

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> G03C 1/74	(45) 공고일자 2000년07월01일 (11) 등록번호 10-0234136 (24) 등록일자 1999년09월15일
(21) 출원번호 10-1992-0024855 (22) 출원일자 1992년12월17일	(65) 공개번호 특 1993-0013858 (43) 공개일자 1993년07월22일
(30) 우선권주장 91-337302 1991년12월19일 일본(JP)	
(73) 특허권자 미쓰비시 가가꾸 폴리에스테르 필름 가부시키가이샤	구기사와 도시로
일본 도쿄 미나토구 시바 4초메 2-3	
(72) 발명자 오자끼 요시히데	
일본국 도쿄 마찌다시 오가와 2-10-3	
오또나리 사또시	
일본국 시가센 나가하마시 미야마에쪼 15-74	
기따 마사히로	
일본국 시가센 사까따군 산또쪼 사까구찌 90-32	
(74) 대리인 이태희	

**심사관 :** 김현숙

**(54) 방사선 감응지**

**요약**

본 발명은 폴리에스테르 필름, 수용성 또는 수분산성 수지를 함유하고 상기 폴리에스테르 필름의 표면에 형성된 피복층, 상기 피복층위에 형성된 수지층 및 상기 수지층위에 형성된 형광체층을 포함하며, 형광체층의 접착성이 우수한 방사선 감응지에 관한 것이다.

**형세서**

[발명의 명칭]

방사선 감응지

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방사선 감응지(이하, 감응지라 함)에 관한 것이다.

감응지는 물질의 비파괴 검사를 위해 X선 사진이나 방사선 사진촬영과 같은 의료상의 방사선 사진촬영시에 사진장치의 감도를 향상시키기 위해 X선 필름에 부착되어 사용된다.

전형적인 감응지는 폴리에스테르 필름 및 그위에 적층된 CaWO<sub>4</sub> 형광체층을 포함한다. 폴리에스테르 필름의 형광체층간의 접착은 양호하지 않기 때문에, 감응지의 제조 또는 사용시에 형광체층이 박리되는 경향이 있어, 제품의 수율이나 사용횟수가 감소된다. 폴리에스테르 필름과 형광체층간의 접착성을 향상시키기 위해, 폴리에스테르 필름이 코로나 방전에 의해 처리되거나 프라이머층이 제공된다. 그러나, 형광체입자는 고밀도로 형광체층의 결합체에 충전 및 분산되기 때문에, 감응지가 접혀졌을 때 상기 형광체층이 박리된다.

상기 방법에 있어서, 사진 감도를 향상시키기 위해 형광체층의 두께를 증대시키면 베이스필름에 대한 형광체층의 접착성은 여전히 불충분하다. 따라서, 베이스필름에 대한 형광체층의 접착성 향상대책이 더욱 요망되고 있다.

본 발명의 목적은 베이스 필름과 형광체층간의 접착성이 향상된 방사선 감응지를 제공하는 데 있다.

본 발명에 따르면, 폴리에스테르 필름, 수용성 또는 수분산성 수지로 구성되고 상기 폴리에스테르 필름의 표면에 형성된 피복층, 상기 피복층위에 형성된 수지층 및 상기 수지층위에 형성된 형광체층을 포함하는 방사선 감응지가 제공된다.

본 발명에 있어서, 폴리에스테르란 방향족 디카르복시산(예컨대, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카르복시산, 등) 또는 그의 에스테르를 글리콜(예컨대, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산-디메탄올, 등)과 중축합함으로써 제조되는 폴리에스테르를 의미한다.

산성분과 글리콜성분을 함유하는 폴리에스테르는 종래의 어떤 방법에 의해서도 제조될수 있다. 예컨대, 방향족 디카르복시산의 저급 알킬에스테르는 글리콜로 트랜스에스테르화되거나 또는 디카르복시산과 글리콜이 직접 에스테르화되어 방향족 디카르복시산의 비스글리콜 또는 그의 저분자 중합체를 얻은 다음, 강압분위기하에 240°C이하의 온도에서 중축합된다. 이 제조방법에 있어서는 촉매, 안정화제 등과 같은 통상적인 첨가제가 사용될수 있다.

폴리에스테르의 예로서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리-1,4-시클로헥실렌-디메틸렌 테레프탈레이트 등이 있다. 폴리에스테르는 단중합체 또는 혼합 폴리에스테르 등으로 될 수 있다.

폴리에스테르에 있어서, 카본 블랙과 같은 광흡수제나 이산화티탄, 탄산칼슘 또는 탄산바륨과 같은 광반사제가 혼합될 수도 있다.

폴리에스테르 필름은 안정화제, UV-광흡수제, 윤활제, 안료, 산화방지제, 가소제 및 대전방지제를 임의로 포함한다.

수용성 또는 수분산성 수지의 예로서는 전분, 셀루로스 유도체(예컨대, 메틸셀룰로스, 히드록시셀룰로스 등), 알gin산, 아라브 고무, 젤라틴, 폴리나트륨 아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 산화물, 폴리비닐피롤리돈, 우레탄 수지, 아크릴 수지, 폴리아미드 수지, 에테르 수지, 에폭시 수지, 에스테르 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체등이 있다. 이들중에서 우레탄 수지, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지 및 스티렌 부타디엔 공중합체가 바람직하다.

우레탄수지로서는 폴리이소시아네이트, 폴리올, 사슬연장제 및 가교제로로부터 제조된 수용성 또는 수분산성 우레탄 수지가 바람직하게 사용된다. 수용성 또는 수분산성 우레탄 수지를 제조하기 위해서는 폴리이소시아네이트, 폴리올 및 사슬연장제 중 적어도 하나에 친수성 기를 도입하는 것이 공지되어 있다. 또한, 상기 친수성 기를 갖는 화합물과 폴리우레탄의 미반응 이소시아네이트기를 반응시키는 것이 알려져 있다.

아크릴수지로서는 카르복시기 또는 그의 염, 산무수물 기, 솔폰산기 또는 그의 염, 아미도기, 아미노기, 히드록시기 도는 에폭시기와 같은 반응성 관능기를 비닐 단량체와 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 공중합함으로써 제조되는 수용성 또는 수분산성 아크릴 수지가 바람직하게 사용된다.

폴리에스테르 수지의 디카르복시산 성분의 예로서는 방향족 디카르복시산(예, 테레프탈산, 이소프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복시산 등), 지방족 디카르복시산(예, 아디프산, 아젤라산, 세巴斯산등), 히드록시카르복시산(예, 히드록시벤조산등), 및 그들의 에스테르 형성 유도체가 있다.

폴리에스테르 수지의 글리콜 성분의 예로서는 지방족 글리콜(예, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜등), 지환족 글리콜(예, 1,4-시클로헥산디메탄올등), 폴리(옥시알킬렌)글리콜(예, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜등) 등이 있다.

폴리에스테르 수지는 상기 에스테르 형성 성분을 함유하는 포화된 선형 폴리에스테르는 물론 폴리에스테르 성분으로서, 3 이상의 관능 에스테르 형성 성분을 갖는 화합물이나 반응성 불포화기를 갖는 화합물을 함유하는 포화된 선형 폴리에스테르를 포함한다. 폴리에스테르 수지는 솔폰산기, 카르복시산기, 인산기 또는 그들의 염과 같이 물에 대한 용해성 또는 분산성을 향상시키기 위한 관능기를 갖는 것이 바람직하다.

스티렌-부타디엔 공중합체의 예로서는 스티렌 0 내지 30 중량%를 함유하는 SBR라텍스, 스티렌 40 내지 70 중량%를 함유하는 SB 라텍스, 스티렌과 부타디엔 이외에 적어도 하나의 부가적 단량체를 함유하는 변성 라텍스 등이 있다.

상기 예시된 수지들은 조합하여 사용될수 있다.

피복층의 고착성, 내수성, 내용매성 또는 기계적 강도를 향상시키기 위해, 본 발명에 따른 수용성 또는 수분산성 수지를 함유하는 피복조성물은 가교제로서 메틸올화 또는 알킬올화 우레아, 멜라민, 구안아민, 아크릴아미드 또는 폴리아미드, 에폭시 화합물, 아지리딘 화합물, 차단된 폴리이소시아네이트, 실란 커플링제, 티탄 커플링제, 지르코-알루미네이트 커플링제, 과산화물, 열 또는 광 반응성 비닐 화합물, 또는 감광성 수지를 포함한다.

고착성 또는 미끄럼특성을 향상시키기 위해, 상기 피복조성물은 실리카, 실리카졸, 알루미나, 알루미나졸, 지르코늄졸, 카울린, 헐석, 탄산칼슘, 인산칼슘, 산화티탄, 황산바륨, 카본블랙, 이황화 몰리브덴, 산화안티몬졸 등과 같은 무기 입자를 더 함유할 수 있다.

필요할 경우, 상기 피복조성물은 소포제, 피복개선제, 중점제, 대전방지제, 유기윤활제, 유기 중합체입자, 산화방지제, UV광 흡수제, 발포제, 염료, 안료 등을 포함할 수도 있다.

상기 피복 조성물은 폴리에스테르 필름을 2축으로 연신하는 동안 또는 그 후, 예컨대, 역전 로울 코터, 그라비아 코터, 로드 코터, 에어 닉터 등의 공기 방법에 의해 폴리에스테르 필름상에 피복될수 있다. 피복 조성물은 2축 연신단계에서 폴리에스테르 필름에 도포된다. 예컨대, 상기 피복 조성물이 미연신 폴리에스테르 필름에 도포된 다음, 폴리에스테르 필름이 2축방향으로 동시에 또는 연속적으로 연신되거나, 또는 상기 피복 조성물은 1축방향으로 연신된 폴리에스테르 필름에 도포된 다음 폴리에스테르 필름이 이전의 1축연신 방향에 대해 수직 방향으로 연신된다. 더욱이, 피복 조성물은 2축 연신된 폴리에스테르 필름에 도포된 다음 폴리에스테르 필름은 다시 2축 연신된다.

폴리에스테르 필름의 연신은 60 내지 130°C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 연신비는 면적비로 적어도 4배, 바람직하게는 6 내지 20배이다. 연신된 필름은 150 내지 250°C의 온도로 열처리될수 있다.

상기 연신된 필름은 가열단계에서의 최대온도대역 및/또는 가열단계에서의 출구의 냉각대역에서 종방향과 횡방향으로 0.2 내지 20% 수축하는 것이 바람직하다.

특히, 피복 조성물을 60 내지 130°C의 온도에서 로울 연신법에 의해 2 내지 6의 연신비로 연신된 1축연신 폴리에스테르필름상에 피복하고, 선택적으로 건조한 다음, 즉시 상기 1축연신 폴리에스테르필름을 80 내지 130°C의 온도에서 2 내지 6의 연신비로 상기 연신방향에 대해 수직 방향으로 연신하고, 1 내지 600초 동안 150 내지 250°C의 온도로 열처리한다.

본 발명에 따르면, 상기 피복 조성물은 연신과 동시에 건조되어, 피복층의 두께는 폴리에스테르 필름의 연신비에 따라 얇게 되어, 베이스재료로 적합한 필름이 저가로 제조된다.

피복 조성물은 폴리에스테르 필름의 편면이나 양면상에 도포될 수 있다. 피복 조성물이 한면에만 도포될 경우, 본 발명의 피복 조성물과 다른 피복 조성물은 본 발명의 방사선 감응지에 다른 특성을 부여하기 위해 선택적으로 그 이면에 도포될 수도 있다.

필름에 대한 피복 조성물의 피복성이나 접착성을 향상시키기 위해, 폴리에스테르 필름을 피복 조성물의 도포전에 화학적으로 처리하거나 전기적으로 방전시킬 수 있다. 또한, 피복층의 접착성 또는 피복성을 향상시키기 위해, 피복된 필름을 피복층의 형성후에 방전시킬 수도 있다.

피복층의 두께는 0.01 내지 5 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.02 내지 1 $\mu\text{m}$ 이다. 피복층의 두께가 0.01 $\mu\text{m}$  미만일 경우에는 균일한 층을 형성하기가 어려워 제품이 불균일하게 피복될 수 있다.

수용성 또는 수분산성 수지를 함유하는 피복층상에는 수지층이 형성된다.

수지층에 있는 수지의 예로서는 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 아세탈, 폴리에스테르-분지된 폴리아크릴레이트, 니트로셀룰로스, 세룰로스 아세테이트, 폴리우레탄, 염화비닐-비닐 아세테이트 공중합체 등이 있다. 이들은 조합되어 사용될 수 있다.

상기 수지층은 고착성 및 미끄럼성을 향상시키기 위해 실리카, 알루미나, 탄산칼슘, 산화티탄과 같은 무기입자들을 함유하는 것이 바람직하다.

또한, 수지층은 고착성, 내용매성 및 기계적 강도를 향상시키기 위해 이소시아네이트 화합물 또는 에폭시화합물과 같은 가교제를 함유할 수 있다.

필요한 경우, 상기 수지층은 소포제, 피복개선제, 증점제, 대전방지제, 유기 윤활제, 유기 중합체입자, 산화방지제, UV광 흡수제, 발포제, 광흡수제, 광반사제, 안료 등을 포함할 수도 있다.

상기 수지층은 수지를 압출함으로써 적층될 수도 있으나, 적절한 점성을 갖는 용액을 제조하기 위해 수지를 용매에 용해시키고, 수용성 또는 수분산성 수지를 함유하는 피복층상에 그 용액을 도포하고 그 용액을 건조함으로써 바람직하게 형성된다.

수지층은 폴리에스테르 필름의 제조단계시 또는 그후에 형성될 수 있다.

수지층의 두께는 0.1 내지 50 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 1 내지 20 $\mu\text{m}$ 이다. 이 두께가 0.1 $\mu\text{m}$  미만일 때, 후속 형성된 형광체층에 대한 수지 필름의 접착성이 불량해진다. 이 두께가 50 $\mu\text{m}$  이상일 경우, 이미 형성된 피복층에 대한 수지층의 접착성이 불량해진다.

수지층의 표면은 바람직하게 0.01 내지 2 $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 0.05 내지 1 $\mu\text{m}$ 의 중심선 평균 표면조도(Ra)를 갖는다. 상기 Ra가 0.01 $\mu\text{m}$  미만일 때, 표면의 미끄럼성이 불충분하게 되어 작업성이 저하된다. Ra가 2 $\mu\text{m}$ 을 초과할 때는 X선 사진의 해상도가 떨어지는 경향이 있다.

다음, 형광체층이 수지층위에 형성된다.

일반적으로, CaWO<sub>4</sub>와 같은 형광체가 폴리비닐 부티랄과 같은 결합제 수지에 혼합된다. 혼합물에는, 형광체 피복 도료를 제조하기 위해 유기용매를 첨가하여 나이프 코터 또는 로울 코터로 수지층 위에 도포하여 건조한 다음 형광체층을 형성한다.

상기 형광체로서는 CaWO<sub>4</sub> 외에도 테르븀-활성화 희토류 금속 황산염(예컨대, GD<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiTb, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiTb 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiTb 형광체), 테르븀-활성화 희토류 금속-탄탈 복합산화물 형광물질 등이 사용될 수 있다.

결합제 수지의 예로서는 폴리비닐 부티랄, 니트로셀룰로스, 세룰로스 아세테이트, 폴리에스테르, 폴리비닐 아세테이트 등이 있다.

형광체 피복 도료의 제조에 사용되는 유기용매의 예로서는 에탄올, 메틸 에틸 케톤, 에틸 아세테이트, 톨루엔 등이 있다.

필요한 경우, 상기 형광체 피복 도료는 분산제(예컨대, 프탈산, 스테아르산 등), 기소제(예컨대, 트리페닐 포스페이트, 프탈산 디에스테르 등)를 함유할 수도 있다.

형광체층의 두께는 50 내지 2000 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 100 내지 500 $\mu\text{m}$ 이다.

본 발명의 감응지는 상기와 같은 구조로 되어 있기 때문에, 폴리에스테르필름 기판과 수용성 또는 수분산성 수지를 함유하는 피복층 사이, 상기 피복층과 수지층 사이, 및 상기 수지층과 형광체층 사이에 접착성이 강화되며, 그 결과 폴리에스테르필름 기판과 형광체층간의 접착성이 향상되어 감응지가 접혀졌을 때 형광체층이 박리되지 않는다.

본 발명의 감응지는 형광체층위에 보호층을 갖는 것이 바람직하다.

보호층을 형성하기 위해서는 적절한 수지를 용매에 용해시켜 용액을 제조한 후 형광체층에 도포한 다음 건조시키거나, 또는 보호수지의 필름을 별도로 제조하여 형광체층위에 적층시킨다.

보호층 수지의 예로서는, 세룰로스 유도체(예컨대, 세룰로스 아세테이트, 니트로셀룰로스, 세룰로스 아세테이트 부티레이트 등), 폴리비닐 글로라이드, 폴리비닐 아세테이트, 비닐 글로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리카보네이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리에틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 포르말, 폴리우레탄 등이 있다. 이들 보호층중에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름과 같은 폴리에스테르 필름이 바람직하다. 특히 바람직한 필름은 대전방지제를 혼합하거나 필름의 표면상에 대전방지제를 도포함으로써 대전



제조하였다.

성분	부
수분산성 폴리우레탄 수지	60
(AP-30, 다이니쁜 잉크 케미칼사제)	
수분산성 폴리에스테르수지	25
(RZ-124, Goo Chemical사제)	
메틸올화 멜라민	10
실리카 겔	5
(Snowtex YL, Nissan Chemical사제)	

[실시예 3]

다음 조성을 갖는 수지 층이 제조된 것을 제외하고 실시예 1에서와 똑같은 방법으로 감응지를 제조하였다 :

성분	부
폴리에스테르 분지된 폴리아크릴레이트	35
(Pesresin 100 G, Takamatsu Fat and Oil사제, 고체 함량 25중량%)	
실리카 입자	1
(Sailloid 72, Fuji Devison사제)	

[실시예 4]

수지층이 폴리에스테르 수지(Polyester TP-220, Nippon Synthetic Chemical사제)로부터 형성되는 것을 제외하고 실시예 1에서와 똑같은 방법으로 감응지를 제조하였다 :

[실시예 5]

다음 조성을 갖는 수지층이 형성되는 것을 제외하고 실시예 1에서와 똑같은 방법으로 감응지를 제조하였다 :

성분	부
폴리에스테르 수지	10
(Polyester TP-220, Nippon Synthetic Chemical사제)	
실리카 입자	0.5
(Sailloid 72, Fuji Devison사제)	

[비교예 1]

수분산성 수지를 함유하는 피복층이나 수지층이 형성되지 않는 것을 제외하고 실시예 1에서와 똑같은 방법으로 감응지를 제조하였다.

[비교예 2]

수분산성 수지를 함유하는 피복층이 형성되지 않는 것을 제외하고 실시예 1에서와 똑같은 방법으로 감응지를 제조하였다.

[비교예 3]

수지층이 형성되지 않는 것을 제외하고 실시예 1에서와 똑같은 방법으로 감응지를 제조하였다.

실시예 및 비교예에서 제조된 감응지의 특성을 다음 표에 나타냈다.

[표]

실시예 번호	수지 총의 Ra ( $\mu\text{m}$ )	형광체의 침착성		작업성
		방법 (1)	방법 (2)	
1	0.52	5	0	양호
2	0.50	5	0	양호
3	0.55	5	0	양호
4	0.005	5	0	보통
5	0.32	5	0	양호
비교예 1		1	X	
비교예 2	0.51	2	△	양호
비교예 3		2	X	

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

폴리에스테르 필름, 수용성 수분산성 수지로 구성되고 상기 폴리에스테르 필름의 표면에 형성된 피복층, 상기 피복층위에 형성된 수지층 및 상기 수지층위에 형성된 형광체층을 포함하는 방사선 감응지.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 수용성 또는 수분산성 수지가 전분, 메틸셀룰로스, 하드록시셀룰로스, 알긴산, 아라브고무, 젤라틴, 폴리나트륨 아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 산화물, 폴리비닐피롤리돈, 우레탄 수지, 아크릴 수지, 폴리아미드 수지, 에테르 수지, 에폭시 수지, 에스테르 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체로부터 선택되는 하나 이상의 수지인 방사선 감응지.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 피복층이 0.01 내지 5 $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 방사선 감응지.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 수지층이 0.1 내지 50 $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 방사선 감응지.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 수지층이 0.01 내지 2 $\mu\text{m}$ 의 중심선 평균 표면 조도를 갖는 방사선 감응지.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 형광체 층이 형광체로서  $\text{CaW}_0_4$ 를 함유하는 방사선 감응지.