

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G03C 1/035

G03C 1/09 G03C 1/76

G03C 5/17

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01137924.3

[43]公开日 2002年6月12日

[11]公开号 CN 1353331A

[22]申请日 2001.11.6 [21]申请号 01137924.3

[30]优先权

[32]2000.11.6 [33]US [31]09/706977

[71]申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 R·E·迪克森 C·R·普雷蒂

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 姜建成

权利要求书2页 说明书15页 附图页数0页

[54]发明名称 高感光度射线摄影胶片和成像组件

[57]摘要

高感光度和高反差射线摄影胶片,可以用包括增感屏的射线摄影 成像组件成像。该胶片在胶片支持体的每个面上都涂有片状卤化银乳剂。至少一个乳剂层包含铈掺杂剂,而且尽管乳剂颗粒有小到0.09~0.11 μm 的平均厚度,但比其它乳剂仍具有较高的照相感光度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 高感光度射线摄影卤化银胶片, 它包括具有第一和第二表面的支持体, 该支持体能透射 X 射线,

该胶片其支持体第一主表面上配置包括卤化银乳剂层在内的一个或多个亲水胶体层, 其支持体第二主表面上也配置包括卤化银乳剂层在内的一个或多个亲水胶体层,

各卤化银乳剂层都包含符合下列条件的卤化银片状颗粒: (a) 在各卤化银乳剂层中具有相同或不同的组成, (b) 该颗粒在各卤化银乳剂层内占据颗粒总投影面积至少 50%, (c) 其平均厚度 $0.09 \sim 0.11 \mu\text{m}$, 以及 (d) 其平均径厚比大于 5,

胶片的所有亲水层完全预坚膜, 且湿法加工液可渗透而使之在 45 秒内形成影像,

该射线摄影卤化银胶片特征在于, 其中一个或多个卤化银乳剂层还包含用于片状卤化银颗粒的铯掺杂剂, 该铯掺杂剂独立存在于各卤化银乳剂层中, 其量为各乳剂层中每 mole 银用 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \text{mole}$.

2. 权利要求 1 的胶片, 其中各卤化银乳剂的片状卤化银颗粒由以乳剂中总银量计至少 80% 的溴化物构成。

3. 权利要求 1 或 2 的胶片, 其中片状卤化银颗粒的 ECD 为 $1.6 \sim 2.8 \mu\text{m}$, 平均厚度为 $0.095 \sim 0.105 \mu\text{m}$.

4. 权利要求 1~3 中任何一项的胶片, 其中铯掺杂剂存在于至少一个卤化银乳剂层中, 其在各乳剂层中的量为 $2 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \text{mole/mole 银}$.

5. 权利要求 4 的胶片, 其中各卤化银乳剂层都包含铯掺杂剂。

6. 权利要求 5 的胶片, 其中铯掺杂剂以相同量存在于各卤化银乳剂层中。

7. 权利要求 1~6 中任何一项的胶片, 其中铯掺杂剂是卤化铯、氟酸铯、硫氟酸铯, 硒氟酸铯, 碲氟酸铯, 叠氮化铯或它们中两种或多种的混合物。

8. 权利要求 1~7 中任何一项的胶片, 其中铯掺杂剂是水合五氯合铯酸二铵。

9. 射线摄影成像组件, 包括权利要求 1~8 中任何一项的射线摄影胶片, 该胶片的任何一面有与之结合的增感屏。

10. 将权利要求 1~8 中任何一项的射线摄影胶片, 按顺序与黑白显影组合物和定影组合物接触的方法, 此法在 90 秒之内完成, 提供黑白影像。

11. 权利要求 10 的方法, 其中黑白显影组合物不包含任何照相胶
5 片坚膜剂。

12. 权利要求 10 或 11 的方法, 以 45 秒或更短时间完成。

说明书

高感光度射线摄影胶片和成像组件

发明领域

5 本发明针对高感光度和高反差射线摄影胶片，此种胶片可以快速加工和直接观看。本发明还为射线摄影提供胶片/屏幕成像组件，以及获得高反差黑白影像的胶片冲洗加工法。

发明背景

10 100 多年以前，W.C.Roentgen 由于卤化银照相材料的无意中曝光发现了 X 射线。1913 年，伊斯曼柯达公司首次引入了特别用于 X 射线曝光的产品。现今，射线摄影卤化银胶片占据了医疗诊断像片的压倒多数。这样的胶片在成像曝光后，接着用合适的湿法显影和定影光化学试剂冲洗加工，提供可观看的黑白影像。

15 在医疗射线摄影中，通过将患者对着 X 射线曝光，并使用透明片基上至少涂有一层感射线的卤化银乳剂层的射线摄影胶片记录穿透身体的 X 射线图像来产生患者的解剖影像。X 射线可直接由仅需低水平曝光的乳剂层记录。因为曝光对患者有潜在伤害，一种降低对患者曝光量的有效方法是使用含一种或多种无机发光材料的增感屏与射线摄影胶片结合（通常在胶片前面和后面都用这种屏幕）。增感屏吸收 X 射线
20 并发射较长波长的更易为卤化银乳剂吸收的电磁射线。

降低对患者曝光量的另一种技术是在胶片支持体的两个面上都涂上卤化银乳剂层，形成“双面涂”射线摄影胶片，这样胶片可以用较低曝光量提供合适的影像。自然，许多市售产品提供与两个增感屏结合的双面涂胶片组件，使患者对 X 射线可以达到最低可能的曝光量。
25 例如 US-A-4, 803, 150 (Dickerson 等)、US-A-5, 021, 327 (Bunch 等) 和 US-A- 5, 576, 156 (Dickerson) 中相当详尽地描述了胶片和屏幕的典型排列。

在上述的 US 5, 576, 156 中还描述了可以快速湿法冲洗加工（即在自动冲洗加工机中 90 秒内冲洗完，优选短于 45 秒）的射线摄影胶片。
30 典型的加工循环包括与黑白显影组合物接触，用定影组合物脱银，以及漂洗和干燥。然后以这种方式加工的胶片准备用于影像观察。近年来在工业上已强调更快速地加工这类胶片以提高设备的生产率，并使

医疗专业人员能作出更迅速的和更好的医疗决定。

如所预料的那样，影像质量和工作效率（即加工时间）在选择射线摄影成像体系[射线摄影胶片和增感屏（一个或多个）]上至关重要。使用已知体系遇到的一个问题是这些要求未必是相互包容的。某些胶片/屏幕结合体提供优良的影像质量，但不能快速加工。另一些结合体可以快速加工，但影像质量则可能下降。上述两个方面的要求不易同时做到。还有，某些胶片具有高反差但欠缺足够的照相感光度。

铈掺杂的乳剂已用在制版技术工业，近年来也用于射线摄影提供用于射线医疗成像的胶片。这样的乳剂一般对获取高反差影像有用。一般来说，较高的反差是明显损失照相感光度而达到的，因为铈掺杂剂有利于减少乳剂中最大和感光度最高的卤化银颗粒，因为损失了感光度，所以铈掺杂剂一般仅用在较低感光度的胶片中。

放射学中，X射线曝光量是十分重要的，因为过量的X辐射有潜在伤害性，因而很低感光度胶片的设计是不实用的。注意到这些限制因素，工业界已在寻求一种射线医疗胶片和胶片/屏幕结合物，使它们具有所要求的影像质量、可快速加工、有高反差和高感光度。

发明概述

本发明对提及的一些问题提供了解决办法，即研制出一种高感光度射线摄影卤化银胶片，它包括具有第一和第二主表面的支持体，支持体能透射X射线，

该胶片在其支持体第一主表面上配置包括卤化银乳剂层在内的一个或多个亲水胶体层，在支持体第二主表面上也配置包括卤化银乳剂层在内的一个或多个亲水胶体层，

各卤化银乳剂层都包含符合下列条件的卤化银片状颗粒：(a)在各卤化银乳剂层中有相同或不同的组成，(b)该颗粒在各卤化银乳剂层内占据颗粒总投影面积至少50%，(c)其平均厚度 $0.09 \sim 0.11 \mu\text{m}$ ，以及(d)其平均径厚比大于5，

胶片的所有亲水层完全预坚膜，而湿法加工液可渗透使之在45秒内形成影像，以及

该射线摄影卤化银胶片特征在于一个或多个卤化银乳剂层还包含用于片状卤化银颗粒的铈掺杂剂，铈掺杂剂独立存在，其量为每mole银用 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \text{mole}$ 。

本发明还提供射线摄影成像组件，它包括上述射线摄影胶片与其各面上的增感屏相结合。

而且，本发明提供一种使上述射线摄影胶片按顺序与黑白显影组合物和定影组合物接触的方法，此法在 90 秒内完成，提供黑白影像。

5 本发明胶片具有高感光度，而且使用特定量的铈掺杂剂和具有特定平均厚度的卤化银颗粒，可以提供高反差黑白影像。本发明胶片中不存在常用来提供交密度控制的粒状微晶染料。

此外，所有其它合乎需要的感光测定性能都保持住了，具有合乎需要的低交密度，而且胶片可在常规加工设备和加工组合物中快速加工。

定义

术语“反差”在本文中指从射线摄影材料特性曲线推导出的平均反差（也称为 γ ），即用最低密度之上 0.25 的密度 (D_1) 作为第一参考点 (1)，最低密度之上 2.0 的密度 (D_2) 作为第二参考点 (2) 推导的，反差等于 ΔD (即 1.75) $\div \Delta \log_{10} E$ ($\log_{10} E_2 - \log_{10} E_1$)， E_1 和 E_2 是参考点 (1) 和 (2) 处的曝光量。

“低阶曝光区反差”是从密度 0.85 起，至移动 $-0.3 \log E$ 单位所得密度处之间测量出的特性曲线斜率。

20 “高阶曝光区反差”是 $D_{\min}$ 之上 1.5 密度处至 $D_{\min}$ 之上 2.5 密度处之间测量出的特性曲线斜率。

“中阶曝光区反差”是 $D_{\min}$ 之上 0.25 密度处至 $D_{\min}$ 之上 2.0 密度处之间测量出的特性曲线斜率。

照相“感光度”指获得至少 1.0 加 $D_{\min}$ 的密度所需要的曝光量。

“动态范围”指可以获得有用影像的曝光量范围。

25 术语“完全预坚膜”指亲水胶体层预坚膜至射线摄影胶片在湿法冲洗加工过程中增加的重量小于其原（干）重 120%，增加的重量几乎完全可归因于在此加工过程中吸收的水。

术语“快速接近加工”指在 45 秒或更短时间内射线摄影胶片达到从干至干的冲洗加工过程。这就是说，由干的已成像曝光的射线摄影胶片进入湿法加工机时起，直至它作为已完全加工好的干胶片出现为止，时间为 45 秒或更短。

在指出包含两种或多种卤化物颗粒和卤化银乳剂时，卤化物按浓

度上升的顺序命名。

术语“等价圆直径”(ECD)用来定义有相当于卤化银颗粒同样投影面积的圆的直径。

术语“径厚比”用来定义颗粒的 ECD 对颗粒厚度之比。

5 术语“变化系数”(COV)定义为 100 乘颗粒 ECD 的标准偏差(a),除以颗粒平均 ECD 值。

术语“片状颗粒”用来定义有二个平行晶面,该二晶面明显大于任何其余的晶面,而且其径厚比至少为 2 的卤化银颗粒。术语“片状颗粒乳剂”指卤化银乳剂中片状颗粒占颗粒总投影面积 50%以上的乳剂。

术语“遮盖力”表示最大密度对以 mg/dm^2 计量的已显影银之比乘 100。

术语“稀土”指原子序数为 39 或 57 至 71 的元素。

15 术语“前面”和“背面”分别指比胶片支持体更接近和更远离 X 射线源的位置。

术语“双面涂”用来定义在支持体的正面和背面都设置有卤化银乳剂层的射线摄影胶片。

发明详述

20 本发明射线摄影胶片包括柔韧的支持体,在其两面配置一个或多个卤化银乳剂层,并视需要设置一个或多个不感射线的亲水层。各不同层中的卤化银乳剂可以相同或不同,并可在一层或多层中包含各种卤化银乳剂的混合物。

在优选的实施方案中,胶片支持体的两面具有相同的卤化银乳剂。还优选胶片具有防护用的保护层(在下面描述)置于支持体两个面的卤化银乳剂上。

25 所述支持体可取任何常规的射线摄影材料支持体形式,支持体是透射 X 射线和光的。用于本发明胶片的支持体可从《研究揭秘》,1996 年 9 月,38957 款, XV. “支持体”以及《研究揭秘》,184 卷,1979 年 8 月 18431 款, XII. “胶片支持体”所描述的内容中选取。《研究揭秘》由 Kenneth Mason 出版有限公司出版,其地址是 Dudley House, 30 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ England。

所述支持体是透明胶片支持体。其最简单的形式是,该透明胶片

支持体由选择来可以直接粘附亲水卤化银乳剂层或其它亲水层的透明胶片构成。更通常是透明胶片本身是疏水的，在胶片上涂以底层以促进亲水的卤化银乳剂层粘合。胶片支持体一般是无色的或蓝色调的（着色染料存在于支持体胶片和底层两者中之一或两者中都有）。参考上文提及的《研究揭秘》，38957 款，X V 章“支持体”，特别注意描述底层的第（2）节和描述优选的聚酯胶片支持体的第（7）节。

更优选的实施方案中，与胶片支持体每一面的一个或多个卤化银乳剂层一起，包括至少一个非感光亲水层。此层可称为隔层或保护层，或者二者。

卤化银乳剂层包括一种或多种类型的响应 X 射线的卤化银颗粒。特别考虑的卤化银颗粒组合物包括在一给定的乳剂层中以总银量计含至少 80mol% 溴化物（优选至少 98mol% 溴化物）的组合物。这样的乳剂层包括由例如溴化银、碘溴化银、氯溴化银、碘氯溴化银和氯碘溴化银构成的卤化银颗粒。碘化物一般限制在不多于 3mol%（以该乳剂层中总银量计），用以促进更快速的加工。优选碘化物限制在不多于 2mol%（以该乳剂层中总银量计）或由颗粒中完全去掉碘化物。各卤化银乳剂单元（或卤化银乳剂层）中的卤化银颗粒可以相同或不同，或者是不同类型颗粒的混合物。

用于本发明的卤化银颗粒可具有任何合乎需要的形态，包括（但不限于）立方体、八面体、十四面体，圆形、球形或其它非片状形态，或者是两种或多种这样形态的混合物。优选各卤化银乳剂层中颗粒是片状颗粒，乳剂是片状颗粒乳剂。

此外，不同的卤化银乳剂层可以具有相同或不同形态的卤化银颗粒，只要至少 50% 的颗粒是片状颗粒即可。对于立方体颗粒，颗粒一般 ECD 至少为 $0.8\mu\text{m}$ 但小于 $3\mu\text{m}$ （优选 $0.9\sim 1.4\mu\text{m}$ ）。考虑到立方体和片状颗粒的适用 ECD 值，其它非片状形态的适用 ECD 值对本领域技术人员来说属显而易见。

一般来说，用在胶片中的片状颗粒平均 ECD 为 $0.9\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ ，最优选 ECD 值为 $1.6\sim 2.8\mu\text{m}$ 。片状颗粒平均厚度一般为 $0.09\sim 0.11\mu\text{m}$ ，优选 $0.095\sim 0.105\mu\text{m}$ 。

希望使用颗粒 ECD 变化系数 (COV) 小于 20% 的卤化银颗粒，优选小于 10%。在某些实施方案中，希望使用可以方便地实现高度单分散性的

颗粒群体。

一般来说,在各卤化银乳剂层中卤化银颗粒投影面积的至少 50%(优选至少 80%)由平均径厚比大于 5 的片状颗粒提供,更优选径厚比大于 10。卤化银颗粒投影面积的其余部分由一种或多种非片状形态卤化银颗粒提供。

具有所要求的组成和尺寸的片状颗粒乳剂在下列专利中有更为详尽的描述:

US-A-4,414,310 (Dickerson), US-A-4,425,425 (Abbott 等), US-A-4,425,426 (Abbott 等), US-A-4,439,520 (Kofron 等), US-A-4,434,226 (Wilgus 等), US-A-4,435,501 (Maskasky), US-A-4,713,320 (Maskasky), US-A-4,803,150 (Dickerson 等), US-A-4,900,355 (Dickerson 等), US-A-4,994,355 (Dickerson 等), US-A-4,997,750 (Dickerson 等), US-A-5,021,327 (Bunch 等), US-A-5,147,771 (Tsaur 等), US-A-5,147,772 (Tsaur 等), US-A-5,147,773 (Tsaur 等), US-A-5,171,659 (Tsaur 等), US-A-5,252,442 (Dickerson 等), US-A-5,370,977 (Zietlow), US-A-5,391,469 (Dickerson), US-A-5,399,470 (Dickerson 等), US-A-5,411,853 (Maskasky), US-A-5,418,125 (Maskasky), US-A-5,494,789 (Daubendiek 等), US-A-5,503,970 (Olm 等), US-A-5,536,632 (Wen 等), US-A-5,518,872 (King 等), US-A-5,567,580 (Fenton 等), US-A-5,573,902 (Daubendiek 等), US-A-5,576,156 (Dickerson), US-A-5,576,168 (Daubendiek 等), US-A-5,576,171 (Olm 等), 和 US-A-5,582,965 (Deaton 等)。本文中也提及的 Abbott 等、Fenton 等、Dickerson 和 Dickerson 等的专利除介绍了明胶载体、高溴化物含量(以总银量计含 $\geq 80\text{mol}$ 的溴化物)片状颗粒乳剂和其它适用于本发明的特色外,还介绍了常规的射线摄影胶片的一些特点。

可以单独或结合使用多种卤化银掺杂剂以改善反差和其它的一般性能,如感光度和互易特性。上文提及的《研究揭秘》,38957 款,其第 I 章“乳剂颗粒及其制备”,D 部分,“颗粒改良条件及调节”,第 (3)、(4)和 (5)节提供了改善感光度、互易性和其它成像特性的常规掺杂剂一览。

然而,支持体的每一面的一个卤化银乳剂层包含一种或多种用于

片状卤化银颗粒的铑掺杂剂是很重要的。这些掺杂剂必须独立存在于各层中，它在各乳剂层中的量为每 mole 银 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ mole，优选各乳剂层中的量为 $2 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5}$ mol/mol 银。在这些层中的铑掺杂剂量可以相同或不同。优选铑掺杂剂的量在每一卤化银乳剂层中都相同。

本领域熟知的适用铑掺杂剂，在例如 US-A-3, 737, 313 (Rosecrants 等)，US-A-4, 681, 836 (Inoue 等) 和 US-A-2, 448, 060 (Smith 等) 中都有所描述。代表性铑掺杂剂包括（但不限于）卤化铑（如一氯化铑、三氯化铑、水合五氯合铑酸二铵和氯化铑铵），氰酸铑（如 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{-3}$ 、 $[\text{RhF}(\text{CN})_5]^{-3}$ 、 $[\text{RhI}_2(\text{CN})_4]^{-3}$ 和 $[\text{Rh}(\text{CN})_5(\text{SeCN})]^{-3}$ 的盐类），硫氰酸铑，硒氰酸铑，碲氰酸铑，叠氮化铑及其它本领域已知的铑化合物，例如《研究揭秘》，437013 款，1526 页，2000 年 9 月及列于其中的出版物所描述的那些。优选的铑掺杂剂是水合五氯合铑酸二铵。掺杂剂的混合物也可以用。

上文提及的《研究揭秘》，38957 款中，第 I 章“乳剂颗粒及其制备”提供了卤化银乳剂及其制备的一个通用概述。在沉淀后化学增感前乳剂可用任何方便的常规技术洗涤，所用的技术在上文提及的《研究揭秘》，38957 款中第 III 章“乳剂水洗”中已公开。

乳剂可用任何方便的常规技术进行化学增感，如《研究揭秘》，38957 款第 IV 章“化学增感”中说明的技术。特别考虑硫、硒或金增感（或它们任意相结合）。优选硫增感，用例如硫代硫酸盐、硫代磺酸盐、硫氰酸盐、异硫氰酸盐、硫醚、硫脲、半胱氨酸或绕丹宁来进行。最优选金增感和硫增感相结合。

负片型乳剂涂层增加最低密度的不稳定性（即灰雾）可以通过在涂布前将稳定剂、防灰雾剂、防折痕剂、潜影稳定剂和类似的附加物结合入乳剂层和相邻层来加以抑制。《研究揭秘》38957 款 VII 章“防灰雾剂和稳定剂”以及 18431 款 II 章“乳剂稳定剂、防灰雾剂和防折痕剂”中介绍了这样的附加物。

一个或多个卤化银乳剂层包含一种或多种吸附在卤化银颗粒表面上的、增加遮盖力的化合物也是所希望的。本领域已知许多这样的物料，但优选的增加遮盖力化合物包含至少一个二价硫原子，它可以取-S-或=S 结构形式。这样的化合物包括（但不限于）5-巯基四唑类、二硫

代三唑类、巯基取代的四氮杂茛类，以及 US-A-5,800,976 (Dickerson 等) 中所示其它含硫的增加遮盖力的化合物。这样的化合物一般至少以 20mg/mol 银的浓度存在，优选至少 30mg/mol 银。浓度一般可高达 2000mg/mol 银，优选高达 700mg/mol 银。

- 5 在胶片支持体每一面的一个或多个卤化银乳剂层中包含葡聚糖或聚丙烯酰胺等可提高遮盖力的水溶性聚合物也是合乎需要的。这些聚合物一般至少以对明胶载体的重量比 0.1:1 的量存在（下面描述），优选的量是对明胶载体重量比 0.3:1 ~ 0.5:1

- 10 在射线摄影胶片支持体两面上的卤化银乳剂层和其它的亲水层一般包含常规的聚合物载体（胶溶剂和粘合剂），聚合物载体包括合成制备的和天然产的胶体或聚合物。最优选的聚合物载体包括只用明胶或明胶衍生物，或者与其它载体结合使用。在《研究揭秘》，38957 款 II 章“载体、载体增充剂、载体样附加物及载体有关的附加物”中公开了常规的明胶载体和有关层特点。乳剂本身可以包含 II 章 A 节“明胶和亲水胶体胶溶剂”中陈述的胶溶剂类型。亲水胶体胶溶剂作为粘合剂也是适用的，因此通常以比单完成胶溶功能所需高得多的浓度存在。优选的明胶载体包括碱法明胶、酸法明胶或明胶衍生物（如乙酰化明胶、去离子明胶、氧化明胶和邻苯二甲酰化明胶）。US-A-5,620,840 和 5,667,955 (Maskasky) 描述了作为胶溶剂用于片状颗粒的阳离子淀粉。
- 15 疏水和亲水的合成聚合物载体二者也都可以使用。这样的物料包括（但不限于）聚丙烯酸酯类（包括聚甲基丙烯酸酯类）、聚苯乙烯类和聚丙烯酰胺类（包括聚甲基丙烯酰胺类）。葡聚糖类也可以用。这样的物料的例子在例如 US-A-5,876,913 (Dickerson 等) 中有所描述。

- 25 本发明射线摄影胶片中的卤化银乳剂层（和其它亲水层）一般用一种或多种常规坚膜剂完全坚膜。

- 为此目的可以用常规的坚膜剂，包括（但不限于）甲醛和游离的二醛类如琥珀醛和戊二醛，封闭的二醛类， α -二酮类，活性酯类，磺酸酯类，活性卤素化合物，均三嗪类和二嗪类，环氧化物类，氮丙啶类，具有两个或更多活性键的活性烯烃类，封闭的活性烯烃类，碳二亚胺类，3-位未取代的异噻唑鎓盐类，2-烷氧基-N-羧基二氢喹啉的酯类，N-氨基甲酰基吡啶鎓盐类，氨基甲酰基羟吡啶鎓盐类，二脒基醚盐类，特别是二脒基醚盐类，涂于表面的羧基活化的坚膜剂与形成络
- 30

合物的盐类结合，氨基甲酰基鎓，氨基甲酰基吡啶鎓和氨基甲酰基羟吡啶鎓的盐类与某些醛清除剂结合，二价阳离子醚，亚氨基酸盐类和氯甲脒鎓盐类的羟胺酯类，混合官能团的坚膜剂，如卤素取代的醛酸类（例如粘氯酸和粘溴酸），鎓取代的丙烯醛，含其它坚膜官能团的乙烯砜类，聚合坚膜剂如二醛淀粉类，以及丙烯醛-甲基丙烯酸共聚物。

射线摄影胶片的各卤化银乳剂层中银量一般至少为 $14\text{mg}/\text{dm}^2$ ，但不多于 $16\text{mg}/\text{dm}^2$ ，优选至少 14.5 并且不多于 $15.5\text{mg}/\text{dm}^2$ 。此外，在各卤化银乳剂层中聚合物载体总涂布量一般至少为 $30\text{mg}/\text{dm}^2$ ，但不多于 $34\text{mg}/\text{dm}^2$ ，优选至少 $31\text{mg}/\text{dm}^2$ 但不多于 $3\text{mg}/\text{dm}^2$ 。在支持体两面上的银和聚合物载体量可以相同或不同。这些量均指干重。

射线摄影胶片一般包括支持体每个面上的保护表面的防护层，它们一般为乳剂层提供物理防护。每个保护层都可以再分为二个或多个单层。例如，保护层可以再细分为表面保护层和隔层（处于保护层和卤化银乳剂层之间）。除上文讨论的载体特色之外，保护层可包含各种附加物以改良保护层的物理性能。这样的附加物在《研究揭秘》，38957 款 IX 章“涂层物理性能改良用的附加物”，A. “涂层助剂”，B. “增塑剂和润滑剂”，C. “抗静电剂”和 D. “毛面剂”中有所说明。隔层一般是薄的亲水胶体层，可用来分开乳剂层和表面保护层。将某些与乳剂相容性保护层附加物，如防表面粗糙的粒子置于隔层中是十分通常的。如果需要的话，至少在支持体一个面上的保护层还可以包括蓝色调染料，即四氮杂茛（如 4-羟基-6-甲基-1, 3, 3a, 7-四氮杂茛）。

保护层一般包括亲水胶体载体，它选自上文公开的与乳剂层相关的同样类型载体。在常规的射线摄影胶片中，提供保护层以完成两个基本功能。它们在乳剂层和材料表面之间提供一个对处理和加工过程中乳剂层加以物理保护的层。其次，它为引入附加物，特别是那些用来改良射线摄影胶片物理性能的附加物提供了方便的位置。本发明胶片的保护层可以完成这两个基本功能。

本发明射线摄影胶片的各种涂层还可以包含着色染料以改良影像透射或反射光的色调。这些染料在加工过程中不脱色，并可均相地或非均相地分散在各种层中。优选将这样的不可漂白的着色染料置于卤化银乳剂层中。

本发明射线摄影成像组件由本文描述的射线摄影胶片和邻接胶片

前、后的增感屏构成。屏幕一般设计为能吸收 X 射线并发射波长长于 300nm 的电磁射线。这些屏幕例如 US-A-5,021,327(上文已特别提到)中描述的那样,可采取任何方便的形式,使它们在用于射线摄影成像中满足所有的通常要求。市场上由几个来源可购得多种这样的屏幕,包括(但不限于)从伊斯曼柯达公司购得 LANEX™, X-SIGHT™ 和 InSight™ Skeletal 屏幕。依据所要求的发射类型、所要求的辐照强度 (photicity), 胶片是对称的还是不对称的, 胶片乳剂感光度和%交岔度等可以适当地选择前屏和后屏。

本发明射线摄影胶片的曝光和加工可以以任何方便的常规方式进行。US-A-5,021,327 和 5,576,156(两者在上文都已特别提到)的曝光和加工技术对加工射线摄影胶片来说是代表性的。其它的加工组合物(包括显影和定影组合物)在 US-A-5,738,979、5,866,309、5,871,890、5,935,770、5,942,378(Fitterman 等)中作了描述。加工组合物可以作为单一份或多份配方提供,并且可以以浓缩形式或作为较稀的工作浓度溶液来提供。

希望本发明胶片在 90 秒内冲洗加工(“干至干”)完成,优选在 60 秒内,至少为 20 秒,包括显影、定影、任何方式的水洗(或漂洗)以及干燥。这样的冲洗加工可在任何合适的加工设备中进行,包括(但不限于)Kodak X-OMAT™ RA480 冲洗加工机,此加工机可使用 Kodak 快速接近加工化学品。在例如 US-A-3,545,971(Barnes 等)和 EP-A-0248,390(Akio 等)中描述了其它的“快速接近加工机”。在冲洗加工过程中用的黑白显影组合物优选没有任何明胶坚膜剂,如戊二醛。

由于工业中使用的快速接近冲洗加工机在它们的具体加工循环和选择加工组合物方面是多样化的,所以优选满足本发明要求的射线摄影胶片,特别是那些能按下列参考条件进行干至干加工的胶片:

显影	35℃ 下 11.1 秒
定影	35℃ 下 9.4 秒
水洗	35℃ 下 7.6 秒
干燥	55~65℃ 下 12.2 秒

附加的时间都为加工步骤之间的输片所占据。典型的黑白显影和定影组合物在下面的实施例中描述。

本发明射线摄影全套元件可包括一种或多种本发明射线摄影胶片

试样，一种或多种用于射线摄影成像组件的增感屏，和/或一种或多种合适的加工组合物（例如黑白显影和定影组合物）。优选全套元件包括所有这些组成部分。此外，射线摄影全套元件还可以包括如本文所述的射线摄影成像组件以及一种或多种特别提到的冲洗加工组合物。

5 以下的实施例是为举例说明之目的而提出的，并不意味着以任何方式来限制本发明。

实施例：

射线摄影胶片 A(对照物)

10 射线摄影胶片 A 为双面涂布，在蓝色调的 $178\mu\text{m}$ 厚透明聚对苯二甲酸乙二醇酯胶片支持体的两个面上都有卤化银乳剂。乳剂用硫代硫酸钠、四氯金酸钾、硫氰酸钠和硒氰酸钾进行化学增感，用 680mg/mol 银的脱水-5,5-二氯-9-乙基-3,3'-二(3-磺丙基)氧杂碳花青氢氧化物进行光谱增感，继之加 300mg/mol 银的碘化钾。胶片 A 中的卤化银颗粒为 $2.9\mu\text{m}$ 直径和 $0.08\mu\text{m}$ 厚度的平均尺度。

15 射线摄影胶片 A 在胶片支持体的每一面都有下列的层排列：

保护层

隔层

乳剂层

上述各层根据以下配方制备：

20

<u>保护层配方</u>	<u>涂布量 (mg/dm^2)</u>
明胶载体	3.4
甲基丙烯酸甲酯毛面微珠	0.14
羧甲基酪蛋白	0.57
胶态二氧化硅 (LUDOX AM)	0.57
聚丙烯酰胺	0.57
铬明矾	0.025
间苯二酚	0.058
鲸油润滑剂	0.15

<u>隔层配方</u>	<u>涂布量 (mg/dm^2)</u>
明胶载体	3.4

AgI 李普曼乳剂 ($0.08\ \mu\text{m}$)	0.11
羧甲基酪蛋白	0.57
胶态二氧化硅 (LUDOX AM)	0.57
聚丙烯酰胺	0.57
铬明矾	0.025
间苯二酚	0.058
硝酸试剂	0.044

<u>乳剂层配方</u>	<u>涂布量 (mg/dm^2)</u>
T-颗粒乳剂 ($\text{AgBr } 2.9 \times 0.08\ \mu\text{m}$)	19.4
明胶载体	26.3
4-羟基-6-甲基-1,3,3a,7-四氮杂茛	2.1 g/Ag mole
硝酸钾	1.8
六氯合钨酸铵	0.0022
马来酸酐肼	0.0087
山梨醇	0.53
甘油	0.57
溴化钾	0.14
间苯二酚	0.44

射线摄影胶片 B (对照物)

射线摄影胶片 B 与胶片 A 层排列和配方相同, 只是 T 颗粒乳剂以 $17.2\text{mg}/\text{dm}^2$ 的量涂布。

5 射线摄影胶片 C (对照物)

胶片 C 的层排列和配方与 A 相同, 只是 T 颗粒乳剂涂布量为 $15.1\text{mg}/\text{dm}^2$ 。

射线摄影胶片 D (对照物)

10 胶片 D 的层排列和配方与 A 相同, 只是包含 AgBr 颗粒的 T 颗粒乳剂平均直径为 $2.4\ \mu\text{m}$, 平均厚度为 $0.105\ \mu\text{m}$ 。

射线摄影胶片 E (对照物)

胶片 E 的层排列和配方与 D 相同, 只是 T 颗粒乳剂涂布量为 $17.2\text{mg}/\text{dm}^2$ 。

射线摄影胶片 F (对照物)

胶片 F 的层排列和配方与 D 相同, 只是 T 颗粒乳剂涂布量为 $15.1\text{mg}/\text{dm}^2$.

射线摄影胶片 J (本发明)

5 胶片 J 是本发明的一种实施方案, 它像胶片 A, 但溴化银颗粒平均直径为 $2.5\mu\text{m}$, 平均厚度为 $0.10\mu\text{m}$, 并以 $3.89 \times 10^{-5}\text{mol}/\text{mol}$ 银的量掺杂了水合五氯合铈酸二铵。

射线摄影胶片 K (本发明)

10 胶片 K 是本发明的另一种实施方案, 它像胶片 J, 但卤化银乳剂涂布量为 $17.2\text{mg}/\text{dm}^2$

射线摄影胶片 L (本发明)

胶片 L 是本发明的又一种实施方案, 它像胶片 J, 但卤化银乳剂涂布量为 $15.1\text{mg}/\text{dm}^2$.

15 上面定义的各射线摄影胶片的试样按如下条件曝光: 用 MacBeth 感光仪曝光 $1/50$ 秒, 光源为经校准至 2650°K 的 500 瓦通用电气 DMX 投影灯, 用 corning C4010 滤光片滤光, 模拟绿光发射 X 射线的增感屏曝光, 并通过连续密度梯阶光楔曝光。

20 用于感光测定评价的已曝光胶片试样的冲洗加工用市场上可购得的商标为 KODAK RP X-OMAT 的胶片冲洗加工机 M6A-N 进行。显影用下列黑白显影组合物进行:

氢醌	30 g
菲尼酮	1.5 g
氢氧化钾	21 g
NaHCO_3	7.5 g
K_2SO_3	44.2 g
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	12.6 g
溴化钠	35 g
5-甲基苯并三唑	0.06 g
戊二醛	4.9 g
加水至 1 升, pH 10	

在每一例中，胶片试样与显影液接触均短于 90 秒。定影都用 KODAK RP X-OMAT LO 定影剂和补充定影组合物（可从伊斯曼柯达公司购得）来进行。

胶片试样的感光测定评价结果列于下面的表 I 中。

- 5 当用市场购得针对 ANSI 标准 PH 2.19 校准过的，并带有从国家标准局可查出的校准梯阶光楔片的 X-rite 310M 型密度计测量时，光学密度以漫射密度表示。对各个射线摄影胶片画出特性曲线（密度对 $\log E$ ）。在 $1.0 + D_{\min}$ 处测量出感光度。在 $D_{\min} + 0.25$ 至 $D_{\min} + 2.0$ 的密度之间测量出作为曲线斜率的中常阶曝光区的反差。从 0.85 密度处，
- 10 至移动 $-0.3 \log E$ 的密度处之间测量出作为斜率的低阶曝光区反差。在 $1.5 + D_{\min}$ 至 $2.85 + D_{\min}$ 的密度之间测量出作为直线斜率的高阶曝光区反差。

- 影像色调是当透射观察时已显影银色彩的量度。此值以 D5500 作为标准施照体，用针对 400 ~ 700nm 光谱记录的 CIELAB 标准测定。根据 CIELAB 度量制，影像色调是 b^* 值，而且是黄-绿彩色平衡的量度。
- 15 数值越负，已显影银影像显得越蓝。许多放射学家认为暖色（更正值的 b^* 值）是不合需要的。0.7 b^* 单位之差认为对于一般观察者而言正是所显差值。

- 由这些数据可以看到，胶片 A-C 提供了优良的照相感光度和反差，并且提供大大减少银量的可能，使之可以降低制造成本以及较低的加工要求。但胶片 A-C 呈现不合需要的暖影像色调（较高正值的 b^* 值）。
- 20

具有较高的 T 颗粒卤化银乳剂涂布量的胶片 D 和 E 提供了改善的影像色调，但具有不合需要的较低反差。因此用这些胶片不可能做到银量减少。

- 25 胶片 J、K 和 L 即使大大减少银涂布量也具有优良的影像色调、高感光度和高反差。这是通过在卤化银 T 颗粒乳剂中使用铈掺杂剂而达到的。这个结果是令人惊讶的，因为此处掺杂铈的卤化银乳剂与没有掺杂剂的乳剂（对照物）中颗粒的平均粒度相似。

表 I

胶片	卤化银涂布量 (mg/dm ²)	卤化银颗粒 平均粒度 ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)	感光 度	反差	影像 色调
对照 A	19.4	2.9×0.085	461	3.2	-5.5
对照 B	17.2	"	459	3.1	-5.4
对照 C	15.1	"	455	2.9	-5.5
对照 D	19.4	2.4×0.105	450	2.7	-6.3
对照 E	17.2	"	446	2.5	-6.5
对照 F	15.1	"	443	2.3	-6.4
本发明 J	19.4	2.5×0.10	453	3.5	-6.4
本发明 K	17.2	"	451	3.4	-6.4
本发明 L	15.1	"	450	3.3	-6.5