



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
17.08.94 Patentblatt 94/33

⑤① Int. Cl.⁵ : **B41M 5/00**

②① Anmeldenummer : **91107891.3**

②② Anmeldetag : **16.05.91**

⑤④ **Akzeptorelement für Thermosublimationsdruckverfahren.**

③⑩ Priorität : **29.05.90 DE 4017246**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
04.12.91 Patentblatt 91/49

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
17.08.94 Patentblatt 94/33

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-A- 2 234 823
DATABASE WPIL, n 84-314795, Derwent Publi-
cations; JP-A-59 196 286 (RICOH) 07-04-1983

⑦③ Patentinhaber : **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen (DE)

⑦② Erfinder : **Bloodworth, Robert**
Isidor-Caro-Strasse 42-44
W-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder : **Podszun, Wolfgang**
Roggendorfstrasse 55
W-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder : **Lindner, Christian**
Im Wasserblech 11
W-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder : **Piejko, Karl-Erwin**
Unterscheider Weg 7a
W-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)
Erfinder : **Uytterhoeven, Herman**
Boslaan 6
B-2820 Bonheiden (BE)

EP 0 459 227 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Farbakzeptorelement für den Thermosublimationsdruck.

Um von video- oder computergespeicherten Bildern Ausdrucke zu machen, existieren eine Reihe von Methoden, von denen das Thermosublimationsdruckverfahren sich aufgrund seiner Vorteile gegenüber anderen bei bestimmten Anforderungen als überlegen erwiesen hat. Diese Aufzeichnungsmethode beruht auf der thermisch induzierten Übertragung eines Farbstoffes von einer Farbdonorschicht auf eine Farbakzeptorschicht und ist z.B. in "High Quality Image Recording by Sublimation Transfer Recording Material", Electronic Photography Association Documents, 27 (2), 1988 und der dort zitierten Literatur beschrieben. Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der Feinabstufung der Farbintensität.

Allerdings erfüllen die zur Zeit verfügbaren Schichtensysteme die Anforderungen nach großer Farbdichte, ausreichender Bildstabilität und guter Auflösung noch nicht in ausreichendem Maße. Dabei ist es besonders schwierig, große Farbdichte und ausreichende Bildstabilität bei minimaler Lateraldiffusion zu erreichen.

Eine verbesserte Farbakzeptorschicht wird in der EP-A-133011 beschrieben. Diese Schicht ist zweiphasig, wobei die disperse Phase aus einem polaren Polymeren mit einer Tg von -100 bis 20°C und die kontinuierliche Phase aus einem Polymeren, das eine Tg von mindestens 40°C aufweist und mit dem Polymeren der ersten Phase nicht mischbar ist, besteht. Die disperse Phase bildet mindestens 15 % der Oberfläche. Aufgrund der relativen großen Teilchengröße der dispersen Phase ist die Bildschärfe begrenzt. Desweiteren ist es schwierig, die gewünschte Phasenverteilung und Morphologie gezielt einzustellen.

In der US-A-4615938 wird ein Farbakzeptorblatt mit einer Farbakzeptorschicht, die aus miteinander nicht mischbarem Polymeren und anorganischem Füllstoff aufgebaut ist und eine Spaltenstruktur aufweist, beschrieben. Aufgrund der Spaltenstruktur ist die mechanische Festigkeit der Schicht unzureichend.

Die JP-A-87-184242 offenbart ein Farbakzeptorblatt, das zwischen der Unterlage und der Farbakzeptorschicht eine elastische Zwischenschicht aus Kautschukmaterial enthält, die nicht als Farbakzeptorschicht benutzt wird.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines Farbakzeptorelements für das Thermosublimationsdruckverfahrens, das die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweist. Die Aufgabe wird durch die Verwendung eines speziellen Polymers im Farbakzeptorelement gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Farbakzeptorelement für das Thermosublimationsdruckverfahren mit einem Träger und einer Farbakzeptorschicht, wobei die Farbakzeptorschicht aus einer unvernnetzten kontinuierlichen Phase und mindestens einer dispersen Phase besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine disperse Phase aus einem ganz oder teilweise vernetzten 1,3-Dienhomo- oder -copolymerisat gebildet wird, dessen Löslichkeitsparameter 8 bis 12 (cal/cm³)^{1/2} beträgt, 20 bis 90 Gew.-% der Summe aus kontinuierlicher und disperser Phase ausmacht und mit der kontinuierlichen Phase nicht mischbar ist.

Das Polymer der dispersen Phase besteht vorzugsweise aus Teilchen eines mittleren Teilchendurchmessers von 0,05 bis 2 µm, insbesondere 0,05 bis 0,5 µm. Der Vernetzungsgrad (Gelanteil) beträgt vorzugsweise 5 bis 100 %, insbesondere 30 bis 100 %. Das Polymer der dispersen Phase hat vorzugsweise eine Tg < 60°C, vorzugsweise <30°C.

Bevorzugt besteht das Polymer der dispersen Phase zu 40 bis 100 Gew.-%, insbesondere zu 60 bis 100 Gew.-% aus einem 1,3-Dien, z.B. 1,3-Butadien, Isopren, Chloropren oder 1-Fluor-1,3-butadien, wobei auch Mischungen der genannten Diene verwendet werden können.

Als Comonomere kommen in erster Linie Vinylmonomere in Frage. Geeignete Vinylmonomere sind Acrylnitril, Acrylate, Methacrylate, Malonate, Fumarate, Vinylpyridin, Styrol und Styrolerivate, vorzugsweise Styrolerivate, die mit Halogenatomen, Nitrogruppen, Nitrilgruppen, Amid- oder Estergruppen substituiert sind, wie 4-Chlorstyrol, Styrolsulfonsäure, Styrolsulfonamide, und Styrolsulfonsäureester. Weitere geeignete Monomere sind Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, insbesondere Ester mit 3 - 12 C-Atomen im Alkoholteil, beispielhaft seien n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Triethylenglycolmonoacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-Methylaminoethylmethacrylat genannt. Auch Acrylamid und substituierte Acrylamide, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylaurat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid können eingesetzt werden. Besonders gut geeignete Comonomere sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Auswahl der Monomeren erfolgt im Hinblick auf die einzustellenden Werte der Tg und des Löslichkeitsparameters. Tg-Werte und Löslichkeitsparameter wichtiger Homo- und Copolymerisate sowie geeignete Berechnungsmethoden für neue Copolymerzusammensetzung sind in der Literatur, (z.B. im Polymer Handbook 3rd Ed., Brandrup und Immergut, John Wiley and Sons, New York, 1989) beschrieben.

Die kontinuierliche Phase besteht vorzugsweise aus einem im wesentlichen unvernnetzten Polymer mit einer Tg > 50°C und einem Löslichkeitsparameter von 8 bis 14 (cal/cm³)^{1/2}. Geeignet sind Polymerisate, Polykondensate und Polyadditionsprodukte. Bevorzugte Polymerisate sind Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Po-

lyacrylsäureester, Polymethacrylsäureester und Copolymerisate aus Styrol und Acrylnitril. Weiterhin gut geeignet sind Polyester, insbesondere Polyester aliphatischer Dicarbonsäuren, Polyamide, und Cellulosederivate, z.B. Cellulosepropionat und Cellulosacetobutyrat.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die disperse Polymerphase und die kontinuierliche Polymerphase zumindest teilweise über chemische Bindungen miteinander verknüpft. In diesem Falle zeichnet sich die erfindungsgemäße Akzeptorschicht durch eine besonders hohe Stabilität aus. Die Verknüpfung der dispersen Phase mit der kontinuierlichen Polymerphase kann beispielsweise durch die Verwendung von teilchenförmigen Pffropfpolymerisaten mit einer Kern-Hülle-Struktur realisiert werden. Der Kern dieser Pffropfpolymerisate besteht aus Dienhomo- oder -copolymerisat und die Pffropfhülle aus den oben genannten als kontinuierliche Polymerphase geeigneten Substanzen. Derartige gepfropfte Polydianteilchen sind an sich bekannt. Ihre Herstellung wird z.B. in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20/Teil 1, Seite 673 ff und der dort zitierten Literatur beschrieben. Wenn auch ein Teil der kontinuierlichen Phase kovalent an die disperse Phase gebunden ist und somit Bestandteil eines vernetzten Moleküls wird, sind die Polymerketten der kontinuierlichen Phase untereinander nicht vernetzt. Im Sinne der Erfindung werden daher solche Polymere, obwohl mit der vernetzten Phase kovalent verknüpft, auch als unvernetzt bezeichnet. Etwa 5 bis 50 % der Polymerketten der kontinuierlichen Phase können mit der dispersen Phase verknüpft sein.

Das Gewichtsverhältnis von disperser Phase zur kontinuierlichen Phase beträgt vorzugsweise 50:50 bis 75:25. Die Farbakzeptorschicht hat insbesondere eine Dicke von 1 bis 50 μm , vorzugsweise 2 bis 20 μm .

Als Trägermaterial für die Akzeptorschicht eignen sich sowohl Papiere, insbesondere auch synthetische Papiere, als auch Folien auf Basis von Polyester, Polyamid oder Polycarbonat. Selbstverständlich kann das Empfangselement neben der erfindungsgemäßen Akzeptorschicht und dem Trägermaterial weitere für diesen Einsatz bekannte Schichten enthalten. So kann es günstig sein über der Akzeptorschicht eine Antihafschicht, beispielsweise aus Polysiloxan, aufzutragen. Um die Haftung der Akzeptorschicht zum Trägermaterial zu verbessern kann eine Zwischenschicht, beispielsweise aus Gelatine angebracht werden.

Das erfindungsgemäße Material wird dadurch hergestellt, daß man die disperse Phase mit der kontinuierlichen Phase mischt bzw. mit den Monomeren der kontinuierlichen Phase pffropft und die Mischung bzw. das Pffropfpolymerisat mit Hilfe üblicher Methoden, z.B. durch Rakeln oder Gießen auf den Träger aufbringt.

Das Farbakzeptorelement kann mit den auf dem Thermosublimationsdruck-Gebiet üblichen Farbdonorelementen kombiniert werden.

Die erhaltenden Farbbilder zeichnen sich durch hohe Auflösung, hohe Brillanz und gute Langzeitstabilität aus.

Beispiel

Aus Mischungen aus den unten genannten Emulsionen A und B mit den angegebenen Gewichtsverhältnissen wurden Farbakzeptorschichten mit einer Naßdicke von 50 μm auf gelatinebeschichtetes Polyethylenpapier gegossen. Die Beschichtungen wurden bei Raumtemperatur getrocknet, wobei eine ca. 5 μm Trockenschichtdicke für die Akzeptorschicht erhalten wurde. Eine Antihafschicht aus einer 0,5 gew.-%igen Lösung von Siliconöl in Ethanol wurde in 20 μm Naßdicke auf die Akzeptorschichten aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet. Alle Farbakzeptorelemente wurden nach dem Trocknen bei Raumtemperatur bei 90°C für 1 min temperiert.

Auf den oben beschriebenen Empfangselementen wurden mit einem Hitachi VY100 Video Printer unter Verwendung der Hitachi Farbstoff-Kassette (VY-S100A) Test-Bilder erzeugt. Die Farbintensität wurde durch Mikrodensitometrie bestimmt. Die Bildstabilität nach 3 Tagen bei 57°C und 35 % Relativfeuchtigkeit wurde optisch beurteilt.

Tabelle 1

Probe Nr.	Latex A	Gew.-% Latex ¹⁾ A	Latex B	Gew.-% Latex ¹⁾ B	Farbin- tensität	Bild- Stabil- ität
1	A1	50	B1	50	1,26	gut
2	A2	50	B1	50	1,51	gut
3 ²⁾	A2	75	B2	25	1,61	gut
4	A3	100	-	-	1,42	gut
5	A3	50	B1	50	1,39	gut

1) Bezogen auf die Summe aus Latex A und Latex B trocken

2) Eine separate 2,5 µm starke Polyacrylsäureschicht wurde vor der Farbakzeptorschicht auf den Träger gegossen

Latex A1: Polybutadien gepfropft mit einem Copolymerisat aus 72 Gew.-% Styrol und 28 Gew.-% Acrylnitril; Anteil des Polybutadiens am Pfropfpolymerisat: 66 Gew.-%.
Polybutadien wie in Latex A3
Tg des Copolymerisates: 101°C
Löslichkeitsparameter des Copolymerisates: 11,3 [cal/cm³]^{1/2}

Latex A2: Copolymerisatlatex aus 30 Gew.-% Acrylni-
tril und 70 Gew.-% Butadien

Tg: -13° C

Löslichkeitsparameter: 10,0 [cal/cm³]^{1/2}

Teilchengröße: 150 nm

Vernetzungsgrad: 90 %

Latex A3: Polybutadien gepfropft mit 35 Gew.-% (be-
zogen auf Polybutadien) Polymethylmethacry-
lat

Tg des Polybutadiens: -58° C

Löslichkeitsparameter des Polybutadiens:
8,5 [cal/cm³]^{1/2}

Teilchengröße des Polybutadiens: 130 nm

Vernetzungsgrad des Polybutadiens: 90 %

Tg des Polymethylmethacrylats: 105° C

Löslichkeitsparameter des Polymethylmetha-
crylats: 10,3 [cal/cm³]^{1/2}

Latex B1: Polyester aus Terephthalsäure und
Ethylenglykol.

Tg: 72° C

Löslichkeitsparameter: 10,1 [cal/cm³]^{1/2}

Latex B2 identisch mit Latex A1.

Patentansprüche

1. Farbakzeptorelement für das Thermosublimationsdruckverfahren mit einem Träger und einer Farbakzeptorschicht, wobei die Farbakzeptorschicht aus einer kontinuierlichen Phase und mindestens einer disper-
sen Phase besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine disperse Phase aus einem ganz
oder teilweise vernetzten 1,3-Dienhomo- oder-copolymerisat gebildet wird, dessen Löslichkeitsparame-
ter 8 bis 12 (cal/cm³)^{1/2} beträgt, und die 20 bis 90 Gew.-% der Summe aus kontinuierlicher Phase und
dispenser Phase ausmacht.
2. Farbakzeptorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der dispersen Phase
einen Vernetzungsgrad von 30 bis 100 % und eine Tg < 60°C aufweist und aus Teilchen eines mittleren
Teilchendurchmessers von 0,05 bis 2 µm besteht.
3. Farbakzeptorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der dispersen Phase
zu 40 bis 100 Gew.-% aus einem 1,3-Dien besteht.

4. Farbakzeptorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kontinuierliche Phase aus einem im wesentlichen unvernetzten Polymer mit einer Tg > 50°C und einem Löslichkeitsparameter von 8 bis 14 (cal/cm³)^{1/2} besteht.
5. Farbakzeptorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß kontinuierliche und disperse Phase zumindest teilweise über chemische Bindungen miteinander verknüpft sind.
6. Farbakzeptorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von disperser Phase zur kontinuierlichen Phase 50:50 bis 75:25 beträgt.

Claims

1. A dye acceptor element for the thermosublimation printing process comprising a support and a dye acceptor layer, the dye acceptor layer consisting of a continuous phase and at least one disperse phase, characterized in that the at least one disperse phase is formed by a completely or partly crosslinked 1,3-diene homopolymer or copolymer of which the solubility parameter is 8 to 12 (cal/cm³)^{1/2} and which makes up 20 to 90% by weight of the sum of continuous phase and disperse phase.
2. A dye acceptor element as claimed in claim 1, characterized in that the polymer of the disperse phase has a degree of crosslinking of 30 to 100% and a Tg of < 60°C and consists of particles with an average particle diameter of 0.05 to 2 µm.
3. A dye acceptor element as claimed in claim 1, characterized in that 40 to 100% by weight of the polymer of the disperse phase consists of a 1,3-diene.
4. A dye acceptor element as claimed in claim 1, characterized in that the continuous phase consists of a substantially uncrosslinked polymer with a Tg of > 50°C and a solubility parameter of 8 to 14 (cal/cm³)^{1/2}.
5. A dye acceptor element as claimed in claim 1, characterized in that the continuous phase and the disperse phase are at least partly linked to one another by chemical bonds.
6. A dye acceptor element as claimed in claim 1, characterized in that the ratio by weight of the disperse phase to the continuous phase is 50:50 to 75:25.

Revendications

1. Élément accepteur de colorant pour le procédé d'impression par thermosublimation, comprenant un support et une couche d'accepteur de colorant, dans lequel la couche d'accepteur de colorant est constituée par une phase en continu et par au moins une phase dispersée, caractérisé en ce que la ou les phases dispersées est ou sont formées à partir d'un homo- ou d'un copolymère 1,3-diéniq ue totalement ou partiellement réticulé, dont le paramètre de solubilité s'élève de 8 à 12 (cal/cm³)^{1/2} et représente de 20 à 90% en poids de la somme constituée par la phase en continu et par la phase dispersée.
2. Élément accepteur de colorant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de la phase dispersée présente un degré de réticulation de 30 à 100% et une Tg < 60°C, et est constitué par des particules ayant un diamètre moyen de particules de 0,05 à 2 µm.
3. Élément accepteur de colorants selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère de la phase dispersée est constitué d'un 1,3-diène à concurrence de 40 à 100% en poids.
4. Élément accepteur de colorant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase en continu est constituée d'un polymère essentiellement non réticulé ayant une Tg > 50°C et un paramètre de solubilité de 8 à 14 (cal/cm³)^{1/2}.
5. Élément accepteur de colorant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les phases en continu et

dispersée sont reliées l'une à l'autre au moins partiellement à l'intervention de liaisons chimiques.

6. Élément accepteur de colorant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la proportion de la phase dispersée à la phase en continu s'élève de 50:50 à 75:25.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55