



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 20 700 T2 2004.04.08**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 886 268 B1**

(51) Int Cl.7: **G11B 7/24**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 20 700.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 201 820.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **18.06.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.12.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.04.2004**

(73) Patentinhaber:

Agfa-Gevaert, Mortsel, BE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:

**Lamotte, Johan, 2640 Mortsel, BE; Andries,
Hartwig, 2640 Mortsel, BE**

(54) Bezeichnung: **Wärmeempfindliches Aufzeichnungselement mit metallischer Dünnschichtaufzeichnungsschicht**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

1. Technisches Gebiet der Erfindung.

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement, das auf einer dünnen metallischen Aufzeichnungsschicht basiert und mit verbesserten mechanischen Eigenschaften aufwartet.

2. Allgemeiner Stand der Technik.

[0002] Bei einem besonderen Typ von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien erfolgt die Aufzeichnung von Information durch Hervorrufen von Unterschieden in der optischen Aufsichts- und/oder Durchsichtsdichte in der Aufzeichnungsschicht. Die Aufzeichnungsschicht hat eine hohe optische Dichte und absorbiert die darauf auftreffende Strahlung. Die Umwandlung von Strahlung in Wärme löst eine örtliche begrenzte Steigerung der Temperatur aus, wodurch in der Aufzeichnungsschicht eine thermische Änderung wie Verdampfung oder Ablätterung (Ablation) erfolgt. Dadurch werden die Bereiche der Aufzeichnungsschicht, auf die die Strahlung aufgetroffen ist, ganz oder zum Teil entfernt und wird ein Unterschied in optischer Dichte zwischen den bestrahlten Bereichen und den nicht-bestrahlten Bereichen hervorgerufen (siehe US-P 4 216 501, 4 233 626, 4 188 214 und 4 291 119 und die GB-P 2 026 346).

[0003] Die Aufzeichnungsschicht solcher wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien ist in der Regel aus Metallen, Farbstoffen oder Polymeren hergestellt. Aufzeichnungsmaterialien wie diese sind beschrieben in "Electron, Ion and Laser Beam Technology", von M. L. Levene et al., "The Proceedings of the Eleventh Symposium (1969)", "Electronics" (18. März, 1968), S. 50, "The Bell System Technical Journal", von D. Maydan, Band 50 (1971), S. 1761, und "Science", von C. O. Carlson, Band 154 (1966), S. 1550.

[0004] Die Aufzeichnung auf solchen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien erfolgt in der Regel durch Umwandlung der aufzuzeichnenden Information in elektrische Zeitseriensignale und Abtastung des Aufzeichnungsmaterials mittels den Signalen entsprechend modulierter Laserstrahlen. Dieses Verfahren ist darin vorteilhaft, daß die Aufzeichnung der Bilder auf Echtzeitbasis (d. h. sofort) erfolgt. Aufzeichnungsmaterialien dieser Art werden als DRAW-Aufzeichnungsmaterialien (DRAW = Direct Read After Write, direktes Lesen nach dem Schreiben) bezeichnet. DRAW-Aufzeichnungsmaterialien können als Medium zur Aufzeichnung bildmäßig modulierter Laserstrahlen benutzt werden, wobei eine für den Menschen oder maschinell lesbare Rufnahme erzeugt wird. Bei den für den Menschen lesbaren Aufnahmen handelt es sich z. B. um Mikrobilder, die bei Vergrößerung und Projektion lesbar werden. Ein Beispiel für ein maschinell lesbares DRAW-Aufzeichnungsmaterial ist die optische Speicherplatte. Bisher wurden zur Herstellung optischer Speicherplatten am häufigsten Tellur und Tellurlegierungen benutzt, wobei stark reflektierende dünne Metallfilme gebildet werden, deren Reflexionsvermögen durch Erhitzen mit Laserstrahlung infolge Grübchenbildung örtlich verringert wird (es sei z. B. auf den Artikel "Optische Datenspeicher" von Jochen Fricke in der Zeitschrift "Physik in unserer Zeit", 15. Jahrg. 1984/Nr. 5, 129–130 hingewiesen). Tellur ist giftig und besitzt wegen seiner Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit schlechte Archivierungseigenschaften. Andere für den Einsatz bei thermischer DRAW-Aufzeichnung geeignete Metalle sind in US-P 4 499 178 und US-P 4 388 400 angegeben. Zum Vermeiden des Giftigkeitsproblems wurden andere verhältnismäßig niedrigschmelzende Metalle wie Wismut bei der Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingesetzt.

[0005] Bei sehr kurzzeitiger Impulsbelichtung eines solchen Aufzeichnungselements mit einem Hochleistungslaser erweicht der Schreibpunkt oder schmilzt dabei eine geringe Menge der Wismutschicht, die sich während der Schmelzung an der erhitzten Stelle infolge der Oberflächenspannung zusammenzieht und kleine Vertiefungen oder Löcher bildet. In der Folge kann Licht durch diese Vertiefungen hindurch dringen und wird die Dichte auf einen von der eingesetzten Laserstrahlungsenergie abhängigen Dmin-Wert verringert.

[0006] Die EP 0 384 041 verschafft ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit "Direct Read After Write"(DRAW)-Möglichkeiten, wobei eine dünne wärmeempfindliche metallische Aufzeichnungsschicht, vorzugsweise eine Wismutschicht, auf einen Bahnträger aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß in der gleichen Vakuumumgebung eine bahnförmige Schutzschicht aus organischem Harz mittels einer Klebeschicht auf diese mit einem Träger versehene Aufzeichnungsschicht laminiert wird.

[0007] Ein handelsübliches, das nach den Prinzipien der genannten EP 0 384 041 hergestellt wird, ist MASTERTOOL MT8, ein eingetragenes Warenzeichen, das von Agfa-Gevaert N. V. vertrieben wird. MASTERTOOL MT8 wird am häufigsten nach der Aufzeichnung als Fotowerkzeug bei der Herstellung mikroelektronischer Schaltungen und gedruckter Leiterplatten eingesetzt. Wir verweisen hierbei auf die Beschreibung in "Circuit World", Band 22, Nr. 3, April 1996. Das Material enthält einen doppelseitig substrierten Polyethylenterephthalatträger (PET-Träger), der auf einer Seite im Vakuum mit einer Wismutschicht mit einer Stärke von etwa 0,25 µm, einer 8 µm starken weichen Haftschrift und einer dünnen PET-Schutzschicht mit einer Stärke von 12 µm überzogen ist. Die andere Seite des substrierten PET-Trägers ist mit einer Rückschicht versehen, die ein An-

tistikum und ein Mattiermittel (oder Aufrauhmittel oder Abstandshalter, wobei diese Bezeichnungen im folgenden als Synonyme benutzt werden) enthält. Das Mattiermittel verhindert Aneinanderkleben von verpackten MASTERTOOL-Bogen, ein Phänomen, das oft zu Problemen beim Transport in Belichtern führt.

[0008] Mit einem wie oben beschrieben zusammengesetzten MASTERTOOL-Material sind aber folgende Nachteile verbunden. Beim Kopieren eines auf MASTERTOOL aufgezeichneten Musters auf einem Fotolackmuster wird zunächst die Luft durch Vakuumsaugen aus dem Sandwichverband MASTERTOOL/Fotolackmuster entfernt, wobei die 12 µm starke PET-Deckschicht des MASTERTOOL-Bogens in Kontakt mit der PET-Deckschicht des Fotolackmusters steht. Bei schnellem Vakuumsaugen sind in willkürlich verbreiteten, nicht völlig entlüfteten Bereichen oft Vakuumblasen erkennbar. Insbesondere bei Anwendungen, wo feine (höchstens 100 µm breite) Linien zu kopieren sind, wirken diese Vakuumblasen störend, denn infolge des größer gewordenen Abstandes zwischen der die Information tragenden Schicht und der die Information aufnehmenden Schicht geht die Resolution zwischen den Linien verloren.

[0009] Ein weiteres Problem tritt bei bestimmten Belichtern bei der doppelseitigen Belichtung einer gedruckten Leiterplatte auf. Wenn zum Beispiel zwei MT8-Bogen, die in einer Vakuumstruktur 1 an den lichtdurchlässigen Platten des Belichters haften und mit der dünnen PET-Seite zueinander gerichtet sind, in einer Vakuumstruktur 2 ohne zwischengeschaltetes Fotolackmuster gegeneinander gepreßt werden und die Vakuumstruktur 2 gelöst wird, um MT 1 und MT 2 voneinander zu trennen und ein Fotolackmuster einzufügen, so werden die zwei MT8-Bogen oft so stark aneinander haften, daß auch Vakuumstruktur 1 gelöst wird und die zwei MT8-Bogen erneut positioniert werden müssen.

[0010] Als dritter Nachteil muß erwähnt werden, daß das Material nicht stramm auf der Glasplatte des Belichters liegt, wodurch minimale Spannungen beim Montieren entstehen und dadurch der montierte Bogen oft horizontal ungleich zu liegen kommt. Dieses Problem ist insbesondere störend bei Anwendungen, wo feine (höchstens 100 µm breite) Linien zu kopieren sind.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement ohne Transportprobleme in Belichtern bereitzustellen.

[0012] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement bereitzustellen, bei dem während des Vakuumsaugens keine Blasenbildung auftritt.

[0013] Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement bereitzustellen, das für die Reproduktion von feinen (höchstens 100 µm breiten) Linien geeignet ist.

3. Kurze Darstellung der vorliegenden Erfindung.

[0014] Gelöst werden die obigen Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement, enthaltend der Reihe nach:

- (1) einen lichtdurchlässigen Träger,
- (2) eine dünne metallische Aufzeichnungsschicht,
- (3) eine Klebeschicht,
- (4) eine Schicht aus polymerem Harz,

dadurch gekennzeichnet, daß das Element des weiteren eine auf Schicht (4) aufgetragene Schicht (5) mit einer solchen Menge Aufrauhmittel enthält, daß der R_a -Wert der Schicht (5) zumindest 0,08 µm und der R_z -Wert der Schicht (5) zumindest 0,6 µm beträgt. Ganz besonders bevorzugt beträgt der R_a -Wert zumindest 0,15 µm und beträgt der R_z -Wert zumindest 1,2 µm.

[0015] Unter "metallische Schicht" versteht sich eine Schicht auf der Basis eines Metalls, eines Metalloxyds, eines Metallchalcogenids wie Sulfid, einer Legierung von zumindest zwei Metallen oder von Gemischen aus diesen verschiedenen Substanzen.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die andere Seite des lichtdurchlässigen Trägers mit einer Rückschicht (6) mit einem R_a -Wert von höchstens 0,2 µm und einem R_z -Wert von höchstens 4 µm überzogen. Ganz besonders bevorzugt beträgt der R_a -Wert höchstens 0,15 µm und beträgt der R_z -Wert höchstens 2 µm.

[0017] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird keine Schicht (5) benutzt und wird das Aufrauhmittel in die Schicht aus polymerem Harz selbst eingebettet.

4. Ausführliche Beschreibung der vorliegenden Erfindung.

[0018] Die verschiedenen Elemente des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials werden im folgenden im einzelnen erläutert.

[0019] Nutzbare lichtdurchlässige Träger aus organischem Harz sind z. B. eine Cellulosenitratfolie, eine Celluloseacetatfolie, eine Polyvinylacetatfolie, eine Polystyrolfolie, eine Polyethylenterephthalatfolie, eine Polycarbonatfolie, eine Polyvinylchloridfolie oder Folien aus Poly- α -olefin wie eine Polyethylen- oder Polypropylenfolie. Die Stärke einer solchen Folie aus organischem Harz liegt vorzugsweise zwischen 0,07 und 0,35 mm. In

einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Träger eine mit zumindest einer Haftschrift überzogene Polyethylenterephthalatschicht. Diese Haftschrift kann vor oder nach dem Verstrecken des Polyesterfilmträgers aufgetragen werden. Der Polyesterfilmträger wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur von z. B. 70–120°C biaxial gestreckt, wodurch seine Stärke um 1/2 bis 1/9 oder mehr verringert und seine Oberfläche 2 bis 9 mal erhöht wird. Das Verstrecken kann in zwei Stufen erfolgen, d. h. ein Querverstrecken und ein Längsverstrecken, dieser Reihenfolge nach oder gleichzeitig. Die Haftschrift wird vorzugsweise zwischen dem Längs- und Querverstrecken in einer Stärke von 0,1 bis 5 µm aus einem wäßrigen Medium aufgetragen. Bei Verwendung einer Wismutaufzeichnungsschicht enthält die Haftschrift vorzugsweise, wie beschrieben in der europäischen Patentanmeldung EP 0 464 906, ein Homopolymer oder Copolymer eines ein kovalent gebundenes Chloratom enthaltenden Monomers. Beispiele für solche zur Verwendung in der Haftschrift geeigneten Homopolymere oder Copolymere sind z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, ein Copolymer von Vinylidenchlorid, einem Acrylsäureester und Itakonsäure, ein Copolymer von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, ein Copolymer von Vinylchlorid und Vinylacetat, ein Copolymer von Butylacrylat, Vinylacetat und Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, ein Copolymer von Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Itakonsäure, ein Copolymer von Vinylchlorid, Vinylacetat und Vinylalkohol usw. Bevorzugt werden wasserdispergierbare Polymere, da sie einen Auftrag der Haftschrift aus einem wäßrigen Medium erlauben, was aus ökologischer Sicht vorteilhaft ist.

[0020] Geeignete Metalle für die erfindungsgemäße Aufzeichnungsschicht sind u. a. folgende : Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb, Bi, Se und Te. Diese Metalle können gesondert oder als ein Gemisch oder eine Legierung aus zumindest zwei Metallen benutzt werden. Aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes werden Mg, Zn, In, Sn, Bi und Te bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung wird Wismut. Wie eingangs erwähnt können auch Metalloxide, Metallchalcogenide, eine Legierung aus zumindest zwei Metallen und Gemische aus diesen verschiedenen Substanzen benutzt werden.

[0021] Die metallische Aufzeichnungsschicht kann durch Aufdampfen, Zerstäubung, Ionenplattierung, chemisches Aufdampfen, elektro-lytische Abscheidung oder stromlose Abscheidung aufgetragen werden. Beim bevorzugten Einsatz von Bi wird die Aufzeichnungsschicht vorzugsweise im Vakuum aufgetragen. Ein Verfahren und ein Gerät für einen solchen Vakuumauftrag ist in der obenerwähnten EP 0 384 041 beschrieben.

[0022] Die Stärke dieser Wismutschicht liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,6 µm. Bei zu niedriger Stärke weisen die aufgezeichneten Bilder eine unzureichende Dichte auf. Im Falle einer zu hohen Dichte hingegen ist die Empfindlichkeit oft niedriger und ist die minimale Dichte, d. h. die Dichte nach Laseraufzeichnung auf den belichteten Bereichen, oft höher.

[0023] Da die Metallschicht sehr anfällig ist für mechanischen Schaden, muß die Metallschicht mit einem Schutzelement überzogen werden. Dieses Schutzelement enthält ein lichtdurchlässiges organisches Harz, das als Deckbogen dient, und eine Klebeschicht. Ein Verfahren für den Auftrag eines solchen Schutzelements durch Laminierung in derselben Vakuumumgebung wie bei der Aufdampfung der Metallschicht ist in der eingangs genannten EP 0 384 041 beschrieben. Der Deckbogen kann aus der Gruppe der polymeren, für den Träger des wärmeempfindlichen Elements nutzbaren Harze gewählt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Deckbogen ebenfalls eine Polyethylenterephthalatfolie, jedoch vorzugsweise wesentlich dünner als die Polyethylenterephthalatfolie des Trägers. Der Deckbogen kann mit einer Haftschrift überzogen werden, um die Haftung an der Klebeschicht zu verbessern.

[0024] Zwecks der Haftung der harten äußersten Harzschuttschicht an der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht kann vorzugsweise eine Schicht aus einem selbsthaftenden (druckempfindlichen) Klebharz benutzt werden. Beispiele für solche Harze sind in US-P 4 033 770, in der es sich um deren Verwendung bei der Herstellung von Klebmittel-Übertragungen (Abziehbildern) nach dem Silberkomplex-Diffusionsübertragungsverfahren handelt, in der kanadischen Patentschrift 728 607 und in US-P 3 131 106 beschrieben.

[0025] Statt einer äußersten Schicht und eines selbsthaftenden Klebstoffes können eine äußerste Schicht und ein beim Erwärmen klebrig werdender Klebstoff benutzt werden. Im letzteren Fall ist das Material weniger empfindlich für Knittern.

[0026] Selbsthaftende Klebmittel bestehen in der Regel aus (a) einem oder mehreren thermoplastischen Polymeren mit einer bestimmten Elastizität und Klebrigkeit bei Zimmertemperatur (20°C), die gegebenenfalls durch Einverleibung eines Weichmachers und/oder eines klebrigmachenden Harzes gesteuert wird. Ein thermoplastisches Polymer ist völlig plastisch, wenn bei Aufhebung von Spannung keine Wiederherstellung des vorigen Zustands zu beobachten ist, und völlig elastisch, wenn die Wiederherstellung sofort und vollständig ist.

[0027] Besonders geeignete selbsthaftende Klebmittel gehören zur Gruppe bestehend aus Polyterpenharzen, Polyethylen mit niedriger Dichte, einem Copoly(ethylen/vinylacetat), einem Poly(C₁-C₁₆)-alkylacrylat, einer Mischung von Poly(C₁-C₁₆)alkylacrylat mit Polyvinylacetat und einem Copoly(vinylacetat/acrylat), das bei 20°C klebrig ist.

[0028] Bei der Herstellung einer selbsthaftenden Schicht kann ein an sich nicht-klebriges Polymer durch Zugabe einer klebrigmachenden Substanz, wie z. B. eines Weichmachers oder eines anderen klebrigmachenden

Harzes, klebrig gemacht werden.

[0029] Beispiele für geeignete klebrigmachende Harze sind die klebrigmachenden Terpenharze, die in der Zeitschrift "Adhesives Age", Band 31, Nr. 12, November 1988, S. 28–29, beschrieben werden.

[0030] Gemäß einer anderen Ausführungsform wird das Schutzelement auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht laminiert oder mittels einer wärmeempfindlichen Klebeschicht, ebenfalls als thermisch aktivierbare oder beim Erwärmen klebrig werdende Schicht bezeichnet, damit verklebt. Beispiele für solche Schichten sind ebenfalls in US-P 4 033 770 beschrieben. Bei solch einer Ausführungsform werden das aus einer Klebeschicht und einer abriebfesten Schutzschicht bestehende Laminiermaterial und/oder das durch Laminierung mit einem Schutzelement zu versehende Aufzeichnungsbahnmaterial in ihrer Kontaktfläche auf eine Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes des Klebemittels erhitzt. Zumindest eine der Walzen, zwischen denen das Laminat erzeugt wird, kann mittels durch elektrische Energie oder Infrarotstrahlung gelieferter Wärme beheizt werden. Das Laminieren kann ebenfalls mittels durch Hochfrequenzmikrowellen erzeugter Wärme erfolgen, wie z. B. in der Patentveröffentlichung EP-A 0 278 818 beschrieben, in der es sich um ein Verfahren zum Überziehen von Dokumenten mit einer Kunststoffdeckschicht handelt.

[0031] Ein Überblick von selbsthaftenden und/oder wärmeempfindlichen Klebemitteln findet man im "Adhesive Handbook", von J. Shields, 3. Ausgabe (1984), Butterworths, London, Boston, und im "Handbook of Adhesive Raw Materials" (1982), von Ernest W. Flick, Noyens Publications, Park Ridge, New Jersey – USA.

[0032] Von wesentlicher Bedeutung für die vorliegende Erfindung ist die Anwesenheit einer Deckschicht (5) mit minimaler Rauheit. Der Rauheitsgrad von Schicht (5) kommt am besten durch den sogenannten Ra-Wert zum Ausdruck. Dieser sogenannte mittlere Rauheitswert wird als das arithmetische Mittel der absoluten Werte aller gemessenen Abstände des Rauheitsprofils von der mittleren Linie innerhalb der Meßstrecke definiert. Schicht (5) hat einen Ra-Wert von zumindest 0,08 µm. Ein weiterer, die Rauheit kennzeichnender Wert ist der sogenannte R_z -Wert, der wie folgt definiert wird: arithmetisches Mittel aus den Einzelrauhtiefen von jedem der fünf zentralen Einzelmeßstrecken des digital gefilterten Profils, wobei jede Einzelmeßstrecke 1/7 des gemessenen Längenmeßprofils beträgt, entsprechend den Bestimmungen der Norm.

[0033] Schicht (5) hat einen R_z -Wert von zumindest 0,6 µm.

[0034] Das Aufrauhmittel kann aus einer Vielzahl verschiedener chemischer Klassen und handelsüblicher Produkte gewählt werden, mit der Maßgabe, daß die gewählten Teilchen mit einer hervorragenden mechanischen und thermischen Beständigkeit aufwarten. Als bevorzugte Aufrauhmittel sind folgende zu nennen:

- die in US 4 861 818 beschriebenen kugelförmigen polymeren Perlen,
- die in US 4 906 560 und EP 0 584 407 beschriebenen alkalilöslichen Perlen,
- die in EP 0 466 982 beschriebenen unlöslichen polymeren Perlen,
- Polymethylmethacrylatperlen,
- Copolymere aus Methacrylsäure mit Methyl- oder Ethylmethacrylat,
- TOSPEARL-Siloxanteilchen (z. B. Typen T105, T108, T103, T120), die von Toshiba Co vertrieben werden,
- SEAHOSTAR-Polysiloxan-Kieselsäureteilchen (z. B. des Typs KE-P50), vertrieben von Nippon Shokubai Co,
- ROPAQUE-Teilchen, d. h. polymere hohle kugelförmige Perlen des Kern/Hüllentyps, vertrieben von Rohm und Haas Co. und beschrieben in z. B. US-P 4 427 836, 4 468 498 und 4 469 825,
- ABD PULVER, vertrieben von BASF AG,
- CHEMIPEARL, kugelförmige polymere Teilchen, vertrieben von Misui Petrochemical Industries, Ltd..

[0035] Bei der Auswahl der Abstandshalterteilchen gilt als Kriterium, daß sie nicht optisch störend sind.

[0036] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das Aufrauhmittel aus Polymethylmethacrylatperlen, die vorzugsweise vernetzt sind. Die mittlere Teilchengröße dieser Perlen liegt vorzugsweise zwischen 1 und 5 µm, ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 4 µm. Andere bevorzugte Aufrauhmittel sind in EP 0 080 225, EP 0 466 982 und EP 0 698 625 beschrieben.

[0037] Die erfindungsgemäß benutzte raue Deckschicht (5) kann aus einem wäßrigen Medium oder aus einem organischen Lösungsmittel aufgetragen werden. Im ersten Fall enthält die wäßrige Gießlösung ein hydrophiles Bindemittel, vorzugsweise Gelatine. Zu anderen hydrophilen Bindemitteln zählen Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Cellulose-Derivate, usw. Die raue Deckschicht (5) kann ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel, z. B. Methylethylketon oder Aceton oder Gemischen, aufgetragen werden. In diesem Fall werden als Bindemittel Polymethylmethacrylat und Copolyester bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte Bindemittel sind Copolyester, da sie bei Verwendung eines nicht-substrierten PET-Trägers die Haftung verbessern.

[0038] Als weitere Alternative wird die Deckschicht (5) nicht aufgetragen, sondern in Form einer polymerhaltigen Lösung auf den Träger zerstäubt. Bei Trocknung bildet sich ein diskontinuierlicher Polymerfilm mit der angemessenen Oberflächenrauheit.

[0039] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird keine Deckschicht (5) benutzt und wird das Aufrauhmittel einfach in die dünne Schicht aus polymerem Harz eingebettet, deren Ra-Wert und RZ-Wert dann im selben Bereich fallen. Diesfalls sind die Aufrauhmittel vorzugsweise anorganische Substanzen, z. B. kristalline Kieselsäure und Calciumcarbonat, da diese vor dem Schmelzen und Extrudieren des Polymers, z.

B. von PET-Granulaten, wobei es sich um Prozesse bei hoher Temperatur handelt, zugesetzt werden müssen. Ein handelsübliches Beispiel für eine solche aufgerauhte dünne PET-Folie ist HOSTAPHAN MP12, das von Diafoil Co. vertrieben wird.

[0040] Des weiteren hat man unerwartet gefunden, daß durch Zugabe eines Aufrauhmittels in der erfindungsgemäßen zusätzlichen Deck-schicht oder in der erfindungsgemäßen dünnen Schicht aus polymerem Harz der nutzbare Belichtungsspielraum des wärmeempfindlichen Endelements erweitert wird. Wird auf den Einsatz eines Aufrauhmittels verzichtet, so ist oft in Vollflächen Trübung zu erkennen, wenn der Belichtungsspielraum unter dem optimalen Wert liegt und dadurch der nutzbare Belichtungsspielraum beschränkt wird. Es wird davon ausgegangen, daß durch Zugabe eines Aufrauhmittels die Trübung ansteigt und dadurch Interferenzphänomene, die der Trübung zugrunde liegen, verringert werden.

[0041] Für die Herstellung eines Thermobildes unter Verwendung des erfindungsgemäßen Elements kommt jeder Laser in Frage, der die Energie für die Erzeugung einer für dieses Bilderzeugungsverfahren ausreichenden Wärmemenge liefern kann. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein kräftiger Infrarotlaser eingesetzt, ganz besonders bevorzugt ein Nd-YLF-Laser.

[0042] Die vorliegende Erfindung wird nun anhand des folgenden Beispiels erläutert, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

BEISPIELE

Beispiel 1

- Herstellung von Mustern

[0043] Der Auftrag einer Wismutschicht durch Aufdampfung im Vakuum auf einen PET-Träger und eines Schutzlaminats, das aus einer Haftschrift und einer PET-Schutzschicht besteht, erfolgt nach dem in der obengenannten EP 0 384 041 beschriebenen Verfahren. Eine zylindrische Vakuumkammer enthält eine elektrische beheizte feuerfeste Schale, die Wismut als Metaldampf quelle enthält. Unter hohem Vakuum (d. h. bei einem Druck von etwa 10^{-2} Pa bis 8×10^{-1} Pa) wird der erhaltene Metaldampf auf eine Bahn aus Polyethylenterephthalat mit einer Stärke von 175 μm gerichtet und in einer Stärke von 300 nm darauf abgesetzt. Die Bahn wird von einer Abwickelrolle zugeführt und über eine Führungswalze gegen eine gekühlte Stützwalze gefördert. Nachdem die Bahn den Bereich, in dem der Metaldampf abgesetzt wird, durchlaufen hat, wird sie aufwärts zu einer Laminierbahn gefördert. Die Laminierbahn ist hergestellt aus einem dreischichtigen Verband bestehend aus (a) einem 23 μm starken trennbaren vorläufigen Träger (aus silikonisiertem PET), (b) einer 8 μm starken selbsthaftenden Haftschrift (auf Acrylatbasis) und (c) einer 12 μm starken Schutzschicht aus PET. Gemäß einem in der obengenannten Patentschrift erläuterten Mechanismus wird zunächst die trennbare Schicht (a) abgezogen, wonach die Schichten (b) und (c) mittels Druckwalzen auf der abgesetzten Wismutschicht laminiert werden.

[0044] Es werden vier verschiedene Muster hergestellt, von denen bestimmte nach den folgenden Spezifikationen (Tabelle 1) mit einer Rückschicht und einer Deckschicht überzogen werden

TABELLE 1

Muster Nr.	rauhe Deckschicht	Rückschicht				
		R _a	R _z	R _a	R _z	
I VM*	nein	0,06	0,52	ja	0,02	0,2
II VM*	nein	0,06	0,52	ja	0,21	2,2
III EM ^o	ja	0,2	1,6	ja	0,21	2,2
IV EM ^o	ja	0,2	1,6	ja	0,03	0,45

* VM = vergleichendes Muster

^o EM = erfindungsgemäßes Muster

[0045] Die erfindungsgemäß benutzte raue Deckschicht (Muster III und IV) hat folgende Zusammensetzung

(ausgedrückt als trockene Substanz pro m²) : Copolyester VITEL 2200 (Bostik Inc.) als Bindemittel in einem Verhältnis von 750 mg/m² und vernetzte Polymethylmethacrylat-perlen (mittlere Teilchengröße 3 µm) in einem Verhältnis von 20 mg/m² als Aufrauhmittel. Die Schicht wird aus einer Methylethylketonlösung, die nach Trocknung entfernt wird, aufgetragen.

[0046] Die Rückschicht enthält folgende Ingredienzien:

- antistatischer Komplex aus Polyethylendioxythiophen und Polystyrolsulfonsäure,
- Polymethylmethacrylatlatex als Bindemittel (0,15– 0,4 µm),
- Polysaccharid KELZAN S (Handelsname von Kelco Co.) als Verdickungsmittel,
- Polyethylenlatex (0,2 µm) PERAPRET PE40 (Handelsname von BASF),
- kolloidale Kieselsäure KIESELSOL 100F (Handelsname von Bayer AG),
- Netzmittel ULTRAVON W (Handelsname von Ciba-Geigy AG).

[0047] Bei den Mustern II und III enthält die Rückschicht des weiteren Polymethylmethacrylatperlen (mittlere Teilchengröße 6 µm) als Aufrauhmittel in einem Verhältnis von 30 mg/m².

[0048] Bei Muster IV enthält die Rückschicht Polymethylmethacrylat-perlen mit einer mittleren Teilchengröße von 3 µm in einem Verhältnis von nur 0,3 mg/m².

[0049] Die Rückschicht wird aus einem Gemisch aus N-Methylpyrrolidon und Isopropanol aufgetragen.

- Auswertung

[0050] Die Qualität der Transporteigenschaften, des Vakuumsaugens und der Wiedergabe von feinen Linien (mit einer Breite von 100 µm oder weniger) wird qualitativ ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet (+ bedeutet gut und - bedeutet schlecht).

TABELLE 2

Muster	Qualität		
	Transport	Vakuumsaugen	Wiedergabe von 100 µm-Linien
I VM*	-	-	-
II VM*	+	-	-
III EM ^o	+	+	-
IV EM ^o	+	+	+

* VM = vergleichendes Muster

^o EM = erfindungsgemäßes Muster

[0051] Es ist deutlich, daß in der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung (Muster IV), in der die Deckschicht eine raue Schicht und die Rückschicht eine glatte Schicht ist, ein wärmeempfindliches Element ohne Transportprobleme und ohne Probleme beim Entlüften des Sandwichverbandes MASTER-TOOL/Ätzreserveschicht erhalten wird, das für die Technologieklasse mit Wiedergabe von feinen Linien geeignet ist.

Beispiel 2

[0052] Muster III des vorigen Beispiels wird als Bezugsbeispiel erneut benutzt. Muster V ist Muster III gleich, jedoch mit der Ausnahme, daß die raue Deckschicht mit Methylethylketon gewegewaschen wird. Muster VI ist Muster III gleich, jedoch mit der Ausnahme, daß eine raue Deckschicht mit Polymethylmethacrylatperlen (500 mg/m²) als Bindemittel und vernetzten Polymethylmethacrylatperlen (mittlere Teilchengröße von 3 µm, 30 mg/m²) benutzt wird.

[0053] Muster VII ist Muster VI gleich, jedoch mit der Ausnahme, daß die raue Deckschicht mit Methylethylketon gewegewaschen wird.

[0054] Alle Muster werden vollflächig (100%) mit einem ELISE-Hochleistungslaser von Barco belichtet. Die Belichtungsenergie wird zwischen 3,5 W und 4,3 W eingestellt. Eine qualitative Auswertung der Trübung (0 bedeutet "nicht trüb", 4 bedeutet "sehr trüb") findet sich in Tabelle 3.

TABELLE 3

Belichtungsenergie (W)	3,5	3,7	3,9	4,1	4,3
Muster III	1	1	0	0	0
Muster V	2-3	2-3	1-2	0-1	0-1
Muster VI	3-4	2-3	1-3	0-2	0-1
Muster VII	4	3	2-3	1-2	0-1

[0055] Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Muster III und VI, d. h. die Muster mit einer rauhen Deckschicht, weniger trüb sind als Muster V bzw. Muster VII. Die Deckschicht ermöglicht eine Erweiterung des Belichtungsraums des Materials.

Patentansprüche

1. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement, enthaltend der Reihe nach:

- (1) einen lichtdurchlässigen Träger,
- (2) eine dünne metallische Aufzeichnungsschicht,
- (3) eine Klebeschicht,
- (4) eine Schicht aus polymerem Harz,

dadurch gekennzeichnet, daß das Element des weiteren eine auf Schicht (4) aufgetragene Schicht (5) mit einer solchen Menge Aufrauhmittel enthält, daß der R_a -Wert der Schicht (5) zumindest $0,08 \mu\text{m}$ und der R_z -Wert der Schicht (5) zumindest $0,6 \mu\text{m}$ beträgt.

2. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der R_a -Wert der Schicht (5) zumindest $0,15 \mu\text{m}$ und der R_z -Wert der Schicht (5) zumindest $1,2 \mu\text{m}$ beträgt.

3. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach Anspruch 1 oder 2, das an der anderen Seite des lichtdurchlässigen Trägers (1) eine Rückschicht (6) mit einem R_a -Wert von höchstens $0,2 \mu\text{m}$ und einem R_z -Wert von höchstens $4 \mu\text{m}$ enthält.

4. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückschicht (6) einen R_a -Wert von höchstens $0,15 \mu\text{m}$ und einen R_z -Wert von höchstens $2 \mu\text{m}$ aufweist.

5. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schicht (5) enthaltene Aufrauhmittel Polymethylmethacrylat ist.

6. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne metallische Aufzeichnungsschicht eine Wismutschicht mit einer Stärke zwischen $0,05$ und $0,6 \mu\text{m}$ ist.

7. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement, enthaltend der Reihe nach:

- (1') einen lichtdurchlässigen Träger,
- (2') eine dünne metallische Aufzeichnungsschicht,
- (3') eine Klebeschicht,
- (4') eine Schicht aus polymerem Harz,

dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (4') eine solche Menge Aufrauhmittel enthält, daß der R_a -Wert der Schicht (4') zumindest $0,08 \mu\text{m}$ und der R_z -Wert der Schicht (4') zumindest $0,6 \mu\text{m}$ beträgt.

8. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der R_a -Wert der Schicht (4') zumindest $0,15 \mu\text{m}$ und der R_z -Wert der Schicht (4') zumindest $1,2 \mu\text{m}$ beträgt.

9. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach Anspruch 7 oder 8, das an der anderen Seite des lichtdurchlässigen Trägers (1') eine Rückschicht (6') mit einem R_a -Wert von höchstens $0,2 \mu\text{m}$ und einem R_z -Wert von höchstens $4 \mu\text{m}$ enthält.

10. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückschicht (6') einen Ra-Wert von höchstens 0,15 µm und einen R_z-Wert von höchstens 2 µm aufweist.
11. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schicht (4') enthaltene Aufrauhmittel Polymethylmethacrylat ist.
12. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne metallische Aufzeichnungsschicht eine Wismutschicht mit einer Stärke zwischen 0,05 und 0,6 µm ist.
13. Verfahren für die Herstellung eines Thermobildes, wobei ein wärmeempfindliches Aufzeichnungselement nach einem der vorstehenden Ansprüche informationsmäßig mit einem Laser bestrahlt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die intensive Laserstrahlung durch einen Infrarotlaser geliefert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen