



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88106660.5

[51] Int.Cl⁴
G03C 1/30

[43] 公开日 1989年3月29日

[22]申请日 88.9.13

[30]优先权

[32]87.9.15 [33]US [31]097223

[71]申请人 米德公司

地址 美国俄亥俄

[72]发明人 保罗 C·爱德尔

[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 陈季壮

说明书页数: 8 附图页数:

[54]发明名称 表面含有热引发剂的接受片

[57]摘要

本发明提供了一种由含有一层显影物质和在显影层表面上的热引发剂的载片所组成的接受片。该显影物质能够与色前体反应而产生可见影像。该热引发剂能够与载有色前体的光固化性光敏组合物反应以保持影像在老化中的稳定性。

1.一种由含有一层显影物质和与它相混合或在显影层表面上的热引发剂的载片所组成的接受片，所述显影物质能够与色前体反应以产生可见影像，所述热引发剂能够与载有所述色前体的光固化性组合物反应以保持影像在老化中的稳定性。

2.权利要求1 的接受片，其中所述热引发剂封装在具体单独囊壁的可破裂的微囊中。

3.权利要求1 的接受片，其中所述热引发剂是一种有机过氧化合物。

4.权利要求3 的接受片，其中所述有机过氧化合物选自下面这类化合物，它们是过氧化二酰基化合物；过氧化酮；过二碳酸盐；过氧化烷基化合物；氢过氧化烷基化合物；过氧化磺酰基化合物和过苯甲酸酯。

5.权利要求1 的接受片，其中所述热引发剂是一种偶氮化合物。

6.权利要求括：

包含第一载片的成像片；

色前体；

光固化性组合物；

所述第一载片表面上包含色前体和光固化性组合物的涂层；- 三甲基戊烷)，和2-(氨基甲酰偶氮) 异丁腈。

7.权利要求1 的接受片，其中所述显影物质是一种通过加热能够聚结成可赋予所述影像以光泽的薄膜的细碎状热塑性材料。

8.权利要求7 的接受片；其中所述显影物质是一种酚醛树脂。

9.权利要求8 的接受片，其中所述显影物质是一种酚- 甲醛树脂。

10. 一种转移成像体系，该体系通过一种或多种色前体和显影物质以成像方式反应而形成影像，所述体系包括：

包含第一载片的成像片；

色前体；

光固化性组合物；

所述第一载片表面上包含色前体和光固化性组合物的涂层；

所述光固化性组合物作为内相封装在可破裂的微囊中；

该体系还包含由含有一层显影物质和在显影层表面上的热引发剂的载片所组成的接受片，所述显影物质能够与色前体反应以产生可见影像，所述热引发剂能够与所述光固化性组合物反应，

该体系的成像是通过使所述涂层在光化辐射中以成像方式曝光，并使涂层与所述接受片正向接触使影像区的微囊破裂，以便使所述内相以成像方式从所述破裂的微囊中释放出来，色前体便向所述接受片以成像方式转移，并在色前体和显影物质间发生图形成像反应。

11. 权利要求10的转移成像系统，其中所述热引发剂封装在具有单独囊壁的可破裂微囊中。

12. 权利要求10的转移成像系统，其中所述显影物质和所述热引发剂在涂布到所述载片上之前要混合在一起。

13. 权利要求11的转移成像系统，其中所述热引发剂是一种有机过氧化物。

14. 权利要求13的转移成像系统，其中所述有机过氧化物选自下面这类化合物，它们是过氧二酰基化合物；过氧化酮；过二碳酸盐；过氧化烷基化合物；氢过氧化烷基化合物；过氧化磺酰基化合物和过苯甲酸酯。

15. 权利要求11的转移成像系统，其中所述热引发剂是一种偶氮化合物。

16. 权利要求15的转移成像系统，其中所述偶氮化合物选自下面这类化合物，它们是1,1'-偶氮二(环己腈)；2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)；2,2'-三甲基戊烷)和2-(氨基甲酰偶氮)异丁腈。

17. 权利要求11的转移成像系统，其中所述显影物质能够通过加热聚

结成可赋予所述影像以光泽的薄膜。

18. 权利要求17的转移成像系统，其中所述显影物质是一种酚醛树脂。

19. 权利要求18的转移成像系统，其中所述显影物质是一种酚- 甲醛树脂。

20. 权利要求19的转移成像系统，其中所述显影物质是一种金属取代的烷基酚甲醛树脂。

表面含有热引发剂的接受片

本发明涉及一种可通过与色前体反应以形成可见影像的接受片。更具体地说，本发明涉及一种在加热老化中可保持影像稳定性的接受片。

共同所有的美国专利4,399,209 公开了一种转移成像系统。该系统包括一种成像片，这种成像片由面上带涂层的第一载片组成。该涂层由一种封装在微囊中的光固化性化合物和一种可封装在或未封装在微囊中的色前体所组成。通过以成像的方式光化辐射该微囊涂层便形成影像。

在以成像的方式曝光后，这些微囊破裂。在曝光作用下，通过诸如交联和单纯的聚合这类过程，光硬化性组合物的粘度大大增加。因此当微囊破裂时，接受了强烈曝光的光硬化性组合物几乎是不流动的，而未曝光或曝光量小的光硬化性组合物却可以相当自由地流动。

在以成像方式曝光和微囊破裂后，光敏组合物和色前体迁移到接受片上，该接受片由表面上带一种显影物质层的第二载片组成。色前体与该显影物质以成像的方式反应，从而产生了呈现出所希望影像形状的颜色。

共同所有的美国专利4,483,912 谈到，上述影像形成之后，该影像可向下渗漏并穿过成像片。使成像片影像模糊并降低了其密度。该专利还述及，可通过在微囊涂层中夹附一种固化剂的方法减轻影像轮廓模糊的问题，该固化剂能与微囊中释放出的光固化性组合物反应，并使后者固化（或称硬化）。这种固化剂可包含在如同光固化性组合物一样的微囊中或包含在另外的光惰性微囊中。

共同所有的美国专利申请书编号905,727(M D X127)公开了一类新颖的可产生光泽的显影剂。这类显影剂是细碎的热塑性材料，它能够与色前体反应而产生影像，并通过加热聚结成赋予影像以光泽的透明膜。这些显

影剂在形成照相品级影像的场合尤为理想。而常用的显影剂的细碎状性能则使光泽降低并有损于影像的品级。这些新颖的热塑性显影剂在成色后形成一层使影像具有光泽并使影像品级提高的薄膜。

根据本发明，采用与显影剂混合物方式在接受片上提供了一种热引发剂，该热引发剂与微囊中释放出并转移到接受片上的光固化性组合物反应，使光固化性组合物固化（或称硬化）。

热引发剂可以被封装在微囊中并与显影剂混合，或者涂布到接受发片的载片上之前直接与显影物质混合，或直接喷涂在接受片上。如果热引剂是封装在微囊中，可将一种惰性油载体与热引发剂一起封装，以便转移之后在封装有热引发剂的微囊破裂时热引发剂易于流动。

选择热引发剂的根据是存放寿命、与光固化性化合物的反应性、活化温度，在水中的不溶解度，在惰性油载体中的溶解度，在存在 PH 值范围约为 3.5 ~ 9.5 的水相中的水解速度，封装难易性以及按照已知的封装技术所要求的其它特性。

这样，在某个实施方案中，本发明提供了一种由含有显影物质和与它相混合的热引发剂的载片所组成的接受片。该显影物质能够与一种色前体反应，生成可见影像。这种热引发剂能够使载有色前体的光固化性组合物硬化。本发明的接受片用于如下转移成像系统中，该系统采用微囊，以便由这些微囊中以成像的方式释放出并转移到接受片上的色前体与接受片接触时提供可见影像。

在另一实施方案中，本发明提供了通过一种或多种色前体与显影物质以成像的方式反应而成像的一种转移成像系统。该系统包含成像片和接受片。该成像片由表面覆盖涂层的第一载层组成。这种涂层包含一种色前体和一种光固化性化合物。该光固化性组合物作为内相封装在可破裂的微囊中。

使涂层在光化辐射中以成像的方式曝光并使与接受片表面接触的涂层

的影像区中的微囊破裂，从而形成影像。内相以影像的样子从破裂的微囊中释放出，色前体则以影像的样子转移到接受片上，从而在色前体和显影物质之间发生图形成像反应。

如美国专利4,483,912 中所述，有必要将接受片表面未固化的光固化性组合物固化。如果不固化，由于组合物渗流入接受片，在存放时影像清晰度就会降低并出现羽状斑疵。还会发现接受片的影像区会摸起来发粘。

由于光固化性组合物在转移到接受片之后热引发剂使它固化(或称硬化),本发明的接受片提供了更好的影像稳定性，减轻了渗漏而且使影像区不大发粘。另外，本发明的接受片形成的影像而耐脏污，耐溶剂，而且影像更耐划伤。

根据本发明的某个具体优选实施方案，显影物质为美国专利申请905,727 中所述的热塑性显影剂。转移之后，将这些显影剂加热便形成一层赋予影像以光泽的均匀膜。根据本发明，用来使上述显影剂产生光泽的加热步骤同样可以用来活化热引发剂并使已转移的光固化性组合物硬化。

热引发剂的作用是在转移之后使可光固化性组合物固化。这种经化学方式固化的光固化性组合物因此而被“冻结”，而颜色则保留在原处不再扩散。热引发剂可以被封装起来，在涂布到载片上之前直接与显影物质混合，或在转移之前以溶液形式直接喷涂在接受片上，或在转移之后立即喷涂在接受片上。

就采用传统的封装技术而言，热引发剂应不溶于水，在400 ~ 50℃的 PH= 3.5 ~ 9.5 的水中两小时之内的水解速度应相当低。封装好的热引发剂应具有足够的存放寿命。这通常是指在温度不超过大约35℃时热引发剂是稳定的，而且一旦加热到大约100 ~ 120 °C 温度时，引发剂就被活化。

通过使微囊在光化辐射下曝光并在显影物质存在下使微囊破裂，色前体与显影物质就会反应并以影像的样子产生颜色，而且热引发剂可与光固化性组合物反应并使后者硬化，由此提高了影像稳定性和降低了粘着性。

可用于与烯属不饱和化合物反应的热引发剂包括有机过氧化合物和偶氮化合物，例如过氧化苯甲酰，过氧化酮化合物，过二碳酸盐，过氧化烷基化合物，氢过氧化烷基化合物，过氧化磺酰基化合物，以及过苯甲酸酯，例如叔丁基过苯甲酸酯。

适宜的偶氮化合物包括市售牌号为 Vazo88 的1,1'-偶氮二(环己腈)和市售牌号为 Vazo67 的2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(均产自 E. I. DuPont de Nemours and Company)。其它适宜的偶氮化合物包括市售牌号为 VR-110的2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)和市售牌号为 V-30 的2-(氨基甲酰偶氮)异丁腈)均产自 Wako 公司)。其它有用的热引发剂有双叠氮化物，过硼酸盐和重氮化合物。

在本发明中可使用传统上用于形成压敏微囊的载体油，只要它们对于固化剂基本上为惰性即可。载体油的例子包括除去臭气的煤油、烷基化的联苯和烷基化的苯二甲酸酯。

所选择的封装方法必须使微囊具有高容量的热引发剂。生产和贮存期的温度必须维持低于会引起该引发剂迅速分解的温度。为此，最好使用在温度低于大约30℃时不活化的热引发剂。

无论是将热引发剂封装起来，与显影物质混合，还是将它直接喷涂在接受片表面上，在接受片表面上都不需要有大量的热引发剂。通常，以成像片上的光固化性组合物的含量计算，热引发剂的相应用量为5%或更少就已是够了。一般的用量可抵达光固化性组合物的0.1~2%。在某些情况下，过氧化合物有着火的危险。这个问题可通过限制过氧化合物的用量来避免。过氧化合物的一般用量大约为所使用的光固化性光每组合物重量的0.1~0.1%。

用于接受片的载体可以是透明的或不透明的。载体一般为纸。使用合成膜，例如聚对苯二酸乙二醇酯可获得透明性。

本发明中所使用的显影物质基本上为能够与色前体反应而产生带色影

像的任何物质。显影物质最好是能够通过加热聚结成为赋予影像以光泽的薄膜的细碎状热塑性材料。它们的软化点一般约在100 ~ 200 °C 范围内，但熟悉本技术的人员懂得具有较高或较低软化点的材料也可以使用。粒度最好约在0.25 ~ 25微米范围内。

用于本发明的热塑性显影物质的典型例子是酚醛树脂。酚醛树脂传统上用作压敏记录材料中的显影物质。这些树脂可以是酚（包括取代的酚）和甲醛的缩合产物。这些树脂可以以本技术领域所已知的方法进一步改性从而引入一定量的水杨酸类或取代的水杨酸类化合物。用于本发明的酚醛树脂的例子在美国专利3,45,721;3,46,184;3,672,935;4,025,490 和4,26,962 中有所说明。用于本发明的另一类酚醛树脂是取代的或未取代的酚或双酚的氧化偶合产物，例如在引入本文以供参考的共同所有的美国专利4,647,952(1987年3月3日公布)中所描述的酚醛树脂。

本发明中所使用的酚醛树脂显影剂最好是金属取代的树脂，以改善其显影性能。它们可通过与选自铜、锌、铝、锡、钴和镍的一种金属盐反应而被金属取代。最好典型的是该类树脂被锌取代，以改善显影性能。该类树脂中的金属含量一般大约为1 ~ 5 % (以重量计)，但也可高达15%。

最好使用象酚- 甲醛缩合产物这样的显影物质。更具体地说是使用烷基酚醛树脂，进一步具体地说是使用烷基酚醛树脂的金属取代产物。烷基酚被一个含1 ~ 2 个碳原子的烷基所取代。烷基酚的例子有邻位或对位取代的乙基苯酚、丙基苯酚、丁基苯酚、戊基苯酚、己基苯酚、庚基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、叔丁基苯酚、叔辛基苯酚等等。

另一类热塑性显影物质是多价金属盐（如锌盐）和某种苯酚的树脂状缩合产物，酚醛缩合产物，或苯酚- 水杨酸- 甲醛缩合产物。这种显影物质可以从 Schenectady 化学公司购买，牌号为 H R J4250 和 H R J4252。这些产物传说是邻位或对位取代的烷基苯酚、取代的水杨酸和甲醛的金属取代缩合产物。

本发明所使用的细碎状热塑性显影物质可用几种方法获得。以上显影剂树脂中任一种的熔体可被粉化。另一种方法是可将显影物质喷射到一种迅速搅拌的水介质中，熔体在那里固化成为可以分离出的小球。也可以将该显影物质溶解在溶剂/非溶剂体系中，然后除去溶剂。买到的其它显影材料，例如 Schenectady H R J4250 和 H R J4250 是处于细分形态。

除了上述热塑性显影剂之外，无碳复写纸或温度记录仪用纸中的其它已知显影剂也可用于本发明，虽然它们一般不是那样理想。

在封装热引发剂或将它直接与显影物质混合时，可以使用某种粘合剂，例如胶乳、聚乙烯醇、马来酸酐-苯乙烯共聚物、淀粉和阿拉伯树胶。当然，众所周知能作成膜物质的所有粘合剂都有采用的资格。当喷涂热引发剂时，通常在显影物质已经涂布在接受片表面上后再将热引发剂喷涂在接受片上。

为了作出本发明的成像片并以成像方式对其进行曝光，可以使用美国专利 4,399,209 中的色前体、载体油、成壁物质、封装技术、涂布技术、基材和曝光技术等，将该专利引入本文供参考，以此使本专利公开的内容完整所必需。在引入本文供参考的共同所有的美国专利申请 905,727 (申请日 1986 年 9 月 9 日) 中揭示了最佳的光固化性组合物。

在对成像片和包括接受片在内的组合层以成像方式曝光后，一般使成像和接受片一起通过两压辊的间隙，以此将微囊挤破。在共同所有的美国专利申请 099,851 (申请日为 1987 年 2 月 2 日) 和 039,393 (申请日 1987 年 4 月 16 日) 中公开了所用的压力显影装置。其它一些用以使微囊破裂的装置公开于共同所有的美国专利 4,448,516; 4,533,615; 4,578,34; 4,592,986 以及美国专利申请 010,922 (申请日 1987 年 2 月 5 日) 中。

在推荐的实施方案中，其中显影物质能够通过加热聚结成为赋予影像以光泽的薄膜，显影物质的聚结和热引发剂的活化可同时发生接受片通过一根加热辊或一对加热辊与其接触加热，或者将它从一块加热板上通过进

行加热。也可将接受片放在热烘箱中加热。

通过以下非限制性实施例对本发明进行更为详细的说明。

实施例

用14# 绕线棒将20克 H R J-4542 显影剂 (Schenectady 化学公司) (固体含量35%) 和0.5 克下面标明的各热引发剂的混合物涂布在3 密耳厚的 P E T (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 膜上。将具有下列内相的1 密耳厚 P E T 膜上含蜜胺- 甲醛微囊 (涂布量10 克 / 米²) 的微囊片加压紧贴住各显影片:

TM P T A (三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)	50 克
2,4,6, N, N- 五甲基苯胺	2 克
7-二乙氨基-3- 肉桂酰香豆素	0.2 克
Reakt Yellow (B A S F 公司)	5 克

将所得到的各显影片在150 °C 下加热30秒以产生有光泽的片子并使热引发剂反应。然后把它们切成三块一英寸见方的小片并用4 克 H P L C (高压液体色谱) 级丙酮萃取。加入6 克乙腈、过滤该溶液, 然后注射入气相色谱仪。鉴别出残留的未聚合的单体 (TM P T A) 峰, 并测定出对若干种热引发剂的残留的 TM P T A 的相对峰面积如下:

对照样品 (不含热引发剂)	45.4
过氧化苯甲烷	24.7
叔丁基过苯甲酸	35.6
Vazo 67	36.4
Vazo 88	27.6

对照接受片较之含热引发剂的接受片含有更多的可萃取单体, 这表明确实发生了热引发剂引发的聚合反应。

对照本发明的优选实施方案已对本发明进行了详尽说明, 很显然, 在

不脱离所附权利要求书中所限定的本发明的范围的情况下，改性和变型都是可能的。