



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 90100091.4

〔51〕 Int.Cl⁵

C07D231 / 08

〔43〕 公开日 1990年10月24日

〔22〕申请日 90.1.9

〔30〕优先权

〔32〕89.1.9 〔33〕US 〔31〕294,246

〔71〕申请人 米德公司

地址 美国俄亥俄州

〔72〕发明人 老杰西·希普斯

克拉利·米里姆·普拉吉曼

〔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 任宗华

C07D275 / 03 C08K 5 / 3445

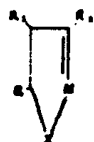
C08K 5 / 47 G03F 7 / 027

说明书页数: 25 附图页数: 2

〔54〕发明名称 含有五元芳基亚胺化合物的光固化组
成物

〔57〕摘要

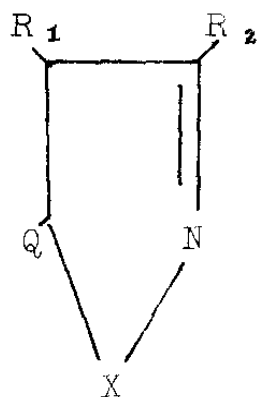
揭示了一种光固化组成物,它由以下几种物质组成:一种可加成聚合或交联的物质,一种能引发上述物质聚合或交联的光引发剂组成物,以及一种下式的化合物,



该组成物适宜于包含在微胶囊里,并用于光敏成像体系。这种五元芳基亚胺化合物可以起到减少组成物发生短期曝光互易律失效可能性的作用,并使人们可以采用高强度辐射光成像。本发明还揭示了用该组成物的成像过程。

权 利 要 求 书

1. 一种由以下几种物质组成的光固化组成物，它包括一种可加成聚合或交联的物质，一种能引发上述物质聚合或交联的光引发剂组成物，以及一种下面分子式的化合物 (I)，



式中 Q 表示 $-C=O$ 或 $-C-OH$ ； X 表示未取代的或用烷基或芳基取代的 S 或 N ；

R_1 表示 H ，烷基，芳基，烷氧基，苯甲酰基，芳氧基，脂酰基或单取代的氨基；

R_2 表示 H ，烷基或芳基。

2. 根据权利要求 1 的组成物，其中所述的可聚合或交联的物质是通过游离基加成聚合或交联来引发聚合或交联；其中所述的光引发剂组成物含有一种能直接或间接吸收光化辐射产生游离基的化合物。

3. 根据权利要求 2 的组成物，其中所述的可聚合或交联的物质包含一种乙烯基不饱和单体。

4. 根据权利要求3的组成物，其中所述的式(I)化合物是从以下物质中选出，它们是4-苯甲酰基-3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮，3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉，苦酮酸，1-(2,4,6-三氯代苯基)-3-(对硝基苯胺基)-2-吡唑啉-5-酮，1,5-二甲基-2-苯基-3-吡唑啉酮，4-氨基安替比林，以及3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮。

5. 根据权利要求4的组成物 其中所述的式(I)化合物是4-苯甲酰基-3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮。

6. 根据权利要求3的组成物，其中所述的光引发剂含有一种离子型染料-活性反离子络合物。

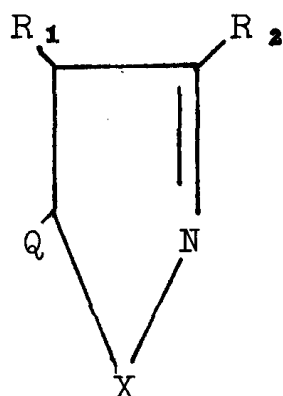
7. 根据权利要求6的组成物，其中所述的光引发剂含有一种阳离子型染料-硼酸酯阴离子络合物。

8. 根据权利要求7的组成物，其中所述的阳离子型染料由一种花青染料所组成。

9. 根据权利要求3的组成物，其中所述的光引发剂含有一种自动氧化剂和/或可提高感光速度的物质。

10. 根据权利要求3的组成物，其中所述的光固化组成物同一种成像剂用微胶囊包封起来。

11. 一种由载片和载片表面所带的光固化组成物层组成的光敏材料，其中所述的光固化组成物由以下几种物质组成：一种可加成聚合或交联的物质，一种能引发上述物质聚合或交联的光引发剂组成物，以及一种式(I)的化合物。



式中 Q 表示 $-C=O$ 或 $-C-OH$ ；X 表示未取代或用烷基或芳基取代的 S 或 N；

R_1 表示 H，烷基，芳基，烷氧基，苯甲酰基，芳氧基，脂酰基或单取代的氨基；

R_2 表示 H，烷基或芳基。

12. 根据权利要求 11 的材料，其中所述的可聚合或交联的物质是通过游离基加成聚合或交联引发聚合或交联；其中所述的光引发剂组成物含有一种能直接或间接吸收光化辐射产生游离基的化合物。

13. 根据权利要求 12 的材料，其中所述的可聚合或交联的物质包含一种乙烯属不饱和单体。

14. 根据权利要求 13 的材料，其中所述的式 (I) 化合物是从下面这类物质中选取，它们是 4-苯甲酰基-3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮，3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉，苦酮酸，

1-(2,4,6-三氯代苯基)-3-(对硝基苯胺基)-2-吡唑啉-5-酮，1,5-二甲基-2-苯基-3-吡唑啉酮，4-氨基安替比林，以及 3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮。

15. 根据权利要求 13 的材料，其中所述的光引发剂含有一种离子

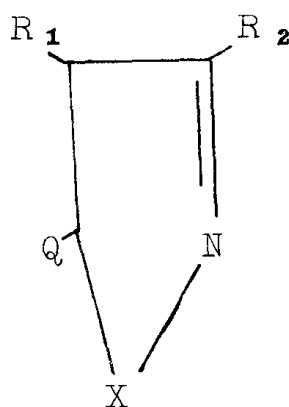
型染料—活性反离子络合物。

16. 根据权利要求15的材料，其中所述的光引发剂含有一种阳离子型染料—硼酸酯阴离子络合物。

17. 根据权利要求13的材料，其中所述的光引发剂含有一种自动氧化剂和/或可提高感光速度的物质。

18. 根据权利要求13的材料，其中所述的光固化组成物同一种成像剂用微胶囊包封起来。

19. 一种由以下几种物质组成的光固化组成物，它包括一种可加成聚合或交联的物质，一种能引发上述物质聚合或交联的光引发剂组成物，所述的光引发剂含有一种离子型染料—活性反离子化合物，以及一种下式的化合物，



式中 Q 表示 $-C=O$ 或 $-C-OH$ ； X 表示未取代的或用烷基或芳基取代的 S ， O 或 N ；

R_1 表示 H ，烷基，芳基，烷氧基，苯甲酰基，芳氧基，脂酰基或单取代的氨基；

R_2 表示 H ，烷基或芳基。

20. 根据权利要求19的组成物, 其中所述的可聚合或交联的物质包含一种乙烯属不饱和单体。

21. 根据权利要求20的组成物, 其中所述的光引发剂含有一种阳离子型染料—硼酸酯阴离子络合物。

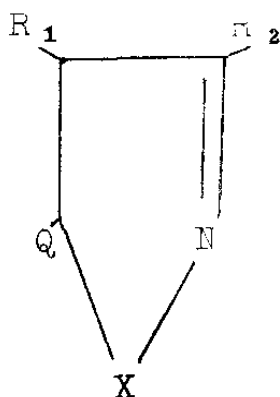
22. 根据权利要求21的组成物, 其中所述的阳离子型染料由一种花青染料所组成。

23. 根据权利要求20的组成物, 其中所述的组成物同一种成像剂用微胶囊包封起来。

24. 根据权利要求23的组成物, 其中所述的微胶囊涂复在基片的正面或反面。

25. 一种形成影像的方法, 它包括以下几个步骤:

准备一张有正反表面的基片, 所述基片的正面或反面涂有一层内相含以下几种物质的光敏微胶囊, 它包括一种成像剂, 一种由可加成聚合或交联的物质所组成的光固化组成物, 一种能引发前面这种物质聚合或交联的光引发剂组成物, 以及一种下式的化合物,



式中Q表示 $-\text{C}=\text{O}$ 或 $-\text{C}-\text{OH}$; X表示未取代的或用烷基或芳基

取代的 S, O 或 N;

R₁ 表示 H, 烷基, 芳基, 烷氧基, 苯甲酰基, 芳氧基, 脂酰基或单取代的氨基;

R₂ 表示 H, 烷基或芳基。

将所述基片用光化辐射以成像方式曝光, 曝光时期要长于所述光敏微胶囊的反效时间;

使所述微胶囊受到均匀破裂力, 导致所述的成像剂形成影像。

26. 根据权利要求 25 的方法, 还包括另外的步骤:

准备一种能同所述的成像剂反应形成影像的显影剂材料;

其中, 所述的使微胶囊受到均匀破裂力的步骤, 是指在该显影剂材料存在下使微胶囊破裂。

27. 根据权利要求 26 的方法, 其中所述的以成像方式曝光步骤是指将微胶囊用照度约为 1000~100,000 尔格/厘米² 的辐射光源进行曝光。

28. 根据权利要求 26 的方法, 其中所述的以成像方式曝光步骤是指将微胶囊用一个或多个激光器发射的光曝光。

29. 根据权利要求 26 的方法, 其中所述方法能制成全色影像, 同时其中所述的光敏微胶囊由三组微胶囊组成。

30. 根据权利要求 29 的方法, 其中所述的三组微胶囊包括第一组含青成色剂的微胶囊, 第二组含品红成色剂的微胶囊, 以及第三组含黄成色剂的微胶囊。

含有五元芳基亚胺化合物的

光固化组成物

本发明涉及一种用来制造影像的光固化组成物。更具体地说，它涉及一种五元芳基亚胺化合物，该物质可以使光固化组成物不易因反效现象造成短期曝光互易律失效。

采用微胶囊包封辐射敏化组成物的光敏成像体系是美国专利 4, 399, 209 和 4, 416, 966 共同转让给 Mead 公司的项目，也是美国专利 4, 771, 530 和 4, 771, 541 转让给该公司的项目。这些成像体系的特征在于，将带有一层内相中含光敏性组成物的微胶囊的成像片以成像方式用光化辐射曝光。在最典型的具体实施方案中，这种光敏性组成物是一种光聚合性组成物，它包括一种多乙烯属不饱和化合物和一种光引发剂，并同一种色母体包封在一起。以成像方式曝光导致光引发剂产生游离基，进而引发多乙烯基不饱和化合物发生游离基加成聚合，使微胶囊内相固化。曝光之后将成像片通过一对压辊，使它受到均匀的破裂力。

美国专利 4, 399, 209 揭示了一种转移成像体系，其中，成像片在受到破裂力之前同一张显影剂片组装在一起。当它通过压辊与显影剂片接触的时候，微胶囊破裂，并以成像方式释放出内相，于是成色剂迁移到显影剂片上，在那里同干显影剂反应并形成带色影像。这种成像体系能设计成可复制出单色或多色的全色影像。

美国专利4, 440, 846揭示了一种所谓的“自含型”成像体系，其中，成像剂和显影剂材料放置在同一张基片上。按照该专利的体系，成像剂被包封在一层受压可破裂的胶囊里，将胶囊曝光并破裂，使成像剂同显影剂接触反应，由此在基片上形成影像。

一种称作反效的现象已经造成某些光敏性组成物遭到短期曝光互易律失效，这种现象使得含有这些组成物的成像体系只能用于辐照强度较低的光源作时间较长的曝光。一些高强度的光源诸如激光光源，事实上还不能作高速复制用途，因为这些光固化组成物并不以正比于曝光强度的曝光量聚合。

在曝光期低于0.1秒时，已经观察到随不同类型的光敏材料有两种类型的互易律失效。对大多数体系来说，第一种类型的失效出现在0.001秒左右，而且随着曝光期缩短直到约百万分之一秒，感光度不断下降。同曝光期为一秒相比较，在一微秒（百万分之一秒）时的感光度衰减总数预计对大多数体系约为10倍。曝光期比微秒更短时是否会因这种类型的失效出现感光度进一步衰减尚不清楚。造成这种失效的机理是由于高浓度的游离基招致的化学低效性。游离基彼此间发生反应而不是去起到它们预期要起的化学作用。

在少数几种光敏性材料中存在第二种类型的短期曝光失效。当出现这类失效时，情况是十分严重的，它可以造成感光度立即衰减10倍。已经观察到这种严重的衰减出现在从秒到微秒范围的不同体系中。本发明试图减少由这类互易律失效造成的反效危险。

大多数从事照像材料的科学家都熟悉“H & D”（ $D \log H$ ）曲线，即曝光量 $\sim$ （光）密度值曲线。该曲线表征了照相材料对光响应的方式。图1示出了一条H & D曲线。如果成像体系工作良好，那

么，光能或曝光量同影像（光）密度之间有一个关系，该关系确定了曝光装置的能量要求。在图1上这个关系区域用A来表示。在图1上用B表示的其它区域，成像体系的工作情况不好，而且造成提高曝光量使（光）密度反而下降。B所示的区域便是“反效区域”，它描绘出了归因于上面的第二种类型失效（即短期曝光互易律失效）。

在H & D曲线的工作良好区域，对给定的光敏材料来说，聚合度基本上是曝光量的函数。曝光量可以用辐射源的光强（照度）同曝光时间的乘积来定量地表示。因此，适当地变换这两个变量就可提供给定的曝光量。理论上，只要通过照度和曝光时间的任何变换达到所要求的曝光量，应当产生预定的聚合量。

在发生短期曝光互易律失效的区域，聚合速度减慢到光固化组成物决不会全部聚合的程度。一个给定的曝光强度并没有产生相应的聚合度。如果将这种光固化组成物用微胶囊包封起来并用到上述的成像体系里，在反效区域该体系不能达到最小（光）密度（ D_{min} ）。

反效现象在含有光敏材料的体系中变化很大。对有些体系来说，反效只有在光敏组成物所受的照度和曝光时间用现有技术实际上不能达到时才会出现。短期曝光互易律失效对这些体系并未构成严重的问题。但对其它体系来说，短期曝光互易律失效可能成为形成影像所必须加以克服的问题。在体系受到高强度辐射的情况下，这个问题尤其明显。

虽然不希望受专门的理论束缚，可以认为，短期曝光互易律失效在很大程度上随所用的单体以及光引发剂的类型和浓度而变化。在存在明显的短期曝光互易律失效的体系中，可以假设，由于微胶囊里的单体在得到聚合的机会之前，其中的光引发剂已耗尽，或者因为在微

胶囊里产生了聚合阻聚剂或游离基清除剂，使得链终止反应比链增长反应发生得更快。而且，一旦光敏材料已遭到了由“反效”引起的失效，这种反效效应便无法制止。

对某些光敏材料来说，由于存在反效的危险，要开发出一种能够用高强度短期曝光的体系即使不是不可能，也是困难的。当采用上述光聚合体系来复制文件资料时，希望曝光所用的时间尽可能短，从而能快速生产复制件。对于那些表现出明显的短期曝光互易律失效的体系，则要用强度较低的辐照光源，因此需要较长的曝光时间来复制影像。其结果是，限制了用这类体系时每分钟生产的复制件数目。

另外，由于激光的单色光谱特性，而且易于控制，诸如通过技术上公知的计算机控制，长期以来就希望采用高强度光源如激光作为光敏成像体系的光源。但由于高强度激光已经使某些光敏材料表现出因反效现象造成的短期曝光失效，在某些光敏体系中激光的使用受到了限制。

在该技术领域里，一直在探讨解决光敏组成物曝光时发生反效的敏感性问题。例如，美国专利申请号2 5 5, 9 0 7 (1988年10月10日提出)，采用在光固化组成物中添加一种高粘度物质来减少体系出现短期曝光失效的可能性。粘度添加剂的例子有活性单体诸如二季戊四醇羟基五丙烯酸酯，或者非活性物质诸如石蜡。这些物质虽然可以使反效的危险减少到某种程度，它们仍然具有少量不足之处。首先，为了能制成光固化组成物，必须限制高粘度添加剂的用量。这种限制使它只能减少而不能完全消除反效的危险。其次，含有粘度改性剂的光固化组成物的高温性能（一般高于30~35℃）也受到限制。另外，加有粘度添加剂的组成物在储存期过长时易于丢失

H & D 曲线的趾部曝光速度，这导致用这种储存过长的组成物制成的影像质量下降。

转让给富士胶片株式会社的美国专利 4, 290, 870 揭示了一种光聚合组成物。其中含有一种可加成聚合的乙烯属不饱和化合物和一种光引发剂，后者是由 5-异噻唑酮和另一种共引发剂结合组成。

由此看来，在该技术领域里需要有一种不易发生反效的光固化组成物，这种组成物可以制成反差大的影像，在宽的温度范围内能正常工作，而且保存寿命还长。

定义

名称“反效时间”指的是对给定的曝光量 E (E 等于照度 I 同曝光时间 t 的乘积) 所容许的最短曝光时间，否则光敏材料就不能达到最小影像(光)密度 D_{min} 。对给定的曝光量 ($I \times t$) 若曝光时间比反效时间长，便可达到 D_{min} ，也就是说，这种光敏材料服从互易律而且并未表现出反效。(在本讨论中，我们假定曝光时间并未变得那样长，从而产生另一种称作长期曝光互易律失效机制的现象。参见 Arney 所著“微胶囊包封的丙烯酸酯成像过程中的氧化动力学和互易律性质”，J. Imaging Science 31: 27—30 (1987))。在曝光时期短于反效时间情况下，提高照度使影像密度成比例地增加。

按照本发明，揭示了一种能防止严重的短期曝光互易律失效的光固化组成物。该组成物的特征在于，通过用一种五元芳基亚胺化合物

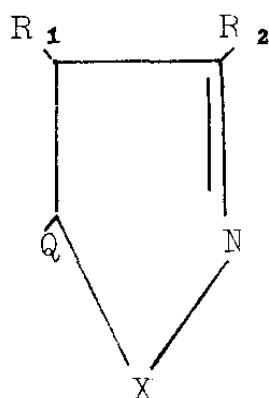
作添加剂来缩短组成物的反效时间，由此可以采用高强度、短时间的曝光。尽管还没有完全弄清原因，加入芳族添加剂改变了内相的化学性质，从而缩短了组成物的反效时间。

对本发明来说，一种组成物遭受反效的趋势是用它的反效时间来表示的。假定聚合所需要的曝光量是一个给定值，而且辐照源的强度为常数，光敏组成物用辐照光源曝光的时间可简单地用曝光量除以辐射光源强度来测得。如果曝光时间比反效时间长，这种光敏组成物服从互易律不会发生反效。如果曝光时间比反效时间短，这种光敏组成物便产生反效现象并不服从互易律。本发明缩短了反效时间，由此可以采用强度高、曝光时期短的辐射光源诸如市售的激光装置。如果用这种光敏组成物来生产制件，每分钟就可以生产出更多的复制件。本发明人已经发现，在光敏材料中添加一种五元芳族亚胺化合物，可以缩短它的反效时间。

下面的假想例子可用来说明内相中加入芳族添加剂与反效时间之间的关系。如果某种光敏材料聚合所需要的理论曝光量为 2000 尔格/厘米²，所选择的释放能量的辐射光源的强度为 1000 尔格/秒·厘米²，那么光源必须照射 2 秒钟才能有效地实现聚合。如果假想的这种光敏材料的反效时间是 4 秒钟，由于曝光时间短于反效时间，就会开始发生反效现象，该组成物或者将不聚合，或者聚合速度将比预期的慢得多。按照本发明，在内相中添加一种五元芳族亚胺化合物以缩短反效时间。如果由此制得的假想的组成物的反效时间为一秒，当采用上面同样的辐射光源曝光，这种改性后的材料便能聚合。芳族添加剂如何能缩短反效时间尚未完全弄清原因；不管怎么说，加入芳族添加剂显然减少了组成物出现短期曝光失

效的危险。

按照一个具体实施方案，本发明由以下几种物质所组成：一种可加成聚合或可交联的物质，一种可引发上述物质聚合或交联的光引发剂组成物，以及一种分子式如下的化合物，



式中 Q 表示 $-C=O$ 或 $-C-OH$ ； X 表示未取代的或用烷基或芳基取代的 S 或 N ；

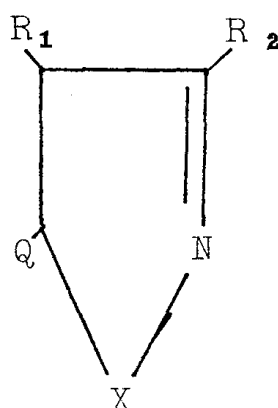
R_1 表示 H ，烷基，芳基，烷氧基，苯甲酰基，芳氧基，脂酰基或单取代的氨基；

R_2 表示 H ，烷基或芳基。

当这种芳族添加剂是吡唑啉酮化合物时，利用反效控制可以得到特别满意的结果。另外，光固化组成物宜保存在微胶囊的内相中，而且微胶囊里与组成物一起宜含有一种成像剂。

在另一个具体实施方案中，本发明涉及一种光敏性材料，它由基片和基片表面上含有光固化物质的涂层所组成，这种光固化物质在上面已详细说明。更具体地说，所述含光固化物质的涂层最好是一层光敏性微胶囊涂层。

按照又一个具体实施方案，本发明包含一种光固化组成物，该组成物由以下几种物质组成：一种可加成聚合或可交联的物质，一种可引发上述物质聚合或交联的光引发剂组成物（其中含有一种离子型染料—活性反离子化合物），以及一种分子式如下的化合物，



式中，Q 表示 $-C=O$ 或 $-C-OH$ ；X 表示未取代的或用烷基或芳基取代的 S，O 或 N；

R_1 表示 H，烷基，芳基，烷氧基，苯甲酰基，芳氧基，脂酰基或单取代的氨基；

R_2 表示 H，烷基或芳基。

该组成物宜保存在光敏性微胶囊的内相中。

在还有一个具体实施方案中，本发明涉及一种制造影像的方法。

该方法包括以下步骤：制备上述光敏性微胶囊；

将光敏性微胶囊用光化辐射以成像方式曝光，所用曝光时间要长于光敏性微胶囊的反效时间；

提供一张接受片；

使微胶囊经受均匀的破裂力，导致成像剂迁移到接受片上形成影

像。如果成像剂是一种要求有显影剂才能形成影像的无色成色剂，在接受片上就要备有这种显影剂物质。接受片可以远离微胶囊，以构成转移体系，也可以在片上就含有微胶囊，以构成自含体系。

因此，本发明的目的是提供一种把反效时间缩短了的光敏组成物。

本发明另外的目的是提供一种能够形成高反差影像的光敏性组成物。

本发明又一个目的是提供一种能够以高速度生产照相复制件的照相复制系统。

本发明还有一个目的是提供一种可利用高强度辐射光源（如激光）制造影像的方法。

在参照下面优选的实施方案的详细说明后，专于此行者对本发明的这些目的和其它目的将会容易认出和了解。

图 1 描绘了一种显示短期曝光互易律失效的光敏性组成物的 H & D 曲线。

图 2 A 和 2 B 是由对照实施例 1 和实施例 1 的实验导出的 H & D 曲线。

在说明优选的实施方案时，为清楚起见，要采用某些专门术语。当然，这类术语不仅用于所列举的实施方案，也用于以基本上相同的方式、基本上起相同的作用从而得到相同结果的所有技术上等同的例子。

本发明由一种最好成微胶囊状态的光固化组成物组成。这种微胶

囊的内相里含有一种光引发剂。在辐照曝光之下，导致诸如可光聚合和光交联物质这类的光固化组成物提高了粘度或固化。在光固化组成物中还加入了一种五元芳族亚胺类化合物添加剂，它具有缩短微胶囊的反效时间的作用。同微胶囊结合在一起的是一种成像剂。

各种辐射固化物质、光引发剂、芳族添加剂，以及成像剂可连同本发明的照相材料一起使用。

乙烯属不饱和有机化合物是有用的辐射固化材料。这些化合物的每个分子中至少含有一个端乙烯基。它们一般是液体状。优选采用的是每个分子中含有两个或多个端乙烯基的多乙烯基不饱和化合物。推荐的这类化合物的例子是乙烯属不饱和酸的多元醇酯，诸如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（TMPPA）和二季戊四醇羟基五丙烯酸酯（DPHPA）。

另一种适用的辐射敏化组成物是由季戊四醇同丙烯酸或丙烯酸酯部份反应得到的丙烯酸酯预聚物。以这类预聚物为主的光敏组成物（其中丙烯酸酯的官能度约在2~3之间）可从市场上以两组份体系的形式购得，其牌号如RL—1482和RL—1483（产自美国伊利诺州Melrose Park的Richardson公司）。这些产品被建议要以4.4份RL—1482对1份RL—1483的比例混合在一起使用，以制成辐射固化的透明涂料。

美国专利3,783,151; 3,759,809和3,825,479（发明人均Carlick等）揭示了另一类用作辐射敏化组成物的材料，它们包括多元醇的异氰酸酯改性的丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯以及衣康酸酯。市售的作印刷上光亮油用的辐射固化组成物（产自美国N. J. Nutall Ltd.的Sun化学公司，商品牌

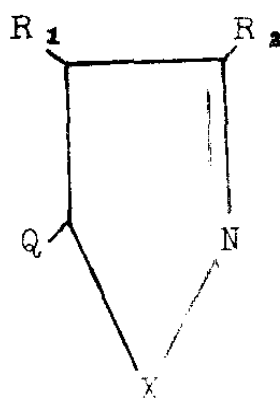
号Sun Cure树脂)，其中含有这类异氰酸酯改性树脂和活性稀释剂（诸如四甘醇二丙烯酸酯），以及光引发剂（诸如氯化树脂，氯化链烷烃）和胺类光引发增效剂。

若干种辐射固化油墨的辐射敏化成分也适用于本发明。这类材料的例子是季戊四醇丙烯酸酯同一种卤代芳族、脂环族或脂族的光引发剂的混合物（揭示在Bessemir等发明的美国专利3,661,614）。

光引发剂能够吸收光化辐射生成游离基，从而可引发聚合性或交联性化合物产生游离基聚合。推荐用于本发明的光引发剂体系含有如美国专利4,771,530和4,771,541所述的离子型染料—活性反离子化合物。优选的一类离子型染料—反离子化合物是阳离子染料硼酸酯，尤以花青染料硼酸酯为佳。这种硼酸酯一般是三苯基烷基硼酸酯诸如三苯基丁基硼酸酯。也可以采用其它的染料络合物诸如玫瑰红碘盐~~和~~和玫瑰红吡喃盐~~和~~络合物。

可能适用于本发明的其它光引发剂的例子可从以下这些化合物中选取，它们是二芳基酮衍生物，醌类，安息香烷基醚，烷氧基苯基酮，O-酰化了的脲基酮，多环醌类，菲醌，萘醌，二异丙基菲醌，二苯甲酮类和取代的二苯甲酮类，咕吨酮，噻吨酮，卤代化合物（诸如氯磺酰化和氯甲基化多核芳族化合物，氯磺酰化和氯甲基化杂环化合物，氯磺酰化和氯甲基化二苯甲酮和蒽酮以及卤代烷），以及六芳基双咪唑（洛粉碱二聚体）。很多情况下，采用成像光引发剂的组合物是有益的：

可控制反效的五元芳族添加剂最好是下式（I）的化合物



式中 Q 表示 $-C=O$ 或 $-C(=O)H$ ；X 表示未取代的或用烷基或芳基取代的 S 或 N；

R_1 表示 H，烷基，芳基，烷氧基，苯甲酰基，芳氧基，酯酰基或单取代的氨基；

R_2 表示 H，烷基或芳基。另外，当光引发剂包含一种离子型染料—活性反离子化合物的话，X 还可代表一个氧原子。美国专利

4,609,620 陈述了符合式 (I) 的这类化合物的例子。吡唑啉酮是卤化银照相系统技术上公知的染料偶合剂。可以预料，其它能用作染料偶合剂的吡唑啉酮也可用于本发明。

优选的式 (I) 化合物是吡唑啉酮类化合物。这类化合物的例子包括 4-苯甲酰基-3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮，3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉，苦酮酸，1-(2,4,6-三氯代苯基)-3-(对-硝基苯胺基)-2-吡唑啉-5-酮，1,5-二甲基-2-苯基-3-吡唑啉酮，4-氨基-安替比林，以及 3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮。上面所列举的化合物中，已证实 4-苯甲酰基-3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮 (BMP) 是特别有效的添加剂。

式 (I) 添加剂的用量对每 100 份光固化组成物来说应为约 0.01~1.1 份。

为了改善光固化组成物的感光速度，在组成物中加入一种自动氧化剂和/或其它添加剂材料会是有益的。自动氧化剂是一种能在游离基链式反应过程中消耗氧的化合物。

有用的自动氧化剂的例子是 N, N-二烷基苯胺。尤其推荐的是在邻位上用烷基取代的 N, N-二烷基苯胺，并包括 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, 6-三甲基苯胺，以及对-叔丁基-N, N-二甲基苯胺。

还可以期望用某种添加材料来改善光固化组成物的感光性能诸如感光速度。这些化合物的例子包括硫醇类化合物诸如酰硫基异羟肟酸酯，2-巯基苯并噻唑，6-乙氧基-2-巯基苯并噻唑，2-巯基苯并噻唑，苯基巯基四唑，以及庚基巯基三唑。上面所列举的硫醇化合物的二硫化合物也是有用的添加剂。

本发明所用的自动氧化剂和/或添加剂的浓度最好大约为光固化组成物重量的 0.1~10%。

各种成像剂可以同光固化组成物结合使用。例如，可通过成色剂同无碳复写纸技术中常用的这类显色剂的相互作用来形成影像。还可以通过螯合剂同金属盐的相互作用或者某些氧化还原反应的反应产生颜色来形成影像，其中有很多已被人们研究用于压敏无碳复写纸。另一种方法是可采用某种油性染料，并通过将染料转移到白纸或经处理的纸上来形成影像。内相本身也可以有自己的成像能力。例如，大家都知道，很多用于静电复印记录技术的上色剂能够有选择地粘

结到像本发明那样曝光和显影过的成像片的图像区上面。

正如美国专利4, 399, 209所说明的那样, 这种成像剂既可以放在微胶囊里面, 微胶囊的壁中, 也可以放在同一层的微胶囊外面或别的层中。在后面的情况下, 当内相从微胶囊里释放出来时便吸收成像剂(例如通过溶解), 并将它传送到显影剂层或组合的图像接受片上。

可用于上述实施方案的典型的色母体有无色的给电子型化合物。这类成色剂的代表性例子包括它们的部份分子结构为内酯、内酰胺, 砒、螺吡喃、酯或酰氨基的基本无色化合物, 诸如三芳基甲烷化合物二苯基甲烷化合物, 咕吨化合物, 荧烷, 噻嗪化合物, 螺吡喃化合物等。本发明常常单独或组合起来使用市售的青、品红、黄成色剂作色母体, 它们分别是, Crystal Violet Lactone, Copikem X、IV和XI (Hilton-Davis 化学公司生品), 和 Peak Yellow (BASF公司的产品)。

用来包封本发明内相的单独成壁的微胶囊可采用已知的包封方法来制备, 这些方法包括凝聚、界面聚合, 一种或多种单体在油相中聚合等技术。适用的成壁剂的典型例子如下: 凝胶体材料(参见Green等人发明的美国专利2, 730, 456和2, 800, 457)包括阿拉伯胶, 聚乙烯醇, 羧甲基纤维素; 间苯二酚—甲醛成壁剂(参见Hart等发明的美国专利3, 755, 190); 异氰酸酯成壁剂(参见Vassiliades等发明的美国专利3, 914, 511); 异氰酸酯—多醇成壁剂(参见Kiritani等发明的美国专利3, 796, 669); 脲—甲醛成壁剂, 最好是脲—间苯二酚—甲醛成壁剂, 其中由于添加了间苯二酚, 提高了它的亲油性(参见Foris

等发明的美国专利4, 001, 140; 4, 087, 376; 4, 089, 802); 以及蜜胺—甲醛树脂和羟丙基纤维素(参见 Shackie 等发明的美国专利4, 025, 455)。在共同转让的美国专利申请号128, 292(1987年12月3日提出)中谈到, 蜜胺—甲醛胶囊是最优选的成壁材料。

用于本发明的微胶囊的平均粒度一般在大约1~25微米的范围。

为了制成含有微胶囊的成像片, 将微胶囊涂布在基片上。本发明成像片最常用的基片是某种透明膜或纸张。这种纸张可以是市售的密实原纸, 或特殊规格的纸张诸如涂塑纸或铜版纸。当采用的微胶囊的直径约为1~5微米时, 建议用后两种纸张, 因为这些纸的表面比较平滑, 因此微胶囊不易嵌入纸纤维里。本发明也可采用透明基片(诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯)和半透明基片。另一种推荐的微胶囊基片是镀铝的聚酯薄膜Mylar (PET)。微胶囊可以涂复在透明基片的上表面或下表面来制得成像片。

为制成阳图影像, 基片用光化辐射以成像方式曝光, 光源的波长宜选择紫外、可见或红外范围。但是, 光源的强度必须使光敏性组成物不发生反效(也就是说, 所选择的光源必须使聚合需要的曝光时间长于反效时间)。在本发明的组成物具有较短的反效时间情况下, 就可以采用强度较高的光源。反过来说, 由于组成物具有较短的反效时间, 它们就可以用较短的曝光期进行曝光(此时, 采用强度较高的光源)而不致发生反效。典型的曝光强度超过2000尔格/厘米², 而且可在大约1000~100,000尔格/厘米²之间变动。在推荐的具体实施方案中, 采用了高强度的光源(诸如激光)和高瓦数

可见光源（如卤素光源）作本发明的辐射光源。而且，曝光时间幅度一般从微秒到秒。另外，由于所需要的曝光时间较短，每分钟就可作更多次的曝光，因此也就可以生产出更多的复制件。如果反效时间缩短到低于毫秒的时间范围内，便可采用市售的激光作为光源。

成像片经曝光之后，使基片上的微胶囊受到均匀的破裂力，从而释放出它们内含的成分，以形成阳图影像。

在成像剂不是染料或原料的场合，选择一种显影剂材料使它同成像剂反应以形成影像。那些可以同时用于使用上述色母体的实施方案的显色剂，其具体例子如下：粘土矿物诸如酸性粘土，活性粘土，硅镁土等；有机酸诸如单宁酸、~~桔酸~~ 糖酸丙酯等；酸性聚合物诸如苯酚—甲醛树脂，苯酚乙炔缩合树脂，至少含一个羟基的有机羧酸同甲醛的缩合物等；芳族羧酸的金属盐诸如水杨酸锌、水杨酸锡、2-羟基苯甲酸锌、3, 5-二叔丁基水杨酸锌、苯酚甲醛线型酚醛树脂的油溶性金属盐例子参见美国专例 3,672,935 3,732,120 和 3,737,410)如美国专利 3,732,120所揭示的锌改性的油溶性苯酚—甲醛树脂，碳酸锌等，以及它们的混合物。在共同转让的美国专利申请号 073,036(1987年7月14日)中介绍了一类优选的能使表面光滑的显影剂。

显影剂材料可以放置在同成像片分开的一张载片上，由此组成一种如美国专利 4,399,209所述的转移成像涂层体系。这种体系中，将成像片和显影剂片在均匀破裂力的作用下贴合在一起，从而使成像剂迁移到显影剂片上，在片上形成影像。这种载片可以由纸张或透明膜(如聚对苯二甲酸乙二醇酯)制成。

显影剂材料也可以放置在微胶囊层的同一表面上，构成如美国专利 4,440,846所述的自含成像片。在这种片种的构造中，基

片上首先涂上一层显影剂材料，然后再涂以第二层光敏性微胶囊。还有一种方法是，可以将微胶囊和显影剂材料混合在一起，并以本技术熟知的方式涂布成单独的一层。

通过实施上述的方法，在基片上形成影像。而且，由于可以用强度较高的光源进行短期曝光来制成影像，因此就能采用诸如市售的激光那样的辐射光源。这是胜于先有技术光固化材料的明显优点，因为高强度曝光会使先有技术化合物发生反效。因此只能用强度较低的光源作较长时间曝光来制成影像。

本发明可用来制成单色或全色影像。美国专利 4, 576, 891，欧洲专利申请号 0 223 587，以及英国专利 2, 113, 860 介绍了全色成像体系。这些体系采用含有三组分别含黄、品红、青色母体的微胶囊。正如上面列举的专利所详细说明的那样，每组微胶囊主要对不同的波长谱带感光，这样使得各组微胶囊可以单独曝光而相互干扰最小。在全色体系中，形成黄、品红、青的光敏微胶囊分别对兰、绿、红光感光。

按照本发明，三组微胶囊里最好至少有一组含有加了控制反效添加剂的光固化组成物。另外，对每组微胶囊来说，所选择的组成物对不同的波长谱带感光。对于那些在一般的操作条件下并不表现出短期曝光互易律失效的成色微胶囊，则各个内相里就不需要加入控制反效的添加剂。

为了制成全色影像，每组微胶囊用光化辐射以成像方式曝光。这要求用三段不同的波长曝光，每一段波长同选作对应微胶囊组的光固化组成物的感光性相一致。这三种不同的波段可以从一支宽谱带辐射光源或三支单独的单色辐射光源提供。

在全色体系中，预料可采用兰、绿、红激光器曝光。这些过程取

决于技术上众所周知的成像工艺技术。另外，原料还可采用含有至少三段不同谱带光化辐射的高强度白光光源供短期曝光用途。由于组成物里存在上述的控制反效添加剂，这种材料能够经受高强度、短时期曝光而不会发生反效（只要给定强度的光源辐照的曝光时间长于组成物的反效时间）。

曝光后，将基片同显影剂材料相接触，并在显影剂材料存在之下使微胶囊破裂，由此形成全色影像。

加入控制反效添加剂除了缩短了组成物的反效时间，还给光固化组成物带来了一些其它的好处。正如以下实施例所证实的那样，加入控制反效添加剂改善了光固化组成物的感光速度。这又造成光固化组成物的动态范围变短，由此能制成高反差的影像。其结果是，这种组成物的感光性能几乎是数字式的。由于提高了组成物的感光速度，每分钟可生产出更多的复制件。

不过，如果希望制得更加连续调的影像的话，可以按照技术上已知的方法，在作高强度短时间成像方式曝光之前，进行少量的非成像方式曝光。美国专利 4, 482, 624 详细地介绍了这种方法的例子。

这种光固化组成物还在较宽的温度范围内（一般约为 15～70℃）表现出一致的照相性能。由于使用本发明光固化组成物的复印机一般在环境条件下操作，组成物的这种性质是合乎要求的，因为这样的结果可以使组成物曝光和显影不致遭受由高温或低温环境条件所造成的明显损害的危险。

另外，在添加剂保持在较小的用量条件下，这种控制反效的添加剂的存在，对超过保存期的组成物的照相性能并未表现出明显的衰减。

由于要使本发明的光固化材料能成为富有生命力的商业产品，它必须保持足够长的储存寿命，所以这个性能是有重要价值的。

下面的非限制性实施例将对本发明作更详细地说明：

对照实施例 1

作为对照物，将下列的内相成分包封在蜜胺—甲醛微胶囊里：

<u>成分</u>	<u>用量</u>
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (T M P T A)	8 0 份
二季戊四醇羟基五丙烯酸酯 (D P H P A)	2 0 份
1, 1'—二—正庚基—3, 3', 3', 3'—四甲基—靛炭花青三苯基正丁 基硼酸酯 (实施例 1 引发剂)	0. 3 份
2, 6—二异丙基—N, N—二甲基苯胺 (D I D M A)	6 份
品红色母体	2 4 份
Desmodur N—100 异氰酸酯 (N—100)	6. 6 份

为了测定组成物的感光性能，先将组成物通过梯级光楔离 $1\frac{1}{2}$ 英寸远用一支 500 瓦钨卤素灯光源曝光，并将它同一种显影剂材料相接触。在曝光时间为 500 毫秒时该组成物的 H & D 曲线 (感光特性曲线) 示于图 2 A。重复上述实验，只是改用 30 毫瓦绿色激光器

曝光。在曝光时间为 10 微秒时该组成物的 H & D 曲线示于图 2 B。

实施例 1

重复对照实施例 1 的实验，只是改用以下的内相成分包封：

<u>成分</u>	<u>用量</u>
T M P T A	100 份
实施例 1 引发剂	0.3 份
D I D M A	6 份
品红色母体	24 份
N-100	6.6 份
4-苯甲酰基-3-甲基-1-苯 基-2-吡唑啉-5-酮 (B M P P)	0.01 份

在曝光时间为 500 毫秒和 10 微秒时该组成物的 H & D 曲线示于图 2 A 和 2 B。这种组成物遵守互易律进入了微秒的时间范围。采用不同用量的 B M P P (每 100 份 T M P T A 添加 0.004 ~ 1.1 份) 得到类似的结果。

对照实施例 2

将下列内相成分包封在蜜胺-甲醛微胶囊里：

<u>成分</u>	<u>用量</u>
T M P T A	10 0 份
实施例 1 引发剂	0.2 7 份
D I D M A	1.0 0 份
品红色母体	1 9 份
N — 1 0 0	6.7 份

将微胶囊通过梯级光楔离 1 1/2 英寸距离用一支 5 0 0 瓦钨卤素灯光源曝光，以评定反效性能。反效时间和动态范围示于表 1。

对照实施例 3

重复对照实施例 2 的实验，只是改用 8 0 份 T M P T A 和 2 0 份 D P H P A 代替内相中所含的 1 0 0 份 T M E T A 。反效时间和动态范围示于表 1。

实施例 2

重复对照实施例 2 的实验，只是往内相中又添加了 0.5 份的 3-苯基-5-异噁唑酮 (P I A) 。反效时间和动态范围示于表 1。

实施例 3

重复对照实施例 2 的实验，只是往内相中添加了 0.008 份 B M P P。反效时间和动态范围示于表 1。

表 1

<u>样品</u>	<u>反效时间</u> <u>t_r (秒)</u>	<u>动态范围</u> @ t _r
对照实施例 2	2.00	15.0
对照实施例 3	0.96	14.0
实施例 2	0.48	9.0
实施例 3	0.0001	4.5

对照实施例 4

将对照实施例 2 的组成物在 15~70℃ 的温度范围用对照实施例 2 的光源曝光 0.5 秒钟。表 2 列出了 H & D 曲线肩部和趾部感光度的变化（按光阑刻度标记值测定）。

对照实施例 5

用对照实施例 3 的组成物重复对照实施例 4 的实验。结果示于表 2。

实施例 4

用实施例 2 的组成物重复对照实施例 4 的实验。结果示于表 2。

实施例 5

用实施例 3 的组成物重复对照实施例 4 的实验。结果示于表 2。

对照实施例 6

将对照实施例 2 的微胶囊在 60℃保存 10 天，然后离 30 厘米距离用一支 150 瓦钨卤素灯曝光 16 秒钟。它的肩部和趾部感光速度的衰减（按梯级数来测定）示于表 3。

对照实施例 7

用对照实施例 3 的微胶囊重复对照实施例 6 的实验。它的肩部和趾部感光速度的衰减示于表 3。

实施例6

重复对照实施例6的实验，只是往微胶囊内相中添加了1.1份BMP。它的肩部和趾部感光速度的衰减示于表3。

实施例7

用实施例3的微胶囊重复对照实施例6的实验。它的肩部和趾部感光速度的衰减示于表3。

表3

<u>样品</u>	<u>超过10天感光速度的衰减</u>	
	<u>肩部(梯级数)</u>	<u>趾部(梯级数)</u>
对照实施例6*	0.00	-0.04
对照实施例7**	-0.06	-0.53
实施例6	-0.46	-0.56
实施例7	-0.11	-0.13

* 因互易律失效不合格

** 因灾变老化不合格

虽然对本发明作了详细说明并参考了它们中优选的具体实施方案，显而易见，只要不偏离申请的权利要求范围，可以对本发明作调整和变化。

表 2

曝光温度 (°C)	肩部感光度变化 (光阈刻度标记值)					趾部感光度变化 (光阈刻度标记值)				
	对照实 施例 4	对照实 施例 5	实施例 4	实施例 5		对照实 施例 4	对照实 施例 5	实施例 4	实施例 5	
15	-0.33	-0.67	-0.67	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.33	
22	-0.33	-0.33	-0.33	-0.67	-1.00	-1.00	-1.00	-0.67	-0.67	
30	0.00	0.00	0.00	0.00	-5.00	-5.00	-2.30	0.00	0.00	
35	0.33	0.00	-	-	-	-	-5.00	-	-	
37	-	-	-	0.33	-	-	-	-	0.33	
40	0.33	0.33	0.00	-	-	-	-	-	-	
45	-	-	-	0.33	-	-	-	-	0.33	
50	-1.60	0.67	-1.00	-	-	-	-	-	-	
60	-3.30	0.33	-2.00	-	-	-	-	-	-	
70	-5.50	-1.67	-4.00	0.67	-	-	-	-	0.33	

图1

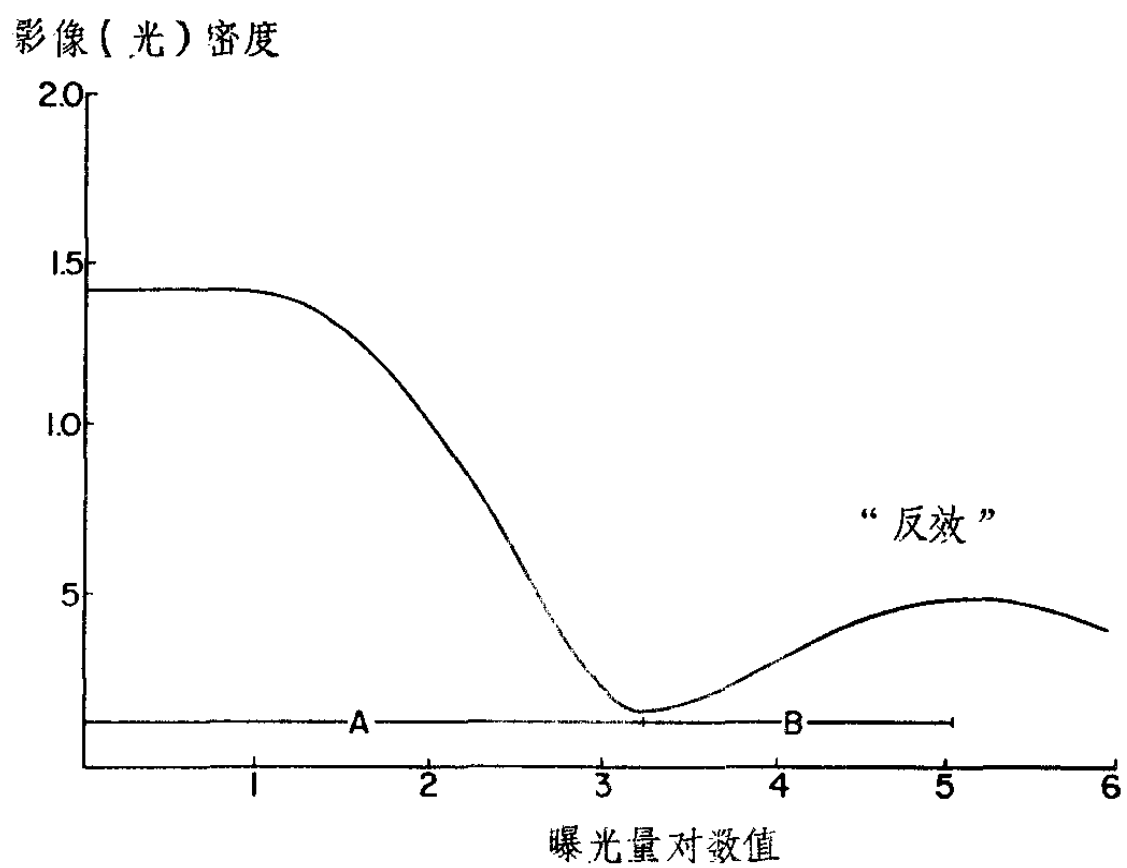


图2A

影像(光)密度

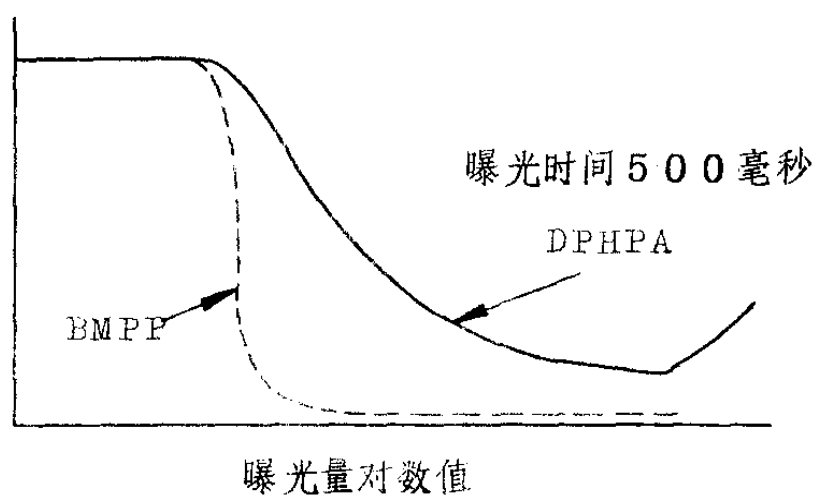


图2B

影像(光)密度

