

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01131304.8

B05D 1/00

B05D 1/04

B05D 1/28

B05C 1/08

G03C 1/74

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1224466C

[22] 申请日 2001.8.31 [21] 申请号 01131304.8

[30] 优先权

[32] 2000.9.4 [33] JP [31] 2000-267545

[71] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国神奈川县

[72] 发明人 中嶋贤二

审查员 李 珊

[74] 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司

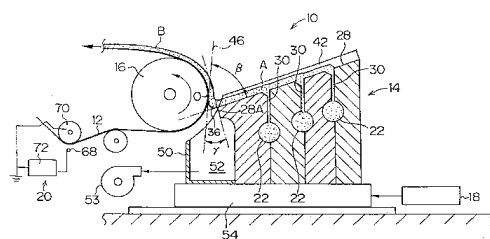
代理人 王 初

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称 热显影感光材料的涂布方法及装置

[57] 摘要

本发明提供了能有效形成感光层及保护层且涂布层的膜厚无不匀、条纹及斑点等缺陷的高质量热显影感光材料的涂布方法及装置。把涂布液从歧管(22)的一端向另一端供给的同时,把流到开口(30)的压力损耗从一端到另一端变小,从而抵消流到歧管(22)时的压力损耗产生的液压减小。在装置中,把开口(30)的歧管 22 至滑动面(28)的长度制成从一端至另一端变短的形式。因而,能把从开口(30)宽度方向(相当于涂布宽度方向)整体压出到滑动面(28)上的涂布液流量均一,并能获得无涂布缺陷的良好涂布层。



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

1、一种热显影感光材料涂布方法，其中热显影感光材料结构上设置为在基体上含有至少一种有机酸银及至少一种疏水性聚合物乳胶用作粘合剂的一层以上感光层以及在该感光层与前述基体侧面相反侧的面上至少由一种水溶性聚合物作为粘合剂的一层以上非显影记录性保护层，在把形成前述感光层及前述保护层的各涂布液供给滑斗的各歧管后，从连通各歧管的开口压出到滑动面上使其一边形成重层液膜一边下流，并在卷挂在支承辊上的连续输送的前述基体上同步重层涂布前述重层液，其特征在于：把前述涂布液从前述歧管的一端向另一端供给的同时，把流过前述开口的压力损耗从前述一端至前述另一端变小，从而能抵消流过前述歧管的压力损耗导致的液压减小。

2、一种热显影感光材料涂布装置，其中在热显影感光材料结构上设置有在基体上含有至少一种有机酸银及至少一种疏水性聚合物乳胶用作粘合剂的一层以上感光层以及在该感光层与前述基体侧面相反侧的面上至少由一种水溶性聚合物作为粘合剂的一层以上非显影记录性保护层，在把形成前述感光层及前述保护层的各涂布液供给滑斗的各歧管后，从连通各歧管的开口压出到滑动面上使其一边形成重层液膜一边下流，并在卷挂在支承辊上的连续输送的前述基体上同步重层涂布前述重层液，其特征在于：前述涂布液是从前述歧管的一端向另一端供给的，并且把涂布液从前述开口的歧管至前述滑动面的长度制成从前述歧管的一端至前述歧管的另一端变短的形式。

3、根据权利要求2所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：前述涂布液的主要溶剂是水。

4、根据权利要求2或3所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：前述歧管的前述另一端端面形状是沿前述涂布液流动方向向上倾斜形成的形状。

5、根据权利要求2所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：前述开口的两端部以及前述滑动面的两端部上设置有限定涂布宽度的开口用限定板与滑动面用限定板。

6、根据权利要求5所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：前述滑动面用限定板与前述涂布液接触面相对滑动面倾斜着形成钝角。

7、根据权利要求2所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：在前述开口先端部上，设置接近滑动面渐渐变大的扩径部。

8、根据权利要求 2 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：前述涂布装置是在前述滑斗的前述滑动面先端部与前述基体间形成涂布液液滴的形式进行涂布的滑动液滴式涂布装置。

9、根据权利要求 8 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：前述滑动面相对铅直方向倾斜的角度为 $60-80^{\circ}$ ，流到前述滑动面的重层液膜接触到前述基体上的涂布点中基体接触线与前述滑动面形成的角度为 $55-85^{\circ}$ 。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：前述滑动面的先端部端面倾斜与前述基体接触线构成的角度小于 20° 。

11、根据权利要求 8 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：在前述液滴下方设置有减压室。

12、根据权利要求 11 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：涂布开始时的前述减压室的压力低于正常涂布时的压力，在涂布始形成前述液滴的同时，渐渐把减压室的压力升高至前述正常涂布时的压力。

13、根据权利要求 11 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：在前述基体有接合部的情况下，在前述接合部即将通过前述滑动面先端部与前述支承辊间隙时，前述减压室的压力低于正常涂布时的压力；当接合部通过间隙后，前述减压室的压力渐渐上升到正常涂布时的压力。

14、根据权利要求 8 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：设置有使前述滑斗或前述支承辊相对进退移动且控制该移动速度的移动机构。

15、根据权利要求 14 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：在前述滑动面上形成前述重层液膜后，在使前述滑斗或前述支承辊在相互接近的方向中移动的同时，在涂布液就要涂布在前述基体上时把前述移动速度变小。

16、根据权利要求 14 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：在前述基体有接合部的情况下，在前述接合部就要通过前述滑动面先端部与前述支承辊间隙时由前述移动机构以不破坏前述液滴而变大前述间隙的形式移动前述滑斗或前述支承辊，在前述接合部通过前述间隙后能把前述间隙恢复到正常涂布时的间隙宽度。

17、根据权利要求 2 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：设置给前述基体赋予静电荷的电晕放电装置，并且形成使前述支承辊不接地且其表面绝缘覆盖的结构。

18、根据权利要求 17 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：涂布开始时由前述电晕放电装置给基体赋予静电荷，或者在前述液滴形成的同时

给前述支承辊附加直流高电压。

19、根据权利要求 17 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：在前述基体有接合部的情况下，在涂布开始时由前述电晕放电装置给前述接合部赋予静电荷，或者，在前述接合部通过前述间隙时给前述支承辊附加直流高电
5 压。

20、根据权利要求 2 所述的热显影感光材料涂布装置，其特征在于：从邻接前述基体的最下层前述感光层至最上层前述保护层构成多层，同时，上层的平衡表面张力及动态表面张力比下层的平衡表面张力及动态表面张力小。

21、根据权利要求 13、16、19 之一所述的热显影感光材料涂布装置，其
10 特征在于：前述基体接合方式是平接接合的，前述基体至少被涂布的面贴着接合带。

热显影感光材料的涂布方法及装置

5 技术领域

本发明涉及热显影感光材料的涂布方法及装置。

背景技术

近年来，在医疗诊断胶片领域和照像制版胶片领域中，寄予环保、省空间的目的，强烈希望减少处理废液量。因此，必须要有能用激光图像设定装置或激光图像仪有效暴光且形成高分辨率及清晰度的明显黑色图像医疗诊断
10 胶片 and 照像制版胶片的热显影感光材料技术。这种热显影感光材料的优点是具有能给用户不必用溶液类化学药品且更简便地、对环境无害的热显影处理体系。

热显影感光材料通常在结构上设置有在基体上以有机酸银、感光性卤化
15 银、用作粘合剂的疏水性聚合物乳胶等及其分散物构成的感光层以及在该感光层的前述基体侧面相反侧的面上至少由一种水溶性聚合物作为粘合剂的非显影记录性保护层。当在基体上对感光层及保护层双层进行涂布时，不足之处在于因两层的物理性状及粘度特性显著不同，基体上涂布的涂布层膜厚容易产生不匀、条纹及斑点。

20 发明内容

可是，由于本发明涂布方法及装置所指的热显影感光材料是全新材料，实际上要完全确定能在连续传送的基体上更高效地形成感光层和保护层的技术，或者要有能使涂布的涂布层膜厚不产生不匀、条纹、斑点的技术。

现有技术中的热显影感光材料由于形成感光层及保护层的涂布液中使用
25 了有机溶剂，存在的问题是在基体上涂布形成的涂布层中残留的有机溶剂在热显影感光材料显影时挥发污染环境。这种环境污染在生产热显影感光材料时同样会发生。

本发明鉴于这种情况，目的在于提供能有效形成感光层及保护层且形成涂布层的厚度不产生不匀、条纹及斑点的高质量热显影感光材料的涂布方法
30 及装置。另一个目的是提供不用担心污染环境的涂布方法及装置。

5 为了达到本发明的前述目的，在热显影感光材料涂布方法中，把热显影感光材料结构上设置为在基体上含有至少一种有机酸银及至少一种疏水性聚合物乳胶用作粘合剂的一层以上感光层以及与该感光层相对前述基体侧面相反侧的面上至少由一种水溶性聚合物作为粘合剂的一层以上非显影记录性保护层，在把形成前述感光层及前述保护层的各涂布液供给滑斗的各歧管后，从连通各歧管的开口压出到滑动面上使其一边形成重层液膜一边下流，并在卷挂在支承辊上的连续输送的前述基体上同步重层涂布前述重层液，其特征在于把前述涂布液从前述歧管的一端向另一端供给的同时，把流到前述开口的压力损耗从前述一端至前述另一端变小，从而能抵消由流到前述歧管的压力损耗产生的液压减小。

10 为了达到本发明的前述目的，在热显影感光材料涂布装置中，在热显影感光材料结构上设置有在基体上含有至少一种有机酸银及至少一种疏水性聚合物乳胶用作粘合剂的一层以上感光层以及在该感光层相对前述基体侧面相反侧的面上至少由一种水溶性聚合物作为粘合剂的一层以上非显影记录性保护层，在把形成前述感光层及前述保护层的各涂布液供给滑斗的各歧管后，从连通各歧管的开口压出到滑动面上使其一边形成重层液膜一边下流，并在卷挂在支承辊上的连续输送的前述基体上同步重层涂布前述重层液，其特征在于前述涂布液从前述歧管的一端向另一端供给，并把从前述开口的前述歧管至前述滑动面的长度制成从前述一端至另一端变短的形式。

20 形成本发明热显影感光材料感光层的感光层涂布液的要点在于因不胶化且在基体上涂布后流动性小而具有触变性，从开口先端的流出量在开口宽度方向（相当于基体上涂布的涂布膜的涂布宽度方向）中极为均一，不会产生涂布层膜厚不匀、条纹及斑点等涂布缺陷。

25 根据本发明，由于是把涂布液从歧管的一端向另一端供给且流到开口的压力损耗会从前述一端至另一端变小，能抵消由流到前述歧管的压力损耗产生的液压减小。在装置中，把从开口的歧管至滑动面的长度制成以从前述一端至前述另一端变短的形式。因此，因能从开口宽度方向（相当于涂布宽度方向）整体在滑动面上压出的涂布液流量均一，得到无涂布缺陷的良好的涂布层。这种情况下，感光层、保护层既可是单层也可以是复层，可以在感光层和保护层间设置防止接触的中间层。

30

本发明的涂布方法及装置因在感光层、保护层各涂布液主要溶剂为水的情况下也能得到良好的涂布层，不必要使用现有技术中所用的有机溶剂，不用担心环境污染。在此，在本发明的所谓溶剂水的涂布液溶剂（分散剂）中占重量的30%以上是水，高于重量的50%较好，最好是高于重量的70%。涂布液溶剂水以外的成分能用甲醇、乙醇、异丙醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、二甲基甲酰胺、醋酸甲酯等水溶性有机溶剂。

如上所述，根据本发明的热显影感光材料涂布方法及装置，能高效地形成感光层和保护层，能形成涂布层膜厚无不匀、条纹和斑点等涂布缺陷的高质量热显影感光材料。

另外，由于本发明热显影感光材料的涂布方法及装置在感光层、保护层的各涂布液的主要溶剂是水的情况下也能获得良好的涂布层，不必使用现有技术中所用的有机溶剂，不用担心污染环境。

附图说明

图1是说明本发明热显影感光材料涂布装置局部剖面图；

图2是说明滑斗歧管与开口关系的剖面图；

图3是说明滑斗歧管与开口关系的模式图；

图4是基体间接合带处接合的侧视图。

具体实施方式

下面参照附图详细说明本发明热显影感光材料涂布方法及装置的最佳实施形式。

图1表示本发明热显影感光材料涂布装置10并使用滑斗14的局部剖面图。作为热显影感光材料，结构上设置有在基体12上含有至少一种机酸银及至少一种疏水性聚合物乳胶用作粘合剂的一层以上感光层以及在该感光层相对前述基体侧面相反侧的面上至少由一种水溶性聚合物作为粘合剂的一层以上非显影记录性保护层，在本实施例中，以形成感光层、中间层和保护层三层同时涂布3种涂布液为例进行说明。

如图1所示，涂布装置10主要构成有滑斗14、与滑斗14对置的支承辊16、移动滑斗14的移动机构18、给基体12赋予静电荷的电晕放电装置20。

滑斗14上有分别用多个金属或陶瓷模块加工的且能用螺钉结合的、相对多种液布液在涂布的宽度方向中把涂布液分配压出到滑动面上的结构，即在滑斗14内部，在基体12被涂布的涂布液涂布方向中并列形成平行的3个歧管

22、22...，从各个歧管22至向下方倾斜的滑动面28形成开口30。并且，供给各歧管22的各涂布液是在歧管22处的涂布宽度方向中扩流后通过开口30在滑动面28上压出，并把涂布液下流到滑动面28上重合形成重层液膜A。下流到滑动面28上的重层液膜A在滑动面先端28A与卷挂在支承辊16上连续输送的基体12间隙中形成液滴36（涂布液液滞留珠），通过插入这种液滴36使基体12涂布。这时，由位于滑动面28第一下位处的歧管22供给形成感光层的涂布液，由正中间的歧管22供给形成中间层的涂布液，由位于第一上位处的歧管22供给形成保护层的涂布液。并且，在基体12上涂布形成的多层涂布膜B从近基体12侧依次为感光层、中间层、保护层。

10 如图2和图3所示，在上述滑斗14中，涂布液是从歧管22的一端a入口通过供应管38供给的，并且流向歧管22的另一端b（入口的相对侧）。从而使涂布液在涂布宽度方向中扩流。并且，从开口30的歧管22至滑动面28的长度（L）是以从一端a至另一端b变短的形式形成的。从而因流过开口30时的压力损耗是从一端a至另一端b变小的，能抵消流到歧管22时的压力损耗所产生的液压减小。即一方面歧管22一端a侧涂布液的液压比另一端b侧液压变高的部分在流过开口30时压力损耗变大；另一方面歧管22另一端b侧涂布液的液压比一端a侧液压变小的部分在流过开口30时压力损耗变小。并且，从开口先端32下流的流量在开口30宽度方向中能变均一。这时，开口30的长度（L）的变化从一端a向另一端b既可以是直线变化也可以是二次曲线变化，二次曲线因从开口先端32的下流量在开口30的宽度方向中容易变均一也是可以的。作为开口30的缝隙尺寸可以为0.1-1mm，最好为0.3-0.6mm。另外，一端位置中开口30的长度（L1）可以是30-100mm，同时，在一端位置中开口30的长度（L1）与另一端位置中开口30的长度（L2）的差（L1-L2）在涂布宽度为1m的情况下可以小于10mm。

25 如图2所示，歧管22另一端端面形状形成沿涂布液流动方向向上倾斜的。所以，由于能把歧管22另一端b中涂布液流顺利地导入开口30，涂布液流不会在歧管22的另一端处滞留。并且，能使从开口先端32下流的流量在开口30的宽度方向中成均一层。为了在歧管22的另一端b上形成上述端面形状，通过在歧管22的另一端b上设置使端面34A形成带状或弯曲状栓34来实现的。不过30 要实现更顺利的涂布液流最好为弯曲状。

另外，在开口先端32（出口部）上，如图3所示，设置接近滑动面28渐变大的扩径部33。相对开口长度（L）为30-100mm的扩径部33自滑动面28的长度（D）可以为2-10mm，最好为4-8mm。扩径部33的最大间隙（开口先端的间隙尺寸）可以为1-5mm，最好为2-4mm。所以，能使涂布液从开口30到滑动面28上压出的速度（或动压）减小。而且位于滑动面28下游处从开口30压到滑动面28上的涂布液能阻挡从滑动面28上游下流的涂布液流而使其重层。所以因光滑形成涂布液重层液膜A，能顺利地进行流过滑动面28的重层液A流动。

如图2所示，在滑斗14上通过限制涂布液流动范围达到规定涂布宽度的目的，在开口30的两端部及滑动面28的两端部上设置有规定涂布宽度的一对开口限定板40、40以及一对滑动面限定板42、42。滑动面限定板42上接触涂布液的面42A相对滑动面28是不垂直的而是倾斜成钝角的。作为钝角的倾斜角度（ α ）可以为 110° - 150° 。因此，能防止基体12上涂布形成多层涂布液膜B两端部比中央部的涂布变厚。

另外，滑动面28相对于铅直方向的倾斜角度是 60° - 80° 。该角度低于 60° 时重层液膜A流中产生波纹使重层液膜A不稳定，而超过 80° 时带有触和性的感光层用涂布液在滑动面28处不能下流。

另外，如图1所示，流在滑动面28上的重层液膜A接触基体12在涂布点（O）中的基体接触线46与滑动面28间的角度（ β ）可以是 55° - 85° 。该角度 β 低于 55° 时在滑斗14与基体12间隙中形成液滴36变形大，产生所谓的‘肋现象’（Ribbing现象），出现涂布波纹。相反，该角度超过 85° 时会使能在支承辊16上方设置涂布点（O）的涂布装置的结构变复杂。另外，滑动面先端28A端面的倾斜与前述基体接触线46间的角度（ γ ）可以低于 20° 。当该角度 γ 超过 20° 时重层液膜A上邻近滑动面28感光层下面的接触线不能固定在前端28A端面的棱线处。所以，形成重层液膜A的感光层涂布液滑动面先端28A中的接触线不是直线状，这是由于基体12上涂布形成的多层涂布膜B中感光层膜厚分布的原因和产生条纹之故。

另外，从邻近基体12最下层的感光层至最上层保护层构成多层的各涂布液表面张力在上层平衡表面张力及动态表面张力常会比下层平衡表面张力及动态表面张力小。这样由于从邻近基体12最下层至上层中各层涂布液表面张力依次会变小，能防止滑动面28或者基体12中下层最上层的表面中出现所谓

的‘缓冲现象’。因此，能使在滑动面28上流动的重层液膜A及在基体12上涂布形成的多层涂布膜层B的重叠稳定。

另外，如图1所示，在滑斗14上形成由滑斗14、支承辊及小室成形部件50围成的减压室52，减压室52连接着压气机53或吸气风扇。通过对该减压室52
5 减压，能使液滴36下方变成负压而使液滴36稳定。

另外，滑斗14及减压室52搭载在移动台54上，利用移动机构18使移动台54对着支承辊16进退移动，同时控制这种移动速度。另外，在本实施形式中，虽然只说明了使滑斗14移动，但也可使支承辊16移动。

另外，在用滑斗14和支承辊16在基体12上使涂布液涂布向前中，由电晕
10 放电装置20给基体12至少一个涂布面上赋予电荷。电晕放电装置20是由配置在基体12涂布面侧的放电电极68、与夹持基体12的放电电极68对置的接地辊70、附加在放电电极68与接地辊70间并使电晕放电的高压直流电源72构成。所以，在基体12的涂布面上携带正向或负向任一电荷后在基体12的涂布面上产生电压。另外，在本实施形式中，虽然是以电晕放电装置20为例说明的，
15 但也可以不使支承辊16接地且形成使其表面绝缘覆盖的结构后使支承辊16上赋有高电压而使液滴36起静电场作用。

在此，涂布开始时为了使滑斗14的滑动面28流下的涂布液一次涂布在基体12上变为重层液膜A，也可定时把在基体12上涂布形成的多层涂布液膜B厚度加大。

另外，作为把使用中的基体12与下一个要使用的基体12连接起来的方法，如图4(a)、(b)所示，广泛应用着利用接合带74的基体12‘平接接合’
20 方法。该基体12的接合部80通过滑斗14和支承辊16的间隙时由于滑动面先端28A与基体12的间隙突然变化，在滑动面先端28A与基体12间形成的液滴36的位置突然变动，所以，容易产生使涂布液在基体12上不涂布的故障或涂厚的问题。
25

为了防止这种问题，有效的方法是降低减压室52压力的方法，在就要涂布的被涂布基体12表面上赋予静电荷或在支承辊16上赋予高电压使液滴36起静电场作用。

在降低减压室52压力的方法中，把涂布开始前减压室52的压力降得低于
30 正常涂布时的压力，在涂布开始时形成液滴36的同时，能有效地渐渐升高至正常涂布的压力。

另外，在基体12具有接合部80的情况下，在基体12的接合部80就要有效地通过滑动面先端28A与支承辊16的间隙时把减压室52的压力从低于正常涂布压力通过后渐渐升高返回为正常涂布压力。

5 在给支承辊16赋予高电压使液滴36起静电场作业的方法中，支承辊16上基体12表面电压可以为500-2000V。并且，在支承辊16上必须实施矾土等绝缘性陶瓷覆盖，使非接地的表面绝缘。

另外，作为防止涂布开始时厚涂，有效的方法是在滑动面28上重层液膜A形成后使滑斗14或支承辊16在沿相互接近方向移动的同时，在把涂布液就要涂布到基体12上时使移动速度变小。

10 另外，作为防止基体12的接合部80通过时滑斗14与基体12的间隙突变方法，有效的是在接合部80就要通过滑斗14与支承辊16间隙时扩展滑斗14或支承辊16中的微小距离，例如以具体到不破坏液滴36的程度只按接合带74的厚度扩展前述间隙，接合部80通过后能恢复到正常涂布时的间隙宽度。

对于本发明中基体12的平接接合来说，为了防止涂布液浸透到基体12的连接部，在被涂布基体12的面上贴上接合带74。接合带74是把粘合剂74B层状附加在塑料等支持件74A上，厚度可以低于100 μ m，在基体12输送方向中的长度可以低于100mm。另外，在对基体12的两面涂布逐次涂布液的情况下，可以在基体12的两面上贴上接合带74。此外，为了防止基体12的接合部80厚度突变，可以把基体12各面上贴接合带74的基体输送方向中长度不同于图4(b)所示的长度。

下面说明可以构成本发明热显影感光材料的感光层形态。

能用于本发明的有机酸银可以是含有还原性银离子的任何有机物质。可以是有机碳酸银盐，特别是长链（碳原子数为10-30，最好为15-28）脂肪酸银盐。供银物质可以为形成显影形成层（感光层）重量的5-70%。这类例子虽然可以是脂肪酸银盐或芳香酸银盐，但并不限于此。作为脂肪酸银盐的例子，可以是山俞酸银、硬脂酸银、油酸银、月桂酸银、己酸银、肉豆蔻酸银、棕榈酸银、马来酸银、富马酸银、酒石酸银、亚油酸银、酪酸银及樟脑酸银以及这些物质的混合物。

对能用于本发明的有机酸银的形状没有特殊的限制。

能用于本发明的有机酸银可以是能脱盐的，作为脱盐方法没有特殊的限制，可以用公知的方法，最好使用离心过滤、吸引过滤、限外过滤、凝聚成块水洗等公知的过滤方法。

能用于本发明的有机酸银粒子体积小，为了得到不凝聚的粒子，使用用分散剂形成固体微粒子分散物的方法。使有机酸银固体粒子分散化的方法，
5 可以用利用分散助剂的公知微细化装置（如球磨机、振动球磨机、行星球磨机、砂磨机、胶体磨机、喷射式磨机、辊式磨机、高压均化器），可以机械分散，最好是用高压均化器。

使用分散剂使有机酸银固体微粒子化时，例如，可以适当地选用聚丙烯酸、丙烯酸的共聚物、马来酸共聚物、马来酸单酯共聚物、丙烯酰基异丁烷磺酸共聚物等合成的阴离子聚合物；羧甲基淀粉、羧甲基纤维素等半成合阴离子聚合物；海藻酸、果胶酸等阴离子聚合物；特开昭52-92716、W088/04794等记载的阴离子表面活性剂、特愿平7-350753记载的化合物或公知的阴离子性、非离子性、阳离子性表面活性剂或其它聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙甲基纤维素等公知的聚合物，或明胶等天然存在的高分子化合物。
10
15

本发明的有机酸银可以使用所希望的量，用每 1m^2 热显影材料表示的涂布量中银量可以为 $0.1\text{--}5\text{g}/\text{m}^2$ ，最好为 $1\text{--}3\text{g}/\text{m}^2$ 。

本发明在使用有机酸银的同时可以使用感光性卤化银。

本发明中感光性卤化银形成方法可以是本领域所知的方法，例如，可以使用《分散反射研究》（リサーチディスクロージャー）1978年6月的第17029号及美国专利号为3700458中记载的方法。作为能用于本发明的具体方法，可以使用在调制的有机酸银中附加含有卤素化合物而使有机酸银中的部分银用卤化银代替的方法，或者给明胶或其它聚合物溶液中附加供银化合物及卤素供给化合物而调制感光性卤化银粒子与有机酸银混合的方法。最好能使用本发明中后一种方法。为了降低并抑制显影形成后的白条，感光性卤化银粒子的大小可以小一些，具体来说可低于 $0.20\ \mu\text{m}$ ，在 $0.01\ \mu\text{m}\text{--}0.15\ \mu\text{m}$ 较好，最好为 $0.02\ \mu\text{m}\text{--}0.12\ \mu\text{m}$ 。这里所谓的粒子大小在卤化银粒子为正方体或八面体的正常晶体情况下是指卤化银粒子的棱长；而在卤化银粒子为平板状粒子的情况下是指把主表面投影面积换算成同面积园形图象的直径。作为本发明的卤化银粒子形状，最好是正方体、平板状。在使用平板状卤化银粒子的情况下
20
25
30

平均长宽比可以为100: 1-2: 1, 50: 1-3: 1较好。作为感光性卤化银的卤素组成没有特殊的限定, 可以使用氯化银、氯溴化银、溴化银、碘溴化银、碘氯溴化银、碘化银任意一种。本发明中最好使用溴化银、碘溴化银。特别是碘溴化银, 碘溴化银的含量可以为0.1%-40%摩尔, 为0.1%-20%摩尔较好。

5 本发明的感光性卤化银粒子可以含有铯、铷、钕、钐、铕、铈、钆、水银或铁中选出的金属络合物至少一种。这种金属络合物既可以是一种也可以是同种金属或不同金属络合物两种以上并用。含有量相对1摩尔银可以为1n (纳) 摩尔至10m (毫) 摩尔, 最好为10n (纳) 摩尔至100 μ (微) 摩尔。作为金属络合物结构可以使用特开平7-225449号等记载结构的金属络合物。对于钆、
10 铁化合物来说, 可以使用六氰类金属络合物。作为具体的例子列出的有铁氰酸离子、亚铁氰酸离子、六氰钴酸离子等, 但并不限于此。卤化银中的金属络合物既可以是均一的也可以是核部浓度高或壳部浓度高, 并没有特殊的限定。

可以使本发明中的感光性卤化银粒子化学敏感。作为化学敏感的方法可以
15 使用本领域共知的硒敏感法、碲敏感法。还可以使用含金化合物或白金、钯、铱化合物等贵金属敏感法或还原敏感法。作为本发明感光性卤化银的使用量相对1摩尔有机酸银的卤化银可以为0.01-0.5摩尔, 0.02-0.3摩尔较好, 最好为0.03-0.25摩尔。

有机酸银还原剂可以是把银离子还原成金属银的任意物质, 用有机物质
20 比较好。可以用苯妥英、对苯二酚及邻苯二酚等现有技术中使用的照相显影剂, 也可以使用品他托酚 (ヒンダードフェノール) 还原剂。还原剂相对显影形成层面中1摩尔银含量可以为5-50% (摩尔), 含有10-40% (摩尔) 较好。还原剂附加层是显影形成层面以外的层也可以。在附加为显影形成层以外层的情况下, 相对1摩尔银的使用量可以多到10-50% (摩尔)。另外, 还原剂也
25 可以诱导为在显影时具有有效功能, 或者还原剂是前驱体原物。

使用有机银盐的热显影感光材料中广泛的还原剂公开的有日本公开号特
开昭46-6074、47-1238、47-33621、49-46427、49-115540、50-14334、50-36110、
50-147711、51-32632、51-1023721、51-32324、51-51933、52-84727、55-
108654、56-146133、57-82828、57-82829及特开平6-3793; 美国专利号
30 3667958、3679426、3751252、3751255、3761270、3782949、3839048、3928686、
5464738; 独联体专利号2321328; 欧洲专利号692732。

本发明的还原剂可以是采用溶液、粉末、固体微粒子分散物等任何方法附加的。固体微粒子分散可以采用公知的微细化装置（如球磨机、振动球磨机、行星球磨机、砂磨机、胶体磨机、喷射式磨机、辊式磨机等）。另外，在固体微粒子分散时也可以使用分散助剂。

- 5 为了提高图像质量附加作为调色剂的公知附加剂会提高光学浓度。即使是调色剂会产生黑色银显影也是有利的。调色剂相对显影形成层面中1摩尔银的含量可以为0.1-50%（摩尔），为0.5-20%（摩尔）较好。另外，还原剂也可以诱导为在显影时具有有效功能或是前驱体原物。

10 使用有机银盐的热显影感光材料中广泛使用的调色剂公开的有日本公开号特开昭46-6077、47-10282、49-5019、49-5020、49-91215、50-2524、50-32927、50-67132、50-67641、50-114217、51-3223、51-27923、52-14788、52-99813、53-1020、53-76020、54-156524、54-156525、61-183642、及特开平4-56848、特公昭49-10727、54-20333；美国专利号3080254、3446648、3782941、4123282、4510236；英国专利号1380795；比利时专利号841910。

- 15 本发明的调色剂可以是采用溶液、粉末、固体微粒子分散物等任何方法附加到感光层、保护层或中间层任意层中的。固体微粒子分散可以采用公知的微细化装置（如球磨机、振动球磨机、行星球磨机、砂磨机、胶体磨机、喷射式磨机、辊式磨机等）。另外，在固体微粒子分散时也可以使用分散助剂。

- 20 本发明的感光层含有下述疏水性聚合物乳胶（以下称作聚合物乳胶）的量占感光层整个粘合剂重量的50%以上。本发明的聚合物乳胶参见《合成树脂乳剂》（奥田平、稻垣宽编辑，高分子刊物出版社出版（1978））、《合成乳胶的应用》（杉村孝明、片冈靖男、铃木聪一、笠原启司编辑，高分子刊物出版社出版（1993））、《合成乳胶化学》（室井宗一著，高分子刊物出版社出版（1970））。

作为本发明的聚合物乳胶除了通常均一结构的聚合物乳胶外，也可以使用核/壳型乳胶。这种核和壳的情况是变化玻璃化转移温度情况下产生的。

- 30 本发明聚合物乳胶最低制膜温度（MFT）为-30℃-90℃，在0℃-70℃更好。为了控制最低制膜温度可以附加上制膜助剂，制膜助剂是可塑剂的话可以用使聚合物乳胶的最低制膜温度降低的有机化合物（通常用的有机溶剂），

如前述《合成乳胶化学》（室井宗一著，高分子刊物出版社出版（1970））记载的。

用于本发明聚合物乳胶的聚合物种类可以是丙烯酸树脂、醋酸乙酯树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、橡胶类树脂、氯乙烯树脂、偏二氯乙烯树脂或它们的共聚物。

聚合物既可以是直链聚合物也可以是支链聚合物，还可以是交联型聚合物。作为聚合物既可以是单一的单体聚合的或同聚物，也可以是二种以上单体聚合的异聚物。

异聚物既可以是随机异聚物也可以是成组异聚物。聚合物的分子量平均为5000-1000000，在10000-100000较好。分子量过小感光层的力学强度不好，分子量过大制膜性不良。

本发明所用聚合物乳胶类聚合物在25℃、60%RH下的平衡含水量重量低于2%，低于1%的物质更好。虽对平衡含水量的下限没有特殊的限定，但可以为重量的0.01%，为重量的0.03%更好。例如，定义平衡含水量及测定方法可以参照《高分子工学讲座14，高分子材料试验法》（高分子学会编，地人书馆出版）。

本发明所用聚合物乳胶的具体例子可以是以下物质：异丁烯酸甲酯/乙基丙酯/甲基丙烯酸共聚物乳胶、异丁烯酸甲酯/2乙基己基丙烯酸酯/苯乙烯/丙烯酸共聚物乳胶、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸共聚物乳胶、苯乙烯/丁二烯/二乙基苯/甲基丙烯酸共聚物乳胶、异丁烯酸甲酯/氯乙烯/丙烯酸共聚物乳胶、偏二氯乙烯/乙基丙酯/丙烯腈/甲基丙烯酸共聚物乳胶等。

这些聚合物既可以单独使用也可以根据需要混合使用二种以上。本发明使用的上述聚合物乳胶占显影形成层整个粘合剂重量50%以上，使用上述聚合物乳胶占重量的70%以上更好。

本发明的感光层中也可以根据需要附加占整个粘合剂重量50%以下的水溶性聚合物，这类水溶性聚合物可以是明胶、聚乙烯醇、甲基纤维素、羟甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基甲酰纤维素等。这些水溶性聚合物的附加量占显影形成层整个粘合剂重量的30%以下更好。

本发明感光层整个粘合剂量为0.2-30g/m²，为1-15g/m²更好。另外，作为本发明感光层的粘度特性或触和性，例如，剪切速度为0.1/s时粘度为300（毫帕秒，以下相同）-30000mPa·s，剪切速度为1000/s时粘度为1mPa·s-

100mPa·s。这些涂布液的粘度测定可以使用任何装置，本发明中是使用粘度计生产（レオメトリツクスファーマーイースト）株式会社制的RFS流体分光仪在25℃下测定的。

在本发明的感光层中也可以根据需要附加敏感色素、还原剂、调色剂、
5 过度感光防止剂等。另外，在本发明的显影形成层中还可以附加用于调整色调的染料、用于交联的交联剂、改良涂布性的表面活性剂等。

作为本发明使用的敏感色素可以是在吸附卤化银粒子时在期望波长范围内能具有使卤化银粒子分光敏感功能的物质。可用的敏感色素有花青素染料、对花青素染料、络合式花青素染料、络合式对花青素染料、混合式花青素染料、
10 料、苯乙烯基染料、半花青素染料、氧化环己醇染料、半氧化环己醇染料等。本发明使用的有效敏感染料如所引用文献《RESEARCH DISCLOSURE》第17643IV-A项（1978年12月第23页）、第1831X项（1979年8月第437页）中记载的染料。

能用于本发明中间层的聚合物材料可以使用非离子性水溶聚合物，把水溶性乳胶用在粘合剂中混合成有机酸银层涂布液，不会凝聚或显著增加粘度，
15 更不用说可以使用能形成膜的种类。

作为非离子性水溶聚合物，可以使用聚乙烯醇、变性的聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、葡聚糖、聚乙二醇、聚乙二醇和聚丙烯乙二醇的混合共聚物等，使用聚乙烯醇类比较好，特别是使用聚乙烯醇。

20 作为聚乙烯醇，皂化度可以为80-99.9%，聚合度可以为300-2400。

作为中间层的上述聚合物涂布量，用热显影材料每1m²的量表示，干膜可以为0.1-3.0g/m²，最好为0.2-2.0g/m²。达到这种涂布量就能提高表面的改良效果。相对该量涂布量不足时不能获得能改良表面上中间层功能的效果，涂布量过多粘着性或密粘性不良，干燥过度会降低生产率，因涂布液粘度变高
25 涂布面表现不良。

在涂布溶剂为水的情况下可以加入与水相溶的有机溶剂。不过水的重量要高于30%，高于50%较好，最好高于70%。涂布液的聚合物浓度是重量的2-20%，涂布液网状（Wet）涂布量为2-30ml/m²，涂布液粘度是5-200mPa·s。该粘度是用东京计量器公司制造的B型粘度计在40度下测定的。

在中间层中，也可以附加种种附加剂。作为能附加的物质，可以是调色剂或过度感光防止剂等与显影有关的化合物，例如可以举出例子有酞嗪或酞酸铵等，但并不限于于此。

为了保护本发明的感光层可在外侧设置保护层。作为保护层的粘合剂，
5 是能用水来涂布的粘合剂，可以使用的有明胶、聚乙烯醇、羟基丙酰纤维素、甲基纤维素、羟丙基甲酰纤维素、羟丙基乙酰纤维素、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、葡聚糖等。

在本发明最佳实施形式中用水进行重层涂布时，因感光层不会凝固，为防止干燥时产生风纹可以使用明胶，特别使用凝固快且脱灰的明胶效果更好。

10 根据需要保护层可以为二层，在最佳实施形式中，可以设置有近有机酸银层的涂布液形成层和在最外层上附加粘着剂的保护层，该涂布液中附加有紫外线吸收剂和/或疏水聚合物乳胶，在无论哪一层中都可以附加上与显影有关的调色剂等附加剂、膜面PH调节剂以及所需的硬膜剂。

保护层中粘合剂的涂布量每层为0.1-3.0g/m²，最好为0.2-2.0g/m²。作为
15 为粘度特性，在40℃条件下可以为5-100mPa·s，为10-50mPa·s更好。

也可以在最外的保护层上使用任何防止附着材料。例如，防止附着的材料可以是蜡、硅粒子、含有苯乙烯带弹性的块式共聚物（如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯）、醋酸纤维素、醋酸纤维素丁酯、纤维素丙酸酯及它们的混合物。

20 本发明中所谓‘溶剂为水’的涂布液溶剂（分散剂）中加入的水量可以高于重量的30%，高于重量50%较好，最好高于重量70%。作为涂布液溶剂中除水以外的成分可以用甲醇、乙醇、异丙醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、二甲基甲酰胺、醋酸乙酯等能与水相混溶的有机溶剂。

25 符号说明

10...涂布装置；12...基体；14...滑斗；16...支承辊；18...移动机构；20...电晕放电装置；22...歧管；28...滑动面；30...开口；32...开口先端；33...扩径部；34...栓；36...液滴；40...开口限定板；42...滑动面限定板；52...减压室；53...压气机；54...移动台；68...放电电极；70...接地辊；72...高压直流电源；
30 74...结合带；80...接合部

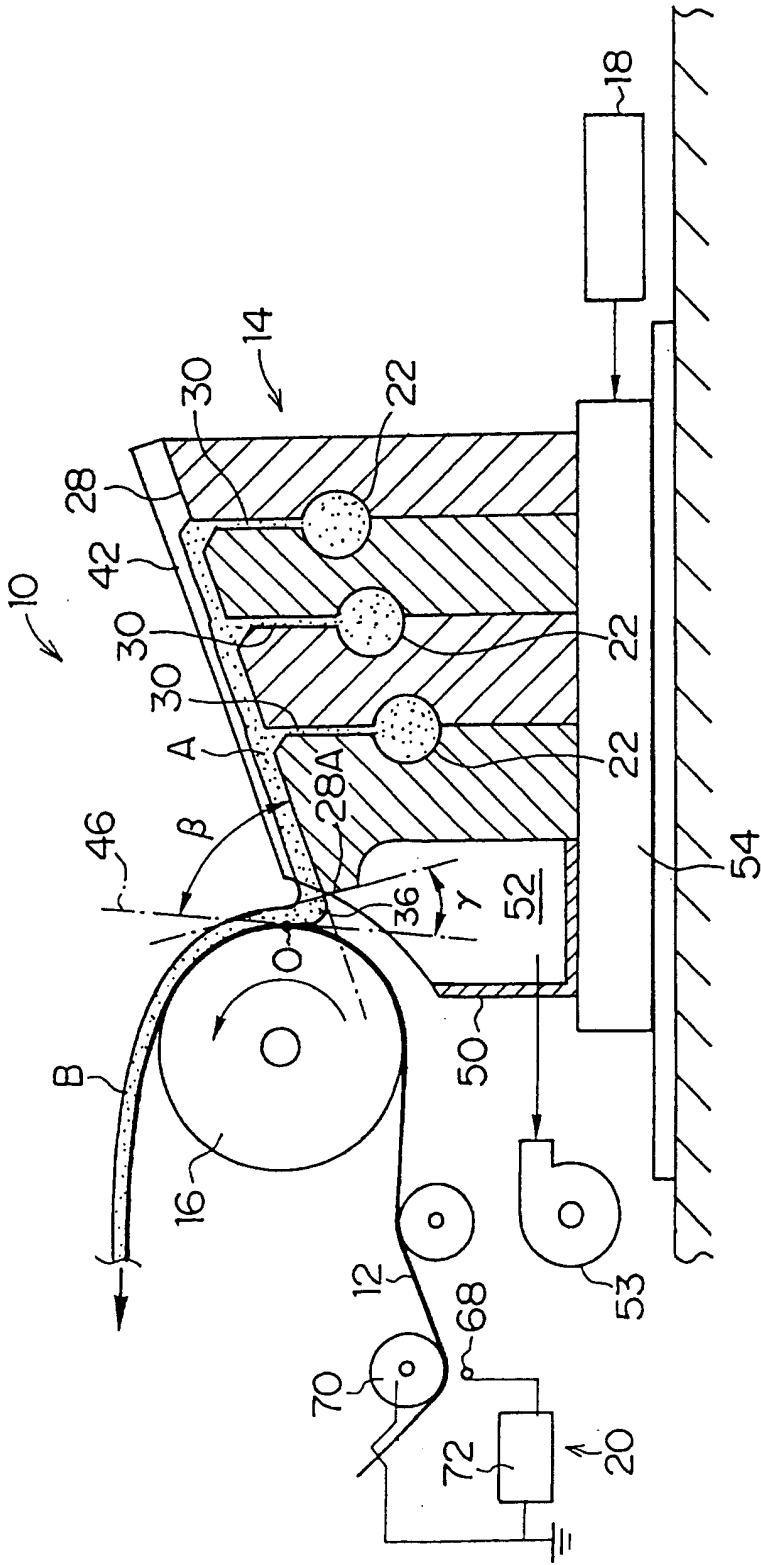


图 1

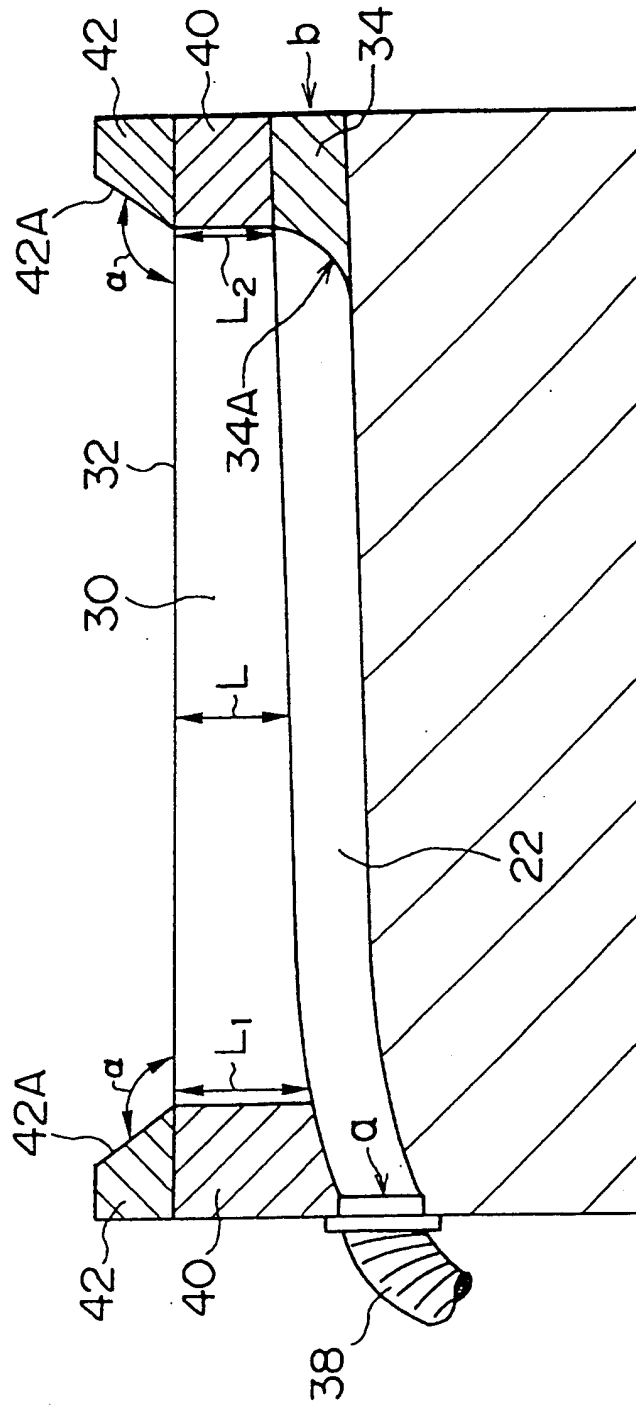


图 2

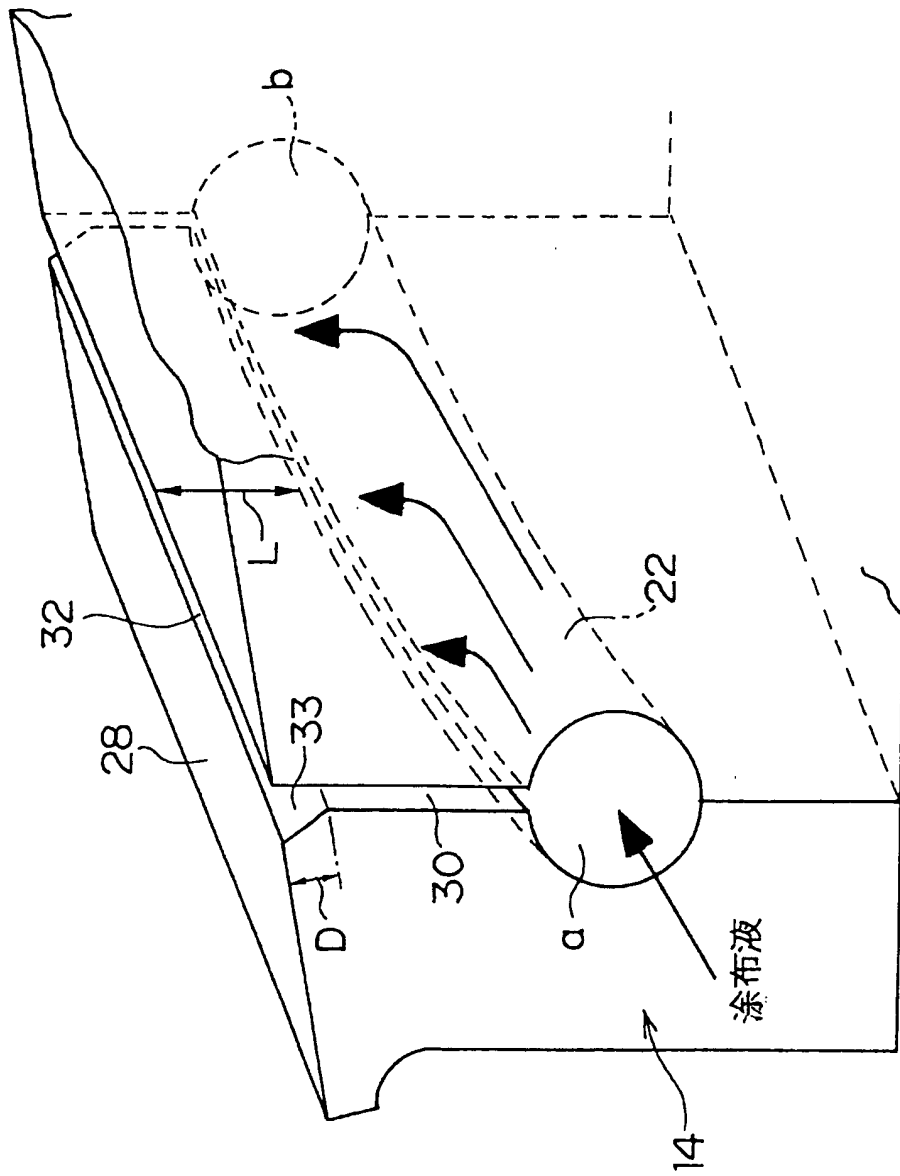


图 3

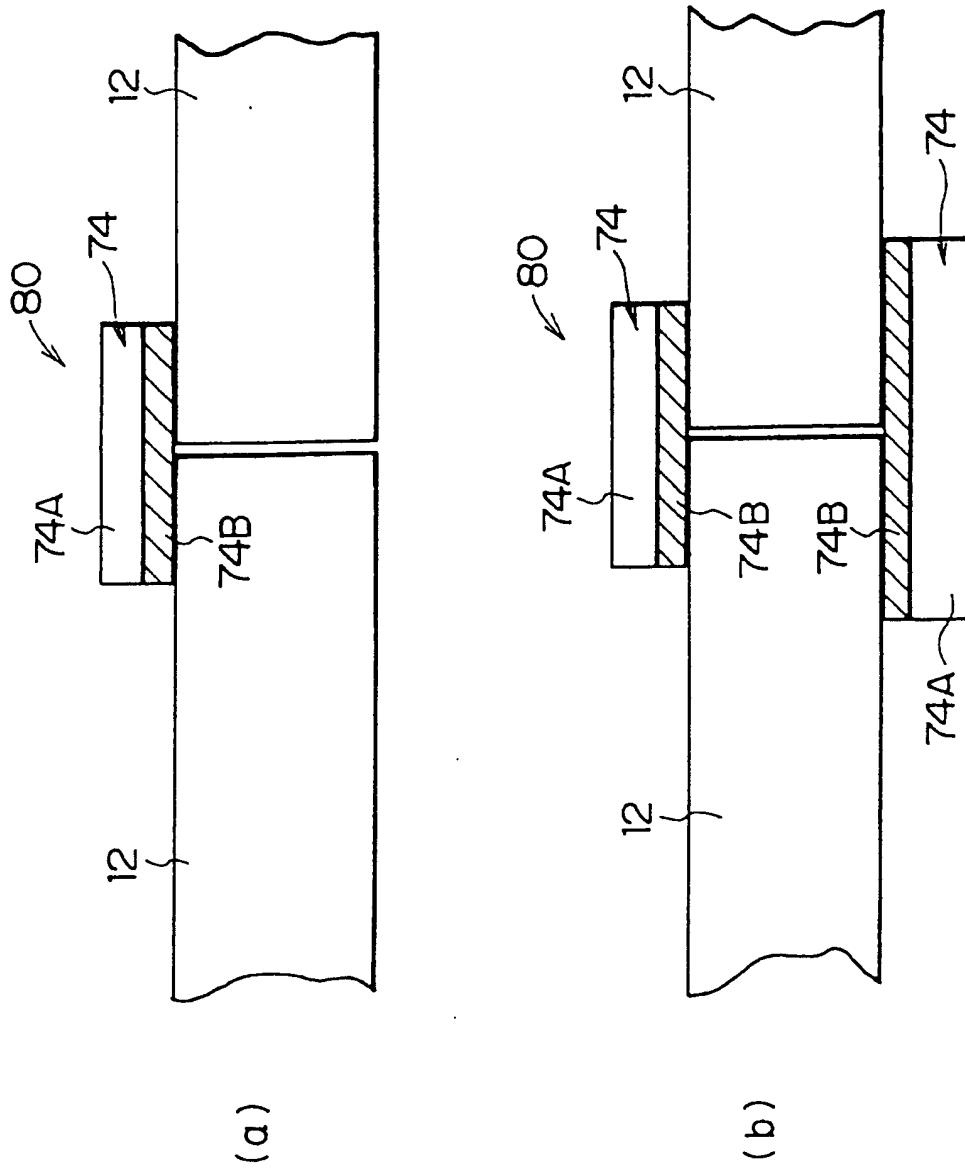


图 4