の各側のハロゲン化銀乳剤層が組成上同じであることを必ずしも意味するものではない。好ましい態様の場合、フィルムは、支持体の両側に事実上同じ画像形成層及び非画像形成層を有することにより、事実上同じセンシトメトリー応答及び特性を与える。

40

【0040】

「クロスオーバー」は、支持体の一方の側の乳剤層に画像を形成し、この乳剤層を通過して、支持体の他方の側の乳剤層に画像を形成する輻射線を意味する。クロスオーバーは、支持体の所与の側で現像された銀の濃度を見極めることにより測定される。濃度は標準的な濃度計によって測定することができる。コンベンショナルなステップ・ウェッジ(露光の尺度)のステップに対して、支持体の各画像形成側に生成された濃度をプロットすることにより、材料の各画像形成側に関して、特徴的なセンシトメトリー曲線が生成される。センシトメトリー曲線の足部分と肩部分との間の、センシトメトリー曲線の比較的直

50

ぐな線部分における3つの異なる濃度レベルにおいて、2つのセンシトメトリー曲線の間のスピードの差 ($\log E$) を測定する。次いで3つの濃度差を平均し、そして下記等式においてこれらを使用してクロスオーバー%を計算する：

【 0 0 4 1 】

【 数 2 】

$$\text{クロスオーバー\%} = \frac{1}{\text{antilog}(\Delta \log E) + 1} \times 100$$

10

【 0 0 4 2 】

2種又は3種以上のハロゲン化物を含有する粒子及びハロゲン化銀乳剤に関して、ハロゲン化物は、モル濃度が増加する順番に名付けられる。

【 0 0 4 3 】

「等価円直径」(ECD)という用語は、ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径を定義するために使用される。これは周知の技術によって測定することができる。

【 0 0 4 4 】

「アスペクト比」という用語は、粒子ECDと粒子厚との比を定義するために使用される。

20

【 0 0 4 5 】

「変動係数」(COV)という用語は、粒子ECDの標準偏差(a)を平均粒子ECDで割算した値を100倍したものとして定義される。

【 0 0 4 6 】

「蛍光増感スクリーン」という用語は、X線を吸収し、そして光を放射するスクリーンを意味する。「即時」発光性燐光スクリーンは、輻射線による露光時に直ちに光を放射するのに対して、「貯蔵性」蛍光スクリーンは、スクリーンに他の輻射線(通常は可視光)が当てられると、後で発光するために露光用X線を「貯蔵」することができる。

【 0 0 4 7 】

「表」(又は表側)及び「裏」(又は裏側)はそれぞれ、X線源からより近い側及びより遠い側の層、フィルム、又は蛍光増感スクリーンを意味する。

30

【 0 0 4 8 】

リサーチディスクロージャ (Research Disclosure) は、Kenneth Mason Publications Ltd, Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, Englandによる刊行物である。この刊行物は、Emsworth Design Inc., 147 West 24th Street, New York, NY 10011からも入手可能である。

【 0 0 4 9 】

ラジオグラフィ・フィルム

本発明において有用なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムは、700以上、好ましくは800以上のスピードを有し、そして、2つ又は3つ以上のラジオグラフィ・ハロゲン化銀乳剤層と、任意には1つ又は2つ以上の非輻射線感光性親水性層とが両側に配置された支持体を含む。好ましい態様の場合、支持体の表側には、「第1」及び「第2」のハロゲン化銀乳剤層が配置され、支持体の裏側には、「第3」及び「第4」のハロゲン化銀乳剤層が配置されており、第2及び第4のハロゲン化銀乳剤層は、第1及び第3のハロゲン化銀乳剤層(最も外側のハロゲン化銀乳剤層)よりも支持体寄り(最も内側のハロゲン化銀乳剤層)である。

40

【 0 0 5 0 】

より好ましい態様の場合、支持体の各側に位置する2つのハロゲン化銀乳剤層は、化学組成(例えば成分、粒子のタイプ、ハロゲン化銀組成、親水性コロイド・バインダー組成

50

、及び g/m^2 被覆率)、並びにセンシトメトリ特性が事実上同じであるが、しかし(下記のように)、厚さ、ひいては銀及び親水性バインダーの被覆率が異なる。このような態様の場合、第1及び第2のハロゲン化銀乳剤層の厚さが異なり、そして第3及び第4のハロゲン化銀乳剤層の厚さが異なる。より好ましくは、ハロゲン化銀乳剤層の全ては、事実上同じ化学組成を有している。

【0051】

支持体は、X線及び光を通す任意のコンベンショナルなラジオグラフィ支持体の形態を成すことができる。本発明のフィルムのための有用な支持体は、リサーチディスクロージャ、1996年9月、第38957項(セクションXV Supports)、及びリサーチディスクロージャ、第184巻、1979年8月、第18431項(セクションXII Film Supports)に記載されたものから選択することができる。支持体は、好ましくは透明なフィルム支持体である。最も単純な考えられ得る形態の場合、透明フィルム支持体は、親水性ハロゲン化銀乳剤層又は他の親水性層の直接的な接着を可能にするように選択された透明フィルムから成る。より一般的には、透明フィルムはそれ自体疎水性であり、下塗り層をフィルム上にコーティングすることにより、親水性ハロゲン化銀乳剤層の接着を容易にする。典型的には支持体は無色又は青色に着色されている(着色色素は支持体フィルム及び下塗り層のうち的一方又は両方に存在する)。ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートが、好ましい透明フィルム支持体材料である。

10

【0052】

より好ましい態様の場合、支持体の各側に、2つ又は3つ以上のハロゲン化銀乳剤層と共に、1つ以上の非感光性層が含まれる。この層は中間層又はオーバーコートであってよく、あるいは、両タイプの非感光性層が存在することもできる。

20

【0053】

第1、第2、第3、及び第4ハロゲン化銀乳剤層は、主として(粒子の総投影面積の50%超、好ましくは70%以上)平板状ハロゲン化銀粒子を含む。粒子組成は、層の間で変化することができるが、しかし好ましくは、粒子組成は、第1、第2、第3、及び第4ハロゲン化銀乳剤層において事実上同じである。これらの平板状ハロゲン化銀粒子は一般に、乳剤層内の総銀量を基準として50モル%以上、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上の臭化物を含む。このような乳剤は、例えばヨウ臭化銀、塩臭化銀、ヨウ塩臭化銀、及び塩ヨウ臭化銀から成るハロゲン化銀粒子を含む。ヨウ化物粒子含有率は一般に、乳剤層内の総銀量を基準として最大5モル%である。好ましくは、ヨウ化物粒子含有率は、(乳剤層内の総銀量を基準として)最大3モル%、より好ましくは最大1モル%である。異なる平板状ハロゲン化銀粒子の混合物を、ハロゲン化銀乳剤層のいずれにも使用することができる。

30

【0054】

ハロゲン化銀乳剤層のいずれも、任意の望ましい非平板状形態を有する何らかの非平板状ハロゲン化銀粒子を含むこともでき、あるいは、このような形態のうちの2つ又は3つ以上の混合物から成ることもできる。このようなハロゲン化銀を形成する組成物及び方法は当業者に知られている。

【0055】

平板状ハロゲン化銀粒子は任意の好適なアスペクト比を有することができるが、特に第1、第2、第3、及び第4ハロゲン化銀乳剤層内に使用される平板状ハロゲン化銀粒子のアスペクト比は一般に、そして独立して、15以上、好ましくは25~45、そしてより好ましくは38~45である。

40

【0056】

一般に、ハロゲン化銀乳剤層のいずれかにおける平板状粒子の平均粒子直径(ECD)は、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。平均粒子直径は、種々の乳剤層において同じであっても異なってもよい。100個以上のオーバーラップしない平板状粒子を測定して、「平均」ECDが得られる。

【0057】

加えて、第1、第2、第3、及び第4ハロゲン化銀乳剤層内の平板状粒子の平均厚は、 0.06

50

~0.16 μm 、好ましくは0.08~0.14 μm である。好ましくは、平均平板状粒子厚は、全てのハロゲン化銀乳剤層において事実上同じである。

【0058】

平板状粒子サイズ(及びアスペクト比)を測定するために用いられる手順及び装置は、当業者によく知られている。所望の組成及びサイズを有する平板状粒子乳剤が、下記特許明細書にさらに詳しく記載されている。

【0059】

米国特許第4,414,310号明細書(Dickerson)、同第4,425,425号明細書(Abbott他)、同第4,425,426号明細書(Abbott他)、同第4,439,520号明細書(Kofron他)、同第4,434,226号明細書(Wilgus他)、同第4,435,501号明細書(Maskasky)、同第4,713,320号明細書(Maskasky)、同第4,803,150号明細書(Dickerson他)、同第4,900,355号明細書(Dickerson他)、同第4,994,355号明細書(Dickerson他)、同第4,997,750号明細書(Dickerson他)、同第5,021,327号明細書(Bunch他)、同第5,147,771号明細書(Tsaur他)、同第5,147,772号明細書(Tsaur他)、同第5,147,773号明細書(Tsaur他)、同第5,171,659号明細書(Tsaur他)、同第5,252,442号明細書(Dickerson他)、同第5,370,977号明細書(Zietlow)、同第5,391,469号明細書(Dickerson)、同第5,399,470号明細書(Dickerson他)、同第5,411,853号明細書(Maskasky)、同第5,418,125号明細書(Maskasky)、同第5,494,789号明細書(Daubendiek他)、同第5,503,970号明細書(Oldham他)、同第5,536,632号明細書(Wen他)、同第5,518,872号明細書(King他)、同第5,567,580号明細書(Fenton他)、同第5,573,902号明細書(Daubendiek他)、同第5,576,156号明細書(Dickerson)、同第5,576,168号明細書(Daubendiek他)、同第5,576,171号明細書(Oldham他)、及び同第5,582,965号明細書(Deaton他)。

10

20

【0060】

支持体の互いに対向する側に位置するハロゲン化銀乳剤層の総乾燥未処理厚及びコーティング重量は、同じであっても異なってもよいが、しかし好ましくは同じである。支持体の各側に2つのハロゲン化銀乳剤層が設けられている場合、これらのハロゲン化銀乳剤層は異なる乾燥厚を有し、最も外側のハロゲン化銀乳剤層は、支持体により近いハロゲン化銀乳剤層よりも厚い。これらの評価は、フィルムを処理用溶液と接触させる前に、乾燥済フィルム上で行う。従って、第1ハロゲン化銀乳剤層と前記第2ハロゲン化銀乳剤層との乾燥未処理厚の比は、1超:1(好ましくは3:1~1:1)であり、そして前記第3ハロゲン化銀乳剤層と前記第4ハロゲン化銀乳剤層との乾燥未処理厚の比は、独立して、1超:1(好ましくは3:1~1:1)である。これは一般に、第1ハロゲン化銀乳剤層内の銀と第2ハロゲン化銀乳剤層内の銀とのモル比、及び第3ハロゲン化銀乳剤層内の銀と第4ハロゲン化銀乳剤層内の銀とのモル比が独立して、1超:1(好ましくは1.5:1~3:1)であることを意味する。

30

【0061】

加えて、両側の支持体寄りのハロゲン化銀乳剤層(すなわち第2及び第4のハロゲン化銀乳剤層)は、1種又は2種以上の「クロスオーバー制御剤」を含み、クロスオーバー制御剤は、支持体を通して反対側の層に透過される光を15%未満まで、好ましくは12%未満まで、そしてより好ましくは10%未満に低減するのに十分な量で存在する。クロスオーバーは上記のように本発明の実施において測定される。

【0062】

有用なクロスオーバー制御剤は当業者に知られており、好ましい波長545 nmで0.3以上(好ましくは0.45以上)及び0.9以下の総濃度を提供し、そして透明支持体上に配置された1種又は2種以上の化合物を含む。濃度は標準的な濃度計(「視覚的状态」を使用)によって測定することができる。一般に、「第2」ハロゲン化銀乳剤層内のクロスオーバー制御剤の量は、所与の化合物の吸収強度に応じて変化するが、しかし大抵の顔料及び色素の場合、その量は概ね0.75~1.5 mg/m^2 (好ましくは1 mg/m^2 ~1.3 mg/m^2) である。

40

【0063】

加えて、クロスオーバー制御剤は、処理中(一般には現像中)に90秒以内(好ましくは45秒以内)で実質的に除去されなければならない。「実質的に」とは、処理後のフィルム内に残るクロスオーバー制御剤によって提供される光学濃度が、コンベンショナルな濃度計

50

で測定して0.05以下であることを意味する。フィルムからこれらを移動させることにより、クロスオーバー制御剤を除去することができるが、しかし好ましくは、これらは物理的に除去されるのではなく、処理中に脱色される。

【0064】

クロスオーバー制御剤として使用することができる顔料及び色素は、種々の水溶性、液晶性、又は粒子状のマゼンタ又はイエローのフィルター色素又は顔料を含む。これらの色素又は顔料は例えば、米国特許第4,803,150号明細書(Dickerson他)、同第5,213,956号明細書(Diel他)、同第5,399,690号明細書(Diel他)、同第5,922,523号明細書(Helber他)、及び同第6,214,499号明細書(Helber他)、及び特開平2-123349号公報に記載されたものを含む。これら全てを、本発明の実施において有用な顔料及び色素に関して本明細書中に引用する。クロスオーバー制御剤として有用な粒子状色素の1つの有用なクラスは、米国第4,803,150号明細書(上述、この明細書をこれらの色素の定義のために本明細書中に引用する)に記載されているような非イオン性ポリメチン色素、例えばメロシアニン、オキソノール、ヘミオキソノール、スチリル、及びアリールイデン色素を含む。粒子状マゼンタ・メロシアニン及びオキソノール色素が好ましく、マゼンタ・オキソノール色素が最も好ましい。

10

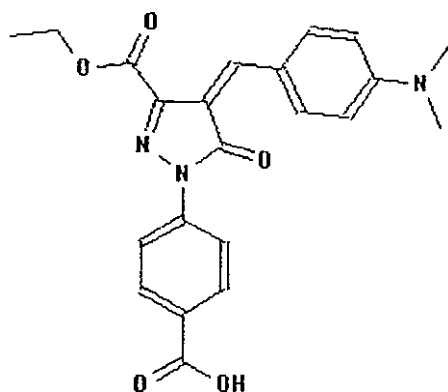
【0065】

クロスオーバー制御剤として使用することができる特に有用な1つのマゼンタ・オキソノール色素は、下記化合物M-1である：

【0066】

20

【化1】



M-1

30

【0067】

ハロゲン化銀乳剤層のうちの1つ又は2つの層内に、種々のハロゲン化銀ドーパントを独立して、そして組み合わせで使用することにより、コントラスト、並びにその他の一般的なセンシトメトリー特性を改善することができる。コンベンショナルなドーパントの概要は、リサーチディスクロージャ、第38957項[セクションI. Emulsion grains and their preparation、サブセクションD、及びgrain modifying conditions and adjustments、パラグラフ(3)、(4)及び(5)]に記載されている。

40

【0068】

ハロゲン化銀乳剤及びこれらの調製の概要が、リサーチディスクロージャ、第38957項(セクションI. Emulsion grains and their preparation)によって示される。析出後、そして化学増感前に、リサーチディスクロージャ、第38957項(セクションIII. Emulsion washing)によって開示された技術を用いて任意の好都合なコンベンショナルな技術によって

50

、乳剤を洗浄することができる。

【0069】

リサーチディスクロージャ、第38957項(セクションIV. Chemical Sensitization)によって示されたような任意の好都合なコンベンショナルな技術によって、乳剤を化学増感させることができる。硫黄、セレンウム又は金増感(又はこれらの任意の組み合わせ)が特に考えられる。硫黄増感が好ましく、そして例えばチオスルフェート、チオスルホネート、チオシアネート、イソチオシアネート、チオエーテル、チオ尿素、システイン又はロダニンを使用して実施することができる。金増感と硫黄増感との組み合わせが最も好ましい。

【0070】

加えて、所望の場合には、ハロゲン化銀乳剤のいずれかが、1種又は2種以上の好適な分光増感色素を含むことができる。これらの色素は、例えば、シアニン及びメロシアニン分光増感色素を含む。このような色素の有用な量は当業者によく知られているが、一般には、所与の乳剤層内の銀1モル当たり200~1000 mgの範囲内にある。本発明において(全てのハロゲン化銀乳剤層内に)使用される平板状ハロゲン化銀粒子の全てが「緑増感型」であること、すなわち電磁スペクトル470~570 nmの輻射線に対して分光増感されることが特に好ましい。このような特徴を達成するために、種々の分光色素が知られている。

【0071】

ネガティブ・タイプの乳剤コーティングにおける最小濃度を増大させる不安定性(すなわちカブリ)は、安定剤、カブリ防止剤、キंक防止剤、潜像安定剤及び同様の添加物を、コーティング前に乳剤層及び隣接層内に内蔵することにより、防ぐことができる。このような添加物は、リサーチディスクロージャ、第38957項(セクションVII. Antifoggants and stabilizers)及び第18431項(セクションII. Emulsion Stabilizers, Antifoggants and Antikinking Agents)によって示されている。

【0072】

1つ又は2つ以上のハロゲン化銀乳剤層は、ハロゲン化銀粒子の表面に吸着された1種又は2種以上の被覆力増強化合物を含むことが望ましい場合もある。数多くのこのような材料が当業者に知られているが、しかし好ましい被覆力増強化合物は、-S-又は=S部分の形態を成すことができる1つ以上の二価硫黄原子を含有する。このような化合物は、米国特許第5,800,976号明細書(Dickerson他、硫黄含有被覆力増強化合物の教示内容に関して本明細書中に引用する)に記載されている。

【0073】

ラジオグラフィ・フィルムの支持体の両側に設けられたハロゲン化銀乳剤層及びその他の親水性層は一般には、コンベンショナルなポリマー・ビヒクル(ペプタイザー及びバインダー)を含有する。これらのビヒクルは、合成型及び自然発生型双方のコロイド又はポリマーを含む。最も好ましいポリマー・ビヒクルは、ゼラチン又はゼラチン誘導体を、単独で又は他のビヒクルとの組み合わせで含む。コンベンショナルなゼラチン・ビヒクル及び関連層の特徴が、リサーチディスクロージャ、第38957項(セクションII. Vehicles, vehicle extenders, vehicle-like addenda and vehicle related addenda)に開示されている。乳剤それ自体が、セクションII、パラグラフA. Gelatin and Hydrophilic colloid peptizers に示されたタイプのペプタイザーを含有することができる。親水性コロイド・ペプタイザーはバインダーとしても有用であり、従って一般には、ペプタイズ機能だけを実施するのに必要とされるよりも著しく高い濃度で存在する。好ましいゼラチン・ビヒクルは、アルカリ処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、又はゼラチン誘導体(例えばアセチル化ゼラチン、脱イオン・ゼラチン、酸化ゼラチン、及びフタル酸化ゼラチン)を含む。平板状粒子のためのペプタイザーとして使用されるカチオン性澱粉は、米国特許第5,620,840号明細書(Maskasky)及び米国特許第5,667,955号明細書(Maskasky)に記載されている。疎水性及び親水性双方の合成型高分子ビヒクルを使用することもできる。このような材料の一例としては、米国特許第5,876,913号明細書(Dickerson他)に記載されているようなポリアクリレート(ポリメタクリレートを含む)、ポリスチレン、ポリアクリルアミド(ポリメタクリルアミドを含む)、及びデキストランが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0074】

核生成工程及びこれに続く成長工程を含むプロセスによって、本発明において有用な薄い高アスペクト比の平板状粒子ハロゲン化銀乳剤が典型的には調製される。核生成中、銀塩溶液とハロゲン化物塩溶液とを合体させることにより、ハロゲン化銀核個体群を反応容器内で析出させる。ダブル・ジェット(銀塩溶液とハロゲン化物塩溶液とを同時に添加する)、及びシングル・ジェット(一方の塩溶液、例えば銀塩溶液を、過剰の他方の塩溶液を既に含有する容器に添加する)の方法が知られている。後続の成長工程中に、銀塩溶液及びハロゲン化物塩溶液、及び/又は、予め形成されたハロゲン化銀微粒子を、反応容器内の核に添加し、そして添加された銀及びハロゲン化物は、既存の粒子核個体群と合体することにより、より大きな粒子を形成する。高アスペクト比平板状粒子臭化銀及びヨード臭化銀乳剤を形成するための条件の制御は、例えば米国特許第4,434,226号明細書(Wilgus他)、同第4,433,048号明細書(Solberg他)、及び同第4,439,520号明細書(Kofron他)に基づき知られている。例えば、粒子の所望の平板度を達成するためには、粒子形成段階における溶液中の臭化物イオン濃度を所定の限度内に維持しなければならないことが認識されている。粒子の成長が続くにつれて、溶液中の臭化物イオン濃度の、最終的に達成される粒子形状に与える影響が徐々に少なくなる。例えば米国特許第4,434,226号明細書(上述)の教示によれば、粒子核生成中に、pBr範囲0.6~1.6の臭化物イオン濃度で、高アスペクト比平板状粒子プロモヨウ化銀乳剤が析出し、後続の粒子成長中にはpBr範囲は0.6~2.2に広がる。米国特許第4,439,520号明細書(上述)は、これらの教示内容の範囲を、高アスペクト比平板状粒子臭化銀乳剤の析出に広げる。pBrは、溶液の臭化物イオン濃度の負の対数として定義される。米国特許第4,414,310号明細書(Daubendiek他)には、粒子核生成中に1.64を超えない値のpBr条件下で、高アスペクト比平板状プロモヨウ化銀乳剤を調製する方法が記載されている。米国特許第4,713,320号明細書(Maskasky)の教示によれば、高アスペクト比ハロゲン化銀乳剤の調製において、1グラム当たり30マイクロモル未満のメチオニン(例えば酸化ゼラチン)を含有するゼラチン様ペプタイザーの存在において、平板状臭化銀粒子又はプロモヨウ化銀粒子が析出する場合、核生成中の有用なpBr範囲を2.4の値まで広げることができる。このような酸化ゲルを使用すると、より薄い且つ/又はより大きい直径の粒子、及び/又は、含有する非平板状粒子がより少ない、より均一な粒子個体群の調製も可能になる。

【0075】

ダブル又はシングル・ジェット核生成法を採用して、本発明において使用するための薄い高アスペクト比平板状粒子乳剤を形成するためには、核生成中のペプタイザーとして、米国特許第4,713,320号明細書(上述)によって教示されたような酸化ゼラチンを使用することが特に好ましい。核生成中にペプタイザーとして採用されるゼラチンは典型的には、乳剤中に採用される総ゼラチン量のうちの僅かな割合しか占めないもので、結果として生じる乳剤中の酸化ゼラチンのパーセンテージは、比較的小さく、すなわち(親水性高分子ビヒクル混合物の総乾燥重量を基準として)0.05%以上であってよい。しかし、後の段階(例えば成長段階)で、配合物により多くのゼラチン(酸化ゼラチンを含む)が添加されるので、総酸化ゼラチン量はより多くなることができ、そして実際の目的では(ハロゲン化銀乳剤層内の親水性高分子ビヒクル混合物の総乾燥重量を基準として)18%もの高さになることができる。

【0076】

従って、コーティングされた第1、第2、第3、及び第4平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層が、当該コーティングされたハロゲン化銀乳剤層内の親水性高分子ビヒクル混合物の総乾燥重量を基準として、0.05%以上、好ましくは1%以上、そしてより好ましくは5%以上の酸化ゼラチンを含む親水性高分子ビヒクル混合物中に分散された平板状ハロゲン化銀粒子を含む。酸化ゼラチンの上限はさほど重要ではないが、実際の目的では、親水性高分子ビヒクル混合物の総乾燥重量を基準として、18%であり好ましくは15%以下である。好ましくは、親水性高分子ビヒクル混合物の5~15%(乾燥重量)が酸化ゼラチンである。乳剤層内の酸化ゼラチンの量は同じであっても異なってもよい。好ましくは酸化ゼラチンの量は、全

てのハロゲン化銀乳剤層において同じ量である。

【0077】

酸化ゼラチンは、脱イオン酸化ゼラチンの形態を成してよいが、しかし、イオンの存在のため、非脱イオン酸化ゼラチンが好ましいことがあり、あるいは、脱イオン酸化ゼラチンと非脱イオン酸化ゼラチンとの混合物を使用することもできる。脱イオン又は非脱イオン酸化ゼラチンは一般に、ゼラチン1グラム当たりのメチオニン量が他のゼラチン形態よりも比較的低いという特性を有している。好ましくは、メチオニン量は、ゼラチン1グラム当たり0~3 μ モルであり、より好ましくは0~1 μ モルである。この材料は周知の手順によって調製することができる。

【0078】

高分子ビヒクル混合物の残りは、上記親水性ビヒクルのいずれかであってよいが、しかし好ましくは、アルカリ処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、アセチル化ゼラチン、及びフタル酸化ゼラチンから成っている。

【0079】

上記平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤は、粒子の核生成中及び成長中に、相当な量の酸化ゼラチン(好ましくは脱イオン酸化ゼラチン)を使用して上記のように調製することができる。次いで付加的な高分子バインダーを添加してコーティング配合物を提供することができる。乳剤中の酸化ゼラチンの量は乳剤中の銀1モル当たり0.3gの低さであること、また銀1モル当たり27gの高さであることが可能である。好ましくは、乳剤中の酸化ゼラチン量は、銀1モル当たり1~20 gである。

【0080】

ラジオグラフィ・フィルム内のハロゲン化銀乳剤層(及びその他の親水性層)は一般に、1種又は2種以上のコンベンショナルな硬化剤を用いて完全に硬化される。従って、支持体の各側の硬化剤の量は、一般に、支持体の各側の高分子ビヒクルの総乾燥重量を基準として1%以上、好ましくは1.5%以上である。

【0081】

ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルム内の銀及び高分子ビヒクルのレベルは、種々のハロゲン化銀乳剤層において変化することができる。一般に、支持体の各側の総銀量は、10 mg/dm^2 以上、25 mg/dm^2 以下(好ましくは18~24 mg/dm^2)である。加えて、支持体の各側の高分子ビヒクルの総被覆率は一般に、20 mg/dm^2 以上、40 mg/dm^2 以下(好ましくは30~40 mg/dm^2)である。ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルム内の支持体の2つの側に位置する銀及び高分子ビヒクルの量は、両側のセンシトメトリ特性が同じである限り、同じであっても異なってもよい。これらの量は乾燥重量を意味する。

【0082】

加えて、第1のハロゲン化銀乳剤層内の銀と第2のハロゲン化銀乳剤層内の銀とのモル比は、1超:1(好ましくは1.5:1~3:1)であり、そして第3のハロゲン化銀乳剤層内の銀と第4のハロゲン化銀乳剤層内の銀とのモル比は、独立して1超:1(好ましくは1.5:1~3:1)である。

【0083】

本発明に有用なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムは、一般に、支持体の各側に配置された表面保護オーバーコートを含む。この表面保護オーバーコートは典型的には、下側に位置する種々の層の物理的な保護を可能にする。各保護オーバーコートをさらに小さく分けて2つ又は3つ以上の個々の層にすることができる。例えば、保護オーバーコートをさらに小さく分けて、表面オーバーコートと中間層(オーバーコートとハロゲン化銀乳剤層との間)とにすることができる。上述のビヒクルの特徴に加えて、保護オーバーコートは、オーバーコートの物理特性を変えるために種々の添加物を含有することができる。このような添加物は、リサーチディスクロージャ、第38957項(セクションIX. Coating physical property modifying addenda, A. Coating aids, B. Plasticizers and lubricants, C. Antistat, 及びD. Matting agent)に記載されている。典型的には薄い親水性コロイド層である中間層を使用することにより、ハロゲン化銀乳剤層と表面オーバーコートとを

10

20

30

40

50

分離可能にし、又はハロゲン化銀乳剤層間を分離可能にすることができる。支持体の少なくとも一方の側に設けられたオーバーコートは、所望の場合には、青調色色素又はテトラアザインデン(例えば4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデン)を含むこともできる。

【0084】

保護オーバーコートは一般に、乳剤層との関連において上に開示したのと同じタイプから選択された1種又は2種以上の親水性コロイド・ビヒクルから成っている。

【0085】

ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムの種々のコーテッド層は、透過光又は反射光に対する画像トーンを改変するための着色色素を含有することもできる。これらの色素は処理中に脱色されず、そして種々の層内に均一又は不均一に分散されてよい。好ましくは、このような非漂白性着色色素はハロゲン化銀乳剤層内に存在する。

10

【0086】

画像形成集成体

ラジオグラフィ画像形成集成体は、本明細書中に記載された1つのラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムと、2つの蛍光増感スクリーンとから成ることにより、画像形成「システム」全体として、累積スピード200以上(好ましくは400以上)且つ800未満を提供する。フィルム及びスクリーンは一般に、このことを目的として構成された好適な「カセット」内に配列される。通常、一方のスクリーンはフィルムの「表側」(最初にX線によって露光される)にあり、そして他方のスクリーンはフィルムの「裏側」にある。蛍光増感スクリーンは典型的には、X線を吸収し、そして300 nmを上回る波長を有する電磁線を放射するように構成される。これらのスクリーンは、ラジオグラフィ画像形成において使用するための通常の要件の全てを満たすものであれば、いかなる好都合な形態を成していてもよい。コンベンショナルな有用な蛍光増感スクリーンの例は、リサーチディスクロージャ、第18431項(セクションIX, X-ray Screens/Phosphors)、及び米国特許第5,021,327号明細書(Bunch他)、同第4,994,355号明細書(Dickerson他)、同第4,997,750号明細書(Dickerson他)、同第5,108,881号明細書(Dickerson他)によって示されている。蛍光層は、燐光体粒子及びバインダーを含有し、そして最適には光散乱材料、例えばチタニアをさらに含有してもよい。

20

【0087】

本発明の実施において使用される増感スクリーンには、任意のコンベンショナルな又は有用な燐光体を単独又は混合物中で使用することができる。例えば有用な燐光体は、蛍光増感スクリーンに関連する多数の参考文献に記載されており、これらの文献の一例としては、リサーチディスクロージャ、第184巻、1979年8月、第18431項、(セクションIX, X-ray Screens/Phosphors)、及び米国特許第2,303,942号明細書(Wynd他)、同第3,778,615号明細書(Luckey)、同第4,032,471号明細書(Luckey)、同第4,225,653号明細書(Brixner他)、同第3,418,246号明細書(Royce)、同第3,428,247号明細書(Yocon)、同第3,725,704号明細書(Buchanan他)、同第2,725,704号明細書(Swindells)、同第3,617,743号明細書(Rabatin)、同第3,974,389号明細書(Ferri他)、同第3,591,516号明細書(Rabatin)、同第3,607,770号明細書(Rabatin)、同第3,666,676号明細書(Rabatin)、同第3,795,814号明細書(Rabatin)、同第4,405,691号明細書(Yale)、同第4,311,487号明細書(Luckey他)、同第4,387,141号明細書(Patten)、同第4,021,327号明細書(Bunch他)、同第4,865,944号明細書(Roberts他)、同第4,994,355号明細書(Dickerson他)、同第4,997,750号明細書(Dickerson他)、同第5,064,729号明細書(Zegarski)、同第5,108,881号明細書(Dickerson他)、同第5,250,366号明細書(Nakajima他)、同第5,871,892号明細書(Dickerson他)、欧州特許出願公開第0 491 116号明細書(Benzo他)が挙げられるが、これらに限らない。これら全ての開示内容を燐光体に関して本明細書中に引用する。

30

40

【0088】

例えば、無機燐光体は、タングステン酸カルシウム、活性化型又は不活性化型スズ酸リチウム、ニオブウム及び/又は希土類活性化型又は不活性化型タンタル酸イットリウム、

50

タンタル酸ルテチウム、又はタンタル酸ガドリニウム、希土類活性化型又は不活性化型中央カルコゲン燐光体、例えば希土類オキシカルコゲニド及び酸ハロゲン化物、又はテルビウム活性化型又は不活性化型ランタン及びルテチウム中央カルコゲン燐光体であってよく、あるいは無機燐光体はハフニウムを含有することができる。

【 0 0 8 9 】

さらに別の有用な燐光体は、例えば米国特許第4,988,880号明細書(Bryan他)、同第4,988,881号明細書(Bryan他)、同第4,994,205号明細書(Bryan他)、同第5,095,218号明細書(Bryan他)、同第5,112,700号明細書(Lambert他)、同第5,124,072号明細書(Dole他)、及び同第5,336,893号明細書(Smith他)に記載されているようなハフニウムを含有する燐光体である。

10

【 0 0 9 0 】

あるいは、無機燐光体は、下記式(1)：



によって表される希土類オキシカルコゲニド及び酸ハロゲン化物燐光体であり、上記式中、M'は、金属イットリウム(Y)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、又はルテチウム(Lu)のうち一種以上であり、M''は、希土類金属、好ましくはジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)、ユウロピウム(Eu)、ホルミウム(Ho)、ネオジミウム(Nd)、プラセオジミウム(Pr)、サマリウム(Sm)、タンタルム(Ta)、テルビウム(Tb)、ツリウム(Tm)、又はイッテルビウム(Yb)のうち一種以上であり、X'は、中央カルコゲン(S, Se又はTe)、又はハロゲンであり、nは0.002~0.2であり、そしてX'がハロゲンであるときにはwは1であり、あるいはX'が中央カルコゲンであるときにはwは2である。

20

【 0 0 9 1 】

式(1)の特に好ましい燐光体は、ランタン酸臭化物、及びテルビウム活性化型又はツリウム活性化型ガドリニウム酸化物又はガドリニウム酸硫化物(例えばGd₂O₂S:Tb)を含む。

【 0 0 9 2 】

他の好適な燐光体が、米国特許第4,385,397号明細書(Arakawa他)及び同第5,381,015号明細書(Dooms)に記載されており、そして例えば二価ユウロピウム及びその他の希土類活性化型アルカリ土類金属ハロゲン化物燐光体、及び希土類活性化型希土類酸ハロゲン化物燐光体を含む。これらのタイプの燐光体のうち、より好ましい燐光体は、アルカリ土類金属フルオロハロゲン化物即時発光性燐光体及び/又は貯蔵燐光体[特にヨウ化物含有燐光体、例えば米国特許第5,464,568号明細書(Bringley他)に記載されたアルカリ土類金属フルオロプロモヨウ化物貯蔵燐光体]を含む。

30

【 0 0 9 3 】

別のクラスの有用な燐光体は、希土類ホスト、例えば希土類活性化型混合型アルカリ土類金属硫酸塩、例えばユウロピウム活性化型硫酸バリウムストロンチウムを含む。

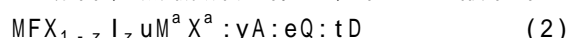
【 0 0 9 4 】

さらに別の有用な燐光体は、ドーブ型又は非ドーブ型タンタル、例えばYT₂O₄、YT₂O₄:Nb、Y(Sr)TaO₄、及びY(Sr)TaO₄:Nbである。これらの燐光体は、米国特許第4,226,653号明細書(Brixner)、同第5,064,729号明細書(Zegarski)、同第5,250,366号明細書(Nakajima他)、同第5,626,957号明細書(Benso他)に記載されている。

40

【 0 0 9 5 】

他の態様の場合、無機燐光体は、任意の酸化物と、下記式(2)：



(「M」はマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、又はバリウム(Ba)であり、「F」はフッ化物であり、「X」は塩化物(Cl)又は臭化物(Br)であり、「I」はヨウ化物であり、M^aはナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、又はセシウム(Cs)であり、X^aはフッ化物(F)、塩化物(Cl)、臭化物(Br)、又はヨウ化物(I)であり、「A」はユウロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、又はテルビウム(Tb)であり、「Q」はBeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al₂O₃、La₂O₃、In₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、GeO₂、SnO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、又はThO₂であり、「D」はバナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄

50

(Fe)、コバルト(Co)、又はニッケル(Ni)であり、「z」は0~1であり、「u」は0~1であり、「y」は $1 \times 10^{-4} \sim 0.1$ であり、「e」は0~1であり、そして「t」は0~0.01である)によって特徴付けられる種の組み合わせとを含む出発材料を焼成物であるアルカリ土類金属燐光体である。

【0096】

燐光体は、燐光体層内の好適なバインダー中に分散することができる。特に有用なバインダーは、ポリウレタン・バインダー、例えばPermethaneの登録で商業的に入手可能なバインダーである。

【0097】

本発明において有用な蛍光増感スクリーンは、150以上の写真スピードを示す。好ましい燐光体は、テルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物である。当業者であれば、好適な無機燐光体、その粒子サイズ及び燐光体層内の被覆率を選択することにより、所望のスクリーン・スピードを提供することができる。好ましい態様の場合、燐光体層内の無機燐光体の被覆率は、燐光体とバインダーとの重量比20:1~22:1において、 $3.2 \sim 3.8 \text{ g/dm}^2$ である。特に有用な燐光体はテルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物燐光体であり、この燐光体層を含有する特に有用な蛍光増感スクリーンは、Eastman Kodak Companyから入手可能なKodak MinR-2190(登録) Fastであり、下記例1においてスクリーンWとして一般的に記載されている。このスクリーンは、当業者によって知られた成分及び手順を用いて調製することができる。

10

【0098】

本発明によるラジオグラフィ・スクリーンのための支持体材料は、厚紙、プラスチック・フィルム、例えばセルロースアセテート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、セルローストリアセテート、及びポリカーボネートから成るフィルム、金属シート、例えばアルミニウム・フォイル及びアルミニウム合金フォイル、普通紙、バリタ紙、樹脂コーテッド紙、二酸化チタンなどを含有する顔料紙、及びポリビニルアルコールなどでサイズされた紙を含む。支持体材料として、フレキシブルなプラスチック・フィルムが使用されることが好ましい。

20

【0099】

プラスチック・フィルムは、光吸収性材料、例えばカーボンブラックを含有することができ、あるいは、光反射材料、例えば二酸化チタン又は硫酸バリウムを含有することができる。前者は、高分解能タイプのラジオグラフィ・スクリーンを調製するのに適しているのに対して、後者は、高感度タイプのラジオグラフィ・スクリーンを調製するのに適している。本発明における使用のために、支持体は、燐光体によって放射された輻射線の実質的に全てを吸収することが特に好ましい。特に好ましい支持体の例は、青又は黒に着色されたポリエチレンテレフタレートを含む(例えば日本国東京、Toray Industriesによって供給されるLUMIRROR C、X30タイプ)。これらの支持体の厚さは、支持体の材料に応じて異なってよく、そして一般には $60 \sim 1000 \text{ } \mu\text{m}$ 、より好ましくは取り扱いの見地から $80 \sim 500 \text{ } \mu\text{m}$ であってよい。

30

【0100】

本発明の好ましい態様の場合、スクリーンのためのフレキシブルな支持体材料は、単層又は多層反射シートである特定の反射基層を含む。このシートの層の1つ以上は、連続的なポリマー(特にポリエステル)第1相と、この連続的なポリマー第1相内部に分散された第2相とを含む反射基層である。この第2相は、好適な反射無機粒子(特に硫酸バリウム粒子)を含有するマイクロボイドを含む。

40

【0101】

このような支持体は、波長 $300 \sim 700 \text{ nm}$ の入射線の90%以上(好ましくは94%以上)を反射することができる。この特性は、ポリマー第1相、マイクロボイド及びこれらの比率、硫酸バリウムの量、マイクロボイド及び/又は硫酸バリウム粒子を有する多層の使用を賢明に選択することにより達成される。

50

【0102】

反射基層の連続的なポリマー第1相は、反射基層の他の成分のためのマトリックスを提供し、そしてより長い波長の電磁線を通す。このポリマー相は、1種又は2種以上の熱可塑性ポリエステルフィルム又はシートを含むことができる。このフィルムは二軸延伸する(すなわち、長手方向及び横方向の両方において延伸する)ことにより、硫酸バリウム粒子を取り囲む、フィルム内のマイクロポイドを形成している。キャストリング、スピン、モールディング、又はその他の形式でフィルム又はシートを形成することができ、しかもこれを上記のように二軸延伸することができるものであれば、いかなる好適なポリエステルを使用することもできる。一般には、ポリエステルのガラス転移温度は、示差走査熱量計(DSC)によって測定して、50~150 (好ましくは60~100)である。

10

【0103】

使用することができる好適なポリエステルの一例としては、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、及びポリ(1,3-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)が挙げられる。ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)が最も好ましい。

【0104】

連続的なポリマー第1相と第2相との屈折率の比は、1.4:1~1.6:1である。

【0105】

上記のように、硫酸バリウム粒子は、下記連続的なポリエステル相内に内蔵されることが好ましい。これらの粒子の平均サイズは、0.6~2 μm (好ましくは0.7~1.0 μm)である。加えてこれらの粒子は、反射基層総乾燥重量の35~65重量%(好ましくは55~60重量%)、及び反射基層総容積の15~25%を占める。

20

【0106】

硫酸バリウム粒子は、種々の手段によって連続的なポリエステル相内に内蔵することができる。例えばこれらは、連続的なポリエステル第1相を形成するのに使用されるジカルボン酸とポリオールとの重合中に内蔵することができる。あるいはそして好ましくは、硫酸バリウム粒子をポリエステルのペレット中に混入し、そして混合物を押し出して熔融流を生成することにより、硫酸バリウム粒子を内蔵し、この熔融流を冷却して、硫酸バリウム粒子が分散された所望のシートにする。

【0107】

これらの硫酸バリウム粒子は、ポイドと少なくとも部分的に隣接している。なぜならば、これらの粒子は、連続的なポリエステル第1相全体にわたって分配されたマイクロポイド内に埋め込まれるからである。こうして、粒子を含有するマイクロポイドは、連続的なポリエステル第1相内部に分散された第2相を構成する。マイクロポイドは一般には、乾燥反射基層の35~60容積%を占める。

30

【0108】

マイクロポイドは、任意の特定の形状を成すことができる。この形状は、円形、楕円形、凸面状、又はフィルム延伸プロセス並びに硫酸バリウム粒子の形状及びサイズを反映する任意のその他の形状である。マイクロポイドのサイズ及び最終的な物理的特性は、延伸の程度及びバランス、延伸の温度及び速度、ポリエステルの結晶化特性、硫酸バリウム粒子のサイズ及び分布、及び当業者に明らかなその他の検討事項に依存する。一般には、硫酸バリウム粒子を含有する押し出されたシートがコンベンショナルな延伸技術によって二軸延伸されたときに、マイクロポイドは形成される。

40

【0109】

従って一般には、本発明の実施において使用される反射基層は：

(a) 連続相としての所望のポリマー(例えばポリエステル)中に無機粒子(例えば硫酸バリウム粒子)をブレンドし、

(b) 粒子を含有するポリマーのシートを例えば押出により形成し、そして

(c) シートを一方の方向又は横方向に延伸することにより、硫酸バリウム粒子の周りにマイクロポイドを形成する

50

ことにより調製される。

【0110】

本発明は、種々の有機及び無機材料、例えば顔料、粘着防止剤、静電防止剤、可塑剤、色素、安定剤、成核剤、及び当業者に知られたその他の添加物の使用、又は反射基層への添加を必要とはしていないが、しかし可能にする。これらの材料はポリマー相内に内蔵されてよく、あるいは、別個の分散相として存在してもよく、そして既知の技術によってポリマー中に内蔵することができる。

【0111】

フレキシブルな支持体の基層の厚さ(乾燥)は、100~400 μm (好ましくは150~225 μm であってよい。支持体内に複数の反射基層がある場合には、これらの厚さは同じでも異な 10

【0112】

上記のように、反射基層は、燐光スクリーンのための支持体の単独の層であることが可能であるが、しかしいくつかの好ましい態様の場合、付加的な層を形成するか、又は1つ又は2つ以上の反射基層と貼り合わせるにより多層支持体を形成する。好ましい態様の場合、支持体はさらに、付加層、例えば硫酸バリウム粒子が省かれていることを除けば反射基層と同様の組成を有する延伸マイクロボイド含有ポリエステル層を含む。この付加的なポリエステル層は、反射基層と隣接して、しかし燐光層とは反対側に配置される。換言すれば、反射層はこのマイクロボイド含有ポリエステル層よりも燐光体層に近い。

【0113】

マイクロボイド含有ポリマー層は、(層の総容積の)35~60%の量のマイクロボイドを含む。付加層(マイクロボイドを有するか又は有しない)の乾燥厚は30~120 μm (好ましくは50~70 μm)であってよい。付加層におけるポリマーは、反射基層内のものと同じであっても異なっている。 20

【0114】

これらの付加的なマイクロボイド含有ポリマー層は、粒子が一次反射層内の粒子と同じものでない限り、マイクロボイド内に有機又は無機粒子を含むこともできる。有用な粒子は、高分子ビーズ(例えば酢酸セルロース粒子)、架橋型高分子マイクロビーズ、不混和性ポリマー粒子(例えばポリプロピレン粒子)、及び本発明に必要とされる支持体の所期反射能を妨げるもののない、当業者に知られた他の粒子材料を含む。 30

【0115】

本発明において有用な別の代表的な蛍光増感スクリーンが、下記例2のスクリーンUとして記載されている。

【0116】

画像形成及び処理

本発明に有用なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムの露光及び処理は、任意の好都合なコンベンショナルな形式で行うことができる。米国特許第5,021,327号明細書及び同第5,576,156号明細書(両方とも上述)の露光技術及び処理技術は、ラジオグラフィ・フィルムの処理には典型的である。露光用X線は一般に、患者を通り、そしてフィルムの表側に当て付けられるように配列された蛍光増感スクリーンを通して導かれ、その後、ラジオ 40

【0117】

処理用組成物(現像用組成物及び定着用組成物の両方)が、米国特許第5,738,979号明細書(Fitterman他)、同第5,866,309号明細書(Fitterman他)、同第5,871,890号明細書(Fitterman他)、同第5,935,770号明細書(Fitterman他)、及び同第5,942,378号明細書(Fitterman他)に記載されている。処理用組成物は単一部分又は多部分から成る配合物として、そして濃縮形態で、又はより希釈された使用濃度溶液として供給することができる。

【0118】

ラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルムが、乾燥前の現像工程、定着工程及び任意の洗浄(又は)すすぎ工程を含めて一般的に90秒(「乾燥から乾燥まで」)以内、好ましくは20秒 50

以上60秒以下で処理されることが特に望ましい。このような処理は、例えばKodak Rapid Access 処理化学反応を利用することができるKodak X-OMAT (登録) RA 480処理装置を含む任意の好適な処理装置で行われる。他の「急速アクセス処理装置」が、例えば米国特許第3,545,971号明細書(Barnes他)、及び欧州特許出願公開第0 248,390号明細書(Akio他)に記載されている。好ましくは、処理中に使用される黑白現像用組成物は、グルタルアルデヒドのようないかなるゼラチン硬化剤も含まない。

【0 1 1 9】

ラジオグラフィ・キットは、画像形成集成体、付加的なラジオグラフィ・ハロゲン化銀フィルム、付加的な蛍光増感スクリーン及び/又は金属スクリーン、及び/又は1種又は2種以上の好適な処理用組成物(例えば黑白現像用組成物及び定着用組成物)を含むことができる。

10

【実施例】

【0 1 2 0】

下記例は説明を目的として提示するものであって、本発明がこれにより限定されるものとして解釈されるべきではない。

【0 1 2 1】

例1:

ラジオグラフィ・フィルムA:

ラジオグラフィ・フィルムAは、青みがかった170 μm 透明ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム支持体の各側に設けられた同じハロゲン化銀乳剤と、各乳剤層上の中間層及びオーバーコート層とを有するデュプリタイズ型フィルムであった。フィルムAの乳剤は、酸化ゼラチンを使用して調製されたものではなかった。

20

【0 1 2 2】

ラジオグラフィ・フィルムAは下記層配列を有した:

オーバーコート

中間層

乳剤層

支持体

乳剤層

中間層

オーバーコート

30

【0 1 2 3】

上記層は、下記配合物から調製された。

オーバーコート配合物	被覆率(mg/dm^2)
ゼラチン・ビヒクル	3.4
メチルメタクリレート艶消しビーズ	0.14
カルボキシメチル・カゼイン	0.57
コロイドシリカ(LUDOX AM)	0.57
ポリアクリルアミド	0.57
クロム・ミョウバン	0.025
レゾルシノール	0.058
スペルマフォル	0.15

40

【0 1 2 4】

中間層配合物	被覆率(mg/dm^2)
ゼラチン・ビヒクル	3.4
カルボキシメチル・カゼイン	0.57
コロイドシリカ(LUDOX AM)	0.57
ポリアクリルアミド	0.57
クロム・ミョウバン	0.025
レゾルシノール	0.058

50

ニトロソ 0.044

【0125】

乳剤層配合物 被覆率 (mg/dm²)

平板状粒子

[AgBr 2.9 μm平均直径 x 0.10 μm厚] 16.1 Ag

ゼラチン・ビヒクル 26.3

4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-

テトラアザインデン 2.1 g/Agモル

硝酸カリウム 1.8

マレイン酸ヒドラジド 0.0087

ソルビトール 0.53

グリセリン 0.57

臭化カリウム 0.14

レゾルシノール 0.44

ビスビニルスルホニルメタン 同じ側の全ての層内の総ゼラチン量を
基準として2%

【0126】

ラジオグラフィ・フィルムB:

ラジオグラフィ・フィルムBは、支持体の各側に2つの異なるハロゲン化銀乳剤層を有するデュプリタイズ型の対称的なラジオグラフィ・フィルムであった。2つの乳剤層が含有する平板状ハロゲン化銀粒子は、酸化ゼラチン中で調製され分散された。酸化ゼラチンは、その中に分散される臭化銀平板状粒子の核生成及び初期成長前及び/又は核生成及び初期成長中に複数回にわたって添加されたものであった。各ハロゲン化銀乳剤層内の平板状粒子の平均アスペクト比は40であった。平板状粒子の核生成及び初期成長は、「臭化物イオン濃度自由降下」法を用いて実施した。この方法では、希釈硝酸銀溶液を、臭化物イオンが豊富な脱イオン酸化ゼラチン環境にゆっくりと添加した。コンベンショナルな手順を用いて、粒子を硫黄、金及びセレンウムで化学増感した。アンヒドロ-5,5-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ビス(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンヒドロキシド(銀1モル当たり680 mg)、及びこれに続いてヨウ化カリウム(銀1モル当たり400 mg)を使用して、約560 nmに対する分光増感を行った。

【0127】

ラジオグラフィ・フィルムCは、下記の層配列及びフィルム支持体上の配合物を有した:

オーバーコート

中間層

乳剤層1

乳剤層2

支持体

乳剤層2

乳剤層1

中間層

オーバーコート

【0128】

オーバーコート配合物 被覆率 (mg/dm²)

ゼラチン・ビヒクル 3.4

メチルメタクリレート艶消しビーズ 0.14

カルボキシメチル・カゼイン 0.57

コロイドシリカ (LUDOX AM) 0.57

ポリアクリルアミド 0.57

クロム・ミョウバン 0.025

レゾルシノール	0.058
スペルマフォル	0.15

【0129】

中間層配合物	被覆率 (mg/dm ²)
ゼラチン・ビヒクル	3.4
カルボキシメチル・カゼイン	0.57
コロイドシリカ (LUDOX AM)	0.57
ポリアクリルアミド	0.57
クロム・ミョウバン	0.025
レゾルシノール	0.058
ニトロソ	0.044

10

【0130】

乳剤層1配合物	被覆率 (mg/dm ²)
平板状粒子	
[AgBr 4.4 μm平均直径 x 0.10 μm厚]	12.9 Ag
酸化ゼラチン・ビヒクル	2.2
非酸化ゼラチン・ビヒクル	15
4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7- テトラアザインデン	2.1 g/Agモル
硝酸カリウム	1.8
ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム	0.0022
マレイン酸ヒドラジド	0.0087
ソルビトール	0.53
グリセリン	0.57
臭化カリウム	0.14
レゾルシノール	0.44

20

【0131】

乳剤層2配合物	被覆率 (mg/dm ²)
平板状粒子	
[AgBr 4.4 μm平均直径 x 0.10 μm厚]	6.5 Ag
酸化ゼラチン・ビヒクル	1.1
非酸化ゼラチン・ビヒクル	7.5
ミクロ結晶性色素M-1(上に示す)	1.08
5-ブロモ-4-ヒドロキシ-6-メチル- 1,3,3a,7-テトラアザインデン	0.7 g/Agモル
硝酸カリウム	1.1
ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウム	0.013
マレイン酸ヒドラジド	0.0053
ソルビトール	0.32
グリセリン	0.35
臭化カリウム	0.083
レゾルシノール	0.26
ビスビニルスルホニルメタン	同じ側の総ゼラチン量を 基準として2%

30

40

【0132】

画像形成のために使用されるカセットは、上記ラジオグラフィ・フィルムの互いに対向する側に下記スクリーンから成る対を含有した：

白色顔料含有ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム支持体上に、Permethane(登録)ポリウレタン・バインダー中に分散されたテルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物燐光体(メディア粒子サイズ7.8~8 μm)を有するように、周知の手順及び成分を用いて、蛍

50

光増感スクリーン「X」を調製した。総燐光体被覆率は 4.83 g/dm^2 であり、そして燐光体とバインダーとの重量比は19:1であった。スクリーン・スピードは440であった。

【0133】

既知の手順及び成分を用いて、蛍光増感スクリーン「W」を調製して、白色顔料含有ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム支持体上にPermuthane(登録)ポリウレタン・バインダー中に分散されたテルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物燐光体(メディアン粒子サイズ $3.8 \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$)を含ませた。総燐光体被覆率は 3.4 g/dm^2 であり、燐光体とバインダーとの重量比は21:1であった。また、このスクリーンは、27ppmのカーボンも含んだ。このスクリーンのスピードは190であった。

【0134】

既知の手順及び成分を用いて、蛍光増感スクリーン「Z」を調製して、白色顔料含有ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム支持体上にPermuthane(登録)ポリウレタン・バインダー中に分散されたテルビウム活性化型ガドリニウム酸硫化物燐光体(メディアン粒子サイズ $3.8 \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$)を含ませた。総燐光体被覆率は 3.4 g/dm^2 であり、燐光体とバインダーとの重量比は21:1であった。このスクリーンのスピードは100であった。

【0135】

逆二乗X線感光度計(再現性が極めて高いX線露光を形成する装置)を用いて、画像形成集成体内のフィルムの試料に露光を施した。送りねじが露光間に検出器を動かした。逆二乗の法則を用いることにより、 $0.1 \log E$ だけ異なる露光をもたらし距離を選択した。露光の長さは一定であった。この機器は、像様露光に対して検出器を応答させるセンシトメトリ

10

20

【0136】

商業的に入手可能なKODAK RP X-OMAT(登録)フィルム・プロセッサM6A-N、M6B又はM35Aを使用して、露光済フィルム試料を処理した。下記黑白現像用組成物を使用して、現像を行った：

ヒドロキノ	30 g
フェニドン	1.5 g
水酸化カリウム	21 g
NaHCO ₃	7.5 g
K ₂ SO ₃	44.2 g
Na ₂ S ₂ O ₅	12.6 g
臭化ナトリウム	35 g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.06 g
グルタルアルデヒド	4.9 g
1リットルまでの水、pH 10	

30

【0137】

KODAK RP X-OMAT(登録)LO定着剤及び補充定着用組成物(Eastman Kodak Company)を用いて、定着を実施した。フィルム試料を90秒未満(乾燥から乾燥まで)で、各事例において処理した。

40

【0138】

ANSI標準PH 2.19に対して較正され、そしてNational Bureau of Standards較正ステップ・タブレットに遡ることができるコンベンショナルなX-rite(登録)Model 310濃度計によって測定して、光学濃度を拡散濃度の意味において以下に表す。上述のように露光して処理したラジオグラフィ・フィルム毎に、特性濃度対 $\log E$ 曲線をプロットした。システム・スピード及びクロスオーバー%を上記したような手順を用いて測定した。2サイクル/mmにおけるSSM値だけを、表IIにおいて報告するが、図4は、本発明の画像形成集成体内のスクリーンWの空間周波数範囲全体にわたるSSMデータを示す。

【0139】

下記表IIは、種々のスクリーンを有する露光時のラジオグラフィ・フィルムA及びBのセ

50

ンシトメトリー・データを示す。データが示すように、より高いSSM値を有するスクリーンと組み合わせると、鮮鋭な画像をフィルムAを用いて得ることができる。しかし画像形成集成体全体のシステム・スピードはほとんど400%まで低下する。フィルムBをスクリーンWと組み合わせると、システム・スピードの損失は無く（フィルムAの使用と比較）、より高いSSM値が提供された。

【0140】

こうして、本発明の画像形成集成体は、患者のX線被爆量(放射線量)を増大させる必要なしに、より鮮鋭な画像を提供した。

【0141】

【表2】

10

表II

フィルム	スクリーン	システム スピード	フィルム スピード	クロスオーバー	コントラスト	2サイクル/mm 当りのSSM
A(対照)	X	400	400	21%	2.9	0.49
A(対照)	W	196	400	21%	2.9	0.79
A(対照)	Z	137	400	21%	2.9	0.83
B(対照)	X	826	800	8%	3.1	0.49
B(本発明)	W	406	800	8%	3.1	0.79
B(対照)	Z	233	800	8%	3.1	0.83

20

【0142】

例2:

画像形成のために使用されるカセットは、例1に記載された上記ラジオグラフィ・フィルムA又はBの互いに対向する側に、スクリーンX、W又はVから成る対を含有した。

蛍光増感スクリーン「V」は、マイクロボイド含有ポリ(エチレンテレフタレート)支持体上の単一燐光体層内のPermethane(登録)ポリウレタン・バインダー中に分散されたテルビウム活性化型ガドリニウム酸硫酸燐光体(メディアン粒子サイズ7.8~8 μm)を含む蛍光増感スクリーンであった。総燐光体被覆率は9.2 g/dm²であり、そして燐光体とバインダーとの重量比は27:1であった。スクリーン・スピードは600であった。

30

【0143】

スクリーンV内に使用されるマイクロボイド含有支持体を、ボイド含有ポリエステル・マトリックス層を含む三層フィルム(層1、層2、層3と呼ぶ)として調製した。フィルムの層1及び3の調製の際に使用される材料は、直径がほぼ0.7 μmの60重量%の硫酸バリウム(BaSO₄)粒子(Sachtleben Corp.から入手可能なBlanc Fixe SR-HN)と、40重量%のPETG 6763樹脂(IV=0.73 dl/g)(Eastman Kodak Companyから入手可能な非晶質ポリエステル樹脂)とから成る配合ブレンドであった。ストランド・ダイに取り付けられた対向回転型二軸スクリーユ押出機内で混合することにより、BaSO₄無機粒子をPETGポリエステル樹脂と配合した。押出物のストランドを水浴に通して搬送し、凝固させ、そしてペレタイザーに通し、これにより樹脂混合物のペレットを形成した。次いでペレットを12時間にわたって65 °Cで乾燥ドライヤー内で乾燥させた。

40

【0144】

層2の材料としては、ポリ(エチレンテレフタレート)(Eastman Kodak Companyから入手した#7352)を25重量%のポリプロピレン(「PP」、Huntsman P4G2Z-073AX)と乾燥ブレンドし、そして12時間にわたって65 °Cで乾燥ドライヤー内で乾燥させた。

【0145】

層2を押し出すために2.5インチ(6.35 cm)押出機を使用し、そして層1及び3を押し出す

50

ために1インチ(2.54 cm)押出機を使用して、下記層配列：層1/層2/層3を有する複合支持体を製造するために、上記材料のキャストシートを同時押し出しした。275 の熔融流を、やはり275 で加熱された7インチ(17.8 cm)のマルチ・マニホールド・ダイ内に供給した。押し出されたシートがダイから現れたら、このシートを、55 に設定した急冷ロール上にキャストイングした。層2内のPPIは、押出中にサイズ10~30 μm の球体として分散された。連続的なキャスト多層シートの最終寸法は幅18 cm及び厚さ860 μm であった。層1及び3はそれぞれ厚さ215 μm であるのに対して、層2は厚さ430 μm であった。次いで、キャスト多層シートを先ずX方向において110 で3.0倍に延伸し、次いでY方向において3.4倍に延伸した。次いで、延伸シートを150 で熱硬化させ、その最終厚は175 μm であった。

【0146】

10

容積比93:7のジクロロメタン及びメタノール中10重量%のポリウレタン・バインダー(登録Permethane U-6366) 117 gから調製された溶液中に、平均粒子サイズ6.8 μm の緑発光性のテルビウム・ドーブ型ガドリニウム酸硫化物燐光体の分散体を、100 gの燐光体量で調製した。結果として得られた分散体を、上記三層反射支持体上に燐光体被覆率605 g/m^2 でコーティングすることにより、スクリーンVを製造した。

【0147】

3つの画像形成集成体内のフィルムの試料を、例1において記載されたように露光して処理した。

ANSI標準PH 2.19に対して校正され、そしてNational Bureau of Standards校正ステップ・タブレットに遡ることができるコンベンショナルなX-rite(登録) Model 310TM濃度計によって測定して、光学濃度を拡散濃度の意味において以下に表す。上述のように露光して処理したラジオグラフィ・フィルム毎に、濃度対logE特性曲線をプロットした。写真スピード、SSM値、及びクロスオーバー%を上記のような手順で測定した。2サイクル/mmにおけるSSM値だけを、表IVにおいて報告するが、図5は、本発明の画像形成集成体内のスクリーンVの空間周波数範囲全体にわたるSSMデータを示す。

20

【0148】

表IIIに示された下記値から図5を生成した：

【0149】

【表3】

30

表III

SSM	空間周波数 (サイクル/mm)
1.000	0
0.991	0.5
0.964	1.0
0.874	2.0
0.760	3.0
0.647	4.0
0.546	5.0
0.383	7.0
0.223	10.0

40

【0150】

コントラストを前記濃度対logE特性曲線を用いて測定した。

【0151】

下記表IVは、ラジオグラフィ・フィルムA及びBのセンシトメトリ・データを示す。データが示すように、フィルムAをより遅く(より低いスピード)、より高い解像度のスク

50

リーンW及びVと一緒に用いると、SSMの改善が実現された。しかし画像形成集成体のシステム・スピードほとんど4分の1まで低下した。フィルムBをスクリーンVと一緒に用いると、SSMは再度著しく増加し、システム・スピードはフィルムAとスクリーンVを用いて得られる2倍となった。結果として、本発明は、患者のX線被爆量(放射線量)を増大させる必要なしに、より高画質画像を提供する。

【0152】

【表4】

表IV

フィルム	スクリーン	システム スピード	フィルム スピード	クロスオーバー	コントラスト	2サイクル/mm 当りのSSM
A(対照)	X	400	400	20%	2.9	0.49
A(対照)	W	196	400	20%	2.9	0.79
A(対照)	V	113	400	20%	2.9	0.87
B(対照)	X	826	800	8%	3.1	0.49
B(本発明)	V	233	800	8%	3.1	0.79

10

【図面の簡単な説明】

20

【0153】

【図1】図1は、SSM値を測定するために使用される試験システムを単純化して示す概略図である。

【図2】図2は、SSM値を測定するために使用される典型的な試験システムから得られるX線波形を示すグラフである。

【図3】図3は、X線波形の反復から得られるデータのフーリエ変換を示すグラフである。

【図4】図4は、フィルムB及びスクリーンWを使用して例1において記載された本発明の画像形成集成体に対応する、空間周波数に対するSSMを示すグラフである。

【図5】図5は、フィルムB及びスクリーンVを使用して例2において記載された本発明の画像形成集成体に対応する、空間周波数に対するSSMを示すグラフである。

30

【図 1】

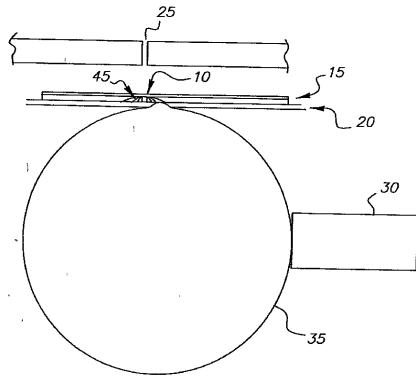


FIG. 1

【図 2】

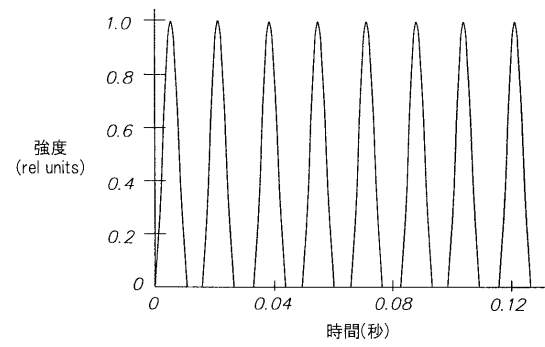


FIG. 2

【図 3】

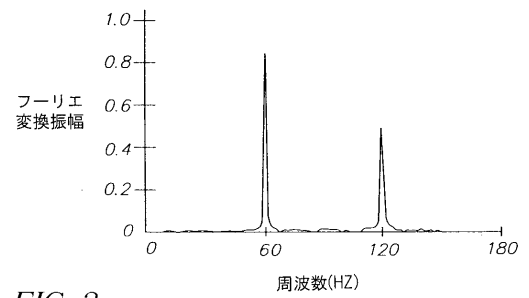


FIG. 3

【図 4】

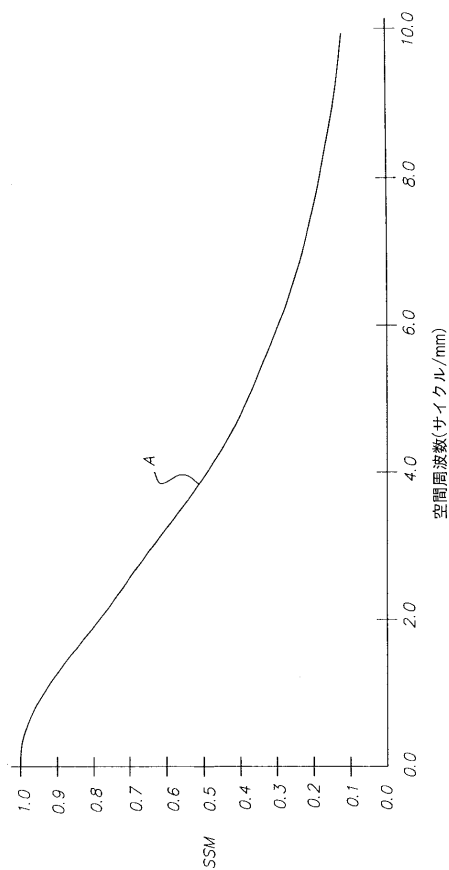


FIG. 4

【図 5】

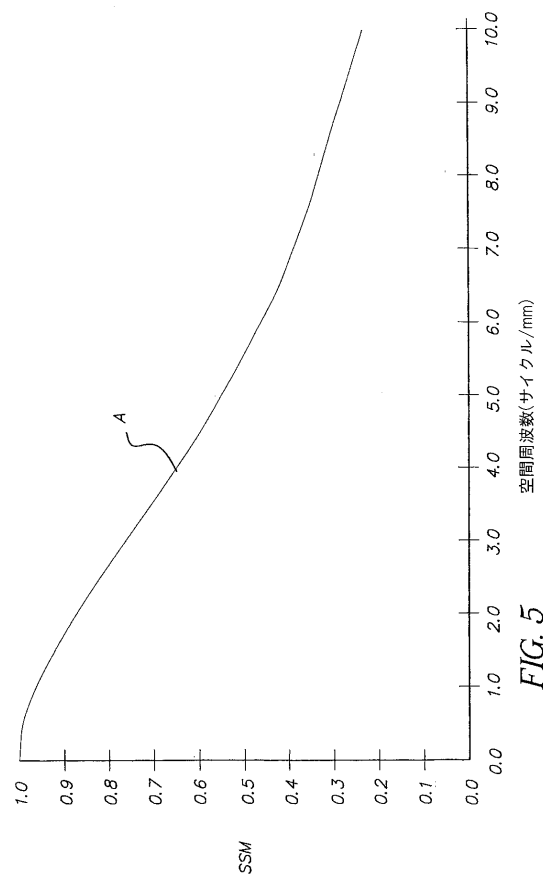


FIG. 5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US2004/037313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G03C5/17 G03C1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y Y	<p>EP 1 203 985 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 8 May 2002 (2002-05-08) page 2, line 3 - line 7</p> <p>page 3, line 13 - line 56 page 5, line 16 - line 43 page 6, line 49 - line 51 page 7, line 49 - page 8, line 32 Example, Radiographic Film C claims 1-4,11,12</p> <p>----- -/--</p>	<p>1,6-8,17</p> <p>2-5, 9-16,18, 19</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- 'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2005

Date of mailing of the international search report

30/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Binder, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US2004/037313

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y Y	<p>EP 1 130 463 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 5 September 2001 (2001-09-05) page 2, line 3 - line 7</p> <p>page 3, line 6 - line 46 page 4, line 47 - page 5, line 16 page 6, line 54 - page 7, line 38 Example, Radiographic Film C claims 1,2,4,7,8</p>	<p>1,6-8,17</p> <p>2-5, 9-16,18, 19</p>
X,Y Y	<p>EP 1 130 461 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 5 September 2001 (2001-09-05) page 2, line 3 - line 7</p> <p>page 3, line 11 - line 48 page 5, line 8 - line 35 page 6, line 22 - line 24 page 7, line 21 - page 8, line 5 Example, Radiographic Film C claims 1,2,4,7,8</p>	<p>1,6-8,17</p> <p>2-5, 9-16,18, 19</p>
X,Y Y	<p>EP 1 203 983 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 8 May 2002 (2002-05-08) page 2, line 3 - line 7</p> <p>page 3, line 11 - line 49 page 5, line 12 - line 39 page 6, line 45 - line 47 page 7, line 45 - line 50 page 8, line 10 - line 31 Example, Radiographic Film C claims 1,2,4,5,8,9</p>	<p>1,6-8,17</p> <p>2-5, 9-16,18, 19</p>
Y	<p>US 2001/031418 A1 (TAGUCHI) 18 October 2001 (2001-10-18) paragraph '0001! paragraph '0006! - paragraph '0007! paragraph '0020! paragraph '0024! - paragraph '0028! paragraph '0034! - paragraph '0039! paragraph '0043! - paragraph '0049! paragraph '0052! - paragraph '0054! Example 1, Radiographies 7-10, 12-15,17,18,20,21 Example 2, Radiographies 5-10 claims 1-3,5,6,9-11,13,14</p>	<p>1-19</p>

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/037313

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	H. S. STENDER, F. E. STIEVE: "Bildqualität in der Röntgendiagnostik" 1990, DEUTSCHER ARZTEVERLAG, KÖLN, XP009047312 page 168 - page 175 page 167, left-hand column, paragraph 1 - page 168, right-hand column, paragraph 1 tables 11-4-11-7 -----	1,9,10
Y	EP 1 333 449 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 6 August 2003 (2003-08-06) page 2, line 3 - line 6 page 3, line 46 - line 51 page 4, line 38 - line 41 page 11, line 12 - page 12, line 34 page 12, line 48 - page 13, line 52 claims 1,11 figure 6 -----	1,9-16
Y	US 4 713 320 A (MASKASKY) 15 December 1987 (1987-12-15) cited in the application column 1, line 11 - line 19 page 2, line 32 - line 45 column 3, line 36 - line 58 column 6, line 48 - line 53 column 9, line 7 - line 16 column 9, line 47 - line 52 Examples 1, 8-11 Emulsions 1B, 8A, 9A, 9B, 10B claims 1,8-10,15-18 -----	1-6,14, 17-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/037313

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1203985	A	08-05-2002	US 6387586 B1 BR 0105012 A EP 1203985 A1 JP 2002182329 A	14-05-2002 25-06-2002 08-05-2002 26-06-2002
EP 1130463	A	05-09-2001	US 6200723 B1 AU 2474501 A DE 60107734 D1 EP 1130463 A2 JP 2001264919 A	13-03-2001 30-08-2001 20-01-2005 05-09-2001 28-09-2001
EP 1130461	A	05-09-2001	US 6190822 B1 AU 771218 B2 AU 2474701 A BR 0100692 A DE 60109841 D1 EP 1130461 A2	20-02-2001 18-03-2004 30-08-2001 22-01-2002 12-05-2005 05-09-2001
EP 1203983	A	08-05-2002	US 6350554 B1 EP 1203983 A1 JP 2002182330 A	26-02-2002 08-05-2002 26-06-2002
US 2001031418	A1	18-10-2001	JP 2001324772 A US 2003138722 A1	22-11-2001 24-07-2003
EP 1333449	A	06-08-2003	US 2003143424 A1 EP 1333449 A2 JP 2003248088 A	31-07-2003 06-08-2003 05-09-2003
US 4713320	A	15-12-1987	AT 73240 T BR 8606238 A CA 1281224 C CA 1281225 C CA 1281226 C CA 1280312 C CA 1281227 C CA 1284050 C DE 3680608 D1 DE 3680609 D1 DE 3680661 D1 DE 3680662 D1 DE 3684126 D1 DE 3687808 D1 DE 3687808 T2 EP 0215612 A2 EP 0234090 A2 EP 0213963 A2 EP 0233396 A2 EP 0213964 A2 EP 0228256 A2 JP 2096734 C JP 8012390 B JP 62124552 A JP 1807936 C JP 5012696 B JP 62157024 A MX 167837 B	15-03-1992 29-09-1987 12-03-1991 12-03-1991 12-03-1991 19-02-1991 12-03-1991 14-05-1991 05-09-1991 05-09-1991 05-09-1991 05-09-1991 09-04-1992 01-04-1993 02-09-1993 25-03-1987 02-09-1987 11-03-1987 26-08-1987 11-03-1987 08-07-1987 02-10-1996 07-02-1996 05-06-1987 10-12-1993 18-02-1993 13-07-1987 15-04-1993

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 C 1/047 (2006.01)	G 0 3 C 1/035	B
G 0 3 C 1/10 (2006.01)	G 0 3 C 1/035	L
G 0 3 C 1/74 (2006.01)	G 0 3 C 1/035	H
G 0 3 C 1/76 (2006.01)	G 0 3 C 1/047	
	G 0 3 C 1/10	
	G 0 3 C 1/74	
	G 0 3 C 1/76	5 0 1
	G 0 3 C 1/76	5 0 2

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ディッカーソン, ロバート エドワード

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 4 6 4, ハムリン, モスコー ロード 4 9 0

(72) 発明者 バンチ, フィリップ カーター

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 5, ロチェスター, リッジリー コート 1 2 5

(72) 発明者 ステクレンスキー, デイビッド ジョン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 2, ロチェスター, ジャッキー ドライブ 6 2

F ターム(参考) 2H016 AA02 AA03

2H023 AA01 BA02 BA03 BA04 DB05