

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4130516号  
(P4130516)

(45) 発行日 平成20年8月6日 (2008.8.6)

(24) 登録日 平成20年5月30日 (2008.5.30)

(51) Int.Cl.

F I

**G03C 1/00 (2006.01)**  
**G03C 1/035 (2006.01)**  
**G03C 1/34 (2006.01)**  
**G03C 1/74 (2006.01)**

G O 3 C 1/00 A  
 G O 3 C 1/035 H  
 G O 3 C 1/34  
 G O 3 C 1/74

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-147803  
 (22) 出願日 平成11年5月27日 (1999.5.27)  
 (65) 公開番号 特開2000-2957 (P2000-2957A)  
 (43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)  
 審査請求日 平成18年4月21日 (2006.4.21)  
 (31) 優先権主張番号 9806867  
 (32) 優先日 平成10年5月27日 (1998.5.27)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 507177331  
 ケアストリーム ヘルス、インコーポレイ  
 ティド  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク 1460  
 8、ロチェスター、ペロナ ストリート  
 150  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100102990  
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

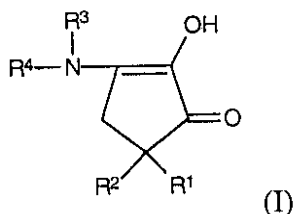
(54) 【発明の名称】 工業用ラジオグラフィ用製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銀の含有量が少なくとも  $50 \text{ mg/dm}^2$  であり、少なくともその1つの面が、粒子の少なくとも50%が平板状粒子であるハロゲン化銀乳剤の層で被覆されている支持体を含んでなり、且つ式

【化 1】



10

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~5の置換もしくは非置換のアルキル基、ヒドロキシル基又はベンジル基であり； $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立して水素又は炭素数1~5のアルキル基、又は一緒になって置換もしくは非置換の原子数4~6の複素環を形成するのに必要な原子を含む)

の化合物を少なくとも  $0.05 \text{ mmol/mol Ag}$  含む少なくとも  $40 \text{ keV}$  に等しいエネルギー

20

の電離放射線に暴露するための非分光増感ラジオグラフ用製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高エネルギー電離放射線 (ionizing radiation) に暴露するために設計されたハロゲン化銀ラジオグラフ (放射線透過写真) 用製品に関し、新規な工業用ラジオグラフィシステム及び工業用ラジオグラフ像を得るための方法に関する。更に詳しくは、本発明は、改良された潜像の保持性及びより高いスピード感度 (speed) を有する高エネルギーラジオグラフィのための製品に関する。

【0002】

【従来の技術】

工業用ラジオグラフィは、例えば、ガラス、紙、木又は金属で作られた部材の欠陥の検査及び分析のための非破壊方法である。この方法は、溶接及び航空機や原子炉部材における材料の構造、並びにパイプラインにおける欠陥部の検査のために、航空機産業、原子核産業及び石油産業の分野で広く利用されている。

【0003】

この方法は、ハロゲン化銀乳剤を含むラジオグラフ用製品を、一般に X 線又は  $\gamma$  線などの高エネルギー電離放射線に暴露することを含んでなる。ラジオグラフ用乳剤の X 線及び  $\gamma$  線に対する感度 (sensitivity) は、ハロゲン化銀粒子によるこれら放射線の一部の吸収に起因するものであり、それによって電子の二次放出を引き起こし、その結果内部潜像を形成する。ラジオグラフ用製品は、次いで現像され定着される。

【0004】

可視光線を再放射 (re-emit) する発光性 (luminescent) スクリーンを通して露光される医療用のラジオグラフ用フィルムとは違って、工業用ラジオグラフィ用のフィルムは、可視光線に対して感光性であることは必要なく、従って一般に色感応性ではない。工業用ラジオグラフィ用のフィルムは、直接電離放射線に暴露されるか、又はスクリーンを通して暴露して電離放射線を増強する (intensify)。これらの増強用スクリーンは一般に金属製であり、ハロゲン化銀粒子に吸収されうる電離放射線の割合を増加させる。

【0005】

工業用ラジオグラフィ用の製品には、一般に乳剤層を横切る電離放射線をできるだけたくさん吸収するために、主として厚い (thick) 粒子 (立方体又はその他の立体形) からなるハロゲン化銀乳剤が用いられている。

【0006】

例えば、米国特許第 4, 883, 748 号又は欧州特許出願第 757, 286 号に記載されているように、特定の平板状粒子からなる乳剤を含んでなる工業用ラジオグラフィ用のフィルムもまた知られている。平板状粒子乳剤を含んでなる工業用ラジオグラフ用製品を電離放射線に暴露すると、潜像の保持性が損なわれる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電離放射線への暴露によって得られる潜像の保持性が改良された、工業用ラジオグラフィ用の新規な製品を提供することにある。本発明のもう一つの目的は、改良されたラジオグラフ感度を有するラジオグラフ用製品を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

これらの、そしてその他の目的は、少なくとも  $50 \text{ mg/dm}^2$  の銀を含んでなる色感度を有しない (non-color-sensitive) ラジオグラフ用製品であって、少なくとも  $40 \text{ keV}$  に等しいエネルギーの電離放射線に暴露するために設計され、少なくともその 1 つの面が、乳剤中の粒子の少なくとも  $50\%$  が平板状粒子であるハロゲン化銀乳剤の層で被覆されている支持体を含んでなり、且つ式

【0009】

10

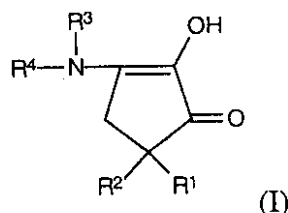
20

30

40

50

## 【化 2】



## 【 0 0 1 0 】

10

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 5 の置換もしくは非置換のアルキル基、ヒドロキシル基又はベンジル基を表し、そして  $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立して水素又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、又は一緒になって置換もしくは非置換の原子数 4 ~ 6 の複素環を形成するのに必要な原子を表す)

の化合物を少なくとも 0 . 0 5 mmol / mol Ag 含有するラジオグラフ用製品、  
に関する本発明によって達成される。

## 【 0 0 1 1 】

本発明はさらに、潜像を形成するために写真用製品をエネルギーが少なくとも 4 0 keV に等しい電離放射線に暴露し、続いてラジオグラフ像を形成するためにその製品を現像することを含む、工業用ラジオグラフィ用製品における画像の形成方法に関する。

20

## 【 0 0 1 2 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の一つの態様において、ラジオグラフ用製品は 4 0 keV から 2 0 MeV のエネルギー範囲の電離放射線に暴露される。

## 【 0 0 1 3 】

特にこの新規なラジオグラフ用製品は、意外にも電離放射線への暴露によって得られた潜像の保持性が改良されることを示している。本発明の製品はまた、4 0 0 keV より大きい又は等しいエネルギーの電離放射線への暴露によってより高いスピード感度を示す。

## 【 0 0 1 4 】

一つ又はそれ以上の化合物 ( I ) が、本発明のラジオグラフ用製品中に組み入れることができる。

30

## 【 0 0 1 5 】

含まれる化合物 ( I ) の量は、好ましくは、銀 1 モル当り 0 . 1 mmol ~ 0 . 5 mmol の範囲である。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の範囲において、 $R^1$  及び  $R^2$  は独立して直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基であることができる。 $R^1$  及び  $R^2$  は、メチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはペンチル基であることができ、好ましくはメチルである。具体的態様においては、 $R^1$  は水素原子又はヒドロキシル基であり、 $R^2$  はアルキル基、好ましくはメチルである。

## 【 0 0 1 7 】

40

$R^3$  及び  $R^4$  は、独立して直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基であることができる。 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立して、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチルもしくはペンチル基であることができる。 $R^3$  及び  $R^4$  が一緒になって複素環を形成するのに必要な原子を含むとき、その複素環は窒素及び ( 又は ) 酸素などのさらなる原子を含むことができる。このようにして得られる複素環は、5 ~ 6 員の構成原子を含むことができ、例えば、モルホリノ、ピロリジノ、ピペリジノ又はピペラジノ基等を形成する。

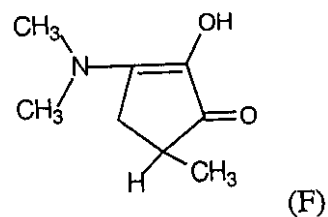
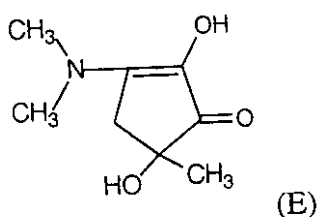
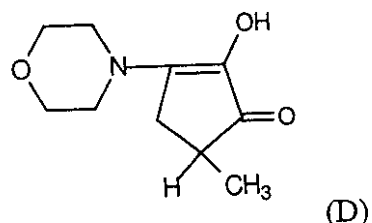
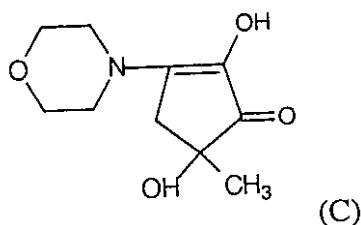
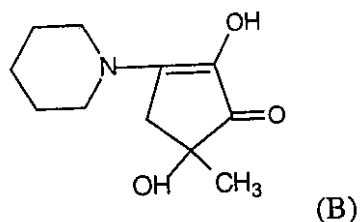
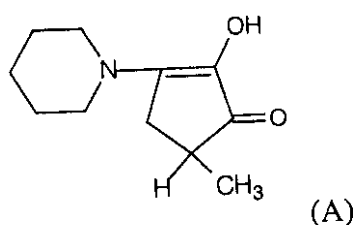
## 【 0 0 1 8 】

本発明に有用な化合物 ( I ) は、例えば、

## 【 0 0 1 9 】

## 【化 3】

50



#### 【 0 0 2 0 】

である。

本発明において、ラジオグラフ用製品は  $50 \sim 200 \text{ mg/dm}^2$  の範囲の量の銀を含む。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明のラジオグラフ用製品は少なくとも1種の平板状粒子乳剤を含む。「平板状粒子」とは、他の面よりもより大きな表面積の2つの平行な面を有する粒子として定義される。これらの粒子は、粒子の平均厚さ (e) に対する平均等価円周径 (ECD) の割合である、それらのアスペクト比 (R) によって特徴付けられる。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明の範囲において、平板状粒子乳剤は、乳剤中の粒子の少なくとも50%、好ましくは少なくとも80%が2より大きいか又は等しい、好ましくは5～20の範囲内のアスペクト比を有する平板状粒子であるような乳剤である。

#### 【 0 0 2 3 】

そのような乳剤は、例えば Research Disclosure 1996年9月、591、第I節（以下リサーチ・ディスクローチャーという）に記載されている。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明の範囲における有用な乳剤は、好ましくは、本質的に臭化銀で構成された、すなわち、粒子におけるハロゲン化銀が主として臭化銀であるようなハロゲン化銀粒子を含む。本発明の範囲において使用されうるハロゲン化銀粒子は、さらにヨウ化銀又は塩化銀を含有することができる。1つの態様において、本発明のラジオグラフ用製品の乳剤中の粒子は、少なくとも90%（モル）の臭化銀を含む。これらの粒子は、さらに塩化又はヨウ化銀を10%（モル）より少ないか等しい量で含むことができる。

#### 【 0 0 2 5 】

好ましい態様では、工業用ラジオグラフィ用の乳剤中のハロゲン化銀粒子は、3%未満の量のヨウ化物を含む臭化・ヨウ化銀粒子であり、ヨウ化物はハロゲン化銀粒子体の一部に偏っていてもよく又は全体に均等に分散していてもよい。

## 【 0 0 2 6 】

本発明のラジオグラフ用製品における乳剤は、バインダー中に、通常はゼラチン、ゼラチン誘導体、アルブミン、ポリビニルアルコール、ビニルポリマー等のような水透過性の親水性コロイド中に分散されているハロゲン化銀粒子を含む。

## 【 0 0 2 7 】

これらのハロゲン化銀乳剤は、ロジウム、インジウム、オスミウム又はイリジウムイオン等のようなドーパント（リサーチ・ディスクロージャーセクション I - D 3 参照）を、一般的には少量含むことができる。これらのドーパントは、一般に乳剤の製造中に混合される。

## 【 0 0 2 8 】

ハロゲン化銀乳剤は、リサーチ・ディスクロージャーのセクション IV に記載された方法により化学増感することができる。一般に用いられる化学増感剤は、硫黄及び（又は）セレン及び（又は）金の化合物である。

## 【 0 0 2 9 】

ハロゲン化銀乳剤はまた、とりわけ、リサーチ・ディスクロージャーセクション II - B , VI , VII , VIII 及び IX に記載されているような、光増白剤 (optical brighteners) 、カブリ防止剤、界面活性剤、可塑剤、滑剤、硬化剤、安定剤、吸着剤及び（又は）分散剤を含有することができる。

## 【 0 0 3 0 】

本発明のラジオグラフ用製品は、ハロゲン化銀乳剤層に加えて、ラジオグラフ用製品に通常用いられている他の層、例えば保護層（被覆層）、中間層、濾光層又はハレーション防止層を含むことができる。支持体は工業用ラジオグラフの製造に使用する任意の適当な支持体であってよい。通常の支持体は、エチレンのようなポリマー支持体である。

## 【 0 0 3 1 】

被覆層は、静電防止剤 (antistatic agents) 、ポリマー、艶消剤等を含むことができる。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の工業用ラジオグラフィ用の製品は、好ましくは、ハロゲン化銀乳剤で両面が被覆された支持体を含んでなり；支持体の 2 つの面上の乳剤は、サイズ、組成、銀含有量等が同一でも、又は異なってもよい。

## 【 0 0 3 3 】

本発明のラジオグラフ用製品は、リサーチ・ディスクロージャーセクション II . B に記載されているような硬化剤で硬化することができる。これらの硬化剤は、クロム塩、アルデヒド類、N - メチロール化合物、ジオキサン誘導体、活性ビニル基含有化合物、活性ハロゲン含有化合物等のような有機又は無機の硬化剤とすることができる。

## 【 0 0 3 4 】

本発明におけるラジオグラフ用製品は、ラジオグラフ用製品の各面に設けられた、電離放射線を増強するための 2 枚のスクリーンで構成されるラジオグラフシステムにおいて用いることができる。

## 【 0 0 3 5 】

これらの増強用スクリーンは、ハロゲン化銀粒子によって吸収される電離放射線の割合を増加させるスクリーンである。電離放射線は増強用スクリーンと相互作用して全方向に電子を放出する。これら電子のうちの幾らかが、乳剤層中のハロゲン化銀粒子によって吸収されて潜像の部位 (latent image sites) を形成する。その粒子の方向へ放射される電子の数を増加させることによって、その粒子によって吸収される電子の数が増大する。これらのスクリーンは、一般に金属スクリーンである。

## 【 0 0 3 6 】

通常用いられるスクリーンは、鉛、酸化鉛、又は銅や鋼のような稠密 (dense) 金属のシートを含む。これらスクリーンの厚さは、0 . 0 2 5 mm ~ 0 . 5 mm までの範囲であり、使用する電離放射線のタイプに依存する。

## 【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

ラジオグラフィ像は、ラジオグラフィ用製品を電離放射線に直接、又は増強用スクリーンを介して暴露することにより得られる。

【0038】

工業用ラジオグラフィのための現像処理方法は、現像剤を含む白黒現像浴及び、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩又は硫黄含有有機化合物のようなハロゲン化銀可溶化剤を含む定着浴を含む。従来の現像剤は、一般にジヒドロキシベンゼン、3-ピラゾリドン又はアミノフェノール化合物である。アスコルビン酸又はアスコルビン酸誘導体に基づく現像剤もまた使用することができる。

【0039】

【実施例】

本発明を、本発明の利点を示す以下の実施例により詳細に説明する。

【0040】

例 1

この例において使用したラジオグラフィ用製品は、その両面を平板状粒子を含むハロゲン化銀乳剤の層で被覆した、銀含有量が  $75 \text{ mg/dm}^2$  /面（合計の銀の含有量  $150 \text{ mg/dm}^2$ ）のエスター（ESTER）（商標）支持体から構成されたものである。

【0041】

乳剤は AgBr 1（I：0.6モル%）、ECD =  $0.96 \mu\text{m}$ 、 $e = 0.10 \mu\text{m}$ の平板状粒子を含んでいた。ハロゲン化銀乳剤のそれぞれの層は、艶消剤を含むゼラチンの保護層で被覆した。

【0042】

この製品を、それに含まれる乾燥ゼラチンの合計量の3重量%に等しいビス（ビニルスルホニルメチル）エーテルで硬化した。

平板状粒子は、乳剤中の粒子の合計数の90%より多かった。

【0043】

乳剤をダブルジェット析出法により調製した。それを次いで硫黄及び金により増感した。化学増感剤の添加後、乳剤を65で15分間保持した。化合物（I）が存在するときには、それは化学増感及び温度保持の工程の後、40で下記の量添加した。

【0044】

それぞれのラジオグラフィ用製品を、8mmの銅の濾光材を備えた2つの鉛のスクリーン（ $25 \mu\text{m}$ ）の間に設置し、次いでエネルギー  $220 \text{ keV}$  の放射線に暴露した。

【0045】

暴露の後、それぞれの製品を、ヒドロキノン-フェニドン現像剤を用いた硬化・現像工程（2分）、定着工程（2.5分）、洗浄工程（2分）及び乾燥工程を含む、工業用ラジオグラフィのためのコダックMX800（商標）プロセスにより現像した（8分、26、ドライ-オン-ドライ）。

【0046】

それぞれのサンプルに対して、フィルムのスピード感度をフィルムの支持体及びカブリの濃度より2段階上の濃度に等しい濃度を得るに必要な暴露によって測定した。

【0047】

暴露されたフィルムのサンプルを、周囲温度で1ヶ月貯蔵した。貯蔵後、フィルムを現像し、そのフィルムのスピード感度を再び評価した。

【0048】

下記の表は、暴露されたばかりのラジオグラフィ用製品と暴露されたラジオグラフィ用製品の貯蔵後のものとの間のスピード感度の相違を示す。

【0049】

【表1】

10

20

30

40

表 I

化合物 (I)	量 (I) (mmol/mol Ag)	初期スピード感度	スピード感度の相違
—	—	100	— 4
A	0.1	100	— 1
C	0.1	100	— 1
E	0.1	100	— 1

10

## 【 0 0 5 0 】

スピード感度は化合物 (I) を含まない対照フィルムを標準の 1 0 0 とし、これと比較して計算した。

## 【 0 0 5 1 】

この例は、化合物 (I) を含むラジオグラフ用製品を電離放射線に暴露したときには、潜像の保持性が実質的に改良されたことを示している。

20

## 【 0 0 5 2 】

## 例 2

この例においては、例 1 のラジオグラフ用製品を C o 6 0 放射線 ( 1 . 2 MeV) にスチールウェッジを介して暴露した。製品を例 1 に記載の条件下に現像した。

## 【 0 0 5 3 】

表 II に示された濃度結果は、暴露され現像されたフィルムを、スチールウェッジの所定の領域について透過濃度計を用いて読み取ることにより得た。

## 【 0 0 5 4 】

## 【 表 2 】

30

表 II

化合物 (I)	(I) の量 (mmol/mol Ag)	濃度
—	—	4.67
C	0.1	5.10
E	0.1	5.02
A	0.1	5.04

40

## 【 0 0 5 5 】

これらの結果は、ラジオグラフ用製品が化合物 (I) を含むときには、C o 6 0 への暴露が製品により高いラジオグラフの感度を与えることを示した。

## 【 0 0 5 6 】

以下に、本発明の態様を述べる。

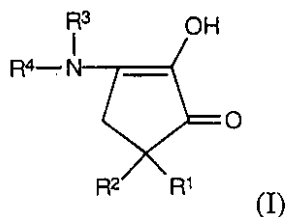
1 . 銀の含有量が少なくとも 5 0 mg / dm<sup>2</sup> であり、少なくともその 1 つの面が、粒子の少

50

なくとも 50% が平板状粒子であるハロゲン化銀乳剤の層で被覆されている支持体を含んでなり、且つ式

【0057】

【化4】



10

【0058】

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 5 の置換もしくは非置換のアルキル基、ヒドロキシ基又はベンジル基であり； $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立して水素又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は一緒になって置換もしくは非置換の原子数 4 ~ 6 の複素環を形成するのに必要な原子を含む)

【0059】

の化合物を少なくとも 0.05 mmol/mol Ag 含む少なくとも 40 keV に等しいエネルギーの電離放射線に暴露するための非分光増感ラジオグラフ用製品。

20

【0060】

2.  $R^1$  が水素原子又はヒドロキシ基から選ばれ、 $R^2$  がメチル基である態様 1 に記載のラジオグラフ用製品。

3. ハロゲン化銀乳剤が主として臭化銀で構成された平板状粒子の乳剤である態様 1 に記載のラジオグラフ用製品。

4. 化合物 (I) が 0.1 ~ 0.5 mmol/mol Ag の範囲の量で存在する態様 1 に記載のラジオグラフ用製品。

【0061】

5. その両面がハロゲン化銀乳剤の層で被覆された支持体を含む態様 1 ~ 4 の何れかに記載のラジオグラフ用製品。

30

6. 平板状粒子を含んでなる工業用ラジオグラフィ用製品のスピード感度を向上させるための式 (I) の化合物の使用。

7. 平板状粒子を含んでなる工業 X 線用製品の、電離放射線に暴露することにより作成される潜像の保持性を改善するための式 (I) の化合物の使用。

【0062】

8. 次の工程：潜像を形成するために、態様 1 ~ 5 の何れかに規定された工業用ラジオグラフ用製品を、少なくとも 40 keV に等しいエネルギーの電離放射線に暴露し；そしてラジオグラフの像を形成するためにその製品を現像することを含んでなる工業用ラジオグラフ像の形成方法。

40

9. 電離放射線を増強するための 2 枚のスクリーン、及び態様 1 ~ 5 の何れかに規定されたラジオグラフ用製品を含んでなり、スクリーンがラジオグラフ製品のそれぞれの面に配置されている工業用ラジオグラフィ用システム。



---

フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ジェラルド モーリス ドロワン

フランス国, 2 1 2 0 0 ボーヌ, シュマン デ モンスニエール

(72)発明者 ジャック ルシル

フランス国, 7 1 5 3 0 ビレイ ル グラン, リュ ジャン ジョール

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 0 6 0 1 8 ( J P , A )

特開平 0 1 - 1 5 2 4 4 6 ( J P , A )

特開昭 4 6 - 0 0 2 1 2 2 ( J P , A )

特公昭 4 9 - 0 4 6 9 3 0 ( J P , B 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03C 1/00

G03C 1/035

G03C 1/34

G03C 1/74