



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88102925.4

[51] Int.Cl.⁴
G03G 13/01

[43] 公开日 1989年3月8日

[22] 申请日 88.5.18

[30] 优先权

32]87.5.20 [33]US [31]052,526

[71] 申请人 米德公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 加里·F·希尔布兰德

[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 王以平

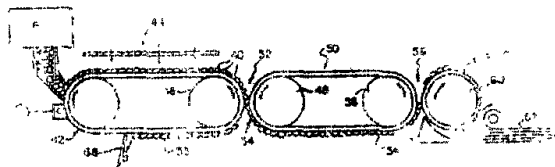
G03C 5/00

说明书页数: 17 附图页数: 2

[54] 发明名称 用光致粘附微粒成像的方法

[57] 摘要

一种成像工艺,该工艺包括一个连续的感光微粒层的制备过程,所述微粒是用在光化辐射下曝光变粘的材料制成的,在光化辐射下将上述微粒层进行成像曝光,于是上述粒子在曝光区域内变粘,把印像基片安放在上述微粒层上并将曝光区域内的上述微粒转印到所述印像基片上。



1. 一种成像工艺，其中包括：

(a) 制备一层连续的感光微粒层，所述微粒是用在光化辐射下曝光变粘的材料制成的，

(b) 对所述感光微粒层在光化辐射下进行成像曝光，所述微粒在曝光区域内变粘，

(c) 在所述微粒层上安放印像基片，

(d) 在已曝光区域内将所述微粒转印到所述印像基片上。

2. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述微粒含有成像剂。

3. 如权利要求 2 所述的工艺，其中所述成像剂是成色前体、可见染料或是彩色颜料。

4. 如权利要求 3 所述的工艺，其中所述微粒层至少包括两种微粒，第一种复合微粒在第一种光波长的光化辐射下曝光变粘，第二种复合微粒在不同于第一种光波长的第二种光波长的光化辐射下曝光变粘，所述第一种和第二种微粒包含有不同颜色的成像剂并且均匀地分布在所述整个粒子层上，以使所述工艺适用于多色成像。

5. 如权利要求 4 所述的工艺，其中，所述微粒层还再加有第三种复合微粒，该复合微粒在不同于所述第一种和第二种光波长的第三种光波长的光化辐射下曝光变粘，所述第三种复合微粒包含有第三种颜色的成像剂，以使所述工艺适用于全色成像。

6. 如权利要求 5 的工艺，其所述微粒具有摩擦生电性质，以便

可以将所述微粒沉积在带电的基片上来制备所述微粒层。

7. 如权利要求6所述的工艺, 其中, 所述微粒含有磁性材料, 于是可以将所述微粒分布在处于磁场中的基片上来制备所述微粒层。

8. 如权利要求1所述的工艺, 其中, 所述微粒由含有可降解的化合物的光致粘附化合物构成, 经光化辐射曝光时这种化合物发生解聚或解交联。

9. 如权利要求8所述的工艺, 其中, 所述微粒是由磁力可吸引的粒子构成, 该粒子由所述光致粘性合成物和成像剂的混合物所包复。

10. 如权利要求9所述的工艺, 其中, 所述可降解的化合物是聚醛。

11. 如权利要求1所述的工艺, 其中, 所述粒子是铁粒子。

12. 如权利要求1所述的工艺, 其中, 继转印之后的所述工艺包括下述附加步骤, 即在光化辐射下使未转印到所谓印像基片上的微粒均匀曝光, 并且将上述均匀曝光的微粒转印到第二张印像基片上成像。

用光致粘附微粒成像的方法

本发明涉及到使用光致粘附微粒成像工艺，更具体地说，涉及到一种方法，即将一层含有成像剂的光致粘附微型粒子曝光成像，并且将这些微粒高分辨地转移到印像基片上，从而形成图像。

已知一些用微粒成像的方法的工艺，其中许多方法都有赖于静电摄影法来成像。例如获美国专利 3, 0 8 0, 2 5 1 的 Claus 讲述了一种静电摄影法，在这种方法中，含有成色化合物的调色剂包在具有摩擦生电的特性的密封囊中，以适于进行静电沉积。将此调色剂静电沉积成像在一张显像基片上，胶囊在此破裂而形成图像。获美国专利 4, 0 1 3, 5 7 2 的 Marsh 给出了用光致裂解聚合物制备光定影调色剂的方法。

获美国专利 4, 4 5 6, 6 6 9 的 Yubakami 等人透露了一种方法，在这种方法中，按照所要成的像的信息用静电法把含有可升华的成色剂的导电粒子沉积在片基上。用热转印技术，把成色剂蒸发而转印到纸上。图象是通过成色剂与显影化合物的反应来显影的。该专利还透露了形成全色像的一种方法。在这种方法中，粒子包复有着色溶液，以使粒子具有分色功能。粒子沉积在一个均匀带电的光电导片基上，光透过粒子层使其曝光。曝光有选择地使粒子脱离底片从而得到由粒子构成的像。将这个图像加热以进行如前所述的成色剂转印和显影。

获日本专利 9 5 1 3 和 9 5 2 0 的 Ricoh 描述了一种成像的方法。在该方法中，含有摄影成色剂的微型胶囊以所谓光致粘附的方式印到印像片基上，在此片基上成色剂与显影剂发生反应生成图像。按照专利中所透露的，微型胶囊的制备是在含有光引发剂的聚乙烯醇中掺入含有单体性成色剂的混合物而成的，但是该专利并没有说清楚实际上是怎样制备微型胶囊以及化合物是怎样显示出光致粘附特性的。按照专利所透露的，在被曝光的区域中微型胶囊固化，从而更牢地粘附于载有该微型胶囊的片基上。于是在把微型胶囊与转印基片装配在一起并施加压力或加热时，未被曝光的微型胶囊就选择性地粘附到转印基片上。

已知美国专利申请号 7 7 0, 5 3 8 (1 9 8 5 年 8 月 2 5 日登记) 和 8 0 0, 0 1 8 (1 9 8 5 年 1 1 月 2 0 日登记) 也透露了使用微粒成像的方法。前一份申请书上透露了在普通纸上成像的过程。在这种方法中，高流动性的微型胶囊散布在底片上，微胶囊中含有光致硬化的化合物和颜色前体 (color precursor)，再将微胶囊在辐照下成像曝光，然后与印像基片接触时破裂而把颜色前体释放到该印像基片上。在此专利的一个实施例中，把微胶囊设计成具有摩擦生电性能，以便能够在它们曝光和颜色前体转印的过程中用静电法使其固定在基片上。

在后一份申请书中，微型粒子层由含有颜色前体的光致裂解聚合物构成，将该微粒子层在光化辐射下成像曝光，同时安放上一张显影基片，微粒在该基片上释放出颜色前体而生成像。这种成像系统不是依赖于光致粘附来使微粒转印到印像的基片上的。

本发明旨在提出一种成像的方法，包括的步骤是：

(a) 形成一层连续的光致粘附微粒层，该微粒是由在光化辐射曝光过程中会变得发粘并且含有成像剂的物质所组成；

(b) 使上述微粒层在光化辐射下进行成像曝光以使该微粒在已曝光的区域内变得发粘；

(c) 在上述微粒层上安放印像基片；

(d) 在已曝光区域内把上述微粒转印到上述印像基片上。

感光微粒设计成具有光致粘附特性，以使粒子受辐射曝光后变得发粘，并在接触和加压力的过程中被转印到印像基片上（例如纸张），而在未曝光区域上的粒子保持不粘的特性并且也不被转印。在这种方法中，像是由被转印到印像基片上的粒子或未被转印而仍留在供体底片上的粒子所形成的。

在一些情况中，本发明所用的微粒是有涂层的颜料。按照本发明，所用的彩色颜料能够用光致粘附的化合物来涂布在底片上，分布成一层，这些颜料受辐射曝光，并转印到印像基片上形成图像。在其它情况中，微粒仅仅是成像剂与光致粘附化合物的混合物。

根据本发明的一个实施例中，全色像是由蓝绿、品红和黄的着色微粒所形成。

图 1 为根据本发明的一层微粒曝光时的断面图。

图 2 为曝光后微粒被转印到印像基片的过程的断面图。

图 3 说明了本发明的一个实施例，微粒含有磁力可吸引的材料并且固定在磁化基片或印像基片上。

图 4 至 6 说明了本发明的另一个实施例，光电导体如图 4 中所示的那样均匀带电，图 5 所示的具有摩擦生电性质的微粒受静电作用固定于光电导体上，并如图 6 所示与印像基片安装在一起。

图 7 为本文实用的一例微粒示意图。

图 8 为根据本发明的微粒成像的实用装置示意图。

图 9 和图 10 表明了负像形成工艺。

下面参照示意图来更详细地叙述本发明的成像过程。

图 1 描述了本发明的一个实施例。由微粒 1 2 组成的粒子层 1 0 分布在底片 1 4 上。在本例中微粒仅仅靠重力或很弱的粘力被固定在其位置上。如箭头所示，光化辐射线通过掩膜 M 将粒子层曝光。如图 2 所示，曝光后的粒子层与印像基片 1 6 接触，印像基片可以是普通的纸张，或是一张被涂以微粒或制成可用来接受或粘附微粒的基片。通过施加压力，在曝光区域内曝过光的微粒 1 8 选择性地粘附到印像基片上。施加压力还可以使微粒至少部分发生聚结，但这并不是必需的。另一方面，当印像基片 1 6 移开时，未曝光区域内的微粒 2 0 仍留在底片 1 4 上。

通常，成像曝光仅使靠近光源的粒子表面发粘。尽管这样已足以使微粒高分辨地转印，但进一步的处理以使微粒固定在印像基片上还是需要的。例如，在微粒转印后，可以加热基片 1 6 并且/或者均匀地曝光以促使或加强微粒的聚结从而提供一个表面颗粒度小的图象或者是增强微粒与印像基片的粘合。

微粒 1 2 由光致粘附化合物组成。下面更详细地描述这些化合物的典型例子。微粒可以用光致粘附化合物与成像剂混合而成。这时，粒子仅仅是一种混合物，亦即是这两种物质的固溶液或混合物。然而在如图 7 所示的本发明另一实施例中，微粒是用一层光致粘附化合物 3 0 包复着颜料 P 组成的，颜料 P 可以是后面所讨论的各种不同的材料。

图 3 说明了本发明的另一实施例，微粒含有磁力可吸引的物质如铁粉或氧化铁。把磁力可吸引的物质加到粒子中的目的是为了在微粒层象前述的图 1 和图 2 那样被曝光和显影时把微粒固定在底片表面。在此实施例中，磁力可吸引的物质还可具有颜料的作用。另一种情况是，单独的颜料或染料可以作为成像剂被加入。根据由图 3 所示的实施例，含有磁力可吸引物质的粒子 2 2 通过一个重力进料漏斗或其它粒子散布装置 2 5 分布在有磁性的底片 2 4 上。磁力线标出底片的磁化强度。底片 2 4 可以是纸类材料，磁体或电磁体置于底片下面以对其施加磁场；或者底片是由具有磁性或电磁性的材料制造的。

根据由图 4、5 和 6 所示的实施例，微粒是通过静电特性被散布的。在此实施例中，底片 2 6 由电极元件 2 8 以静电方式带上电荷。电极元件 2 8 从右向左如图 4 所示在底片上扫动。含有摩擦生电特性的微粒通过漏斗或散布装置 3 2 附着在底片上形成微粒层 3 4。微粒附着后，接着本实施例的工艺，微粒层 3 4 按图 1 所示的方式进行成像曝光。曝光后的微粒层按图 6 所示安放上印像基片 3 6。印像基片压在层 3 4 上以使已曝光区域上的微粒粘附到印像基片上。在移走印像基片之前，元件 2 6 被放电使微粒自由脱离表面。一旦移走印像基片，在已曝光区域上的微粒被粘附在印像基片上而未曝光区域上的微粒则留在底片上，其方式类似于图 2 所示的情况。

图 8 用图解式示意图说明了在实践本发明时一个实用装置的构思。在图 8 中微粒 4 0 被载送到第一条皮带 4 2 上，皮带 4 2 具有磁性或带有静电。在皮带 4 2 上，微粒 4 0 被传送通过曝光区 4 4，在光化辐射下（如图中掩膜 M 和箭头所示）进行成像曝光。继曝光之后，微粒 4 0 被送进压力滚筒 4 6 和 4 8 之间，在此与印像装置 5 0

接触，当微粒通过滚筒 46 和 48 之间的空隙 52 时，它们高分辨地转印到印像装置 50 上成像。

在一个实施例中，印像装置 50 是待成像的基片（例如纸张），而在图 8 所示的实施例中，印像装置 50 是一个中间转送皮带，它把要转印的粒子 54 传送到第二个有压力的空隙 56 中去，此空隙在滚子 58 和 60 之间。在步骤 5 中装入印像的基片如普通纸或透明软片 62，微粒 54 在 64 处被转印到印像基片 62 上。随着皮带 50 转离空隙 56，其上的微粒 54 已被转印干净以备接受微粒而形成下一个图像之用。

下面进一步说明这台设备。粒子散布装置 66 向皮带 42 反复提供微粒 40。当皮带 42 转离空隙 52 时，会携带未曝光的微粒 55。如果粒子是被重力或其它不带电荷的力固定在皮带上，未曝光的粒子则可以在通过空隙 52 后从皮带上直接落下或被清扫下去。微粒 55 可以被一装置 68（例如毛毡）从皮带上清扫下去以使在皮带 42 通过粒子散布装置 66 后易于得到一个均匀的微粒层。

应当注意到本发明的工艺除了被用来形成正片之外，还可以用来形成负片。图 1-6 所说明的过程是负像形成过程，然而继转印之后留在原来底片上的微粒，即没有被转印的微粒可以用来形成一个正像。可以使未转印的微粒均匀地在光化辐射下曝光而具有粘附性，随后便被转印。该过程如图 9 中所示，载有未转印胶囊 20（相应于图 2）的底片 14 被辐射光源 70 均匀地曝光，该光源在底片表面上扫过。当均匀地被曝过光的底片与第二张印像基片 72 接触时，微粒 20 象图 10 所示被转印。

图 9 和图 10 的过程可以用改进后的图 8 的装置来加以完善。在

这种改进中,(图未画出)皮带50仅被用来从皮带42上面把微粒转移走。离开空隙52之后保留在皮带42上面的微粒被均匀地曝光以向印像基片转印。印像基片是在空隙52的出口处与皮带42配合相接的。

构成本发明中的微粒所使用的感光化合物必须具有能形成离散粒子的性质或者具有可以包住如颜料类的离散粒子的特性和能够在光辐射过程中有选择地变粘的特性。具有这些特性的化合物在工艺上尤其是在剥层显影系统的领域里,早已为大家所熟知。

本发明中实用的光致粘附化合物的典型例子在美国专利4,108,839,3,984,253和3,915,704中都有描述。这些化合物中含有聚醚,但其它可解聚的材料也可以应用,这些材料如下:

含有聚碳酸酯的化合物,可参看Gruelic的“光引发的阳离子聚合反应在开发新的光致抗蚀剂中的应用”一文,出自Polymers in Electronics, ACS 242 P3,和Frechet等人在J. Imaging Science, 30(2), P59的文章;

含有聚醚的化合物,可参看Goethals, E. J.,的“在杂环化合物的阳离子聚合反应中环状寡聚物的生成”, Adv. Poly. Sci. Vol 23, P. 103;

含有聚烯砜的化合物,可参看Hiraoka, H. “用聚烯砜制成的光致抗蚀剂的深紫外线光刻”出自Polymers in Electronics ACS 242, P. 55;和Bowden, M. J. 等人的文章,出处同上, PP. 135和153;以及Poliniak等人的美国专利3,935,331;

含有聚(3-肟基2-丁酮基丙烯酸酯)或者聚(4'-烷基酰基苯)(4'-alkyl acylphenones), 该聚合物在曝光时主链发生断裂, (参看 Reichmanis, E. 的文章, 引自 Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr., 1980, 43, 243-251 以及 Lukac, I., Ghmela, S., 的文章, 引自 Int. Conf. on Modif. Polym. 5th Bratislava, Czech, July 3-6, 1979, I. U. P. A. G. Oxford England, 1979, 1, 176-182)。

用于热转印系统的聚砜化合物具有潜在的实用价值。

在本发明中实用的聚醛包括聚(芳香族1,2-二醛)、脂族单醛类聚合物及其共聚物。这些聚合物经受阳离子的解聚作用。

聚醛可以用某种基团来封端, 这种基团使聚合物对以已知方式的解聚作用稳定。封端的基团可以是一种具有光不稳定性的基团, 它在受辐射曝光时从聚合物直接分离出; 或者是一种酸可裂解的基团, 例如酯或醚基, 这些基团可以在有光产生酸时从聚合物分离出来。在另一方面, 也可采用没有封端而又有足够的稳定性可加工成微型粒子的聚合物。这些聚合物系统在现有技术中都已有基础。

其它很可能应用的解聚系统是获美国专利 3, 097, 097 的 Oster 等人所述及的金属交联聚合物凝胶; 获美国专利 2, 484, 451 和 2, 500, 028 的 Griggs 述及的含重铬酸盐处理的明胶的合成物; 获美国专利 3, 968, 095 的 Freedman 等人所述的光可裂解的聚烯烃合成物; 获美国专利 4, 421, 844 的 Buhner 等人所述的含有酸裂解 C-O-C 基团的聚合物合成物, 例如美国专利 4, 435, 496 中 Wallis

等人透露的聚烯芳基醚 (polyalkylaryl ethers); 获美国专利 3, 923, 514 的 Marsh, 4, 419, 506 的 Nate 等和 4, 297, 433 的 Tsuda 等人所述的含聚酮的合成物; 获美国专利 4, 125, 672 的 Kakuchi 和 3, 779, 806 的 Gipstein 等人所述的含聚甲基丙烯酸酯的合成物; 以及获美国专利 4, 356, 252 的 Lee 所述的光增塑粘合剂/乙缩醛合成物。

上述可解聚系统中, 最具有应用潜力的是那些兼有引发剂和酸可降解的聚合物的系统, 这种引发剂在曝光时产生酸。例如, 可使用采用如鎏盐 (onium salt) 为引发剂的合成物, 鎏盐的作用是在光分解作用下产生可催化聚合物主链断裂的强酸。这些聚合物系统比其它系统更好一些, 这是因为单纯的光化学反应产生了酸, 而生成的酸又产生许多键的蜕变使之完全或者几乎完全还原成单体。包括在这类可解聚的系统中的合成物有酸可降解的聚醛, 聚碳酸酯和聚醚。

另一个有用的聚合物是由酸可裂解的连接基团交联的聚合物。如上所述, 曝光产生酸, 生成的酸再裂解连接基团。还有另一类有用的聚合物是在聚合物主链中含有酸可降解的链节或嵌段的共聚物。

每个微型粒子都含有引发剂, 该引发剂在曝光时产生引发解聚作用的酸、阳离子或自由基团。引发剂可以被合并进聚合物的链, 或附在聚合物的链上, 或简单地与聚合物混合。可用于聚醛的引发剂包括有光致生酸的前体, 例如有 (i) 三芳香基硫鎏六氟磷酸盐 (trialkylsulphonium hexafluorophosphates)、三芳香基硫鎏砷酸盐和三芳香基硫鎏铋酸盐; (ii) 二芳香基碘鎏六氟磷酸盐 (dialkyliodonium hexafluorophosphate)、

二芳基碘鎗砷酸盐和二芳基碘鎗铈酸盐；(iii) 二烃基苯甲酰硫鎗四氟硼酸盐 (dialkylphenacylsulfonium tetrafluoroborates) 和二烃基苯甲酰硫鎗六氟磷酸盐；(iv) 二烃基-4-羟苯基硫鎗四氟硼酸盐 (dialkyl-4-hydroxyphenylsulfonium tetrafluoroborates) 和二烃基-4-羟苯基硫鎗六氟磷酸盐。

其它可用的引发剂包括含卤素的化合物，例如四溴化碳 (carbon tetrabromide)，六氯乙烷 (hexachloroethane)，三溴苯乙酮 (tribromoacetophenone) 等等以及重氮化合物如重氮盐类 (diazonium) 和邻醌二嗪化合物等。

上述化合物可以单独使用也可以与感光剂一起使用。对二芳基碘鎗化合物有用的感光剂包括吡啶橙 (Acridine Orange)、吡啶黄 (Acridine Yellow)、磷化氢 R (Phosphine R)、苯并黄素 (Benzoflavine) 和瑟陶黄素 T (Setoflavin T)。蒽 (Anthracene)、苝 (perylene)、吩噻嗪 (phenothiazine)、1,2-苯并蒽 (1,2-benzanthracene)、葱 (coronene)、苝 (pyrene) 以及并四苯 (tetraracene) 对于三芳基硫鎗砷酸盐、二芳基碘鎗砷酸盐和二烃基苯甲酰硫鎗化合物来说是可用的感光剂。香豆素酮也是有用的感光剂。这些感光剂都按常规剂量使用。

大有前途的引发剂是鎗-染料络合物，其在美国专利申请号 944,305 (1986年12月18日登记) 中有述。

本发明的微型粒子可以用来控制释放各种成像剂。

根据本发明优选的实施例，微粒是由成像颜料组成。根据本发明各种颜料都可以使用，并且如前所述的，在一个实施例中这些颜料可以是磁力可吸引性的以助于微粒层的形成。

根据本发明的一个实施例，微粒被设计成具有摩擦生电特性，该特性使微粒可以进行静电沉积以形成微粒层或排列。在美国专利 4, 0 1 3, 5 7 2 中描述了具有摩擦生电特性的微粒。在此引用供参考。

本发明所用颜料的典型实施例包括简单的有色固体以及由含有染料或颜料的聚合物或石蜡合成物构成的粒子。固体颜料包复有光致降解合成物或与光致降解合成物相混合然后制成粒子。聚合物的或石蜡的颜料合成物可以被制成粒子并且被包复有光致降解合成物。

实用染料的例子是 C. I. 颜料黄 (C. I. 2 1 0 9 6), C. I. 颜料红 (C. I. 1 5 8 5 0), C. I. 颜料兰 (C. I. 7 4 1 6 0)。磁力可吸引的颜料是 C. I. 颜料黑 (C. I. 7 7 4 9 9)。在本发明同样实用的还有热熔性的着色聚合物。例如含有蓝绿、品红和黄色染料的石蜡粒子，彩色的以及黑色的静电复印着色剂以及聚合物染料溶液都是可用的。具有应用潜力的易熔粘合剂包括有聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、丙烯酸酯、氯乙烯、酚醛树脂等等。更多的例子在下文中提供：“电子摄影术”，Schaffert, R, M, Focal/Hastings House, 1975, ISBN - 0 - 8 0 3 8 - 1 5 4 1 - 2, Table 5, P 7 3。实用的染料例子是 C. I. 基本黄 (C. I. 4 1 0 0 0), C. I. 基本紫 (C. I. 4 5 1 7 0) 和 C. I. 基本兰 (C. I. 4 2 5 9 5)。

在那些实施例中，需要增强微粒在印像基片上的固定作用时，可

以使用热熔性颜料。微粒在转印之后被加热。当成像剂是染料前体或成色剂时热熔系统也是可用的。加热使成色剂从被转印的微粒中释放出来，而与显影剂发生反应。

在本发明的一个实施例中，微型粒子可以包含稳定的可见的染料并且在已曝光的微粒层与普通的纸之间或者与经过处理以增强其与粒子之间的亲和力的纸之间施加压力来形成图像。稳定的染料是不妨碍光化成像的有色染料（例如，不会迟缓引发剂的激发态或不利光的吸收或减弱曝光辐射）。像是由转印到纸上的有色粒子形成的。在美国专利 4, 500, 624 中透露了蓝绿、品红和黄色成像染料的例子。

还可以通过一对生色 (chromogenic) 材料如成色剂与成色显影剂之间的反应来成像。在这种情况下，微粒的作用是成色剂的载体。显影剂可以存在于印像基片或通过其溶液施加在印像基片上或在粒子转印之后再加显影剂。一般说来成色剂包括无色的电子供体化合物，在其部分骨架结构里有内酯、内酰胺、磺内酯、螺旋吡喃、酯或酰胺基结构，例如三芳基甲烷化合物、双酚甲烷化合物、黄原酸酯 (xanthane) 化合物、茋烷、噻嗪化合物、螺吡喃化合物和类似的化合物。这些材料一般用于无碳纸上。少数几个例子是用结晶紫内酯 (Crystal Violet Lactone)、2, 6-联苯-4 (4'-二甲氨基苯)-吡啶，以及 Copikem X, IV 和 XI。

上述化合物是可酸致显影的，因而本身为碱性。这样在某些特定实施例中，它们可与某些酸致降解聚合物争夺光产生的酸。

本发明所优选应用的另一种生色材料是碱性显影生色材料。这些材料包括酚酞类，例如硫溴邻苯二甲酸钠四水合物，酚酞、溴酚蓝

溴甲酚绿、溴甲酚紫和溴甲酚蓝。

根据本发明，除了用无碳纸型的成色前体外，彩色照相染料成色剂也能用作成像剂。这些材料可用一般的酚类或者苯胺类照相显影剂来显影。

在本发明中，用作例证的普通用于无碳纸技术中的显影剂材料，同时也是有用的供电子的成色前体，这些材料是白土无机物类，例如酸性白土、活性白土、美国活性白土(attapulgite) 等；有机酸类，例如鞣酸、栲酸、栲酸丙酯等；酸性聚合物类，如酚—甲醛树脂、(苯) 酚乙炔缩合树脂、具有至少一个羧基的有机羧酸和甲醛之间的缩合物等等；金属盐类或芳香羧酸类，如水杨酸锌、水杨酸锡二羟萘甲酸锌，3, 5-二叔丁基水杨酸锌、3, 5-双(2-甲苄基) 水杨酸锌、油溶性金属盐或酚—甲醛酚醛清漆树脂类(可参看美国专利 3, 672, 935；3, 732, 120 和 3, 737, 410)，例如在美国专利 3, 732, 120 中透露的锌改性的油溶性酚—甲醛树脂、碳酸锌等以及它们的混合物。

为使碱性显影的生色材料显影，可以使用弱碱性例如羧酸钠或碱性树脂。

本发明的微型粒子可以用各种方法制备。光致粘合聚合物和其它添加剂(例如光引发剂、感光剂和成像剂) 与水互溶的或水不互溶的溶剂构成的溶液以充分混合状态加到含稳定剂(例如，阴离子的，两性的或离子表面活性剂例如十二烷基硫酸钠；果胶；或聚乙烯醇) 的水溶液中，然后将所得的分散液或悬浮液涂敷在载体上经干燥去除水份。在所用的溶剂为水不互溶的情况下最好在涂敷前去除水份。

另一方法是把含有其它添加剂的聚合物熔融物与无溶剂的适当表面活性剂的水溶液调配在一起，并把这种分散液涂复在适当的载体

上。还有一种制备微粒的方法是喷雾干燥法，即聚合物和添加剂的溶液被引进加热气体空间。

本发明所用微粒的组成根据光敏剂和成像剂性质的不同而改变。具体地说，进行全色成像时，可调整微粒混合物的成份来达到适当的颜色平衡。一般地说，根据本发明的微粒包含有成像剂的重量大约是光降解化合物重量的百分之0.1到百分之25，最好是百分之0.2到百分之10之间。

应当选择微粒的尺寸使光衰减为最小。本发明所用的微粒的平均直径典型值在大约1和2.5微米之间。按一般规律，随微粒尺寸的减小像的分辨率提高。如果微粒变得太小，它们会埋在基片纤维的孔隙间。因此这些过小的微粒会被基片遮挡而未受到曝光。业已确定微粒的最佳平均直径范围在大约3到15微米之间，特别是在3到10微米之间。

本发明所用的最普通的印像基片是纸。这种纸可以是商品化的模压粗料纸版或特殊等级的纸。另外，透明的基片如聚对苯二酸乙酯（ethylene terephthalate）可用来制备透明软片。

本发明的成像材料可设计成能提供单色或全色像。成像工艺技术要求能适用于形成全色像。

现在来描述根据本发明的全色成像的过程。使用三或四组含有蓝绿、品红和黄色以及根据需要而选择的黑色成像剂的微粒。由于微粒所成的像是负像，该过程包括对所成的像进行电子或机械的反转过程以产生倒易的像。因此，在相应于红色像的区域，品红和黄色微粒必

须被转印以形成红色像。在相应于绿色像的区域，黄的和蓝绿色成色剂必须被转印。在相应蓝色像的区域，蓝绿和品红成色剂必须被转移。

建议使用两种方式。其一，制成分离的蓝绿、品红、黄以及视需要而选择的黑色微粒层，并且通过负像的分色物曝光。每层曝光后的微粒层与印像基片面对面地对准图形相接触，从而在印像基片上组成全色正像。

形成全色像的更好的方法是应用单层混合物，该混合物由3或4组分别包含蓝绿、品红、黄以及视需要而加的黑色成色剂微粒组成。根据本发明的实例，构成微粒的感光剂对光化辐射有明显不同的感光性，这样每组微粒在其进行曝光时其它组的微粒不会曝光。根据本发明的实例，微粒可以用含有不同光引发系统的不同感光剂来制备。

用电子反转法的全色成像，其起源可以追溯到Dunn即原色摄影机，并且红色、绿色和蓝色通道的输出用电子学方法反转成反红（负红），反绿（负绿）和反蓝（负蓝）像的信息。然后该信息用来驱动辐射光源。在三个分别标为 $\lambda - 1$ ， $\lambda - 2$ 和 $\lambda - 3$ 的波长上进行三次曝光。在受 $\lambda - 1$ 光曝光的区域内，载有蓝绿色成色剂或颜料的微粒对 $\lambda - 1$ 辐射线敏感而被转印。但是对 $\lambda - 2$ 和 $\lambda - 3$ 辐射线敏感的微粒不被转印。按同样的方式，在受 $\lambda - 2$ 光曝光的区域内，载有品红色成色剂的微粒对 $\lambda - 2$ 辐射线敏感被转印，而对 $\lambda - 1$ 和 $\lambda - 3$ 敏感的微粒不转印。在 $\lambda - 3$ 光曝光的区域里，载有黄色成色剂的微粒对 $\lambda - 3$ 辐射线敏感被转印，而对 $\lambda - 1$ 和 $\lambda - 2$ 辐射线敏感的微粒不转印。以这种方式，微粒按照像的情况载着成色剂转印到印像基片上，在印像基片上形成全色正像。

根据本发明还可以用负像分色物来形成彩色像。每一种分色物固定在一层微粒层上，并且以该层微粒所敏感的光波长来对其曝光。

在另一个实施例中，应用如图 9 和 10 所示的机械反转法来成像，而不是用上述的电子反转法。在这种情况下，粒子分别对红光、绿光和蓝光敏感。可以用直接透射或反射光对粒子曝光成像。已曝光的粒子作最初的转印。这样产生出彩色负像的图像转印。曝光粒子转印以后留在底片上的粒子构成彩色正像。这些粒子可以均匀地在白光下曝光，于是它们均匀地发粘并被转印到印像基片上以产生彩色正像。

用下面的非限定性例子将更详细地说明本发明。

4. 0 克吡啶封端的聚苯二醛，0.4 克的二苯基碘鎓六氟磷酸盐和 0.04 克的异丙基噻吨酮溶于 100 毫升的二氯乙烷中制成溶液，并与 90 克铁粒子（大约 100 微米）一起放入圆底烧瓶中。二氯乙烷缓慢地蒸发。这样制成了包复着由聚苯二醛、二苯基碘鎓六氟磷酸盐和异丙噻吨酮构成的薄膜的铁粒子。这些粒子被胶粘成硬块，在使用前它们需要用杵在研钵中研磨。

加工和曝光：一排磁铁（由条形磁铁构成）固定在工作台顶部。一张静电印刷用的粘合纸被粘贴在该排磁铁上，包复过的铁粒子撒布在这张盖纸上。均匀刷扫使纸上的铁粒子沿着磁力线均匀分布。成像粒子的分布层通过透光板在长波长的紫外线矿工灯光下曝光 360 秒。曝光后，透明板被小心移去，将另一张纸贴附在这张已曝光的纸上，用一个像皮套辊在整个纸面上滚压，既轻又稳固地施加压力。两张纸剥离就得到一个负像。重复该曝光过程可得到同样的像。

在详细描述了本发明并参考了优选的实例之后，显然可以进行各

种修改与变化，但这都未超出在下面权利要求书中所限定的本发明的范围。

