

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480030189.3

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1867866A

[22] 申请日 2004.10.12

[21] 申请号 200480030189.3

[30] 优先权

[32] 2003.10.17 [33] US [31] 10/687,939

[86] 国际申请 PCT/US2004/033790 2004.10.12

[87] 国际公布 WO2005/038526 英 2005.4.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.14

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 H·-L·姚 J·L·帕夫拉克

D·H·阿克斯特尔

J·L·约翰斯顿 Y·王

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 邹雪梅

权利要求书 2 页 说明书 41 页

[54] 发明名称

具有保护罩面层的成像元件

[57] 摘要

本发明涉及顺序含有载体、光敏成像单元、内保护罩面层和外保护罩面层的成像元件，所述光敏成像单元含有微囊和显影剂。

1. 一种成像元件，其顺序包含
载体；
含有微囊和显影剂的光敏成像单元；
内保护罩面层；和
外保护罩面层。
2. 权利要求1的成像元件，其中该成像元件是光敏和加压可显影的。
3. 权利要求1的成像元件，其中内保护罩面层具有小于3Gpa的模量。
4. 权利要求1的成像元件，其中外保护罩面层具有大于内保护层模量的模量。
5. 权利要求1的成像元件，其中外保护罩面层与内保护层的模量比大于1.2。
6. 权利要求1的成像元件，其中内保护罩面层含有亲水性胶体。
7. 权利要求6的成像元件，其中内保护罩面层进一步含有交联剂。
8. 权利要求6的成像元件，其中内保护罩面层进一步含有水可分散性树脂。
9. 权利要求6的成像元件，其中内保护罩面层进一步含有UV吸收物质。
10. 权利要求1的成像元件，其中外保护罩面层具有大于3Gpa的模量。
11. 权利要求1的成像元件，其中外保护罩面层含有粘合剂和润滑剂。
12. 权利要求11的成像元件，其中外保护罩面层进一步含有交联剂。
13. 权利要求11的成像元件，其中外保护罩面层进一步含有硬填充剂。
14. 权利要求1的成像元件，进一步包含位于载体和成像单元之间的至少一个非成像层，该非成像层含有亲水性胶体。
15. 权利要求14的成像元件，其中所述非成像层的亲水性胶体是明胶。

16. 权利要求 14 的成像元件，其中非成像层进一步含有水可分散性树脂。

17. 权利要求 14 的成像元件，其中非成像层进一步含有交联剂。

18. 权利要求 1 的成像元件，进一步含有抗静电层。

19. 权利要求 18 的成像元件，其中抗静电层位于与成像单元相反的载体的一侧。

具有保护罩面层的成像元件

发明领域

本发明涉及含有光敏成像单元的光敏和热或压可显影成像元件，该单元含有热或压敏微囊，该成像元件还含有两个保护罩面层（overcoat layer）。

背景技术

近年来专利文献公开了多种干式显像方法，这些方法采用能够通过着色或变色反应产生可见影像的成色组分。由于这些显像方法不使用液体显影溶液等，故不产生废物。光敏和热显影方法以及光敏和加压显影方法两者皆已经过详细探讨。这两种方法利用光聚合组合物、通过用光透过成像原物或用数字成像夹照射该成像元件产生潜像。潜像是由暴露于不同程度光下的区域组成（从未曝光到完全曝光区域）。完全曝光区域具有最高的硬化度，而未曝光区域具有最低的硬化度。在热或加压或两者条件下，由于成色组分的移动性差异形成可见影像，所述的移动性是由硬化程度控制的。例如，在未曝光区域，成色组分可以自由移动以至发生成色反应，并且在完全曝光区域成色组分无法移动，由此抑制成色反应。

采用微囊照射敏感组合物的成像系统业已公开在美国专利 4,399,209；4,416,966；4,440,846；4,766,050 和 5,783,353 中。这些成像系统特征在于包括内相中含有光可硬化组合物的微囊层的该成像片在曝光时成像。在大多数典型实施方式中，该光可硬化组合物是光聚合组合物，包括聚烯属不饱和化合物和光引发剂。成色剂用光聚合组合物包封。曝光硬化微囊的内相。曝光后，在显影剂的存在下通过施加均匀破碎力使成像底片显影。

显影转移系统公开在美国专利 4,399,209 中，其中显影剂物质涂覆在分离底物上作为分开的显影剂或复制底片。美国专利 4,440,846 公开了一种自含成像系统，其中包囊的成色剂和显影剂物质存在于一层或两个相互反应层。具有不透明载体的自含成像系统公开在共同转让的美国专利 6,080,520。双面成像物质公开在共同转让的美国专利 6,030,

740 中。

成像系统能够提供全色成像物质，其中微囊分为含有分别对红色、绿色和蓝色光敏感的青色、品红色和黄色成色剂的三套组合。为了良好的色彩平衡，该光敏微囊分别在($X_{\max}$)约 450nm、540nm 和 650nm 下敏化。该系统用于可见光源在反射影像的直接传递中。还进一步适用于制备接触印刷，彩色照像底片的投射印刷，或数字印刷。它也适于利用适当波长的激光或束光源(pencil light sources)的电子成像。由于数字成像系统不需要使用可见光，敏感性可以扩展到 UV 和 IR 以扩大光引发剂的吸收光谱并避免串扰。

美国专利 5,783, 353 公开了自含式成像系统，其中成像层被密封在两个载体之间构成一个整体单位(层压结构)。该密封格的优点在于可以减少氧渗透并提高介质的稳定性。美国专利 6,365, 319 公开了一种自含式成像组件，其具有含有显影剂和光可硬化微囊的成像层，该成像层置于两个载体组件之间，其中一个载体是透明的而另一载体是不透明的，并且含有金属屏障层，和具有小于 $0.77\text{g/m}^2/\text{天}$ ($0.05\text{g}/100\text{in}^2/\text{天}$) 的水汽传输率。美国专利 6,544, 711 B1 公开了自含式成像系统，它具有含显影剂和光可硬化微囊的成像层，该成像层置于两个载体组件之间，其中至少一个载体是透明的且至少一个载体含有陶瓷屏障层并具有不大于约 $0.47\text{g/m}^2/\text{天}$ ($0.03\text{g}/100\text{in}^2/\text{天}$) 的水汽传输率。虽然该层压结构改进了介质稳定性并保护免受损伤，但存在清晰的重叠层，导致成像的清晰度和分辨率降低。此外，层压结构增加了制造的复杂性和成本。

美国专利申请 2002/045121 A1 公开了自含式感光材料，它包括一个位于载体上的感光微囊和显影剂的成像层和位于成像层上的保护涂层。保护涂层含有水溶性或水可分散性树脂，并且使成像介质具有抗刮性和耐水性。保护涂层还可以含有交联剂、UV 吸收化合物和颜料。该元件具有多个缺点。该元件具有固有的低表面光泽。需要小心操作以避免意外地在曝光之前破坏感光微囊，此外，该元件易于遭受刮、压痕，和在制造卷曲、重绕和厉处理操作中的勒痕。

发明概述

本发明提供一种成像元件，该成像元件顺序含有

载体；
含微囊和显影剂的光敏成像单元；
内保护罩面层（overcoat layer）；
和外保护罩面层。

在本发明的一个优选实施方式中，外保护罩面层具有大于内保护层模量的模量。在另一优选实施方式中该成像元件是光敏和加压可显影的。

本发明的成像元件对刮、压痕和勒痕具有改进的抵抗性并且不需要层压层。它也具有改进的耐水性。保护罩面层保护该成像元件免于紫外线的损害并且还提供对由处理产生的损害的缓冲作用。

发明详述

本发明的成像元件包含载体、含微囊和显影剂的光敏成像单元，覆盖成像单元的内保护层，即，位于该成像单元与载体的相反侧。它进一步含有覆盖内保护层的外保护层。外保护罩面层优选具有大于内保护层模量的模量。最外面的保护层保护该成像元件抵抗刮擦、压痕、勒痕并具有耐水性。内保护罩面层保护该成像元件不受紫外线的损害。该内保护层还充当缓冲层来保护该成像元件免于遭受由处理产生的损坏。两层格式还提供了比单保护层明显改进的光泽。

优选外保护罩面层具有大于内保护层模量的模量，即，也就是内层比外层更柔软。优选外保护罩面层与内保护层的杨氏模量比例大于1.2，更优选大于1.5。优选内保护罩面层具有小于3 Gpa的杨氏模量且外保护罩面层具有大于3Gpa的杨氏模量。外保护层的厚度范围在0.1-6 μm ，并且优选0.3-4 μm ，和更优选0.5-3 μm 。内保护层的厚度大于0.5 μm ，和优选大于1 μm 和更优选2-15 μm 。内保护层厚度与外保护层厚度的比例大于1。

内保护罩面层优选含有亲水性胶体。本发明使用的亲水性胶体包括合成和天然水溶性聚合物两种。适用于本发明的优选亲水性聚合物进一步含有能够与交联剂形成共价化学键的化学部分。天然存在的物质包括蛋白质、蛋白质衍生物、纤维素衍生物(例如纤维素酯)、多糖、酪蛋白等，和合成水渗透性胶体包括聚(乙烯基内酰胺)，丙烯酰胺聚合物，聚(乙烯醇)和其衍生物，水解聚乙酸乙烯酯，丙烯酸烷基和磺基烷

基酯和甲基丙烯酸酯的聚合物,聚酰胺,聚乙烷基吡啶,丙烯酸聚合物,马来酸酐共聚物,聚环氧烷,甲基丙烯酸酰胺共聚物,聚乙烷基噁唑烷酮,马来酸共聚物,乙烷基胺共聚物,甲基丙烯酸共聚物,丙烯酰氧基烷基磺酸共聚物,乙烷基咪唑共聚物,乙烷基硫化物共聚物,含有苯乙烯磺酸的均聚物或共聚物等。明胶是本发明最优选的亲水性胶体。

内保护罩面层进一步含有水可分散性树脂。可以用于本发明的保护涂层的树脂包括那些具有成膜性质的树脂。当通过干燥或熟化形成薄膜时,该树脂应当基本上是透明的并且在宽温度范围内保持透明性且没有混浊或变黄。树脂薄膜还应当赋予该保护涂层抗刮性、耐水性、光泽和耐久性。水可分散性树脂的实例包括丙烯酸乳胶(例如,丙烯酸酯,改性丙烯酸酯,丙烯酸酯共聚物,改性丙烯酸酯共聚物)和其他聚合物胶乳(例如,苯乙烯-丁二烯共聚物,苯乙烯-马来酸酐共聚物,丁二烯-甲基丙烯酸酯共聚物,乙酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯共聚物,偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物等)。在一实施方式中,保护涂层中使用的树脂是丙烯酸乳胶。丙烯酸胶乳的实例,包括但不限于,丙烯酸酯,改性丙烯酸酯,丙烯酸酯共聚物,和改性丙烯酸酯共聚物。在本发明的另一实施方式中,保护罩面层中使用的树脂是水可分散性聚氨酯,或丙烯酸-聚氨酯杂化物。

外保护罩面层可以含有与上述内保护层所述相同的亲水性胶体和水可分散性树脂。交联剂可以掺杂到内和外保护涂层组合物中,这取决于所用聚合物的种类,从而确保该保护涂层具有所需性质,也就是耐水性、抗刮性和光泽。保护涂层中使用的优选交联剂的实例包括,但不限于,多价醛化合物例如乙二醛,戊二醛和那些保留游离醛基的化合物的衍生物。乙二醛是优选的聚醛。本发明使用的其他交联剂包括二-异氰酸酯化合物,环氧化合物,双-乙烯亚胺化合物,二-乙烷基化合物(例如,二乙烷基苯),多羟基醇的甲基丙烯酸(或丙烯酸)酯(例如,TMPTA),烯丙基缩水甘油基醚,多羟基醇的二-环氧化合物,甲基丙烯酸酐,N-羟甲基丙烯酸酰胺,有机过氧化物,二-胺化合物,双-2-噁唑啉化合物,具有2-噁唑啉基团的聚合物和具有碳二亚胺基团的聚合物。交联剂的含量基于该保护涂层的总固体含量计一般是约2%-20%,和优选约4%-10%。

内保护层和外保护层可以具有进一步包括其他附加组分例如表面活性剂,UV吸收化合物,光稳定剂,颜料,消光剂,填充剂等。含有表

面活性剂作为湿润剂使涂层水溶液均匀铺展在感光层的表面和产生平滑涂层。一般地,湿润剂在涂层溶液中的量应当是该涂层溶液重量的约1%-约10%,更优选约4%-约8%。湿润剂实例包括二烷基磺基琥珀酸钠盐和阴离子氟烷基型表面活性剂。这些表面活性剂分别商购自 Kao Corp.(PELEX OTP) 和 Dainippon Ink Chemicals, Inc.(Megafac F140NK)。

优选该 UV 吸收化合物存在于内保护层中。此类化合物改进影像介质的耐光性和稳定性。本发明实施可使用的紫外线吸收剂的种类没有特别限定,只要其最大吸收波长在 300-400nm 的范围内,并且它们对元件的成像性质没有破坏作用即可。此类 UV 染料包括噻唑烷酮类、苯并三唑类、肉桂酸酯类、二苯酮类和氨基丁二烯类的紫外吸收剂并且已经详细描述在例如美国专利 1,023,859、2,685,512、2,739,888、2,748,021、3,004,896、3,052,636、3,215,530、3,253,921、3,533,794、3,692,525、3,705,805、3,707,375、3,738,837 和 3,754,919;和英国专利 1,321,355 中。优选 UV 吸收剂是苯并三唑类化合物,并且特别是高分子量苯并三唑乳液。此类中一种具体物质是购自 Ipposha Oil 的 ULS-1383 MG。紫外吸收化合物的含量没有具体限制,希望适宜地调整该含量至 5%-30%,基于保护涂层的总固体含量计。

外保护层可以进一步含有硬填充剂,其具有的模量大于 10 Gpa。代表性硬填充剂包括胶态二氧化硅,胶态氧化锡,胶态二氧化钛,云母,粘土,掺杂金属氧化物,含缺氧的金属氧化物,铋酸金属盐,传导性氮化物,碳化物或硼化物,例如 TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , In_2O_3 , MgO , ZnSb_2O_7 , InSbO_3 , TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CrB_2 , MoB , WB , LaB_6 , ZrN , TiN , TiC 和 WC 。优选地,该硬填充剂具有小于或等于 2.1 的折射率,并且最优选小于或等于 1.6。限定填充剂的折射率的重要性是为了使该层具有良好的透明度。优选外保护层含有大于 10%,更优选大于 15%的硬填充剂。重要的是限定填充剂的折射率是为了使该层具有良好的透明度。填充剂还具有小于或等于 500nm 的粒度,并且优选小于 100 nm。

该外保护层可以进一步含有颜料用于改进操作和防止阻塞。颜料被定义为具有大于 0.5 μm 的粒度。颜料的实例可以包括无机颜料例如碳酸钙,氧化锌,二氧化钛,二氧化硅,氢氧化铝,硫酸钡,硫酸锌,滑

石, 高岭土, 粘土和胶态二氧化硅, 和有机颜料例如苯乙烯微球, 尼龙粉, 聚乙烯粉, 脲-甲醛树脂填充剂, 和未加工淀粉颗粒。

外保护层可以进一步含有润滑剂。润滑剂的实例包括(1)硅氧烷基物质, 公开在例如美国专利 3,489,567、3,080,317、3,042,522、4,004,927 和 4,047,958 中; 和英国专利 955,061 和 1,143,118 中;(2)高级脂肪酸和衍生物, 高级醇和衍生物, 高级脂肪酸的金属盐, 高级脂肪酸酯, 高级脂肪酸酰胺, 高级脂肪酸的多羟基醇酯等, 公开在美国专利 2,454,043、2,732,305、2,976,148、3,206,311、3,933,516、2,588,765、3,121,060、3,502,473、3,042,222 和 4,427,964 中; 英国专利 1,263,722、1,198,387、1,430,997、1,466,304、1,320,757、1,320,565 和 1,320,756 中; 和德国专利 1,284,295 和 1,284,294 中;(3)液体石蜡和石蜡或蜡类物质例如巴西棕榈蜡, 天然和合成蜡, 石油蜡, 矿物蜡等;(4)含全氟-或氟-或氟氯-物质, 其包括聚(四氟乙烯), 聚(三氟氯乙烯), 聚(偏二氯乙烯), 聚(三氟氯乙烯-共聚-氯乙烯), 含全氟烷基侧基的聚(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酰胺, 等等。本发明使用的润滑剂详细公开在 *Research Disclosure No. 308*, 1989 年 12 月出版, 第 1006 页中。

本发明的成像元件可以进一步含有至少一个含有亲水性胶体的非成像层, 该层位于载体和成像单元之间。适当的亲水性胶体的实例包括合成和天然水溶性聚合物两种。优选地适合本发明使用的亲水性聚合物进一步含有能够与交联剂形成共价化学键的化学部分。天然存在的物质包括蛋白质, 蛋白质衍生物, 纤维素衍生物(例如, 纤维素酯), 多糖, 酪蛋白等, 和合成水可渗透性胶体包括聚(乙烯基内酰胺), 丙烯酸酰胺聚合物, 聚(乙烯醇)和其衍生物, 水解聚乙酸乙烯酯, 丙烯酸烷基和磺基烷基酯和甲基丙烯酸酯的聚合物, 聚酰胺, 聚乙烯基吡啶, 丙烯酸聚合物, 马来酸酐共聚物, 聚环氧烷, 甲基丙烯酸酰胺共聚物, 聚乙烯基噁唑烷酮, 马来酸共聚物, 乙烯基胺共聚物, 甲基丙烯酸共聚物, 丙烯酸酰氧基烷基磺酸共聚物, 乙烯基咪唑共聚物, 乙烯基硫化物共聚物, 含有苯乙烯磺酸的均聚物或共聚物等。明胶是本发明最优选的亲水性胶体。

非成像层可以进一步含有乳胶或水可分散性树脂。本发明的非成像层可以使用的树脂包括那些具有成膜性质的树脂。当通过干燥或熟化形成薄膜时, 该树脂应当基本上透明并在宽温度范围内保持透明且

没有混浊或变黄。水可分散性树脂的实例包括丙烯酸乳胶(例如, 丙烯酸酯, 改性丙烯酸酯, 丙烯酸酯共聚物, 改性丙烯酸酯共聚物)和其他聚合物胶乳(例如, 苯乙烯-丁二烯共聚物, 苯乙烯-马来酸酐共聚物, 丁二烯-甲基丙烯酸酯共聚物, 乙酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯共聚物, 偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物等)。在一实施方式中, 非成像层中使用的粘合剂是丙烯酸乳胶。丙烯酸胶乳的实例, 包括但不限于, 丙烯酸酯, 改性丙烯酸酯, 丙烯酸酯共聚物和改性丙烯酸酯共聚物。在本发明的另一实施方式中, 非成像层中使用的粘合剂是水可分散性聚氨酯, 或丙烯酸-聚氨酯杂化物。在一实施方式中该非成像层可以含有上述保护层所述的交联剂。

如果必要, 防晕层可以存在于所用载体的表面上。该成像元件也可以包括抗静电层, 优选在载体的背侧上, 即载体的与成像单元相反侧。此外, 滑动层、防卷层、粘合剂层等可以存在于所用载体的背层上。另外, 如果必要, 粘合剂层可以存在于载体与该光敏和热可显影或光敏和压可显影成像单元之间, 从而该载体用作剥离纸层, 由此提供具有密封的一个方面。

当防晕层存在于载体与光敏和热可显影或光敏和加压可显影成像单元之间时, 或者, 在透明载体的情况中位于面对具有成像单元一侧的载体表面上时, 该防晕层可以用光照射或通过施加热变白的层。

为了制备可以通过光照射漂白的层, 例如, 可以使用上述有机染料和有机硼酸盐化合物的组合。为了制备可以通过加热漂白的层, 例如, 可以使用一种组合物, 其中加热产生能够使存在的有机染料变白的碱或亲核性试剂。

本发明的成像元件可以通过一种方法制备, 该方法包括的步骤是制备形成光敏和热可显影或光敏和加压可显影成像单元或独立的成像层的涂层液, 制备形成保护层或中间层的涂层液, 例如通过将各自的组成组分溶解在溶剂中, 将该涂层液依次涂覆在所需载体上, 并且在涂层上干燥。可用于制备涂层液的溶剂的实例包括水; 醇类例如甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 仲丁醇, 甲基溶纤剂, 和 1-甲氧基-2-丙醇; 卤素基溶剂例如二氯甲烷和二氯乙烷; 酮类例如丙酮, 环己酮, 和甲基乙基酮; 酯例如甲基溶纤剂乙酸酯, 乙酸乙酯, 和乙酸甲酯; 甲苯; 二甲苯; 和其两种或多种的混合物。这些溶剂中, 特别优选水。

当在载体上涂覆该涂层液形成成像单元或成像层时,可以使用叶片式涂料器、杆式涂料器、刀式涂料器、辊筒刮刀式(roll-doctor)涂料器、逆转辊式(reverse roll)涂料器、传送辊式(transfer roll)涂料器、凹版式(gravure)涂料器、辊舐式(kiss roll)涂料器、帘式(curtain)涂料器、挤出式涂料器等。涂覆可以用 *Research Disclosure*, Vol. 200(1980 年 12 月, Item 20036 XV)的涂层方法进行。成像单元的厚度优选在 0.1-50 μm 的范围内,更优选在 5-35 μm 的范围内,并且首选 10-30 μm 的范围。

优选该成像元件通过下列方法制造:a)使用载体;b)在该载体上同时涂覆第一冷冻可硬化层和非冷冻硬化层;c)降低层的温度使所述的层不能移动;和 d)干燥这些层。

非冷冻硬化层相当于光敏和热和加压可显影成像元件的成像单元并且该第一冷冻可硬化层相当于保护层。非冷冻硬化层的下层(如果存在的话)相当于成像单元的不同层。第一冷冻可硬化层可以具有外部下层和内部下层,它们相当于内保护层和外保护层。

在载体上涂覆或覆盖上述层的优选方法可以概括为由上述 Guttoff 等给出的定义,其中涂层被称作"多股液流喷出到倾斜平面上而不混合,穿过缝隙并位于移动网结构上。液流从其在底片上出现开始保持独立和不同,穿过缝隙,覆盖在该网结构上且成为最终的干燥涂层"。(Guttoff, Edgar B., Cohen Edward D.(1995). *Coating and Drying Defects Troubleshooting Operating Problems*, John Wiley and Sons p.101)。同时多层涂覆方法也概括在美国专利 2,716, 419(采用多层底片珠涂层处理的方法)和美国专利 3,508, 947(多层底片帘式涂覆处理的方法)中。优选该网结构(载体)被传送到涂层点,在该涂层点上述层经过缝隙被同时涂覆。优选本发明的方法中使用多槽底片料斗。

保护层(冷冻可硬化层)适宜由当涂层液的温度降低时该物质的粘度增加的物质制成,或者由形成过渡固体的键合或网状结构的物质制成,当所述的层被干燥处理时,干燥中所用的气流和气温不会导致涂层厚度任何变化或者看出宏观缺陷。然而,最常用的冷冻可硬化材料是明胶,冷冻可硬化层的组合物可以包括,但并非只包括明胶。琼脂,一种来源于海藻的多糖是冷冻可硬化材料的另一实例。冷冻硬化的温度取决于明胶的类型、明胶浓度、pH、涂层液的离子强度和溶液中的其他组分。还取决于多种其他因素,例如时间。典型温度低于 30 $^{\circ}\text{C}$ 并

大于 0℃。

成像单元(非冷冻可硬化层)适宜是一层,无需任何其他组分和层构成部分的存在,其中的组合物只在该层的温度降低时,该层的粘度不会显著增高以便足以使该层通过干燥处理而不造成涂层厚度的变化或宏观缺陷。这样的层不应固定直至它实际上冷冻或干燥为止。然而,冷冻涂层不但需要较多能量,而且由于形成水的晶体结构产生不同类型的缺陷。非冷冻可硬化物质的实例包括水可分散聚合物例如乳胶,聚氨酯或聚酯,无机氧化物分散体,含有聚合物例如纤维素衍生物(例如纤维素酯)的水溶液,多糖,酪蛋白等,和合成的水可渗透性胶体包括聚(乙烯基内酰胺),丙烯酰胺聚合物,聚(乙烯醇)和其衍生物,水解聚乙酸乙烯酯,丙烯酸烷基和磺基烷基酯和甲基丙烯酸酯的聚合物,聚酰胺,聚乙烯基吡啶,丙烯酸聚合物,马来酸酐共聚物,聚环氧烷,甲基丙烯酰胺共聚物,聚乙烯基噁唑烷酮,马来酸共聚物,乙烯基胺共聚物,甲基丙烯酸共聚物,丙烯酰氧基烷基磺酸共聚物,乙烯基咪唑共聚物,乙烯基硫化物共聚物,含有苯乙烯磺酸的均聚物或共聚物。不含有冷冻可硬化物质例如明胶、琼脂等的溶液通常是非冷冻硬化的。

一旦涂覆第一冷冻可硬化层和非冷冻硬化层时,它们经过一个冷冻处理,其中涂层的温度降低至涂层温度以下。在该处理过程中,涂层经历了最高至 30℃ 并且最低至 0℃ 的条件。优选该温度低于 20℃ 且更优选低于 10℃。涂覆涂层并且经过冷冻硬化处理之后,随即可以以不扰乱该层厚度或均匀性的方式干燥除去溶剂,例如通过强迫通风干燥。干燥涂层的温度应当不超过 50℃。

在涂层涂覆过程中希望提供一种能够使介于非冷冻硬化层和硬化层之间的水以及底物运动的方法。水的这种扩散作用协助固定处理。在一优选实施方式中载体吸收水,或可以在载体上涂覆可吸收水的附加层。如果存在的话,该水吸收层介于载体和非冷冻硬化层之间,并且一般直接与载体相邻。水吸收层可以被冷冻硬化。优选该层是明胶层。该层相当于下面描述的光敏和热或压可显影成像元件中的非成像层。水吸收层一般单独涂覆并在涂覆冷冻可硬化层和非冷冻硬化层之前干燥。可能同时用冷冻可硬化层和非冷冻硬化层涂覆水吸收层。

本发明的成像元件包含载体和载体上方的成像单元。它可以是光敏和热可显影型成像元件,其含有在其上具有至少一种光敏性和热可

显影成像单元的载体；或者是光敏和加压可显影型成像元件，其含有在其上具有至少一种光敏性和加压可显影成像单元的载体。这些成像元件的实例包括下列成像元件类型(a)、(b)和(c)。

(a)型元件是光敏和热可显影成像元件，其中含有在其上具有光敏性和热可显影成像单元的载体，该成像单元含有封闭有成色组分 A 的热感应性微囊。在微囊外面是光聚合组合物，该光聚合组合物含有至少一种基本上无色的其分子中具有可聚合基团和与成色组分 A 反应显影出色彩的位点的化合物 B(可聚合显影剂)，和光聚合引发剂。在光敏和热可显影成像元件(a)中，根据预期影像暴露于光线下导致存在于微囊外的光聚合组合物(化合物 B)通过由光聚合引发剂所产生的自由基引发的聚合反应硬化，由此形成预期形状的潜像。此后，当加热成像元件时，存在于未曝光部分且未聚合的化合物 B 运动到成像元件内并与微囊内的成色组分 A 反应显影出色彩。所以，光敏和热可显影影像-成像元件(a)是正型的(positive-type)、光敏的和热可显影的成像元件，其中实现影像形成，该色彩形成不是发生在曝光部分而是发生在未硬化的未曝光部分。

(b)型元件是光敏和热可显影成像元件，其含有在其上具有光敏性和热可显影成像单元的载体，该成像单元包含密封有成色组分 A 的热反应性微囊。微囊的外部是光聚合组合物，该光聚合组合物含有至少一种基本上无色的与成色组分 A 反应显影出色彩的化合物 C(显影剂)、基本上无色的其分子中具有可聚合基团的化合物 D(可聚合化合物)和光聚合引发剂。在该光敏和热可显影成像元件(b)中，根据预期影像暴露于光下引起具有可聚合基团的化合物 D 通过由光聚合引发剂产生的自由基引发的聚合反应而硬化，由此形成预期形状的潜像。然后，根据该潜像的薄膜性质(即，硬化部分)，当加热该元件时，化合物 C 运动并与微囊内侧的成色组分 A 反应形成影像。

(c)型元件是光敏和加压可显影成像元件，其含有在其上具有光敏性和加压可显影成像单元的载体，该成像单元含有封闭有成色组分 A、可聚合化合物和光聚合引发剂的光和压反应性微囊。在微囊的外部是基本上无色的设计为与成色组分 A 反应显影出色彩的化合物 E(显影剂)。在光敏和加压可显影成像元件(c)中，根据预期影像暴露于光下引起存在于微囊内的可聚合化合物通过曝光条件下由光聚合引发剂产生

的自由基引发的聚合反应使微囊内部硬化，由此形成预期形状的潜像。也就是，在曝光部分，抑制了与微囊外部存在的化合物 E 的成色反应。随后，当向该成像元件施加压力时，未硬化的微囊(未曝光微囊)被打破并且未曝光部分中存在的化合物 E 运动到成像元件内并与微囊内部存在的成色组分 A 反应显影出色彩。所以，该光敏和加压可显影影像-成像元件(c)是正型的、光敏性和加压可显影的成像元件，其中实现了成像，由此色彩形成未发生在曝光部分而在未硬化的未曝光部分发生了色彩形成。

上述成像元件含有在其上具有光敏性和热可显影成像单元或光敏和加压可显影成像单元的载体。在一优选实施方式中该元件含有光敏和加压可显影的成像单元，即，它曝光并在施加压力下显影并选择性破裂微囊。不同元件类型的成像单元可以含有一层或一个以上的层。微囊和显影剂可以是在同一层或不同层内。优选它们位于同一层内。对光谱的不同波长敏感的微囊可以位于同一层或不同层中。优选它们存在于同一层中。

实施本发明所用的成色组分 A 包括提供电子的、无色染料，使该染料与显影剂(即，化合物 B、化合物 C 或化合物 E)反应显影出色彩。这些成色组分的具体实例包括 *Chemistry and Applications of Leuco Dye*, Ramaiah Muthyala 编辑, Plenum Publishing Corporation, 1997 中所述的那些。此类成色剂的代表性实例包括基本上无色的其部分主链具有内酯、内酰胺、磺内酯、螺吡喃、酯或酰氨基结构的化合物。更具体地，实例包括三芳基甲烷化合物，联苯甲烷化合物，咕吨化合物，噻嗪化合物，和螺吡喃化合物。成色剂的典型实例包括结晶紫内酯，苯甲酰基无色(leuco)亚甲蓝，孔雀石绿内酯，对硝基苯甲酰基无色(leuco)亚甲蓝，3-二烷基氨基-7-二烷基氨基-荧烷，3-甲基-2,2'-螺联(苯并-f-铬)，3,3-二(对-二甲基氨基苯基)苯并[c]呋喃酮，3-(对-二甲基氨基苯基)-3-(1,2-二甲基吡啶-3-基)苯并[c]呋喃酮，3-(对-二甲基氨基苯基)-3-(2-甲基吡啶-3-基)苯并[c]呋喃酮，3-(对-二甲基氨基苯基)-3-(2-苯基吡啶-3-基)苯并[c]呋喃酮，3,3-二(1,2-二甲基吡啶-3-基)-5-二甲基氨基苯并[c]呋喃酮，3,3-二-(1,2-二甲基吡啶-3-基)-6-二甲基氨基苯并[c]呋喃酮，3,3-二-(9-乙基吡啶-3-基)-5-二甲基氨基苯并[c]呋喃酮，3,3-二(2-苯基吡啶-3-基)-5-二甲基氨基苯并[c]呋喃酮，3-对-二甲基氨基苯基-3-(1-甲基吡咯-2-基)-6-

二甲基氨基苯并[c]呋喃酮, 4,4'-二-二甲基氨基 benzhydrin 苄基醚, N-卤代苯基无色(leuco)金胺, N-2,4,5-三氯苯基无色(leuco)金胺, 若丹明-B-苯胺基内酰胺, Thodamine-(对硝基苯胺基)内酰胺, 若丹明-B-(对氯苯胺基)内酰胺, 3-二甲基氨基-6-甲氧基荧烷, 3'-二乙基氨基-7-甲氧基荧烷, 3-二乙基氨基-7-氯-6-甲基 fluoroan, 3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷, 3-二乙基氨基-7-(乙酰基甲基氨基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(二苄基氨基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(甲基苄基氨基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(氯乙基甲基氨基)荧烷, 3-二乙基氨基-7-(二乙基氨基)荧烷, 3-甲基-螺-二萘并吡喃, 3,3'-二氯-螺-二萘并吡喃(dinaphthopyran), 3-苄基-螺-二萘并吡喃, 3-甲基-萘并-(3-甲氧基苯并)-螺吡喃, 3-丙基-螺二萘并二吡喃等。如果需要可以使用这些有色前体的混和物。本发明中还使用美国专利 3,920,510 中所述的荧烷成色剂, 该专利在此引入作为参考。除了上述染料前体以外, 可以使用荧烷化合物例如美国专利 3,920,510 所公开的。另外, 能够与重金属盐反应生成有色金属复合物、螯合物或盐的有机化合物可以应用于本发明。

基本上无色的化合物 B(可聚合显影剂)在分子内具有可聚合基团和与成色组分 A 反应显影出色彩的位点。基本上无色的化合物 B 可以是任何化合物, 例如具有可聚合基团的电子接受性化合物, 或具有可聚合基团的成色剂化合物, 它们具有两个功能, 即与成色组分 A 反应显影出色彩并且在光聚合作用下硬化。

也可以使用基本上无色的不具有可聚合基团并与成色组分 A 反应显影出色彩的化合物 C(显影剂)。由于化合物 C 不具有可聚合基团并且必须使成像层具有在光聚合作用下硬化薄膜的功能, 因此需要与含有带有可聚合基团的化合物 D 的光聚合组合物一起使用。化合物 C 可以是任何不带有可聚合基团并与成色组分 A 反应显影出色彩的电子接受性化合物。化合物 C 的实例是粘土物质, 例如酸性粘土、活性粘土、硅镁土等; 有机酸例如鞣酸, 没食子酸, 没食子酸丙酯等; 酸聚合物例如酚-甲醛树脂, 酚乙炔缩合树脂, 具有至少一个羟基的有机羧酸和甲醛的缩合物等; 芳族羧酸或其衍生物的金属盐例如水杨酸锌, 水杨酸锡, 2-羟基萘甲酸锌, 3,5-二叔丁基水杨酸锌, 3,5-二-(a-甲基苄基)水杨酸锌, 油溶性金属盐或酚-甲醛酚醛清漆树脂(例如, 参见美国专利 3,672, 935 和 3,732, 120)例如美国专利 3,732, 120 公开的改性油溶性酚-甲醛树脂

锌，碳酸锌等，和其混和物。

具有至少一个可聚合基团的化合物 D 是可加聚化合物，其选自末端具有至少一个、优选两个或多个烯属不饱和键的化合物。此类化合物是工业上公知的，它们可以用于本发明而没有特别限制。此类化合物具有例如单体，预聚物，即二聚物、三聚物，和低聚物或其混和物和共聚物的化学形式。可以使用单体及其共聚物的实例是，不饱和羧酸（例如，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸；丁烯酸，异丁烯酸，马来酸等），和其酯类和酰胺类，例如并且优选不饱和羧酸和脂族多羟基醇化合物的酯，和不饱和羧酸和脂族多元胺化合物的酰胺。另外，还优选使用具有亲核性取代基如羟基、氨基和巯基的不饱和羧酸酯和酰胺与单官能或多官能异氰酸酯和环氧化物的加成反应产物，和这些化合物与单功能或多官能羧酸的脱水缩合反应产物。还优选具有亲电性取代基例如异氰酸基和环氧基的不饱和羧酸酯和酰胺与单官能或多官能醇类、胺类和硫醇类的加成反应产物，和具有可释放取代基例如卤素和甲苯磺酰氧基的不饱和羧酸酯和酰胺与单官能或多官能醇类、胺类和硫醇类的取代反应产物。另一实例，也可以使用不饱和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等化合物代替上述不饱和羧酸。

脂族多羟基醇化合物和不饱和羧酸的酯单体的具体实例包括，如丙烯酸酯类，乙二醇二丙烯酸酯，三甘醇二丙烯酸酯，1,3-丁二醇二丙烯酸酯，丁二醇二丙烯酸酯，丙二醇二丙烯酸酯，新戊二醇二丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚，三羟甲基乙烷三丙烯酸酯，己二醇二丙烯酸酯，1,4-环己二醇二丙烯酸酯，四甘醇二丙烯酸酯，季戊四醇二丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，季戊四醇四丙烯酸酯，二季戊四醇二丙烯酸酯，二季戊四醇六丙烯酸酯，山梨糖醇三丙烯酸酯，山梨糖醇四丙烯酸酯，山梨糖醇五丙烯酸酯，山梨糖醇六丙烯酸酯，三(丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯，聚丙烯酸酯低聚物等。作为甲基丙烯酸酯，实例包括丁二醇二甲基丙烯酸酯，三甘醇二甲基丙烯酸酯，新戊二醇二甲基丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯，己二醇二甲基丙烯酸酯，季戊四醇二甲基丙烯酸酯，季戊四醇三甲基丙烯酸酯，季戊四醇四甲基丙烯酸酯，二季戊四醇二甲基丙烯酸酯，二季戊四醇六甲基丙烯酸酯，山梨糖醇三甲基丙烯

酸酯,山梨糖醇四甲基丙烯酸酯,和二[对-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基-丙氧基)苯基]二甲基甲烷,二[对-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)-苯基]二甲基甲烷。作为衣康酸酯类,实例包括乙二醇二衣康酸酯,丙二醇二衣康酸酯,1,3-丁二醇二衣康酸酯,1,4-丁二醇二衣康酸酯,丁二醇二衣康酸酯,季戊四醇二衣康酸酯,和山梨糖醇四衣康酸酯。丁烯酸酯,实例包括乙二醇二丁烯酸酯,丁二醇二丁烯酸酯,季戊四醇二丁烯酸酯,和山梨糖醇四丁烯酸酯。作为异丁烯酸酯,实例包括乙二醇二异丁烯酸酯,季戊四醇二异丁烯酸酯,和山梨糖醇四异丁烯酸酯。作为马来酸酯,实例包括乙二醇二马来酸酯,三甘醇二马来酸酯,季戊四醇二马来酸酯,和山梨糖醇四马来酸酯。此外,还可以使用上述酯单体的混和物。此外,脂族多元胺化合物和不饱和羧酸的酰胺单体的具体实例包括亚甲基二-丙烯酰胺,亚甲基二-甲基丙烯酰胺,1,6-六亚甲基二-丙烯酰胺,1,6-六亚甲基二-甲基丙烯酰胺,二亚乙基三胺三-丙烯酰胺,苯二甲基二-丙烯酰胺,和苯二甲基二-甲基丙烯酰胺。

此外,本发明也优选使用通过异氰酸酯和羟基的加成反应得到的尿烷基可加聚化合物。一具体实例是一个分子内具有两个或多个可聚合乙烯基的乙烯基尿烷化合物,其通过下式所示的具有羟基的乙烯基单体加成到在一个分子内具有两个或多个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯化合物上来获得:



其中 R 和 R' 分别代表 H 或 CH₃。

其他实例包括多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如聚酯丙烯酸酯,和通过环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应获得的丙烯酸环氧化物酯。此外,还可以使用 Sartomer Company, Inc.(1999)的 Sartomer 产品目录中所列光固化单体和低聚物。

有关可加聚化合物使用的详细内容,例如,使用的是何种结构,该化合物是否单用或者合用,或者用量多少,可以选择性地按照感光材料特征的最终设计来调整确定。例如,从下列角度选择条件。对于感光速度,优选每个分子内含有许多不饱和基团的结构并且在许多情况中优选双官能或多官能基团。为了提高影像部分即固化薄膜的强度,优选三官能或多官能基团。有效采用不同官能数量和不同可聚合基团(例如丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,苯乙烯化合物,乙烯基醚化合物)的组合来

控制感光性和强度。具有大分子量的化合物或具有高疏水性的化合物在感光速度和薄膜强度上是优良的，但从显影速度和显影溶液中的沉淀的角度看可能是不优选的。可加聚化合物的选择和使用是影响与光聚合组合物中其他组分(例如粘合剂聚合物、引发剂、着色剂等)之间的相容性和可分散性的重要因素。例如，有时相容性可以通过使用低纯度化合物或者联合使用两种或多种化合物进行改进。此外，出于提高载体和涂层的粘合性的目的还可以选择具有特定结构的化合物。有关可加聚化合物在光聚合组合物中的化合比例，用量越高，敏感性越高。然而，有时用量过高可造成相分离方面的缺点，因光聚合组合物的粘性带来的制造过程中的问题(例如，由于感光材料组分的转移和粘着导致的制造失败)，和显影溶液的沉淀。可加聚化合物可以单用或两种或多种合用。此外，在考虑氧的聚合阻碍作用的程度、分辨力、成雾特性、折射率变异和表面粘力可以任意选择可加聚化合物的适当结构、化合比例和加成量。此外，下涂层和上涂层的层构造和涂层方法可以根据具体情况进行。

可以选择不同光引发剂用于上述成像系统。然而，迄今为止最有效的光引发剂是由有机染料和无机硼酸盐组成，例如美国专利 5,112,752; 5,100,755; 5,057,393; 4,865,942; 4,842,980 ; 4,800,149; 4,772,530;和 4,772,541 所述的。该光引发剂优选与如美国专利 5,230,982 所述的二硫化物共引发剂和自由基链过程中能够消耗氧的自氧化剂合用。

有机染料的用量基于该光聚合组合物的总重量计优选在 0.1-5 重量%的范围内，优选 0.2-3 重量%。本发明的光聚合组合物中所含的硼酸盐化合物的量基于该光聚合组合物总量计优选是 0.1 重量%-20 重量%，更优选 0.3-5 重量%，和最优选 0.3%-2 重量%。

有机染料和有机硼酸盐之间的比例对于获得高感光性和在下述记录过程的定影步骤中于光照射下具有足够的脱色作用而言是重要的。有机染料于有机硼酸盐的重量比优选是 2/1-1/50，更优选低于 1/1-1/20，最优选 1/1-1/10。

本发明使用的有机染料可以适当地选自公认的在 300-1000nm 的范围内具有最大吸收波长的化合物。可以通过选择具有上述波长范围的所需染料获得高感光性并且调整感光波长以与所用光源匹配。另外，可能适当地选择光源例如蓝色、绿色或红色，或红外 LED(光发射二极

管)、固态激光、OLED(有机光发射二极管)或激光或影像曝光所用的类似光源。

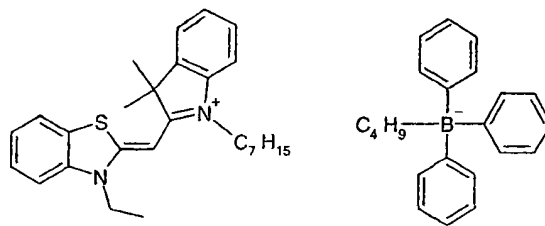
有机染料的具体实例包括3-酮基香豆素化合物,硫代吡喃鎓盐,萘并噻唑部花青化合物,部花青化合物,和含有硫代巴比妥酸的部花青染料, hemioxanole 染料和花青,半花青和具有假吲哚核的部花青染料。有机染料的其他实例包括 Chemistry of Functional Dyes(1981, CMC Publishing Co. , Ltd. ,393-416 页)和 Coloring Materials(60 [4],(已介绍过). 212-224,1987)所述的染料。这些有机染料的具体实例包括阳离子型次甲基染料,阳离子型阳碳染料,阳离子型醌亚胺(quinoimine)染料,阳离子型吲哚染料和阳离子型苯乙烯染料。上述染料的实例包括酮基染料例如香豆素染料(包括酮基香豆素和磺基香豆素),部苯乙烯基染料,氧杂菁(oxonol)染料和半氧杂菁(hemioxonol)染料;非酮基染料例如非酮基聚甲炔染料,三芳基甲烷染料,咕吨染料,蒽染料,若丹明染料,吡啶染料,苯胺染料,和偶氮染料;非酮基聚甲炔染料例如甲亚胺染料,花青染料,碳花青染料,二碳花青染料,三碳花青染料,半花青染料和苯乙烯染料;醌亚胺染料例如吡嗪染料,噻嗪染料,噻嗪染料,喹啉染料和噻唑染料。

优选本发明的有机染料是由阳离子染料和阴离子有机硼酸盐形成的阳离子型染料-硼酸阴离子复合物。阳离子型染料吸收最大吸收波长在300-1000nm范围内的光,而阴离子硼酸盐具有四个R基团,其中三个R基团分别代表可以具有取代基的芳基,并且一个R基团是烷基或取代的烷基。此类阳离子染料-硼酸阴离子复合物公开在美国专利5,112,752、5,100,755、5,075,393、4,865,942、4,842,980、4,800,149、4,772,530和4,772,541中,它们在此引入作为参考。

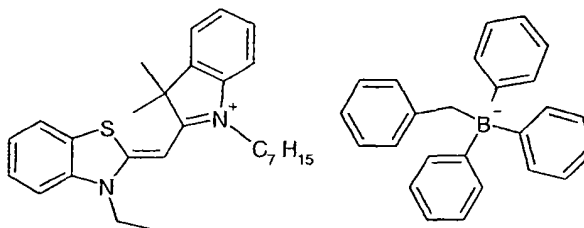
当该阳离子型染料-硼酸阴离子复合物在本发明的光聚合组合物中用作有机染料时,不需要有机硼酸盐。然而,为了提高光聚合敏感性并降低阳离子型染料污染,优选使用有机硼酸盐和阳离子型染料-硼酸盐复合物。该有机染料可以单用或合用。

上述非水溶性酚的具体实例如下所述。然而,应当注意本发明不限于这些实施例。

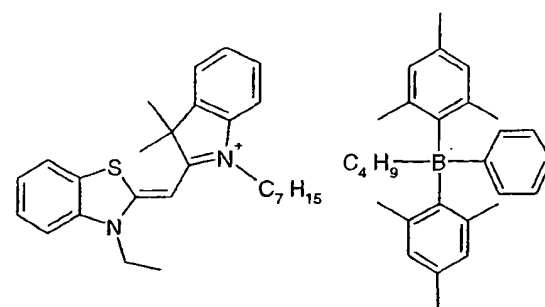
染料-1



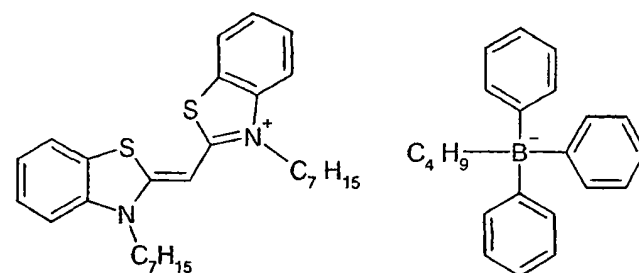
染料-2



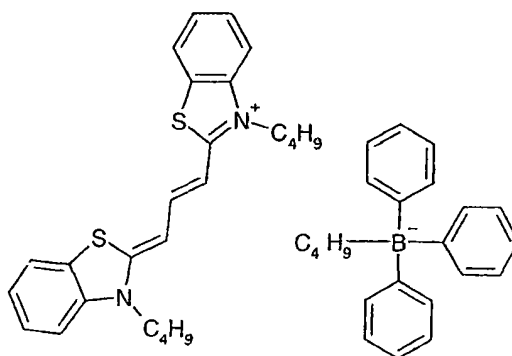
染料-3



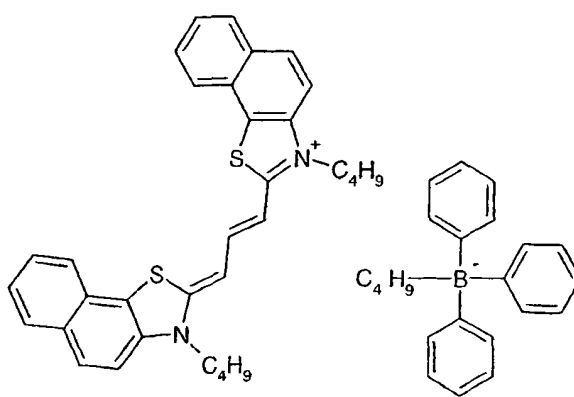
染料-4



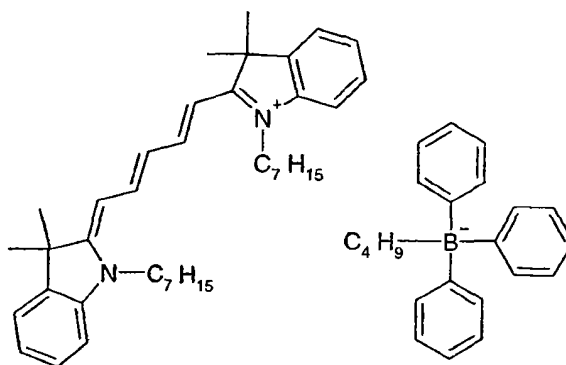
染料-9



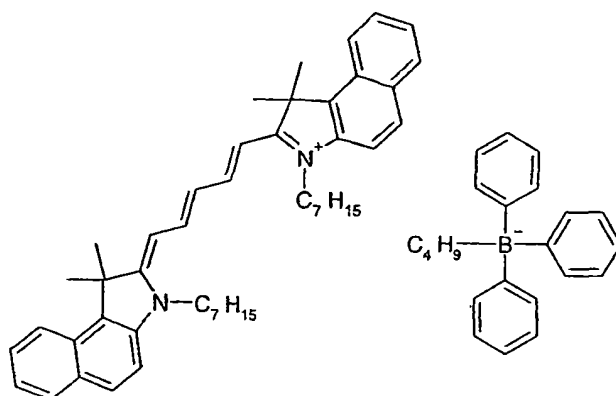
染料-10



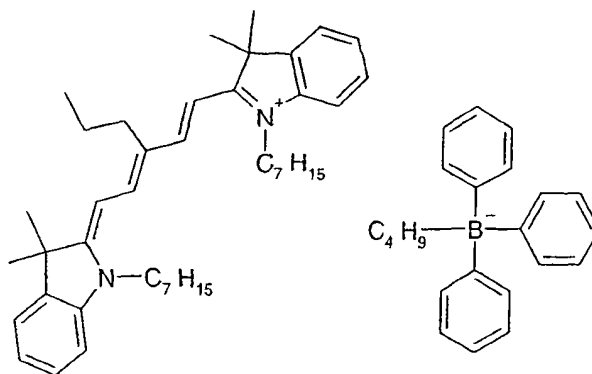
染料-11



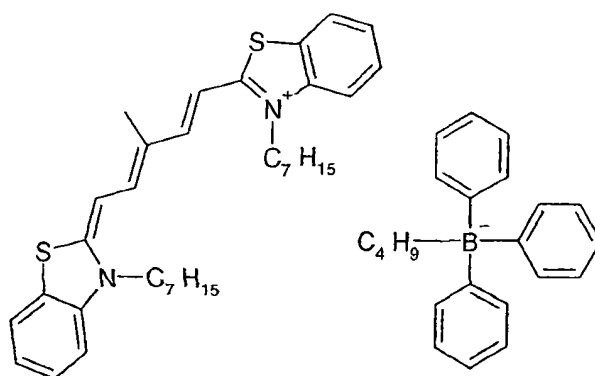
染料-12



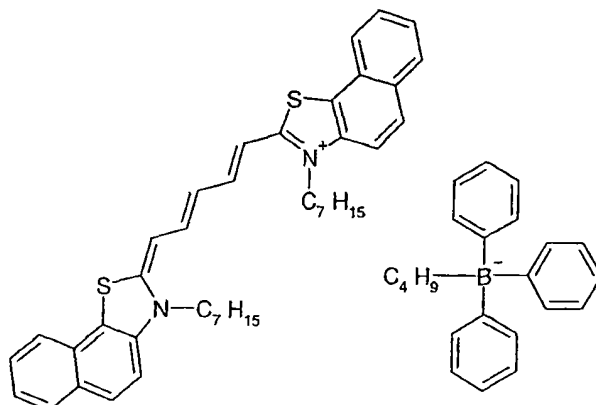
染料-13



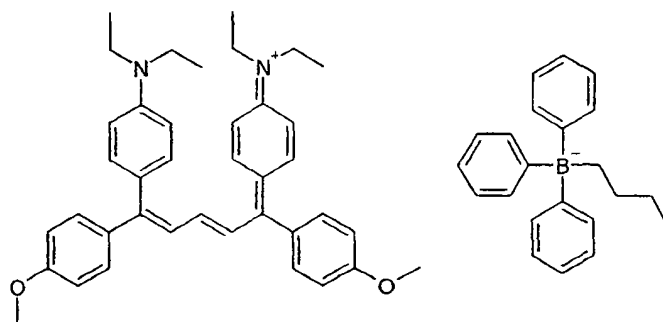
染料-14



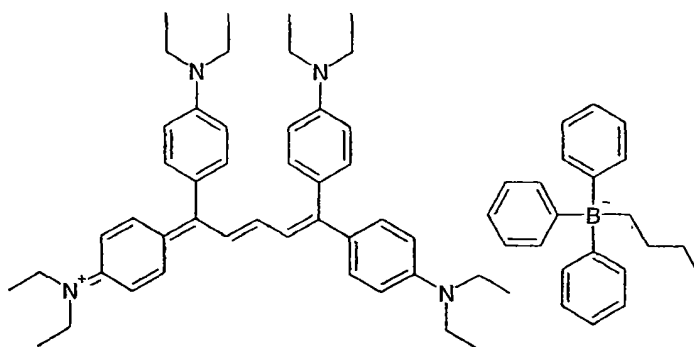
染料-15



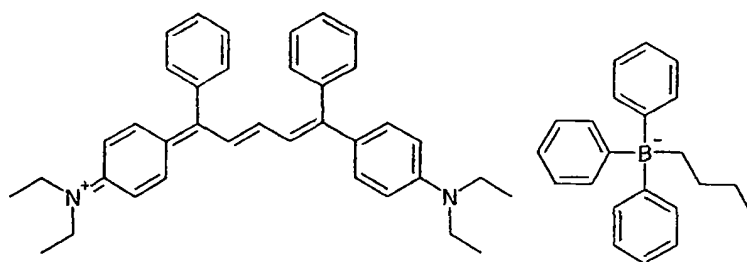
染料-16



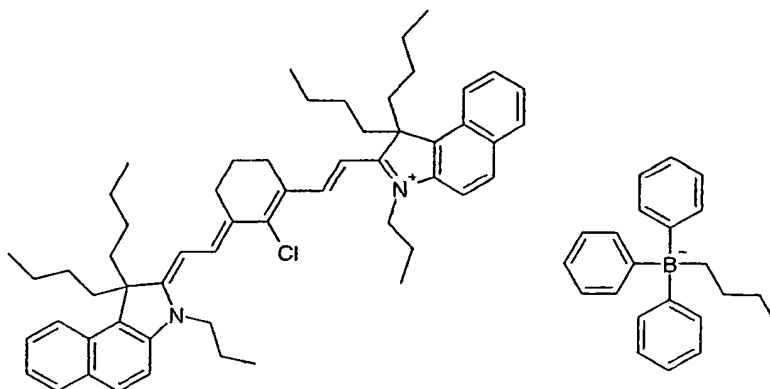
染料-17



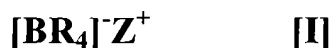
染料-18



染料-19



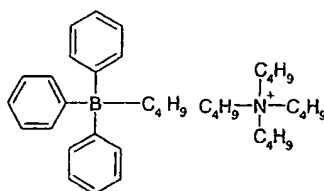
本发明的感光组合物所用的硼酸盐由下面的通式(I)表示



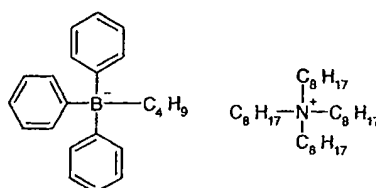
其中 Z^+ 代表能够形成阳离子且不感光的基团, 和 $[\text{BR}_4]^-$ 是具有四个 R 基团的硼酸化合物, R 基团选自烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、芳烷基、取代芳烷基、烷芳基、取代烷芳基、链烯基、取代链烯基、链炔基、取代链炔基、脂环基、取代脂环基、杂环基、取代杂环基, 及其衍生物。两个以上的 R 彼此可以相同或不同。此外, 这些基团的两个或多个可以直接或经取代基连接在一起并构成含硼杂环。 Z^+ 不吸收光线并代表碱金属、季铵、吡啶鎓、喹啉鎓、重氮鎓、吗啉鎓、四唑鎓、吡啶鎓、磷鎓、铈、氧硫鎓(oxosulfonium)、碘鎓、 S 、 P 、 Cu 、 Ag 、 Hg 、 Pd 、 Fe 、 Co 、 Sn 、 Mo 、 Cr 、 Ni 、 As 或 Se 。

上述硼酸盐的具体实例如下所述。然而, 应当注意本发明不限于这些实例。

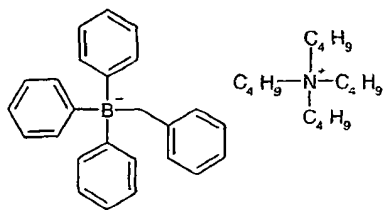
BS-1



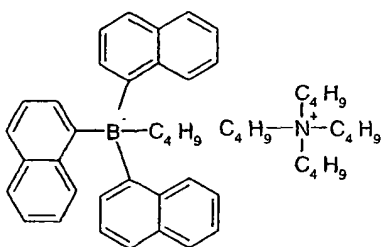
BS-2



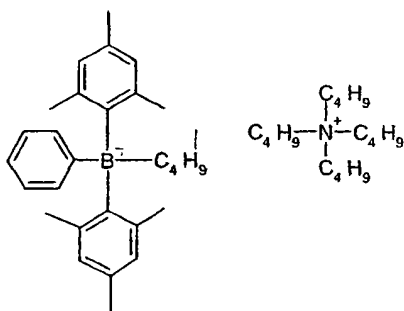
BS-3



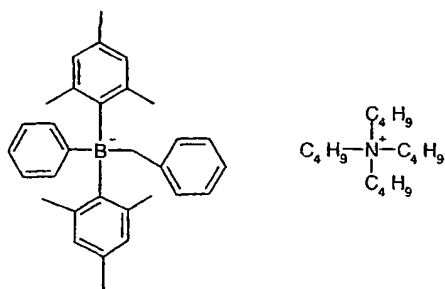
BS-4



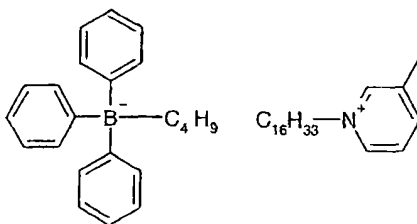
BS-5



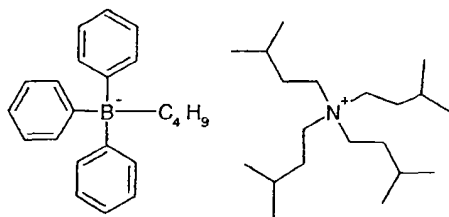
BS-6



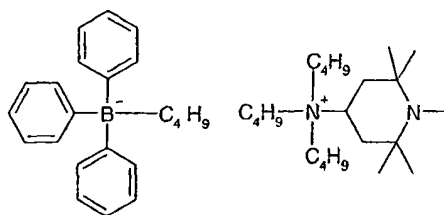
BS-7



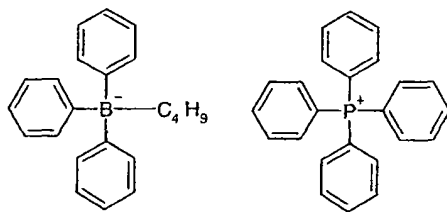
BS-8



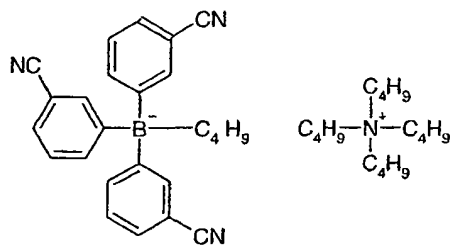
BS-9



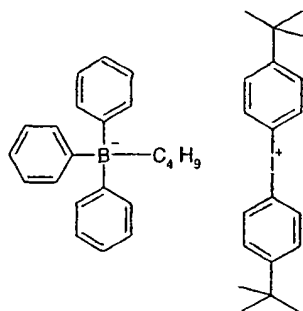
BS-10



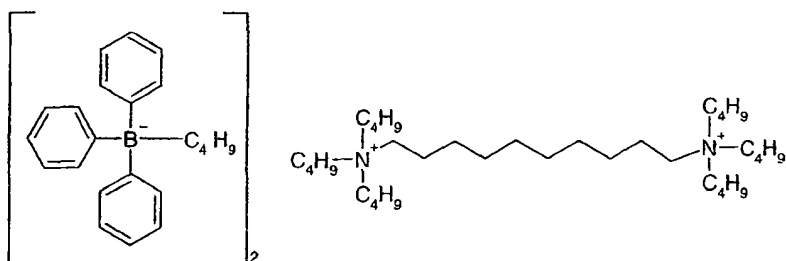
BS-11



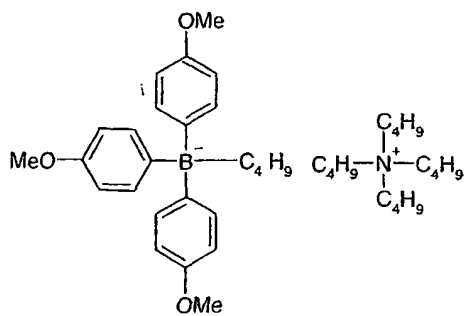
BS-12



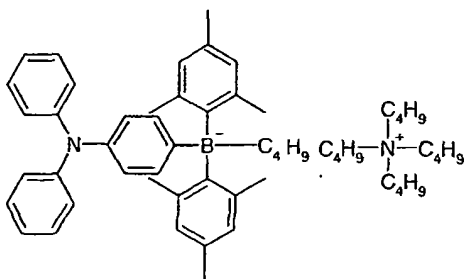
BS-13



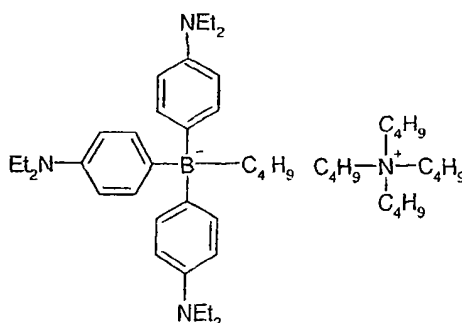
BS-14



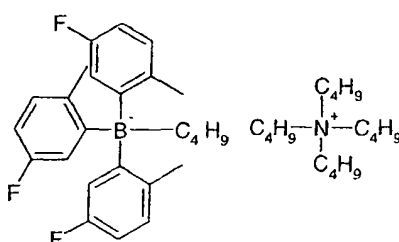
BS-15



BS-16



BS-17



许多添加剂可以与光引发剂系统一起使用来达到聚合率。例如，可以使用还原剂例如氧清除剂或活泼氢供体的链转移助剂或其他化合物来加速聚合反应。氧清除剂也称作自动氧化剂并且在自由基链过程中消耗氧。有效自动氧化剂的实例是 N,N-二烷基苯胺类。优选的 N,N-二烷基苯胺的实例是在一个或多个邻-、间-或对-位被下列基团取代的二烷基苯胺类化合物：甲基，乙基，异丙基，叔丁基，3,4-四亚甲基，苯基，三氟甲基，乙酰基，乙氧基羰基，羧基，羧酸酯，三甲基甲硅烷基甲基，三甲基甲硅烷基，三乙基甲硅烷基，三甲基锗烷基（germanyl），三乙基锗烷基，三甲基锡烷基，三乙基锡烷基，正丁氧基，正戊氧基，苯氧基，羟基，乙酰氧基，甲硫基，乙硫基，异丙硫基，硫代-(巯基-)，乙酰硫基，氟，氯，溴和碘。本发明所用的 N,N-二烷基苯胺类的代表性实例是 4-氟基-N,N-二甲基苯胺，4-乙酰基-N,N-二甲基苯胺，4-溴-N,N-二甲基苯胺，4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯，3-氟-N,N-二甲基苯胺，4-氟-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-二甲基苯胺，N,N-二甲硫基 anicidine，4-氟基-N,N-二甲基苯胺，3-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，2,6-二异丙基-N,N-二甲基苯胺(DIDMA)，2,6-二乙基-N,N-二甲基苯胺，N,N,2,4,6-

五甲基苯胺(PMA)和对叔丁基-N,N-二甲基苯胺。按照本发明的另一方面,染料硼酸盐光引发剂与二硫化物共引发剂联合使用。

有效二硫化物的实例公开在美国专利 5,230,982 中,其在此引入作为参考。最优选二硫化物中的两种是巯基苯并噻唑-2-基二硫化物和 6-乙氧基巯基苯并噻唑-2-基二硫化物。利用这些上述专利公开的二硫化物,可以减少微囊中使用的光引发剂的量使得背景着色和残余物污染明显减少。在这样的低水平下,成像层的低密度象区着色不会对影像的质量造成不可接受的减损。此外,硫醇类、硫代酮类、三卤代甲基化合物、洛芬碱二聚体化合物、碘鎓盐、铈盐、吡嗪鎓类、有机过氧化物和叠氮化物是用作聚合促进剂的化合物的实例。

可以混和在本发明光聚合组合物中的其他添加剂包括不同的紫外线稀释剂和受阻胺光稳定剂,光稳定剂详细公开在 J.F.Rabek 的“Photostabilization of Polymers, Principles and Applications”, Elsevier Applied Science 于 1990 年公开。

与成色组分 A 反应显影出色彩的基本上无色的化合物 E,可以带有或不带有可聚合基团。例如,如上所述,基本上无色的化合物 E 可以与具有可聚合基团的化合物 B 相同或者与在不具有可聚合基团的化合物 C 中所列的电子接受化合物或成色剂化合物相同。

当加入到本发明的成像单元中时,优选上述基本上无色的组分 B、C 或 E(显影剂)是通过例如砂磨的技术、在水溶性聚合物、光敏剂和其他成色助剂的存在下制备而成的分散体。该分散体还可以通过包括将这些组分溶解在有机溶剂中、将所得溶液与含有表面活性剂和/或水溶性聚合物作为保护性胶体的聚合物水溶液(即水相)混合、利用例如均化器的装置乳化和通过蒸发除去有机溶剂得到所用分散体的步骤的方法来制成。优选该分散体的粒度小于 $5\mu\text{m}$, 优选小于 $2\mu\text{m}$ 。优选粒度大于 $0.1\mu\text{m}$ 。

本发明的成像元件含有载体和位于载体上的光敏和热可显影成像单元或光和加压可显影成像单元。在一实施方式中,使用由在成像单元中制备多个单色成像层的成像单元,其中各层含有密封有设计为形成不同色彩的成色组分 A 的微囊,并且用多种具有不同波长的光源照射成像元件来实现多色影像。也就是说,该光敏和热可显影成像层或光敏和加压可显影成像层具有一种结构,该结构的制备方法是在载体上覆

盖第一成像层，该第一成像层包含含显影出黄色的成色组分的微囊和对具有 λ_1 的中心波长的光源敏感的光聚合组合物，在第一成像层上方覆盖第二成像层，该第二成像层包含含显影出品红色的成色组分的微囊和对具有 λ_2 的中心波长敏感的光聚合组合物，并且在第二成像层的上方覆盖第三成像层，该成像层包含含显影出青色的成色组分的微囊和对具有 λ_3 的中心波长的光源敏感的光聚合组合物，此外若必要的话成像层可以具有位于不同颜色的成像层之间的中间层。上述光源的中心波长 λ_1 、 λ_2 和 λ_3 彼此不同。

本发明的光敏和热可显影成像单元层或光敏和加压可显影成像单元可以具有任何数量的成像层。优选，该成像层可以含有第一至第*i*层，各层对其中心波长不同于使其他层敏感的光线的中心波长的光敏感，并且各层显影出不同于其他层的色彩。例如，第一成像层对具有 λ_1 的中心波长的光敏感并且显影出色彩，第二成像层对具有 λ_2 的中心波长的光敏感并且显影出不同于第一成像层的色彩，和第*i*成像层对具有 λ_i 的中心波长的光敏感并且显影出不同于第*i-1*成像层的色彩。

多色影像也可以利用成像元件实现，该成像元件是由多色成像单元制成，其中所有微囊存在于一层内。该层包含微囊，其中各种微囊含有不同色彩的成色组分A，它对具有不同于其他类型的微囊所敏感的中心波长的光线敏感，并且显影出不同于其他类型微囊显影色彩的色彩。例如，第一种微囊对具有 λ_1 的中心波长的光敏感，并且显影出色彩，第二种微囊对具有 λ_2 的中心波长的光敏感并显影出不同于第一种微囊的色彩，和第*i*种微囊对 λ_i 的中心波长的光敏感；和显影出不同第*i-1*种微囊的色彩。本发明中，*i*优选是选自1-10的整数，更优选是选自2-6的任何整数，并且最优选选自2-4的整数。

当用具有多色成像单元的成像物质如本发明所用的一种形成影像时，曝光步骤由使用波长分别与各成像层的吸收波长相匹配并且彼此不同的多个光源的成像曝光组成。这种曝光保证成像层的吸收波长与各光源的波长相匹配以选择性形成潜像。因此，可以形成高光敏性和高清晰度的多色影像。此外，由于用此类化合物作为光谱敏化化合物和光聚合引发剂着色的背景可以在光照射该成像层表面的条件下失色，由此可以得到具有高对比度的高质影像。

本发明的光敏和热可显影或光敏和加压可显影成像单元或成像层

还含有粘合剂物质。对于粘合剂物质的选择没有限制，只要与该层或单位中掺杂的其他组分相容即可。粘合剂材料包括，例如水溶性聚合物，水可分散性聚合物和乳胶。具体实例包括蛋白质，蛋白质衍生物，纤维素衍生物(例如，纤维素酯)，多糖，酪蛋白等，并且合成的水渗透性胶体例如聚(乙烯基内酰胺)，丙烯酸胺聚合物，聚(乙烯醇)和其衍生物，水解聚乙酸乙烯酯，丙烯酸烷基和磺基烷基酯和甲基丙烯酸酯的聚合物，聚酰胺，聚乙烯基吡啶，丙烯酸聚合物，马来酸酐共聚物，聚环氧烷，甲基丙烯酸胺共聚物，聚乙烯基噁唑烷酮，马来酸共聚物，乙烯基胺共聚物，甲基丙烯酸共聚物，丙烯酸氧基烷基磺酸共聚物，乙烯基咪唑共聚物，乙烯基硫化物共聚物，和含有苯乙烯磺酸的均聚物或共聚物。粘合剂还含有溶剂可溶性聚合物的分散体，例如聚苯乙烯，聚乙烯醇缩甲醛，聚乙烯醇缩丁醛，丙烯酸树脂，例如，聚丙烯酸甲酯，聚丙烯酸丁酯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚甲基丙烯酸丁酯和其共聚物，酚树脂，苯乙烯-丁二烯树脂，乙基纤维素，环氧树脂和尿烷树脂，和此类聚合物的胶乳。

该粘合剂优选是交联的，由此得到高度的内聚性和粘合力。可以有效用于本发明的涂层组合物中的交联剂或硬化剂包括醛类、环氧化合物、多官能环乙亚胺，乙烯基砜，甲氧基烷基蜜胺，三嗪类，聚异氰酸酯，二噁烷衍生物例如二羟基二噁烷，碳二亚胺类，钾铬矾，硫酸锆等。

光敏和热可显影或光敏和加压可显影成像单元或其成像层还可以含有所述目的的多种表面活性剂作为涂层助剂，抗静电剂，提高滑动性质的试剂，乳化剂和粘合抑制剂。

可以使用的表面活性剂的实例包括非离子型表面活性剂例如皂甙，聚氧化乙烯和聚氧化乙烯衍生物，例如聚氧化乙烯的烷基醚；阴离子型表面活性剂例如烷基磺酸盐，烷基苯磺酸盐，烷基萘磺酸盐，烷基硫酸酯，N-酰基-N-烷基牛磺酸，磺基琥珀酸酯，和磺基烷基聚氧化乙烯烷基苯基醚；两性表面活性剂例如烷基甜菜碱和烷基磺基甜菜碱；和阳离子型表面活性剂例如脂族或芳族季铵盐。

此外，如果必要该光和热敏性或光敏和加压可显影成像单元或其成像层可以含有除上述以外的添加剂，例如，染料，紫外吸收剂，增塑剂，荧光增白剂，消光剂，涂层助剂，硬化剂，抗静电剂和滑动性改进

剂。这些添加剂的典型实例概括在 *Research Disclosure*, Vol. 176(1978 年 12 月, Item 17643,)和 *Research Disclosure*, Vol. 187(1979 年 11 月, Item 18716)。

在本发明的成像元件中, 成像物质使用包封在微囊内的成色组分 A。为了包封, 可以采用常规已知方法。该方法的实例包括一种使用美国专利 2,800, 457 和 2,800, 458 所述的亲水性成壁材料的凝聚方法; 美国专利 3,287, 154、英国专利 990,443 以及 JP-B 38-19574,42-446 和 42-771 所述的一种界面聚合方法; 一种美国专利 3,418, 250 和 3,660, 304 所述的利用聚合物沉积作用的方法; 一种美国专利 3,796, 669 所述的利用异氰酸酯-多元醇成膜物质的方法; 一种利用美国专利 3,914, 511 所述的异氰酸酯成壁物质的方法; 一种利用美国专利 4,001,140、4,087, 376 和 4,089,802 所述的脲-甲醛和脲-甲醛-间苯二酚成壁材料的方法; 一种利用成壁材料例如美国专利 4,025, 455 所述的蜜胺-甲醛树脂和羧基丙基纤维素的方法; 一种利用 JP-B No. 36-9168 和 JP-A No. 51-9079 所述的单体的聚合反应的就地方法; 一种利用英国专利 952,807 和 965,074 所述的电解分散体冷却的方法; 和一种美国专利 3,111, 407 和英国专利 930, 442 所述的喷雾干燥方法。

包封方法不限于上述方法。然而, 在本发明成像物质中, 特别优选使用界面聚合方法, 该方法包括的步骤是将油相与水相混和, 该油相是通过将成色组分溶解或分散在疏水性有机相中制成为微囊核, 该水相中溶解有水溶性聚合物, 利用均化器等乳化该混和物, 并且加热该乳液以在液滴表面引发成聚合物反应由此形成聚合物微囊壁。该方法可以在短时间内形成具有均匀粒径的微囊并且获得储存性能上如原料成像物质一般优异的成像物质。

形成聚合物的反应物可以加入到液滴的内部和/或液滴的外部。聚合物的实例包括聚氨酯, 聚脲, 聚酰胺, 聚酯, 聚碳酸酯, 脲/甲醛树脂, 蜜胺树脂, 聚苯乙烯, 苯乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物, 苯乙烯/丙烯酸酯共聚物等等。在这些物质中, 优选聚氨酯, 聚脲, 聚酰胺, 聚酯, 和聚碳酸酯, 并且特别优选聚氨酯和聚脲。上述聚合物质可以两种或多种合用。

作为保护性胶体存在于和油相混和的水相中的水溶性聚合物可以适当选自常规已知的阴离子型聚合物, 非离子型聚合物和两性聚合

物。可以使用的阴离子型聚合物的实例包括天然阴离子型聚合物和合成阴离子型聚合物。一些实例是具有如 -COO- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ 等的聚合物。其具体实例包括天然物质例如阿拉伯胶,藻酸和果胶;半合成产物例如羧基甲基纤维素,明胶衍生物,例如,邻苯二甲酸酯化明胶,硫酸化淀粉,硫酸化纤维素和木质素磺酸;和合成产物例如马来酸酐基(包括水解产物)共聚物,丙烯酸基(包括甲基丙烯酸基)聚合物和共聚物,乙烯苯磺酸基聚合物和共聚物,和羧基改性的聚乙烯醇。非离子型聚合物的实例包括聚乙烯醇,羟基乙基纤维素和甲基纤维素。两性聚合物的实例包括明胶等。该水溶性聚合物的用量是该溶液的0.01-10%(重量)。

表面活性剂也可以混和在水相中。表面活性剂可以适当地选自不会因与保护性胶体相互反应引起沉淀或絮凝的阴离子或非离子表面活性剂。表面活性剂的优选实例包括烷基苯磺酸钠,烷基硫酸钠,二辛基磺基琥珀酸钠,和聚烷二醇(例如,聚氧化乙烯壬基苯基醚)。

当用聚氨酯作为微囊壁物质时,微囊壁的制备可以通过将多价异氰酸酯和第二物质(例如,多元醇或聚胺)混和使其相互反应从而在水溶性聚合物水溶液(即,水相)或在油性介质(油相)中形成微囊壁,乳化该混和物,并且加热该乳液以引起液滴界面上的聚合物生成反应。作为与多价异氰酸酯反应的多价异氰酸酯和多元醇或聚胺,可以使用美国专利3,281,383、3,773,695和3,793,268;和JP-B48-40347和49-24159,和JP-A Nos. 48-80191和48-84086中所述的那些。

当制备含有成色组分的微囊时,包封在微囊内的成色组分室温下可以以溶液状态或者可以以固体状态存在于微囊内部。如果以溶液状态存在,成色组分与具有高沸点的有机溶剂混和形成微囊核。如果以固体存在,该成色剂溶解在热溶剂或助溶剂中。包封后除去助溶剂。微囊核主要含有成色组分和其他添加剂。所述的热溶剂在室温下是固体且在高温下变为液体,例如,在包封过程的固化温度下。在这种情况下,微囊核含有分散在该热溶剂中的成色组分。

本发明中的热溶剂被定义为在低于 30°C 的温度下是固体,并且在高于 30°C ,优选高于 40°C 的温度下是液体的化合物。典型的热溶剂包括1,12-二羟基十二烷,石蜡,蜂蜡,脂肪酸,脂肪酸酰胺,硬脂酸,硬脂酰胺,硬脂酸锌和更优选受阻酚类例如2,6-二-叔丁基-4-甲基酚(BHT),硫代二乙烯氢化肉桂酸酯(IRGANOXTM 1035 得自 Ciba-Geigy

Corp.) 四甲烷(IRGANOTM 1010 得自 Ciba Geigy Corp.), 双酚 A 二乙酸酯(BPADA), 邻苯二甲酸二苯酯, 邻苯二甲酸二环己基酯, 草酸二苯基酯, 苜氧基萘, 1-羟基-2-萘甲酸盐, -松香和间三联苯(m terphenyl)衍生物, 双-二烷基芳基乙烷例如 1,2-二(3,4-二甲基苯基)乙烷, 美国专利 4,885,271 和 4,885,271 中公开的那些。

在本发明的优选实施方式中, 将成色组分与光聚合组合物混和在一起形成微囊核, 或微囊内相。微囊壳体或微囊壁材料是聚脲, 或聚氨酯-脲。在本发明的另一优选实施方式中, 成色组分与光聚合组合物混和在一起形成微囊核或微囊内相。该微囊壳体或微囊壁物质包括聚脲壳体或聚氨酯-脲壳体和蜜胺-甲醛或脲-甲醛壳体。

优选该含有成色组分 A 的微囊是通过下列步骤制成, 将成色组分 A 溶解在辅助有机溶剂如乙酸乙酯, 或热溶剂, 或光聚合组合物中形成溶液, 向该溶液中加入某种量的微囊壁材料例如多官能异氰酸酯以形成油相, 向该油相加入含有水溶性聚合物例如聚乙烯醇或邻苯二甲酸酯化明胶作为保护性胶体的水溶液, 和任选地加入表面活性剂, 形成混和物, 用均化器乳化该混和物形成乳液, 任选地向该乳液加入多官能胺作为固化剂, 和在高温下固化该乳液形成微囊。

如果需要形成第二壳体, 将蜜胺和甲醛或预缩合物的水溶液加入到上述乳液中。通过在中性或酸性 pH 下, 例如等于或低于 7 的 pH 下升高所得混和物的温度来形成蜜胺-甲醛壳体。包封的温度维持在约 20-95℃, 优选约 30-85℃, 和更优选约 45-80℃。

本发明成像物质所用的微囊的平均粒径优选是 20μm 或更小, 更优选 10μm 或更小并且最优选 6μm 或更小, 这是从获得高分辨率的角度考虑的。平均粒径优选是 0.1μm 或更大, 因为如果微囊的平均粒径过小, 每单位量的固体组分就需要较大的表面积和较大量的成壁材料。

本发明成像材料所用的载体的实例包括纸, 涂层纸, 合成纸例如层压纸; 薄膜类例如聚对苯二甲酸乙二酯薄膜, 纤维素三乙酸酯薄膜, 聚乙烯薄膜, 聚苯乙烯薄膜和聚碳酸酯薄膜; 金属板, 例如铝、锌和铜, 并且这些载体的表面经过表面处理、下层或金属蒸气沉积法处理过的产品。另一实例是公开在 *Research Disclosure*, Vol. 200(1980 年 12 月, Item 20036 XVII) 中的载体。这些载体可以含有荧光增白剂, 上蓝染料, 颜料或其他添加剂。此外, 载体自身可以由弹性材料制成, 例如

聚氨酯泡沫或橡胶片材。在载体和光敏和热可显影或光敏和加压可显影成像单元之间,可以提供具有低氧传输率的含有聚合物例如明胶、聚乙烯醇(PVA)等的层。这层的存在可以有效防止因成像光氧化造成的褪色。

加压可显影元件的特别优选的载体是含有聚烯烃或其共聚物的载体,其中该底材具有大于 0.9 克/cc 的密度并优选大于 1.0 克/cc。在加压可显影成像元件的一实施方式中载体进一步含有至少一种含有聚烯烃或其共聚物的无向层,下面称作法兰层。尽管该层的目的是使载体变硬,但它也可以具有其他功能,例如卡钳、光学性质、粘合性和平滑性。在一优选实施方式中该载体含有两个无向法兰层,并且聚烯烃底材夹在两个无向法兰层之间,构成聚烯烃底材核。

本发明的成像元件可以含有至少一种导电层,它可以是表面保护层或次层。载体的至少一侧的表面电阻率在 25℃ 和 20 % 相对湿度下优选小于 $1 \times 10^{12} \Omega/\text{平方}$,更优选小于 $1 \times 10^{11} \Omega/\text{平方}$ 。为了降低表面电阻率,一种优选方法是将至少一种导电材料掺杂到该导电层内。此类材料包括电导金属氧化物和电导性聚合物或低聚物化合物。此类材料已经详细公开在例如美国专利 4,203,769; 4,237,194; 4,272,616; 4,542,095; 4,582,781; 4,610,955; 4,916,011; 和 5,340,676。

本发明的成像元件可以在与成像单元相反的载体方向包含控卷(curl control)层或背层,目的在于改进机械操作性和记录元件的卷曲性,控制其摩擦和电阻率等。通常,背层可以含有粘合剂和填充剂和任选的润滑剂。通常填充剂包括无定形和结晶二氧化硅,聚(甲基丙烯酸甲酯),空心球体聚苯乙烯珠,微晶纤维素,氧化锌和滑石粉。加载在背层中的填充剂一般小于粘合剂组分的 5 重量% 并且填充剂材料的平均粒度在 1-30 μm 的范围内。背层所用典型粘合剂的实例是聚合物例如聚丙烯酸酯、明胶、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯酰胺、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚(乙烯醇)、明胶和纤维素衍生物。润滑剂可以如同掺杂位于背层相反侧的外保护层中的那些润滑剂。另外,背层中也可以含有抗静电剂以防止成像元件的静电妨碍。特别适宜的抗静电剂是化合物例如十二烷基苯磺酸钠盐,辛基磺酸钾盐,低聚苯乙烯磺酸钠盐和月桂基磺基琥珀酸钠盐等。抗静电剂可以基于粘合剂的重量计以 0.1-15 重量% 的量加入到粘合剂组合物中。如果需要,也可以在成像单

元的背侧涂层。

如果本发明的成像元件是光敏和热可显影成像元件，可以通过热显影获得可视影像，或者如果本发明的成像元件是光敏和加压可显影成像材料，可以通过加压显影获得可视影像。热或加压显影可以与用于潜像形成的曝光同时进行，或者在曝光之后进行。

公知的加热方法可以用于热显影。一般地，加热温度优选是 80-200℃，更优选 83-160℃，并且最优选 85-130℃。加热的持续时间优选 3 秒-1 分钟的范围内，更优选在 4-45 秒的范围内，并且最优选在 5-30 秒的范围内。

加压显影可以用施压装置进行。例如，成像材料经过位于一对破碎微囊的研光辊之间的曝光成像介质达到显影，由此使成色组分和显影剂接触反应显影出影像。成像材料还可以通过移动点接触、其偏斜回弹与成像底片接合来显影。通常，成像底片固定到圆柱，并且该点接触在与成像底片的回弹加压接触内定位。当旋转该圆柱时，点接触同时沿着圆柱、与圆柱旋转同步移动以破碎该微囊并且在成像底片上显影出影像，或者成像底片可以安装在刨床平台上并且该点接触沿底片的表面用 X-Y 传输装置中的螺纹移动。施加的压力优选是 10-300kg/cm²，更优选 80-250kg/cm²，和最优选 130-200kg/cm²。如果压力小于 10kg/cm²，不能获得足够的成色密度，而如果压力超过 300kg/cm²，不能达到足够的影像辨别，因为打破了硬化的微囊。

本发明的成像元件含有光聚合引发剂或类似物质例如光谱敏化。所以，本发明的成像元件用光聚合引发剂或类似物质着色。由于背景也被所述混和物着色，因此对于本发明的方法来说非常重要是有色背景在热显影后通过照射脱色。

因此，优选在热显影之后，该成像单元表面用光照射以固定形成的影像并脱色、分解或灭活保留在成像层内且降低背景白度的组分例如光谱敏化化合物。通过进行照射，可能抑制着色反应。所以，影像的密度变化可以被抑制，并且影像储存性可以大大提高。

本发明的成像元件按照所需影像形状的图案曝光成像使光聚合形成潜像。成色步骤是通过加热或/和加压来实现使成色组分按照潜像成色，由此产生影像。定影步骤中成像层表面被光照射，由此使形成的影像固定并使有机染料脱色。

在曝光步骤中，可以采用例如将整个端面暴露于一定量的光下的方式，该光的波长相当于各个色彩的敏感区域，并且可以使成色达到所需密度。如果光敏和热可显影成像层含有在特定波长区域内具有吸收作用的吸光材料例如光谱敏化化合物时，曝光步骤中使用的光源可以是选自波长范围是紫外至红外光的任意光源。更具体地，优选最大吸收波长在 300-1000nm 范围内的光源。优选选择和使用其波长与吸光材料如所用有机染料的吸收波长相匹配的光源。此类吸光材料的选择性使用允许应用蓝色-红色光源和使用小型便宜的红外激光装置，由此不但拓宽了本发明成像材料的应用，而且提高了敏感性和影像清晰度。在光源中，从设备的简化、小型化和低成本的角度考虑，特别优选使用激光光源例如蓝色、绿色或红色激光光源或 LED。

按照本发明的影像成像方法，在成色步骤之后，该成像单元表面进行定影步骤，该步骤中整个影像层表面用由特定光源发出的光照射以固定形成的影像并使保留在成像层内的光聚合引发剂组分脱色。对于定影步骤中可以使用的光源，可以适当使用宽范围的光源，例如汞灯、超高压汞灯、无极放电型汞灯、氙灯、钨灯、金属卤化物灯和荧光灯。在定影步骤中成像单元用所述光源的光照射的方法没有特别限定。整个成像单元表面可以用光照射一次，或者成像单元表面可以逐渐用光通过扫描或类似方法照射直至表面的照射最终结束。也就是说，可以采用任何在影像形成后最终能够确保用接近均匀的光照射成像单元材料的整个表面的方法。从增强本发明的效果的角度考虑，优选对整个成像单元层的照射。

用所述光源发出的光照射的持续时间需要一段时间，该时间允许形成的影像被固定且背景被充分脱色。为了实现足够的影像定影和脱色，照射的持续时间优选在数秒至数十分钟的范围内，并且更优选在数秒至数分钟的范围内。

本发明的实例解释如下。然而，应当注意本发明不限于这些实例。

实施例

实施例 1. 多层元件 1 的制备

一个吸水层 P 由明胶、LP-1 和硬化剂二(乙烯基磺酰基甲烷)按照 100:100:3 的重量比组成，将该吸水层用滑动漏斗涂层在移动的白色不

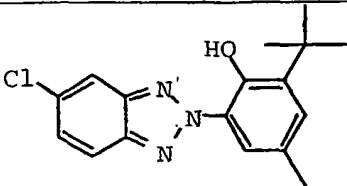
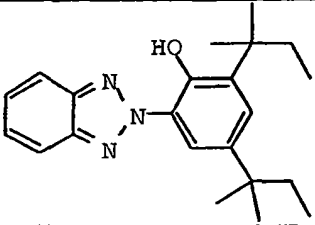
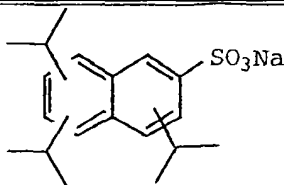
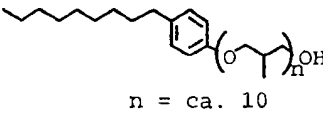
透明载体(8密耳 Granwell Polyolith GC2定向的两侧具有聚烯烃树脂涂层的聚丙烯合成纸), 该载体预先已经电晕放电处理。使该网状物穿过4-6℃的冷却工段以固定该涂层溶液, 随后经过一系列的干燥工段除去过量的水。所得干燥层的厚度约为16 μ m。

本发明制备元件1的多层涂层方法中的涂层溶液是通过将下面所述的全部组分混和在水中来制成。层2和层3中使用的明胶是得自Croda酸加工的骨胶原。层2和层3所用的涂层溶液是在50℃下制备。光和压敏层1的涂层溶液的制备已经详细公开在US 2002/0045121 A1中, 并且是在室温下制备。

元件1

	组分	沉积作用(g/m ²)
层3	明胶	1.08
	聚二甲基硅氧烷	0.04
	SF-1	0.02
	SF-2	0.01
	Triton X-200 TM	0.02
	Ludox AM TM	0.27
	湿沉积	8.07
层2	明胶	3.23
	LP-1	3.23
	UV-1/UV-2(@15/85 重量比)	0.43
	SF-1	0.01
	湿沉积	39.83
层1	青色 Caps	2.51
	品红色 Caps	2.51
	黄色 Caps	2.51
	苯乙烯水杨酸锌显影剂	12.92
	Airflex465 TM	1.55
	湿沉积	73.41

元件 1 中所用的组分的结构:

	UV-1
	UV-2
	SF-1
$\text{CF}_3 \cdot (\text{CF}_2)_7 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	SF-2
 $n = \text{ca. } 10$	SF-3
聚(丙烯酸丁酯)胶乳 ($T_g = -45^\circ \text{C}$, 平均粒度 = 67 nm)	LP-1

在用上述吸水层预涂层 P 的合成载体的顶部, 将层 1、层 2 和层 3 的涂层溶液用多槽滑动漏斗同时涂层, 层 1 在底部和层 3 在顶部。涂层后, 所得多层结构在 $4-6^\circ \text{C}$ 下冷冻固定并且在 $13^\circ \text{C}-30^\circ \text{C}$ 的变化范围内逐渐干燥, 由此使涂层溶液固定。

实施例 2. 元件 2-4 的制备

除了层 2 的组合物和湿载方法不同之外, 元件 2-4 按照类似于元件 1 的方法制备, 如下所述。

	组分	沉积作用(g/m ²)
元件 2 的层 2	APO 明胶	3.23
	UV-1/UV-2(@15/85 重量比)	0.43
	LP-2	3.23
	SF-1	0.01
	湿沉积	30.14
元件 3 的层 2	APO 明胶	4.84
	UV-1/UV-2(@15/85 重量比)	0.43
	LP-2	1.61
	SF-1	0.01
	湿沉积	30.14
元件 4 的层 2	APO 明胶	2.15
	UV-1/UV-2(@15/85 重量比)	0.43
	LP-2	2.15
	SF-1	0.01
	湿沉积	21.53

LP-2 是丙烯酸乳液聚合物 Aroset 3240™, 购自 Ashland Specialty Chemical Company(Columbus, OH), 具有约~35℃的玻璃转化温度, 并且平均粒度为 345nm。

元件	层 1 湿沉积 (g/m ²)	层 2&3 湿沉积 (g/m ²)	基于非冷冻固定层上的冷 冻固定层湿沉积
1	73.41	47.90	65%
2	73.41	38.21	52%
3	73.41	38.21	52%
4	73.41	29.60	40%

元件 5 按照类似于元件 1 的方法制备,但除省略冷冻可固定保护层 2 和 3,并且只将非冷冻固定层 1 涂层之外。

元件 6 按照类似于元件 1 的方法制备,但除了涂覆载体是非吸水层之外。所得涂层全是不均匀的缺陷。该缺陷是在干燥中由于难以固定该多层造成的。

实施例 3. 层 1、2 和 3 的涂层溶液的流变学

测定制备元件 3 的层 1、层 2 和层 3 所用的涂层溶液的冷冻固定性。一种可控张力流变仪, Rheometrics ARES Fluids Spectrometer, 与库爱特几何仪一起使用。该几何仪具有 34mm 的杯径,并且分别具有 32.4mm 和 33mm 的振动直径和长度。使用 12mL 的样本体积。以 1 rad.s^{-1} 的频率记录动态粘度并且温度以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 45°C 降低至 5°C 。得到动态粘度的对数相对于线性温度的图线。冷冻固定(胶凝)温度被定义为粘度变化的速率最高时的温度,即在动态粘度的对数相对于线性温度的图线上斜率最高时的温度。

层 2 的涂层溶液具有 29°C 的冷冻固定温度,和层 3 的涂层溶液具有 28°C 的冷冻固定温度。层 1 的涂层溶液未表现出任何冷冻固定行为,图线上动态粘度在 45°C - 5°C 的整个温度斜度中没有变化。

元件 1、2 和 4 中层 2 所用的溶液的变化被认为具有与元件 3 的层 2 的涂层溶液非常相似的冷冻固定温度。

实施例 4. 成像方法

所有元件在 35°C 下用具有 450nm、530nm 和 620nm 波长的光放射二极管曝光。照射能量逐步改变由此形成步进式楔形影像。通过把曝光的能量和波长的适当组合来形成各种色彩的影像(红色、绿色、蓝色、中性等)。

将在按照上述方法曝光后具有潜像的记录元件用球处理器在约 6000 psi 的压力下显影,随后在 90°C 热板上加热 10 秒。最后,该元件用 38 Klux 荧光灯的光照射约 10 秒。用 X-Rite 密度计读取最大曝光区(Dmax)和最小曝光区(Dmin)中的红色、绿色和蓝色光密度。最小曝光区的光泽(黑色)用 Gardner 微型-三彩仪在 20° 角度下测量。结果制成下表 1 和 2 作为中性光梯尺。

表 1

实施例	Dmax 密度			Dmin 密度		
	R/N	G/N	B/N	R/N	G/N	B/N
1	1.66	1.66	1.69	0.10	0.12	0.13
2	1.66	1.65	1.73	0.09	0.10	0.15
3	1.68	1.67	1.76	0.09	0.10	0.15
4	1.76	1.73	1.81	0.09	0.10	0.15
5(对比)	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

N.A. = 未获得

注意不具有保护层(层 1 和层 2)的元件 5 不但光泽非常低, 而且还在成像过程中被严重刮擦, 由此不能接受用户处理。

表 2

元件	层 2 的明胶 (g/m ²)	层 2 中的乳胶 (g/m ²)	层 2 的%乳胶	光泽
1	3.23	3.23(LP-1)	50%	71.65
2	3.23	3.23(LP-2)	50%	63.30
3	4.84	1.61(LP-2)	25%	33.30
4	2.15	2.15(LP-2)	50%	40.50

如上表所述, 随着层 2 中厚度和乳胶 2 的水平的增加, 光泽明显改进。

实施例 5. 涂层在冷冻固定层之间的非冷冻固定层

进行试验研究在两个冷冻固定层之间同时涂覆非固定层的可行性。在预先已经电晕放电处理的移动白色不透明载体(8 密耳 Granwell Polylith GC2 定向的两侧具有聚烯烃树脂涂层的聚丙烯合成纸)上, 用滑动漏斗同时涂覆下列层: 底部冷冻固定明胶溶液层并且干燥覆盖度为约 2.6g/m², 位于该底部明胶层上方的含有 0.6:1 比例的聚(乙烯醇)和聚(丙烯酸甲基酯)乳胶的非固定层并且干燥覆盖度为约 20g/m², 在非固定层上方的含有明胶和聚(丙烯酸甲基酯)乳胶的冷冻固定层并且干燥覆盖度为约 6g/m², 和位于明胶/乳胶层上的冷冻固定明胶层并且干燥

覆盖度为约 1g/m^2 。涂层后，固定该层并且按照类似于实施例 1 的方式干燥。涂层被证实涂层质量优异。