



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88108457.3

[51] Int.Cl⁴
G03C 1/68

[43] 公开日 1989年7月5日

[22] 申请日 88.10.26

[30] 优先权

[32] 87.11.27 [33] US [31] 125,963

[71] 申请人 米德公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 保罗·C·阿戴尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 周中琦

G03C 1/733

说明书页数: 12 附图页数:

[54] 发明名称 含光还原染料和硫醇的光致固化组分

[57] 摘要

本发明提供一种自由基加成聚合材料, 光还原染料和硫醇所组成的染色敏化的光致聚合组分。

<37>

权 利 要 求 书

1 一种染色敏化的、可光致聚合的组分，其特征是包括一种自由基加成聚合材料，一种光还原染料和一种硫醇。

2 如权利要求1所述的染色敏化的光致聚合组分，其特征是所述的自由基加成聚合材料是一种乙烯化的未饱和化合物。

3 如权利要求1所述的染色敏化的光致聚合组分，其特征是其中所述的光还原染料选择由可光还原的甲川，聚甲川，二芳基甲烷，二氢吡啶，噻嗪，吡啶，咕吨，噁嗪，吡啶，花青，蒽化青和半花青染料组成的基团。

4 如权利要求1所述的染色敏化的光致聚合组分，其特征是所述的光还原染料是一种花青染料。

5 如权利要求1所述的染色敏化的光致聚合组分，其特征是所述的花青染料是一种甲川或聚甲川染料。

6 如权利要求1所述的染色敏化的光致聚合组分，其特征是所述的硫醇是一种杂环硫醇。

7 如权利要求1所述的染色敏化的光致聚合组分，其特征是所述的组分还包括一种自氧化剂。

8 如权利要求7所述的染色敏化的光致聚合组分，其特征是所述的自氧化剂是N，N-二烷基苯胺。

9 一种光敏材料包括—在其表面上有一层染色敏化的光致聚合组分的载体，其特征在于所述的组分包括一种自由基加成的可聚合或可交链的材料，一种光还原染料，和一种硫醇。

10 一种光敏材料包括—在其表面上有一层微胶囊的载体，其特征在于所述的微胶囊具有与其结合的成象剂，并含有一种包括

有一种染色敏化的光致聚合组分的内相，所述的组分由一种自由基加成可聚合的或可交链的化合物，一种光还原染料，和一种硫醇组成。

含光还原染料和硫醇的光致固化组分

本发明涉及新型的光致固化组分和采用该组分的光敏材料。尤其是有关含有光还原染料和硫醇作为光阻聚剂的自由基加成聚合组分。

米德 (Mead) 公司的美国专利 U . S . 4 , 3 9 9 , 2 0 9 和 U . S . 4 , 4 4 0 , 8 4 6 描述成象材料和处理方法。该方法是通过曝光控制由含有一种光固化组分的微胶囊中释放成象剂以形成图象。成象材料曝露于光化辐射, 并受到均匀的破裂力, 例如压力的作用是可成象的。典型地, 成象剂是一种带色的预固化体, 从微胶囊释放预固化体, 并与显象剂作用而形成可见的图象。

在设计商业上可取的全色成象材料时所遇到的问题之一是大部分光固化组分对相当短的波长带是敏感的。在大部分情况下, 许多组分对紫外辐射或兰光是敏感的。对绿光或红光敏感的组分的数量很少。

在美国专利 U . S . 申请号 3 3 9 , 9 1 7 和美国专利 U . S . 4 , 5 7 6 , 8 9 1 中描述采用光固化微胶囊的全色光敏材料, 这些材料包括一含有三组光固化微胶囊的光敏层, 微胶囊的每一组对辐射的不同波段敏感, 它包含深兰, 品红和黄色的成象剂。在这些微胶囊中, 所采用的引发剂的吸收光谱绝不会是完全分立的, 其吸收曲线总是有某种程度的重叠, 因此必须仔细地控制曝光条件以避免交叉曝光。

至少, 希望把光固化组分的灵敏度扩展到较长的波长, 尤其希望使光固化组分的灵敏度扩展到整个可见光谱, 凭借把灵敏度扩展

到可见光谱范围，可以减少引发剂吸收光谱的重迭量。当把灵敏度扩展到整个可见光谱区时，可得到一种全色系统。

染色敏化的光聚合组分是公知的已有技术，伊顿 (Eaton) 对此作出极好的归纳 (见“染色敏化的光聚合作用”，*Advances in Photochem*, V. 13, P. 427—487)。通常，染色敏化的光致聚合组分包括一种可光还原或可光氧化的染料，和一种该染料用的还原剂或氧化剂。由奥斯特 (Oster) 在美国专利 U.S. 2, 875, 047 中提供一种染色敏化的光致聚合组分的早期例子。其中提到的组分包括乙烯基化合物，一种光还原染料和一种还原剂。典型的染料有孟加拉玫瑰 (Rosebengal)，罗丹明 B (Rhodamine B)、亮绿 (Brilliant Green) 和劳氏紫 (thionine)，典型的还原剂是氯化亚锡 (Stannous Chloride)、抗坏血酸 (ascorbic acid)，谷胱甘肽 (glutathione)，烯丙基硫脲 (allyl thiourea) 和肼 (hydrazine)。其它染色敏化组分的例子分别在 U.S. 3, 488, 269, U.S. 3, 573, 922, U.S. 3, 531, 281 和 U.S. 3, 650, 927 等美国专利中提到，并公开了一种光还原染料和砷的化合作用。

本发明涉及由自由基聚合材料，如乙烯化的未饱和化合物，光还原染料和硫醇组成的染色敏化的光致聚合组分。本发明的染色敏化的光致聚合组分可用于先前已被使用过的光致聚合组分的那些应用中，包括如光致抗蚀剂，光粘合剂的组分中，以及用在美国专利 U.S. 4, 390, 209 U.S. 4, 440, 846 中所描述的成象系统中，和由 1982 年 1 月 18 日提交的申请号为

3 3 9, 9 1 7 的美国专利申请中所描述的全色成象系统中。

鉴于上述，本发明的进一步公开在于光敏材料包括一种载体，该载体的表面上有一层前面提到过的染色敏化的光致聚合组分。这种光敏材料常用于印刷或印刷电路中的形成聚合物图象的过程中。

本发明进一步公开在于光敏材料包括一种载体，该载体的表面上有一层光敏微胶囊，微胶囊内具有内相包，内相包含由一种自由基聚合材料，例如乙烯化的非饱和化合物，光还原染料和硫醇组成的光固化材料。

本发明的另一个公开是一个包括一种在其表面上有一层光敏微胶囊的载体的全色成象系统，微胶囊包括有与深兰成象剂相结合的第一组微胶囊，与品红成象剂相结合的第二组微胶囊，以及与黄色成象剂相结合的第三组微胶囊。至少第一、第二和第三组微胶囊之一，其内相包括一种含有自由基聚合材料，光还原染料和硫醇的染色敏化的光固化组分。根据本发明的一种优选的实施例，第一，第二和第三组微胶囊分别对红、绿和兰光灵敏，而本发明的染色敏化的光致聚合组分至少用于第一，第二或第三组微胶囊的一组之中。有代表性地、本发明的染色敏化组分至少用于红光灵敏的或绿光灵敏的微胶囊中，也可能用于红、绿和兰光灵敏的微胶囊中。

在照相技术中熟知的光还原染料以及理论上的任何光还原染料应该可用于本发明，这些染料包括光还原的甲川，聚甲川，二芳基甲烷，二氢吡啶，噻嗪，吡啶，咕吨，噁嗪和吡啶染料。然而，花青，羰花青和半花青染料尤其被优选。用于本发明的具有代表性的染料的例子是 1, 1' - 二烷基 - 3, 3, 3', 3' - 四甲基吡啶羰花青卤化物和 1, 1' - 二烷基 - 3, 3, 3', 3' - 四甲基吡

咪二羰花青卤化物。

用于本发明中的硫醇通常可用分子式 (I) 表示:



此处, Z 代表完成一个 4—10 节单环或双环的杂环, 如苯并噁唑, 苯并咪唑, 苯并噻唑, 四唑等所需的原子数。

用于本发明的硫醇的代表性例子是巯基苯并噁唑、乙氧基巯基苯并噻唑、巯基苯并噻唑和 1—苯基—5—四唑。

通常, 用于光致聚合组分中的光还原染料, 其用量约为按 100 份乙烯未饱和化合物用 0.05~0.20 份。一般硫醇用量依据组分中染料的用量按化学计量使用。

在已有技术中, 自由基加成可聚合乙烯化未饱和化合物是已知的, 这样的化合物包括含有一个或多个乙烯化未饱和基团的单体, 例如乙烯基或丙烯基化合物, 或具有端接或侧接的未饱和乙烯的预聚物。具有代表性的例子包括多元羟醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 如三甲基丙烷, 季戊四醇, 以及类似物丙烯酸或甲基丙烯酸端接的环氧树脂, 丙烯酸或甲基丙烯酸端接的聚酯等。代表性的例子是乙二醇二乙酸酯, 乙二醇二甲酸酯, 三甲基丙烷三丙烯酸 (TMPA), 季戊四醇四丙烯酸, 季戊四醇四甲基丙烯酸, 双季戊四醇羟基戊元丙烯酸 (DPHPA), 己二醇—1, 6—二甲基丙烯酸和二乙基丙二醇二甲基丙烯酸。

当只能用染料和硫醇作本发明的光致聚合组分的引发系统时, 感光片的感光度变得十分慢, 并且观察到氧的引发作用。采用一种

与起到自氧化剂作用的引发剂结合的化合物是合乎需要的。自氧化剂是一种在自由基链反应过程中能消耗氧的化合物，常用的自氧化剂的例子是N，N-二烷基苯胺。本发明选用的自氧化剂浓度为乙烯化未饱和化合物的0.5%—10%。

所选用的N，N-二烷基苯胺的例子是在一个或多个邻位、间位或对位位置用下面的基团替代二烷基苯胺，这些基团是甲基、乙基、异丙基、t-丁基、3，4-二甲基、苯基、三氟化甲基、乙酰基、乙氧羰基、羧基、羧化物、三甲基硅甲基、三甲基硅、三乙基硅、三甲基锗基、三乙基锗基、三甲基锡烷基、三乙基锡烷基、n-丁氧基、n-戊烷基、戊羟基、羟基、乙酰基-羟基、甲硫基、乙硫基、异丙基硫基、硫基-(烷基-)、乙酰基硫基、氟、氯、溴、碘。

本发明所用的N，N-二烷基苯胺的代表性例子是：4-氰基-N，N-二甲基苯胺，4-乙酰氧-N，N-二甲基苯胺，4-溴-N，N-二甲基苯胺，乙基4-(N，N-二甲基氨基)苯甲酸盐，3-氟-N，N-二甲基苯胺，4-氯-N，N-二甲基苯胺，3-乙氧基-N，N-二甲基苯胺，4-氟-N，N-二甲基苯胺，4-甲基-N，N-二甲基苯胺，4-乙氧基-N，N-二甲基苯胺，N，N-二甲基硫基苯胺，4-氨基-N，N-二甲基苯胺，三-羟基-N，N-二甲基苯胺，N，N，N'，N'-四甲基-1，4-二苯胺，4-乙酰氨基-N，N-二甲基苯胺，等等。

所选用的N，N-二烷基苯胺在其邻位用烷基团取代，它们包括2，6-二异丙基-N，N-二甲基苯胺，2，6-二乙基-N，N-二甲基苯胺，N，N，2，4，6-戊甲基苯胺(PMA)

和 p - t -丁基-N, N-二甲基苯胺。

本发明的光固化组分可以采用常规的方法溶到载体上，并用作光致抗蚀剂，或采用光刻法以形成一种聚合物图象；或者使他们形成如美国专利 U.S 4, 399, 209 和 U.S 4, 440, 846 所描述的囊状物而用于控制成象剂的释放。通常，释放过程包括：以成象方式使光敏材料受到光辐射而曝光、微胶囊层受到一种均匀的破裂力，如压力、磨蚀、或超声能的作用，使由微胶囊出来的成象剂与显像剂作用。

可以用几种方法形成如申请号为 339, 917 的美国专利申请所述的彩色图象。如果微胶囊含有对红、绿和兰光灵敏的光敏组分，则可靠直接透射或反射成象，或采用图象处理方法而形成图象。图象处理可以包括相应于红、绿和兰成分的图象形成颜色分离（色分离），之后使光敏材料通过每一个色分离对下文将提到的 $\lambda-1$ ， $\lambda-2$ ，和 $\lambda-3$ 三个分立的辐射波段进行曝光。 $\lambda-1$ ， $\lambda-2$ 和 $\lambda-3$ 可以是红，绿，和兰色光。另一种方式是采用电子处理方法，使图象或要记录的物体通过一架邓恩（Dunn）或阵列式相机予以观视，采用电子学方法由相机的输出驱动相应于 $\lambda-1$ ， $\lambda-2$ 和 $\lambda-3$ 三种波长的曝光光源。还有一种方式是利用合成的方法产生图象，例如，一种计算机产生的图象。

至此的讨论已涉及到形成三色的全色图象，同样，形成四色图象也是可能的。例如，可以提供包含深兰，品红，黄色和黑色四色成象剂的微胶囊，这些成象剂对四种波长，如 $\lambda-1$ ， $\lambda-2$ ， $\lambda-3$ 和 $\lambda-4$ 有不同的灵敏度。

根据本发明，在一种全色系统中至少有一组微胶囊包含一种本

发明的光固化组分，其它组也可以含有这样一种组分，或许它们可以包含一种不同类型的光引发剂。

按照本发明的较佳实施例，提供了一种全色成象系统，其中微胶囊是分别对红、绿和兰光灵敏的。至少有一种，或可能所有的三种微胶囊内的光敏组分是由离子型染料化合物敏化的。为了达到最佳的色平衡，微胶囊分别在约450nm，550nm和650nm波长处是灵敏的（即具有 λ_{max} 值）。这样一种系统对用可见光源进行直接透射或反射成象是有用的，这样一种材料在进行彩色照相幻灯片的接触印刷和投射印刷中是有用的。它们也可用于利用合适波长的激光或笔形光源的电子成象过程中。

因为离子型染色化合物吸收波长大于400nm的光，所以它们是有色的。典型地，未曝光的染色化合物和成象剂一起呈现在成象区域内，因此在确定图象颜色时必须考虑化合物的颜色。但是，与成象剂相比，所用化合物的量是很少的，而有时曝光也会使化合物消色。

可以利用无碳纸领域中的已知技术将本发明的光固化组分密封在各种不同边壁的成型体中而形成囊状物。这些已知技术包括凝聚，界面聚合，一个或多个单体在油中的聚合作用，以及各种熔化，分散和冷却方法。为获得最大的灵敏度、提供高质量胶囊的形成胶囊的技术是很重要的。所形成的胶囊利用它们破裂的能力对其内相粘度的改变作出相应的响应。

已经有人利用亲水的成壁材料，例如明胶型材料，把油溶性材料密封成囊状物（见美国专利U.S. 2,730,456和U.S. 2,800,457），这种明胶型材料包括阿拉伯树胶，聚乙烯

醇，羧基甲基纤维素；间苯二酚—甲醛的壁形成体（见美国专利 U . S 3 , 7 5 5 , 1 9 0 ）；异氰酸盐的壁形成体（见美国专利 U . S 3 , 9 1 4 , 5 1 1 ）；异氰酸盐—多羟基化合物的壁形成体（见美国专利 U . S 3 , 7 9 6 , 6 6 9 ）；脲—甲醛的壁形成体，尤其是脲—间苯二酚—甲醛，其亲油性随着间苯二酚的添加而得以提高（见美国专利 U . S 4 , 0 0 1 , 1 4 0 , U . S 4 , 0 8 7 , 3 7 6 , 和 U . S 4 , 0 8 9 , 8 0 2 ）；三聚氰胺—甲醛树脂；羟脯氨酰基纤维素（见美国专利 U . S 4 , 0 2 5 , 4 5 5 ）；以及如美国专利 4 , 6 0 8 , 3 3 0 所描述的用果胶作系统改性剂所形成的 U F 胶囊。

最好选用具有低氧气渗透性的脲—间苯二酚和三聚氰胺—甲醛胶囊。

胶囊尺寸应该选择得使其具有最小的光衰减。本发明所用胶囊的平均尺寸在 1 ~ 2 5 微米范围内。一般规律是随着胶囊尺寸的下降图象分辨率提高。如果胶囊变得太小，则它们可能处于基质的孔隙或纤维中成为不能接近的，这些很小的胶囊可能因此受到基质的屏蔽而不能曝光。在受到压力或其它破裂手段作用时，胶囊也可能破裂而失效。鉴于这些问题，已经确定较佳的平均胶囊直径的范围约为 5 — 1 0 微米。但是，技术上胶囊尺寸的范围可达到人眼可见到的程度。

根据本发明，也可以采用一种开相系统来代替成胶囊状的系统。这可以由于将胶囊所包含的东西散布到遍布在基质上的粘合剂上成分离的微滴而实现。适合于本实施方式的涂料包括各种其粘度调节到与涂层中所要求分散程度相匹配的聚合物粘合剂。适用的粘合剂

是明胶，聚乙烯醇，聚丙烯酰胺，和丙烯酸类。在本说明书或从属权利要求中任何提及“胶囊”和“成胶囊”时，不管一种分立的胶囊壁是否存在，这些术语意味着包含开相系统的情况。

本发明的光敏材料可用来控制各种成象剂的相互作用。

在本发明的实施例中，胶囊可能包含一种良好的可见染料于其内相中，在这种情况下，通过使受压的曝光成象材料与普通纸或经过处理的、增加了与染料亲合性的纸相接触来形成图象。良好的染料是一种带色的染料，它不影响成象的光化学性能，例如，通过缓和引发剂的激发状态，或是降低了吸收或是使曝光的辐射衰弱的性能。

在本发明的最佳实施例中，通过一对显色材料、例如一种有色的预固化剂与一种彩色显影剂反应而形成图象。这两种材料的任一种可以用光固化组分形成胶囊，并起到图象形成剂的作用。通常，这些材料包括无色的供电子型的化合物，它们均是已有技术中公知的材料。这种色形成剂的代表性例子包括在其部分键上具有内酯，内酰胺，磺内脂，螺吡喃，酯或氨结构的无色化合物，例如三芳基甲烷化合物，双苯基酚化合物，螺吡喃化合物，咕吨化合物，荧烷，噻嗪化合物等等。常用的有结晶紫内酯和 Copiken X, IV 和 XI (Hilton-Davis 化学公司产品) 以及反应黄 (BASF 产品)。这些色形成剂可以单独使用、也可结合起来使用。

在无碳纸工艺中通常采用的显影剂材料也可以用于本发明中。明显的例子是采用粘土无机材料，如酸性粘土，活性粘土，活性白土等；有机酸，例如单宁酸，桔酸，桔酸丙酯等；酸性聚合物例如苯酚—甲醛树脂，苯酚—丙烯酸缩合树脂，至少具有一个羧基基团

的有机羧酸与甲醛之间的缩合物等；金属盐或芳香羧酸，如水杨酸锡，水杨酸锌，2 羟基萘甲酸锌，3，5 二元丁基水杨酸锌，3，5—2—(邻—甲基苯基)水杨酸锌，油溶的金属盐或苯酚—甲醛酚醛树脂(例如，见美国专利U . S 3，672，935；3，732，120，和3，737，410)如在U . S 3，732，120中公开的锌改性的油溶苯酚—甲醛树脂，碳酸锌等，以及它们的混合物。特别有用的显象剂被描述在1986年9月9日提交的申请号为U . S 905，272的申请文件中。

如美国专利U . S 4，399，209和U . S 4，440，846指出的，显象剂可呈现在光敏纸上(即所谓自含系统)，也可呈现在一张独立的显象纸上。

在自含系统中，显象剂可设置在微胶囊下的一种单层中(见U . S 4，440，846)。另一种情况是色形成体和彩色显影剂可以分别地密封在光敏胶囊中，曝光时处于图象位置的两种胶囊就破裂释放出色形成体和显影剂，它们混合而形成图象。再有一种情况是，显影剂可密封在非光敏性胶囊中，以便在处理时所有显影剂胶囊破裂而释放出显影剂，而是仅在未曝光或曝光不足的区域中色形成体胶囊才破裂，也只有在这些区域色形成体才与显影剂混合。还有另一种情况是将显影剂密封在光敏胶囊而色形成体密封在非光敏胶囊中。

本发明不必限于在内相具有成象剂的实施例，而这种成象剂也可以出现在分立胶囊的囊壁内，或开相系统的粘合剂内，或用于结合分立的胶囊用的粘合剂或涂层中，或设计成一种开相系统以便图象位置破裂的胶囊释放出一种作为成象剂的溶剂。实施例也可以被

想象成把染料或显色材料固定放置在胶囊壁或粘合剂中，靠胶囊破裂时与内相的相互作用来释放染料或显色材料。

用于微泡密封成象材料的最常用基质是一种透明的薄膜，因为它有助于获得均匀的显象特性。当然，也可以选用纸。其它选用的基质是一种反射性基质，如类似于镀铝的PET那样的金属化的聚合物薄膜。纸可以是一种大批生产的压实的原纸，或特殊等级的纸，如模压涂层纸，或铬滚轧的纸。可以使用的透明薄膜如聚丙烯对苯二甲酸盐。在本发明中也可以使用半透明的基质。在作印刷应用时可以使用传统的印刷的感光板基。

用以下非限定的例子对本发明作更详细的说明：

为说明这种引发剂系统，所进行的一系列“载片试验”如下：

制备一种由400克TMPTA和0.80克1, 1'-二丁基-3, 3, 3', 3'-四甲基吡啶青碘化物组成的储备液。在10克一份的这种储备液中加入0.4克一份的潜在高效猝灭剂。然后把所得的溶液在60℃时搅拌、直至猝灭剂溶解。溶液冷却后，把其一滴放置于二块显微镜的玻璃载片之间。用一个光源（用15W的F15T8-DG.E日光管，距样品六英寸，在样品和光源之间放置0.3 Wratten中性密度滤光片）对夹在二块玻璃片之间的光敏组分进行曝光，记下第一次明显的聚合作用所需的时间以及载片完全固定所需的时间。

平均时间（秒）

	第一次聚合	固 定
硫 醇		
二巯基苯并噻唑	4 1	4 4
1-苯酚-5-巯基四唑	3 5	3 7
不加硫醇	> 60	> 60

在第二轮试验中，一种已知的高效自氧化剂，N, N, 2, 4, 6-三戊甲基苯胺，被添加到上述三种溶液的每一种中，这种添加大大地提高了聚合速率，说明如下：

硫 醇	平均时间 (秒)	
	第一次聚合	固定
2-巯基苯并噻唑	13	15
1-苯酚-5-巯基四唑	10	11
不加硫醇	> 60	> 60