



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 482 471 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **28.06.95**

Int. Cl.⁸: **B41M 5/00**

Anmeldenummer: **91117523.0**

Anmeldetag: **14.10.91**

Akzeptorelement für Thermosublimationsdruckverfahren.

Priorität: **25.10.90 DE 4033906**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.04.92 Patentblatt 92/18

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 262 228
EP-A- 0 405 248

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

Erfinder: **Bloodworth, Robert**
Isidor-Caro-Strasse 42-44
W-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: **Podszun, Wolfgang**
Roggendorfstrasse 55
W-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: **Uytterhoeven, Herman**
Boslaan 6
B-2820 Bonheiden (BE)

EP 0 482 471 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 ein 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 Verfahren 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.

Als Material für die Farbakzeptorschicht können Polymere aus unterschiedlichen Substanzklassen eingesetzt werden.

So nennt die EP-A 02 34 563 folgende Beispiele von geeigneten Materialien für die Akzeptorschicht:

1. Synthetische Harze mit Esterbindungen, wie Polyester, Polyacrylate, Polyvinylacetat, Styrol-Acrylat-Harze und Vinyltoluol-Acrylat-Harze
2. Polyurethane
3. Polyamide
4. Harnstoff-Harze
5. Synthetische Harze mit anderen hochpolaren Bindungen, wie Polycaprolactam, Styrol-Harze, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere und Polyacrylnitril

In der US 47 05 522 werden Polycarbonat, Polyurethan, Polyester, Polyvinylchlorid, Poly(Styrol-co-Acrylnitril), Polycaprolacton und deren Mischungen für die Farbakzeptorschicht angegeben.

Die EP-A 02 28 066 beansprucht eine Farbakzeptorschicht mit verbesserter Lichtstabilität, die eine Mischung aus Polycaprolacton oder einem linearen aliphatischen Polyester mit Poly(Styrol-co-Acrylnitril) und/oder Bisphenol-A-Polycarbonat enthält.

In der US 47 34 397 wird ein Farbbempfangselement beschrieben, das eine Poly(Styrol-co-Acrylnitril)-Schicht enthält. Diese Schicht wird jedoch nicht als Farbakzeptorschicht sondern als sogenannte "compression layer" genutzt.

Aus der US 47 48 150 ist die Verwendung von Vinylidenchloridcopolymeren als Zwischenschicht zwischen Papierunterlage und Farbakzeptorschicht bekannt.

Die zur Zeit verfügbaren Farbakzeptorschichten erfüllen 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.

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 Farbakzeptormaterial für das Thermosublimationsdruckverfahren mit einem Träger und einer Farbakzeptorschicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Farbakzeptorschicht ein Copolymerisat aus

- a) 15 - 75 Gew.-% Vinylaromat
- b) 5 - 40 Gew.-% (Meth)acrylnitril
- c) 10 - 70 Gew.-% (Meth)acrylsäureester mit 4 bis 18 C-Atomen im Alkoholrest
- d) 0 - 30 Gew.-% weitere Vinylmonomere

enthält, mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur des Copolymerisates mehr als 40 °C und das Gewichtsverhältnis der Komponenten a:b 1:1 bis 4:1 beträgt.

Erfindungsgemäß geeignete Vinylaromaten sind Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Chlorstyrol, p-Chlormethylstyrol und Vinylnaphthalin. Bevorzugt ist Styrol.

Mit der Bezeichnung (Meth)acrylnitril ist sowohl Methacrylnitril als auch Acrylnitril gemeint. Entsprechendes gilt für die Bezeichnung (Meth)acrylsäureester.

Die (Meth)acrylsäureester leiten sich von gegebenenfalls substituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischtaromatisch aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 18 C-Atomen ab. Die aliphatischen Reste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sowie durch Sauerstoff unterbrochen sein.

Als geeignete (Meth)acrylsäureester seien beispielhaft genannt: n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Butylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, Decylacrylat, Decylmethacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 4-tert.-Butylcyclohexylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylme-

thacrylat, Phenylethylacrylat, Phenylethylmethacrylat, Phenylpropylacrylat, Phenylpropylmethacrylat, Phenyl-octylacrylat, Phenylnonylacrylat, Phenylnonylmethacrylat, 3-Methoxybutylmethacrylat, Butoxyethylacrylat, Furfurylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat.

Gut geeignet sind auch Mischungen verschiedener (Meth)acrylate. Bevorzugt sind Mischungen, die 5 anteilmäßig Ethylhexylacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat oder Phenylethylacrylat enthalten.

Als weitere Monomere (Komponente d) eignen sich Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat und Vinyladipat.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten a:b ist wichtig für die Anfärbbbarkeit der erfindungsgemäßen Farbakzeptorschicht. Dieses Verhältnis beträgt 1:1 bis 4:1, vorzugsweise 2:1 bis 4:1.

10 Eine weitere wichtige Kenngröße der Farbakzeptorschicht ist die Glasübergangstemperatur (T_g) des Copolymerisates. Die T_g soll im Bereich von 40 bis 100 °C, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 80 °C, liegen. Die T_g des Copolymerisates ergibt sich aus der Zusammensetzung, wobei die Einstellung der T_g in erster Linie über die Art und die Einsatzmenge der Komponente c) erfolgen kann.

15 Sofern erwünscht, können mit Hilfe der Komponente c) weitere anwendungstechnische Eigenschaften gesteuert werden. Beispielsweise führt die Verwendung von langkettigen Alkyl(meth)acrylaten, wie zum Beispiel Decylmethacrylat oder Dodecylmethacrylat, zu einer verbesserten Adhäsivität des erfindungsgemäßen Farbakzeptormaterials.

Das Molekulargewicht (M_g) der Copolymerisate beträgt ca. 10.000 bis 1.000.000 (Gewichtsmittel). Die molekulare Uneinheitlichkeit ist unkritisch. Typische Werte liegen im Bereich von 2 bis 4.

20 In Tabelle 1 sind Beispiele für bevorzugte Zusammensetzungen des Copolymerisates in Gew.-% angegeben. Diese Beispiele stellen keine Begrenzung der Erfindung dar.

Dabei bedeuten

S: Styrol
AN: Acrylnitril
25 MAN: Methacrylnitril
VDC: Vinylidenchlorid

Tabelle 1

a)	b)	c)	d)
40% S	20% AN	20 % Decylmethacrylat 20 % Phenylethylmethacrylat	-
45% S	20% AN	25 % Decylmethacrylat 10 % Phenylethylmethacrylat	-
45% S	20% AN	20 % Ethylhexylacrylat 15 % Ethylphenylacrylat	-
35 40% S	20% AN	30 % Decylmethacrylat 10 % Furfurylacrylat	-
50% S	25% AN	25 % Ethylhexylacrylat	-
47% S	23% AN	30 % Ethylhexylacrylat	-
50% S	25% AN	25 % Decylmethacrylat	-
54% S	17% AN	29 % Decylmethacrylat	-
40 45% S	20% MAN	35 % Decylmethacrylat	-
40% S	20% AN	25 % Decylmethacrylat	15% VDC
45% S	20% AN	15 % Ethylhexylacrylat	20% VDC
42% S	16% AN	20 % Decylmethacrylat 10 % Furfurylacrylat	12% VDC

45 Zur Herstellung der Copolymerisate sind die an sich bekannten Polymerisationsverfahren, wie z.B. Massepolymerisation, Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation und Emulsionspolymerisation geeignet. Diese Verfahren werden z.B. in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E20 / Teil 1, ausführlich beschrieben. Besonders gut geeignet ist ein Emulsionspolymerisationsverfahren mit Natriumalkylsulfonat als Emulgator und Kaliumperoxidisulfat als Initiator.

50 Als Trägermaterial für die erfindungsgemäße Akzeptorschicht eignen sich sowohl Papiere, insbesondere auch synthetische und polymerbeschichtete 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 55 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.

Die Verarbeitung der Copolymerisate kann aus Lösung oder vorzugsweise wässriger Dispersion erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Aceton, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan,

Ethylacetat, Dichlormethan und Dimethylformamid. Die Lösung oder Dispersion kann durch Gießen oder Rakeln auf den Träger aufgebracht werden.

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

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

Beispiel 1 bis 20

10 Synthese von Copolymerisaten

In einem 1 l-Rührreaktor werden 3,0 g Emulgator (langkettiges Alkylsulfonat), gelöst in 300 g entionisiertem Wasser, vorgelegt. Die Vorlage wird unter Rühren mit 200 Upm unter Stickstoffspülung auf 70 °C erhitzt und mit 25 g des unten angegebenen Monomergemisches versetzt. Durch Zugabe einer Lösung von 15 0,5 g Kaliumperoxidisulfat in 20 g entionisiertem Wasser wird die Polymerisation gestartet. Nach dem Anspringen der Reaktion werden weitere 250 g des Monomergemisches, das zuvor mit 0,05 g Dodecylmercaptan versetzt wurde, und in einem separaten Zulauf eine Lösung von 0,75 g Kaliumperoxidisulfat und 4,0 g Mersolat MK 30 in 200 g Wasser in einem Zeitraum von 6 Stunden zudosiert. Anschließend werden 0,75 g Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 15 g entionisiertem Wasser, zugesetzt und die Temperatur 8 Stunden auf 20 75 °C gehalten. Die nachfolgende Tabelle gibt die Zusammensetzung des Monomergemisches in Gew.-% an.

Dabei bedeuten

DMA: Decylmethacrylat

EHA: Ethylhexylacrylat

25 FA: Furfurylacrylat

PEMA: Phenylethylmethacrylat

Die übrigen Abkürzungen sind bei Tabelle 1 erläutert.

Bsp. Nr.	AN	MAN	S	DMA	EHA	FA	PEMA	VDC
1	20	-	45	35	-	-	-	-
2	23	-	47	30	-	-	-	-
3	35	-	35	30	-	-	-	-
4	17	-	54	29	-	-	-	-
5	25	-	50	25	-	-	-	-
6	23	-	47	-	30	-	-	-
7	17	-	54	-	29	-	-	-
8	25	-	50	-	25	-	-	-
9	-	20	45	35	-	-	-	-
10	20	-	40	30	-	10	-	-
11	20	-	40	25	-	-	15	-
12	20	-	45	25	-	-	10	-
13	20	-	40	20	-	-	20	-
14	18	-	37	25	-	-	20	-
15	20	-	40	-	25	-	-	15
16	20	-	40	25	-	-	-	15
17	20	-	45	20	-	-	-	15
18	20	-	40	-	20	-	-	20
19	20	-	40	20	-	-	-	20
20	20	-	45	-	15	-	-	20

Beispiele 21 bis 44

55 Herstellung und Prüfung von Akzeptorelementen

Die in den Beispielen 1 bis 20 erhaltenen Copolymerisatdispersionen wurden jeweils in zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil wurde mit entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-% eingestellt und

direkt zur Herstellung von Farbempfangsschichten verwendet. Aus dem anderen Teil wurde durch Zugabe einer gesättigten Magnesiumsulfatlösung das Copolymerisat ausgefällt. Das gefällte Copolymerisat wurde gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Methylethylketon (10 Gew.-% Feststoff) gelöst.

5 Die 10 gew.-%igen Copolymerisatdispersionen bzw. Copolymerisatlösungen wurden mit Hilfe einer Rakel in einer Naßfilmdicke von 50 μm auf ein Papier gegossen, das beiderseits mit Polyethylen beschichtet war und auf dessen eine Seite über das Polyethylen zusätzlich eine Gelatineschicht aufgebracht worden war; auf diese Seite wurde die Copolymerisatschicht aufgetragen. Die Beschichtungen wurden bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend 15 min bei 90 °C getempert. Die Trockenschicht-

10 dicken betrugen ca. 4,5 μm . Auf die erhaltenen Empfangselemente wurden mit einem Mitsubishi CP-100 E Videoprinter unter Verwendung der Mitsubishi Farbstoff-Kassette CK-100S Test-Bilder erzeugt. Die Farbintensitäten wurden durch Mikrodensitometrie bestimmt. Die angegebenen Zahlenwerte sind die auf einer schwarzen Fläche des Testbildes ohne Filter gemessenen Schwarz-Weiß-Densitäten.

15 Die Bildschärfe wurde unmittelbar nach dem Druckvorgang, nach dreitägiger Lagerung bei Raumtemperatur sowie nach dreitägiger Lagerung bei 57 °C und 35 % relativer Luftfeuchte optisch beurteilt.

20

25

30

35

40

45

50

55

0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
O
P
Q
R
S
T
U
V
W
X
Y
Z

MEK: Methylalketon
++: sehr gut

55

- 6

d) 0 - 30 Gew.-% weitere Vinylmonomere
enthält, mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur des Copolymerisates mehr als 40 °C und
das Gewichtsverhältnis der Komponenten a:b 1:1 bis 4:1 beträgt.

- 5 2. Farbakzeptormaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Vinylaromat Styrol ist.
3. Farbakzeptormaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat als weiteres Vinylmonomer d) 5 - 25 Gew.-% Vinylidenchlorid enthält.

10 Claims

1. A dye acceptor material for thermosublimation printing comprising a support and a dye acceptor layer, characterized in that the dye acceptor layer contains a copolymer of
 - a) 15 to 75% by weight of an aromatic vinyl compound,
 - 15 b) 5 to 40% by weight of (meth)acrylonitrile,
 - c) 10 to 70% by weight of (meth)acrylates containing 4 to 18 C atoms in the alcohol radical,
 - d) 0 to 30% by weight of other vinyl monomers,with the proviso that the glass transition temperature of the copolymer is above 40 °C and the ratio by weight of component a) to component b) is 1:1 to 4:1.
- 20 2. A dye acceptor material as claimed in claim 1, characterized in that the aromatic vinyl compound is styrene.
3. A dye acceptor material as claimed in claim 2, characterized in that the copolymer contains 5 to 25%
25 by weight of vinylidene chloride as the other vinyl monomer d).

Revendications

1. Matériau accepteur de colorant pour le procédé d'impression par thermosublimation, comportant un support et une couche acceptrice de colorant, caractérisé en ce que la couche acceptrice de colorant contient un copolymère de
 - a) 15-75 % en poids d'un monomère vinylaromatique,
 - b) 5-40 % en poids de(méth)acrylonitrile,
 - c) 10-70 % en poids d'ester(méth)acrylique d'alcool en C₄-C₁₈ et
 - 35 d) 0-30 % en poids d'autres monomères vinyliques,à la condition que la température de transition vitreuse du copolymère soit de plus de 40 °C et que le rapport des constituants a/b soit de 1:1 à 4:1 en poids.
2. Matériau accepteur de colorant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
- 40 3. Matériau accepteur de colorant selon la revendication 2, caractérisé en ce que le copolymère contient comme autre monomère vinylique d) 5-25 % en poids de chlorure de vinylidène.

45

50

55