

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00120137.9

[43] 公开日 2001 年 1 月 24 日

[11] 公开号 CN 1281159A

[22] 申请日 2000.7.14 [21] 申请号 00120137.9

[30] 优先权

[32] 1999.7.15 [33] US [31] 09/354209

[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 K·M·奥康纳

T·M·陈 D·E·德克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

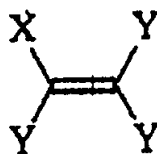
代理人 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 图像记录材料的保护层

[57] 摘要

本发明涉及一种涂料组合物,它包括 T_g 低于 25°C 的水不溶性聚合物并包括 75—100% (重量) 具有下式(1)的单体,式中:X 选自 Cl、F 或 CN, Y 各独立地选自 H、Cl、F、CN、 CF_3 、 CH_3 、 C_2H_5 、正 C_3H_7 、异 C_3H_7 、正 C_4H_9 、正 C_5H_{11} 、正 C_6H_{13} 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、苯基、 C_6F_5 、 C_6Cl_5 、 $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}$ 、 CH_2F 、 C_2F_5 、正 C_3F_7 、异 C_3F_7 、 OCF_3 、 OC_2F_5 、 OC_3F_7 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2(\text{CF}_3)$ 、 $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 COCF_3 、 COC_2F_5 、 COCH_3 、 COC_2H_5 。

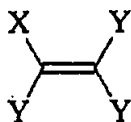


(1)

权 利 要 求 书

1. 一种涂料组合物, 它包括 T_g 等于或低于 30°C 的水不溶性聚合物和包括 75-100 % (重量) 具有下式(1)的单体:

5



(1)

式中: X 选自 Cl、F 或 CN, Y 各独立地选自 H、Cl、F、CN、 CF_3 、 CH_3 、 C_2H_5 、正 C_3H_7 、异 C_3H_7 、正 C_4H_9 、正 C_5H_{11} 、正 C_6H_{13} 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、苯基、 C_6F_5 、 C_6Cl_5 、 CH_2Cl 、 CH_2F 、 C_2F_5 、正 C_3F_7 、异 C_3F_7 、
10 OCF_3 、 OC_2F_5 、 OC_3F_7 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2(\text{CF}_3)$ 、 $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 COCF_3 、 COC_2F_5 、 COCH_3 、 COC_2H_5 。

2. 权利要求 1 的涂料组合物, 其中所述聚合物包括 80-95 % (重量) 式(1)代表的单体。

3. 一种图像记录基材(element), 包括:

15

一种载体;

至少一层叠加在载体上的图像记录层; 和

叠加在至少一层图像记录层上的罩面层, 所述罩面层包括权利要求 1 的涂料组合物。

4. 权利要求 3 的图像记录基材, 其中所述基材是具有至少一个感光银基乳液层的成像银基照相基材。

20

5. 权利要求 3 的图像记录基材, 其中所述基材是一种具有至少一个油墨接受体层的成像喷墨接受基材。

6. 权利要求 3 的成像基材, 其中所述载体是透明性的。

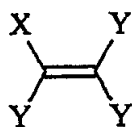
7. 权利要求 3 的成像基材, 其中所述载体是反射性的。

25

8. 一种上面具有保护性罩面层的图像记录基材, 通过下面步骤形成保护性罩面层:

提供一种图像记录基材；和

施加一种含水涂料，所述涂料包括 T_g 等于或低于 30°C 的水不溶性聚合物的胶态分散体并且包括 75-100% (重量) 下式(1)的单体：



(1)

5

式中：X 选自 -Cl、-F 或 -CN，Y 各独立地选自 H、Cl、F、CN、 CF_3 、 CH_3 、 C_2H_5 、正 C_3H_7 、异 C_3H_7 、正 C_4H_9 、正 C_5H_{11} 、正 C_6H_{13} 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、苯基、 C_6F_5 、 C_6Cl_5 、 CH_2Cl 、 CH_2F 、 C_2F_5 、正 C_3F_7 、异 C_3F_7 、 OCF_3 、 OC_2F_5 、 OC_3F_7 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2(\text{CF}_3)$ 、 $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 COCF_3 、 COC_2F_5 、 COCH_3 、 COC_2H_5 ；并干燥含水涂层而提供具有保护性罩面层的图像记录基材。

10

9. 权利要求 1 的涂料组合物，其中所述水不溶性聚合物包括平均粒径为 20-250 nm 的聚合物颗粒物。

10. 权利要求 8 的成像基材，其中所述含水涂料具有 1-50% 的固体物含量。

15

说明书

图像记录材料的保护层

5 本发明涉及图像记录材料。更具体地说本发明公开了一种提供图像记录材料优良的耐刮痕和耐指纹性、耐水性和光泽的保护罩面层。

在图像记录材料诸如银基-照相材料和喷墨受体中，明胶或其它亲水聚合物通常被用作粘合剂。已知这些产品与水接触时极易溶胀。这种溶胀性能对于完成照相化学过程或对于吸收油墨产生图像是必需的。但是，这种性能也使用户不能完全中意这种产品，因为用户处理时必须小心以免溢液或留下指纹或者必须将底片或相片保存在信封中或存储套中以免刮痕。

10 在照相加工处理最后将一种胶体悬浮液施加到湿胶片或印相材料上的观念公开于美国专利 2173480(1939)中。但是，因为使用该技术的最佳方法是将该技术在现有的照相加工(photofinishing)设备和暗室中进行，所以有用的发明必须将目标放在能最好地适用于现有的照相加工系统的材料组成上。已有的关于在照相处理时将控制量的材料施用到银基照相材料上的各种方法和装置的说明包括：美国专利 15 5984539、美国专利 5905924 和美国专利 5875370。

20 照相材料在照相加工工艺设备的干燥部分的温度和停留时间范围可分别为 50 到 70℃和 30 秒到 2.5 分钟。由于水的蒸发，在干燥时明胶涂层的实际温度远低于干燥器设定的温度。此外，为了保护用户和环境要求，配方中不须含挥发性有机化合物(VOC)。在这种严格的要求条件下，显然不溶水的聚合物的水胶体分散体是唯一适用这种技术的体系。水溶性物质不能提供任何耐水性。

25 美国专利 2719791 描述了干燥后形成不透水涂层的有机塑料材料的水分散体的使用。但是，已知当低 T_g 材料($T_g < 25^\circ\text{C}$)的分散体用于获得耐水性保护涂层时，保护涂层的表面具有一种不需要的发粘的

特征，其通常降低了用户手中的这种产品的其它物理性质诸如(产生)印刷粘连、留下指纹、吸尘和高的易刮痕性。当使用高 Tg 材料($T_g > 25^\circ\text{C}$)的分散体时，不可能在上面所述的干燥条件下在印刷物(相片)上形成连续防水层。美国专利 2751315 也描述了共聚物材料的水分散体的使用。该专利认为低 Tg 材料并不十分适用，因此使用结合高沸点有机共溶剂的较高 Tg 聚合物以便形成耐水性防护涂层。但是，如果以高生产量在目前的照相加工暗室中使用，干燥时从配制液中释放的有机溶剂将产生环境问题。美国专利 2956877 描述了加入一种溶液来稳定照相材料中的处理试剂以及在其表面形成保护涂层的方法。这种方法的缺点是不仅聚合物上的酸基降低了最终防护层的耐水性，而且在配方中所需的有机溶剂也不适合于大规模的照相加工暗室。

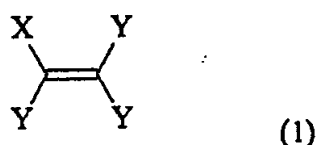
一系列专利描述了 UV-可聚合的单体和低聚物在成像照相材料上的应用，其接着通过暴露于紫外光下来固化该制剂以获得交联的耐久保护层，这种专利的例子有美国专利 4092173、4171979、4333998 和 4426431。这类工艺的主要问题是制剂中高毒性多官能单体化合物的使用使其不利于环境和用户以及其涂层溶液较短的贮存期限。

美国专利 5376434 描述了在印洗相片的防护罩面层中至少两类树脂的使用，至少一种第一类树脂具有不低于 80°C 的玻璃化转变温度 (T_g)，至少一种第二类树脂具有 $0-30^\circ\text{C}$ 的 T_g ，其中所述第一类树脂和第二类树脂玻璃化转变温度的算术平均值为 $30-70^\circ\text{C}$ 。该专利描述了使用高 Tg 树脂来降低由于低 Tg 材料造成的罩面层的粘性。

美国专利 5447832 描述了用作成像要素的涂料组合物，它包括较低 Tg 的成膜聚合颗粒物和较高 Tg 的非成膜聚合颗粒物的水基混合物。所述成膜颗粒物提供了连续地成膜，包含玻璃状聚合物的所述非成膜颗粒物提供了对粘合性、粘连、铁板上光(ferrotyping)、磨损和刮痕的耐性。

在认识到美国专利 5376434 中所述的双组分水分散体的上述益处

的同时，5447832 和 5952130 还公开了为获得改善的耐指纹性而对在双胶乳制剂中高和低 Tg 组分的优选取代物。最优选的单体为丙烯腈、甲基丙烯腈、1,1-二氯乙烯、1,1-二氟乙烯。美国专利 5952130 还描述了将至少两种水不溶聚合材料的含水胶状分散体的混合物用作卤化银照相片的保护罩面层，至少一种具有低于 25℃ 的 Tg，而至少一种具有等于或大于 25℃ 的 Tg。所述低 Tg 材料占总材料沉积(laydown)的 20-95 % (重量)，高 Tg 材料占总材料沉积的 5-80 % (重量)。此外，为了提供耐指纹性，在所述混合物中所用材料的至少一种(不管其 Tg 为多少)包含占总单体 20-100 % (重量)的一种或多种该发明的共聚用单体(参见下面的式 1)：



式中：X 选自 Cl、F 或 CN，Y 各独立地选自 H、Cl、F、CN、CF₃、CH₃、C₂H₅、正 C₃H₇、异 C₃H₇、正 C₄H₉、正 C₅H₁₁、正 C₆H₁₃、OCH₃、OC₂H₅、苯基、C₆F₅、C₆Cl₅、CH₂Cl、CH₂F、C₂F₅、正 C₃F₇、异 C₃F₇、OCF₃、OC₂F₅、OC₃F₇、C(CF₃)₃、CH₂(CF₃)、CH(CF₃)₂、COCF₃、COC₂F₅、COCH₃、COC₂H₅。

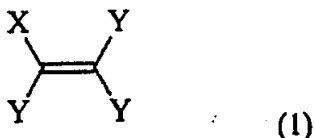
优选的该发明的式(1)的单体有丙烯腈、甲基丙烯腈、1,1-二氯乙烯、1,1-二氟乙烯、偏氟乙烯、氯乙烯、氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、全氟丙基乙烯基醚、取代丙烯腈类(包括 2-乙基丙烯腈、2-正丙基丙烯腈、2-异丙基丙烯腈、2-正丁基丙烯腈、2-正己基丙烯腈、2-三氟甲基丙烯腈、2-氟基丙烯腈、2-氯丙烯腈、2-溴丙烯腈、2-乙氧基丙烯腈、顺-3-甲氧基丙烯腈、顺-3-乙氧基丙烯腈、2-乙酰氧基丙烯腈)、富马腈、马来腈。最优选的单体是丙烯腈、1,1-二氯乙烯和甲基丙烯腈。

但是，高 Tg 材料的使用需要在制剂的生产中另加混合并会降低

图像记录材料的光泽，因此是不合需要的。所以，有必要有新类型的用于保护银基照相材料和喷墨接受材料的聚合物物质，它们无需高和低 Tg 胶乳的混合而在提供粘连、粘合性和铁板上光耐受性的同时满足耐水性、耐指纹性、耐久性和高光泽的要求。

5 在本发明中，发现了一类低 Tg 聚合物胶乳，它满足了成膜、高光泽、优良的耐干刮痕性和耐湿刮痕性、耐水性、耐油性和耐指纹性和低的粘合性而无需使用高 Tg 聚合物胶乳。本发明的聚合物胶乳包括 75-100%、优选 80-95% 的式(1)定义的烯键式不饱和单体。所述聚合物的 Tg 等于或低于 30°C。

10



15

其中：X 选自 Cl、F 或 CN，Y 各独立地选自 H、Cl、F、CN、CF₃、CH₃、C₂H₅、正 C₃H₇、异 C₃H₇、正 C₄H₉、正 C₅H₁₁、正 C₆H₁₃、OCH₃、OC₂H₅、苯基、C₆F₅、C₆Cl₅、CH₂Cl、CH₂F、C₂F₅、正 C₃F₇、异 C₃F₇、OCF₃、OC₂F₅、OC₃F₇、C(CF₃)₃、CH₂(CF₃)、CH(CF₃)₂、COCF₃、COC₂F₅、COCH₃、COC₂H₅。

20

优选的本发明的式(1)的单体有丙烯腈、甲基丙烯腈、1,1-二氯乙烯、1,1-二氟乙烯、偏氟乙烯、氯乙烯、氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、全氟丙基乙烯基醚、取代丙烯腈类(包括 2-乙基丙烯腈、2-正丙基丙烯腈、2-异丙基丙烯腈、2-正丁基丙烯腈、2-正己基丙烯腈、2-三氟甲基丙烯腈、2-氟基丙烯腈、2-氯丙烯腈、2-溴丙烯腈、2-乙氧基丙烯腈、顺-3-甲氧基丙烯腈、顺-3-乙氧基丙烯腈、2-乙酰氧基丙烯腈)、富马腈、马来腈。最优选的单体是 1,1-二氯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈和 1,1-二氟乙烯。

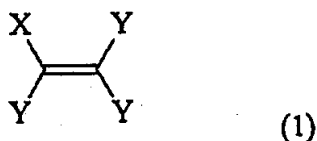
25

本发明的一种特征是在处理时没有粘性的情况下其在合适的干燥温度下形成涂层膜的能力。此中所述的材料组合物是一种其玻璃化

转变温度等于或低于 30℃ 的水不溶性聚合材料的胶态分散体。

本发明从一单组分、非交联体系提供了耐油和水基溢出物、耐指纹、耐高温和高湿粘连的优良组合以及提供了可擦除的照相、喷墨和其它图像记录材料。

- 5 本发明描述了一种没有挥发性有机化合物或溶剂的材料用剂，其在成像后施用到图像记录产品上形成防水、耐刮痕和耐指纹的耐久罩面层。更重要的是，本发明和美国专利 5376434 和 5477832 间的不同之处在于在处理图像记录材料中没有粘合性问题的情况下在配方中省去了高 Tg 颗粒物的使用。本发明所述的材料组合物是具有 30
- 10 ℃ 以下玻璃化转变温度的水不溶性聚合材料的胶态分散体。本发明的聚合物包括 75-100%、更优选 80-95% 的式(1)定义的烯键式不饱和单体：



- 15 其中：X 选自 Cl、F 或 CN，Y 各独立地选自 H、Cl、F、CN、CF₃、CH₃、C₂H₅、正 C₃H₇、异 C₃H₇、正 C₄H₉、正 C₅H₁₁、正 C₆H₁₃、OCH₃、OC₂H₅、苯基、C₆F₅、C₆Cl₅、CH₂Cl、CH₂F、C₂F₅、正 C₃F₇、异 C₃F₇、OCF₃、OC₂F₅、OC₃F₇、C(CF₃)₃、CH₂(CF₃)、CH(CF₃)₂、COCF₃、COC₂F₅、COCH₃、COC₂H₅。

- 20 优选的本发明的式(1)的单体有丙烯腈、甲基丙烯腈、1,1-二氯乙烯、1,1-二氟乙烯、偏氟乙烯、氯乙烯、氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、全氟丙基乙烯基醚、取代丙烯腈类(包括 2-乙基丙烯腈、2-正丙基丙烯腈、2-异丙基丙烯腈、2-正丁基丙烯腈、2-正己基丙烯腈、2-三氟甲基丙烯腈、2-氟基丙烯腈、2-氯丙烯腈、2-溴丙烯腈、2-乙氧基丙烯腈、顺-3-甲氧基丙烯腈、顺-3-乙氧基丙烯腈、2-乙酰氧基丙
- 25 烯腈)、富马腈、马来腈。最优选的单体是 1,1-二氯乙烯、氯乙烯、

丙烯腈、甲基丙烯腈和 1,1-二氯乙烯。

为了调节其物理性质诸如粒径、胶乳稳定性、Tg、耐水性、耐干刮痕性和湿刮痕性和耐指纹性，式(1)定义的单体可与其它单体共聚。可与式(1)定义的单体共聚的烯键式不饱和单体的例子包括羧酸如丙烯酸、 α -氯丙烯酸、 α -烷基丙烯酸(诸如甲基丙烯酸等)，磺酸或硫酸的烯键式不饱和盐类(诸如丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸钠、乙烯基苯磺酸钠、乙烯基苄基磺酸钾、乙烯基磺酸钠)，源于丙烯酸和甲基丙烯酸的酯或酰胺(例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、正丁基丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、 β -羟基甲基丙烯酸酯等)，源于丙烯酸和甲基丙烯酸的羟烷基酯或酰胺(例如丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、甲基丙烯酸 4-羟丁酯、甲基丙烯酸 4-羟苯酯、甲基丙烯酸 3-羟丙酯、甲基丙烯酸 2-(己内酯)乙酯、聚甲基丙烯酸乙二醇酯、乙烯酯(例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯等)、丙烯腈、甲基丙烯腈、芳香乙烯基化合物[例如苯乙烯和其衍生物(例如乙烯基甲苯、二乙烯基苯、乙烯基乙酰苯、磺基苯乙烯等)]，衣康酸、柠康酸、巴豆酸、1,1-二氯乙烯、乙烯基烷基醚(例如乙烯基乙基醚等)、马来酸的酯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基吡啶、2-或 4-乙烯基吡啶和双官能交联单体(例如二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、1-丙烯酰氧基-3-甲基丙烯酰氧基甘油、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯、季戊四醇三丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯)等。在这些单体中，特

别优选丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和马来酸酯。

可一起使用两种或多种烯键式不饱和单体。例如，可使用丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和衣康酸、丙烯酸羟乙酯和丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯等的组合物。

- 5 本发明的聚合物可通过乳液聚合或溶液聚合技术制备。优选乳液聚合。乳液聚合为本领域人员所熟悉并描述于例如 Wiley and Sons, Inc. New York 1977 年出版的 C. E. Schildknecht 和 I. Skeist 编辑的“聚合方法”一书的 J. L. Gardon 编写的第六章“乳液聚合”中。可用的化学引发剂的例子包括可热分解的引发剂，例如过硫酸盐(诸如过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠)、过氧化氢、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)，
- 10 和氧化还原引发剂诸如过氧化氢-铁(II)盐、过硫酸钾-硫酸氢钠、过硫酸钾-焦亚硫酸氢钠、过硫酸钾-亚硫酸氢钠、铈盐-醇等。可在乳液聚合中使用的乳化剂包括肥皂、磺酸盐(例如 N-甲基-N-油酰牛磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、 α -烯烴磺酸盐、苯醚二磺酸盐、萘磺酸盐、磺基琥珀酸盐和磺化琥珀酰胺酸盐、聚醚磺酸盐、烷基聚醚磺酸盐、
- 15 烷芳基聚醚磺酸盐等)、硫酸盐(例如十二烷基硫酸钠)、磷酸盐(例如壬基苯酚乙氧基化物磷酸盐、线性醇烷氧基化物磷酸盐、烷基苯酚乙氧基化物磷酸盐、苯酚乙氧基化物)、阳离子化合物(例如鲸蜡基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵等)、两性化合物和高分子量保护胶体(例如聚乙烯醇、聚丙烯酸、明胶等)。所述乳化剂的具体例子和功能描述于 Wiley and Sons, Inc. New York 1977 年出版，由 C. E. Schildknecht 和 I. Skeist 编辑“聚合方法”一书的 J. L. Gardon 编写的第六章“乳液聚合”和其所含的参考文献中。
- 20

- 25 胶乳分散体的平均粒径可以为 20 到 250 nm。在这些照相产品表面上的总材料干沉积可为 30-60 毫克/平方英尺(mg/sq.ft.)。其它常用于图像记录材料或照相处理溶液中的组分诸如抗微生物剂、铺展助剂(表面活性剂)、润滑剂和蜡也可按需要混入到所述制剂中。制剂的浓度可根据所希望施加的保护层厚度、机器速度、干燥效率和其它

可影响图像记录材料溶液保留的因素而选择1%到70%的固体物含量。

按照本发明保护的图像记录材料可包括成像基材(photo-graphic elements)。一般而言,典型的基材衍生自卤化银基材,所述基材可以是黑白基材(例如,那些由染料形成成色剂的混合物产生银图像或那些产生中性色调图像的基材)、单色基材或多色基材。多色基材一般包括对光谱三个主要区域的每一个敏感的染料图像形成单元。成像的基材可以是可通过透射观察的成像基材诸如负片图像、反转片图像和移动图片印相或者它们可以是可通过反射观看的成像基材诸如纸图片。因为伴随着纸图片和移动图片印相处理量方面的原因,它们成为本发明所用的优选的成像照相基材。

形成受保护图像的照相基材可具有在 Research Disclosure 37038 中所示的结构和组分。具体的照相基材可以是那些在 Research Disclosure 37038 的 96-98 页中作为彩色纸材 1 和 2 所示的基材。典型的多色照相基材包括一种载体,它具有深蓝染料成像单元,包括至少一个红敏卤化银乳液层,伴有至少一种形成深蓝染料成色剂;一种深红染料成像单元,包括至少一个绿敏卤化银乳液层,伴有至少一种形成深红染料成色剂;和一个黄色染料成像单元,包括至少一种蓝敏卤化银乳液层,伴有至少一种形成黄色染料成色剂。所述基材可包括另外的层,诸如过滤层、夹层、罩面层、胶层等。所有这些均可涂布在可以为透明(例如胶片载体)或反射(例如纸载体)的载体上。可用的载体基包括透明基,诸如用聚对苯二甲酸乙二酯,聚萘二甲酸乙二酯,纤维素类诸如醋酸纤维素、二醋酸纤维素、三醋酸纤维素;和反射基诸如纸、涂层纸、熔体挤出涂层纸和层压纸,诸如描述于美国专利 5853965、5866282、5874205、5888643、5888681、5888683 和 5888714 中的纸。按照本发明保护的照相基材也可包括如在 1992 年 11 月的 Research Disclosure 第 34390 条中所述的磁性记录材料或者包括一透明磁性记录层诸如在美国专利 4279945 和 4302523

中所述的在透明载体下方含磁性颗粒的层。

适用的卤化银乳液和其制备以及化学和光谱学敏化的方法描述于 Research Disclosure 37038 的 I 到 V 部分。彩色材料和显影调节剂描述于 Research Disclosure 37038 的 V 到 XX 部分。载色剂描述于 Research Disclosure 37038 的 II 部分，各种添加剂诸如增艳剂、消雾剂、稳定剂、光吸收和散射剂、硬化剂、涂料助剂、增塑剂、润滑剂和消光剂描述于 Research Disclosure 37038 的 VI 到 X 和 XI 到 XIV 部分，处理方法和试剂描述于 Research Disclosure 37038 的 XIX 和 XX 部分，曝光的方法描述于 Research Disclosure 37038 的 XVI 部分。

照相基材一般提供了乳液形式的卤化银。照相乳液一般包括用于将乳液作为照相基材的一层涂布的载色剂。有用的载色剂包括天然物质诸如蛋白质、蛋白质衍生物、纤维素衍生物(例如纤维素酯)、明胶(例如碱处理的明胶诸如牛骨或兽皮明胶，或酸处理明胶诸如猪皮明胶)、明胶衍生物(例如乙酰化明胶、邻苯二甲酰化明胶等)。也可用作载色剂或载色增量剂为亲水的可透水胶体。它们包括合成聚合物溶剂、载体和/或粘合剂诸如聚乙烯醇、聚乙烯内酰胺、丙烯酰胺聚合物、聚乙烯醇缩醛、丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯和磺基烷基酯的聚合物、水解的聚乙酸乙烯酯、聚酰胺、聚乙烯基吡啶、甲基丙烯酰胺共聚物等。

照相基材可使用各种技术进行成像曝光。典型的曝光方法是在可见光区曝光，并且一般通过一透镜取即时图像。曝光也可借助于发光装置(诸如 LED、CRT 等)对存储图像(诸如计算机存储图像)来进行。

可使用众多为人熟知的处理组合物的任何一种，用众多为人熟知的照相方法的任何一种对照相基材进行显像，正如在纽约的 Macmillan 公司于 1977 年出版的 T.H. James 编写的第四版 The Theory of the Photographic Process 中所述。在处理彩色负片的情况下，所述基材用显色显影剂(它是一种与彩色成色剂形成彩色图像的染料的显影剂)处

理并然后用氧化剂和溶剂处理以除去银和卤化银。在处理彩色反转
 基材或彩色纸基材的情况下，首先将基材用黑白显影剂(即并不与成
 色剂化合物形成彩色染料的显影剂)处理，接着处理可显色的未曝光
 的卤化银(通常会化学或光雾化)，接着用彩色显影剂处理。显影后接
 5 着漂洗和定影以除去银或卤化银，并洗涤和干燥。

照相图像也可使用喷墨印刷来产生。这种印刷技术在 1998 年 42
 卷第一期(1 月/2 月) the Journal of Imaging Science and Technology 49-
 61 页中 Hue P. Le 的文章“Progress and Trends in Ink-Jet Printing
 Technology”中有综述。基本上大小为 1-100 皮升的油墨滴从打印头
 10 喷射到形成图像的接收材料上。喷墨打印头可以是连续型的或者是
 按需滴加型的。喷墨滴的几种物理机制是已知的，但是，其中目前
 最流行的是热机制和压电机机制。在热机制中，在打印头中的油墨被
 加热而形成水蒸气气泡而使一个或多个油墨滴从打印头喷向接受体。
 代表性的热喷墨打印头描述于例如 Endo 等人的美国专利

15 4723129(Canon)和 Vaught 等人的美国专利 4490728(Hewlett Packard)
 中。在压电机机制中，一个或多个液滴通过伴随着构成一部分打印头
 结构的压电材料两端之间的电压变化的物理变形而从打印头喷出。
 代表性的压电打印头描述于例如 Howkins 的美国专利 4459601(Exxon)
 和 Masahiro 等人的美国专利 5563634(Seiko Epson)。喷墨油墨可以是
 20 水基油墨，也可以是有机溶剂基的油墨。在家庭、办公室和零售环
 境下优选水基油墨。除了水和一种或多种着色剂诸如染料或颜料外，
 水基油墨一般包含一种或多种影响油墨粘度和挥发性的润湿剂、一
 种或多种影响油墨润湿和穿透性能的表面活性剂和一种延长油墨的
 可用寿命的抗微生物剂。水基油墨也可包含许多其它成分，包括金
 25 属离子螯合剂、pH 缓冲剂、消泡剂和分散剂。人们熟知通过对每种
 颜色使用一种以上的油墨强度来改善图像的色调范围或 bit 深度。代
 表性的喷墨油墨描述于例如 Ma 等人的美国专利 5571850(DuPont)、
 Yatake 的美国专利 5560770 (Seiko Epson)和 Santilli 等人的美国专利

5738716 (Eastman Kodak) 中。喷墨接受体可以是反射、透明或中间透明(例如用于日/夜显示的材料)的接受体。至少, 喷墨接受体包括载体和油墨接受层。最简单的喷墨接受体是组合了这两种功能的平滑纸。实际上, 为了改善图像质量和物理性质, 需要更复杂的接受体结构。涂敷在纸上或其它载体上的特定配制的油墨接受层改善了颜色强度和点分辨率。也可改变接受体组成和结构以改善某些性质诸如可润湿性、油墨吸收性、干燥时间、光泽、减少图像的人为迹象、耐水性和明和暗稳定性。代表性的喷墨接受体结构和组成描述于例如 Hasegawa 等人的美国专利 4954395(Canon)、Ozawa 等人的美国专利 5725961(Seiko Epson)和 Romano 等人的美国专利 5605750(Eastman Kodak) 中。

本发明通过下面实施例说明。

实施例

聚合材料的表征鉴定

玻璃化转变温度和熔融温度

干聚合材料的玻璃化转变温度(T_g)和熔融温度(T_m)通过以 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 的加热速率使用差示扫描量热法(DSC)来测定。此中 T_g 定义为玻璃化转变的拐点, T_m 此中定义为熔融转变的峰值。

粒径测量

所有颗粒物通过使用由 Malvern Instruments 生产的 Zetasizer Model DTS5100 通过光子相关谱来鉴定。报告 Z-平均粒径。

材料制备

聚合物 C1 到 C11 是现有技术中所述的材料; C12 到 C14 是包含 50-70% 优选的式(1)的单体的聚合物, 其并不是本发明的优选组合物。聚合物 P1 到 P14 是本发明的材料。

C1

Joncryl™ HRC-1645, 是一种水基苯乙烯丙烯酸聚合物胶乳, 以 40% 固体物的形式购自 SC Johnson Polymer, 即购即用。其玻璃化转

变温度为 15℃和 80℃(引用来自 SC Johnson 的文献), 由 PCS 获得的平均粒径为 163 nm。

C2

Joncryl™ 2161, 是一种水基苯乙烯丙烯酸聚合物胶乳, 以 48.5 % 固体物的形式购自 SC Johnson Polymer, 即购即用。其玻璃化转变温度为 90℃(引用来自 SC Johnson 的文献), 由 PCS 获得的平均粒径为 138 nm。

C3

Joncryl™ 1603, 是一种水基苯乙烯丙烯酸聚合物胶乳, 以 40 % 固体物的形式购自 SC Johnson Polymer, 即购即用。其玻璃化转变温度为 25℃和 80℃(引用来自 SC Johnson 的文献), 由 PCS 获得的平均粒径为 85 nm。

C4

Joncryl™ SCX 2500, 是一种水基苯乙烯丙烯酸聚合物胶乳, 以 43 % 固体物的形式购自 SC Johnson Polymer, 即购即用。其最低成膜温度为 8℃(引用来自 SC Johnson 的文献)。

C5

Joncryl™ 1908, 是一种水基苯乙烯丙烯酸聚合物胶乳, 以 43 % 固体物的形式购自 SC Johnson Polymer, 即购即用。其最低成膜温度大于 80℃(引用来自 SC Johnson 的文献)。

C6

Joncryl™ SCX 2560, 是一种水基苯乙烯丙烯酸聚合物胶乳, 以 45.6 % 固体物的形式购自 SC Johnson Polymer, 即购即用。其最低成膜温度低于 5℃(引用来自 SC Johnson 的文献)。

25 C7 丙烯腈/1,1-二氯乙烯/丙烯酸(15/79/6)

按下列顺序往一个 400 ml 玻璃瓶中加入: (1) 222.5 g 软化水, 用氮气脱气 10 分钟, (2) 1.35 g Triton™-770, (3) 4.93 g 丙烯酸, (4) 12.34 g 丙烯腈, (5) 64.96 g 1,1-二氯乙烯, (6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102

g 过硫酸钾。将瓶密封并置于 30℃ 转鼓浴中 16-20 小时。将聚合的混合物在常温真空下汽提 15 分钟以除去残留的挥发性单体。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 46℃，由 PCS 获得的平均粒径为 97 nm。

C8

5 Witcobond™ W-234，以 30 % 固体物形式购自 Witco Chemical Co. 的水基聚氨酯分散体，即购即用。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 -39℃，由 PCS 获得的平均粒径为 26 nm。

C9 丙烯腈/1,1-二氯乙烯/丙烯酸(39/59/2)

10 除了各种单体的重量分别为 32.07 g 的丙烯腈、48.52 g 的 1,1-二氯乙烯和 1.64 g 的丙烯酸外，该材料用与样品 C7 相似的方式制备。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 79℃，由 PCS 获得的平均粒径为 85 nm。

C10 丙烯腈/丙烯酸 2-氯乙酯(20/80)

15 向一个配有冷凝器和机械搅拌器的一升三颈圆底反应器中装入 350 ml 去离子水和 0.83 g Rhodapex™ CO-436 (58 % 固体物)。将反应器浸入一个恒温浴中并用氮气冲洗 30 分钟。将 200 ml 去离子水、0.83 g CO-436、20.00 g 丙烯腈和 80.00 g 丙烯酸 2-氯乙酯和 1.00 g 过硫酸钠在一个 500 ml 烧瓶中混合并均化 1 分钟。用 2.5 小时将单体混合物导入到反应器中。完成单体加料后，继续在 80℃ 聚合 1 小时。然后
20 后将胶乳冷却和过滤。其固体物含量为 19.5 %，Z-平均粒径为 68 nm。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 10℃。

C11 丙烯腈/丙烯酸 2-氯乙酯/丙烯酸(50/45/5)

25 向一个配有冷凝器和机械搅拌器的一升三颈圆底反应器中装入 350 ml 去离子水和 0.83 g Rhodapex™ CO-436 (58 % 固体物)。将反应器浸入一个 80℃ 恒温浴中并用氮气冲洗 30 分钟。将 200 ml 去离子水、0.83 g CO-436、50.00 g 丙烯腈、45.00 g 丙烯酸 2-氯乙酯、5.00 g 丙烯酸和 1.00 g 过硫酸钠在一个 500 ml 烧瓶中混合并均化 1 分钟。用 2.5 小时将单体混合物导入到反应器中。完成单体加料后，继续在

80℃聚合1小时。然后将胶乳冷却和过滤。其固体物含量为12.0%，Z-平均粒径为84 nm。通过DSC测得的玻璃化转变温度为49℃。

C12 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯(30/70)

5 向一个配有机械搅拌器、干冰冷凝器和氮气进口的5升三颈圆底烧瓶中装入2700 g去离子水和13.33 g Dowfax™ 2EP。将该溶液浸入一个35℃恒温浴中并用氮气冲洗30分钟。将90 g 丙烯酸乙酯、210 g 1,1-二氯乙烯、3 g 过硫酸钠、3 g 焦亚硫酸氢钾和0.05 g 硫酸亚铁装入到反应器中并聚合12小时。通过将温度上升到50℃1小时除去残留的1,1-二氯乙烯。然后将胶乳冷却和过滤。其固体物含量为10.3%，
10 Z-平均粒径为29.7 nm。玻璃化转变温度为23℃。

C13 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯(40/60)

除了使用125 g 丙烯酸乙酯和191 g 1,1-二氯乙烯外，其聚合步骤与C12相同。其固体物含量为10.8%，粒径为30.5 nm，通过DSC测得的T_g为18℃。

15 C14 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯(50/50)

向一个配有机械搅拌器、干冰冷凝器和氮气进口的5升三颈圆底烧瓶中装入2700 g去离子水和15 g Rhodacal™ A-246L(Rhone-Poulenc)。将该溶液浸入一个35℃恒温浴中并用氮气冲洗30分钟。将150 g 丙烯酸乙酯、150 g 1,1-二氯乙烯、3 g 过硫酸钠、3 g 焦亚硫酸氢钠和0.05 g 硫酸亚铁装入到反应器中并聚合12小时。通过将温度上升到50℃1小时除去残留的1,1-二氯乙烯。然后将胶乳冷却和过滤。其固体物含量为10.1%，粒径为34.9 nm。T_g为14℃。
20

P1 丙烯酸 2-氯乙酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(9/89/2)

按下列顺序向一个400 ml玻璃瓶中加入：(1) 222.5 g 软化水，用
25 氮气脱气10分钟，(2) 1.35 g Triton™-770，(3) 1.64 g 衣康酸，(4) 7.40 g 丙烯酸 2-氯乙酯，(5) 73.18 g 1,1-二氯乙烯，(6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102 g 过硫酸钾。将瓶密封并置于30℃转鼓浴中16-20小时。将聚合的混合物在常温、真空下汽提15分钟以除去残留的挥发性单

体。由 PCS 获得的平均粒径为 103 nm, Tg 为 14℃。

P2 丙烯酸 2-氯乙酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(12/86/2)

5 按下列顺序往一个 400 ml 玻璃瓶中加入: (1) 222.5 g 软化水, 用氮气脱气 10 分钟, (2) 1.35 g Triton™-770, (3) 1.64 g 衣康酸, (4) 9.87 g 丙烯酸 2-氯乙酯, (5) 70.72 g 1,1-二氯乙烯, (6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102 g 过硫酸钠。将瓶密封并置于 30℃ 转鼓浴中 16-20 小时。将聚合的混合物在常温、真空下汽提 15 分钟以除去残留的挥发性单体。由 PCS 获得的平均粒径为 103 nm, Tg 为 14℃。

P3 丙烯酸 2-氯乙酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(15/83/2)

10 按下列顺序往一个 400 ml 玻璃瓶中加入: (1) 222.5 g 软化水, 用氮气脱气 10 分钟, (2) 1.35 g Triton™-770, (3) 1.64 g 衣康酸, (4) 12.33 g 丙烯酸 2-氯乙酯, (5) 68.25 g 1,1-二氯乙烯, (6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102 g 过硫酸钠。将瓶密封并置于 30℃ 转鼓浴中 16-20 小时。将聚合的混合物在常温、真空下汽提 15 分钟以除去残留的挥发性单体。
15 通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 12℃, 由 PCS 获得的平均粒径为 100 nm。

P4 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(15/83/2)

20 按下列顺序往一个 400 ml 玻璃瓶中加入: (1) 222.5 g 软化水, 用氮气脱气 10 分钟, (2) 1.35 g Triton™-770, (3) 1.64 g 衣康酸, (4) 12.33 g 丙烯酸β-氯基乙酯, (5) 68.25 g 1,1-二氯乙烯, (6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102 g 过硫酸钠。将瓶密封并置于 30℃ 转鼓浴中 16-20 小时。将聚合的混合物在常温、真空下汽提 15 分钟以除去残留的挥发性单体。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 20℃。

P5 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(18/80/2)

25 按下列顺序往一个 400 ml 玻璃瓶中加入: (1) 222.5 g 转化水, 用氮气脱气 10 分钟, (2) 1.35 g Triton™-770, (3) 1.64 g 衣康酸, (4) 14.81 g 丙烯酸β-氯基乙酯, (5) 65.78 g 1,1-二氯乙烯, (6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102 g 过硫酸钠。将瓶密封并置于 30℃ 转鼓浴中 16-20 小时。

将聚合的混合物在常温、真空下汽提 15 分钟以除去残留的挥发性单体。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 22℃，由 PCS 获得的平均粒径为 79 nm。

P6 丙烯腈/1,1-二氯乙烯/甲基丙烯酸正丁酯/衣康酸(5/80/13/2)

5 往一个配有干冰冷凝器和机械搅拌器的一升三颈圆底烧瓶中装入 304 ml 去离子水和 2 g Rhodacal™ A-246L (Rhône-Poulenc)。将系统浸入一个 35℃ 浴中并用氮气冲洗 30 分钟。将 8.00 g 丙烯腈、20.8 g 甲基丙烯酸正丁酯、3.2 g 衣康酸、128 g 1,1-二氯乙烯、5.6 g 10% 过硫酸钠、5.6 g 10% 焦亚硫酸氢钠和 0.43 g 1% 硫酸亚铁装入到反应器中并在 35℃ 聚合 12 小时。用旋转蒸发器除去残留单体。其固体物含量为 33.2%，通过 DSC 测得的 T_g 为 21℃，由 PCS 获得的平均粒径为 66 nm。

P7 甲基丙烯酸正丁酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(15/83/2)

15 按下列顺序往一个 400 ml 玻璃瓶中加入：(1) 222.5 g 软化水，用氮气脱气 10 分钟，(2) 1.35 g Triton™-770，(3) 1.64 g 衣康酸，(4) 12.33 g 甲基丙烯酸正丁酯，(5) 68.25 g 1,1-二氯乙烯，(6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102 g 过硫酸钠。将瓶密封并置于 30℃ 转鼓浴中 16-20 小时。将聚合的混合物在常温、真空下汽提 15 分钟以除去残留的挥发性单体。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 11℃，由 PCS 获得的平均粒径为 138 nm。

P8 甲基丙烯酸正丁酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(10/88/2)

25 按下列顺序往一个 400 ml 玻璃瓶中加入：(1) 222.5 g 软化水，用氮气脱气 10 分钟，(2) 1.35 g Triton™-770，(3) 1.64 g 衣康酸，(4) 8.22 g 甲基丙烯酸正丁酯，(5) 72.36 g 1,1-二氯乙烯，(6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102 g 过硫酸钠。将瓶密封并置于 30℃ 转鼓浴中 16-20 小时。将聚合的混合物在常温、真空下汽提 15 分钟以除去残留的挥发性单体。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 12℃，由 PCS 获得的平均粒径为 82 nm。

P9 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(10/88/2)

往一个 20 加仑不锈钢反应器中加入 44 公斤软化水。将系统用氮气冲洗 15 到 30 分钟。将温度设定在 15℃ 并将搅拌器设定在 150 转/分(RPM)。接着按照下面顺序加入：溶解于 500 ml 软化水中的 104.6 g 焦亚硫酸氢钾、421.9 g 衣康酸、2109.5 g 丙烯酸乙酯、18.56 kg 1,1-二氯乙烯、469 g 经 1 公斤软化水洗涤的 Dowfax™ 2EP 和 104.6 g 溶解于 1.5 公斤软化水中的过硫酸钾。关闭反应器进口和排放口。用氮气将反应器加压到 2 psi。内部温度设定在 40℃，并保持在该温度下 16 到 20 小时。然后将产物冷却到 20℃ 并用氮气破除真空。将产物通过干酪包布过滤。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 9℃，由 PCS 获得的平均粒径为 77 nm。

P10 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(12/86/2)

按下列顺序往一个 400 ml 玻璃瓶中加入：(1) 222.5 g 软化水，用氮气脱气 10 分钟，(2) 1.35 g Triton™-770，(3) 1.64 g 衣康酸，(4) 9.87 g 丙烯酸乙酯，(5) 70.72 g 1,1-二氯乙烯，(6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102 g 过硫酸钠。将瓶密封并置于 30℃ 转鼓浴中 16-20 小时。将聚合的混合物在常温、真空下汽提 15 分钟以除去残留的挥发性单体。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 11℃，由 PCS 获得的平均粒径为 97 nm。

P11 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯/衣康酸(15/83/2)

按下列顺序往一个 400 ml 玻璃瓶中加入：(1) 222.5 g 软化水，用氮气脱气 10 分钟，(2) 1.35 g Triton™-770，(3) 1.64 g 衣康酸，(4) 12.33 g 丙烯酸乙酯，(5) 68.25 g 1,1-二氯乙烯，(6) 0.204 g 偏硫酸氢钾和(7) 0.102 g 过硫酸钠。将瓶密封并置于 30℃ 转鼓浴中 16-20 小时。将聚合的混合物在常温、真空下汽提 15 分钟以除去残留的挥发性单体。通过 DSC 测得的玻璃化转变温度为 14℃，由 PCS 获得的平均粒径为 113 nm。

P12 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯/丙烯酸羟乙酯(8/88/4)

往一个 250 ml 配有干冰冷凝器和机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中加入 68.2 g 去离子水和 1.02 g Triton™ 770。将该系统浸入 35℃ 浴中并用氮气冲洗 30 分钟。将 1.22 g 丙烯酸羟乙酯、2.45 g 丙烯酸乙酯、
5 26.9 g 1,1-二氯乙烯、1.5 g 10% 过硫酸钾和 1.5 g 10% 焦亚硫酸氢钾装入到反应器中并在 35℃ 聚合 12 小时。残留的单体用旋转蒸发器去除。其固体物含量为 28.5%，粒径为 85.4 nm，T_g 为 10℃。

P13 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯/丙烯酸羟乙酯(10/85/5)

往一个 20 盎司聚乙烯瓶中加入 341 g 软化水。将该水用氮气冲洗 15 到 20 分钟。接着按照下面顺序加入：5.10 g 30% Triton™ 770、
10 7.645 g 丙烯酸羟乙酯、15.29 g 丙烯酸乙酯、130.0 g 1,1-二氯乙烯、0.7586 g 焦亚硫酸氢钾和 0.3794 g 过硫酸钾。将该瓶加好盖并置于 40℃ 转鼓浴中并保持 16 到 20 小时。然后将产物从浴中移出并冷却到 20℃。将产物通过干酪包布过滤。由 DSC 测得的玻璃化转变温度为 9℃，由 PCS 获得的平均粒径为 88 nm。
15

P14 丙烯酸乙酯/1,1-二氯乙烯/丙烯酸羟乙酯(6/90/4)

往一个 20 盎司聚乙烯瓶中加入 341 g 软化水。将该水用氮气冲洗 15 到 20 分钟。接着按照下面顺序向反应器中加入：5.10 g 30% Triton™ 770、6.12 g 丙烯酸羟乙酯、9.18 g 丙烯酸乙酯、137.64 g 1,1-
20 二氯乙烯、0.7586 g 焦亚硫酸氢钾和 0.3794 g 过硫酸钾。将该瓶加好盖并置于 40℃ 转鼓浴中并保持 16 到 20 小时。然后将产物从浴中移出并冷却到 20℃。将产物通过干酪包布过滤。由 DSC 测得的玻璃化转变温度为 12℃，由 PCS 获得的平均粒径为 90 nm。

蜡-1

25 Jonwax™ 26，一种高密度聚乙烯蜡颗粒物的水分散体，以 25% 固体物含量的形式，购自 SC Johnson，即购即用。这种蜡的熔点为 130℃，平均粒径为 58 nm。

蜡-2

ME39235, 一种高密度聚乙烯蜡颗粒物的水分散体, 以 35 % 固体物含量的形式, 购自 Michelman, 即购即用。这种蜡的熔点为 129 °C, 平均粒径为 53 nm。

5

蜡-3

ML160, 一种巴西棕榈蜡颗粒物的水分散体, 以 25 % 固体物含量的形式, 购自 Michelman, 即购即用。这种蜡的熔点为 88 °C, 平均粒径为 109 nm。

样品制备:

10

使用 RA-4 化学品在 Kodak Automatic 312 彩色打印机上将 Kodak Edge 7 Ektacolor™ 纸用分步压片楔(step tablet wedge)暴露于三种不同颜色(红、绿和蓝)并通过 HOPE 3026 处理器处理以提供深蓝、深红和黄色。

15

所有样品通过在上面所述曝光/处理的 Kodak Edge 7 Ektacolor™ 纸上以 3.0 cc/sq.ft 的量涂布含水胶态分散体来制备, 干燥器温度为 140F 以模拟照相加工过程。在所有配方中均以每平方英尺 2 毫克的干沉积量分别使用表面活性剂 FT-248(可购自 Bayer)以控制涂料液的表面张力。在配方中使用蜡来控制保护性罩面层表面的摩擦性能。

20

多孔型喷墨接受体的例子通过类似于彩色相纸所用的方法来制备, 使用 Epson 740™ 喷墨打印机和 Epson 油墨对成像的 Konica QP™ 接受体涂层。连续明胶基喷墨接受体的例子通过类似于彩色相纸所用的方法制备, 使用 Hewlett-Packard Photosmart™ 喷墨打印机和 Photosmart™ 油墨对成像的接受体施加涂层。

样品测定:

25

耐水性试验

已知丽春红染料能通过离子间作用在明胶上染色。丽春红染料溶液通过将 1 克染料溶解于 1000 克乙酸和水的混合物(5 份:95 份)中来制备。将样品在染料溶液中浸泡 5 分钟后用水漂洗 30 秒钟以除去涂

层表面上过量的染料溶液，然后空气干燥。具有良好耐水性保护层
 的样品在该试验中没有外观上的改变。如果没有在表面上施加保护
 罩面层或者制剂并没有形成提供耐水性的保护罩面层，样品显示出
 非常深的红色。

5 耐湿擦拭性试验

将直径约 1 厘米的丽春红染料溶液置于样品表面 10 分钟。然后
 用 Sturdi-Wipes 纸巾拭干，其中往表面上施加了约 1000 克重量。通
 常观察到几种现象。

A：没有观察到表面刮痕的印迹。

10 B：观察到在保护性罩面层上非常轻微的刮痕。

C：观察到在保护性罩面层上非常严重的刮痕。

D：保护性罩面层被擦拭除去并且丽春红染料渗入到图像层而留
 下红色印迹。

15 记录目视观察结果。“A”是最需要的，“B”是可接受的。“C”
 或“D”的结果是根本不可接受的。

耐干刮痕试验

每个样品用干纸巾在 0.75 psi (在直径 1.375 英寸面积上 500 克)
 的压力下擦 40 次。由擦拭试验产生的刮痕按照下面所述评级。评级
 值大于 5 以上的是所需要的。

20 耐刮痕性评级：

0：完全磨损/擦破

1：密刮痕并伴有模糊带

2：许多刮痕并伴有模糊带

3：少许刮痕并伴有模糊带

25 4：密、重刮痕

5：众多重刮痕

6：少许重刮痕

7：密轻刮痕

8: 众多轻刮痕

9: 少许轻刮痕

10: 没有可见损伤

热粘结试验

- 5 将 3.5×4 平方英寸的样品在 50 % 相对湿度(RH)/60℃ 下预调节 1 小时, 然后面对面(一个样品的罩面层与另一样品的相同罩面层接触)放置于 50 % RH/60℃ 条件下另外 6 小时, 在样品顶部放置 1000 克重物。将样品分开并按照下面标准评价:

10: 没有粘连, 没有粘性

- 10 9: 非常轻的粘性(听觉观察)

8: 轻微粘性(听觉观察)

7: 轻微粘连(目视观察)

6: 中等粘连

5: 明显粘连

- 15 4: 0-25 % 涂层剥离

3: 25-50 % 涂层剥离

2: 50-75 % 涂层剥离

1: 100 % 涂层剥离(即完全失败)

10 级是最需要的, 7 到 9 级也可接受。

- 20 耐指纹性试验

Thermaderm, 一种模仿指印油的特定配制的混合物(参见下面的制备)用手指涂抹到保护罩面层的表面, 1 平方厘米的面积用约 1 毫克的 thermaderm。将样品在室内条件(通常 70F/50 % RH)下保持 24 小时, 然后用棉布擦除以清洁表面。将试验区域按照下列现象评级。

- 25 A: 没有观察到指纹印迹。
B: 在保护罩面层上观察到非常淡/弱的指纹印迹。
C: 在保护罩面层上观察到非常明显的 Thermaderm 的指纹印迹。
D: 保护罩面层在擦拭时脱除。

“A”级是最为需要的，“B”是可接受的，“C”和“D”是根本不可接受的。

Thermaderm 配方：

非水相

玉米油	78.96 g
矿物油	25.26 g
甘油	52.64 g
硬脂醇	15.79 g
油酸	63.16 g
脱水山梨醇单油酸酯	21.05 g
棕榈酸鲸蜡酯	6.32 g
油醇	6.32 g
硬脂酸	31.58 g
Lexemul AR	47.36 g
胆固醇	9.47 g
羟苯甲酸甲酯	4.21 g
羟苯甲酸丁酯	3.16 g
丁基化羟基甲苯	0.21 g
丁基化羟基茴香醚	0.21 g
醋酸维生素 E	0.13 g
鲸蜡醇	15.79 g
角鲨烯	15.79 g

5

水相

Pegosperse 1750 MS-K	31.58 g
蒸馏水	571.01 g

1. 组分按所列顺序加入。使用热水浴将玉米油小心加热以帮助非水相的溶解。

2. 将水相加热以助 Pegosperse 的溶解。

3. 将水相在剧烈搅拌下快速加入到非水相中。

然后将得到的悬浮液用气动的 Polytron™ 部分乳化约 5 分钟。

4. 经通过微观流化器处理完成完全乳化。

5. 制备后将材料贮存在密封容器中。保持冰冻，需要时从罐中取出少量使用。

实施例 1

用表 1 所述的保护罩面层配方制备一系列样品。样品 PP1 到 PP24 使用相纸，样品 IJ-25 到 IJ-28 使用喷墨接受体材料。

10

表 1

样品号	说明	罩面层组成 (mg/sq.ft)	耐水性	耐湿 擦拭性	耐干 刮痕性	耐指 纹性	热粘连
PP-1	Edge 7, 没有 本发明罩面层	无	无	非常差		C	10
PP-2	类似于美国专利 5376434 所示的实施例	C1 于 78 C2 于 26 C3 于 156 蜡-1 于 39	有	A	8	D	8
PP-3	类似于美国专利 5376434 所示的实施例	C4 于 180 C5 于 80 蜡-1 于 39	有	A	8	C	7
PP-4	类似于美国专利 5376434 所示的实施例	C6 于 130 C2 于 130 蜡-1 于 39	有	B/C	8	C	8
PP-5	US SN 09/136375 中的 实施例	C7 于 130 C8 于 130 蜡-1 于 39	有	A	8	A	4
PP-6	US SN 09/136375 中的 实施例	C9 于 130 C10 于 130 蜡-1 于 39	有	A	7	B	4
PP-7	US SN 09/136375 中的 实施例	C11 于 130 C10 于 130 蜡-2 于 39	有	A	8	B	6
PP-8	本发明	P1 于 260 蜡-2 于 39	有	B	8	A	9
PP-9	本发明	P2 于 260 蜡-2 于 39	有	A	7	A	8

PP-10	本发明	P3 于 260 蜡-2 于 39	有	B	9	A	9
PP-11	本发明	P4 于 260 蜡-2 于 39	有	B	8	A	9
PP-12	本发明	P5 于 260 蜡-2 于 39	有	A	8	A	8
PP-13	本发明	P6 于 200 蜡-1 于 39	有	B	9	A	7
PP-14	本发明	P7 于 200 蜡-1 于 39	有	A	9	A	10
PP-15	本发明	P8 于 200 蜡-1 于 39	有	A	9	A	9
PP-16	本发明	P9 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	5	A	10
PP-17	本发明	P10 于 260 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	9	A	9
PP-18	本发明	P11 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	5	A	10
PP-19	本发明	P12 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	5	A	10
PP-20	本发明	P13 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	4	A	10
PP-21	本发明	P14 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	6	A	9
PP-22	对比例	C12 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	6	B	6
PP-23	对比例	C13 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	5	B	6
PP-24	对比例	C14 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	5	B	6
IJ-25	没有本发明罩 面层的多孔喷 墨接受体	无	无	B/C	8	C	N.A.

IJ-26	没有本发明罩面层的多孔喷墨接受体	P9 于 200 蜡-1 于 10 蜡-2 于 10	有	A	9	A	N.A.
IJ-27	没有本发明罩面层的明胶基喷墨接受体	无	无	非常差	非常差	C	N.A.
IJ-28	有本发明罩面层的明胶基喷墨接受体	P9 于 200 蜡-1 于 10 蜡-2 于 10	有	B	4	A	N.A.

正如表 1 所示, 样品 PP-1 为没有胶乳罩面层的 Edge 7 样品, 并因此并不具有耐水性, 也没有耐指纹性。

5 样品 PP-2 到 PP-4 与美国专利 5376434 中所示的实施例类似, 其在罩面层组合物中至少包括两种胶乳, 一种具有 30℃ 以下的 Tg, 一种具有 80℃ 以上的 Tg。为了避免高温条件下的粘性, 需要高 Tg 胶乳的导入。但是, 由于在组合物中缺乏 1,1-二氯乙烯共聚用单体, 它们均没有所需的耐指纹性。

10 样品 PP-5 到 PP-7 是 USSN 09/136375 实施例的重复。C7 和 C9 是具有 30℃ 以上 Tg 的 1,1-二氯乙烯共聚物, 因此需要第二种在罩面层组成中需要第二种较低 Tg 胶乳以便形成耐水连续膜。即使这些材料设计成具有满意的耐指纹性, 但是正如由其热粘连性的低评级所示其耐热粘连性是差的。本发明由样品 PP-8 到 PP-21 清楚地表明, 在罩面层组成中只有一种胶乳是所需的。所有这类胶乳在聚合物组成中均包括 75-95 % (重量) 的 1,1-二氯乙烯共聚用单体。这些样品均拥有优良的耐指纹性和耐热粘连性。此外, 它们保持了对图像保护最需要的耐水性和耐刮痕性。

20 样品 PP-22 到 PP-24 也由 1,1-二氯乙烯共聚物胶乳制备, 但是 1,1-二氯乙烯占聚合物组成的 75 % (重量) 以下。结果表明这些样品比本发明的样品具有更低的耐指纹损害和耐高温条件例如 60℃ 和 50% RH 下的粘性。

样品 IJ-26 和 IJ-28 证明了分别与未保护的喷墨成像材料 IJ-25 和

IJ-27 相比在耐水性、湿耐久性和干耐久性和耐指纹性方面的改善。

实施例 2

下面所列的两种不同的相纸被用于制备本发明的样品。

(1) Kodak Ektacolor Edge 7

5 (2) 实验相纸

实验相纸 A 通过同时利用幕式淋涂将蓝光感光层、夹层、绿光感光层、夹层、红光感光层、UV 层和罩面层涂布在聚乙烯层压相纸载体上制备。成色剂分散体通过本领域人们熟悉的方法乳化。各个层中的组分如下所述。

10 蓝色感光乳液(Blue EM-1)

通过将基本等摩尔的硝酸银和氯化钠溶液加入到包含戊二酰二氨基苯基二硫化物、明胶胶溶剂和硫醚摧熟剂的良好搅拌的反应器中，沉淀出高氯化物的卤化银乳液。对于大多数沉淀来说，在卤化银颗粒形成过程中加入了五氟亚硝酰基钼酸铯(II)掺杂剂，接着加入了六氟基钼酸钾(II)、(5-甲基噻唑)-五氟钼酸钾、少量 KI 溶液，并在没有任何掺杂剂下粗剥(shelling)。得到的乳液包含边长为 0.6 微米的立方形颗粒。所述乳液最好通过加入硫化亚金的胶态悬浮液并逐渐加温到 60℃ 来敏化，在此期间加入蓝色感光染料 BSD-4、六氟钼酸钾、Lippmann 溴化物和 1-(3-乙酰胺基苯基)-5-巯基四唑。

20 绿色感光乳液(Green EM-1)

通过将基本等摩尔的硝酸银和氯化钠溶液加入到包含明胶胶溶剂和硫醚摧熟剂的良好搅拌的反应器中沉淀出高氯化物的卤化银乳液。对于大多数沉淀来说，在卤化银颗粒形成过程中加入了五氟亚硝酰基钼酸铯(II)掺杂剂，接着加入(5-甲基噻唑)-五氟钼酸钾。得到的乳液包含边长为 0.3 微米的立方形颗粒。所述乳液最好通过加入戊二酰二氨基苯基二硫化物、硫化亚金的胶态悬浮液并逐渐加温到 55℃ 来敏化，在此期间加入了掺有 Lippmann 溴化物的六氟钼酸钾、绿色感光染料 GSD-1 的液晶悬浮液和 1-(3-乙酰胺基苯基)-5-巯基四唑。

红色感光乳液(Red EM-1)

通过将基本等摩尔的硝酸银和氯化钠溶液加入到包含明胶胶溶剂和硫醚推熟剂的良好搅拌的反应器中沉淀出高氯化物的卤化银乳液。在卤化银形成过程中加入了六氟基钨酸钾(II)和(5-甲基噻唑)-五氟钨酸钾。得到的乳液包含边长为 0.4 微米的立方颗粒。所述乳液最好通过加入戊二酰二氨基苯基二硫化物、硫代硫酸钠、双{2-[3-(2-磺基苯甲酰氨基)苯基]巯基四唑}金(I)三钾并逐渐加温到 64℃ 来敏化, 在此期间加入了 1-(3-乙酰氨基苯基)-5-巯基四唑、六氟钨酸钾和溴化钾。然后将乳液冷却到 40℃、将 pH 调节到 6.0 并加入红色感光染料 RSD-1。

表 2

层	物质	沉积(mg/ft ²)
1 层	蓝色感光层	
	明胶	122.0
	蓝色感光银(Blue EM-1)	22.29
	Y-4	38.49
	ST-23	44.98
	柠檬酸三丁酯	20.24
	ST-24	11.25
	ST-16	0.883
	苯基巯基四唑钠	0.009
	吡啶子基己糖还原酮	0.2229
	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮/2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(3/1)	0.019
	SF-1	3.40
	氯化钾	1.895
	染料-1	1.375

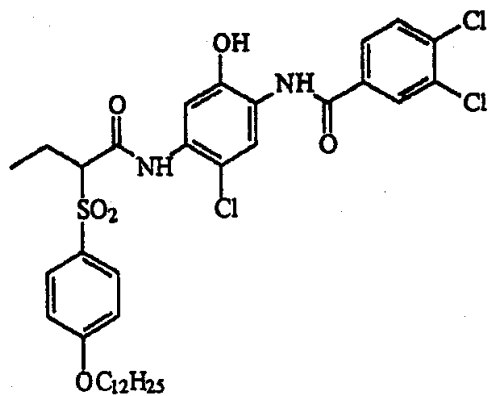
2 层	夹层	
	明胶	69.97
	ST-4	9.996
	S-4	18.29
	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮/2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(3/1)	0.009
	儿茶酚二磺酸酯	3.001
	SF-1	0.753
3 层	绿色感光层	
	明胶	110.96
	绿色感光银(Green EM-1)	9.392
	M-4	19.29
	油醇	20.20
	S-4	10.40
	ST-21	3.698
	ST-22	26.39
	染料-2	0.678
	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮/2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(3/1)	0.009
	SF-1	2.192
	氯化钾	1.895
	苯基巯基四唑钠	0.065
4 层	M/C 夹层	
	明胶	69.97
	ST-4	9.996
	S-4	18.29
	丙烯酰胺/叔丁基丙烯酰胺磺酸盐共聚物	5.026
	双乙烯基磺酰甲烷	12.91
	3,5-二硝基苯甲酸	0.009

	柠檬酸	0.065
	儿茶酚二磺酸酯	3.001
	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮/2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(3/1)	0.009
5 层	红色感光层	
	明胶	125.96
	红色感光银(Red EM-1)	17.49
	IC-35	21.59
	IC-36	2.397
	UV-1	32.99
	癸二酸二丁酯	40.49
	S-6	13.50
	染料-3	2.127
	对甲苯硫代磺酸钾	0.242
	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮/2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(3/1)	0.009
	苯基巯基四唑钠	0.046
	SF-1	4.868
6 层	UV 罩面层	
	明胶	76.47
	UV-2	3.298
	UV-1	18.896
	ST-4	6.085
	SF-1	1.162
	S-6	7.404
	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮/2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(3/1)	0.009
7 层	SOC	
	明胶	59.98

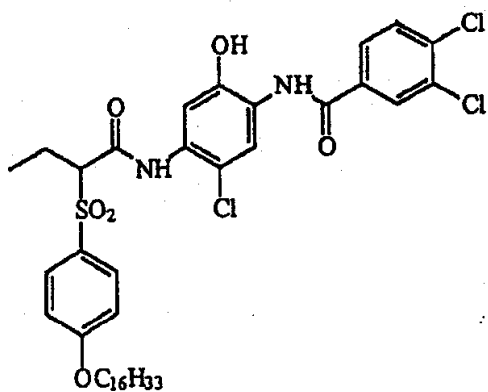
00:07:18

	Ludox AM™ (胶体硅石)	14.99
	聚二甲基硅氧烷(DC 200™)	1.877
	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮/2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(3/1)	0.009
	SF-2	0.297
	Tergitol 15-S-5™ (表面活性剂)	0.186
	SF-1	0.753
	Aerosol OT™ (表面活性剂)	0.269

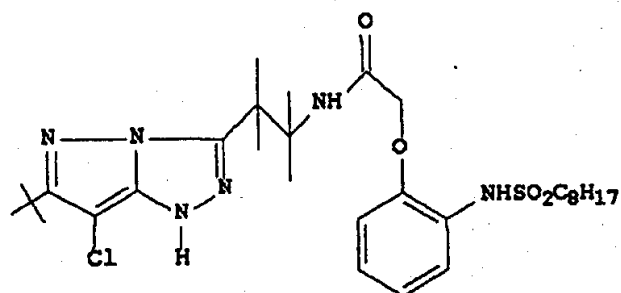
00-07-18



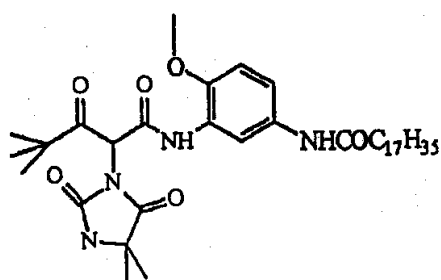
IC-35



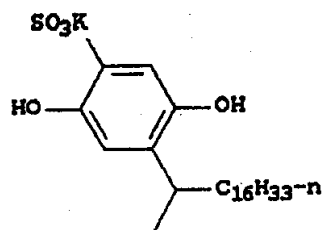
IC-36



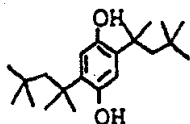
M-4



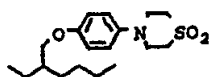
Y-4



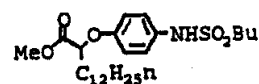
ST-16



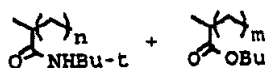
ST-4



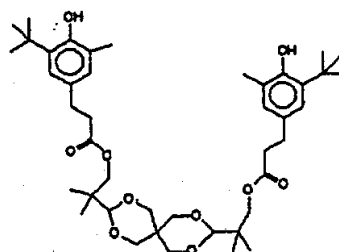
ST-21



ST-22

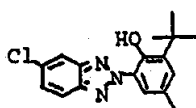


ST-23

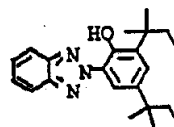


ST-24

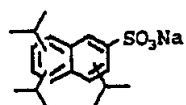
n:m 1:1; MW = 75,000 -100,000



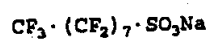
UV-1



UV-2



SF-1

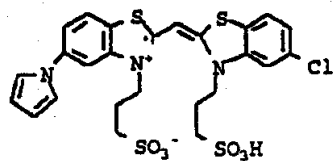


SF-2

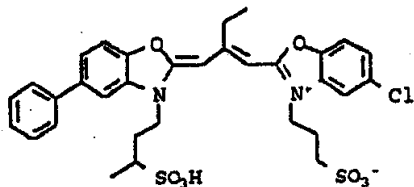
S-4=邻苯二甲酸二(十一烷基)酯

S-6=磷酸三(2-乙基己基)酯

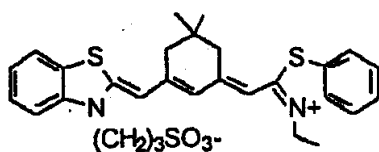
00.07.18



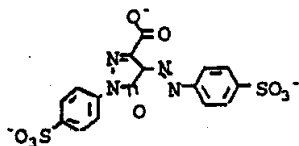
BSD-4



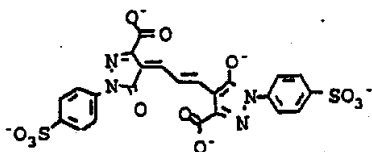
GSD-1



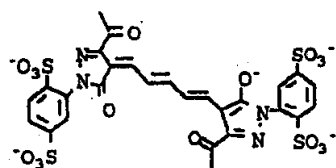
RSD-1



DYE-1



DYE-2



DYE-3

将表 1 样品 16 例示的单面层制剂涂布在两种纸的每一种上，其结果列在表 3 中。

表 3

样品号	说明	罩面层组成 (mg/sq.ft)	耐水性	耐湿 擦拭性	耐干 刮痕性	耐指 纹性	热粘连
2.1	Edge 7, 没有胶 乳罩面层	无	无	非常差	4	C	10
2.2	Edge 7, 具有本 发明罩面层	P9 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	5	A	10
2.3	实验相纸 A, 没 有胶乳罩面层	无	无	非常差	4	C	10
2.4	实验相纸 A, 具 有本发明罩面层	P9 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	5	A	10

从表 3 可以看出施加到实验相纸 A 上的本发明的罩面层提供了优良的耐水性、耐指纹性和耐久性, 在高温下不会有耐粘结性方面的损失。

实施例 3

使用下面所列的两种不同的相纸制备本发明的样品:

- (1) 实验相纸 B
- (2) 实验相纸 C。

除了所用的纸载体是双轴取向载体(包括纸基和层压到纸基两面的双轴取向的聚丙烯片)外, 实验相纸 B 与成像层中的 Kodak Ektacolor Edge™ 7 一样制备。

除了所用的纸载体是双轴取向载体(包括纸基和层压到纸基两面的双轴取向的聚丙烯片)外, 实验相纸 C 与成像层中的实验相纸 A 一样制备。

将表 1 样品 16 例示的罩面层制剂涂布在两种纸的每一种上, 其结果列在表 4 中。

表 4

样品号	说明	罩面层组成 (mg/sq.ft)	耐水性	耐湿 擦拭性	耐干 刮痕性	耐指 纹性	热粘连
3.1	实验相纸 B, 没有胶乳罩面层	无	无	非常差	4	C	10
3.2	实验相纸 B, 具有本发明罩面层	P9 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	5	A	10
3.3	实验相纸 C, 没有胶乳罩面层	无	无	非常差	4	C	10
3.4	实验相纸 C, 具有本发明罩面层	P9 于 200 蜡-1 于 10 蜡-3 于 10	有	A	5	A	10

从表 4 可以看出施加到实验相纸 B 或实验相纸 C 上的本发明的罩面层也提供了优良的耐水性、耐指纹性和耐久性, 在高温下不会有耐粘结性方面的损失。

5