

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

G03C 1/46

G03C 1/765



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310100613.4

[43] 公开日 2004 年 7 月 7 日

[11] 公开号 CN 1510510A

[22] 申请日 2003. 10. 8

[21] 申请号 200310100613.4

[30] 优先权

[32] 2002. 10. 7 [33] US [31] 10/265552

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 N·敦图拉 R·P·布尔德莱斯

D·马朱姆达 C·J·卡明斯基

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 82 页

[54] 发明名称 采用无机颗粒的摄影显示材料

[57] 摘要

本发明涉及一种成像元件，其包括双面有感光药膜的成像层和无微孔载体，其中无微孔载体包括至少一层包含无机颗粒和聚合树脂基质的层，而且无机颗粒的纵横比至少为10：1，水平尺寸为0.01 μm到5 μm，垂直尺寸为0.5nm到10nm。

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

1 一种成像元件，其包括至少一层双面有感光药膜的成像层和无微孔载体，其中所述无微孔载体包括至少一层包含聚合树脂基质和无机颗粒的层，而  
5 且无机颗粒的纵横比至少为 10:1，水平尺寸为  $0.01\mu\text{m}$  到  $5\mu\text{m}$ ，垂直尺寸为  $0.5\text{nm}$  到  $10\text{nm}$ ，其中无微孔载体包括上表面和下表面。

2 如权利要求 1 的成像元件，其中所述至少一层包含聚合树脂基质和无机颗粒的层包含挤出涂布的层。

3 如权利要求 1 的成像元件，其中所述无机颗粒包含展开了的颗粒。

10 4 如权利要求 1 的成像元件，其中所述至少一层包含无机颗粒和树脂的层中包含 2 到 15 重量份所述无机颗粒。

5 如权利要求 1 的成像元件，其中所述树脂选自由聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯和聚氨酯组成的组中。

6 如权利要求 1 的成像元件，其中所述无机颗粒包含层状材料。

15 7 如权利要求 6 的成像元件，其中所述层状材料包含粘土颗粒。

8 如权利要求 1 的成像元件，其中所述元件包含光透射率为 45 到 55% 的透光度。

9 如权利要求 1 的成像元件，其进一步含有色调增强层。

10 如权利要求 1 的成像元件，其进一步含有消晕层。

## 采用无机颗粒的摄影显示材料

## 5 技术领域

本发明涉及一种用于摄影反射和透射成像应用中的新型半透明无微孔纳米复合材料载体。

## 背景技术

已知在本领域中摄影显示材料用于广告以及摄影影像的装饰性展示。由于  
10 这些显示材料用于广告，所以显示材料的影像质量要合乎需要地表达被展示的产品或服务的质量信息。此外，还需要摄影显示影像具有高冲击力，以试图引起消费者对显示材料和所要传递的信息的注意。显示材料的典型应用包括例如机场、公共汽车和体育场等公共场所中的产品和服务广告、电影海报和美术摄影。优质、高冲击力的摄影显示材料的所需特性为最小淡蓝色密度值、耐久性、  
15 清晰度和均整度。由于显示材料比可替代的显示材料技术，例如纸上的平版印刷图像更贵，因此成本也是重要的。对于显示材料，传统的彩色相纸是不理想的，因为该相纸缺少对操作、摄影处理的耐久性和不能进行大型影像显示。

现有技术中的摄影显示材料历史上被分为反射式或透射式。反射显示材料一般为涂敷有光敏卤化银涂层的高度着色的影像载体。反射显示材料一般用在  
20 将影像用于传递观念或信息的商业应用中。反射显示材料的一个应用实例是在公共区域中的产品广告。现有技术中的反射显示材料已被优化，可利用反射光提供宜人的影像。透射显示材料用于商业成像应用中，一般用光源从背部照明。透射显示材料一般为带有光敏卤化银和掺入的漫射体（用于隐藏提供观察照明用灯的“透视（show through）”）的透明载体，或者为涂布有光敏卤化银乳剂  
25 的基本透明的载体，而且其中需要一种置于材料后面的扩散网屏以使用于向介质提供照明的灯的“透视”变模糊。现有技术中的透射显示材料已被优化，当使用各种光源对图像实施背部照明时可提供宜人的影像。由于现有技术中的反射和透射产品已被优化为反射显示影像或透射显示影像，故而在制造中必须存在两种不同的产品设计，而且在洗印相片的印相场所必须保持两种显示材料的  
30 存货。此外，在当例如背光灯烧坏或背光灯的输出随着使用期限而下降时，透

射显示材料背部照明质量下降，透射影像将变暗，使影像的商业价值降低。如果影像载体可同时作为反射和透射显示材料使用将是理想的。

与摄影反射印相材料相比，现有技术中的透射显示材料使用高覆盖率的光敏卤化银乳剂以增加影像密度。增加覆盖率确实增加透射位置中的影像密度，  
5 而影像显影时间也随着覆盖率的增加而增加。一般地，高密度透射显示材料具有至少 110 秒的显影时间，而相比起来，摄影印相材料的显影时间为 45 秒或更少。在冲洗时，现有技术中的高密度透射显示材料降低了显影洗印室的生产率。另外，涂布高覆盖率的乳剂使得在制造过程中需要额外的干燥乳剂时间，这就降低了乳剂涂布机的生产率。如果透射显示材料密度高并且显影时间低于  
10 50 秒将是理想的。

现有技术中具有聚酯片基的反射摄影材料使用一种  $\text{TiO}_2$  着色的聚酯片基，其上涂布有光敏卤化银乳剂。在 WO94/04961 中建议摄影载体使用含 10% 到 25%  $\text{TiO}_2$  的不透明聚酯。聚酯中的  $\text{TiO}_2$  使得反射显示材料具有不理想的乳白色外观。由于  $\text{TiO}_2$  必须分散到一般为 100 到 180  $\mu\text{m}$  的整个厚度层中，所以该  $\text{TiO}_2$   
15 着色聚酯也是较贵的。在该式样中使用的  $\text{TiO}_2$  使聚酯载体呈浅黄色，这对摄影显示材料来说是不理想的。当用作摄影显示材料时，该含  $\text{TiO}_2$  的聚酯载体必须染上蓝色以抵消聚酯的淡黄色，给所需白度造成损失并且增加了显示材料的成本。

现有技术中的摄影显示材料使用聚酯作为载体片基。一般聚酯载体的厚度  
20 为 150 到 250  $\mu\text{m}$ ，以提供所需的硬度。现有技术中的摄影显示材料一般在载体的一侧涂布有光敏卤化银成像层。曝光装置已建造成仅对现有技术中显示材料的一侧曝光，因此几乎不用考虑对印相压板的设计。例如，在曝光时使用真空辊支撑介质的曝光装置利用槽抽真空。这些槽作为“黑色陷井”（曝光能量将损失的区域，并且具有少量二次反射）将造成双面有感光药膜的体系的背侧  
25 影像密度不均。

在 US 6030756 中讨论了将双面有感光药膜的卤化银成像层用作显示材料。在 US 6030756 中，顶部和底部影像均通过对顶部卤化银成像层曝光而曝光。尽管 US 6030756 中的显示材料形成一种可作为特殊反射和透射影像的优异影像，但是在将 US 6030756 中的显示材料放置在不均匀的反射压板上，此  
30 后用光能量进行曝光时，该显示材料背侧影像密度不均。

已发现在 US 6030756 和 6017685 中公开的现有技术中的结构受到不均匀密度改变的困扰，这是由于在缺少消晕层时在某些印相机中存在的不受控制的背散射造成的。已清楚的是可通过附加消晕层对这种不理想的曝光进行有效控制。但是，发现存在消晕层时，特别是背侧成像层中的成像效率大幅度下降。

- 5 与不带有消晕层的元件相比，在这种情况下曝光/密度曲线图的曲线形状在中部刻度处显示出一明显突变，导致极低的肩形和最大的密度。虽然从原理上来看，通过向背侧成像层添加银和偶合剂以恢复该密度是可能的，但是基于材料成本以及从希望保持所需摄影冲洗时间最小化方面来看，这是非常不理想的。

- US 6355404 公开了包含具有微孔的聚酯片基材料的双面有感光药膜的摄影显示材料，该聚酯片基材料使得在进行反射成像时前部影像从背部影像散射，因此与现有技术中的显示材料相比具有更高的品质。尽管 US6355404 中公开的具有微孔的聚酯片基确实使前部影像从背部影像散射，但是具有更高透射率的片基材料将使影像在反射成像和透射成像时更亮。

- 自从 Toyota 中心研究室开展初期工作以来，整个工业界已对聚合物-粘土  
15 纳米复合材料产生浓厚兴趣。已经确认利用无机纳米颗粒作为添加剂可以增强聚合物的性能。在过去十年左右，在研究所和工业部门中对利用无机纳米颗粒作为特性增强添加剂的兴趣在不断增加。这些纳米复合材料独特的物理特性已被不同的工业部门，例如汽车工业、包装工业和塑料制造厂开发出来。这些特性包括例如弹性模量和拉伸强度改进的机械强度、如线型热扩散系数和热变形  
20 温度的热性能、如氧气和水蒸气透过率的阻碍特性、阻燃性、烧蚀性能或吸收溶剂的性能。一些相关的现有技术专利号为 4739007；4810734；4894411；5102948；5164440；5164460；5248720；5854326 和 6034163 的美国专利中有描述。

- 一般这些纳米复合材料增强的物理特性是通过使用小于 20 体积%添加量  
25 获得的，通常添加量小于无机相的 10 体积%，这些无机相一般为粘土或有机改性粘土。虽然这些增强效果看起来是与无机相的纳米级分散相关的普遍现象，但对所有聚合物的特性增强程度却不是一样的。已经假定特性增强效果很大程度上取决于聚合物基质中无机相的表面形态和分散程度。

- 在概念上认为聚合物-粘土纳米复合材料中的粘土具有三种结构：(1) 粘土  
30 土类晶团聚体，其中粘土颗粒面对面地聚集，无有机物嵌入到粘土晶格之间；

(2) 嵌入式粘土, 其中由于独立的聚合物链的嵌入, 粘土晶格扩展到热力学限定的平衡空间, 而在晶格中仍保持远距离的有序性; (3) 片状剥落式粘土, 其中单独的粘土片状物任意悬浮在聚合物中, 这是由于聚合物广泛地插入到粘土晶格中和随后脱层造成的。预计聚合物-粘土纳米复合材料在上述后两种结构中发挥最大的特性增强作用。

粘土是亲水性的, 因此其与大多数有机分子, 特别是憎水性的热塑性聚合物不相容。为了将纳米粘土分散和相容在如聚酯的聚合物中, 对开发材料和方法已作了大量工作。这是由于聚酯是大量用于纤维、薄膜、食品和饮料容器以及工程应用中的塑料。大部分商业上感兴趣的一些聚酯为聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET)、聚(对苯二甲酸丁二酯)(PBT)、聚(萘乙二酯)(PEN)和无定形乙二醇改性的 PET (PETG)。聚酯-粘土纳米复合材料的制备技术可分为两大类。一类叫做就地掺入 (in-situ incorporation) 或就地聚合 (in-situ polymerization), 该方法是在聚合过程中处理和加入蒙脱石的。粘土可以与单体一起加入或在聚合过程中加入。另一类是通过混合处理使聚酯与处理过的粘土熔融混合。

用于聚酯的单体是极性的。在聚合过程中, 随着分子量增加该极性下降, 粘土和聚合物发生相分离。因此粘土和聚合物之间的相容性是重要的。为了增强粘土的相容性, 就地粘土掺入方法存在两种通常路径。第一种基于美国专利 US 5578672 和 5721306 中公开的由 AMCOL 国际公司开发的新型技术, 其中用极性聚合物例如聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)或聚(乙烯醇)(PVOH)处理过的粘土被片状剥离到乙二醇中, 该乙二醇作为 PET 的单体。通过改变聚合条件, 在聚合过程中一直保持着这种粘土剥离作用。Eastman Chemical (WO98/29499) 使用一种类似的粘土改性技术, 将 DMT 直接引入到 PET 熔融聚合的装料中以制造出具有改进阻氧性能的 PET 纳米复合材料。另一种路径是就地掺入有机粘土、合成粘土或如氟云母的烧结过的粘土 (JP8-73710, JP8-120071)。有机粘土一般是利用离子交换方法制备的, 其中用镧离子 (JP3-62846) 或铵盐 (JP7-166036) 使粘土膨胀。

在熔融混合过程中, 将树脂与有机粘土 (WO93/04118)、合成粘土或采用 AMCOL 国际公司开发的技术 (参见例如美国专利 US5552469, 5578672, 5698624, 5804613 和 5830528) 改性的粘土熔融混合。美国专利 US5552469 讨

论了一种将粘土分散在如 PVP、PVOH 的水溶性聚合物中，然后干燥，然后在热塑性树脂中熔融混合的技术。美国专利 US 5578672 讨论了通过将粘土、水和具有官能团的聚合物混合对粘土进行改性，然后将其干燥并与聚合物树脂混合的方法。美国专利 US 5698624 讨论了利用无水溶剂将具有苯环、羟基、羰基或低分子量聚合物的单体嵌入到粘土中，然后将其与如聚酯的聚合物混合。美国专利 US 5804613 和 5830528 讨论了一种类似的嵌入粘土的方法，但是在将干燥过的粘土与热塑性塑料混合之前，在水的存在下使用不同官能团的单体。

为了进一步促进层分离并阻止粘土颗粒重新聚集，这些嵌入式粘土应当与向其中掺入的基质聚合物相容。这可通过仔细选择和掺入相容剂或偶合剂来达到，该相容剂或偶合剂包括与粘土表面键合的一部分和与基质聚合物键合或有利地相互作用的另一部分。基质聚合物与粘土颗粒间的相容性保证了一种有利的相互作用，该作用促进了嵌入式粘土在基质聚合物中的分散。有效的相容作用使得粘土颗粒均匀地分散在典型的憎水基质聚合物中，和/或提高粘土的片状剥离或层分离百分率。本领域已知的典型试剂包括例如有机硅烷、有机锆酸盐和有机钛酸盐偶合剂等一类材料。但是，相容剂的选择大大取决于基质聚合物以及用于嵌入粘土的特定组分，因为相容剂必须作为两者之间的链接。

对本领域进行调查可知缺少对特定基质聚合物以及粘土组合选择嵌入剂和相容剂的总指南。即使研究人员可通过实验和误差确定这两种理想的组分，但一般是在批处理过程中、在水的存在下将这两种组分作为两种分离实体掺入，此后进行干燥，最终在对纳米复合材料进行熔融处理时将其与基质聚合物在不同部位进行组合。这种复杂步骤显然增加了包含这种纳米复合材料的最终产品的开发和制造成本。在本领域中迫切需要一种开发更好材料的全面策略和解决一些上述缺陷的方法。

如摄影元件的成像元件一般包含其上涂布有例如光敏材料的成像材料的柔性热塑性塑料片基。热塑性塑料片基一般由例如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)，聚萘乙二酯 (PEN) 和纤维素三醋酸酯 (TAC) 的由聚酯类衍生的聚合物制成。包括这种卷形式的柔性塑料片基的成像介质的实例有用于彩色和黑白摄影的胶片以及电影印相胶片。TAC 具有高透明度、处理后抗卷曲的特性，但是机械强度差。另一方面，PET 具有优越的机械强度和可加工性，但是处理后产生不理

想的卷曲。PET 的前两种特性使胶片更易于薄化, 因此对于相同长度的胶片可具有更多画幅。但是胶片薄化造成机械强度下降。硬度将随着胶片厚度的立方根而下降。而且涂布在片基上的亲水性明胶载体中的光敏材料将收缩, 并在干燥时朝着乳剂卷曲。因此需要更薄的片基, 而且其硬度足以抵抗这种由收缩力造成的应力。此外, 在电影印相胶片中, 由投射灯产生的热造成的塑料胶片的热弯曲引起图像扭曲。因此还非常需要由于其所具有的更高热容量而在高温下具有尺寸稳定性的透明胶片。

对改进产品有一种持续的需求, 当直接成像时该产品显示出明亮的反射影像, 而且当从背部照明时, 该产品提供具有足够染料密度的清晰、明亮的影像。

#### 10 发明内容

本发明涉及一种成像元件, 其包括至少一层双面有感光药膜的成像层和无微孔载体, 其中无微孔载体包括至少一层包含聚合树脂基质和无机颗粒的层, 而且无机颗粒的纵横比至少为 10:1, 水平尺寸为  $0.01\mu\text{m}$  到  $5\mu\text{m}$ , 垂直尺寸为  $0.5\text{nm}$  到  $10\text{nm}$ , 其中无微孔载体包括上表面和下表面。

15 本发明提供一种在成像和显影时, 当在其外围前表面照明的条件下成像时将产生明亮、清晰的反射图像的材料, 并且在用透射光源照明时该材料可获得具有足够染料密度的宜人影像。在一优选的形式中, 本发明提供一种可在各表面设有卤化银影像的产品, 并且仍然保持一次曝光步骤和短的冲洗时间。

本发明与现有的显示材料和显示材料成像方法相比具有许多优点, 虽然在一个实例中不能反应出所有优点。本发明包括一种优越、更低成本和更强的显示材料, 当仅在显示元件的前表面上有曝光光源时, 其提供具有足够染料密度的背侧影像。无微孔的载体包括与基质聚合物, 优选与聚酯相容的无机颗粒, 其中可分散有颗粒, 优选为展开形的粘土。在一个实例中, 本发明提供一种包含基质聚合物和嵌入式粘土的产品, 其中嵌入式粘土包括一种可与基质相容的组分。本发明的显示材料使光非常有效地扩散, 同时允许以高百分率透光。在25 一实例中, 本发明的挤出聚合物片的无微孔层调整了展开形无机颗粒与树脂基质的纳米复合材料的等级、调整了荧光增白剂和着色剂以提供最佳透过和反射特性。在另一实例中, 无微孔的聚合物片具有展开形无机颗粒与树脂基质的纳米复合材料层, 以在不使用价格较贵的  $\text{TiO}_2$  或其它白色颜料时利用通常的透射显示材料有效地扩散照明光源。在又一实例中, 本发明材料提供一种展开形粘30

土，可有效地掺入以形成一种聚合物—粘土纳米复合材料。感兴趣的基质聚合物为聚酯。这种聚酯—无机颗粒的纳米复合材料可进一步掺入到一种工程应用产品中，以提高物理性能，如改进的模量、拉伸强度、硬度、抗冲击性能、电导率、热变形温度、线型热扩散系数、阻燃性、不透氧和水蒸气的特性，所有这些特性对显示材料来说都具有显著的商业价值。

本发明无微孔载体在一优选的实例中包括至少一个薄片，其成本也低，作为功能层也可以同时共挤出，避免进一步处理的需要，如层压、涂底漆或挤出涂布。由于聚酯片基层，优选为挤出的聚酯片基层是通过一步法制造的，因此该材料成本低。现有技术中的产品一般为两步法制造的或插入有一着色底涂层，这就增加了干燥负荷并降低了涂布处理速度。在形成透射显示材料时应当具有使光漫射的显示材料，由此使所示影像的观察者看不见所用的各个照明灯部件。另一方面，理想的是光有效地透过，以照亮显示影像。本发明可使大量的照明用光实际上用于显示照明，同时非常有效地使光源漫射，使得光源对观察者来说不明显。观察者将观察到本发明的显示材料比现有技术中的显示材料显得更白，现有技术中的显示材料倾向于显得有点发黄，因为该显示材料具有大量的光散射颜料，以防止看见各个光源。对于观察者，这些高浓度的颜料显得发黄，使得影像比合乎要求的更暗。

在一优选的形式中，显示材料在聚合物薄片的两个表面上均包含卤化银成像层，可通过已校准光束的曝光装置一次曝光成像。由于有两层相对薄的卤化银成像材料，显影溶液迅速穿透成像材料的薄层，该元件的显影可快速实施，使得商业洗印室具有更大的生产率。对于曝光设备，本发明的材料是坚固耐用的，加入到最底层的材料使其可以利用不同曝光设备形成高品质的影像。可同时对本发明材料的顶部和底部成像层实施曝光，并且可防止印相机产生背散射，而这种背散射将大大降低影像的质量。当影像在光盒中获取时，介质的结构允许其产生宜人的反射影像，该光盒包含与透射观察用照明灯相隔的气隙，同时该结构还使透射照明光源均匀地漫射，以提供宜人的透射影像。

优选的本发明材料可保证用 Status A 透射光密度测定法测量时，处理后前表面和背面的染料密度形成速度存在速度差，并存在一基本上均匀的连续和不间断的曲线形状，其是由前表面和背面乳剂不适当的速度补偿造成的。更薄的片基材料成本更低，而且由于卷的重量减轻并且尺寸减小，可提高卷处理效率。

理想的是使用一种具有所需硬度但更薄的片基材料，以减低成本，改进卷处理效率。

本发明另一实例具有另外的优点，其用嵌段共聚物展开无机颗粒，其中所选择的一种嵌段为亲水性聚合物，可嵌入到该无机颗粒中或从该无机颗粒剥  
5 离。在亲水性无机颗粒表面，该嵌段具有与无机颗粒表面的天然亲和特性，可容易地进入到无机颗粒晶格中，以及使无机颗粒展开，即嵌入到该无机颗粒中、从该无机颗粒剥离或两者都有。前述嵌段共聚物进一步包括亲油性的、可与基质相容的嵌段。这种聚合物的实例可以为聚酯。这样设计的嵌段共聚物保证了该嵌段共聚物的一个组分将使无机颗粒展开，而另一与基质相容的嵌段组分将  
10 使展开的无机颗粒与憎水的基质聚合物相容。因此，有效地将无机颗粒分散在聚合物中以形成理想的聚合物-无机颗粒纳米复合材料，即无机颗粒嵌入和/或剥离以及相容的两个标准，可通过选择本发明的嵌段共聚物实现。该嵌段共聚物实质上代替两种不同的材料：无机颗粒展开剂（splayant）和相容剂。

本发明一实例的另一优点来自于展开剂，如嵌段共聚物可以基本上干燥的状态（即，无需包含任何水性介质）掺入到无机颗粒中。该特征减少了在制备展开状无机颗粒时所需的费钱和费时的干燥步骤。

本发明一实例的另一优点来自于无机颗粒、展开剂和基质聚合物，优选为聚酯可在合适的混配机中以一个步骤组合在一起，由此大大提高了制造过程的效率。

20 本发明一实例的另一优点是提出了一个通用的策略，其中可依据选择无机颗粒和特定的基质聚合物来设计展开剂的化学特性。在另一实例中，可容易地控制展开剂的分子量和比率，以及嵌段共聚物情况下的嵌段，以满足处理条件，例如温度、剪切力、粘度和产品需求，例如各种物理特性。这些和其它优点将从以下详细描述中显而易见。

25 在任何时候用于本说明书的所述术语具有如下含义：

“纳米复合材料”表示一种复合材料，其中至少一个组分含有例如蒙脱石粘土的无机相，而且该无机相至少有一个方向的尺寸在 0.1 到 100 纳米的范围内。

“板状”表示其两个可比尺寸远远大于第三个尺寸的颗粒，例如，颗粒的  
30 长度和宽度为可比尺寸，但是比颗粒厚度大几个数量级。

“层状材料”表示例如蒙脱石粘土的无机材料，其为多个相邻结合层的形式。

“片状层”表示层状材料的各层。

“嵌入 (intercalation)”表示在层状材料的片状层之间插入一种或多种外来分子或外来分子的一部分，通常用 X-射线衍射技术检测，如美国专利 US 5891611 (第 5 栏第 10 行—第 7 栏第 23 行) 所述。

“嵌入剂 (intercalant)”表示嵌入到上述层状材料的片状层之间的上述外来分子。

“剥离”或“层分离”表示各个片状层分离为不具有任何层叠次序的无序结构。

“嵌入的 (intercalated)”表示层状材料至少部分发生嵌入和/或剥离。

“有机颗粒”表示被有机分子改性的颗粒。

“有机粘土”表示被有机分子改性的粘土材料。

“展开的 (splayed)”层状材料表示被完全嵌入的层状材料且未发生任何剥离，完全剥离的材料且未发生任何嵌入，以及嵌入和剥离了的层状材料，包含无序层状材料。

“展开剂 (splayant)”表示可形成展开的材料。

“使…展开 (splaying)”指的是使层状材料的层分离到在嵌入时仍保持晶格类型排列或在剥离时使晶格结构扩散至丧失晶格结构的程度。

为提供改进的双面有感光药膜的显示材料，本发明包括一种成像元件，该成像元件包括至少一个双面有感光药膜的成像层和包含至少一个无微孔层的无微孔载体，该无微孔层优选为挤出的，并包含一种无机颗粒和聚合树脂基质，该无机颗粒的纵横比至少为 10:1，水平尺寸为 0.01  $\mu\text{m}$  到 5  $\mu\text{m}$ ，垂直尺寸为 0.5nm 到 10nm。通过提供含具有至少 10:1 的纵横比、0.01  $\mu\text{m}$  到 5  $\mu\text{m}$  的水平尺寸和 0.5nm 到 10nm 的垂直尺寸的无机颗粒的聚合物材料，该无微孔载体使得在反射式成像时前部影像和背部影像产生优异的漫射，并使得在透射式成像时允许两种影像形成足够的染料密度，从而获得优异的影像。载体中的无机颗粒提供使透过光漫射的几种变化的折射系数，同时与现有的微孔聚合物片相比具有更高的光透过百分率，而在现有的微孔聚合物片的微孔层中利用有机空隙引发颗粒使反射和透射中的影像更亮和更清晰。

为了提供可同时反射和透射成像的成像材料，双面有感光药膜的成像层包括位于载体顶表面上的上表面成像层和位于载体底部表面上的下表面成像层。通过在载体的两个表面上涂敷成像层，可同时反射和透射地成像。

在本发明一优选的实例中，无微孔载体包括至少一层含无机颗粒和聚合树脂基质的层。该无机颗粒优选涂布在由无微孔的聚合树脂基质组成的粘合剂层中。无微孔的聚合树脂基质粘合剂可以是基于溶剂的或基于水的。涂布方法可以是帘涂、凹版印刷涂布、辊涂或气刀刮涂。涂层厚度优选小于 5 微米。无微孔的聚合树脂基质材料优选含有一高表面能的影像粘结层，以直接涂敷例如卤化银的成像层或喷墨染料接受层。

适于本发明的无机颗粒材料可包括任何无机材料，优选包含具有非常大纵横比的板状的层状材料。但是，具有高纵横比的其它形状对本发明也是有利的。最合适的层状材料包括粘土，但是也包括非粘土的物质。适于本发明的粘土材料包括层状硅酸盐，例如蒙脱石，尤其是钠蒙脱石、镁蒙脱石和/或钙蒙脱石、绿脱石、贝得石、富铬绿脱石、锂蒙脱石、滑石粉、锌蒙脱石、sobokite、富镁皂石、svinfordite、蛭石、麦羟硅钠石、水羟硅钠石、滑石、云母、高岭石以及这些物质的混合物。其它有用的层状材料包括伊利石，例如三八面体伊利石（ledikite）的混合层状伊利石/蒙脱石矿物质，以及伊利石与以上所述粘土矿物质的混合物。其它有用的层状材料，特别是对阴离子基质聚合物有用的可以是层状二氢氧化物或水滑石，例如  $\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{CO}_3)_{1.7}\text{H}_2\text{O}$ ，其具有带正电的层，而且在层间有可交换的阴离子。其它在层上具有很少或不具有电荷的层状材料也可以是有用的，只要其间嵌入了用于扩展层间空间的膨胀剂即可。这类材料包括氯化物，例如  $\text{FeCl}_3$ ， $\text{FeOCl}$ ；硫属化物，例如  $\text{TiS}_2$ ， $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_3$ ；氰化物，例如  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ；和氧化物，例如  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ， $\text{HTiNbO}_5$ ， $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ ， $\text{V}_2\text{O}_5$ ，掺银的  $\text{V}_2\text{O}_5$ ， $\text{W}_{0.2}\text{V}_{2.8}\text{O}_7$ ， $\text{Cr}_3\text{O}_8$ ， $\text{MoO}_3(\text{OH})_2$ ， $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CaPO}_4\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{MnHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ 。优选的粘土为可溶胀的，因此其它试剂，通常为有机离子或分子可嵌入到层状材料中和/或从层状材料中剥离，使得无机相产生理想的分散。这些可溶胀的粘土包括如文献（参见例如“An introduction to clay colloid chemistry,” 作者 H. van Olphen, John Wiley & Sons Publishers 出版）中所定义的 2:1 类型的层状硅酸盐。优选典型的层状硅酸盐的离子交换容量是每 100g 为 50 到 300 毫当量。用于本发明的优选粘土包括蒙

脱石粘土，例如蒙脱石、绿脱石、贝得石、富铬绿脱石、锂蒙脱石、滑石粉、锌蒙脱石、sobokite、富镁皂石、svinfordite、埃洛石、麦羟硅钠石、水羟硅钠石和蛭石，以及层状的二氢氧化物或水滑石。最优选的粘土包括蒙脱石、锂蒙脱石、云母和水滑石，原因是这些物质在本发明中是有效的，并且这些材料是商业可获得的。

上述无机颗粒可以是天然的或合成的，例如合成蒙脱石粘土。该特性可以影响颗粒粒径和/或相关杂质的含量。一般地，合成无机颗粒，例如粘土的横向尺寸更小，因此具有更小的纵横比。与天然无机颗粒相比，合成无机颗粒更纯，并具有更窄的粒径分布，且不需要任何进一步的纯化或分离操作。对于本发明，无机颗粒应当具有  $0.01\ \mu\text{m}$  到  $5\ \mu\text{m}$ ，优选为  $0.05\ \mu\text{m}$  到  $2\ \mu\text{m}$ ，更优选为  $0.1\ \mu\text{m}$  到  $1\ \mu\text{m}$  的横向尺寸。无机颗粒的厚度或垂直尺寸范围可为  $0.5\text{nm}$  到  $10\text{nm}$ ，优选为  $1\text{nm}$  到  $5\text{nm}$ 。本发明无机颗粒的纵横比，即最大和最小尺寸的比率应当  $>10:1$ ，优选  $>100:1$ ，更优选为  $>1000:1$ 。上述关于颗粒尺寸和形状的限制用于保证纳米复合材料的一些特性得到足够改进，并且不会对其它特性造成不利的影响。例如，大的横向尺寸可导致纵横比增加，机械和阻碍特性改进的理想标准。但是非常大的颗粒将造成光学缺陷，例如变浊，在冲洗、传输和精整设备中以及成像层中产生磨损。

用于本发明的无机颗粒可以是有机改性过的无机颗粒，即有机颗粒。在优选的实施例中，有机颗粒包含有机粘土，即有机改性过的粘土颗粒。有机粘土是使未功能化的粘土与合适的展开剂，即嵌入剂、剥离剂或嵌入剂和剥离剂相互作用制造的。这些嵌入剂一般为有机化合物，可以是中性的或离子性的。有用的中性有机分子包含极性分子，例如酰胺、酯、内酰胺、腈、脲、碳酸酯、磷酸酯、硫酸酯、磺酸酯、硝基化合物。该中性有机嵌入剂可以是单体、低聚物或聚合物。中性有机分子可通过氢键嵌入到粘土的层间，而不会完全取代原有的电荷平衡离子。有用的离子化合物可以是阳离子表面活性剂，包括例如脂肪族的铵盐（伯、仲、叔和季）、磷鎓或硫鎓衍生物的鎓类、芳香族或芳基脂肪族胺类、膦和硫化物。典型的鎓离子通过与优选的蒙脱石粘土的金属阳离子发生离子交换，使得层间发生嵌入。从粘土销售商可获得大量商业上的有机粘土，这些粘土可应用于本发明。

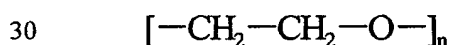
优选无机颗粒占包含无机颗粒和树脂的层重量的 2 到 15 重量份。小于 1

重量份时，在载体中不能足够地扩散，使得在反射成像时产生不可接受的暗淡影像。当大于 18 重量份时，在该层中扩散得太多，在透射成像时则产生不可接受的冲洗影像。此外，当加入量大于 20 份时，使载体显示出天然黄色，对影像的最小密度区域产生干扰。最优选的是无机颗粒占所述至少一个包含无机颗粒和树脂的层的重量的 5 到 10 重量份。在 5 到 10 重量份的范围内时，在透射和反射成像时均显示出可接受的影像，并且不会使影像发生显著的颜色变化。

在另一实例中，无机颗粒优选为一种用两亲嵌段共聚物展开的粘土。用于本发明的两亲嵌段共聚物包含可展开粘土的亲水性嵌段。该嵌段共聚物进一步包含可与基质相容的作为亲油聚合物的嵌段，并且尤其适于聚酯树脂。在美国序列号为 10/011040（概要 82056）、美国序列号为 10/008810（概要 82857）、美国序列号为 10/006545（概要 82858）和美国序列号为 10/008428（概要 82859）的共同待审申请中公开了有机材料的详细信息，可以满足将粘土嵌入到聚合基质中以及使粘土与聚合基质相容的双重目的。

可用作本发明展开剂的嵌段共聚物可以是两亲的并具有一亲水和一亲油组分。此外，可用作本发明展开剂的嵌段共聚物可为二嵌段的或“A-B”型的，其中 A 代表亲水组分，B 代表亲油组分，或者为三嵌段的或“A-B-A”型。例如，嵌段共聚物可包括三个嵌段，基质可包含一种共聚物或多种聚合物的混合物，并且与所述共聚物中至少一种与基质相容的嵌段相容。而且其中的基质可为聚合物的混合物，混合物中各聚合物可与共聚物中的各个嵌段相容。可用于亲水组分的一类优选的聚合组分为例如聚（环氧乙烷）的聚（氧化烯），因为公知其可通过氢键和离子相互作用嵌入到无机颗粒晶格，例如粘土晶格中，以及其具有可热处理性和润滑性。此处使用的术语聚（氧化烯）包括由化氧烯得到的聚合物如聚（环氧乙烷），包括环氧乙烷和环氧丙烷的混合物。最优选的是聚（环氧乙烷），主要因为其在本发明中的有效性、在分子量范围中的商业可得性、以及在合成嵌段共聚物时可提供大量化学物质。

在本领域中公知本发明中作为展开剂的聚（环氧乙烷），并且在例如美国专利 US 3312753 的第 4 栏公开。有用的（氧化烯）嵌段包含一系列互连的乙烯氧基单元，并且可由以下结构式表示：



其中一个单元的氧基与该序列相邻的乙烯氧基单元中的相邻氧化乙烯基的乙烯基相连。

其它有用的亲水组分包含聚6, (2-乙基噁唑啉)、聚(乙撑亚胺)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯醇)、聚(醋酸乙烯酯)、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、  
5 多糖和葡聚糖。

可用作本发明展开剂的亲油性组分或可与基质相容的嵌段还可以从许多普通组分中选取。亲油性组分的特征是其至少可部分地混溶在本发明所用的基质聚合物中, 和/或例如通过酯交换反应与基质聚合物反应。当为聚酯基质时, 与基质相容的嵌段包含聚酯。亲油性组分的实例可从以下单体得到: 如己内酯;  
10 丙内酯;  $\beta$ -丁内酯;  $\delta$ -戊内酯;  $\epsilon$ -己内酰胺; 乳酸; 羟基乙酸; 羟基丁酸; 丙烯酸, 酰胺, 赖氨酸衍生物和谷氨酸衍生物。聚合物形式包含聚己内酯; 聚丙内酯; 聚 $\beta$ -丁内酯; 聚 $\delta$ -戊内酯; 聚 $\epsilon$ -己内酰胺; 聚乳酸; 聚羟基乙酸; 聚羟基丁酸; 聚丙烯酸, 聚酰胺, 聚赖氨酸衍生物和聚谷氨酸衍生物。

展开剂中亲水性组分和亲油性组分的分子量不重要。亲水性组分有用的分子量范围可为300到50000, 优选为1000到25000。亲油性组分的分子量范围  
15 可为1000到100000, 优选为2000到50000。优选的是与基质相容的嵌段包含50到500个单体重复单元。选择优选的分子量范围是用来保证容易合成和在各种条件下易于加工。最优选的是这些重复单元包含聚酯聚合物基质中的己内酯, 以保证相容性。

20 为实施本发明, 最理想的是保证基质聚合物和用于展开无机颗粒的共聚物中的至少一个嵌段之间相容。如果基质聚合物包含聚合物的混合物, 则混合物中的聚合物应当与用于展开无机颗粒的共聚物中的至少一个嵌段相容。如果基质聚合物包含(多种)共聚物, 则该(多种)共聚物应当与用于展开无机颗粒的共聚物中的至少一个嵌段相容。

25 用于本发明的基质聚合物可为任何聚合物, 但优选为热塑性聚合物, 共聚物或合聚物和/或这些物质的混合物, 可硫化和热塑性橡胶。所选的用于本发明的基质聚合物属于聚酯类。优选的聚酯为线型聚酯, 因为其具有卓越的物理特性和可处理性。

30 该包含无机颗粒和树脂的至少一层无微孔层优选含聚酯树脂。聚酯是优选的, 因为其产生硬和薄的载体材料。此外, 用于本发明的无机颗粒是分散的,

并可进行熔融挤出处理。此外,添加剂,例如着淡蓝色剂 (blue tint)、抗静电材料和聚合物稳定剂也可加入到聚酯中,以改进影像质量和功能。在另一优选的实例中,用于本发明的树脂选自聚烯烃、聚酰胺、聚苯乙烯和聚氨酯组成的组中。聚烯烃树脂成本低,并在本发明的成像层和无微孔支持材料之间显示出优异的粘结性。

聚酯的类别不重要,用于任何具体情况下的所选择的具体聚酯将基本取决于最终形式所需的物理特性和特征,即拉伸强度、模量。因此大量包含结晶和无定形聚酯的线型热塑性聚酯,其物理性能有大幅度的变化,可适用于本发明的工序中。

10 所选的用于基质聚合物的具体聚酯可为均聚酯或共聚酯,或者根据需要为二者的混合物。聚酯通常通过有机二羧酸和有机二醇缩合制得,因此以下将依据这些二醇和二羧酸前体描述有用聚酯的示例性实例。

可适用于本发明的聚酯是从芳香族、环脂肪族和脂肪族二醇与脂肪族、芳香族和环脂肪族二羧酸缩合得到的,可以是环脂肪族,脂肪族或芳香族聚酯。

15 可应用于本发明的有用的环脂肪族、脂肪族和芳香族聚酯的实例可以为聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚(对苯二甲酸环己烯二亚甲基酯)、聚(十二酸乙二酯)、聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚(萘酸乙二酯)、聚((2,7-萘酸)乙二酯)、聚(间苯二甲酸甲基亚苯酯)、聚(羟基乙酸)、聚(琥珀酸亚乙酯)、聚(己二酸亚乙酯)、聚(癸二酸亚乙酯)、聚(壬二酸十亚甲基酯)、聚(癸二酸亚乙酯)、聚(己二酸十亚甲基酯)、聚(癸二酸十亚甲基酯)、聚(二甲基丙内酯)、聚(对羟基苯甲酸酯)(Ekonol)、聚(羟苯甲酸亚乙酯)(A-tell)、聚(间苯二甲酸乙二酯)、聚(对苯二甲酸四亚甲基酯)、聚(对苯二甲酸六亚甲基酯)、聚(对苯二甲酸十亚甲基酯)、聚(对苯二甲酸1,4-环己烷二甲酯)(反式)、聚(1,5-萘甲酸亚乙酯)、聚(2,6-萘甲酸亚乙酯)、聚(对苯二甲酸1,4-环己烯二亚甲基酯)、(Kodel)(顺式)、以及聚(对苯二甲酸1,4-环己烯二亚甲基酯)(Kodel)(反式)。

从二醇和芳香族二羧酸缩合制成的聚酯化合物优选用作本发明的基质聚合物,其理由是这些化合物具有可熔融加工性、强度和柔性特别适于作为成像元件的基体。这些有用的芳香族羧酸的实例为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,3-萘二酸、1,4-萘二酸、2,6-萘二酸、2,7-萘二酸、4,4'-

联苯二羧酸、4, 4'-联苯砒二羧酸、1, 1, 3-三甲基-5-羧基-3-(对-羧基苯基)-茚、二苯醚 4, 4'-二羧酸、二-(对(羧基-苯基)甲烷。其中上述基于苯环(例如对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 邻苯二甲酸)的芳香族二羧酸优选应用于本发明。在这些优选的酸前体中, 对苯二甲酸为尤其优选的酸前体, 原因5 是其使得聚酯在熔融处理时不容易降解并具有更大的尺寸稳定性。

应用于本发明的优选聚酯包括聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸 1, 4-环己烯二亚甲基酯)和聚(萘酸乙二酯), 以及这些聚酯的共聚物和/或混合物。在这些所选的聚酯中, PET 可能是最优选的, 原因是其在本发明中的有效性, 优异的机械强度和可加工性。

10 优选本发明成像元件包括 30 到 70%光透过率的透明度。小于 25%的光透过率使得透射成像时背部影像不足。光透过率大于 75%时, 不能使前部和背部影像充分地分离, 在反射成像时产生不可接受的暗淡影像。最优选的是本发明成像元件包含 45 到 55%光透过率的透明度。透明度为 45 到 55%光透过率时, 在透射和反射成像时均提供可接受的影像。

15 本发明无微孔载体的总厚度范围可为 76 到 256 微米, 优选为 80 到 150 微米。低于 80 微米时, 在处理大片这种材料时, 包含粘土扩散剂层的无微孔聚酯片基的厚度不足以使任何内在的操作问题和纽结问题最小化。当厚度大于 150 微米时, 在表面光滑度或机械强度方面未发现有任何改进, 由于额外的材料增加了成本, 因此几乎没有合理性。在优选的摄影成像元件中, 含粘土扩散剂层的无微孔聚酯片基应当具有 6 到 50 微米的厚度。低于 6 微米时, 层的扩散特性最小化, 大于 50 微米时, 层变得更加不透明, 妨碍了在各面上涂布有影像接受层的照明应用的品质。

25 用于本发明的无机颗粒和嵌段共聚物可通过本领域已知的制造纳米复合材料的任何合适方法相互作用, 以发生嵌入和/或剥离。例如, 可将粘土分散在合适的单体或低聚物中, 随后可使其聚合。可替代的是在优选的、与其熔点温度相当或更高的温度下将无机颗粒与嵌段共聚物、低聚物或二者的混合物熔融混合, 并进行剪切。在另一实例中, 无机颗粒和嵌段共聚物可组合在溶剂相中, 以发生嵌入和/或剥离, 此后通过干燥除去溶剂。在上述方法中, 包含熔融混合的方法易于处理, 因此是优选的。

30 在本发明一优选的实例中, 无机颗粒与任选的添加剂和嵌段共聚物在合适

的双螺杆混合器中一起熔融混合，以保证进行适当混合。用于以下所述实验的双螺杆混合器的例子为 Leistritz Micro 27。双螺杆挤出机可基于产生嵌段的原理构造。因此通过改变螺杆设计、料筒设计和处理参数可容易地改变添加剂的混合比、树脂残留时间、以及加入添加剂的时间。该 Leistritz 机器是一种多用途机器。类似的机器还可由其它如 Werner, Pfleiderer 和 Berstorff 的双螺杆挤出机制造商提供，它们可以共一旋转或反一旋转模式操作。Leistritz Micro 27 混合器可以共一旋转或反一旋转模式操作。

Leistritz 混合器的螺杆直径可为 27mm，且具有 40mm 直径的作用长度。该混合器料筒区域的最大数为 10。该混合器最大螺杆旋转速度为 500rpm。这种双螺杆混合器可安装供给树脂的多个主进料器，而且可使用一个主进料器或使用两个侧边的加料器加入添加剂。如果使用侧边的加料器供应添加剂，则需要合适地对螺杆外形进行设计。将无机颗粒加入到嵌段共聚物中的优选添加方式可以为利用侧边加料器的方式，以保证通过合适的粘性混合使无机颗粒展开，保证通过聚合物基质使填料分散以及控制添加剂的热历程。在该模式中，可利用主树脂进料器供应嵌段共聚物，此后可通过下游的侧边加料器加入无机颗粒。可替代的是使用位于同一位置处的主进料器供应无机颗粒和嵌段共聚物。

在本发明另一实施例中，无机颗粒、展开剂和基质聚合物以及任选的添加剂可在合适的双螺杆混合器中熔融混合。向基质聚合物中加入无机颗粒和展开剂，例如嵌段共聚物的一个优选模式是利用侧边加料器的方式，以保证无机颗粒通过合适的粘性混合展开，即嵌入和/或剥离，在加入无机颗粒后首先通过下游的侧边加料器加入嵌段共聚物或相反。加入模式将由嵌段共聚物的特性确定。可替代的是无机颗粒和嵌段共聚物可预先混合，并通过一个侧边加料器加入。如果仅能提供一个侧边加料器端口，则该方法尤其适合，而且对螺杆设计还有限制。其它优选方法是可用与基质树脂位于同一位置的主进料器供应无机颗粒和嵌段共聚物。

还可使用任何合适的混合设备，例如单螺杆混合器、搅拌器、混料器、刮刀、压碎机、挤出机或模轧机使粘土与任选添加剂以及展开剂，例如嵌段共聚物熔融混合。

以上所述的任选添加剂可包括核化剂、填料、增塑剂、抗冲击改性剂、链

扩充剂、着色剂、润滑剂、抗静电剂、例如氧化钛、氧化锌、滑石、碳酸钙的颜料；例如脂族酰胺（例如硬脂酰胺），例如硬脂酸锌、硬脂酸镁的脂族酸金属盐的分散剂；例如群青、钴紫的染料；抗氧剂；荧光增白剂；紫外吸收剂；阻燃剂；打毛剂（roughening agent）；交联剂；成洞剂。这些可选添加剂及其  
5 相应用量可根据需要选择。

可以使用包括上述方法的任何本领域已知方法形成包含用于本发明的基质聚合物、展开了的无机颗粒和其它可选添加剂的产品。这些成形方法包括但不限于通过单轴或双轴取向或不取向挤出、共挤出、同时或连续拉伸、吹塑、注塑、层压、溶剂浇铸、涂布、拉伸或旋涂。

10 包含优选聚酯和展开了的无机颗粒的本发明材料可掺入到任何这些材料和/或其组合中，以用在合适成像元件的基片中。在一个实例中，无微孔基片或载体可包含一单层。在另一实例中，无微孔载体可包含多层的成像元件，上述本发明的材料可为一层或多层，并且可放置在成像载体中的任何位置，例如位于顶层，底层或顶层和底层上，和/或在载体两侧之间。掺入方式可包括拉伸或不  
15 拉伸地挤出、共挤出、吹塑、浇铸、共浇铸、层压、压延、压纹、涂布、喷涂、模塑。按照本发明，成像接受层可置于成像载体的任何一面或两面上。

在本发明一优选的实施例中，包含无机颗粒和聚合树脂基质的无微孔层包含挤出涂层。挤出涂层成本低并且显示出与成像层，如卤化银或喷墨接受层有优异的粘结性，因此优选。含无机颗粒和聚合树脂基质的挤出的无微孔涂层还  
20 显示出使聚合树脂基质中的无机颗粒产生一定程度的取向，由此与粘合剂中任意取向的涂布无机颗粒相比，光漫射得到改进。

在另一实例中，本发明包含作为基质聚合物的聚酯和用于本发明的展开的无机颗粒的无微孔成像载体可通过挤出和/或共挤出方式形成。可替代的是，包含基质聚合物和展开的无机颗粒的复合材料可挤出涂布到另一载体上，如同用  
25 于相纸的典型树脂涂布操作。但是在另一实例中，包含作为基质聚合物的聚酯和用于本发明的展开的无机颗粒的复合材料可挤出或共挤出到预先形成的片上，随后层压到另一载体上，如同形成典型的层压反射印相介质的方法。

本发明成像载体可包含任何数目的辅助层。这些辅助层可包含抗静电层、背部标记保持层、连接层或促粘接层、耐磨层、传输层、阻气层、拼接层、紫  
30 外吸收层、消晕层、光效提供层、防水层。在一优选的实例中，载体至少包含

一个位于成像层和载体之间的皮层。在另一实例中，成像元件包含一个位于所述成像层和所述载体之间的粘结层。这些辅助层还可包含微孔层。

从背面照射具有反射特性以及在背面形成足够染料以提供合适密度的双面有感光药膜的显示材料，将非常适于显示应用。在夜间或从背部照明时环境光亮低时该介质将醒目并表现出艺术上宜人的反射影像，还可提供具有足够染料密度的宜人影像。此外，所形成影像的双重特性（反射和透射）在室外应用中或由所形成的前侧影像特性确定的、在受到不可控制的高度环境反射表面光照（人为或天然）的情况下将提供宜人影像。通过本发明，已经由基体的半反射特性形成的正面影像在前表面被照亮时将不会显示出“被阻塞（blocked in）”，而传统的单独透过式显示介质将显示出“被阻塞”。但是使多用途介质用于成像的同样特性在形成所述影像时将造成一些困难。相对于印相机设计和印相机的可预计磨损将不可预计未来，使得在形成正确的潜影时产生严重的缺陷。特别是当背侧光敏材料层在不均匀反射（由于磨损或设计）的支撑压板上曝光时，其将不利地影响已形成的背侧潜像的品质，以及在随后冲洗的影像中产生局部不均匀的染料密度。在本发明另一实例中，背部结构中位于底部以及与最底部光敏层相邻的消晕层将完全解决印相机中任何支撑装置的不均匀反射，但是存在其自身固有的问题。引入消晕层将解决印相机中介质支撑物不均匀反射造成的背光散射现象，但也将消除任何背侧光敏层二次曝光的优点。

对于本发明，当仅从前侧实施曝光时，将产生背侧乳剂的“一次曝光”和自动的“二次曝光”。这是由所设计的介质背散射、对通过前侧介质成像并穿过前侧吸收剂染料造成的成像辐射初始损失的补偿、以及在到达背侧光敏层之前的模糊载体造成的。在该形式中，在背侧上形成具有足够清晰度和足够染料密度的前侧影像的镜像。这使得通过背部照亮后仍具有合适的影像定位（低至使背侧影像不闪光）以及足够的染料密度。在因印相机中不受控制的背散射而需要在背侧上存在消晕层时，实际将导致形成密度非常低的背侧影像，任何增加前侧曝光以改进背侧密度的企图将导致前侧光敏层过度曝光，因此使前侧影像品质下降。该问题通过本发明的一实施例解决，其中向邻近最底部光敏层的背侧增加色调增强层，以提供可调的“二次曝光”能量，同样还可利用消晕层消除印相机中任何支撑用压板或杂散射背光造成的任何不均匀反射。已发现通过在最底部光敏层和消晕层之间增加色调增强层可解决这些问题。该色调增强

层可包含明胶和可用最小散射来反射光的组分。合适的材料包括，但不限于二氧化钛、硫酸钡、粘土、碳酸钙或合适的聚合材料。合适的聚合材料包含中空的聚苯乙烯珠粒，例如 Ropaque™ 珠粒 (HP-1055、Rohm & Haus)。最优选的是二氧化钛，其可为锐钛矿或金红石类型。二氧化钛成本低，并且不与成  
5 像材料反应，因此是优选的。

色调增强层可有任何合适量的二氧化钛或其它光反射材料。通常合适的量可为 0.25 到 10g/m<sup>2</sup>。更合适的量可为 0.75 到 5 g/m<sup>2</sup>。为获得最佳的色调增强效果和合理的成本，优选的量可为 1.0 到 2.5 g/m<sup>2</sup>。

使用该色调增强层可以进一步改进背侧影像的清晰度，以及使透射最大密  
10 度全面和适宜的增加，但不会对正面影像质量造成不利的影响。

在一可替代的实例中，已经发现可以在不使用消晕层的情况下使用位于最底部光敏层之下的色调增强层，从而可大量节约银，以降低产品成本。在该方式中，色调增强层降低了通过包装的光量损失，因此降低了任何印相机压板带来的不均匀背部反射的影响。

15 为了使包含无机颗粒和展开剂的纳米复合材料的所需物理特性最优化，无机颗粒与展开剂的重量比范围为 1：99 到 99：1。但优选为 90：10 到 50：50，更优选为 80：20 到 60：40。

包含无机颗粒、展开剂、基质聚合物以及任选添加剂的产品中的无机颗粒的重量%可高达 70%。但优选小于 50%，更优选小于 20%，以保证可操作性。

20 在本文中使用的术语“成像元件”是一种这样的材料，其可用作通过例如喷墨打印或热染料转移技术将影像转移至载体上的成像载体以及用于卤化银影像的载体。在本文中使用的术语“摄影元件”是一种利用形成影像的光敏卤化银的材料。本发明所用接受元件的热染料影像接受层可包括，例如聚碳酸酯、聚氨酯、聚酯、聚氯乙烯、聚（苯乙烯-共-丙烯腈）、聚（己内酯）或这些  
25 物质的混合物。染料影像接受层可以对最终目标有效的任何量存在。一般在 1 到 10g/m<sup>2</sup> 的浓度下可以获得良好的结果。在染料接受层上可进一步涂布外涂层，如 Harrison 等人的美国专利 US 4775657 中所述。

可与本发明所用染料接受元件一起使用的染料供体元件通常包含其上具有含染料层的载体。任何染料可用在本发明所用的染料供体中，只要其在热的作用下可转移至染料接受层上即可。特别地使用可升华染料已获得良好的结果。  
30

可应用于本发明的染料供体描述在例如美国专利 US 4916112; 4927803 和 5023228 中。

如上所提及的, 染料供体元件可用于形成染料转移影像。该过程包含对染料供体元件实施图像式加热和将染料影像转移至如上所述的染料接受元件上,

5 以形成染料转移图像。

在一优选的热染料转移印相方法的实例中, 可使用一种这样的染料供体元件, 其包含聚(对苯二甲酸乙二酯)载体, 在连续重复区域涂布青、品红和黄色染料, 对每一种颜色可连续实施染料转移步骤以获得三色染料转移影像。当然, 当仅对一种颜色实施该步骤时, 将获得单色染料转移影像。

10 可用于将染料从染料供体元件转移至本发明所用的接受元件上的热印相头可从商业上获得。可以利用例如 Fujitsu Thermal Head (FTP-040 MCS001)、TDK Thermal Head F415HH7-1089, 或 Rohm Thermal Head KE 2008-F3。可替代的是, 可以使用其它已知的用于热染料转移的能量源, 例如在如 GB 2083726A 中描述的激光器。

15 热染料转移组合体包含如上所述的(a)染料供体元件和(b)染料接受元件, 染料接受元件与染料供体元件呈叠合关系, 因此供体元件的染料层与接受元件的染料影像接受层接触。

当要获得三色影像时, 在通过热印相头施加加热的期间三次形成上述组合体。当第一种染料转移后, 可将元件剥离开。然后将第二染料供体元件(或是具有不同染料区域的供体元件的另一区域)与染料接受元件对齐, 重复该步骤。20 通过同样的方式获得第三种颜色。

在许多书本和公开出版物中已经非常详细地描述了电记录和电摄影过程及其各个步骤。这些过程包含如下的基本步骤: 产生静电影像、用充电了的彩色颗粒(调色剂)显影该影像、任选的将所得显影影像转移到第二基体上, 将影像定影在基体上。在这些过程和基本步骤中可以有多个改变; 使用液态调色剂25 取代干调色剂是这些改变中的一个简单例子。

产生静电影像的第一基本步骤可通过多种方法实现。复印机的电记录过程利用的是通过模拟或数字曝光使均匀充电的光电导体产生图像式光放电。光电导体可以是一次性使用的体系, 或者为可重复充电和重复成像的, 如基于硒或30 有机光接受体的一些光电导体。

在另一电记录过程中,可采用离子一记录方式产生静电影像。潜影产生在为纸或薄膜的介电(保持电荷)介质上。电压施加在所选的金属触头或在电介质宽度方向间隔设置的一个触头阵列的书写尖端上,使得在所选触头和介质之间的空气产生电介质击穿。可产生在介质上形成潜影的离子。

- 5 但是所产生的静电影像可用充有相反电荷的调色剂颗粒显影。为了用液态调色剂进行显影,使液态显影剂直接与静电影像接触。通常使用流动的液体,以保证可获得足够的显影用调色剂颗粒。静电影像产生的电场使悬浮在非导电性液体中的已充电颗粒受到电泳作用而移动。由此潜在的静电影像的电荷被充有相反电荷的颗粒所中和。在许多书本和公开出版物中详细描述了采用液体显影剂实施电泳显影的理论和物理过程。

- 10 如果使用可重新成像的光接受体或电记录主机,调色影像被转移至纸上(或其它基体上)。纸被充上静电,并选择其极性使调色剂颗粒转移到纸上。最后,调色影像定影在纸上。对于自一定影调色剂,通过风干或加热从纸上除去残留液体。通过蒸发溶剂,这些调色剂形成与纸粘结的薄膜。对于热可熔调色剂,15 热塑料聚合物用作颗粒的一部分。通过加热除去残留液体并将调色剂定影到纸上。

- 用于喷墨成像的染料接受层或 DRL(染料接受层)可用任何已知方法涂布。例如溶剂涂布或熔融挤出涂布技术。DRL 涂布在 TL(连接层)之上,厚度范围为  $0.1-10\mu\text{m}$ ,优选为  $0.5-5\mu\text{m}$ 。有许多公知配方可用于染料接受层。20 主要条件是 DRL 与将要成像的油墨相容,以获得所需的色阶和密度。当墨滴通过 DRL 时,染料可保持或媒染在 DRL 中,而油墨溶剂自由地通过 DRL,并快速地被 TL 吸收。此外,DRL 配方优选从水中涂布,显示出与 TL 的足够粘性,并易于控制表面光滑度。

- 例如 Misuda 等在美国专利 US 4879166; 5264275; 5104730; 4879166 和25 日本专利 1095091; 2276671; 2276670; 4267180; 5024335 和 5016517 中公开了基于水的 DRL 配方,其包含假-bohemite 和某些水可溶树脂的混合物。Light 在美国专利 US 4903040; 4903041; 5084338; 5126194; 5126195 和 5147717 公开了基于水的 DRL 配方,其包含乙烯基吡咯烷酮聚合物和某些水可分散和/或水可溶的聚酯的混合物,还含有其它聚合物和添加剂。Bytters 等人在美国专利30 利 US 4857386 和 5102717 中公开了油墨吸收树脂层,其包含乙烯基吡咯烷酮

聚合物和丙烯酸或甲基丙烯酸树脂的混合物。在 Sato 等人的美国专利 US 5194317 和 Higuma 等人的美国专利 US 5059983 中公开了基于聚(乙烯醇)的可含水涂布的 DRL 配方。Iqbal 在美国专利 US 5208092 中公开了基于水的 DRL 配方, 其包含随后交联了的乙烯基共聚物。除了这些实例, 还有其它已知或预期的 DRL 配方, 其与上述 DRL 的第一和第二需求是一致的, 并且全部都落在本发明的实质和范围内。

优选 DRL 为 0.1-10 微米的 DRL, 其是用 5 份 alumoxane 和 5 份聚(乙烯基吡咯烷酮)的水性分散液涂布的。DRL 还可含有用于控制光滑度、摩擦力、和/或耐指纹印相的不同级别和尺寸的消光剂, 增强表面均匀度并调整干燥涂层的表面张力的表面活性剂, 媒染剂, 抗氧剂, 紫外吸收化合物, 光稳定剂。

虽然如上所述的油墨接受元件可成功地用于获得本发明的优点, 理想的是在 DRL 上涂布外涂层以增强成像元件的耐久性。这种外涂层可在元件成像之前或之后涂敷到 DRL 上。例如, DRL 上可涂布油墨可自由通过的油墨可透过层。这类涂层在美国专利 US 4686118; 5027131 和 5102717 中有描述。此外, 可在元件成像之后加上一外涂层。为此目的, 可使用任何已知的层压膜和装置。用于上述成像过程中的油墨是公知的, 油墨配方常常与特定的过程紧密相关, 即连续的, 压电的或热加工。因此, 取决于特定的油墨过程, 油墨可含数量大不相同的溶剂、着色剂、防腐剂、表面活性剂和保湿剂的组合。优选与成像记录元件组合使用的油墨是基于水的, 例如现有市售的用在 Hewlett-Packard Desk Writer 560C 印相机中的油墨。但是可知如上所述成像记录元件的可替代实施例都落在本发明的范围内, 其中将记录元件配制成与给定油墨记录过程或与给定商业出售商指定的油墨一起使用。

在本文中所用的术语“摄影元件”是一种利用形成影像的光敏卤化银的材料。摄影元件可为黑白的、单彩色元件或多彩色元件。多彩色元件含有对光谱三个主要区域中的每一个敏感的成像染料单元。每一个单元可包含对光谱给定区域敏感的单乳剂层或多个乳剂层。元件中的层, 包含成像单元的层可按照本领域已知的各种顺序排列。在一可替代的形式中, 对光谱三个主要区域中的每一个敏感的多个乳剂层可以配置成单独的分段层。

对于本发明的显示材料, 合适的是至少一个含卤化银和成色偶合剂的影像层位于成像元件顶侧或顶表面以及底侧或底表面。将影像层涂敷在顶部或底部

对摄影显示材料是合适的，但是不足以制造对反射显示和透射显示均最佳的摄影显示材料。对于本发明的显示材料，优选的是至少一个影像层包含至少一种位于本发明成像载体顶部和底部的成色偶合剂。将影像层涂敷在载体的顶部和底部，可使显示材料具有反射成像和透射成像时所需的密度。由于这种双面涂有感光材料的“日/夜”摄影显示材料可同时用于反射成像和透射成像，因此其具有显著的商业价值。现有技术中的显示材料对于反射成像或透射成像之一是最优的，但是，不是二者同时最佳。

已发现对于包含典型数量银和偶合剂的反射式消耗相纸，双面涂布有感光材料的乳剂覆盖量范围应当大于典型乳剂覆盖量的75%，但小于该覆盖量的175%。已经发现当前侧上的覆盖量小于75%时，不能获得宜人的反射式印相。而且当背侧上的覆盖量小于75%时，不能获得宜人的透射影像。覆盖量大于175%时，由于增加了材料消耗，而且在冲洗溶液中显影时间需要延长，因此是不理想的。在一更优选的实施例中，发现对于典型的反射式消耗彩色相纸，乳剂沉积量应当为100到150%。

在本发明的显示材料中，顶侧和底侧成色偶合剂的量基本上相同是最优选的，因为其使影像密度最优化，而且使得显影时间小于50秒。此外，在两侧涂布基本相同量的光敏卤化银乳剂还具有额外的优点，即不会造成摄影乳剂中通常发现的由于吸湿胶体收缩和扩展引起的影像卷曲，使成像元件平衡。

对本发明有用的摄影乳剂一般可采用本领域中的传统方法在胶体态基质中沉降卤化银晶体来制备。胶体一般为形成亲水薄片的试剂，例如明胶、褐藻酸或其衍生物。

在沉降步骤中形成的晶体可进行冲洗，然后通过加入光谱敏化染料和化学敏化剂，和通过提高乳剂温度，一般从40℃到70℃，并保持一段时间的加热步骤，进行化学和光谱敏化。在制备用于本发明乳剂时所使用的沉降方法以及光谱和化学敏化方法可以是本领域已知的方法。

乳剂的化学敏化一般使用如下的敏化剂：例如异硫氰酸烯丙酯、硫代硫酸钠和烯丙基硫脲的含硫化合物、还原剂，例如聚胺和亚锡盐；例如金，铂的贵金属化合物；例如聚氧化烯的聚合试剂。如上所述，加热处理是用于完成化学敏化的。光谱敏化用染料组合进行，其是对可见或红外光谱内的波长范围进行设计的。已知在加热处理之前和之后加入这些染料。

用于本发明的卤化银乳剂可由任何卤化物分布组成。因此，该乳剂可由氯化银、溴化银、溴氯化银、氯溴化银、碘氯化银、碘溴化银、溴碘氯化银、氯碘溴化银、碘溴氯化银和碘氯溴化银乳剂组成。但优选该乳剂主要为氯化银乳剂。主要为氯化银指的是大于 50 摩尔百分比的乳剂颗粒为氯化银。优选大于 90 摩尔百分比的乳剂颗粒为氯化银；理想的是大于 95 摩尔百分比的乳剂颗粒为氯化银。

卤化银乳剂可含有任何尺寸和表面形状的颗粒。因此，颗粒形式可为立方体、八面体，立方八面体或任何其它天然产生的立方晶格类型卤化银颗粒外形。此外，颗粒可为无规则的，例如为球形颗粒或扁平颗粒。优选颗粒具有扁平或立方外形。

用于本发明的摄影元件可使用 *The Theory of the Photographic Process*, 第四版, T. H. James, Macmillan Publishing Company, Inc., 1997, 第 151—152 页描述的乳剂。还原敏化已知可提高卤化银乳剂的摄影感度。虽然还原敏化了的卤化银乳剂一般显示出良好的摄影速度，但是它们经常出现不理想的灰雾和较差的存储稳定性。

可通过特意地加入还原敏化剂，即将银离子还原形成金属态银原子的化学物质进行还原敏化，或者通过提供还原环境，例如高 pH（过量的氢氧离子）和/或低的 pAg（过量的银离子）进行还原敏化。在沉降卤化银乳剂时可能会发生无意的还原敏化，例如当迅速加入硝酸银或碱溶液时，或在不良搅拌下形成乳剂颗粒时。而且在熟化剂（颗粒成长改性剂），例如硫醚、硒醚、硫脲或铵存在下沉降卤化银乳剂有利于促进还原敏化。

在沉降或实施光谱/化学敏化以通过还原乳剂增加感度时可用的还原敏化剂以及环境实例包含美国专利 US 2487850; 2512925 和英国专利 789823 中描述的抗坏血酸衍生物；锡化合物；聚胺化合物和基于硫脲二氧化物的化合物。在 S. Collier 的 *Photographic Science and Engineering*, 23, 第 113 页（1979）中讨论了还原敏化剂或条件的特定实例，如二甲氨基硼烷、氯化亚锡、胂、高 pH（pH8—11）和低 pAg（pAg1-7）熟化。在 EP 0348934A1（Yamashita）、EP 0369491（Yamashita）、EP 0371388（Ohashi）、EP 0396424A1（Takada）、EP 0404142（Yamada）和 EP 0435355A1（Makino）中描述了专门制备还原敏化卤化银乳剂的方法示例。

本发明的摄影元件可使用掺杂有 VIII 族金属, 例如铱、铑、钐和铁的乳剂, 如在 Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO 10 7DQ, ENGLAND 出版的 Research Disclosure, 1984 年 9 月, Item 36544, Section I 中有描述。此外, 在 Carroll 的 “Iridium Sensitization: A Literature  
5 Review” Photographic Science and Engineering, Vol. 24, No. 6, 1980 中包含在卤化银乳剂敏化中使用铱的综述。在美国专利 US 4693965 中描述了在铱盐和摄影光谱敏化染料的存在下对乳剂进行化学敏化来制造卤化银乳剂的方法。在 The British Journal of Photography Annual, 1982, 第 201—203 页中描述了在某些情况下, 当乳剂中可掺入这种掺杂剂时, 在彩色反转 E-6 冲洗方法中冲洗时乳剂  
10 显示出增加的淡淡灰雾, 和更低对比度的感光曲线。

本发明典型的多色摄影元件包含具有青色染料成像单元, 品红色染料成像单元和黄色染料成像单元的无微孔载体, 其中青色染料成像单元包含与至少一种形成青色染料的偶合剂相关的至少一层感红卤化银乳剂层, 其中品红色染料成像单元包含与至少一种形成品红色染料的偶合剂相关的至少一层感绿卤化银乳剂层, 其中黄色染料成像单元包含与至少一种形成黄色染料的偶合剂相关的  
15 至少一层感蓝卤化银乳剂层。该元件可含有附加层, 例如过滤层、中间层、外涂层和辅助层。本发明的载体还可用于黑白摄影印相元件。

当本发明具有整体扩散层的无微孔片基材料涂布有卤化银摄影元件时, 当用电子印相方法或传统光学印相方法进行曝光时其可具有优异的性能。电子印  
20 相方法包含对记录元件的辐射敏感卤化银乳剂层实施至少  $10^{-4}$  ergs/cm<sup>2</sup> 的光化辐射, 并以像素对象素的模式辐射最多 100  $\mu$  秒, 其中卤化银乳剂层由以上所述的卤化银颗粒组成。传统光学印相方法包含对记录元件的辐射敏感卤化银乳剂层实施至少  $10^{-4}$  ergs/cm<sup>2</sup> 的光化辐射, 并以成像模式辐射  $10^{-3}$  到 300 秒, 其中卤化银乳剂层由以上所述的卤化银颗粒组成。本发明可以使用的辐射敏感乳  
25 剂由 (a) 基于银, 含大于 50 摩尔%氯, (b) 其表面区域具有大于 50% 由 {100} 晶面提供的表面, 和 (c) 具有占总银量 95 到 99% 的中心部分的卤化银颗粒组成, 并且含有两种满足以下每一类条件的选择的掺杂剂: (i) 六配位的金属络合物, 其满足以下通式

(I)

30  $[ML_6]^n$

其中  $n$  为 0、-1、-2、-3 或 -4； $M$  为除了铈以外的、前轨道填满了的多价金属离子； $L_6$  表示可独立选择的桥连配体，条件是其中至少四个配体为阴离子配体，至少一个配体为氰配体或比氰配体电负性更强的配体，和 (ii) 含噻唑或取代噻唑配体的铈配位络合物。

- 5 掺杂剂 (i) 和 (ii) 组合所得的互易律失效的减小量比每一单独的掺杂剂所得的减小量要大。掺杂剂 (i) 和 (ii) 组合所得的互易律失效的减小量超过了单独使用每一掺杂剂类别时所得减小量的简单加和。特别是对于更高强度和更短时间的曝光，掺杂剂 (i) 和 (ii) 的组合得到更大的互易律失效减小量。掺杂剂 (i) 和 (ii) 的组合还可在使用非常小量的铈时获得高强度的互易效果，  
10 即使使用传统的明胶-胶溶剂（例如，除了低浓度的蛋氨酸明胶-胶溶剂），高和低强度的互易性能也得以改进。

在一优选的实际应用中，当对各像素实施与影像处理器的数字数据一致的连续曝光时，本发明的优点可转变为提高基本上是非人造的彩色印相影像的数字通量。

- 15 对于 (a) 基于银，含大于 50 摩尔%氯，(b) 其表面区域具有大于 50% 由 {100} 晶面提供的表面的卤化银颗粒，可通过组合使用 (i) 类的六配位络合物掺杂剂与包含噻唑或取代噻唑配体的铈配位掺杂剂得到改进的互易性能。对于使用传统明胶-胶溶剂的卤化银颗粒可获得改进的互易性能，而不像通过组合美国专利 5783373 和 5783378 中提出的掺杂剂得到改进的对比度，其中讨论了  
20 需要使用低浓度的蛋氨酸明胶-胶溶剂，其中还表述了优选限制任何明胶-胶溶剂的浓度，使蛋氨酸的量大于 30 毫摩尔每克，至小于所用胶溶剂总量的 1% 的浓度。特别预期的是使用大量（即，大于胶溶剂总量的 1 重量%）传统明胶（例如每克具有至少 30 毫摩尔蛋氨酸的明胶）作为应用于本发明乳剂的卤化银颗粒的明胶-胶溶剂。所用明胶-胶溶剂包含至少 50 重量%的每克含有至  
25 少 30 毫摩尔蛋氨酸的明胶，可能是成本需要和某些性能原因，通常理想的是限制被氧化的低浓度蛋氨酸明胶的量。

可预期使用一类 (i) 满足以下通式的六配位络合物掺杂剂：

(I)



30 其中

n 为 0、-1、-2、-3 或 -4;

M 为除了铀以外的、前轨道填满了的多价金属离子, 优选为  $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{Ru}^{+2}$ 、 $\text{Os}^{+2}$ 、 $\text{Co}^{+3}$ 、 $\text{Rh}^{+3}$ 、 $\text{Pd}^{+4}$  或  $\text{Pt}^{+4}$ , 更优选为铁、钌或铑离子, 最优选为钌离子;

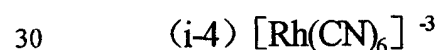
$\text{L}_6$  表示可独立选择的 6 个桥连配体, 条件是其中至少四个配体为阴离子配体, 至少一个 (优选至少为 3, 理想的至少为 4) 配体为氰配体或比氰配体电负性更强的配体。任何剩余配体可从各种其它桥连配体中选取, 包括水配体、卤素配体 (具体为氟、氯、溴和碘)、氰酸盐配体、硫氰酸盐配体、硒氰酸盐配体、碲氰酸盐配体和叠氮化物配体。特别优选的是包含 6 个氰基配体的 (i) 类六配位的过渡金属络合物。

10 在 Olm 等人的美国专利 US 5503970 和 Daubendiek 等人的美国专利 US5494789 和 5503971、Keevert 等人的美国专利 US 4945035、Murakami 等人的日本专利申请 平-2[1990] -249588, 和 Research Disclosure Item 36736 中提供了对引入到高氯含量颗粒中的具体预计的 (i) 类六配位络合物的说明。在 Olm 等人的美国专利 US 5360712 和 Kuromoto 等人的美国专利 5462849 中公开了  
15 用于 (ii) 类六配位络合物掺杂剂的中性和阴离子有机配体。

优选在至少 50 (最优选 75, 最理想的为 80) % 的银已经沉降之后, 但在颗粒中心部分的沉降已经完成之前将 (i) 类掺杂剂引入到高氯含量颗粒中。优选在 98 (最优选 95, 最理想的为 90) % 的银已经沉降之前引入 (i) 类掺杂剂。以完全沉降的颗粒结构来叙述的话, (i) 类掺杂剂优选存在于围绕着至少  
20 50 (最优选 75, 最理想的为 80) % 银的内壳区域, 而位于更中心部分的银占整个中心部分 (99% 的银), 最优选占 95%, 最理想占 90% 的形成卤化银的高氯含量颗粒。(i) 类掺杂剂可分布在以上划界的整个内壳区域中, 或者可作为一个或多个带加入到内壳区域中。

(i) 类掺杂剂可以任何传统的有用浓度使用。优选的浓度范围是每摩尔  
25 银含  $10^{-8}$  到  $10^{-3}$  摩尔, 最优选的是每摩尔银含  $10^{-6}$  到  $5 \times 10^{-4}$  摩尔。

以下为 (i) 类掺杂剂的具体实例:



- (i-5)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$   
 (i-6)  $[\text{Fe}(\text{吡啶})(\text{CN})_5]^{-4}$   
 (i-7)  $[\text{RuCl}(\text{CN})_5]^{-4}$   
 (i-8)  $[\text{OsBr}(\text{CN})_5]^{-4}$   
 5 (i-9)  $[\text{RhF}(\text{CN})_5]^{-3}$   
 (i-10)  $[\text{In}(\text{NCS})_6]^{-3}$   
 (i-11)  $[\text{FeCo}(\text{CN})_5]^{-3}$   
 (i-12)  $[\text{RuF}_2(\text{CN})_4]^{-4}$   
 (i-13)  $[\text{OsCl}_2(\text{CN})_4]^{-4}$   
 10 (i-14)  $[\text{OsI}_2(\text{CN})_4]^{-3}$   
 (i-15)  $[\text{Ca}(\text{NCS})_6]^{-3}$   
 (i-16)  $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{OCN})]^{-4}$   
 (i-17)  $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{N}_3)]^{-4}$   
 (i-18)  $[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{-4}$   
 15 (i-19)  $[\text{Rh}(\text{CN})_5(\text{SeCN})]^{-3}$   
 (i-20)  $[\text{Os}(\text{CN})\text{Cl}_5]^{-4}$   
 (i-21)  $[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{Cl}_3]^{-3}$   
 (i-22)  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]^{-1}$

当 (i) 类掺杂剂具有净的负电荷时, 较好的是在沉降过程中将其加入到  
 20 反应容器中时其与反离子相结合。反离子几乎不重要, 因为其在溶液中从掺杂  
 剂离解, 并且不掺杂到颗粒内部。预计通常已知的反离子就可以充分地  
 与卤化银沉淀相容, 例如铵和碱金属离子。应当注意对于 (ii) 类掺杂剂情况是相同的,  
 否则如下所描述。

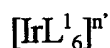
(ii) 类掺杂剂可以是含有至少一个噻唑或取代噻唑配体的铱配位络合物。  
 25 通过仔细的科学研究, 已经揭示了 VIII 族六卤素配位络合物产生深电子阱, 如  
 在 R. S. Eachus, R. E. Graves 和 M. T. Olm 的 *J. Chem. Phys.*, Vol. 69, 第 4580—7  
 页 (1978); *Physica Status Solidi A*, Vol. 57, 429-37 (1980) 和 R. S. Eachus 和 M. T.  
 Olm 的 *Rep. Prog. Chem. Sect. C. Phys. Chem.*, Vol. 83, 3, 第 3—48 页 (1986) 中  
 所述。确信 (ii) 类掺杂剂可产生这种深电子阱。噻唑配体可被任何摄影可接  
 30 受的、不会阻碍掺杂剂掺入到卤化银颗粒中的取代基所取代。取代基的实例包

含低级烷基（例如含 1—4 个碳原子的烷基），特别是甲基。所用的取代噻唑配体的具体实例可为 5-甲基噻唑。(ii) 类掺杂剂优选为铱配位络合物，且其配体中的每一个可比氰基配体的电负性更强。在一特别优选的形式中，形成 (ii) 类掺杂剂的配位络合物的剩余非噻唑或非取代噻唑配体为卤素配体。

- 5 特别预期从 Olm 等人的美国专利 US 5360712；Olm 等人的美国专利 US 5457021 和 Kuromoto 等人的美国专利 US 5462849 中公开的含有机配体的配位络合物中选择 (ii) 类掺杂剂。

在一优选的形式中，预期将满足以下通式的六配位络合物用作 (ii) 类掺杂剂：

10 (II)



其中

$n'$  为 0、-1、-2、-3 或 -4；

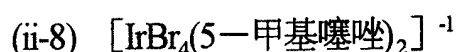
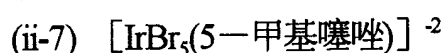
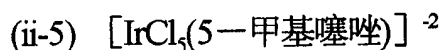
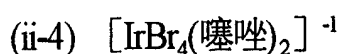
- 15  $L_6$  表示可独立选择的 6 个桥连配体，条件是其中至少四个配体为阴离子配体，每一个配体为比氰基配体电负性更强的配体，至少一个配体包含噻唑或取代噻唑配体。在一特别优选形式中，至少 4 个配体为卤素配体，例如氯或溴配体。

- 优选在至少 50（最优选 85，最理想的为 90）% 的银已经沉降之后，但在颗粒中心部分的沉降完成之前将 (ii) 类掺杂剂引入到高氯含量颗粒中。优选在 99（最优选 97，最理想的为 95）% 的银已经沉降之前引入 (ii) 类掺杂剂。以完全沉降的颗粒结构来叙述的话，(ii) 类掺杂剂优选存在于围绕着至少 50（最优选 85，最理想的为 90）% 银的内壳区域，而位于更中心部分的银占整个中心部分（99% 的银），最优选占 97%，最理想占 95% 的形成卤化银的高氯含量颗粒。(ii) 类掺杂剂可分布在以上划界的整个内壳区域中，或者可作为一个或多个带加入到内壳区域中。

(ii) 类掺杂剂可以任何传统的有用浓度使用。优选的浓度范围是每摩尔银含  $10^{-9}$  到  $10^{-4}$  摩尔。所用铱的浓度范围最优选的是每摩尔银含  $10^{-8}$  到  $10^{-5}$  摩尔。

以下为 (ii) 类掺杂剂的具体实例：

- 30 (ii-1)  $[\text{IrCl}_5(\text{噻唑})]^{-2}$



已经发现使用形成品红色染料的偶合剂、(ii)类掺杂剂以及  $OsCl_5(NO)$  掺杂剂的层产生优选效果。

10 通过使用上述 (i) 和 (ii) 类掺杂剂的组合来改进传统的具有大部分 (>50%) {100} 晶面的高氯含量卤化银颗粒的沉降方式可获得乳剂。

沉降的卤化银颗粒基于银，包含大于 50% 摩尔的氯。优选颗粒基于银，含有至少 70 摩尔%，理想的至少 90 摩尔%的氯。在该颗粒中碘的含量可至其溶解极限，如在典型沉降条件下，在碘氯化银颗粒中基于银，该含量为 11 摩  
15 尔%。对于大多数摄影应用优选限定碘含量基于银，小于 5 摩尔%，更优选小于 2 摩尔%。

溴化银和氯化银可以任何比例混溶。因此，卤素总量的任何部分，最多 50 摩尔%不是氯和碘的话，可以为溴。对于彩色反射印相应用（即，彩色相纸），溴一般限定为基于银，小于 10 摩尔%，碘限定为基于银，小于 1 摩尔%。

20 在一种广泛使用的形式中，高氯含量颗粒被沉降，形成立方颗粒—即具有 {100} 主晶面和等边长的颗粒。实际上，熟化使颗粒的边缘和拐角一定程度地变圆。但是，除了在极端熟化条件下，基本上大于 50% 的颗粒总表面积被 {100} 晶面所占据。

高氯含量十四面体颗粒为通常的立方颗粒的变体。这些颗粒含有 6 个 {100} 晶面和 8 个 {111} 晶面。在本发明计划内的十四面体颗粒，其大于 50% 的颗粒  
25 总表面积被 {100} 晶面所占据。

虽然在通常应用中要避免将碘引入到彩色相纸中使用的高氯含量颗粒中或使碘最小化，最近发现具有 {100} 晶面，以及在某些例子中具有一个或多个 {111} 晶面的碘氯化银颗粒提供卓越的摄影速度。在这些乳剂中，基于银，碘可以 0.05  
30 到 3.0 摩尔%的总浓度掺入，而该颗粒大于 50 埃的表面外壳上基本上无碘，而

围绕着中芯部的内壳具有最大碘浓度，该中芯部占据至少 50% 的总银量。这种颗粒结构在 Chen 等人的 EPO 0718679 中有描述。

在另一改进的形式中，高氯含量颗粒可以为具有{100}主晶面的扁平状颗粒。优选的高氯含量{100}扁平状颗粒乳剂中，扁平状颗粒占据至少 70（最优选至少 90）% 的总颗粒投影面积。优选高氯含量{100}扁平状颗粒乳剂平均纵横比至少为 5（最优选至少>8）。扁平状颗粒的厚度一般小于  $0.3\ \mu\text{m}$ ，优选小于  $0.2\ \mu\text{m}$ ，最理想的小于  $0.07\ \mu\text{m}$ 。高氯含量{100}扁平状颗粒乳剂及其制备方法在 Maskasky 的美国专利 US 5264337 和 5292632；House 等人的美国专利 US 5320938；Brust 等人的美国专利 US 5314798 和 Chang 等人的美国专利 US 5413904 中有描述。

一旦主要具有{100}晶面的高氯含量颗粒与上述（i）类和（ii）类掺杂剂一起沉淀下来，则可采用任何方便的传统形式实施化学和光谱敏化，此后加入传统添加剂使乳剂适于所选的成像应用。这些传统特性在以上引用过的 Research Disclosure, Item 38957 中有描述，具体为：

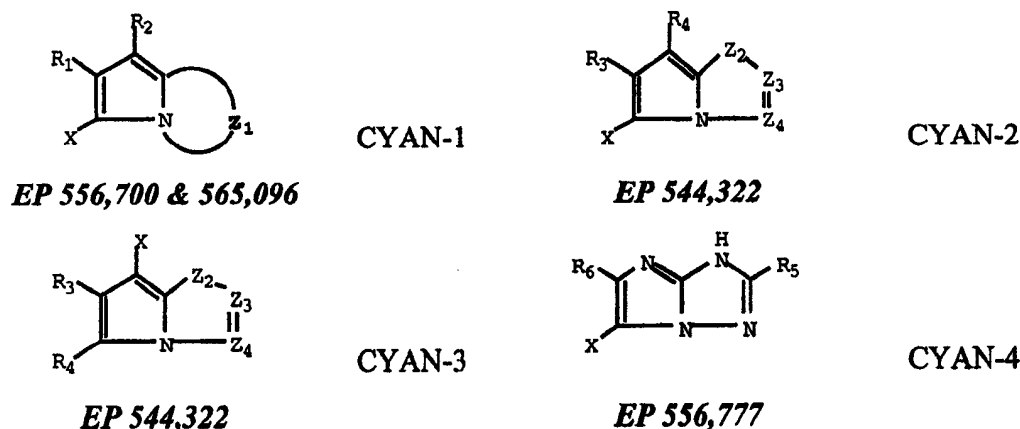
- 15      III. 乳剂的冲洗
- IV. 化学敏化
- V. 光谱敏化和减感
- VII. 抗灰雾剂和稳定剂
- VIII. 吸收和分散材料
- 20      IX. 涂布和改进物理特性的添加剂，和
- X. 染料影像形成试剂和改性剂

可引入一些附加的卤化银，一般为基于总银量小于 1% 的卤化银，以促进化学敏化。还已知卤化银可取向附生地沉淀在主颗粒上的所选部位，以增加其感度。例如在 Maskasky 的美国专利 US5275930 中描述了拐角取向附生的高氯含量{100}扁平状颗粒。为了提供清楚的界限，本文所用术语“卤化银颗粒”包括形成颗粒，直至形成颗粒最终的{100}晶面时所需的银。此后沉积的卤化银不会覆盖在先形成的占据至少 50% 颗粒表面积的{100}晶面上，这些卤化银不包括在确定形成卤化银颗粒的总银量中。因此，在所选部位形成银的取向附生不是卤化银颗粒的一部分，而所沉积的并提供颗粒最终{100}晶面的卤化银才包括在形成颗粒的总银量中，即使其在组分上与先沉积的卤化银大不相同。

形成影像的偶合剂可包含在元件中, 如通过与氧化了的彩色显影剂反应形成青色染料的偶合剂, 在以下代表性专利和公开出版物中有描述: 美国专利 US 2367531; 2423730; 2474293; 2772162; 2895826; 3002836; 3034892, 3041236; 4883746 和由 Agfa Mitteilungen 出版的, Band III, 第 156—175 (1961) 页中的

5 “Farbkuppler-Eine Literature Übersicht”。优选这些偶合剂为苯酚和萘酚, 其与氧化了的彩色显影剂反应形成青色染料。另外优选的青色偶合剂描述在例如欧洲专利申请 491197; 544322; 556700; 556777; 565096; 570006 和 574948 中。

典型的青色偶合剂为以下通式代表的化合物:

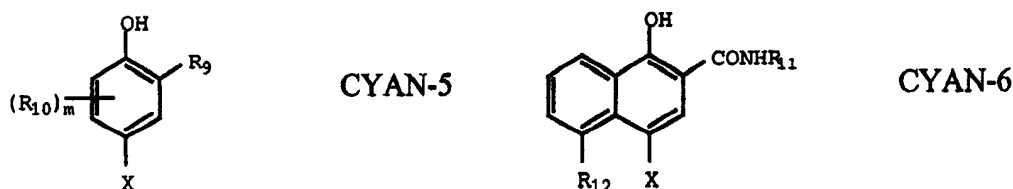


10

其中  $R_1$ 、 $R_5$  和  $R_8$  分别表示氢或取代基;  $R_2$  表示取代基;  $R_3$ 、 $R_4$  和  $R_7$  分别表示 Hammett 取代常数  $\sigma_{para}$  为 0.2 或更大的吸电子基,  $R_3$  和  $R_4$  的  $\sigma_{para}$  之和为 0.65 或更大;  $R_6$  表示 Hammett 取代常数  $\sigma_{para}$  为 0.35 或更大的吸电子基;  $X$  表示氢或偶合一消去基团;  $Z_1$  表示形成含氮六元杂环的非金属原子, 该

15 环具有至少一个可离解的基团;  $Z_2$  表示  $-C(R_7)=$  和  $-N=$ ;  $Z_3$  和  $Z_4$  分别表示  $-C(R_8)=$  和  $-N=$ 。

更优选如以下通式的青色偶合剂:



其中  $R_9$  表示取代基 (优选为氨基甲酰基、脲基或碳酰胺基);  $R_{10}$  表示取

20 代基 (优选分别选自卤素、烷基和碳酰胺基),  $R_{11}$  表示平衡取代基;  $R_{12}$  表示氢

或取代基（优选为碳酰胺基或磺酰胺基）；X 表示氢或偶合消去基团；m 为 1—3。

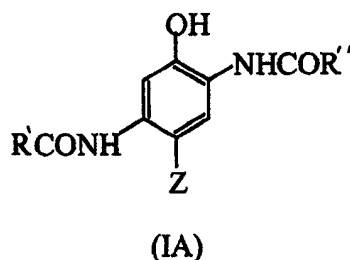
可离解基团具有酸性质子，例如—NH—，—CH(R)—，优选其在水中具有 3—12 的 pKa 值。Hammett 规则是由 L. P. Hammett 在 1935 年提出的一种经验规则，目的是定量地讨论取代基对其上具有取代基的苯环衍生物的反应或平衡的影响。该规则已被广泛接受。Hammett 取代常数值可在文献中找到或如其所述测得。例如参见 C. Hansch 和 A. J. Leo, *J. Med. Chem.*, 16, 1207(1973); *J. Med. Chem.*, 20, 304(1977) 和 J. A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, 12<sup>th</sup> Ed.(1979) (McGraw-Hill)。

其它优选的青色偶合剂的类型可以是一种“NB 偶合剂”，其为一种成色偶合剂，可与显影剂 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-(2-甲磺酰胺乙基)苯胺倍半硫酸盐水合物偶合，形成一种染料，以 3%w/v 的该染料的癸二酸二正丁酯溶液进行“旋涂”后的吸收光谱的左带宽 (LBW) 至少为 5nm，小于 3%w/v 的该相同染料的乙腈溶液的 LBW。染料的光谱曲线的 LBW 是光谱曲线左侧和在最大密度值的一半处测定的最大吸收波长之间的距离。

该“旋涂”试样可先通过制备染料的癸二酸二正丁酯溶液 (3%w/v) 来制备。如果染料是不可溶的，可加入一些二氯甲烷使其溶解。对该溶液进行过滤，并将 0.1-0.2ml 涂敷到透明聚对苯二甲酸乙二酯载体 (大约 4cm×4cm) 上，使用可从 Headway Research Inc., Garland TX 得到的 Spin Coating 装置, Model No. EC101 以 4000RPM 转数进行旋转。然后记录如此获得的染料试样的透射光谱。

优选“NB 偶合剂”形成一种这样的染料，其在癸二酸正丁酯中旋涂时所具有的吸收光谱的 LBW 值至少为 15nm，优选至少为 25nm，小于 3% (w/v) 的该相同染料的乙腈溶液的值。

可用于本发明的形成青色染料的“NB 偶合剂”具有通式 (IA)



其中

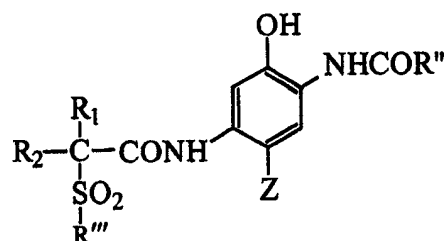
R'和R" 是使偶合剂为如本文定义的“NB 偶合剂”而所选择的取代基；

Z 为氢原子或可通过偶合剂与氧化了的彩色显影剂反应而分裂的基团。

通式 (IA) 的偶合剂为 2, 5-二酰氨基苯酚青色偶合剂，其中取代基 R'

5 和 R" 优选分别选自未取代或取代的烷基、芳基、氨基、烷氧基和杂环基。

“NB 偶合剂”具有通式 (I)：



(I)

其中 R' 和 R''' 独立地选自未取代或取代的烷基、芳基、氨基、烷氧基和  
10 杂环基，Z 如本文中之前所定义；

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 独立地为氢或未取代或取代的烷基；

一般 R'' 为烷基、氨基或芳基，合适的为苯基。R''' 理想的为烷基或芳基，  
或 5 到 10 元含有一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子的杂环，其环上的基团  
可以是未取代或取代的。

15 在优选实例中，通式 (I) 的偶合剂可为 2, 5-二酰氨基苯酚，其中 5-  
酰氨基部分可为羧酸的酰胺基，该羧酸的 α 位可被一特殊的磺酰 (-SO<sub>2</sub>-)  
基团所取代，如在美国专利 US5686235 中所述。该磺酰部分是尤其在间位和/  
或对位被取代或未取代的烷基磺酰或杂环磺酰，或为芳基磺酰，优选其是被取  
代的。

20 具有通式 (I) 或 (IA) 结构的偶合剂包含形成青色染料的“NB 偶合剂”，  
其形成在吸收曲线的短波长侧具有非常尖锐的染料色度的染料，并且该染料的最  
大吸收 (λ<sub>max</sub>) 向蓝移，并且通常在 620—645nm 的范围内，这对于在彩  
色相纸中产生卓越彩色复印和高彩色饱和度是非常合适的。

参考通式 (I)，R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 独立地为氢或未取代或取代烷基，优选其具有 1  
25 到 24 个碳原子，尤其是 1 到 10 个碳原子，合适的为甲基、乙基、正丙基、异

丙基、丁基或癸基，或被一个或多个氟原子、氯原子或溴原子取代的烷基，如三氟代甲基。合适的是  $R_1$  和  $R_2$  至少一个为氢原子，如果  $R_1$  和  $R_2$  中仅有一个为氢原子，则另一个优选为具有 1 到 4 个碳原子的烷基，更优选为 1 到 3 个碳原子的烷基，理想的为 2 个碳原子的烷基。

- 5        如在此所用的和整个说明书中所用的，除非另有描述，术语“烷基”是指包括链烯基的不饱和或饱和的直链或支链烷基，还包含芳烷基和包括环链烯基的、具有 3—8 个碳原子的环烷基，术语“芳基”包含特殊的稠芳基。

      在通式 (I) 中， $R''$  合适的为未取代或取代的氨基、烷基、芳基或含有一个或多个选自氮，氧和硫的杂原子的 5 到 10 元杂环，其环可为未取代或取代  
10    的，但更合适的为未取代或取代的苯基。

      对于该芳基或杂环的合适取代基例子包括氰基、氯、氟、溴、碘、烷基—或芳基—羰基、烷基—或芳基—氧代羰基、碳酰胺、烷基—或芳基—碳酰胺、烷基—或芳基—磺酰、烷基—或芳基—磺酰氧基、烷基—或芳基—氧磺酰、烷基—或芳基—亚砷、烷基—或芳基—氨基磺酰、烷基—或芳基—磺酰胺、芳基、  
15    烷基、烷氧基、芳氧基、硝基、烷基—或芳基—脲基、烷基—或芳基—氨基甲酰基，其中的任一基团可进一步被取代。优选的基团为卤素、氰基、烷氧羰基、烷基氨基磺酰、烷基—磺酰胺、烷基磺酰、氨基甲酰、烷基氨基甲酰或烷基碳酰胺。合适的是  $R''$  为 4—氯代苯基、3, 4—二—氯代苯基、3, 4—二氟代苯基、4—氰基苯基、3—氯—4—氰基苯基、五氟代苯基、或 3—或 4—磺酰胺苯基。

- 20        在通式 (I) 中，当  $R'''$  为烷基时，其可为未取代的或被例如卤素或烷氧基的取代基取代的。当  $R'''$  为芳基或杂环时，其可为取代的。理想的是其  $\alpha$  位未被磺酰基取代。

      在通式 (I) 中，当  $R'''$  为苯基时，其间位和/或对位可被 1 到 3 个独立地选自于以下组中的取代基取代，该组由卤素、未取代或取代的烷基、烷氧基、  
25    芳氧基、酰氧基、酰氨基、烷基—或芳基—磺酰氧基、烷基—或芳基—氨基磺酰、烷基—或芳基—氨基磺酰氨基、烷基—或芳基—磺酰氨基、烷基—或芳基—脲基、烷基—或芳基—氧代羰基、烷基—或芳基—氧—羰基氨基和烷基—或芳基—氨基甲酰基组成。

      特别是各个取代基可为例如甲基、叔丁基、庚基、十二烷基、十五烷基、  
30    十八烷基或 1, 1, 2, 2—四甲基丙基的烷基；例如甲氧基、叔丁氧基、辛氧基、

十二烷氧基、十四烷氧基、十六烷氧基或十八烷氧基的烷氧基；如苯氧基、4-叔丁基苯氧基或4-十二烷基苯氧基的芳氧基；例如乙酰氧基或十二烷酰氧基的烷基-或芳基-酰氧基；例如乙酰氨基、十六烷酰氨基或苯酰氨基的烷基-或芳基-酰氨基；如甲基-磺酰氧基、十二烷磺酰氧基或4-甲基苯基-磺酰氧基的烷基-或芳基-磺酰氧基；例如N-丁基氨磺酰基或N-4-叔丁基苯基氨磺酰基的烷基-或芳基-氨磺酰基；例如N-丁基-氨磺酰胺基、或N-4-叔丁基苯基氨磺酰胺基的烷基-或芳基-氨磺酰胺基；例如甲烷-亚磺酰胺基，十六烷基亚磺酰胺基或4-氯代苯基-亚磺酰胺基的烷基-或芳基-亚磺酰胺基；如甲基脒基或苯基脒基的烷基-或芳基-脒基；如甲氧基羰基或苯氧基羰基的烷氧基-或芳氧基-羰基；例如甲氧基羰基氨基或苯氧基羰基氨基的烷氧基-或芳氧基-羰基氨基；例如N-丁基氨基甲酰，或N-甲基-N-十二烷基氨基甲酰的烷基-或芳基-氨基甲酰；或为例如三氟代甲基或七氟代丙基的全氟代烷基。

合适的是上述取代基具有1到30个碳原子，更优选为8到20个脂肪族碳原子。理想的取代基为例如十二烷基，十五烷基或十八烷基的具有12到18个脂肪族碳原子的烷基，例如十二烷氧基和十六烷氧基的具有8到18个脂肪族碳原子的烷氧基，或例如间位或对位氯取代基的卤素、羧基或亚磺酰氨基。这些基团中的任一个可含有间断的杂原子，例如氧，以形成例如聚化氧烯。

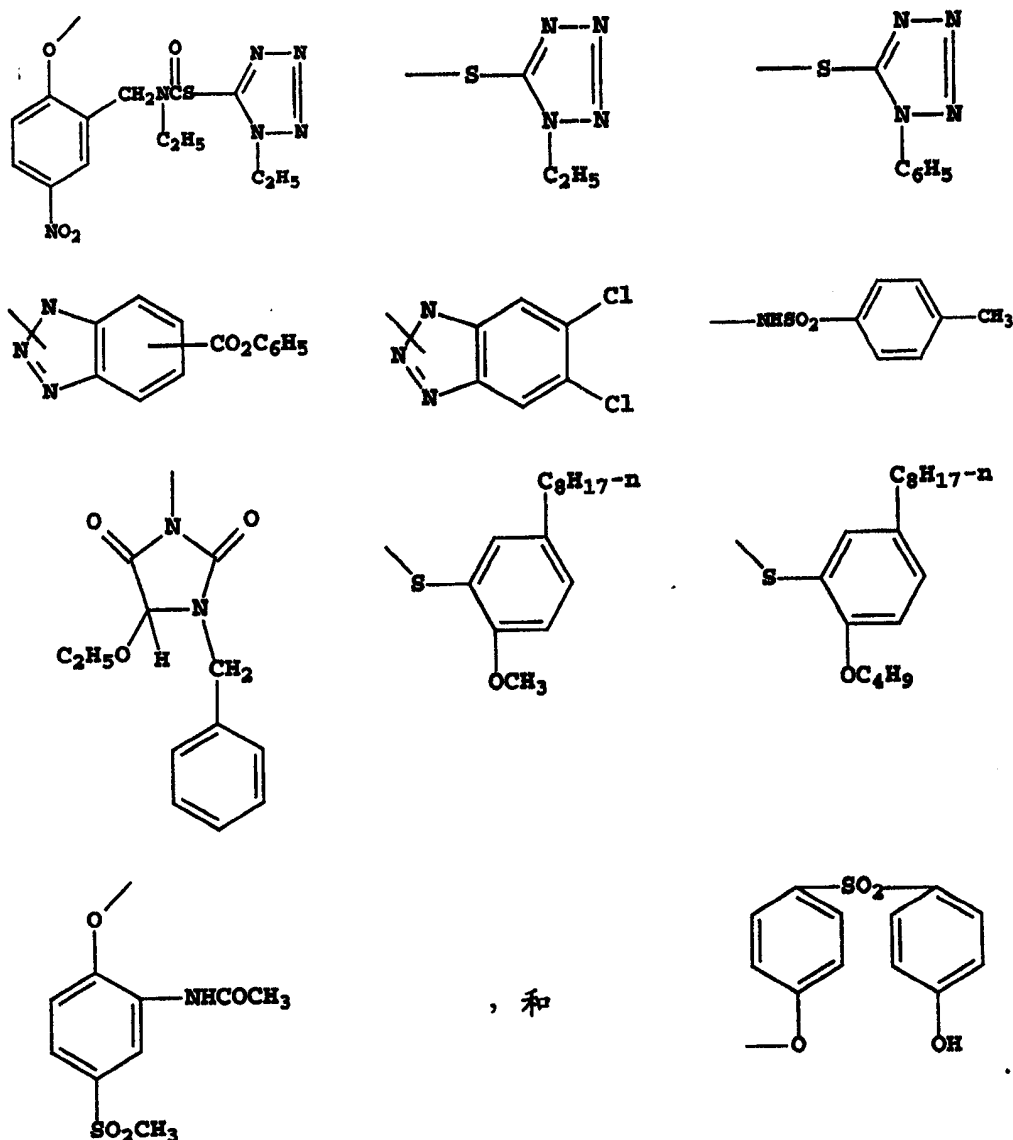
在通式(I)或(IA)中，Z为氢原子或可通过偶合剂与氧化的彩色显影剂反应而裂解的基团，在摄影领域中公知为“偶合一消去基团”，可优选为氢、氯、氟、取代的芳氧基或巯基四唑，更优选为氢或氯。

这些基团的存在与否决定了偶合剂的化学价态，即，其为2价还是4价偶合剂，并且其特定的本体将改变偶合剂的反应性。这些基团通过从偶合剂离解后实施例如形成染料、调整染料色度、促进或阻碍显影、促进或阻碍漂白、促进电子转移，校正色彩的功能，可有利地影响涂布了偶合剂的层，或摄影记录材料中的其它层。

这类偶合一消去基团的代表性类别包含，例如卤素、烷氧基、芳氧基、杂环氧基、磺酰氧基、酰氧基、酰基、杂环磺酰氨基、杂环巯基、苯并噻唑基、膦酰氧基、烷基巯基、芳基巯基和芳基偶氮基。这些偶合消去基团在本领域中  
有描述，例如在美国专利US 2455169；3227551；3432521；3467563；3617291；

3880661; 4052212 和 4134766; 英国专利和公开的申请 1466228; 1531927; 1533039; 2066755A 和 2017704A 中。最合适的为卤素、烷氧基和芳氧基。

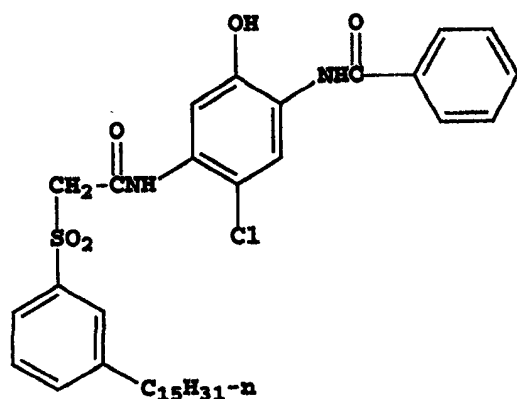
具体的偶合一消去基团的例子为  $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、



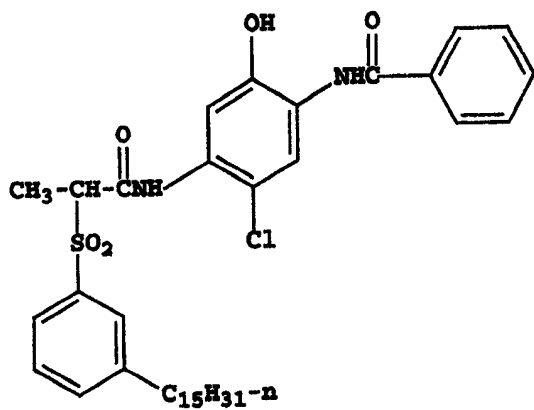
一般, 偶合消去基团具体可为氯原子、氢原子或对甲氧基苯氧基。

必要的是选择取代基, 以在偶合剂所分散的有机溶剂中充分地平衡偶合剂  
10 和所得染料。该平衡可通过在 1 个或多个取代基中提供憎水取代基来实现。一

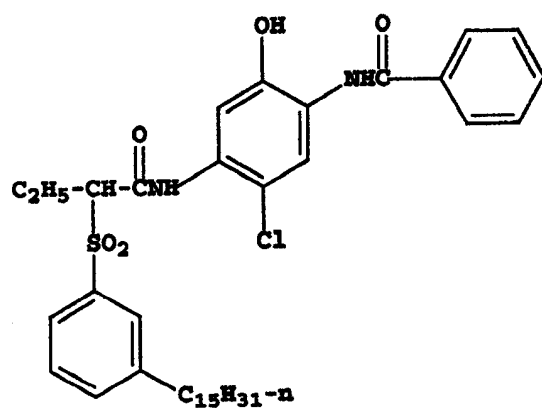
- 般平衡基团为有机基团，且其尺寸和构型赋予偶合剂分子以足够的体积和水不溶性，由此使偶合剂基本上不从其所涂布的摄影元件的层中扩散。因此合适的是选择取代基的组合以满足这些标准。为了有效，平衡基团通常含有至少 8 个碳原子，典型的含有 10 到 30 个碳原子。还可通过提供多个满足这些标准的组合基团获得合适的平衡。在本发明优选的实例中通式 (I) 中的  $R_1$  为低级烷基或氢。因此，在这些实例中，平衡基团应当主要作为其它基团的一部分进行设置。此外，即使偶合消去基团 Z 含有平衡基团，常常还需要平衡其它的取代基，由于 Z 通过偶合从分子中消去，因此，最优选的是将该平衡基团设置为除了 Z 以外的基团的一部分。
- 10 以下实例进一步描述了用于本发明的优选青色偶合剂。但不意味着本发明受到这些实例的限制。



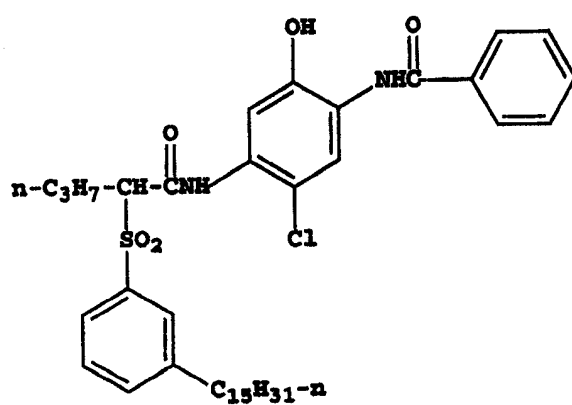
IC-1



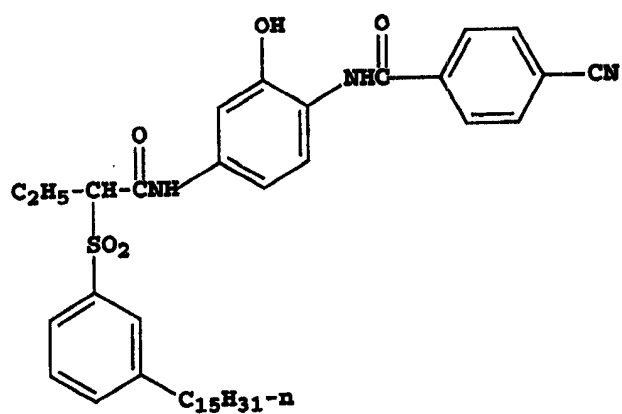
IC-2



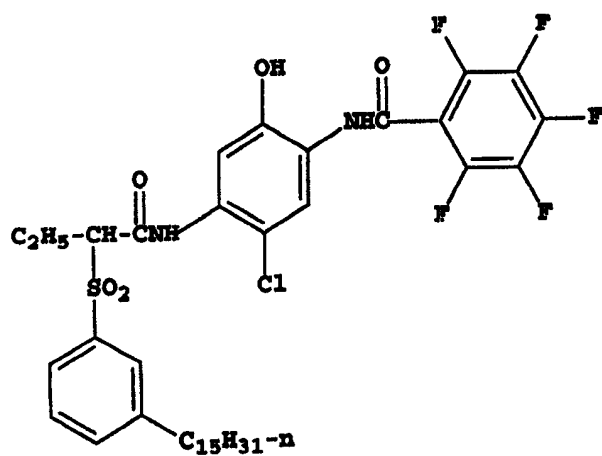
IC-3



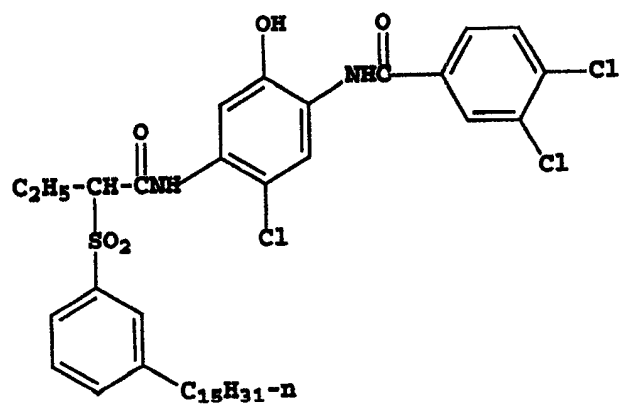
IC-4



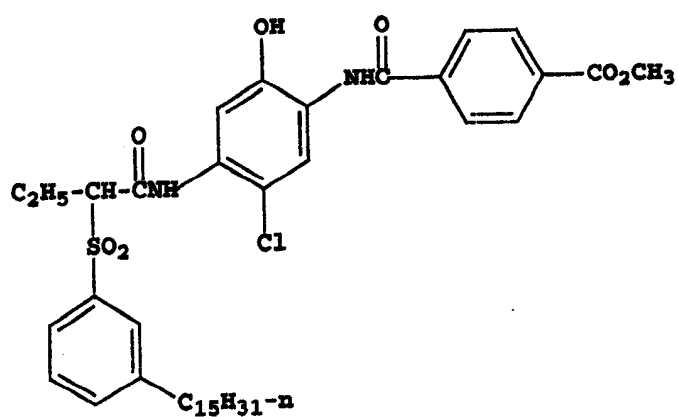
IC-5



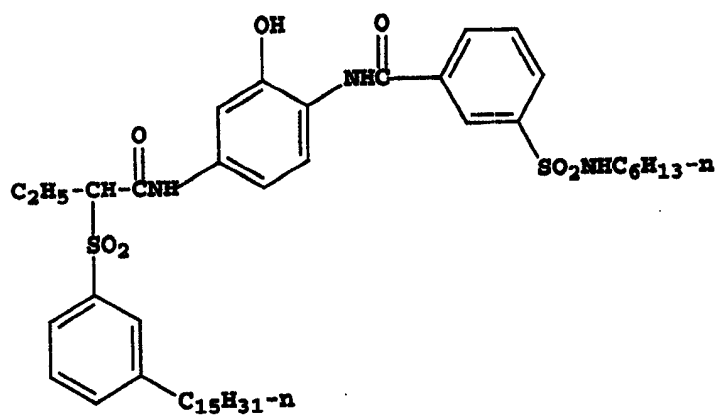
IC-6



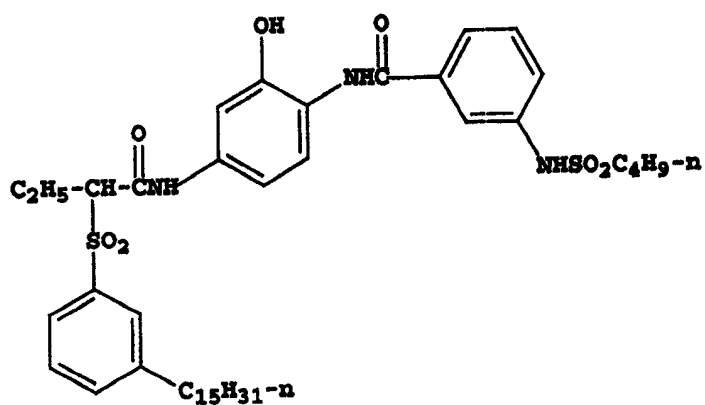
IC-7



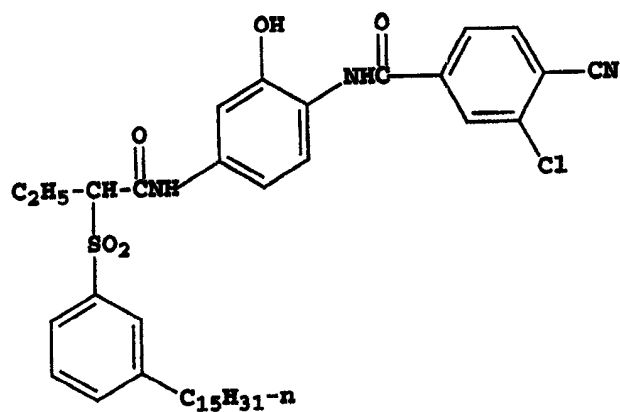
IC-8



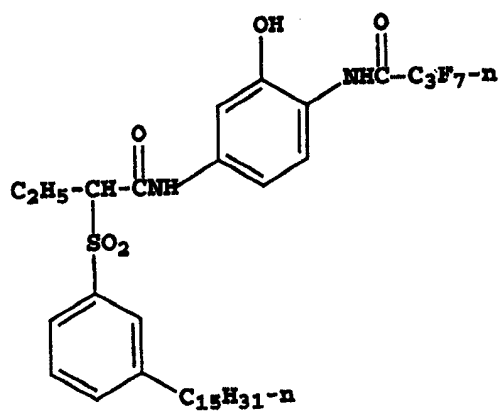
IC-9



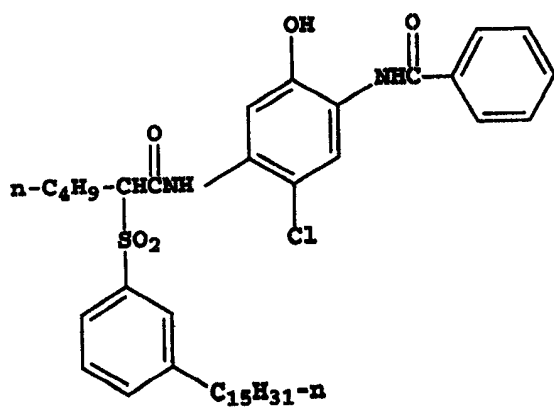
IC-10



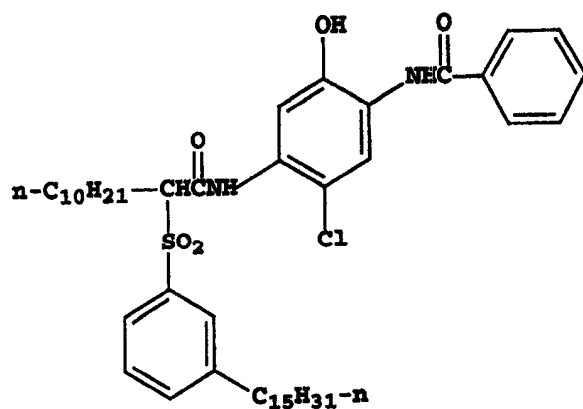
IC-11



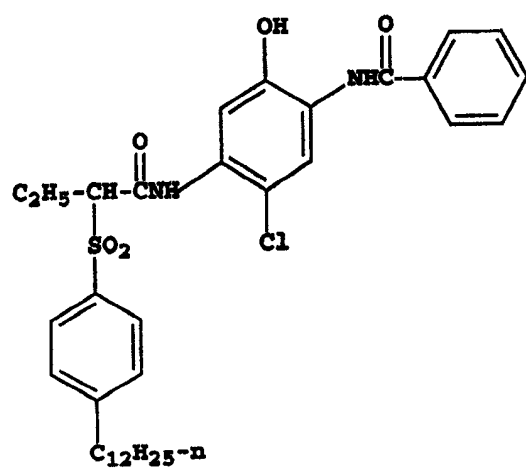
IC-12



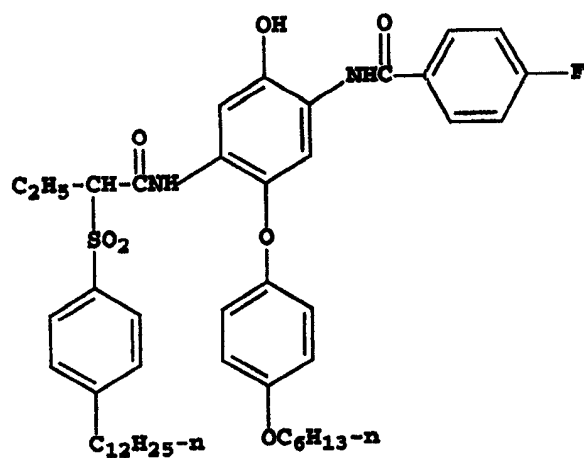
IC-13



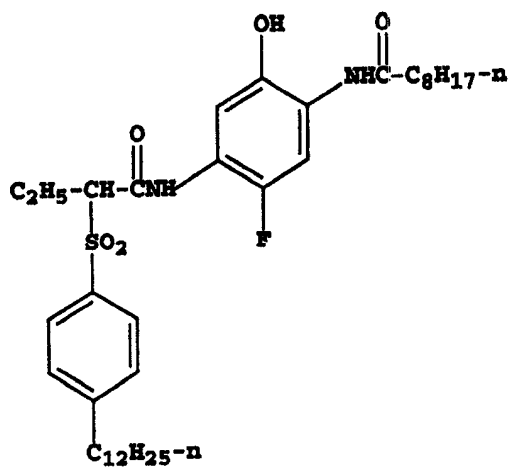
IC-14



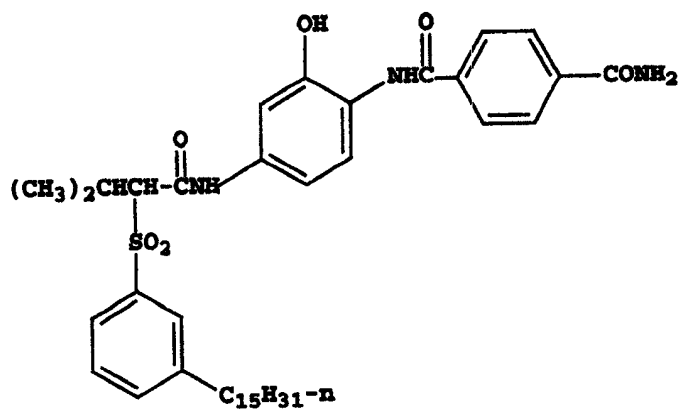
IC-15



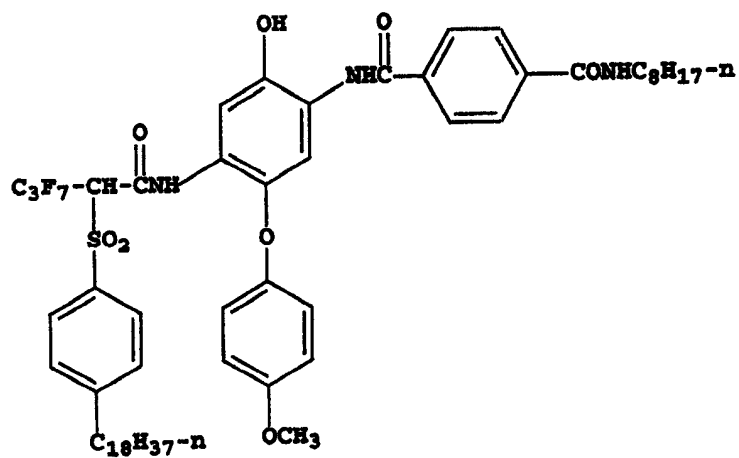
IC-16



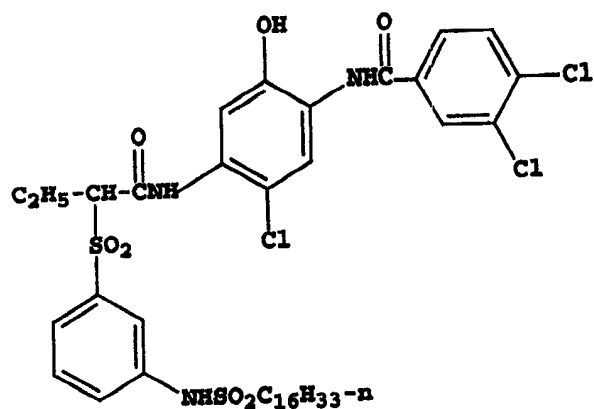
IC-17



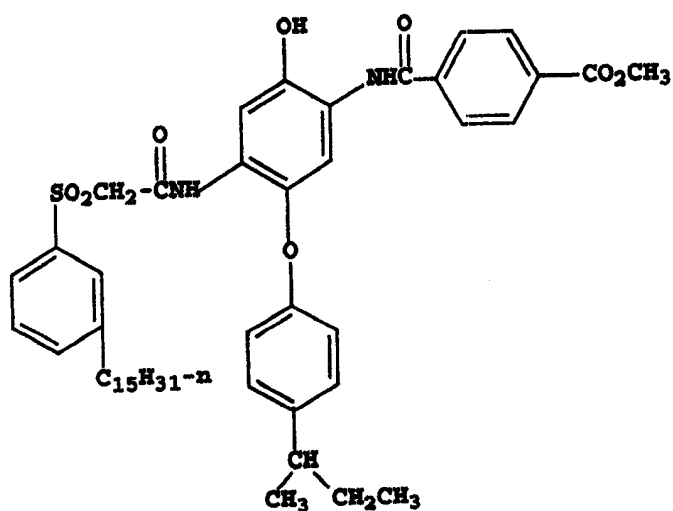
IC-18



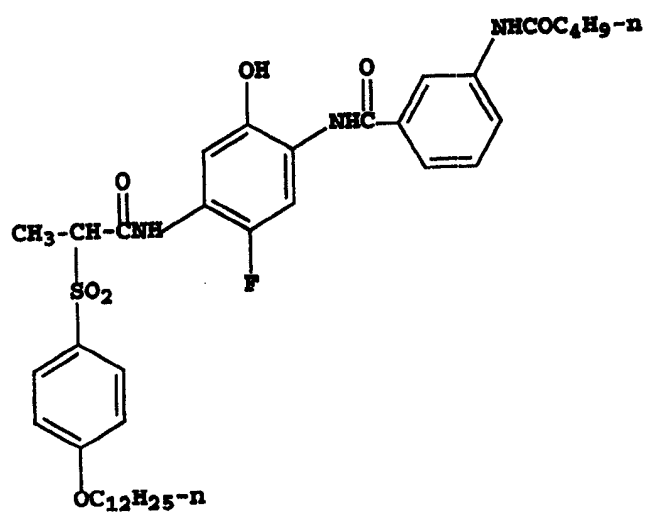
IC-19



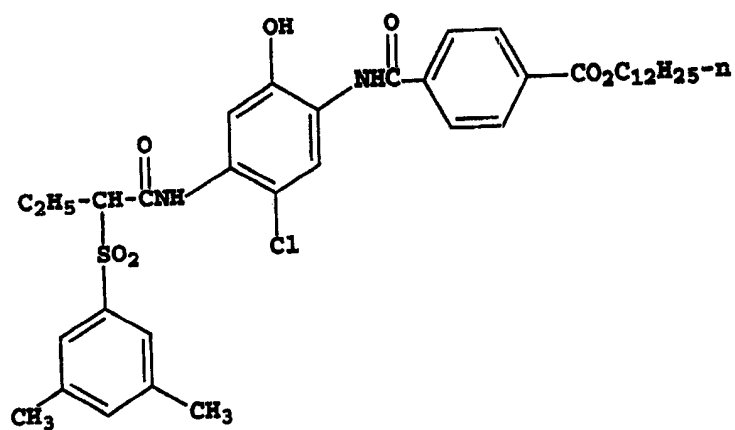
IC-20



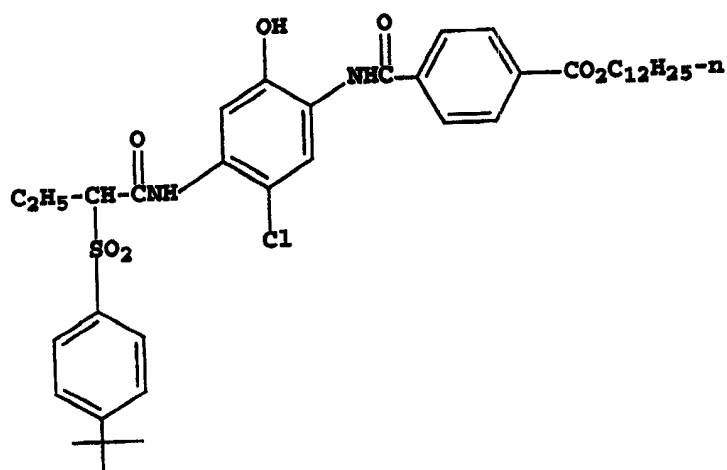
IC-21



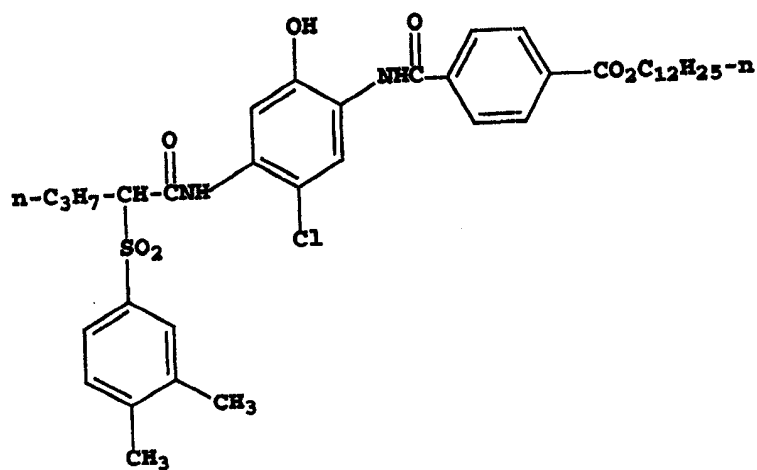
IC-22



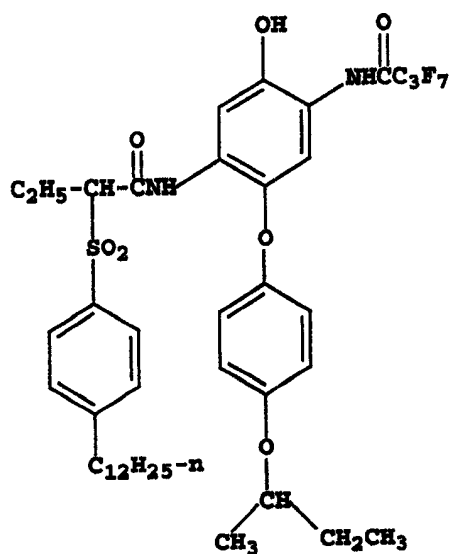
IC-23



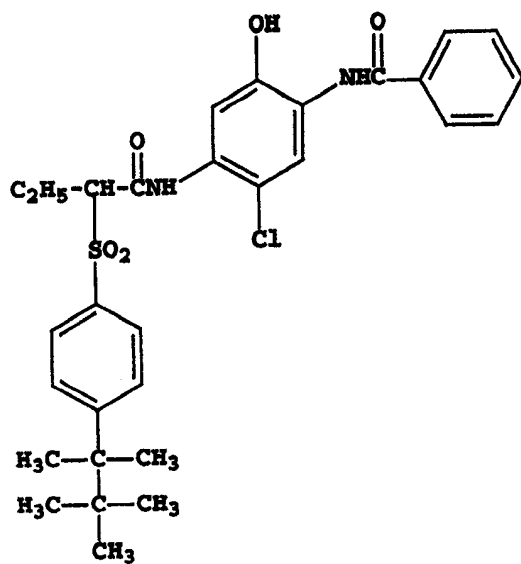
IC-24



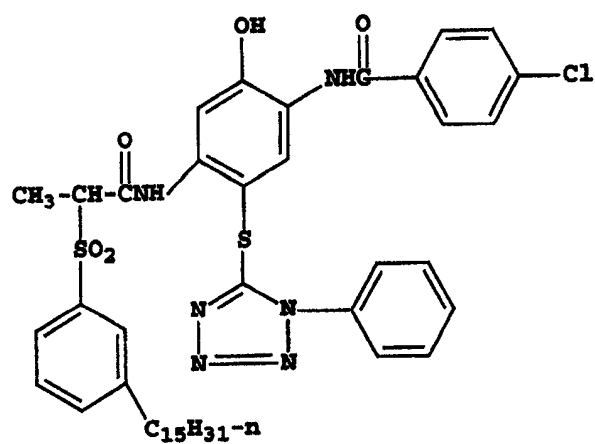
IC-25



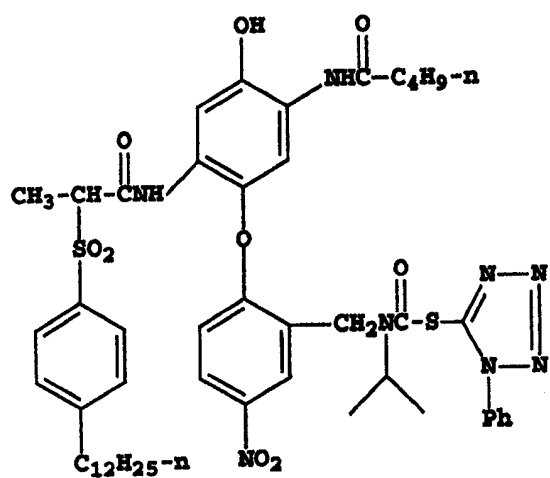
IC-26



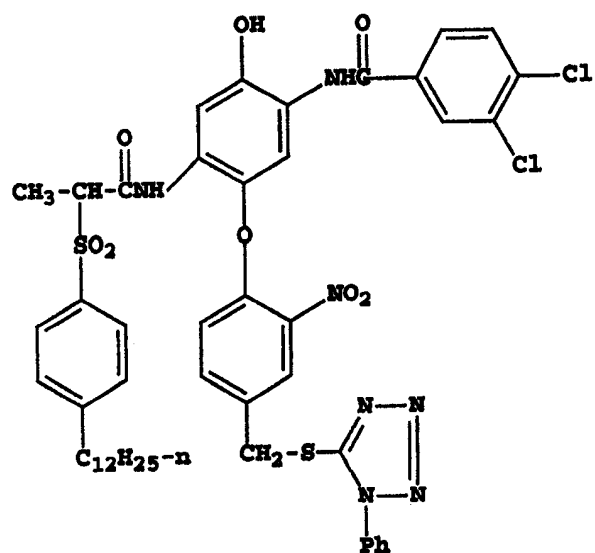
IC-27



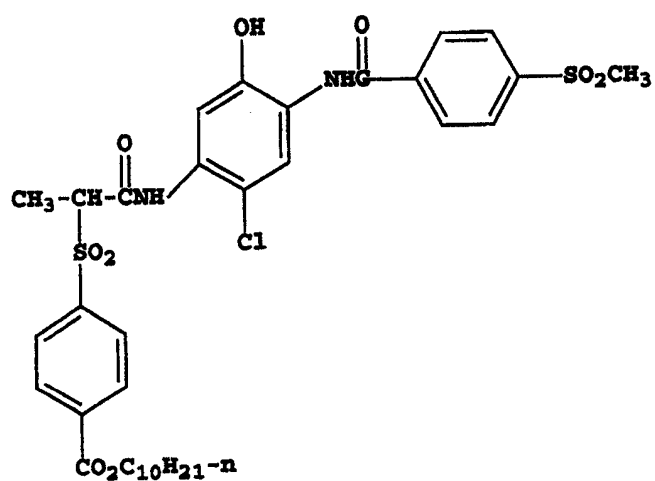
IC-28



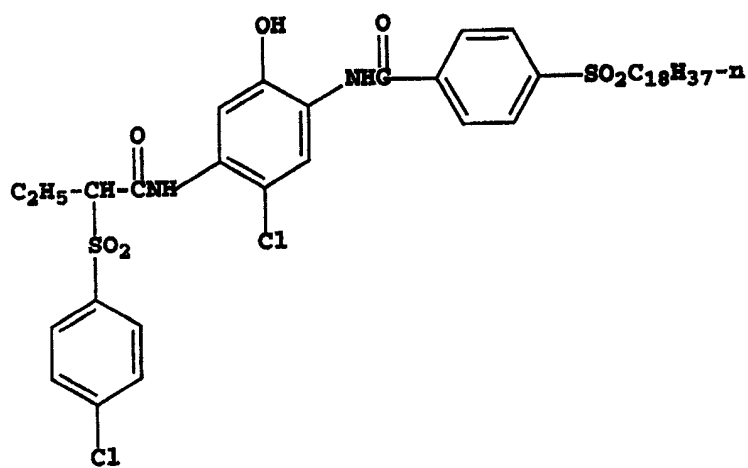
IC-29



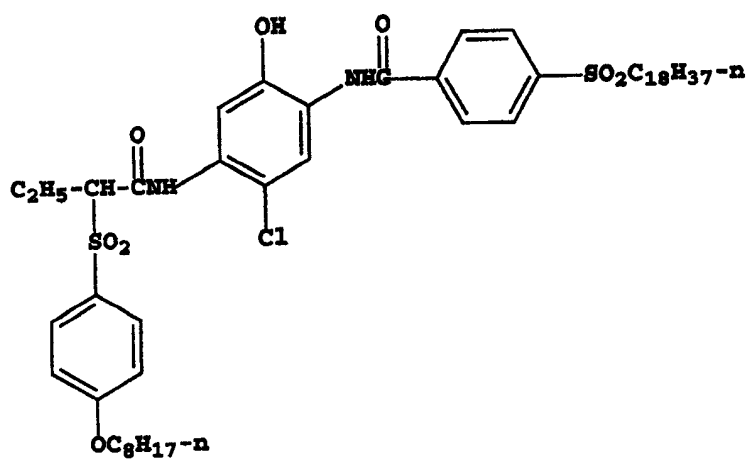
IC-30



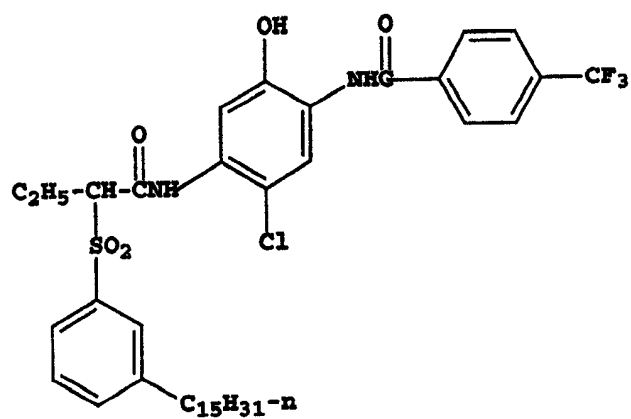
IC-31



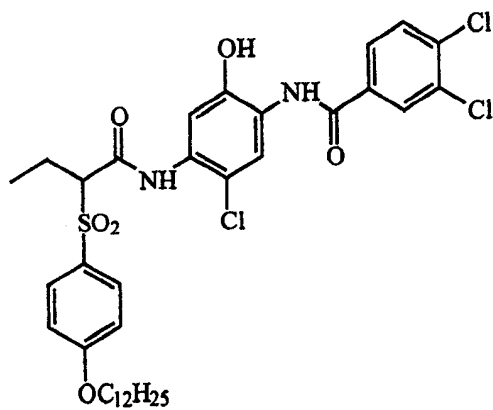
IC-32



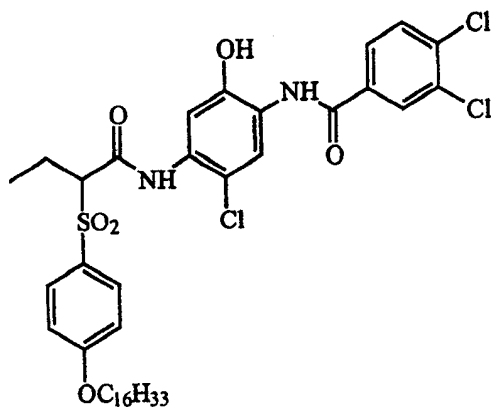
IC-33



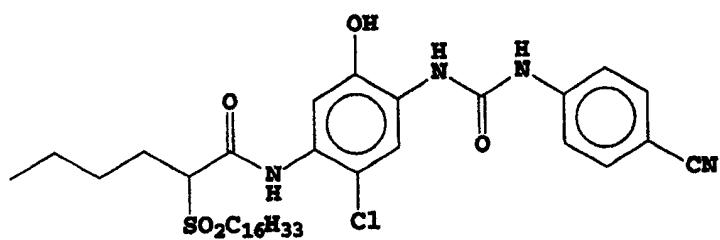
IC-34



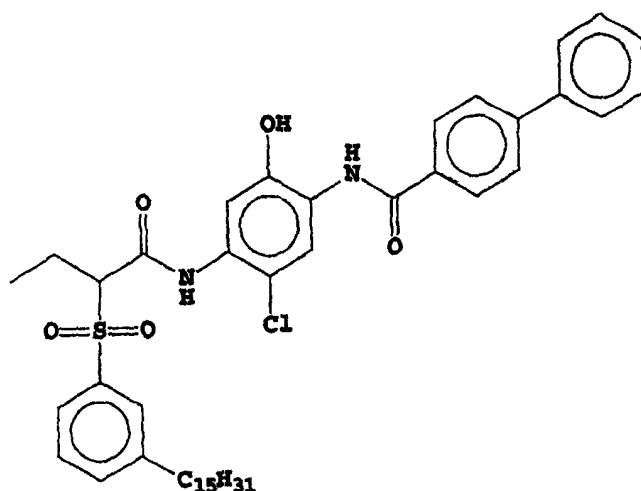
IC-35



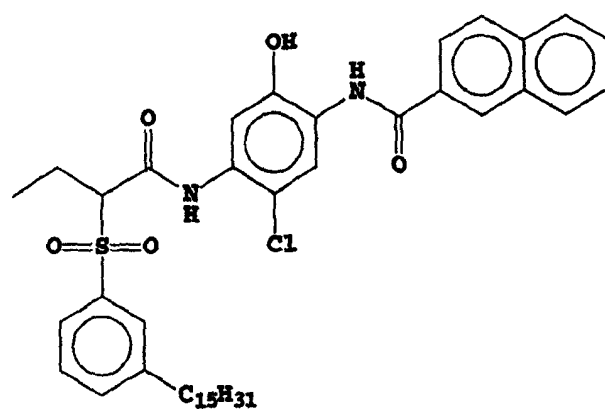
IC-36



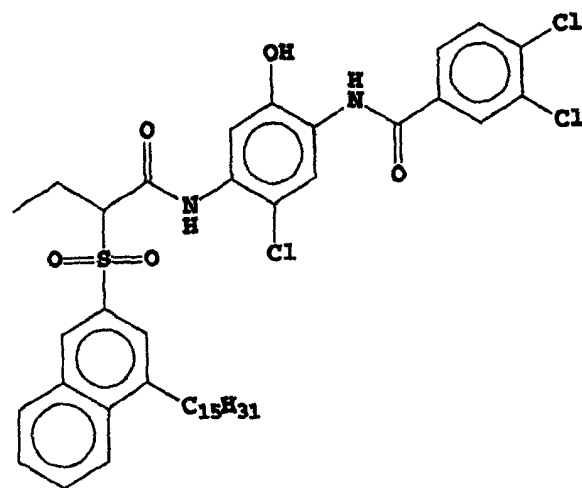
IC-37



IC-38



IC-39



IC-40

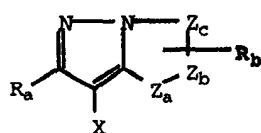
优选的偶合剂为 IC-3、IC-7、IC-35 和 IC-36，因为这些偶合剂具有合适的窄的左带宽。

- 5 通过与氧化了的彩色显影剂反应形成品红色染料的偶合剂在如下代表性专利和公开出版物中有描述：美国专利 US 2311082；2343703；2369489；2600788；2908573；3062653；3152896；3519429；3758309 和 Agfa Mitteilungen 出版的, Band

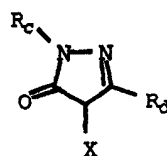
III, 第 126—156 (1961) 页中的“Farbkuppler-Eine Literature Übersicht”。优选这些偶合剂为通过与氧化了的彩色显影剂反应形成品红色染料的吡唑啉酮、吡唑啉三唑、或吡唑啉苯并咪唑。特别优选的偶合剂为 1H-吡唑啉[5,1-c]-1,2,4-三唑和 1H-吡唑啉[1,5-b]-1,2,4-三唑。1H-吡唑啉[5,1-c]-1,2,4-三唑偶合剂的例子在英国专利 1247493; 1252418; 1398979; 美国专利 US4443536; 4514490; 4540654; 4590153; 4665015; 4822730; 4945034; 5017465 和 5023170 中有描述。1H-吡唑啉[1,5-b]-1,2,4-三唑的例子可在欧洲专利申请 176804; 177765 和美国专利 US 4659652; 5066575 和 5250400 中找到。

典型的吡唑啉唑和吡唑啉酮偶合剂可用以下通式表示:

10



品红-1



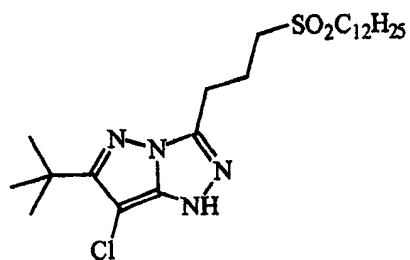
品红-2

其中 Ra 和 Rb 独立地表示氢或取代基; Rc 为取代基 (优选为芳基); Rd 为取代基 (优选为苯胺基、碳酰胺基、脲基、氨基甲酰基、烷氧基、芳氧基羰基、烷氧基羰基或 N-杂环基); X 为氢或偶合消去基团; Za、Zb 和 Zc 独立地为取代的次甲基, =N-, =C-或-NH-, 只要 Za-Zb 键或 Zb-Zc 键中的一个为双键, 另一个为单键, 而且当 Zb-Zc 键为双键时, 其可形成芳环的一部分, 至少 Za、Zb 和 Zc 之一表示与 Rb 基团相连的次甲基。

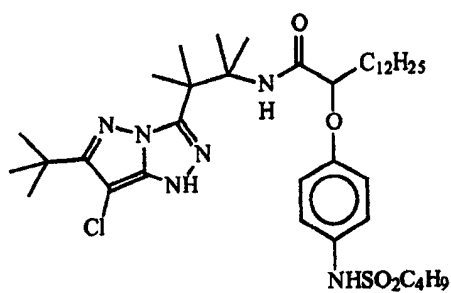
这些偶合剂的具体实例为:

20

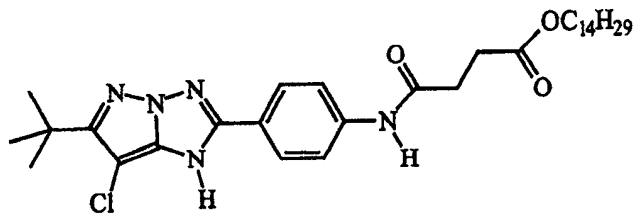
M-1



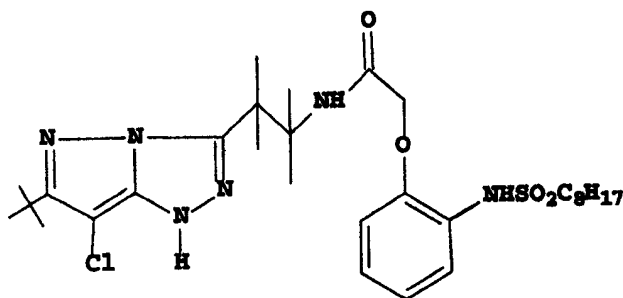
M-2



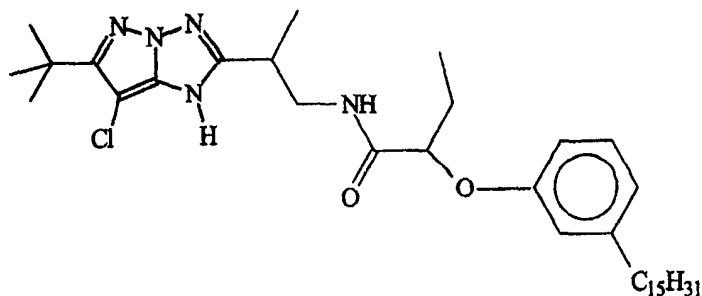
M-3



M-4

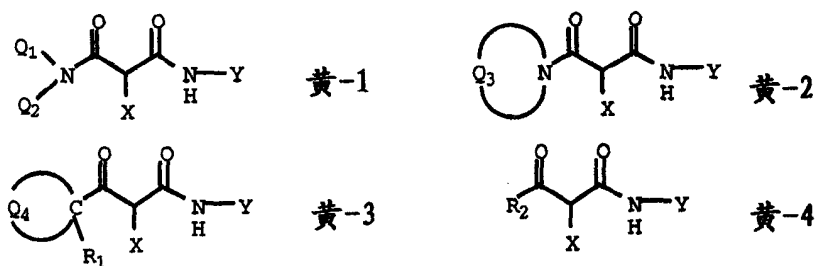


## M-5



通过与氧化了的彩色显影剂反应形成黄色染料的偶合剂在如下代表性专利和公开出版物中有描述：美国专利 US 2298443；2407210；2875057；3048194；  
 5 3265506；3447928；3960570；4022620；4443536；4910126 和 5340703，以及 Agfa Mitteilungen 出版的, Band III, 第 112—126 (1961) 页中的“Farbkuppler-Eine Literature Übersicht”。这些偶合剂一般为开链酮甲撑化合物。还优选例如欧洲  
 专利申请 482552；510535；524540；543367 和美国专利 US 5238803 中所述的黄色偶合剂。为了改进彩色复制性能，特别优选的是使黄色染料在长波长侧尖锐切断的偶合剂（如参见美国专利 US 5360713）。

典型的优选黄色偶合剂由以下通式表示：

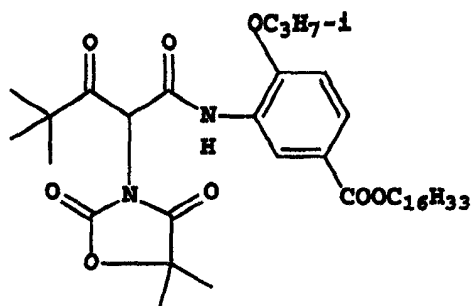


其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Q<sub>1</sub> 和 Q<sub>2</sub> 分别表示取代基；X 为氢或偶合消去基团；Y 表示  
 15 芳基或杂环基；Q<sub>3</sub> 表示与>N-一起形成含氮杂环基的有机残基；Q<sub>4</sub> 表示形成 3 到 5 元杂环或环中至少含有一个选自 N、O、S 和 P 的杂原子的 3 到 5 元杂环的非金属原子。特别优选的是当 Q<sub>1</sub> 和 Q<sub>2</sub> 分别表示烷基、芳基或杂环基时，R<sub>2</sub> 表示芳基或叔烷基。

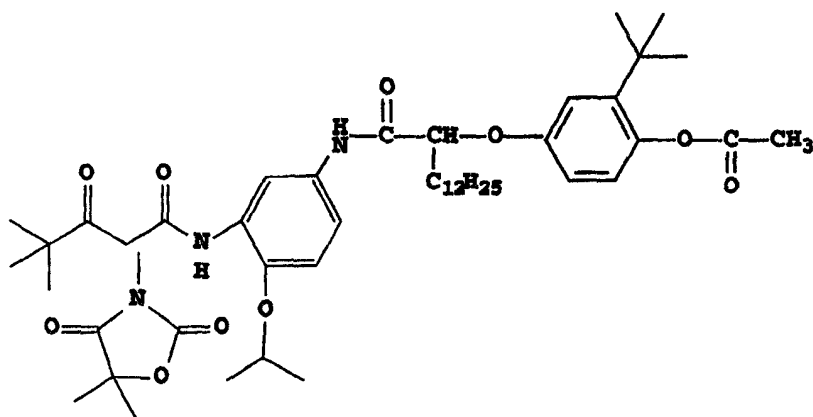
优选黄色偶合剂可具有以下通式：



Y-5



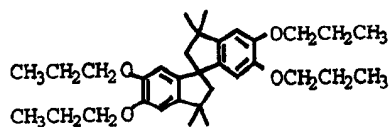
Y-6



除非有其它具体描述,可在本文所述分子上取代的取代基包含任何不损害摄影应用性能的取代或未取代的基团。当用术语“基团”确定含可取代的氢的取代基时,其意图是不仅包含取代基的未取代形式,还表示其形式进一步被本文所述的任一基团和多个基团所取代。合适的是该基团可为卤素或是通过碳、硅、氧、氮、磷或硫键连到分子残余部分上的基团。该取代基例如可为如氯、溴或氟的卤素;硝基;羟基;氰基;羧基;或可进一步被取代的基团,如包含直链或支链烷基的烷基,例如甲基、三氟甲基、乙基、叔丁基、3-(2,4-二叔戊基苯氧基)丙基和十四烷基;烯基,如乙烯基、2-丁烯基;烷氧基,如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、仲丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙氧基、和2-十二烷氧基乙氧基;芳基,例如苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基;芳氧基,例如苯氧基、2-甲基苯氧基、 $\alpha$ -或 $\beta$ -萘氧基和4-甲苯氧基;碳酰胺基,例如乙酰胺、苯甲酰胺、丁酰胺、十四烷酰胺、 $\alpha$ -(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰胺基、 $\alpha$ -(2,4-二叔戊基苯氧基)丁酰胺基、 $\alpha$

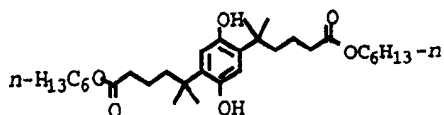
- (3-十五烷基苯氧基) 己酰胺基、 $\alpha$  - (4-羟基-3-叔丁基苯氧基) 十四烷酰胺基、2-氧代-吡咯烷-1-基、2-氧代-5-十四烷基吡咯烷-1-基、N-甲基十四烷酰胺基、N-琥珀酰亚氨基、N-苯二酰亚氨基、2, 5-二氧代-1-咪唑烷基、3-十二烷基-2, 5-二氧代-1-咪唑啉基、3-十二烷基-2, 5-二氧代-1-咪唑基和 N-乙酰基-N-十二烷基氨基、乙氧基羰基氨基、苯氧基羰基氨基、苄氧基羰基氨基、十六烷氧基羰基氨基、2, 4-二叔丁基苄氧基羰基氨基、苯基羰基氨基、2, 5-(二叔戊基苯基) 羰基氨基、对-十二烷基-苯基羰基氨基、对-甲氧基羰基氨基、N-甲基脒基、N, N-二甲基脒基、N-甲基-N-十二烷基脒基、N-十六烷基脒基、N, N-二(十八烷基)脒基、N, N-二辛基-N'-乙基脒基、N-苯基脒基、N, N-联苯基脒基、N-苯基-N-对甲苯基脒基、N-(间-十六烷基苯基) 脒基、N, N-(2, 5-二叔戊基苯基)-N'-乙基脒基和叔丁基碳酰胺基；亚磺酰胺基，例如甲基亚磺酰胺基、苯基亚磺酰胺基、对甲苯基亚磺酰胺基、N-甲基十四烷基亚磺酰胺基、N, N-二丙基-氨磺酰氨基、和十六烷基磺酰胺基；氨磺酰基，例如 N-甲基氨磺酰基、N-乙基氨磺酰基、N, N'-二丙基氨磺酰基、N-十六烷基氨磺酰基、N, N'-二甲基氨磺酰基；N-[3-(十二烷氧基) 丙基] 氨磺酰基；N-[4-(2, 4-二叔戊基苯氧基) 丁基] 氨磺酰基，N-甲基-N-十四烷基氨磺酰基和 N-十二烷基氨磺酰基；氨基甲酰基，例如 N-甲基氨基甲酰基、N, N-二丁基氨基甲酰基、N-十八烷基氨基甲酰基、N-[4-(2, 4-二叔戊基苯氧基) 丁基] 氨基甲酰基、N-甲基-N-十四烷基氨基甲酰基和 N, N-二辛基氨基甲酰基；酰基，例如乙酰基、(2, 4-二叔戊基苯氧基) 乙酰基、苄氧基羰基、对-十二烷氧基苯氧基羰基、甲氧基羰基、丁氧基羰基、十四烷氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基、3-十五烷氧基羰基和十二烷氧基羰基；磺酰基，例如甲氧基磺酰基、辛氧基磺酰基、十四烷氧基磺酰基、2-乙基己氧基磺酰基、苯氧基磺酰基、2, 4-二叔戊基苯氧基磺酰基、甲基磺酰基、辛基磺酰基、2-乙基己基磺酰基、十二烷基磺酰基、十六烷基磺酰基、苯基磺酰基、4-壬基苯基磺酰基和对甲苯基磺酰基；磺酰氧基，例如十二烷基磺酰氧基、和十六烷基磺酰氧基；亚硫酸基，例如甲基亚硫酸基、辛基亚硫酸基、2-乙基己基亚硫酸基、十二烷基亚硫酸基、十六烷基亚硫酸基；硫基，如乙基硫基、辛基硫基、苄基硫基、十四烷基硫基、2-(2, 4-二叔戊基苯氧基)

- 乙基硫基、苯基硫基、2-丁氧基-5-叔辛基苯基硫基和对甲苯基硫基；酰氧基，如乙酰氧基、苯甲酰氧基、十八酰氧基、对-十二烷基氨基苯甲酰氧基、N-苯基氨基甲酰基、N-乙基氨基甲酰基和环己基羰基氧基；氨基，如苯基苯胺、2-氯代苯胺、二乙基氨基、十二烷基氨基；亚氨基，例如 1-(N-苯基亚氨基)
- 5 乙基、N-琥珀酸亚氨基或 3-苄基乙内酰脲基；磷酸酯，如磷酸二甲基酯、磷酸乙基丁基酯；亚磷酸酯，如亚磷酸二乙酯和亚磷酸二己酯；分别可被取代的杂环基、杂环氧基或杂环硫基，并含有由碳原子组成的 3 到 7 元杂环，且至少一个杂原子选自氧、氮和硫，例如 2-呋喃基、2-噻吩基、2-苯并咪唑氧基或 2-苯并噻唑基；季铵，如三乙基铵；和硅氧基，如三甲基硅氧基。
- 10 如果需要，取代基本身可进一步被所述的取代基取代一次或多次。所用的具体取代基可由本领域技术人员选择，以获得对于特殊应用所需的摄影性能，可包含例如憎水基、溶解基团、封闭基团、离解或可离解的基团。一般上述基团及其取代基可包含具有最多 48 个碳原子，一般为 1 到 36 个碳原子，通常小于 24 个碳原子的那些基团，但是更大数目碳原子的基团也是可行的，取决于
- 15 所选的特定取代基。
- 平衡基团上的代表性取代基包含烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、羟基、卤素、烷氧基羰基、芳氧基羰基、羧基、酰基、酰氧基、氨基、苯胺基、碳酰胺基、氨基甲酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、磺酰胺基和氨基磺酰基、其中取代基一般含 1 到 42 个碳原子。这些取代基可进一步被取代。
- 20 稳定剂和清除剂可应用于本发明，但不受以下所述物质的限制：



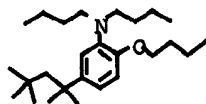
ST-1

**ST106BM (535978), FUJI**



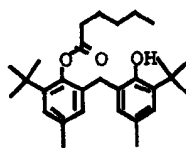
ST-3

**CG2140 (543171), EK/KONI/AGFA**



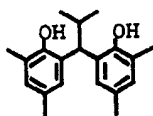
ST-5

**ST124I (557096), FUJI, EK**



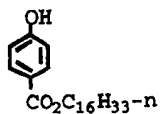
ST-7

**ST112BS (881206), EK**



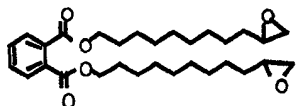
ST-9

**ST1220 (622198), FUJI**



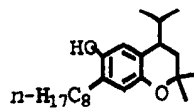
ST-11

**ST120L (598732), FUJI**



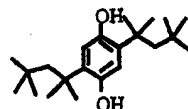
ST-13

**S775 (430331), EK**



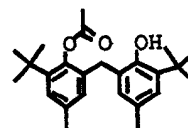
ST-2

**ST155BT (031966), EK**



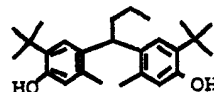
ST-4

**DOH (905382), EK**



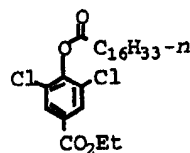
ST-6

**ST112HBI (609769), EK**



ST-8

**ST122M (028088), KONI**



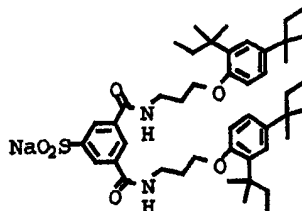
**ST-10**

**ST120J (610767), FUJI**



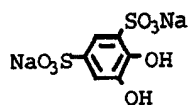
ST-12

**S799 (116543), FUJI**

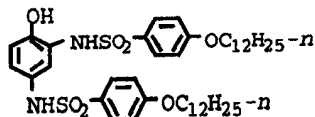


ST-14

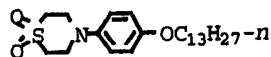
**D380B (840099), FUJI**



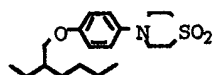
ST-15

**SEC828 (907062)**

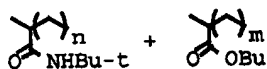
ST-17

**D195L (345532), EK CN**

ST-19

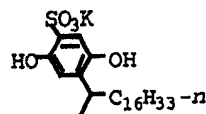
**ST124R (557096), KONI QA-6**

ST-21

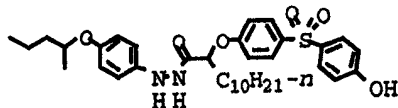
**ST124R (557096), KONI QA-6**

ST-23

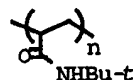
n:m 1:1 mw = 75-100,000



ST-16

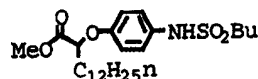
**D8N (083590)**

ST-18

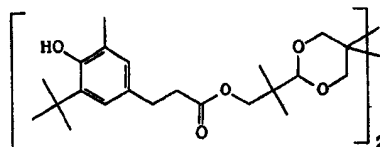
**D285OS (589790), EK CR**

n = 75-8,000

ST-20

**PTBA (180561, V-100)**

ST-22

**PTBA (180561, V-100)**

ST-24

**PTBA (180561, V-100)**

可用于本发明的溶剂实例包含以下所述的物质:

磷酸三甲苯酯

S-1 (KS-1, 901403)

蔡二丁酯

S-2 (KS-2, 904420)

蔡二(十一烷)酯

S-3 (S1075, 275616)

N, N-二乙基十二烷酰胺

S-4 (KS-21, 905679)

N, N-二丁基十二烷酰胺

S-5 (KS-22, 905762)

磷酸三(2-乙基己基)酯

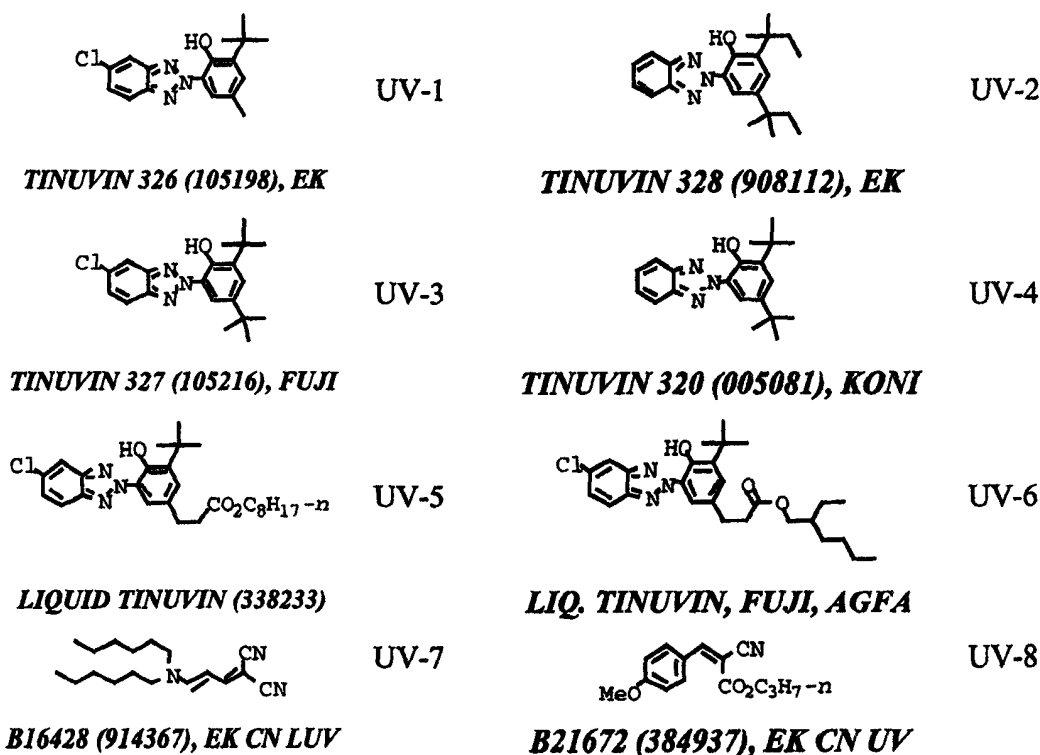
S-6 (S677, 911398)

乙酰基柠檬酸三丁酯

S-7 (S941, 590174)

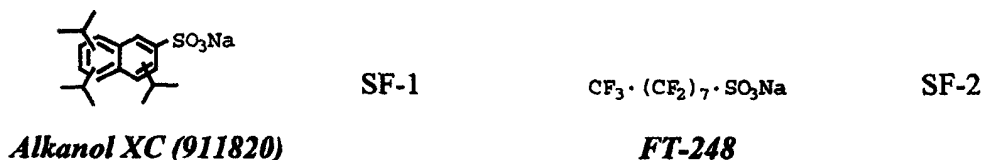
- 2, 4-二叔戊基苯酚 S-8 (KS-41, 905454)  
 2-(2-丁氧基乙氧基) 乙酸乙酯 S-9 (KSA-48, 90285)  
 1, 4-环己基二亚甲基二(己酸 2-乙酯) S-10 (KSA-61, 044511)

对本发明有用的可用于摄影元件中的分散剂还可包含如美国专利 US 4992358; 4975360 和 4587346 中描述的紫外光 (UV) 稳定剂和所谓的液体 UV 稳定剂。以下显示了 UV 稳定剂的例子。

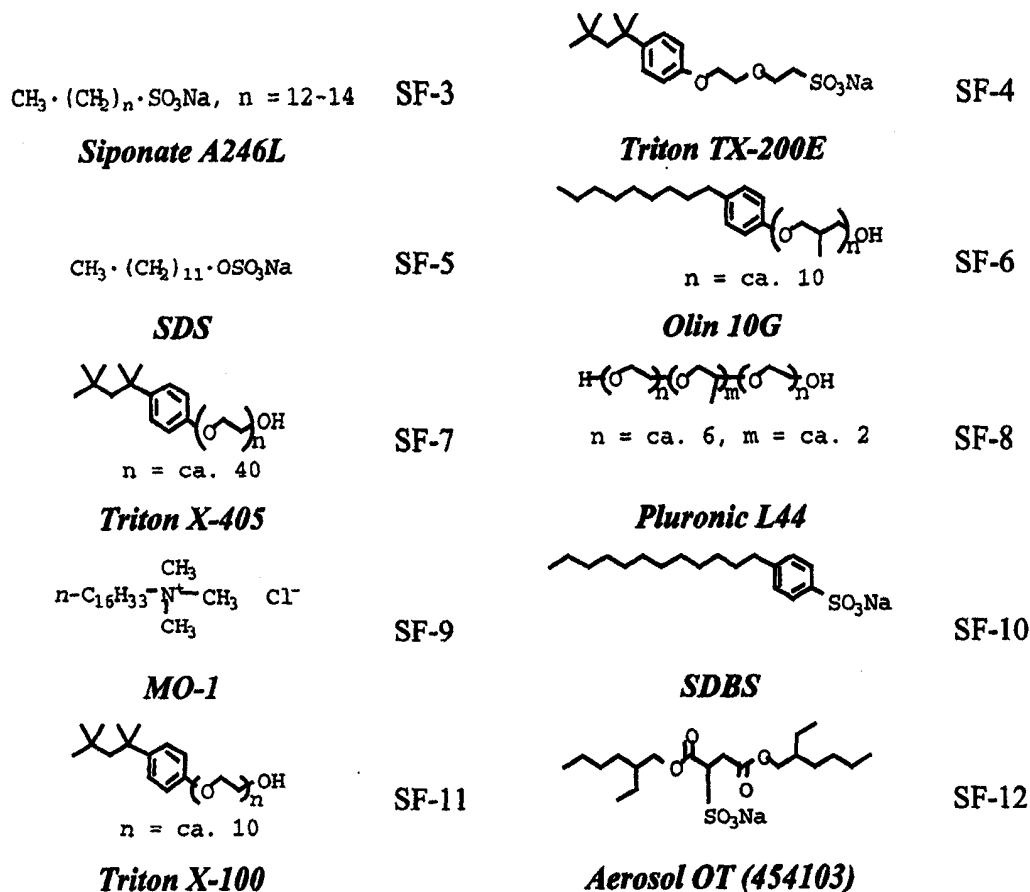


5

水相可包含表面活性剂。表面活性剂可为阳离子、阴离子，两性离子的或非离子性的。有用的表面活性剂包含，但不限于以下物质：



10



此外,还预期通过使用憎水性的、摄影惰性化合物使倾向于颗粒生长的摄影分散液稳定,如 Zengerle 等人在美国专利 US 5468604 中所公开的。

在本发明一优选的实例中,所使用的记录元件的结构是含有至少 3 种卤化银乳剂,并优选为 6 层单元。结构 I 表示了用于本发明记录元件的合适的全彩色多层形式。

|                   |
|-------------------|
| 感红的青色染料成像卤化银乳剂单元  |
| 中间层               |
| 感绿的品红色染料成像卤化银乳剂单元 |
| 中间层               |
| 感蓝的黄色染料成像卤化银乳剂单元  |
| ////含无机粘土的载体////  |
| 感蓝的黄色染料成像卤化银乳剂单元  |
| 中间层               |
| 感绿的品红色染料成像卤化银乳剂单元 |
| 中间层               |
| 感红的青色染料成像卤化银乳剂单元  |

### 结构I

成像单元之间互相被亲水胶体中间层隔开，该中间层含有防止色彩被污染的已氧化显影剂的清除剂。满足上述颗粒和明胶-胶溶剂要求的卤化银乳剂可存在于任何一个乳剂层单元或乳剂层单元的组合中。其它用于本发明元件的有用多彩色，多层结构包含美国专利 US 5783373 中描述的结构。根据本发明这些结构中的每一个优选包含 6 种卤化银乳剂，且该乳剂由具有如上所述的至少 50% 表面积被 {100} 晶面限制，和含有来自于 (i) 类和 (ii) 类掺杂剂的高氯含量颗粒组成。优选各个乳剂层单元含满足这些标准的乳剂。

预期用于本发明的可加入到多层（尤其是多色）记录材料中的传统特性在以上引用过的 Research Disclosure, Item 38957 中有描述：

XI. 层和层的设置

XII. 仅适用于彩色负片的特性

XIII. 仅适用于彩色正片的特性

15 B. 彩色反转

C. 从彩色负片得到的彩色正片

XIV. 促进扫描的特性

可方便地对包含辐射敏感的高氯含量乳剂层的本发明记录元件进行光学印相，或根据本发明的一具体实例采用电子印相方法中应用的合适高能辐射源以

象素对象素的模式进行图像式曝光。合适的光化形式的能量包含电磁光谱的紫外, 可见和红外区域, 以及电子束辐射, 其可方便地由一个或多个发光二极管或包含气态或固态激光器的激光器发出的光束提供。曝光可以是单色、正色或全色的。例如, 当记录元件为多层多色元件时, 曝光可由具有合适光谱辐射例如, 红外、红色、绿色或蓝色波长的激光器或发光二极管的光束提供, 而这种元件对此光束是敏感的。可以使用的多色元件在电磁光谱不同区域曝光作用下产生青色, 品红色和红色染料, 光谱包含至少两部分红外区域, 如在事先提到的美国专利 4619892 中所公开的。合适的曝光包含最多 2000nm, 优选最多 1500nm 的曝光。合适的发光二极管和市售可得的激光源是已知的和市售可得的。图像式曝光可在由传统感光技术确定的记录元件有用的响应范围内, 在室温, 升高或降低的温度下和/或压力下实施, 如 T.H.James 在 *The Theory of the Photographic Process*, 4<sup>th</sup> Ed., Macmillan, 1977, 第 4、6、17、18 和 23 章中所述。

已经发现阴离子 $[MX_xY_yL_z]$ 六配位络合物令人吃惊地有效降低高强度光化当量差 (HIRF)、低强度光化当量差 (LIRF) 和热感度差异, 并提高潜影持久性 (LIK), 其中 M 为 8 族或 9 族金属 (优选为铁、钨或铈), X 为卤素或假卤素 (优选为 Cl, Br 或 CN), x 为 3 到 5, Y 为  $H_2O$ , y 为 0 或 1, L 为 C—C, H—C 或 C—N—H 有机配体, z 为 1 或 2。如本文所用的, HIRF 是对于相同曝光量的摄影性能差异的量度, 而其曝光时间为  $10^{-1}$  到  $10^{-6}$  秒。LIRF 是对于相同曝光量的摄影性能差异的量度, 而其曝光时间为  $10^{-1}$  到 100 秒。虽然这些优点通常可与面心立方晶格颗粒结构相容, 但是已发现在高氯含量 (>50 摩尔%, 优选  $\geq 90$  摩尔%) 乳剂中产生最大的改进。优选 C—C、H—C 或 C—N—H 有机配体为美国专利 US 5462849 中描述的芳香杂环类型。最有效的 C—C、H—C 或 C—N—H 有机配体为未取代或含烷基、烷氧基或卤素取代基的吡咯和吡嗪, 其中烷基部分含 1 到 8 个碳原子。特别优选的吡咯和吡嗪包含噻唑、噻唑啉和吡嗪。

由曝光源提供给记录介质的高能光化辐射的量或级别一般至少为  $10^{-4}$  ergs/cm<sup>2</sup>, 典型地在  $10^{-4}$  ergs/cm<sup>2</sup> 到  $10^{-3}$  ergs/cm<sup>2</sup> 的范围内, 常常在  $10^{-3}$  ergs/cm<sup>2</sup> 到  $10^2$  ergs/cm<sup>2</sup> 的范围内。以现有技术中已知的象素对象素模式对记录元件的曝光仅维持非常短的时段或时间。典型的最大曝光时间低于 100  $\mu$  秒, 常常低于 10  $\mu$  秒, 经常低于 0.5  $\mu$  秒。预期各象素被一次或多次曝光。象素密度可宽范

围地改变,对于本领域技术人员来说是显而易见的。象素密度越高,则影像越清晰,但代价是设备变复杂。一般地,本文所述类别在传统电子印相方法中使用的象素密度不超过  $10^7$  象素/cm<sup>2</sup>,典型的在  $10^4$  到  $10^6$  象素/cm<sup>2</sup> 的范围内。在 Firth 等人的 *A continuous- Tone Laser Color Printer*, Journal of imaging Technology, Vol. 14, No.3, June 1988 中提供了对使用卤化银相纸的高品质、连续色调、彩色电子印相技术的评价,其讨论了体系的各种特性和组分,包含曝光源、曝光时间、曝光量和象素密度和其它记录元件特性。如前所示,在 Hioki 的 US 5126235 和欧洲专利申请 479167A1 和 502508A1 中提出了对传统电子印相方法的一些具体细节的描述,其包含用例如发光二极管的高能束,或激光束扫描记录元件。

图像式曝光之后,可以用任何传统方式处理记录元件,以获得可视影像。该处理方法在以上提到的 *Research Disclosure* ,Item 38957 中有描述:

#### XVIII. 化学显影体系

#### XIX. 显影剂

#### XX. 去银,冲洗,漂洗和稳定

另外,对本发明材料有用的显影剂可以是均匀的、单一成分的显影剂。该均匀的、单一成分的彩色显影剂浓缩物可用一系列特殊步骤制备:

在第一步骤中,制备合适的彩色显影剂的水性溶液。该彩色显影剂一般可为硫酸盐的形式。溶液的其它组分可包含用于彩色显影剂的抗氧剂,由碱金属碱提供的合适数目的碱金属离子(至少与硫酸根离子成化学计量比),对摄影不活泼的与水可混溶或水可溶的含羟基的有机溶剂。在最终浓缩物中这种溶剂的浓度为使水与有机溶剂的重量比为 15:85 到 50:50。

在这种环境中,特别是高碱性条件下,在含羟基的有机溶剂存在下碱金属离子和硫酸根离子形成一种沉降的硫酸盐。此后采用任何合适的液体/固体相分离技术(包含过滤,离心或沉淀分取法)可容易地除去该沉降的硫酸盐。如果抗氧剂可为液体有机化合物,则可形成两相,且通过除去水相可除去沉淀。

用于本发明的彩色显影剂浓缩物包含一种或多种本领域公知的彩色显影剂,其氧化形式将在冲洗过的材料中与形成染料的彩色偶合剂反应。这种彩色显影剂包含,但不限于氨基苯酚、对-亚苯基二胺(特别是 N, N-二烷基-对亚苯基二胺)和本领域公知的、例如 EP 0434097A1 (1991 年 6 月 26 日出版)和 EP 0530921 (1993 年 3 月 10 日出版)中的其它物质。如本领域已知的,对

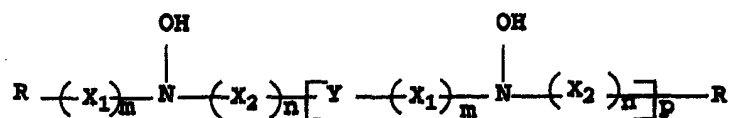
于彩色显影剂具有一个或多个水可溶基团可能是有用的。在 *Research Disclosure* ,Item 38957, 第 592—639 页中提供了该材料进一步的具体细节。*Research Disclosure* 是 Kenneth Mason Publication Ltd., Dudley House , 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ England 的公开出版物(还可从 Emsworth Design Inc., 121 West 19<sup>th</sup> Street, New York, N.Y. 10011 获得)。此后该参考文献被称为 “*Research Disclosure*”。

优选的彩色显影剂包含, 但不限于 N, N-二乙基-对亚苯基二胺硫酸盐 (KODAK Color Developing Agent CD-2)、4-氨基-3-甲基-N-(2-甲烷磺酰胺乙基) 苯胺硫酸盐、4-(N-乙基-N- $\sigma$ -羟乙基氨基)-2-甲基苯胺硫酸盐 (KODAK Color Developing Agent CD-4)、对羟乙基乙基氨基苯胺硫酸盐、4-(N-乙基-N-2-甲烷磺酰氨基乙基)-2-甲基亚苯基二胺倍半硫酸盐 (KODAK Color Developing Agent CD-3)、4-(N-乙基-N-2-甲烷磺酰氨基乙基)-2-甲基亚苯基二胺倍半硫酸盐 (KODAK Color Developing Agent CD-3) 和其它对本领域技术人员来说显而易见的物质。

为了保护彩色显影剂, 使其不被氧化, 一般在彩色显影剂复合材料中包含一种或多种抗氧剂。可以使用无机或有机抗氧剂。已知多种类别的有用的抗氧剂, 包含但不限于亚硫酸盐 (例如亚硫酸钠, 亚硫酸钾, 亚硫酸氢钠和偏亚硫酸氢钾)、羟基胺 (及其衍生物)、肼、酰肼、氨基酸、抗坏血酸 (及其衍生物)、羟基酰胺酸、氨基酮、单和多糖类、单和多胺类、季铵盐、硝酰基自由基、醇和酚。其它有用的抗氧剂为 1, 4-环己烷二酮。如果需要还可以使用从相同或不同类别的抗氧剂中选出的化合物的混合物。

特别有用的抗氧剂为如在以上已提及的美国专利 US 4829804; 4876174; 5354646 和 5660974 中所述的, 和 US 5646327 (Burns 等人) 中的羟基胺衍生物。这些抗氧剂中的多数为在一个或两个烷基上具有一个或多个取代基的单和二烷基羟基胺。特别有用的烷基的取代基包含磺基、羧基、氨基、亚磺酰氨基、碳酰胺基、羟基和其它增溶基团。

更优选的是以上提及的羟基胺衍生物可为在一个或多个烷基上具有一个或多个羟基取代基的单和二烷基羟基胺。这类代表性化合物描述在例如 US 5709982 (Marrese 等人) 中, 具有结构 AI:



其中 R 为氢，取代或未取代的 1 到 10 个碳原子的烷基、取代或未取代的 1 到 10 个碳原子的羟基烷基、取代或未取代的 5 到 10 个碳原子的环烷基、或在芳香核中具有 6 到 10 个碳原子的取代或未取代的芳基。

$X_1$  为  $-\text{CR}_2(\text{OH})\text{CHR}_1-$ ， $X_2$  为  $-\text{CHR}_1\text{CR}_2(\text{OH})-$ ，其中  $R_1$  和  $R_2$  分别独立地表示氢、羟基、具有 1-2 个碳原子的取代或未取代的烷基、具有 1-2 个碳原子的取代或未取代的羟基烷基、或者  $R_1$  和  $R_2$  一起表示形成取代或未取代的 5 到 8 元饱和或不饱和碳环结构的碳原子。

Y 为具有至少 4 个碳原子的取代或未取代的亚烷基，并且具有偶数个碳原子，或者 Y 为取代或未取代的二价脂肪族基团，碳总数为偶数，并且在链中有氧原子，只要该脂肪族基团在链中具有至少 4 个原子。

在结构 AI 中，m、n 和 p 独立的为 0 或 1。优选的是 m 和 n 均为 1，p 为 0。具体的二取代的羟基胺抗氧剂包含，但不限于 N，N-二（2，3-二羟基丙基）-羟胺、N，N-二（2-甲基-2，3-二羟基丙基）羟胺和 N，N-二（1-羟基甲基-2-羟基-3-苯基丙基）羟胺。第一种化合物是优选的。

在以下的表中将参考 (1) *Research Disclosure*，1978 年 12 月，Item 17643，(2) *Research Disclosure*，1989 年 12 月，Item 308119，和 (3) *Research Disclosure*，1994 年 9 月，Item 36544，均由 Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley Annex, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ England 公开出版。该表和表中的参考文献用于描述适用于本发明的具体组分。该表及其引用的参考文献还描述制备、曝光、冲洗和操控元件及其中所含影像的合适方式。

| 参考          | 部分                                                        | 主题                                      |
|-------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1<br>2<br>3 | I, II<br>I,II,IX,X,XI,XII,XIV,XV,<br>I,II,III,IX<br>A & B | 颗粒组分, 形态和制备。包含固化剂、<br>涂布助剂、添加剂等的乳剂制备方法。 |
| 1<br>2<br>3 | III,IV<br>III,IV<br>IV,V                                  | 化学敏化和光谱敏化/减感                            |
| 1<br>2<br>3 | V<br>V<br>VI                                              | UV 染料, 光学增白剂<br>发光染料                    |
| 1<br>2<br>3 | VI<br>VI<br>VII                                           | 抗灰雾剂和稳定剂                                |
| 1<br>2<br>3 | VIII<br>VIII, XIII, XVI<br>VIII, IX C&D                   | 吸收和分散材料; 抗静电层;<br>消光剂                   |
| 1<br>2<br>3 | VII<br>VII<br>X                                           | 成像偶合剂和成像改性偶合剂; 染料稳<br>定剂和色度改性剂          |
| 1<br>2<br>3 | XVI<br>XVII<br>XV                                         | 载体                                      |
| 3           | XI                                                        | 特定的层分布                                  |
| 3           | XII, XIII                                                 | 负性乳剂;<br>直接正性乳剂                         |
| 2<br>3      | XVIII<br>XVI                                              | 曝光                                      |

|   |                |           |
|---|----------------|-----------|
| 1 | XIX, XX        | 化学冲洗;     |
| 2 | XIX, XX, XXII  | 显影剂       |
| 3 | XVIII, XIX, XX |           |
| 3 | XIV            | 扫描和数字处理步骤 |

摄影元件可用各种形式的能量进行曝光，其包含电磁光谱的紫外、可见和红外区域，以及电子束、 $\beta$ —辐射、 $\gamma$ —辐射、x-射线、 $\alpha$  颗粒、中子辐射和其它形式的内在（任意相）形式或固有（在相中）形式的微粒和波状辐射能量，如由激光器产生的。当有意采用 x-射线对摄影元件进行曝光时，其可包含在传  
5 统辐射摄影元件中发现的特性。

这使得可以使用传统的影像处理设备。本发明的成像元件可通过传统的光学方法使用负片进行曝光，但优选校准后的光束进行曝光，以形成潜像，此后优选采用热处理以外的方法冲洗为可见影像。校准后的光束是优选的，其可使成像层的顶侧和底侧同时曝光，并可用于数字印相而不会产生显著的内部光  
10 扩散。优选的校准光束的示例为激光，还已知其被辐射受激发射的光放大。激光可以是优选的，因为该技术在大量数字印相设备类型中被广泛应用。此外，激光提供足够的能量以使本发明显示材料的顶侧和底侧上的光敏卤化银涂层同时曝光，而不会发生不理想的光扩散。随后的将潜影冲洗成可见影像的冲洗步骤优选在已知的 RA-4™（Eastman Kodak Company）冲洗方法或其它适于显  
15 影高氯含量乳剂的冲洗系统中实施。

#### 实施例

以下实例描述了本发明的应用。但其不是意图穷尽本发明所有可能的变化。部分和百分比为重量计的，除非另有说明。

以下提供的实例用于说明本发明。

#### 20 例 1

在本实例中，将本发明与典型的现有技术中的透射显示材料，Kodak Duratrans™ 进行比较，该现有技术中的透射显示材料具有聚对苯二甲酸酯片基，并在一侧具有形成青色、品红色和黄色染料的乳剂层。本发明为双面涂布有感光材料的涂布了卤化银乳剂的聚酯载体，其含有 Na Cloisite 粘土，其为一种天然的蒙脱石，粒  
25 径分布尺寸为纵横比分布范围是 1000: 1 到 20: 1，横向尺寸分布为 0.1-1.0 微米（ $\mu$ m）或 100—1000nm，纵向尺寸分布为 0.001 到 0.005 微米或 1—5nm。测定现有技

术中的材料和本发明的%透射率、亮度、色彩和照明显示通过率。该实例将显示出与现有技术中的材料相比，基片黄度下降，而且显影时间减少。

以下的本发明的摄影透射显示材料是通过将双轴取向的聚酯片共挤出制备的，该聚酯片包含一具有以 2%重量添加的 Na Cloisite 粘土的皮层，该粘土  
5 由 Southern Clay Products 提供。所用的嵌入剂由 PEO—b—PCL，一种嵌段共聚物聚（氧乙烯—b—己内酯）组成，且 PEO: PCL 的分子量比为 5000: 20000。

该结构的基核是一透明的聚酯，其通过用促进粘接性的基于明胶的材料附在最底侧上，以增强从光敏乳剂到成像元件的明胶的粘性。在所述含粘土的聚酯表皮层的外表面上附着有相同的促进粘接性的材料。在层 L2 中以基质聚合  
10 物重量的 0.05%加入光学增白剂。所用的光学增白剂为 Ciba-Geigy 制造的 Hostalux KS。在层 L2 中以基质聚合物重量的 0.5%加入金红石  $\text{TiO}_2$ 。 $\text{TiO}_2$  的类别为 DuPont R104（一种粒径为 0.22 微米的  $\text{TiO}_2$ ）。Shepperd 蓝色染料 125A 也以基质聚合物重量的 0.005%加入到层 L2 中。以下的表 1 列出了本实例中所用的取向聚酯片的特性。

15 表 1

|    |                                                   |        |
|----|---------------------------------------------------|--------|
| L1 | 胶体附着层                                             | 0.7 微米 |
| L2 | 含 2%Na Cloisite 粘土、 $\text{TiO}_2$ 、光学增白剂和蓝色染料的聚酯 | 8 微米   |
| L3 | 聚酯                                                | 150 微米 |
| L4 | 胶体附着层                                             | 0.7 微米 |

该显示材料在未进行曝光的情况下进行处理以获得最低密度。使用 X—Rite Model 310 摄影密度计测量该显示载体的 Status A 密度。光谱透射率可从 Status A 密度读数计算，并且为透射的能量与入射的能量的比率，可用以下方式用百分比表示： $T_{\text{RGB}} = 10^{-D} \times 100$ ，其中 D 为红，绿和蓝色 Status A 透射密度响应的平均值。还使用以 D6500 为发光体的 CIE 体系的 Spectrogard 分光光度计测量该  
20 显示材料的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$ 。在该透射模式中，对所照射的背光显示通过量进行定性评价。大量的灯光显示通过量认为是不理想的，因为背部的照射光源将影响影像质量。本发明数据列在以下的表 4 中。

表 4

| 测量值                        | 本发明数值 | 现有技术的数值 |
|----------------------------|-------|---------|
| %透射率                       | 58%   | 51%     |
| CIE D6500 L <sup>*</sup> , | 83.00 | 74.03   |
| CIE D6500 a <sup>*</sup>   | -0.17 | -0.06   |
| CIE D6500 b <sup>*</sup>   | -3.25 | 7.00    |
| 所照射的背光显示通过量                | 无     | 无       |

本发明实例的顶部和底部侧面涂布了光敏卤化银涂层的反射/透射显示载体显示可作为反射和透射显示材料的摄影显示材料所需的所有特性。此外，  
5 实例中的本发明摄影反射/透射显示材料比现有技术中的摄影显示材料具有许多优点。与现有技术中的反射显示材料或现有技术中的透射显示材料相比，含 Na Cloisite 粘土的层具有不同级别的 TiO<sub>2</sub> 和着色剂，调整其含量以提供改进的最小密度位置，由于本发明可解决冲洗后乳剂层自然变黄的问题（本发明中的 b<sup>\*</sup>为-3.25，而现有技术中的透射材料的 b<sup>\*</sup>为 7.0）。在透射模式中，照明用背光灯  
10 未显示通过，表明其为一种可接受的透射产品。

本发明%透射率（58%）提供一种可接受的反射影像，并使足够量的光透过滤载体，形成一种可接受的透射影像。同时用作透射材料和反射材料的显示材料具有显著的商业价值，由于该显示图像的品质对光照因素是稳定的。此外，含有 Na Cloisite 粘土的层提供较大的环境光扩散，使得前部形成的卤化银影像  
15 与背部形成的卤化银影像可视地分离，从而无需背部照明就可以看见影像，同时使得透射的光透过双面涂有感光材料的影像时不使照明用光源显示透过影像。此外，与现有技术中的有机颗粒微孔载体相比，本发明材料 58%的光透射率使得背侧影像更好地曝光。与有机颗粒微孔载体相比，对背侧影像更佳的曝光可产生一种在透射时具有更佳影像密度的显示体系，并在顶部影像上产生优  
20 选的低密度影像。

按照表 5 所述制备所预期的涂层 2—1 到 2—6。

表5

| 变量             | 2-1   | 2-2   | 2-3   | 2-4   | 2-5   | 2-6   |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 说明             | 对比    | 对比    | 本发明   | 本发明   | 本发明   | 本发明   |
| 前侧 SOC         | SOC-1 | SOC-1 | SOC-1 | SOC-1 | SOC-1 | SOC-1 |
| UV 层           | UV-1  | UV-1  | UV-1  | UV-1  | UV-1  | UV-1  |
| 红层             | RL-1  | RL-1  | RL-2  | RL-2  | RL-2  | RL-2  |
| UV             | UV    | UV    | UV    | UV    | UV    | UV    |
| 中间层            | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  |
| 绿层             | GL-1  | GL-1  | GL-2  | GL-2  | GL-2  | GL-2  |
| 中间层            | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  |
| 黄层             | SY-1  | SY-1  | SY-1  | SY-1  | SY-1  | 无     |
| 蓝层             | BL-1  | BL-1  | BL-2  | BL-2  | BL-2  | BL-3  |
| 含粘土扩散<br>剂层的载体 | S-1   | S-1   | S-1   | S-1   | S-1   | S-1   |
| 蓝层             | BL-1  | BL-1  | BL-2  | BL-2  | BL-2  | BL-3  |
| 黄层             | SY-1  | SY-1  | SY-1  | SY-1  | SY-1  | 无     |
| 中间层            | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  |
| 绿层             | GL-1  | GL-1  | GL-2  | GL-2  | GL-2  | GL-2  |
| UV             | UV    | UV    | UV    | UV    | UV    | UV    |
| 中间层            | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  | IL-1  |
| 红层             | RL-1  | RL-1  | RL-2  | RL-2  | RL-2  | RL-2  |
| 色调增强层          | UV-1  | UV-1  | UV-1  | TEL-1 | TEL-2 | TEL-2 |
| 背面 SOC         | SOC-2 | SOC-3 | SOC-4 | SOC-5 | SOC-5 | SOC-5 |

采用本领域公知的方法制备以下各层的配方。所有材料的沉积量以  $\text{g/m}^2$  表示。

5 BL-1: 感蓝层

|              |        |
|--------------|--------|
| 明胶           | 1. 184 |
| 感蓝的银         | 0. 280 |
| Y-1 (351HSR) | 0. 452 |

|                        |        |        |
|------------------------|--------|--------|
| ST-1(ST112HBI)         | 0. 078 |        |
| ST-2(ST112BS)          | 0. 026 |        |
| 邻苯二甲酸二<br>(十一烷) 酯(DUP) | 0. 198 |        |
| BL-2: 感蓝层              |        |        |
| 明胶                     | 1. 306 |        |
| 感蓝的银                   | 0. 350 |        |
| Y-1 (351HSR)           | 0. 452 |        |
| ST-1(ST112HBI)         | 0. 078 |        |
| ST-2(ST112BS)          | 0. 026 |        |
| 邻苯二甲酸二<br>(十一烷) 酯(DUP) | 0. 198 |        |
| BL-3: 感蓝层              |        |        |
| 明胶                     | 1. 629 |        |
| 感蓝的银                   | 0. 322 |        |
| Y-2 (351HOY)           | 0. 484 |        |
| ST-3 (ST112CF)         | 0. 255 |        |
| 柠檬酸三丁酯 (TBC)           | 0. 141 |        |
| 聚 (N-叔丁基丙烯酰<br>胺) (VB) | 0. 484 |        |
| SY-1: 增强剂层             |        |        |
| 明胶                     | 0. 323 |        |
| Y-1 (351HSR)           | 0. 194 |        |
| ST-1(ST112HBI)         | 0. 033 |        |
| ST-2(ST112BS)          | 0. 011 |        |
| 邻苯二甲酸二<br>(十一烷) 酯(DUP) | 0. 085 |        |
| IL-1: 中间层              |        |        |
| 明胶                     |        | 0. 753 |
| 2, 5-二叔辛基氢醌            |        | 0. 066 |

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| 邻苯二甲酸二丁酯 (KS-2)                    | 0. 188 |
| 4, 5-二羟基-间-苯二磺酸钠 (CDS)             | 0. 065 |
| Irganox 1076 <sup>TM</sup>         | 0. 010 |
| GL-1: 感绿层                          |        |
| 明胶                                 | 1. 340 |
| 感绿的银                               | 0. 104 |
| M-1 (224AUE)                       | 0. 225 |
| 邻苯二甲酸二丁酯 (KS-2)                    | 0. 080 |
| ST-4 (ST122M)                      | 0. 061 |
| ST-5 (ST124AB)                     | 0. 171 |
| ST-6 (ST124AW)                     | 0. 571 |
| GL-2: 感绿层                          |        |
| 明胶                                 | 1. 340 |
| 感绿的银                               | 0. 130 |
| M-1 (224AUE)                       | 0. 225 |
| 邻苯二甲酸二丁酯 (KS-2)                    | 0. 080 |
| ST-4 (ST122M)                      | 0. 061 |
| ST-5 (ST124AB)                     | 0. 171 |
| ST-6 (ST124AW)                     | 0. 571 |
| UV IL-1: UV 中间层                    |        |
| 明胶                                 | 0.712  |
| UV-1 (Tinuvin 326)                 | 0.030  |
| UV-2 (Tinuvin 328)                 | 0.172  |
| 2, 5-二叔辛基氢醌                        | 0.055  |
| 邻苯二甲酸二丁酯 (KS-2)                    | 0.034  |
| 1,4-亚环己基二甲撑二 (己酸 2-乙酯)<br>(KSA-61) | 0.034  |
| RL-1: 感红层                          |        |
| 明胶                                 | 1. 338 |
| 感红的银                               | 0. 211 |

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| C-1 (80ACQ)                | 0. 381  |
| 邻苯二甲酸二丁酯 (KS-2)            | 0. 373  |
| UV-2 (Tinuvin 328)         | 0. 246  |
| 醋酸 2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯 (KSA-48) | 0. 031  |
| 2, 5-二叔辛基氢醌                | 0. 003  |
| 甲基苯基硫代硫酸钾                  | 0. 003  |
| 甲基苯基亚磺酸钾                   | 0. 0003 |
| RL-2:感红层                   |         |
| 明胶                         | 1. 338  |
| 感红的银                       | 0. 264  |
| C-1 (80ACQ)                | 0. 381  |
| 邻苯二甲酸二丁酯 (KS-2)            | 0. 373  |
| UV-2 (Tinuvin 328)         | 0. 246  |
| 醋酸 2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯 (KSA-48) | 0. 031  |
| 2, 5-二叔辛基氢醌                | 0. 003  |
| 甲基苯基硫代硫酸钾                  | 0. 003  |
| 甲基苯基亚磺酸钾                   | 0. 0003 |
| UV-1: UV 外涂层               |         |
| 明胶                         | 0. 537  |
| UV-1 (Tinuvin 326)         | 0. 023  |
| UV-2 (Tinuvin 328)         | 0. 130  |
| 2, 5-二叔辛基氢醌                | 0. 042  |
| 邻苯二甲酸二丁酯 (KS-2)            | 0. 025  |
| 1,4-亚环己基二甲撑二 (己酸 2-乙酯)     | 0. 025  |
| (KSA-61)                   |         |
| TEL-1: 色调增强层               |         |
| 明胶                         | 0. 537  |
| UV-1 (Tinuvin 326)         | 0. 023  |
| UV-2 (Tinuvin 328)         | 0. 130  |
| 2, 5-二叔辛基氢醌                | 0. 042  |

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| 二氧化钛                               | 0.269 |
| 邻苯二甲酸二丁酯 (KS-2)                    | 0.025 |
| 1,4-亚环己基二甲撑二 (己酸 2-乙酯)<br>(KSA-61) | 0.025 |
| TEL-2: 色调增强层                       |       |
| 明胶                                 | 0.537 |
| UV-1 (Tinuvin 326)                 | 0.023 |
| UV-2 (Tinuvin 328)                 | 0.130 |
| 2,5-二叔辛基氢醌                         | 0.042 |
| 二氧化钛                               | 0.538 |
| 邻苯二甲酸二丁酯 (KS-2)                    | 0.025 |
| 1,4-亚环己基二甲撑二 (己酸 2-乙酯)<br>(KSA-61) | 0.025 |
| TEL-3: 色调增强层                       |       |
| 明胶                                 | 0.537 |
| 2,5-二叔辛基氢醌                         | 0.042 |
| 二氧化钛                               | 0.538 |
| 邻苯二甲酸二丁酯                           | 0.120 |
| Irganox 1076™                      | 0.006 |
| SOC-1: SOC                         |       |
| 明胶                                 | 1.076 |
| 2,5-二叔辛基氢醌                         | 0.013 |
| 邻苯二甲酸二丁酯(KS-2)                     | 0.039 |
| SF-1(Alkanol XC)                   | 0.009 |
| SF-2                               | 0.004 |
| 聚苯乙烯 Matte Beads<br>(2.5 Nm 平均直径)  | 0.013 |
| Dye-1                              | 0.011 |
| Dye-2                              | 0.004 |
| Dye-3                              | 0.009 |

## SOC-2: SOC

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| 明胶                                | 1.076 |
| 2, 5-二叔辛基氢醌                       | 0.013 |
| 邻苯二甲酸二丁酯(KS-2)                    | 0.039 |
| SF-1(Alkanol XC)                  | 0.009 |
| SF-2                              | 0.004 |
| 聚苯乙烯 Matte Beads<br>(2.5 Nm 平均直径) | 0.125 |

## SOC-3: SOC

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| 明胶                                | 1. 076 |
| 2, 5-二叔辛基氢醌                       | 0. 013 |
| 邻苯二甲酸二丁酯(KS-2)                    | 0. 039 |
| SF-1(Alkanol XC)                  | 0. 009 |
| SF-2                              | 0. 004 |
| 聚苯乙烯 Matte Beads<br>(2.5 Nm 平均直径) | 0. 125 |
| Dye-4                             | 0. 054 |
| Dye-5                             | 0. 108 |

## SOC-4: SOC

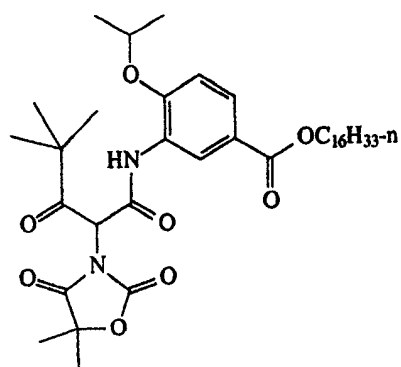
|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| 明胶                                | 1. 076 |
| 2, 5-二叔辛基氢醌                       | 0. 013 |
| 邻苯二甲酸二丁酯(KS-2)                    | 0. 039 |
| SF-1(Alkanol XC)                  | 0. 009 |
| SF-2                              | 0. 004 |
| 聚苯乙烯 Matte Beads<br>(2.5 Nm 平均直径) | 0. 125 |
| 二氧化钛                              | 1. 076 |

## SOC-5: SOC

|             |        |
|-------------|--------|
| 明胶          | 1. 076 |
| 2, 5-二叔辛基氢醌 | 0. 013 |

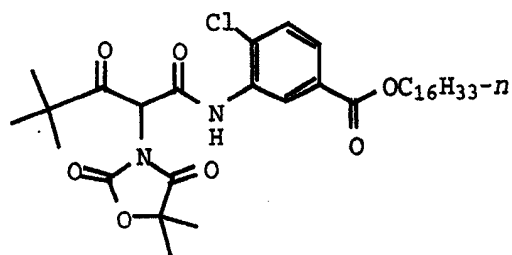
|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| 邻苯二甲酸二丁酯(KS-2)                    | 0.039 |
| SF-1(Alkanol XC)                  | 0.009 |
| SF-2                              | 0.004 |
| 聚苯乙烯 Matte Beads<br>(2.5 Nm 平均直径) | 0.125 |
| Dye-4                             | 0.054 |
| Dye-5                             | 0.108 |

结构



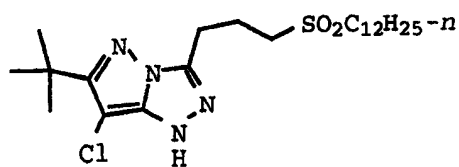
Y-1

351HSR



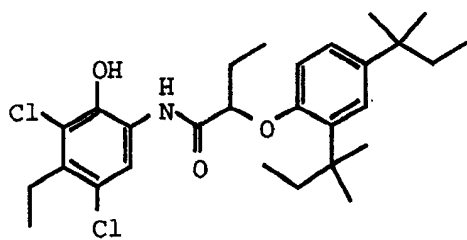
Y-2

351HOY

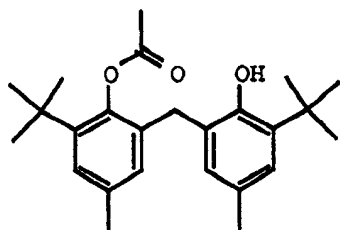


M-1

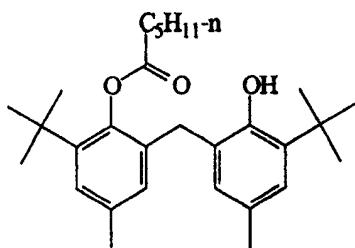
224AUE



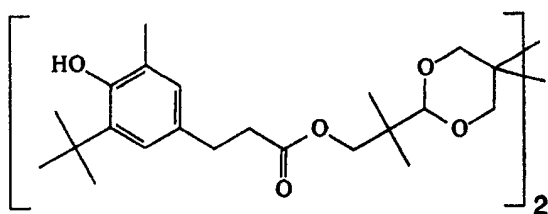
C-1

*80ACQ*

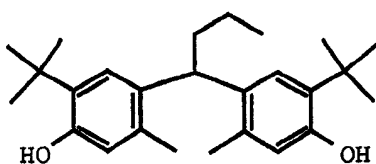
ST-1

*ST112HBI*

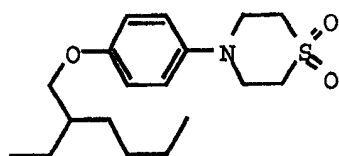
ST-2

*ST112BS*

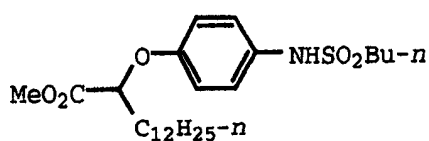
ST-3

*ST112CF*

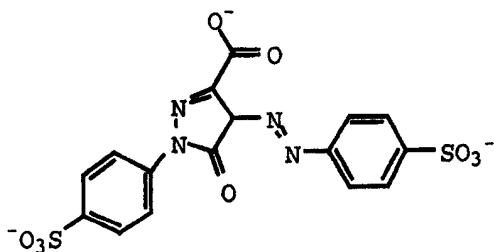
ST-4

*ST122M (028088), KONI*

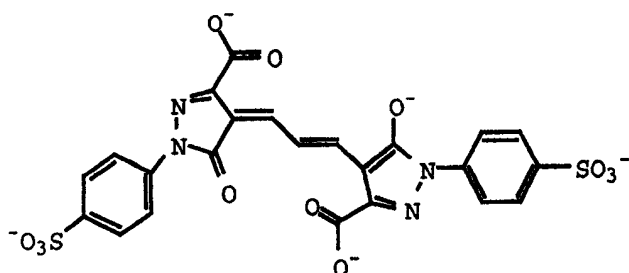
ST-5

*ST124AB*

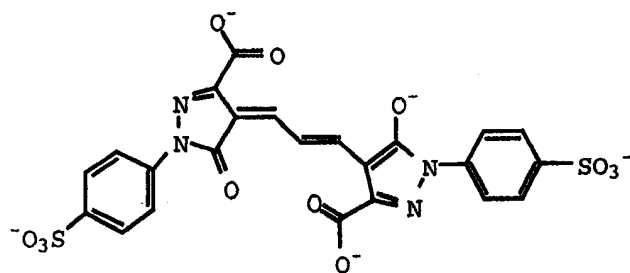
ST-6

*ST124AW (315917)*

DYE-1

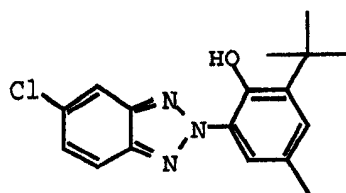
*Tartrazine Yellow (275045)*

DYE-2

*H649S (437653), GAD EK CP*

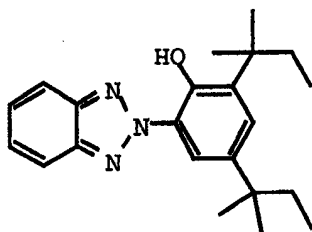
DYE-3

*B19985 (540883) DYE QQ, RAD EK CP*



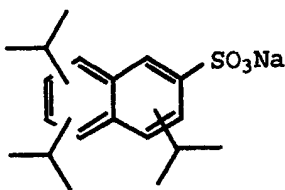
UV-1

*TINUVIN 326 (105198), EK*



UV-2

*TINUVIN 328 (908112), EK*



SF-1

*Alkanol XC (911820)*

$\text{CF}_3 \cdot (\text{CF}_2)_7 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$

SF-2

*FT-248*

现有技术中的涂层结构 2-1 已显示出不足，因为当在例如由摄影介质背面的有光泽压板造成的、具有不受控制的背散射的设备中曝光时得到不均匀的密度（相应于摄影印相机中印相压板区域的密度变化为 0.7）。当向该结构中加入消晕层（实例 2-2）以降低相应于印相压板区域的不均匀密度时，上部附着物（upper scale）的密度也大大下降。单独加入色调增强层（实例 2-3）时，使上部附着物的密度更高（参见 2-3），其提供更大改进的透射影像质量。将色调增强层与消晕层一起使用时，则提供一种补偿上部附着物密度的方法，并且提供在对影像进行印相过程中的稳定性，而不用考虑在印相机设计中或通过磨损所发现的潜在的背散射。

与现有技术中的微孔聚烯烃载体相比，将包含粘土层的聚酯基片与卤化银色调增强层和消晕层组合使用时可使前部影像的照明更佳，而且背部光源也不会显示通过双面涂布有感光材料的载体。此外，与微孔聚烯烃片相比，含粘土

- 层的聚酯基片还使更多的曝光光能量对背侧影像进行曝光，由此使得背侧影像上显影出更多的密度（本发明和对照例之间 7% 的透射率差异导致了背侧密度增加 0.3）。更多的背侧密度产生更高品质的透射影像。粘土扩散剂层也已显示出不使激光曝光能量扩散，由此使顶部和底部影像同时曝光，并使前后对准，
- 5 与无机光扩散剂，如  $\text{TiO}_2$  相比，粘土扩散剂显示出明显优势。

最后，由于双面涂布有光敏卤化银涂层，本发明的显影时间为 45 秒，而由于现有技术中所用材料仅在顶侧具有大覆盖量，现有技术中的透射显示材料的显影时间为 110 秒。由于本发明的显示材料可增加价格不菲的冲洗设备的生产率，所以 45 秒的显影时间具有显著的商业价值。