



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 90103292.1

〔51〕 Int.Cl⁵

G03G 5/026

〔43〕 公开日 1991 年 1 月 16 日

〔22〕申请日 90.6.30

〔30〕优先权

〔32〕89.6.30 〔33〕US 〔31〕374,491

〔71〕申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

〔72〕发明人 理查德·约瑟夫·肯普夫

罗尔夫·迪索尔

史蒂文·查尔斯·弗赖里希

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟

G03G 5/05

说明书页数: 37

附图页数:

〔54〕发明名称 具有印出图象的含隐色染料的感光静电底版

〔57〕摘要

通过一次成象曝光由正象获得正象的高分辨率感光静电底版,它包含涂有一层感光组合物的导电基底,该组合物主要由以下成分组成:(A)至少一种聚合物粘合剂;(B)一种六芳基二咪唑光氧化剂;(C)隐色染料,最好是稳定的,被(B)氧化的;(D)一种非离子性的卤代化合物,最好是卤代烃;(E)可配伍的增塑剂。叙述了一种经过一次成象曝光形成正象的方法。所述底版可用于制造复制印刷图象的校样。

1、一种高分辨率的感光静电底版，它在成象曝光时形成导电的曝光图象区，该底版包含涂有一层感光组合物的导电基底，该组合物主要由以下成分组成：

- (A) 至少一种有机聚合物粘合剂；
- (B) 一种六芳基二咪唑光氧化剂；
- (C) 一种可被光氧化剂氧化成离子形式的隐色染料；
- (D) 一种非离子性卤代化合物；
- (E) 一种可配伍的增塑剂。

2、根据权利要求1的感光静电底版，其中光氧化剂是2, 2', 4, 4', 5, 5' - 六芳基二咪唑。

3、根据权利要求2的感光静电底版，其中光氧化剂是2, 2', 4, 4' - 四(邻氯苯基) - 5, 5' - (间, 对 - 二甲氧基苯基) 二咪唑。

4、根据权利要求2的感光静电底版，其中光氧化剂是2, 2' - 双(邻氯苯基) - 4, 4', 5, 5' - 四苯基二咪唑。

5、根据权利要求1的感光静电底版，其中聚合物粘合剂是聚(甲基丙烯酸甲酯)。

6、根据权利要求1的感光静电底版，其中聚合物粘合剂是乙酸丁酸纤维素。

7、根据权利要求1的感光静电底版，其中聚合物粘合剂是聚苯乙烯。

8、根据权利要求1的感光静电底版，其中隐色染料是稳定的。

9、根据权利要求8的感光静电底版，其中稳定的隐色染料是三(4 - 二乙氨基 - 邻甲苯基) 甲烷。

10、根据权利要求8的感光静电底版，其中稳定的隐色染料是9-二乙氨基-12-(2-甲氧羰基苯基)苯并咕吨。

11、根据权利要求1的感光静电底版，其中卤代化合物是卤代烃，选自卤代芳烃、脂族烃、脂环烃及其混合物。

12、根据权利要求11的感光静电底版，其中卤代烃被一个取代基取代，这个取代基选自氧、胺、酰胺、羟基、腈及磷酸。

13、根据权利要求11的感光静电底版，其中卤代烃是1,2-二溴四氯乙烷。

14、根据权利要求11的感光静电底版，其中卤代烃是三氯乙酰胺。

15、根据权利要求1的感光静电底版，其中可配伍的增塑剂选自邻苯二甲酸二辛酯、甘油三乙酸酯、叔丁基苯基二苯基磷酸酯、二甘醇二苯甲酸酯和邻苯二甲酸2-乙基己基苄基酯。

16、根据权利要求15的感光静电底版，其中增塑剂是邻苯二甲酸2-乙基己基苄基酯。

17、根据权利要求1的感光静电底版，其中导电基底是镀铝的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

18、根据权利要求1的感光静电底版，其中粘合剂(A)占40至85%，光氧化剂(B)占1至20%，隐色染料(C)占0.5至40%，卤代化合物(D)占0.25至10%，增塑剂(E)占2至50%，均为占感光组合物总重的重量百分数。

19、根据权利要求1的感光静电底版，其中加有一种可见光增感剂。

20、根据权利要求19的感光静电底版，其中可见光增感剂是一种亚芳基芳基酮。

2 1、根据权利要求 1 的感光静电底版，其中加有一种热稳定剂。

2 2、根据权利要求 2 1 的感光静电底版，其中热稳定剂是 1 - 苯基 - 3 - 吡唑烷酮。

2 3、根据权利要求 1 的感光静电底版，其中感光组合物层主要由以下成分组成：

- (A) 聚(甲基丙烯酸甲酯)；
- (B) 2, 2'-双(邻氯苯基)-4, 4', 5, 5'-四苯基二咪唑；
- (C) 三(4-二乙氨基-邻甲苯基)甲烷；
- (D) 1, 2-二溴四氯乙烷；
- (E) 邻苯二甲酸 2-乙基己基苄基酯。

2 4、根据权利要求 1 的感光静电底版，其中在感光层上有一保护盖片。

2 5、一种通过一次成象曝光形成正象的静电复印方法，包括

(A) 将感光静电底版对光化辐射成象曝光，该底版包含带有一层感光组合物的导电基底，所述组合物主要由以下成分组成：

- (A)至少一种有机聚合物粘合剂；
- (B)一种六芳基二咪唑光氧化剂；
- (C)一种可被光氧化剂氧化成离子形式的隐色染料；
- (D)一种非离子性的卤代化合物；
- (E)一种可配伍的增塑剂；
- (B) 将底版静电充电，形成静电荷在未曝光区的潜象；
- (C) 施用带相反电荷的静电调色剂或显影剂将潜象显影；
- (D) 将着色或显影的图象转移至受体表面上。

2 6、根据权利要求 2 5 的方法，其中光化辐射处于 310 至 500 纳米的光谱范围内。

27、根据权利要求25的方法，其中光化辐射源为紫外/可见光。

28、根据权利要求25的方法，其中光化辐射源是发射紫外光的阴极射线管。

29、根据权利要求25的方法，其中光化辐射源是发射紫外或可见光的激光。

30、根据权利要求25的方法，其中光化辐射源是电子束。

31、根据权利要求25的方法，其中底版用电晕放电法静电充电。

32、根据权利要求25的方法，其中图象用一种静电显影液显影。

33、根据权利要求32的方法，其中静电显影液主要由以下成分组成：大量的载液，其贝壳杉脂丁醇值小于30；平均粒径小于10微米的热塑性树脂粒子；一种可溶于载液的离子型或两性离子型电荷导向剂化合物。

34、根据权利要求25的方法，其中图象用干的静电调色剂显影。

35、根据权利要求25的方法，其中着色的图象被转移到纸受体上。

36、根据权利要求25的方法，其中着色的图象被转移到绝缘板上。

37、一种通过一次成象曝光形成正象的静电复印方法，包括

(A) 将感光静电底版对紫外/可见光源成象曝光，该底版包含一个涂有一层感光组合物的导电基底，所述组合物主要由以下成分组成：

(A)至少一种有机聚合物粘合剂；

(B)一种六芳基二咪唑光氧化剂；

(C)一种可以被光氧化剂氧化成离子形式的隐色染料；

(D)一种非离子性卤代化合物；

(E)一种可配伍的增塑剂；

(B) 用电晕放电法将底版充电，形成静电荷在未曝光区的潜象；

(C) 施用带相反电荷的静电调色剂或显影剂将潜象显影；

(D) 将显影后的图象转移到纸受体上。

38、根据权利要求37的方法，其中感光组合物层主要由以下成分组成：

(A) 聚(甲基丙烯酸甲酯)；

(B) 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑；

(C) 三(4-二乙氨基-邻甲苯基)甲烷；

(D) 1,2-二溴四氯乙烷；

(E) 邻苯二甲酸2-乙基己基苄基酯。

39、根据权利要求37的方法，其中静电显影液主要由以下成分组成：大量的载液，其贝壳杉脂丁醇值小于30；平均粒径小于10微米的热塑性树脂粒子；可溶于载液的离子型或两性离子型电荷导向剂化合物。

40、根据权利要求38的方法，其中静电显影液主要由以下成分组成：大量的载液，其贝壳杉脂丁醇值小于30；平均粒径小于10微米的热塑性树脂粒子；可溶于载液的离子型或两性离子型电荷导向剂化合物。

41、根据权利要求37的方法，其中图象用干的静电调色剂显影。

42、根据权利要求25的方法，其中感光层上盖着一个保护盖片，在成象曝光之前取下。

具有印出图象的含隐色染料的感光静电底版

本发明涉及一种感光静电底版。更具体地说，本发明涉及一种能够由一次成象曝光而形成正象的感光静电底版。

可光聚合的组合物和膜或元件可以在市场上买到，它们含有粘合剂、单体、引发剂和链转移剂。这些可光聚合的元件的一项重要应用是在图版印刷领域。含有这种可光聚层的元件广泛地用作供模拟彩色校样用的静电底版，它们被认为是可供数字式彩色校样用的有发展前途的材料。为用于模拟彩色校样，在一个导电的基底上涂上可光聚层，并且用紫外光源通过一个加网分色底片进行接触曝光。可光聚的组合物在受到紫外光源曝光的区域由于聚合而硬化，而在其它未曝光的地方保持象液态一样。曝光区与未曝光区的粘度差别在迁移性质方面显而易见，即，未曝光的可光聚区域传导静电荷，而曝光区域则不传导。已经成象曝光的光聚元件通过电晕放电形成静电潜象，该潜象由仅在元件的不传导区或曝光区保留的静电荷组成。随后可以用在表面上施用静电调色剂的方法将此潜象显影。若是调色剂的电荷与电晕电荷相反，则调色剂选择性地粘附在光聚元件的曝光区或聚合区。

需要有可光坚膜的静电底版，它具有与印刷机一样的成象特点。已知有这样一些静电底版，它们的曝光区和未曝光区的电导都可以通过在可光聚的组合物中加入电子供体或电子受体分子来控制，它们调节了组合物的电学性质，使其具有与印刷机相似的网点增大。

虽然可光聚组合物已用于静电照相，而且很多种配方都可成象，但是似乎不可能制造一种可光聚的静电底版，使其既能形成正象又能形成负象。利用可光坚膜的元件已经达到了这种效果，该元件有一个导电基

底，基底上涂着可光坚膜层，该层包含聚合物粘合剂、具有至少一个不饱和烯基的一种化合物、引发剂、光抑制剂和至少一种增感化合物。依据曝光的顺序和波长，可以得到正象或负象。这种元件极其有用，因为单独一种元件即可满足所有印相机的印样需要，不管它们是以分色正片还是以分色负片操作。这类元件的缺点是，它们需要曝光两次才得到正性静电底版。

在静电照相中，光导层被充电，在成象曝光时发生电荷的定位衰减，于是所施加的调色剂或显影剂被吸引至未曝光的区域。静电照相装置一般设计成，通过后续的曝光使导电层局部放电，然后施用调色剂。在调色剂转移之后，清洗光导层。在多次复印的情形，重复充电、曝光、着色和转移这些步骤。因为图象质量受充电水平及光亮度的变化的影响，所以基本上每次得到的图面都会至少有微小的差别。

已经发现，利用以本发明的感光组合物作为感光层的感光静电底版，可以克服上述缺点，其中经过一次曝光就可以产生正性静电底版。另外，这一元件提供了可以对元件曝光进行目测测定的印出图象，从而避免了元件原本要进行的二次曝光。一次曝光后的感光静电底版可以充电、着色、充电、着色很多次，结果形成复制的永久图象。

本发明提供了一种高分辨率的感光静电底版，它在成象曝光时形成导电的曝光图象区，此底版包含涂有一层感光组合物的导电基底，该组合物主要由以下成分组成：

(A) 至少一种有机聚合物粘合剂；

(B) 一种六芳基二咪唑光氧化剂；

- (C) 一种隐色染料，它可以被光氧化剂氧化成离子形式；
- (D) 一种非离子性的卤代化合物；
- (E) 一种可配伍的增塑剂。

本发明的另一实施例提供一种经过一次成象曝光得到正象的静电复印法，该方法包括以下步骤：

(A) 将感光静电底版对光化辐射成象曝光该底版包含一个导电基底，基底上涂有一层感光组合物，该组合物主要由以下成分组成：

- (A) 至少一种有机聚合物粘合剂；
 - (B) 一种六芳基二咪唑光氧化剂；
 - (C) 一种隐色染料，它可以被光氧化剂氧化成离子形式；
 - (D) 一种非离子性的卤代化合物；
 - (E) 一种可配伍的增塑剂；
- (B) 将底版静电充电以在未曝光区形成静电荷的潜象；
 - (C) 施用一种带相反电荷的静电调色剂或显影剂使潜象显影；
 - (D) 将着色的或显影的图象转移到受体表面。

在整个说明书中，下列术语的意义如下：

在所附的权利要求中“主要由……组成”意味着静电底版感光层的成分不排除未指明的组分，这些组分不妨碍感光静电底版优点的发挥。例如，除了基本组分之外，还可以有共引发剂、可见光敏化剂、热稳定剂或热抑制剂、紫外光吸收剂、涂布助剂、电子受体、电子供体、电学性质调节剂等。

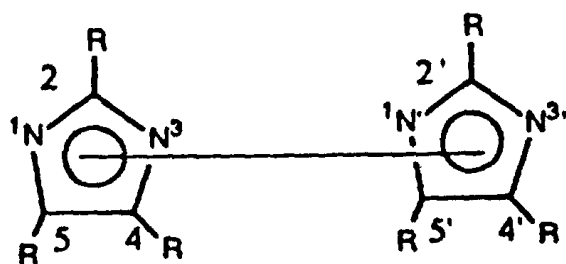
本发明是基于以下发现：在导电基底上的基本上由上述 (A) 至 (E) 组分组成的感光层，能够经过一次曝光形成正象，进而形成可见的印出图象。

如后面要更详细说明的，静电底版的感光层主要由以下成分组成：至少一种有机聚合物粘合剂、一种六芳基二咪唑光氧化剂、一种可以被光氧化剂氧化成离子形式的隐色染料、一种非离子性的卤代化合物、一种可配伍的增塑剂。视需要还可以有至少一种增感剂化合物。如下面将列出的，视需要还可以有其它组分。

适用的聚合物粘合剂 (A) 和六芳基二咪唑光氧化剂化合物 (B) 公开在 Chambers 的美国专利 3, 479, 185、Chang 的美国专利 3, 549, 367、Baum 等的美国专利 3, 652, 275、Cescon 的美国专利 3, 784, 557、Dueber 的美国专利 4, 162, 162、Dessauer 的美国专利 4, 252, 887、Chambers 等的美国专利 4, 264, 708、Tanaka 等的美国专利 4, 459, 349 和 Sheets 的美国专利 4, 622, 286 中，这些专利的公开内容均在这里引用作为参考。

聚合物粘合剂 (A) 的实例包括：聚合的甲基丙烯酸甲酯树脂，包括它的共聚物等；聚乙烯醇缩醛，例如聚乙烯醇缩丁醛和聚乙烯醇缩甲醛等；1, 1-二氯乙烯共聚物，例如 1, 1-二氯乙烯/丙烯腈、1, 1-二氯乙烯/甲基丙烯酸酯、1, 1-二氯乙烯/乙烯基乙酸酯共聚物等；合成橡胶，例如丁二烯/丙烯腈共聚物和氯-2-丁二烯-1, 3-聚合物等；纤维素酯，例如乙酸纤维素、乙酸琥珀酸纤维素和乙酸丁酸纤维素等；聚乙烯基酯，例如聚醋酸乙烯酯/丙烯酸酯、聚醋酸乙烯酯/甲基丙烯酸酯和聚醋酸乙烯酯等；聚氯乙烯及共聚物，例如聚氯乙烯/乙酸酯等；聚氨酯、聚苯乙烯、以及苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物。优选的粘合剂是聚(苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯)和聚(甲基丙烯酸甲酯)。

六芳基二咪唑光氧化剂 (B) 的实例是 2, 2', 4, 4', 5, 5' - 六芳基二咪唑, 有时称为 2, 4, 5 - 三芳基咪唑基二聚体, 也称为 HABI, 它在受光化辐射曝光时离解而形成相应的三芳基咪唑基自由基。先前专利中公开的任何 2 - 邻位取代的 HABI 都可用于本发明的感光组合物中。HABI 可用以下通式表示:



其中 R 代表芳基, 例如苯基、萘基, 最好是苯基, 它可以象 Cescon 的美国专利 3, 784, 557 第二栏第 20 行至第三栏第 67 行和第 23 栏 53 行至 74 行所述的那样被取代, 该专利的公开内容在这里引用作为参考。2 - 邻位取代的 HABI 是其中在 2 和 2' 位的芳基被邻位取代。芳基的其它位置可以不带取代基或是带有取代基, 该取代基在曝光时不干扰 HABI 的解离或对感光体系的电学特点或其它特点有不利影响。优选的 HABI 是 2 - 邻氯取代的六苯基二咪唑, 其中苯基上的其它位置未被取代或被氯、甲基或甲氧基取代。最优选的 HABI 是 2, 2' - 双 (邻氯苯基) - 4, 4', 5, 5' - 四苯基二咪唑。

用于本发明的隐色染料 (C) 公开在 Cescon 的美国专利 3, 598, 592 中, 该专利的公开内容在这里引用作为参考。在该专利第 9 栏 4 至 18 行中提到的隐色染料, 最好是在感光组合物中以稳定的隐色染料形式存在。如果在组合物中加有下述的热稳定剂或热抑制剂, 可以使用不如上述那么稳定的隐色染料。

构成本发明感光组合物组分之一的染料的隐色形式是具有一个氢

原子的染料的还原形式，在一定的情形下氢原子与另一电子一起除去就产生染料，即一种不同颜色的化合物。这类染料已在美国专利 3,445,234 第 2 栏 49 至 63 行与第 3 栏 39 行至第 7 栏 55 行中有过说明，这里引用作为参考。它包括以下几类：

- (a) 氨基三芳基甲烷
- (b) 氨基咕吨
- (c) 氨基噻吨
- (d) 氨基-9,10-二氢吖啶
- (e) 氨基吩噻嗪
- (f) 氨基吩噻嗪
- (g) 氨基二氢吩噻嗪
- (h) 氨基二苯甲烷

氨基三芳基甲烷较好。通常优先选用的一类氨基三芳基甲烷是氨基三芳基甲烷的酸式盐，其中芳基至少有两个是苯基，它们具有 (a) 在与甲烷碳原子键合的对位上的一个 R_1R_2N 取代基，其中 R_1 和 R_2 各选自氢、 C_1 至 C_{10} 烷基、2-羟乙基、2-氰乙基、或苄基；(b) 与甲烷碳原子邻位的一个基团，它选自低级烷基（1 至 4 个 C 原子）、低级烷氧基（1 至 4 个碳原子）、氟、氯或溴；第三个芳基可以与前两个相同或不同，若是不同，则选自：

- (a) 苯基，它可以被低级烷基、低级烷氧基、氟、二苯基氨基、氰基、硝基、羟基、氟或溴取代；
- (b) 萘基，它可以被氨基、二低级烷氨基、烷氨基取代；
- (c) 吡啶基，它可以被烷基取代；
- (d) 喹啉基；

(e) 二氢亚吡啶基, 它可以被烷基取代。

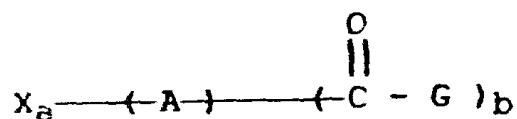
R_1 和 R_2 最好是氢或 1 至 4 个碳原子的烷基。上述 (a) 类中特别优越的隐色染料是在 Cescon 的美国专利 3, 598, 592 第 9 栏 4 至 18 行公开的 I 类化合物, 因为它们稳定。上述 (b) 类中优选的稳定隐色染料化合物是 9-二乙氨基-1, 2-(2-甲氧羰基苯基)-苯并咕吨。

可用的卤代化合物 (D) 包括: 卤代烃, 可以是芳烃、脂族烃、脂环烃、及其混合物。卤代化合物最好是非离子性的。除卤素之外, 这些化合物可以被氧、胺、酰胺、羟基、腈或磷酸根取代。烃基环或链可以被醚 ($-O-$)、酯 ($-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-$)、羰基 ($-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$)、或酰胺 ($-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-$) 打断。

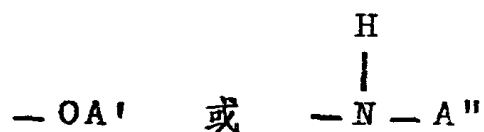
卤代脂族化合物包括: 1 到大约 8 个碳原子的卤代烷烃和烯烃, 这类烷烃的实例有四氯化碳; 四溴化碳; 三溴甲烷; 三碘甲烷; 碘乙烷; 1, 2-二碘乙烷; 2-溴-1-碘乙烷; 1, 2-二溴乙烷; 1-溴-1-氯乙烷; 1, 1, 2, 2-四溴乙烷; 六氯乙烷; 1, 1, 1-三氯乙烷、1, 1-双(对氯苯基)-2, 2, 2-三氯乙烷; 取代的 1, 2-二溴乙烷化合物, 例如在 Holman 的美国专利 4, 634, 657 第 1 栏 5 6 行至第 2 栏 7 行和第 2 栏 5 1 行至第 3 栏第 2 行中所公开的那些 (该公开在这里引用作为参考), 包括: 1, 2-二溴-1, 1, 2-三氯乙烷、1, 2-二溴四氯乙烷、1, 2-二溴-1, 1-二氯乙烷、1, 2-二溴-1, 1-二氯-2, 2-二氯乙烷等; 1-溴-3-氯丙烷; 1, 2-二溴-3-氯丙烷; 1, 2, 3-三溴丙烷; 1-溴丁烷; 2-溴丁烷; 1, 4-二溴丁烷; 1-溴-4-氯丁烷; 1, 4-二碘

丁烷；1, 2, 3, 4—四溴丁烷；1, 5—二溴戊烷；1, 6—二溴己烷等；2至约8个碳原子的卤代链烷醇，例如2—溴乙醇、2, 2, 2—三氯乙醇、三溴乙醇、2, 3—二溴丙醇、1, 3—二氯—2—丙醇、1, 3—二碘—2—丙醇、1, 1, 1—三氯—2—丙醇、二(碘代—1, 6—亚己基)氨基异丙醇、1, 1, 1—三氯—2—甲基—2—丙醇、三溴叔丁醇、2, 2, 3—三氯丁烷—1, 4—二醇；卤代脂环族化合物，例如四氯环丙烯、二溴环戊烷、六氯环戊二烯、二溴环己烷、氯菌酸酐；含卤代脂族羰基的2至约8个碳原子的化合物，其实例有1, 1—二氯丙酮、1, 3—二氯丙酮、六氯丙酮、六溴丙酮、五氯丙酮、1, 1, 3, 3—四氯丙酮、1, 1, 1—三氯丙酮、3, 4—二溴丁酮—2、1, 4—二氯丁酮—2、1, 2, 5—三氯戊酮—2、二溴环己酮；3至约8个碳原子的卤代醚，其实例有2—溴乙基甲基醚、2—溴乙基乙基醚、二(2—溴乙基)醚、二(2—氯乙基)醚、1, 2—二氯乙基乙基醚等。

酰胺和酯卤代化合物与和酯及酰胺一样含2至8个碳原子的卤代一元或二元羧酸一起讨论比较方便。这些化合物的通式为：



式中X是Cl、Br或I；a是从1到4的整数；A是1到7个碳原子的烷基或链烯基；G为下式所代表的基团：



式中A'是1至15个碳原子的烷基或卤代烷基，其中的卤素为Cl、

Br 或 I; A' 为氢、1 至 4 个碳原子的烷基或卤代烷基, 其中卤素为 Cl、Br 或 I; b 为 1 或 2。

在规定 a 是从 1 到 4 的整数时, 应注意到一些化学上显然不可能的结构, 例如四氯乙酰胺和 β, β, β -三氯丁酰胺, 应予排除。因此, 关于 a 是从 1 到 4 的整数的规定是一种简化方式, 它表示, 当 A 有一个碳原子时 a 是从 1 到 3 的整数, 而当 A 有 2 至 7 个碳原子时 a 是从 1 到 4 的整数, 条件是, 与另外两个碳原子相连的碳原子所含的卤原子不多于两个, 而与一个碳原子相连的碳原子所含的卤原子不多于三个。A 可以是甲基、乙基、丁基、戊基、己基、庚基, 包括它们的异构体; 乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基或戊烯基。

酯可以是卤代羧酸的酯, 这些酸的实例有氯乙酸、溴乙酸、碘乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三溴乙酸、2-氯丙酸、3-溴丙酸、2-溴异丙酸、2, 3-二溴丙酸、3-碘丙酸、 α -溴丁酸、 α -溴异丁酸、3, 4-二溴丁酸等; 溴代琥珀酸、溴代马来酸和二溴代马来酸等; 酯还可以是羧酸的卤代酯或卤代羧酸的卤代酯。这些酯的实例有乙酸溴乙酯、三氯乙酸乙酯、三氯乙酸三氯乙酯、三氯乙酸异辛酯、三氯乙酸异十三烷基酯; 丙烯酸 2, 3-二溴丙基酯的均聚物和共聚物; 二溴丙酸三氯乙酯、二溴丁酸碘代乙酯、 α, β -二氯代丙烯酸乙酯、3, 4-二溴代乙烯基乙酸乙酯等。

酰胺的实例有氯乙酰胺、溴乙酰胺、碘乙酰胺、二氯乙酰胺、三氯乙酰胺、三溴乙酰胺、三氯乙基三氯乙酰胺、3-溴丙酰胺、2-溴代异丙酰胺、2-3-二溴丙酰胺、2, 2, 2-三氯丙酰胺、2-溴代丁酰胺、2-溴代异丁酰胺和 N-氯代琥珀酰亚胺、N-溴代琥珀酰亚胺、2, 3-二溴代琥珀酰亚胺、2, 3, 4, 5-四碘吡咯。

N-〔1,1-双(对氯苯基)-2,2,2-三氯乙基〕乙酰胺等。优选的酰胺是熔点在90°至150°之间的那些,例如以下化合物:

化 合 物	熔点(°C)
BrCH ₂ CONH ₂	91
ClCH ₂ CONH ₂	121
Cl ₂ CHCONH ₂	99.4
ICH ₂ CONH ₂	95
Br ₃ CCONH ₂	121.5
Cl ₃ CCONH ₂	142
BrCH ₂ CH ₂ CONH ₂	111
(CH ₃) ₂ CBrCONH ₂	148
CH ₃ CH ₂ CHBrCONH ₂	112.5
(CH ₃) ₂ CHCHBrCONH ₂	133

其它卤代脂族烃类化合物包括氯化橡胶,例如 Parlons (Hercules 公司, Wilmington, DE); 聚(氯乙烯); 氯乙烯与乙烯基异丁基醚的共聚物,例如 Vinoflex MP-400 (BASF 颜料与化学公司, Parsippany, NJ); 氯化脂族蜡,例如 Chlorowax 70 (Occidental Electrochemicals 公司, Los Angeles, CA); 全氯环癸烷; 氯代链烷烃,例如 Clorafin 40 (Hercules 公司, Wilmington, DE) 和 Unichlor 70B (Dover 化学公司, Dover, OH); 以及 2,3-双(溴甲基)-1,4-二溴-2-丁烯。

芳烃化合物包括多卤苯,例如二、三、四、五和六氯苯及溴苯; 二、三和四氯二甲苯及溴二甲苯; 二和三氯苯胺和溴苯胺; 多卤化的多苯基化合物,例如 Araclor 增塑剂 (Monsanto 公司, St.

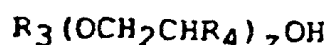
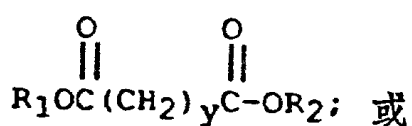
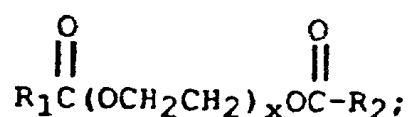
Louis, MO), 它通常是多氯化联苯、多氯化三苯及其混合物; 六溴联苯、四溴双酚 A 等。

虽然很显然脂族和芳族卤化物均可成功地使用, 但最好是用脂族卤化物; 在脂族卤化物中, 一般最好使用在同一碳原子上键合着一个以上卤原子的那些卤化物, 特别好的是使用在一个碳原子上键合着三个卤原子的那些卤代脂族化合物。含卤物质可以是单独一种化合物, 也可是含卤化合物的混合物。

若要制备组合物并贮存一段时间, 则需要考虑稳定性。因此, 象四溴化碳、三碘甲烷、乙基碘、2, 2, 2-三氯乙醇等挥发性物质, 虽然它们通常性能很好, 但最好不在需要贮存相当一段时间的静电底版中使用。一般不用这些化合物是因为它们有气味和/或高挥发性。因此, 最好是用不挥发的液体和固体卤代化合物。

很大一类不能聚合的可配伍增塑剂 (E) 都能实现合理的曝光时间和良好的印出图象。当在感光层中有大分子粘合剂时, 所选择的增塑剂要与粘合剂及组合物的其它组分相配伍。例如, 用丙烯酸粘合剂时, 可用的增塑剂包括: 邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯, 以及其它的芳香酸酯; 脂族多元酸的酯 (例如己二酸二辛酯) 和硝酸酯; 二醇的芳香或脂肪酸酯、聚亚氧烷基二醇、脂族多元醇; 磷酸的烷基及芳基酯; 聚 α -甲基苯乙烯的低分子量聚酯; 以及氯化链烷烃等。一般说来, 为具有较大的高湿度贮存稳定性及环境操作宽容度, 最好是用不溶性增塑剂, 但并非必需。特别有效的增塑剂包括三甘醇、三甘醇二乙酸酯、三甘醇二丙酸酯、三甘醇二辛酸酯、三甘醇二甲醚、三甘醇双 (2-乙基己酸酯)、四甘醇二庚酸酯、聚乙二醇、聚乙二醇甲基醚、二甘醇二苯甲酸酯、异丙基苯、二异丙基苯、聚丙二醇、

甘油基三丁酸酯、己二酸二乙酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、磷酸三丁酯、三(2-乙基己基)磷酸酯、叔丁基苯基二苯基磷酸酯、甘油三乙酸酯、偏苯三酸三异辛酯; Brij 30 [$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$] 和 Brij 35 [$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{20}OH$], Brij 是 ICI Americas 公司 (Wilmington, DE) 的注册商标; 三(2-丁氧乙基)磷酸酯和邻苯二甲酸酯, 例如邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸双十一基酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸 2-乙基己基苄基酯、1,2-苯二甲酸、2,2-二甲基-1-(1-甲基乙基)-3-(2-甲基-1-氧代丙氧基)丙基苯基甲基酯。后一化合物是 Monsanto 公司 (St. Louis, MO) 制造的 Santicizer 278。很多增塑剂都可用以下的通式表示:



其中 R_1 和 R_2 均为 1 至 10 个碳原子的烷基; R_3 为 H 或 8 至 16 个碳原子的烷基; R_4 是 H 或 CH_3 ; x 为 1 至 4; y 为 2 至 10; z 为 1 至 20。在单纯的乙酸丁酸纤维素体系中使用, 特别优选的增塑剂是三甘醇二辛酸酯、四甘醇二庚酸酯、己二酸二乙酯、甘油三乙酸酯、Brij 30 和三(2-乙基己基)磷酸酯。对于本领域技术人员而言, 可用于感光组合物中的其它增塑剂是显而易见的, 可以根据

本发明来使用。最好是使用那些对湿度不敏感并且不被非极性液体(如 Isopar-L)所萃取的那些增塑剂。

为了达到必需的最小反差电势,即,曝光区与未曝光区在显影时的电势差,以便获得所要求的显影图象密度,粘合剂与增塑剂的组合很重要。粘合剂与增塑剂组合,得到具有不同玻璃化转变温度(T_g')的基质,从中选择在膜基质内电荷能具有某种程度的消度的组合。

在感光层中可以存在的其它有用组分包括:共引发剂、可见光增感剂、热稳定剂或热抑制剂、增白剂、紫外光吸收剂、涂布助剂、电子受体、电子供体、电学性质调节剂等。可用的共引发剂包括:其它的 HABI、二苯酮、烷基芳基酮及其混合物。

在 Dueber 的美国专利 4,162,162 中公开的可见光增感剂,例如亚芳基芳基酮,也可以加到感光层中,该专利的公开内容在这里引用作为参考。这些增感剂吸收在 300 至 700 纳米的很宽光谱范围内的辐射。最大吸收(A_{max})在 350 至 550 纳米的范围,最好是 400 至 500 纳米。

可用的热稳定剂或抑制剂包括;氢醌、1,4,4-三甲基-重氮二环(3,2,2)-壬-2-烯-2,3-二氧化物、1-苯基-3-吡唑烷酮、对甲氧基苯酚、烷基和芳基取代的氢醌和醌、叔丁基邻苯二酚、1,2,3-苯三酚、树脂酸铜、萘胺、 β -萘酚、氯化亚铜、2,6-二叔丁基对甲酚、吩噻嗪、吡啶、硝基苯、二硝基苯、对甲苯醌和氯醌。在 Pazos 的美国专利 4,168,982 中所述的二亚硝基二聚体也可以使用,该专利的公开内容在这里引用作为参考。感光组合物中最好是加入热稳定剂或抑制剂,以便增加感光组合物的贮存稳定

性。

可用的紫外吸收剂和涂布助剂是本领域专业人员所熟知的。

可用的电子供体和电子受体包括：芳香胺，例如三苯胺、甲基二苯胺、N-二甲基苯胺；芳香膦，例如三苯基膦；芳基肿，例如三苯基锑；唑啉化合物，例如9-乙基唑啉、聚(9-乙烯基唑啉)；多环芳香化合物，例如萘、二苯酮、三硝基芴酮、对-联苯。三苯胺是优选的电子供体，联苯是优选的电子受体。

可以调节电学性质和最终印相质量的其它添加剂包括：N-苯基甘氨酸、1,1-二甲基-3,5-二酮环己烷，以及有机硫醇，例如2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并咪唑、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、4-乙酰胺苯硫酚、十二烷硫醇，以及β-巯基乙醇。可以使用的其它化合物包括：1-苯基-4H-四唑-5-硫醇、6-巯基嘌呤单水合物、双(5-巯基-1,3,4-硫代二唑-2-基)、2-巯基-5-硝基苯并咪唑、和2-巯基-4-硫代-6-氯苯并噁唑等。

一般说来，感光组合物的基本组分应按下述的大致比例使用：(A) 粘合剂，40%至85%，最好是50%至70%；(B) 六芳基二咪唑光氧化剂，1至20%，最好是2至6%；(C) 隐色染料，0.5至40%，最好是0.5至3%；(D) 卤代化合物，0.25至10%，最好是0.25至5%；(E) 增塑剂，2至50%，最好是10至40%。

这些均为按感光组合物总重计的重量百分数。优选比例可以随为每种组分选择的具体化合物而变。例如，HABI的数量可以随胶片感光度的要求而变。例如，HABI含量在10%(重量)以上的组合物构成高感光度(高速)

胶片，可以与激光成象一起用于记录数字化信息，例如数字化彩色打样。这种胶片是 Dessauer 和 Ma 的美国专利申请 07/169,127 (1988 年 3 月 10 日提交) 的主题。对于模拟应用，例如经过分色片或照相工具曝光，对胶片感光度的要求取决于曝光方式。

制备感光静电底版的方法是，将感光组分在一种溶剂中，例如在二氯甲烷或任何能溶解感光组合物所有组分的其它溶剂中相混合。也可以使用有助于涂布和干燥的较高沸点的助溶剂，例如甲醇、异丙醇等。然后将感光溶液涂布在导电基底上，使溶剂蒸发。干燥的涂层重量应为约 40 至 200 毫克/平方分米。

导电基底可以是金属板（例如铝、铜、锌、银等）；导电聚合物膜（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯等）；或是象纸、玻璃、合成树脂等基底，在它们的一面或两面上通过蒸汽沉积或化学沉积涂镀上金属、导电的金属氧化物或导电的金属卤化物；也可以是涂有导电聚合物的基底；或是涂有聚合物粘合剂的基底，粘合剂中含有金属、导电的金属氧化物、导电的金属卤化物、导电聚合物、碳，或其它导电填料等。

通过一次成象曝光，接着充电并着色，可以方便地制得正象。感光层对波长 200 至 500 纳米范围的辐射曝光，约 310 至 400 纳米则更好，最好是约 360 纳米。可以采用任何方便的紫外/可见光源以活化感光组合物并诱发影象形成。一般说来，可以用发出约 2000 埃至 5000 埃范围内辐射的光源来形成图象。可以使用的光源有太阳灯、电子闪光灯、杀菌灯、碳弧灯、汞蒸汽弧光灯、带有发射紫外光磷光体的萤光灯、氢和氙辉光灯、电子闪光装置、照相散光灯、专门发出短波长光（2537 埃）的紫外灯，以及发出长波长光（4500 埃）的

灯。曝光时间从几分之一秒至几分钟变化，这取决于光强、光源与感光组合物的距离、照相工具的阻光性、感光组合物的本性和数量，以及所要求的图象色彩强度。也可以使用相干光束，例如脉冲式氮激光、氩离子激光和离子型氦 II 激光，它们的辐射处于 HABI 的紫外吸收带内或与之重叠发射可见光的激光器，例如氩离子、氦离子、氦-氦、以及倍频的钕铝石榴石激光器 (YAG) 可用于对可见光敏感的感光层。

发射紫外线的阴极射线管在打印系统中广泛地用来在感光材料上书写，它们也可以用来使本发明组合物成象。它们一般都有一个发射紫外线的磷光体内涂层用来将电能转化为光能，并且有一个纤维光学面板，用它将辐射引向感光标板。对于本发明的目的来说，磷光体应该强烈发射 420 纳米 (4200 埃) 以下的光，以便基本上重叠本发明感光组合物的近紫外吸收特点。代表性的磷光体包括 P48 型 (辐射 300—550 纳米，峰值 410 纳米)、P16 型 (330—460 纳米，峰值 380 纳米) 和 P22 B (390—510 纳米，峰值 450 纳米) 型。电子工业协会 (Electronic Industries Association, New York, NY) 指定 P 值并提供磷光体的鉴定资料；具有相同 P 值的磷光体的特性大体相同。

感光层可以通过一束光或是通过在分色正片、模板、或其它相对不透明图形后面的选定区域曝光而成象。分色正片可以是其不透明度由不同折射度区域的聚集所造成的那一种。图象形成也可以在常规的重氮印片装置中、或是在热敏成象装置中完成，倘若这些装置发射出的某些光处于紫外区的话。例如，轻质光泽纸或轻至中质打字用证券纸可以作为母模，可由它制作复印件。

当使用人工辐照源时，光源与感光层之间的距离可以根据感光组

合物的辐照感光性和本性而变化。习惯上，汞蒸汽弧光灯在离感光层 1.5 至 60 英寸 (3.8 至 152.4 厘米) 的距离使用。辐照通量一般从 10 至 10,000 微瓦/平方厘米较为适用。

感光组合物在辐照下的曝光时间可以从几分之一秒向上变化。曝光时间部分地随稳定的隐色染料的本性和浓度、卤代化合物、可配伍的增塑剂、光氧化剂，以及辐照的类型而变。曝光可以在很宽的温度范围内进行，例如对于选定的组合物可以从约 0 °C 直至 +40 °C。优选的曝光温度是约 10° 至 +35 °C。在室温下进行这一过程显然经济上更合算。

成象曝光，例如在制备静电底版时，可以方便地通过将感光组合物薄层经过制版透明胶片对辐照曝光来进行，也就是说，使用一个带有图象的透明胶片，它只有对辐照基本不透明的区域和基本上透明的区域，其中的不透明区域的光密度基本相同，例如所谓线条或网点负片或正片。透明胶片可以由任何合适的涂覆材料构成，包括醋酸纤维素膜和聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。曝光的底版经过充电和着色，得到适用于彩色打样等用途的正性底版。

优选的充电方法是电晕放电。也可以用其它的充电方法，例如电容器充电。

任何液体的或干粉的静电调色剂以及任何施用调色剂的方法均可使用。优选的液体调色剂主要由着色的树脂调色剂粒子在非极性液体中的悬浮液构成，调色剂粒子用离子型或两性离子型化合物使其带电。常用的非极性液体是 Isopar 支链脂族烃 (Exxon 公司的注册商标)，其贝壳杉脂丁醇值小于 30。它们是异链烷烃的很窄的高纯度馏分，其沸程如下：Isopar-G 157—176 °C，Isopar-H 176—

191°C, Isopar-K 177—197°C, Isopar-L 188—206°C, Isopar-M 207—254°C, Isopar V 254—329°C。优选的树脂的平均粒径小于10微米,最好是小于5微米,它们是乙烯(80—99.9%) / 丙烯酸或甲基丙烯酸(20—0%) / 丙烯酸或甲基丙烯酸的C₄至C₈烷基酯(0—20%)的共聚物,例如乙烯(89%)和甲基丙烯酸(11%)的共聚物,其190°C的熔体指数为100。优选的可溶于非极性液体的离子型或两性离子型电荷导引剂化合物是卵磷脂和碱式石油磺酸钡这种油溶性石油磺酸盐(Witco化学公司, New York, NY)。非极性液体中视需要还可以加有至少一种辅助化合物,这些化合物在下述专利中有述: Mitchell 的美国专利4,631,244、4,663,264和4,734,352、Taggi 的美国专利4,670,370、Larson 的美国专利4,702,985、Larson和Trout 的美国专利4,681,831、El-Sayed和Taggi 的美国专利4,702,984、以及Trout 的美国专利4,707,429。这些美国专利的公开内容在这里引用作为参考。

可用的显影技术包括淋液法、磁刷法、和应用干调色剂的粉末法。用液体静电显影剂时可以使用已知的标准液体显影剂方法。

在着色或显影之后,将着色或显影的图象转移到受体表面,例如纸等,以便制备校样。有可能将图象从受体表面转移到另一受体上,以得到正确的显示图象。其它的受体包括聚合物膜或布,但不限于此。为制造集成电路板,转移表面可以用导体覆盖的绝缘板,例如盖有铜层的纤维玻璃板,板上用本方法印上耐蚀膜。用静电方法或其它方法,例如用与粘性受体表面相接触的方法完成转移。静电转移可以用任何已知的方法完成,例如,令转移表面与着色的图象相接触,加一

个橡皮辊保证最大接触，并在转移元件的背面施以电晕放电。

工 业 应 用

感光静电底版在图版印刷工艺领域，尤其是在复制印刷图象的彩色校样中特别有用。由于染料图象的分子结构，可以达到很高的分辨率。一种具有印出图象 (POI) 的感光静电底版还有以下的优点：

(1)使用者可立即确定底版已经曝光；

(2)可以进行多重曝光或复合成象，而且容易定位；

(3)更容易进行目测校正；这对于从正性感光底版中除去插图文字特别重要；

(4)可以用光笔在未曝光的区域上加注解，所加的注解将变成底版上信息的一部分；

(5)能用不同颜色形成印出图象，这使彩色编码底版成为可能，例如，由青分色片得到的底版可具有青色印出图象，由品红分色片得到的底版形成品红印出图象；这样可以避免在顺序印刷系统中由于底版错位造成的误差。

感光静电底版也可以用来转印制造印刷电路板用的耐蚀油墨。

实 例

下列实例说明了本发明，但不构成对本发明的限制，其中的百分数及份数均以重量计。重均分子量用凝胶渗透色谱法测定。比浓对数粘度用 0.25 克聚合物在 50 毫升二氯甲烷中的溶液在 20℃ 用 50 号 Cannon-Fenske 粘度计测得。

实 例 1

制备一个感光元件，它有一个 0.004 英寸 (0.0102 厘米) 厚

的镀铝的聚对苯二甲酸乙二醇酯基底，其光密度大于2；一个涂布重量为110毫克/平方分米的感光层；一个0.00075英寸(0.002厘米)厚的聚丙烯盖片。感光层的组成如下：

成 分	重量(克)
二氯甲烷	188
2, 2' — 双(邻—氯苯基) — 4, 4', 5, 5' — 四苯基二咪唑	1
1, 2 — 二溴四氯乙烷	0.5
邻苯二甲酸二辛酯	15
三(4 — 二乙氨基 — 邻甲苯基)甲烷	0.5
聚甲基丙烯酸甲酯，其比浓对数粘度为1.3	33

将上述各组分混合，涂在镀铝的聚对苯二甲酸乙二醇酯基底上，空气干燥过夜蒸发掉溶剂，制得感光元件。制备一块6英寸(15.24厘米)见方的元件样品。将它的一半盖住，使之不为紫外光曝光，另一半则对50毫焦耳/平方厘米的紫外辐射曝光。使用Berkey-Ascor曝光装置和抽真空，并利用Kokomo玻璃滤光片(400)(Kokomo乳白玻璃公司，Kokomo, IN)滤除可见光。光源为5千瓦重氮灯泡。灯的输出功率用带有XPD 140A探测器的IL-1700研究辐射计(Research Radiometer)(International Light公司，Newburyport, MA)测定。在曝光后揭下盖片，留下的元件在未曝光区保留着电荷。用电晕充电装置将元件充电，该装置具有一个在100—300伏操作的44%开口的栅极和一根在550微安操作的金属丝，栅极离元件0.5毫米。用344型Isoprobe

静电电量计 (Monroe Electronics 公司, Lyndonville, NY) 测量充电后保留下的电压随时间的变化。

调节栅极电压以便使元件的未曝光区的峰值电压达到 210 — 220 伏, 测定未曝光区与曝光区的电压衰减至初始值的 $1/2$ 时的时间。温度为 70°F (21.1°C), 相对湿度 (RH) 为 56 %。结果示于下面的表 1。如表 1 所示, 元件在未曝光区充电至 220 伏, 电荷经过 5.4 秒衰减到其初始值的一半。但曝光区的初始电荷只有 110 伏, 该电荷只经过 0.9 秒就衰减到其初始值的一半。这说明在对紫外辐射曝光之前元件基本上是不导电的, 而在受紫外线曝光时变成导电的。另外, 紫外曝光使通常为透明无色的元件变为深青色 (在黄光下看, 若在白光下看为深蓝色)。元件导电性的变化可用来形成彩色图象。

为测定成象质量, 将一个 UGRA 平板控制光楔 (PCW) (图印技术基金会 Graphic Arts Technical Foundation, Pittsburgh, PA) 的乳剂面与一个 Brunner 标板 (可自 System Brunner USA 公司, Rye, NY 得到) 的乳剂面放在感光层的顶上并用紫外光将元件曝光, 控制光楔在 150 条线/英寸的屏幕上有 0.5 % 的强光网点到 99.5 % 的阴影网点, Brunner 标板则含有一个由 50 % 网点组成的遮光区。使用前述的 Berkey-Ascor 曝光装置和 Kokoma 滤光片。抽真空 60 秒以保证控制光楔、Brunner 标板与感光层之间接触良好。曝光之后从曝光的元件上揭下盖片, 然后将元件装在一个以每秒 2.2 英寸 (5.59 厘米) 旋转的转鼓上, 转鼓有前缘夹, 用来将感光底版的镀铝背面紧靠在转鼓上。然后如下所述静电充电。用下述带相反电荷的静电显影液将形成的静电潜象显影, 显影后的图象由元件静电转移到纸上。元件的充电用电晕充电装

置完成，该装置放在转鼓的大约两点钟的位置处，它有一个44%开口的栅极，在100—300伏操作，一根金属丝在550微安下操作，栅极离元件0.5毫米。元件在充电后3.5秒用品红静电显影液（固体浓度1.5%）显影，该显影液与Trout的美国专利4,707,429的实例10中所述的显影液类似，其中的卵磷脂电荷导向剂用碱式石油磺酸钡这种油溶性石油磺酸盐代替，显影剂的电导率为10—20微微姆欧/厘米，上述专利的公开内容在这里引用作为参考。利用一个在—2至—6千伏操作的导电橡皮粘贴辊（tackdown roller）和一个在20—50微安操作的转移电晕充电装置相结合，将显影后的图象转移到60# Textweb纸（Seneca纸张公司，Rochester, NY）上。纸放在显影后的元件和导电的橡皮粘贴辊之间，以使纸与显影的图象相接触。然后使纸在电晕充电装置下通过，使元件上的显影图象转移到纸上。接着在110℃将图象熔合1分钟，使其固定在纸上。结果列在下面的表2中。用一台Macbeth RD—918—SB型密度计（Kollmorgen公司，Newburgh, NY）测定实地密度。所得的图象具有2—98%（150条线/英寸屏幕）的优良的网点色调范围，实地密度1.36的中间色调（50%）网点增大为15%。

实 例 2

按实例1所述制备感光元件并进行评价，但有以下变动：感光层的涂布重量为100毫克/平方分米，其组成如下：

成 分	重量（克）
二氯甲烷	188
实例1所述的六芳基二咪唑	1
4,4'—双（二乙氨基）二苯酮	0.25

1, 2-二溴四氯乙烷	0.5
邻苯二甲酸二辛酯	15
三(4-二乙氨基-邻甲苯基)甲烷	0.5
实例1所述的聚(甲基丙烯酸甲酯)	33

加入4, 4'-双(二乙氨基)二苯酮使相等曝光下的电荷衰减速度加快, 从而提高了底片感光度。此元件形成的转移图象具有优良的2-99.5%网点色调范围, 并且显示出极好的电荷衰减速度, 这分别列在后面的表2和表1中。

实 例 3

按实例1所述制备感光元件并进行评价, 但有以下变动: 感光层的涂布重量为150毫克/平方分米, 其成分如下:

成 分	重量(克)
二氯甲烷	262
实例1所述的六芳基二咪唑	1
1-苯基-3-吡唑烷酮	0.01
1, 2-二溴四氯乙烷	0.25
甘油三乙酸酯	8
三(4-二乙氨基-邻甲苯基)甲烷	0.5
乙酸丁酸纤维素, EAB-381-20级	40.24

结果列在后面的表1和2中。

实 例 4

按实例1所述制备并评价感光元件, 但有以下变动: 感光层的涂布重量为126毫克/平方分米, 其成分如下:

成 分	重量 (克)
二氯甲烷	188
实例 1 所述的六芳基二咪唑	1
1-苯基-3-吡唑烷酮	0.01
1,2-二溴四氯乙烷	0.25
叔丁基苯基二苯基磷酸酯	16
三(4-二乙氨基-邻甲苯基)甲烷	0.5
Styron 685D 聚苯乙烯, 其重均分子量 为 300,000 (Dow 化学公司, Midland, MI)	32.24

结果列在后面的表 1 与表 2 中。

实 例 5

按实例 1 所述制备并评价感光元件, 但有以下变动: 感光层的涂布重量为 106 毫克/平方分米, 其成分如下:

成 分	重量 (克)
二氯甲烷	188
实例 1 所述的六芳基二咪唑	1
三氯乙酰胺	0.25
邻苯二甲酸二辛酯	15
三(4-二乙氨基-邻甲苯基)甲烷	0.5
实例 1 所述的聚(甲基丙烯酸甲酯)	33.25

结果列在后面的表 1 和表 2 中。

对 照 例 1

按实例 1 所述制备并评价感光元件，但有以下变动：感光层的涂布量为 106 毫克/平方分米，其成分如下：

<u>成 分</u>	<u>重量 (克)</u>
二氯甲烷	188
实例 1 所述的六芳基二咪唑	1
邻苯二甲酸二辛酯	15
三 (4 - 二乙氨基 - 邻甲苯基) 甲烷	0.5
实例 1 所述的聚 (甲基丙烯酸甲酯)	33.5

结果列在后面的表 1 和表 2 中。此元件除卤代烃外与实例 1 中所用元件的组成相同，它在未曝光的状态不导电，而曝光后的电荷衰减速度不足以得到彩色图象。此元件在经 50 毫焦耳/平方厘米的紫外线曝光后电荷半衰期为 15.9 秒。由于电荷衰减慢，在元件的曝光区域内仍保留有足够的电荷，以致于未曝光区和曝光区都吸引调色剂，于是在着色后的元件中曝光区与未曝光区之间没有差别。在向纸上转移时，调色剂的图象是一整块彩色，得不到光点象。此外，该元件在经紫外光曝光后不改变颜色。

对 照 例 2

按实例 1 所述制备并评价感光元件，但有以下变动：感光层的涂布重量为 115 毫克/平方分米，其组成如下：

<u>成 分</u>	<u>重量 (克)</u>
二氯甲烷	188

1, 2-二溴四氯乙烷	0.5
邻苯二甲酸二辛酯	15
三(4-二乙氨基-邻甲苯基)甲烷	0.5
实例1所述的聚(甲基丙烯酸甲酯)	34

结果列在后面的表1和表2中。

此元件的组成除六芳基二咪唑化合物外与实例1所述的元件相同。此元件在经过50毫焦耳/平方厘米的紫外光曝光后，其电荷半衰期为22.5秒。由于电荷衰减慢，在元件的曝光区内仍保留足够的电荷，以致于未曝光区和曝光区都吸引调色剂，着色后的元件中曝光区和未曝光区之间无区别。在转移到纸上时，调色剂图象是一整块彩色，得不到光点象。另外，此元件在经紫外光曝光后不改变颜色。

表 1

样 品	曝光区颜色		未曝光区颜色		印出 图象
	V (峰值)	$t_{1/2}$ (秒)	V (峰值)	$t_{1/2}$ (秒)	
对照1	215	15.9	217	202	无
对照2	205	22.5	217	61.2	无
实例1	110	0.9	220	54	有
实例2	95	0.6	217	19.0	有
实例3	190	2.8	218	>30	有
实例4	197	2.6	220	>60	有
实例5	140	1.2	220	76	有

表 2

样 品	网点范围%	中间色调 网点增大%	着色的转印 图象的密度
对照 1	无图象;	全背景	
对照 2	无图象;	全背景	
实例 1	2-98	15	1.36
实例 2	2-99.5	4	1.78
实例 3	2-98	16.5	1.53
实例 4	2-97	19	1.66
实例 5	2-97	15	1.46

实 例 6

制备一个感光元件，其中感光层的涂布重量为 86 毫克/平方米，其组成如下：

成 分	重量 (克)
二氯甲烷	32
实例 1 所述的聚 (甲基丙烯酸甲酯)	5.3
2, 2', 4, 4'-四 (邻氯苯基) - 5, 5'	0.24
一双 (间, 对 - 二甲氧基苯基) 二咪唑	
二甘醇二苯甲酸酯	2.3
4, 4'-双 (二乙氨基) 二苯酮	0.625
三 (4 - 二乙氨基 - 邻甲苯基) 甲烷	0.08

三氯乙酰胺	0.125
1-苯基-3-吡唑烷酮	0.002

为制备感光组合物，将上述各成分混合，用一个间隙为 0.003 英寸 (0.0076 厘米) 的刮刀涂在 0.004 英寸 (0.0102 厘米) 厚的镀铝聚对苯二甲酸乙二醇酯上，用热空气在 57—65℃ 干燥 90—120 秒将溶剂蒸发。盖上一片 0.001 英寸 (0.0025 厘米) 厚的聚丙烯盖片。

利用一个带有 Kokomo 滤光片和 5 千瓦感光灯泡的 Douthitt 曝光装置以 20 毫焦耳/平方厘米的能量对感光元件进行遮盖式曝光 (一半样品盖住，另一半未盖住)。曝光后取下聚丙烯盖片，将感光元件先充电至 800 伏，在充电后 5 秒测定曝光区的电荷 (V_5)。电荷迅速衰减到几乎零伏 (下面表 3 中的 V_5) 表明曝光区导电。

取已知重量的曝光后的感光元件，将它溶在二氯甲烷中制成 1% 的溶液，然后测定此 1% 溶液在吸收峰值波长 (612 纳米) 处的吸收。使用 1 厘米光程的样品池，以二氯甲烷为空白对照。

实 例 7

按实例 6 所述制备并评价四个感光元件，但有以下变动：样品 1、2、3 和 4 分别含有 1, 1, 1-三氯-2-甲基-2-丙醇、二氯乙酰胺、三碘甲烷和 1, 2-二溴四氯乙烷，而不含三氯乙酰胺。样品 3 所含的聚甲基丙烯酸甲酯由 5.3 克改为 5.9 克，并且用 1.71 克三 (2-丁氧乙基) 磷酸酯代替 2.3 克二甘醇二苯甲酸酯。结果列在下面的表 3 中。

表 3

实例/样品	初始电压(伏)	V 5(伏)	印出图象	峰值吸收
6	800	1	有	2.69
7/1	800	2	有	1.8
7/2	800	3	有	1.18
7/3	800	2	有	0.69
7/4	800	2	有	2.24

实例6和7列举了可用于本发明的五种不同的卤代化合物以及它们形成印出图象的效力，这是由曝光后感光元件的1%溶液的峰值吸收测定的。

实 例 8

制备一个涂布重量为120毫克/平方分米的感光元件，其基底为0.004英寸(0.0102厘米)厚的镀铝的聚对苯二甲酸乙二醇酯，用一个0.00075英寸(0.002厘米)厚的聚丙烯盖片。感光层的组成如下：

成 分	重量(克)
二氯甲烷	2567
实例1所述的六芳基二咪唑	44
4,4'-双(二乙氨基)二苯酮	6.6
1,2-二溴四氯乙烷	1.1
邻苯二甲酸2-乙基己基苄基酯	352
三(4-二乙氨基-邻甲苯基)甲烷	11

5,6-二甲氧基-2-(9'-久洛尼定)-1 -二氢茛酮	13.2
聚乙烯醇缩甲醛(重均分子量16000-20000)	22
聚(甲基丙烯酸甲酯), 对数比浓粘度0.19	231
聚(甲基丙烯酸甲酯), 对数比浓粘度1.3	419
1-苯基-3-吡唑烷酮	0.22

将上述各组分混合,涂在镀铝的聚对苯二甲酸乙二醇酯基底上,用热空气在88°C干燥45秒蒸发溶剂,从而制得感光元件。用前述的Berkey-Ascor曝光装置将一块10英寸(25.4厘米)×25英寸(63.5厘米)的元件曝光,使用一个Dylux Clearing滤光片(DCF)(杜邦公司,Wilm DE)滤除波长短于400纳米的光。用这一个元件进行能量为20、30、40和59毫焦耳/平方厘米的四次曝光。元件曝光的部位颜色变深。曝光后取下盖片,象前述实例1中一样将潜象充电并显影,但是栅极的工作电压改为315伏,元件在充电后4.5秒用同一种品红调色剂着色。将图象转移到背面用Isopar-L打湿的60# Solitaire 纸(Plainwell纸张公司, Plainwell, MI)上,在210°F(98.9°C)熔合图象1分钟。结果示于下面的表4中。

表 4

曝光能量 (毫焦耳/平方厘米)	网点范围 (%)	密 度	中间色调网点增大 (%)
20	2 — 98	1.33	14—18
30	2.5—99	1.43	13—14
40	2 — 98.5	1.34	13—15
59	3 — 99	1.33	9—11

这表明，此感光元件对可见光敏感，感光度高（实际曝光要求的能量低），并且所得的图象具有充分的网点色调范围，在 150 条线/英寸屏幕上至少有 3 — 97 % 网点。用类似方法制备的不含可见光增感剂的感光元件对可见光稍有感光性，但是要在按 $\sqrt{2}$ 递增的中性密度梯级光楔上达到相同数目的清晰（未着色）梯级，需要六倍的能量（120 毫焦耳/平方厘米），而且印相的质量差，网点色调范围只有 5 — 97 %。

实 例 9

按实例 1 所述制备并评价四个感光元件，但有以下变动：曝光能量由 50 毫焦耳/平方厘米改为 40 毫焦耳/平方厘米，温度及湿度未测量，涂布重量如下所述各不相同，用 UGRA 标板代替 Brunner 标板。各元件的感光层的组成如下：

成 分	重 量 (%)			
样 品	1	2	3	4
二氯甲烷	188	188	188	188
实例 1 所述的聚甲基丙烯酸甲酯	32.42	32.4	32.2	32.2
实例 1 所述的六芳基二咪唑	1	1	1	—
2, 2', 4, 4'-四 (邻氯苯基) — 5, 5'-双 (间, 对—二甲氧基 苯基) 二咪唑	—	—	—	1
三 (4—二乙氨基—邻甲苯基) 甲烷	—	—	—	0.5
隐色结晶紫	0.33	0.33	—	—
9—二乙氨基—12— (2—甲氧 羰基苯基) 苯并咕吨	—	—	0.5	
1, 2—二溴四氯乙烷	0.25	0.25	0.25	0.25
邻苯二甲酸 2—乙基己基苄基酯	16	16	16	16
1—苯基—3—吡唑烷酮	—	0.02	0.01	0.01

样品 1 至 4 的涂布重量分别为 110、118、211、108 毫克/平方分米。

结果列在下面的表 5 中。四个感光元件都形成了印出图象。

表 5

实例/样品	最佳曝光 (毫焦耳/平方厘米)	网点范围 (%)	未曝光区 $t_{1/2}$ (秒)	曝光区 (40毫焦耳/平方厘米) $t_{1/2}$ (秒)
9 / 1	1 8	2-98	6. 8	0. 8
9 / 2	3 5	2-97	13 7	1. 3
9 / 3	3 4	3-98	10 2	1. 6
9 / 4	2 4	2-98	28	0. 9

实 例 1 0

按下述步骤得到一个四色校样。首先，在曝光之前将补色的配准标记嵌入四个静电底版各自的感光层中。将感光层上加或不加盖片的四个感光元件置于青、黄、品红和黑色的四种分色正片之一的下面曝光，得到四种分色片各自的底版。四个感光层都用前述的 Berkey-Ascor 曝光装置曝光。该光源发出的可见光用一个可透过紫外光但吸收可见光的 Kokomo 玻璃滤光片 (400 号, Kokomo 乳白玻璃公司, Kokoma, IN) 消除。如果用了盖片，将它取下，把各底版装在相应的彩色模件转鼓上，其位置应确保当图象由各自的底版顺序地转移到接收纸上时四个图象能够配准。还使用前缘夹将底版的镀铝背面紧靠在转鼓上。在底版的后沿加上弹簧绷紧，以保证它们都平躺在转鼓上。

每个模件都在 3 点钟位置处有一个电晕充电装置，在 6 点钟处有一显影区，7 点钟处有一计量区，9 点钟处有一清洗区。充电和显影步骤与实例 1 所述相似。转移区由粘贴辊 (tackdown roll)、转

移电晕、装纸器和定位装置构成，定位装置将所有四次转移操作中的纸与底版的相对位置固定。

在制备四色校样时，黑、青、品红和黄四种显影剂或调色剂的组成如Blanchet-Fincher等的美国专利4,818,660第21栏19至60行所述，该专利的公开内容在这里引用作为参考。

首先，将青色底版充电、显影并正确计量。将转移区定位，把着色的青色图象转移到纸上。在完成青色转移之后，将品红底版电晕充电、显影，并正确计量，以准确重合的方式将品红图象转移到青色图象的上面。随后，将黄色底版电晕充电、显影，并正确计量，把黄色图象转移到前两个图象的上面。最后将黑色底版电晕充电、显影、正确计量，把着色的黑色图象以准确重合的方式转移到前三个转移图象的上面。在这些步骤完成之后，小心地将纸从转移区取下，在100℃将图象熔合45秒。

制备校样所用的工艺参数是：转鼓速度，2.2英寸/秒(5.588厘米/秒)；栅极电晕充电电压，100至400伏；电晕充电电流，200至1000微安(5.11至6.04千伏)；计量辊电压，20至200伏；粘贴辊电压，-2.5至-50千伏；转移电晕电流，50至150微安(4.35至4.88千伏)；计量辊速，4至8英寸/秒(10.16至20.32厘米/秒)；计量辊间隙，0.002至0.005英寸(0.0051至0.0127厘米)；显影剂电导，10至30微微姆欧/厘米；显影剂浓度，1至1.5%固体。

实 例 11

制备一个涂布重量为125毫克/平方分米的感光元件，基底为

0.004 英寸 (0.0102 厘米) 厚的镀铝聚对苯二甲酸乙二醇酯, 使用 0.00048 英寸 (0.0012 厘米) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯盖片。感光层的组成如下:

成 分	数量 (克)
实例 1 所述的六芳基二咪唑	40
4,4'-双 (二乙氨基) 二苯酮	6
2-巯基苯并噻唑	1
1,2-二溴四氯乙烷	5
邻苯二甲酸 2-乙基己基苄基酯	308
三 (4-二乙氨基-邻甲苯基) 甲烷	10
聚 (甲基丙烯酸甲酯), 对数比浓粘度 0.19	150
聚 (甲基丙烯酸甲酯), 对数比浓粘度 1.3	480
1-苯基-3-吡唑烷酮	0.2
二氯甲烷	2277
丙二醇甲醚	171

将上述各成分混合, 涂在镀铝的聚对苯二甲酸乙二醇酯基底上, 在 80—90°C 蒸发溶剂约 1 分钟, 制得感光元件。将上述元件的两片 10 英寸 (25.4 厘米) × 25 英寸 (63.5 厘米) 的样品用一台 AEL1B 型区域曝光灯 (Fusion UV Curing Systems, Rockville, Maryland) 曝光, 曝光灯装有 “ D ” 灯泡, 在光源上方 34 英寸 (86.34 厘米) 的曝光真空画面中心处的光强为 3 毫瓦/平方厘米。抽真空 60 秒使感光元件与 UGRA 平板控制光楔接触

良好。一个样品带着盖片曝光，而另一样品不加盖片曝光。曝光能量为 15 和 20 毫焦耳/平方厘米。用前面实例 1 中所述的 IL 1700 研究辐射计测定曝光强度和能量。将底片按实例 1 所述充电并显影，但栅极的工作电压改为 315 伏。在充电后 3.5 秒，用与实例 1 所述同样的品红显影剂将元件显影。把图象转移到用 Isopar-L 打湿的 60 # Adproof 纸 (Appleton 纸张公司, Appleton, WI) 上，在 210° F (98.9 °C) 将图象熔合一分钟。结果示于下面的表 6 中。

表 6

曝光能量 (毫焦耳/平方厘米)	盖片	网点范围 (%)	密度	中等色调网 点增大 (%)
15	用	1.6—97.6	1.30	10
20	用	1.5—97.2	1.40	9
15	不用	1 —97.8	1.31	10
40	不用	1 —97.8	1.34	11

本实例表明，本发明的感光元件可以不用盖片进行曝光，以实现感光元件与分色透明片之间更紧密的接触，从而得到分辨率更高的图象。

对 照 例 3

按实例 1 所述制备并评价感光元件，但感光层的组成变动如下：

成 分	数量 (克)
实例 1 所述的六芳基二咪唑	2
1, 2-二溴四氯乙烷	0.25
邻苯二甲酸 2-乙基己基苄基酯	15
聚 (甲基丙烯酸甲酯), 对数比浓 粘度 1.3	32.75
二氯甲烷	188

盖片是厚度为 0.00048 英寸 (0.0012 厘米) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯, 温度为 72° F (22 °C), 相对湿度为 45 %。

元件的干涂层重量为 137 毫克/平方分米。充电的结果示于表 7 中。

表 7

曝 光 区		未 曝 光 区		印出 图象
V (峰值)	$t_{\frac{1}{2}}$ (秒)	V (峰值)	$t_{\frac{1}{2}}$ (秒)	
215	>270	222	>300	无

此元件是不导电的, 而且在经过 50 毫焦耳/平方厘米的紫外光曝光之后, 其电荷半衰期 ($t_{\frac{1}{2}}$) 仍长达 270 秒以上, 表明仍保持不导电。另外, 此曝光后的元件无印出图象。此元件表明, 除了六芳基二咪唑光氧化剂和其它成分之外, 需要一种隐色染料。