

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3974971号
(P3974971)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int. Cl. F I
G 2 1 K 4/00 (2006.01) G 2 1 K 4/00 N
B 3 2 B 27/30 (2006.01) B 3 2 B 27/30 D
G O 2 B 5/02 (2006.01) G O 2 B 5/02 B

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平9-98081	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成9年3月31日(1997.3.31)		富士フィルム株式会社
(65) 公開番号	特開平10-82899		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成10年3月31日(1998.3.31)	(74) 代理人	100074675
審査請求日	平成15年7月23日(2003.7.23)		弁理士 柳川 泰男
審査番号	不服2006-6140(P2006-6140/J1)	(72) 発明者	栗山 春宣
審査請求日	平成18年4月3日(2006.4.3)		神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地
(31) 優先権主張番号	特願平8-204247		富士写真フィルム株式会社内
(32) 優先日	平成8年7月15日(1996.7.15)	(72) 発明者	鈴木 英幹
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地
			富士写真フィルム株式会社内
		(72) 発明者	福井 真一郎
			神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地
			富士写真フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線像変換パネル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

輝尽性蛍光体層と、その上に設けられた保護膜とを有する放射線像変換パネルにおいて、該保護膜が、プラスチックフィルムと、その上に塗布形成された粒径が0.1~1.0 μmの範囲にある光散乱性微粒子を10~30重量%含むフッ素系樹脂含有樹脂組成物層とからなることを特徴とする放射線像変換パネル。

【請求項2】

フッ素系樹脂含有樹脂組成物層に光散乱性微粒子が10~20重量%含まれている請求項1に記載の放射線像変換パネル。

【請求項3】

光散乱性微粒子の屈折率がフッ素系樹脂含有樹脂組成物層の樹脂組成物の屈折率よりも大きい請求項1もしくは2に記載の放射線像変換パネル。

【請求項4】

光散乱性微粒子が有機物微粒子である請求項1乃至3のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネル。

【請求項5】

光散乱性微粒子が無機物微粒子である請求項1乃至3のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネル。

【請求項6】

フッ素系樹脂含有樹脂組成物層に更に分散剤が含まれている請求項1乃至5のうちのい

ずれかの項に記載の放射線像変換パネル。

【請求項 7】

分散剤がアルミニウム系もしくはチタネート系のカップリング剤である請求項 6 に記載の放射線像変換パネル。

【請求項 8】

光散乱性微粒子がフッ素系樹脂含有樹脂組成物層の厚さよりも小さい粒径を持つ請求項 1 乃至 7 のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネル。

【請求項 9】

フッ素系樹脂含有樹脂組成物層の層厚がプラスチックフィルムの厚みより薄い請求項 1 乃至 8 のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネル。

10

【請求項 10】

前記プラスチックフィルムがポリエチレンテレフタレートフィルムもしくはポリエチレンナフタレートフィルムである請求項 1 乃至 9 のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネル。

【請求項 11】

前記蛍光体層の下に支持体が備えられている請求項 1 乃至 10 のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、輝尽性蛍光体を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の放射線写真法に代わる方法として、たとえば特開昭 55 - 12145 号公報に記載されているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そののちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得て、得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するものである。読み取りを終えた変換パネルは、残存する画像の消去が行なわれた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用される。

30

【0003】

この放射線像変換方法では、放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる従来の放射線写真法の場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像変換方法では放射線像変換パネルをくり返し使用するので、資源保護、経済効率の面からも有利である。

40

【0004】

放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその表面に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。ただし、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。

輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まないで輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものも知られている。また、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されている輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルも知られている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光体は X 線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被

50

写体を透過した、或いは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光光として放出させることができ、この輝尽発光光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより、放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

【0005】

輝尽性蛍光体層の表面（支持体に面していない側の表面）には通常、保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。この保護膜としては、セルロース誘導体やポリメチルメタクリレートなどのような透明な有機高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に形成して、これを蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが知られている。これらのうち、塗布によって形成した保護膜は、一般に蛍光体層との接着強度が強く、また比較的簡単な工程で製造できるという利点を持っている。

10

【0006】

放射線像変換方法の実施において、放射線像変換パネルは、放射線の照射（放射線像の記録）・励起光の照射（記録された放射線像の読出し）・消去光の照射（残存する放射線像の消去）というサイクルで繰り返し使用される。そして放射線像変換パネルの各ステップへの移行はベルト、ローラなどの搬送手段により行なわれ、一サイクル終了後パネルは通常積層して保存される。ところが、上記のような、塗布によって形成された保護膜を有する放射線像変換パネルを、このように繰り返し使用していると、たとえば保護膜表面に汚れや擦り傷が発生するなどの理由により、当該放射線像変換パネルが形成する放射線画像の画質が徐々に低下する傾向がある。

20

放射線像変換パネルも従来の放射線写真法と同様に、高感度であってかつ画質（鮮鋭度、粒状性など）の良好な画像を与えるものであることが望まれるから、上記のような汚れや擦り傷の発生を防止することは重要な課題である。

【0007】

上記の繰り返し使用による放射線像変換パネルの感度低下を防ぐことのできる塗布膜としては、既に本出願人により出願された「輝尽性蛍光体からなる蛍光体層と保護膜とを有し、該保護膜が有機溶媒可溶性のフッ素系樹脂を含む塗布膜により形成された膜である放射線像変換パネル」（特開平2-193100号公報）が知られている。

30

【0008】

また、上記と同様に放射線像変換パネルの感度低下を防ぐことのできる塗布膜の他の例としては、既に本出願人により出願された「輝尽性蛍光体からなる蛍光体層と保護膜とを有し、該保護膜が、膜形成性樹脂と、ポリシロキサン骨格含有オリゴマーもしくはパーフルオロアルキル基含有オリゴマーのいずれか一方、あるいは両方を含む塗布膜から形成されたものである放射線像変換パネル」（特開平4-310900号公報）が知られている。

【0009】

40

【発明が解決しようとする課題】

前記のように、放射線像変換パネルの保護膜は、当該パネルの繰り返し使用により、その保護膜表面が繰り返し他の物体表面と接触し、その結果、保護膜表面に擦り傷や汚れが発生しがちであり、この擦り傷や汚れは、最終的に得られる放射線像の劣化あるいは、放射線像に関する画像情報の質の低下をもたらすため、保護膜の防汚性や防傷性の向上が望まれる。この点において、前記の各公開公報に記載のフッ素系樹脂を含む塗布膜やポリシロキサン骨格含有オリゴマーもしくはパーフルオロアルキル基含有オリゴマーのいずれか一方、あるいは両方を含む塗布膜は、防汚性や防傷性の向上には極めて有効であるが、その後の研究によると、放射線像変換パネルを繰り返し使用した場合に塗布膜に亀裂が入る場合があり、従って耐久性においては必ずしも充分とはいえないことが判明した。

50

【 0 0 1 0 】

上記の防汚性と防傷性、そして高い耐久性を示す保護層の実現のための改良として、保護層を、プラスチックフィルムと、その上に塗布形成されたフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層との複合構成とする発明は完成されており、既に本願出願人により特許出願されている（特願平7-15506号出願）。この先行出願に記載の発明は、輝尽性蛍光体からなる蛍光体層と、その上に設けられた保護膜とを有する放射線像変換パネルにおいて、該保護膜が、プラスチックフィルムと、その上に塗布形成されたフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層とからなることを特徴とする放射線像変換パネルにある。

【 0 0 1 1 】

上記の特願平7-15506号出願明細書に記載の放射線像変換パネルに設けられるプラスチックフィルムとフッ素系樹脂を含む樹脂組成物塗布層とからなる保護膜は、その目的である防汚性と防傷性、そして耐久性の向上については、優れた効果を示す。しかしながら、本発明者がその保護膜を設けた放射線像変換パネルの特性を更に詳しく検討したところ、その放射線像変換パネルを用いて得られる放射線画像中に部分的に不鮮明な箇所が発生する（すなわち、画像の濃淡ムラの発生）場合があることが判明した。そのような画像の濃淡ムラは、放射線画像を医療診断に用いる場合において特に問題となる。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明者は、上記の放射線画像の画質ムラの抑制あるいは低減を目的として更に研究を進めた。その結果、上記のフッ素系樹脂を含む樹脂組成物塗布層に光散乱性の微粒子を均一に分散させることによって、感度や他の放射線像変換パネルの諸特性を殆ど低下させることなく、その画質ムラの発生が有効に抑制できることを見出して、本発明に到達した。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明は、輝尽性蛍光体層と、その上に設けられた保護膜とを有する放射線像変換パネルにおいて、該保護膜が、プラスチックフィルムと、その上に塗布形成された粒径が0.1~1.0 μm の範囲にある光散乱性微粒子を10~30重量%含むフッ素系樹脂含有樹脂組成物層とからなることを特徴とする放射線像変換パネルにある。

【 0 0 1 4 】

上記の光散乱性微粒子は、フッ素系樹脂含有樹脂組成物塗布層に10~20重量%含まれていることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

本発明において、フッ素系樹脂とは、フッ素を含むオレフィン（フルオロオレフィン）の重合体またはフッ素を含むオレフィンを共重合体成分として含む共重合体をいう。フッ素系樹脂を含む樹脂組成物層は架橋されていてもよい。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

本発明の放射線像変換パネルについて、以下に詳細に述べる。

【 0 0 1 7 】

まず、本発明の放射線像変換パネルの蛍光体層を構成する輝尽性蛍光体について述べる。輝尽性蛍光体は、先に述べたように放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用的な面からは波長が400~900nmの範囲にある励起光によって300~500nmの波長範囲の輝尽発光を示す蛍光体であることが望ましい。本発明の放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体の例としては、前記した特開平2-193100号公報および特開平4-310900号公報に詳しく記載されているものがある。

【 0 0 1 8 】

公知の輝尽性蛍光体のうちでは、ユーロピウムあるいはセリウム付活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体、およびセリウム賦活希土類オキシハロゲン化物蛍光体は高輝度の輝尽発光を示すので特に好ましい。ただし、本発明に用いられる輝尽性蛍光体は、上述の蛍

10

20

30

40

50

光体に限られるものではなく、照射された放射線を蓄積することができ、その後の任意な時期に励起光を照射した場合に、輝尽発光を示す蛍光体であればいかなるものであってもよい。

【0019】

本発明の放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層は、輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなるものばかりでなく、結合剤を含まない輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるもの、あるいは輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されている蛍光体層などでもよい。

【0020】

次に、蛍光体層が輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる場合を例にとり、本発明の放射線像変換パネルを製造する方法を説明する。

10

【0021】

蛍光体層は、例えば、次のような公知の方法によって支持体上に形成することができる。まず、輝尽性蛍光体と結合剤とを溶剤に加え、これを十分に混合して、結合剤溶液中に輝尽性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1：1乃至1：100（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に1：8乃至1：40（重量比）の範囲から選ぶのが好ましい。

上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコータ、ナイフコータなどを用いる方法により行なうことができる。

20

【0022】

支持体は、従来の放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができる。公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質（鮮鋭度、粒状性）を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られている。本発明で用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。さらに特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層あるいは光吸収層などの補助層が設けられている場合には、それらの補助層の表面であってもよい）には微小な凹凸が形成されていてもよい。

30

【0023】

上記のようにして支持体上に塗膜を形成したのち塗膜を乾燥して、支持体上への輝尽性蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は20 μ m乃至1mmとする。但し、この輝尽性蛍光体層の層厚は50乃至500 μ mとするのが好ましい。なお、輝尽性蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し、乾燥することにより蛍光体層を形成したのち、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして、支持体上に蛍光体層を接合する方法を利用してもよい。

40

【0024】

次に、本発明の放射線像変換パネルにおける特徴的な要件である、プラスチックフィルムと、その上に形成される光散乱性微粒子を含むフッ素系樹脂含有樹脂組成物塗布層とからなる保護膜について説明する。

【0025】

50

本発明の保護膜の構成要素のひとつであるプラスチックフィルムとしては、従来より放射線像変換パネルの保護膜材料として知られている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、アラミド樹脂などから任意に選んで用いることができる。勿論、これらの樹脂材料に限定されるものではないが、十分な強度を持ち、かつ透明性の高いプラスチックフィルムを用いることが望ましい。このプラスチックフィルムの厚さは、通常1～10 μ mの範囲にあることが望ましい。

【0026】

本発明の保護膜は、上記のようなプラスチックフィルムの上に光反射性微粒子を含むフッ素系樹脂含有樹脂組成物溶液を塗布乾燥することにより製造される。このプラスチックフィルムへの光反射性微粒子含有樹脂組成物の塗布は、予めプラスチックフィルムを接着剤により蛍光体層の上に接着固定して得た積層物の表面に実施してもよく、あるいはガラス板などの平面基板の上に仮固定させて置いた保護膜用プラスチックフィルムの表面で実施してもよい。後者の場合には、表面に塗布膜が形成されたプラスチックフィルムは、基板から引き剥がし、次いでそのプラスチックフィルム表面が蛍光体層と接するように配置して、接着剤で接合する。

10

【0027】

本発明の放射線像変換パネルのフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層は、フッ素系樹脂単独、あるいはフッ素系樹脂と他の膜形成性樹脂、もしくはフッ素系樹脂とポリシロキサン骨格含有オリゴマーもしくはパーフルオロアルキル基含有オリゴマーなどの組成物を、溶媒に溶解もしくは分散して塗布液を調製し、この樹脂組成物層形成材料塗布液を、ドクターブレードなどの塗布手段を用いてプラスチックフィルム表面に均一に塗布し、これを乾燥することにより形成することができる。なお、ポリシロキサン骨格含有オリゴマーとパーフルオロアルキル基含有オリゴマーとは同時にフッ素系樹脂と併用してもよい。

20

【0028】

フッ素系樹脂を含む樹脂組成物層の形成に際してフッ素系樹脂と併用してもよい膜形成性樹脂の例としては、公知の保護膜形成用樹脂である、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル樹脂、およびエポキシ樹脂を挙げることができる。

フッ素系樹脂は、フッ素を含むオレフィン（フルオロオレフィン）の重合体もしくはフッ素を含むオレフィンを共重合体成分として含む共重合体であって、その例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロルトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体およびフルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体などを挙げることができる。

30

【0029】

フッ素系樹脂は、一般に有機溶媒に不溶であるが、特にフルオロオレフィンを共重合体成分として含む共重合体は、共重合する他の（即ち、フルオロオレフィン以外の）構成単位によっては一般的な有機溶媒に可溶性となるため、該樹脂を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層上に塗布し、乾燥することで、容易にフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層を成膜することができる。このような共重合体の例としてはフルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体を挙げることができる。また、ポリテトラフルオロエチレンおよびその変成体も、パーフルオロ溶媒のような適当なフッ素系有機溶媒に対して可溶性であるので、上記フルオロオレフィンを共重合体成分として含む共重合体と同様に、塗布によってフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層を成膜することができる。

40

【0030】

本発明の放射線像変換パネルのフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層の形成に際しては、架橋剤、硬膜剤、黄変防止剤などを用いてもよい。また、樹脂の強度が増し、フッ素系樹脂を含む樹脂組成物層としての耐久性が増大するので、本発明にてフッ素系樹脂を用いる場合は架橋されていることが好ましい。

【0031】

本発明においてフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層に含有させてもよいポリシロキサン骨格

50

含有オリゴマーは、たとえばジメチルポリシロキサン骨格を有するものであり、少なくとも一つの官能基（例、水酸基）を有するものであることが望ましく、また分子量（重量平均）500～100000の範囲にあることが好ましい。特に、分子量は1000～100000の範囲にあることが好ましく、さらに3000～10000の範囲にあることが好ましい。また、パーフルオロアルキル基（例、テトラフルオロエチレン基）含有オリゴマーは、分子中に少なくとも一つの官能基（例えば、水酸基：-OH）を含むものであることが望ましく、分子量（重量平均）500～100000の範囲にあることが好ましい。特に、分子量は1000～100000の範囲にあることが好ましく、さらに10000～100000の範囲にあることが好ましい。

【0032】

オリゴマーに官能基が含まれているものを用いれば、フッ素系樹脂を含む樹脂組成物層形成時にオリゴマーとフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層形成樹脂との間で架橋反応が発生し、オリゴマーが膜形成性樹脂の分子構造に取り入れられるため、放射線像変換パネルの長期の繰り返し使用、あるいはフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層表面のクリーニングなどの操作によっても、オリゴマーがフッ素系樹脂を含む樹脂組成物層から取り去られることなく、オリゴマーの添加効果が長期間にわたり有効となるため、官能基を有するオリゴマーの使用が好ましい。

なお、上記のオリゴマーは、フッ素系樹脂を含む樹脂組成物層中に0.01～10重量%の範囲内の量で含まれていることが好ましく、特に0.1～2重量%の範囲内の量で含まれていることが好ましい。

【0033】

また、フッ素系樹脂を含む樹脂組成物層中には、パーフルオロオレフィン樹脂粉末もしくはシリコン樹脂粉末が含まれていてもよい。パーフルオロオレフィン樹脂粉末もしくはシリコン樹脂粉末としては、平均粒径が0.1～10 μ mの範囲にあるものが好ましく、特に、平均粒径が0.3～5 μ mの範囲にあるものが好ましい。そして、これらのパーフルオロオレフィン樹脂粉末もしくはシリコン樹脂粉末は、フッ素系樹脂を含む樹脂組成物層中にその樹脂組成物層重量当り0.5～30重量%の量で含まれていることが好ましく、特に2～20重量%の量で、さらに5～15重量%の量で含まれているのが好ましい。

フッ素系樹脂含有樹脂組成物層の厚みは通常、0.5～10 μ mの範囲にあって、その層が塗布形成されるプラスチックフィルムの厚みよりも薄いことが望ましい。

【0034】

次に、上記のフッ素系樹脂含有樹脂組成物層に導入する光散乱性微粒子について説明する。

この光散乱性微粒子は、フッ素系樹脂含有樹脂組成物層の厚さよりも小さい粒径を持つべきであり、粒径が0.1～1.0 μ mの範囲にあるものが好ましい。そして、フッ素系樹脂含有樹脂組成物層に有効な光散乱作用をもたらすためには、光散乱性微粒子は、そのフッ素系樹脂含有樹脂組成物よりも高い屈折率を持つことが好ましい。また、光散乱性微粒子の導入によって達成される光散乱作用と、その光散乱性微粒子の導入によって発生しやすい、塗布膜の強度の低下、塗布膜の均質性の低下などの好ましくない塗布層特性の低下とのバランスを考慮すると、フッ素系樹脂含有樹脂組成物層における光散乱性微粒子の含有量は、1.0～2.0重量%含まれていることが特に好ましい。

【0035】

本発明でフッ素系樹脂含有樹脂組成物層に導入して用いる光散乱性微粒子は、その屈折率がフッ素系樹脂含有樹脂組成物層の該樹脂組成物の屈折率よりも高いものである限り、有機物微粒子であっても、無機物微粒子であってもよい。そのような光散乱性微粒子の好ましい例としては、粒径が0.1～0.5 μ m程度のベンゾグアナミン樹脂粒子、粒径が0.1～0.5 μ m程度のメラミン・ホルムアルデヒド縮合樹脂粒子、そして粒径が0.1～0.5 μ m程度の二酸化チタン粒子を挙げることができる。

なお、前述のように、この光散乱性微粒子は、フッ素系樹脂含有樹脂組成物層に均一に分

10

20

30

40

50

散されていることが好ましいため、必要に応じて、光散乱性微粒子に分散性を高めるための表面処理を施したり、あるいは光散乱性微粒子を含むフッ素系樹脂含有樹脂組成物溶液に分散剤を共存させてもよい。用いられる分散剤の例としては、カチオン系分散剤、アニオン系分散剤、ノニオン系分散剤、及びベタイン系分散剤のような界面活性剤系分散剤、そしてシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、及びアルミニウム系カップリング剤のようなカップリング剤系分散剤を挙げることができる。これらの分散剤のなかでも、チタネート系カップリング剤及びアルミニウム系カップリング剤のようなカップリング剤が好ましい。カップリング剤の添加量は、光散乱性微粒子の0.2～10重量%の範囲にあることが好ましく、また0.5～5.0重量%の範囲にあることが特に好ましい。

10

【0036】

保護膜中のフッ素系樹脂含有樹脂組成物層の光散乱性を高めるための手段としては、その層の表面を粗面化処理する方法も考えられるが、そのフッ素系樹脂含有樹脂組成物層に粗面化処理を施すと、フッ素系樹脂含有樹脂組成物層の表面が持つ優れた防汚性（汚れの付きにくさと、一旦付着した汚れの拭き取り易さ）が低下するため、そのような粗面化処理による光散乱性の向上処理は好ましくないか、あるいは少なくとも、その粗面化処理のみによる光散乱性の向上は有効な方法ではない。

【0037】

上記のようにして、本発明の放射線像変換パネルが得られるが、その本発明の放射線像変換パネルの構成は、公知の各種のバリエーションを含むものであってもよい。たとえば、放射線像変換パネルに、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、そのパネルの少なくとも一つの層を、励起光を吸収し、輝尽発光光は吸収しないような着色剤によって着色することが知られている（特公昭54-23400号公報参照）が、本発明の放射線像変換パネルについても、そのような構成をとることができることは勿論である。

20

【0038】

【実施例】

【0039】

[実施例1～3]

下記のようにして、本発明の放射線像変換パネルを製造した。

蛍光体層形成材料として、蛍光体：BaFBr_{0.9}I_{0.1}：0.001Eu²⁺ 200g、ポリウレタン樹脂（大日本インキ化学工業（株）製、パンデックスT-5265H）8g、そしてエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、エピコート1001）2gをメチルエチルケトンに添加し、プロペラミキサによって分散し、粘度25～30PS（25℃）の塗布液を調製した。この塗布液をシリコン系離型剤が塗布されているポリエチレンテレフタレート製仮支持体の上に塗布し、100℃で15分間乾燥した。次いで、この乾燥塗布液を仮支持体からはがし取り、厚みが300μmの蛍光体シートを得た。次にこの蛍光体シートを下塗り付ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：300μm）上に重ね合せ、60～70℃の加熱ロールを用いて加熱圧縮（荷重45kgf/サンプル幅20cm）させ、支持体上に圧縮蛍光体層（厚み：200μm）を得た。

30

【0040】

上記の蛍光体層の上に、透明なポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：9μm、ポリエステル系接着剤層が片面に備えられているもの）を接着剤層を下側にして重ね合わせ、90～100℃の加熱ロールを用いて加熱圧着した。

40

別に、フッ素系樹脂を含む樹脂組成物層形成材料として、フッ素系樹脂：フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体（旭硝子（株）製ルミフロン LF100、50重量%キシレン溶液）50g、架橋剤：イソシアネート（日本ポリウレタン（株）製コロネートHX、固形分：100重量%）5g、及びアルコール変性シリコンオリゴマー（ジメチルポリシロキサン骨格を有し、両末端に水酸基（カルピノール基）を有するもの、信越化学工業（株）製、X-22-2809、固形分：66重量%）0.5gをメチルエチルケトン溶媒に添加し、粘度0.1～0.3psの塗布液を作った。次いで、この塗布液に、ベンゾグ

50

アナミン樹脂微粒子（エポスター S、日本触媒株式会社製、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ ）を所定量（下記の表 1 に、上記のフッ素樹脂に対する添加量で表示）添加して、光散乱性微粒子含有フッ素樹脂塗布液を得た。なお、このフッ素樹脂を主成分とする樹脂組成物の屈折率は 1.45 であり、ベンゾグアナミン樹脂微粒子の屈折率は 1.57 であった。

【0041】

上記の光散乱性微粒子含有フッ素樹脂塗布液を、前記の蛍光体層上のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面にドクターブレードを用いて塗布し、次いで 120°C で 20 分間熱処理して熱硬化させるとともに乾燥し、厚さ $1.5 \mu\text{m}$ の光散乱性微粒子を含むフッ素系樹脂含有樹脂組成物保護層を設けて、本発明に従う放射線像変換パネル（実施例 2 と 3）そして比較用の放射線像変換パネル（実施例 1）を得た。

10

【0042】

[実施例 4 ~ 6]

光散乱性微粒子として、二酸化チタン微粒子（平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$ 、石原産業株式会社製 A - 220、屈折率 2.5 ）を、所定量（下記の表 1 に、上記のフッ素樹脂に対する添加量で表示）用いた以外は、実施例 1 と同じ操作を行なうことによって、本発明に従う放射線像変換パネル（実施例 5 と 6）そして比較用の放射線像変換パネル（実施例 4）を得た。なお、二酸化チタン微粒子のフッ素系樹脂含有樹脂組成物溶液中での分散性を高めるために、塗布液の製造に際しては、チタネート系カップリング剤（味の素株式会社製、プレナクト KR - 138S）を併用した。

【0043】

20

[実施例 7 ~ 9]

架橋剤のイソシアネートとして住友バイエルウレタン株式会社製のスミジュール N 3500 を 4.6g 用い、また光散乱性微粒子として、メラミン・ホルムアルデヒド縮合樹脂微粒子（平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、日本触媒株式会社製エポスター S 6、屈折率 1.57 ）を、所定量（下記の表 1 に、上記のフッ素樹脂に対する添加量で表示）用いた以外は、実施例 1 と同じ操作を行なうことによって、本発明に従う放射線像変換パネル（実施例 8 と 9）そして比較用の放射線像変換パネル（実施例 7）を得た。なお、メラミン・ホルムアルデヒド縮合樹脂微粒子のフッ素系樹脂含有樹脂組成物溶液中での分散性を高めるために、塗布液の製造に際しては、チタネート系カップリング剤（味の素株式会社製、プレナクト AL - M）を併用した。

30

【0044】

[比較例 1]

保護層形成用のフッ素系樹脂含有樹脂組成物塗布液の調製に際して光散乱性微粒子を用いなかった以外は、実施例 1 と同じ操作を行なうことによって、比較のための放射線像変換パネルを得た。

【0045】

[放射線像変換パネルの性能評価]

1) 感度試験

試料の放射線像変換パネルに管電圧 80kVp の X 線を照射したのち、He - Ne レーザ光（波長： 632.8nm ）で励起して、放射線像変換パネルよりの輝尽発光量を測定し、この発光量の相対値で感度を表示した。

40

【0046】

2) 画像鮮鋭度

試料の放射線像変換パネルに MTF チャートを介して管電圧 80kVp の X 線を照射したのち、He - Ne レーザ光（波長： 632.8nm ）で励起して、放射線像変換パネルよりの輝尽発光を受光器（分光感度 S - 5 の光電子増倍管）で受光した。この受光した光を電気信号に変換し、これを画像再生装置によって画像を再生して表示装置上に画像を得た。得られた画像の変調伝達関数（MTF）を測定し、これを空間周波数 2 サイクル/mm の値で表示した。

【0047】

50

3) 干渉ムラ

試料の放射線像変換パネルを目視により、下記の基準で判定した。

AA：干渉ムラの存在が確認できない。

BB：僅かな干渉ムラが観察される。

CC：顕著な干渉ムラが観察される。

【0048】

4) 再生画像品質

試料の放射線像変換パネルを用いて医療診断用放射線再生画像を得て、その画像の品質について目視により、下記の基準で判定した。

AA：画像上に濃淡ムラは観察されない。

BB：画像上に僅かな濃淡ムラが観察されるが、診断上においては特に問題とはならない。

CC：画像上に濃淡ムラが発生し、精密な診断の障害となる。

【0049】

上記の各試験によって得られた結果を、光散乱性微粒子の添加量とともに、表1に示す。なお、表1において、実施例2、3、5、6、8、9が本発明の放射線像変換パネルの実施例であり、実施例1、4、7は比較用の放射線像変換パネルを示す例である。

【0050】

【表1】

表1

	微粒子添加量	相対感度	鮮鋭度	干渉ムラ	画像ムラ
実施例1	6.0%	97	35.9%	BB	BB
実施例2	18.0%	97	35.7%	AA	AA
実施例3	24.0%	96	36.4%	AA	AA
実施例4	6.0%	100	37.0%	BB	BB
実施例5	12.0%	100	37.8%	BB	BB
実施例6	16.0%	99	37.5%	AA	AA
実施例7	6.0%	98	36.0%	BB	BB
実施例8	18.0%	97	36.4%	AA	AA
実施例9	24.0%	97	36.6%	AA	AA
比較例1	0.0%	98	36.0%	CC	CC

【0051】

上記の結果から明らかなように、本発明の光散乱性微粒子を導入したフッ素樹脂含有塗布保護層は、放射線像変換パネルの感度や鮮鋭度をほとんど変化させることなく、画像ムラの発生を効果的に抑制することができる。

【 0 0 5 2 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の放射線像変換パネルは一般的な放射線像変換装置における繰返し搬送操作後においても亀裂が入りにくく、また保護膜の表面層としたフッ素系樹脂含有皮膜が高い防傷性と防汚性とを有しているため、繰返し搬送操作後においても感度の低下が少ないという利点を持っており、さらに、保護膜の表面層のフッ素系樹脂含有皮膜に導入した光散乱性微粒子の存在により、本発明の放射線像変換パネルを放射線像記録再生方法に用いた場合に画像ムラのない高い画像品質の放射線画像の再生が可能となる。

フロントページの続き

合議体

審判長 江塚 政弘

審判官 濱田 聖司

審判官 森口 良子

(56)参考文献 特開昭62-245200(JP,A)

特開平4-309898(JP,A)

特開昭59-42500(JP,A)

特開平8-60022(JP,A)

特開昭64-40906(JP,A)