

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 523 474 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92111298.3**

(51) Int. Cl.⁵: **B41M 5/00**

(22) Anmeldetag: **03.07.92**

(30) Priorität: **16.07.91 DE 4123546**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.01.93 Patentblatt 93/03

W-5090 Leverkusen 1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(72) Erfinder: **Wehrmann, Rolf, Dr.**

Scheiblerstrasse 81

W-4150 Krefeld 1(DE)

Erfinder: **Bloodworth, Robert, Dr.**

Isidor-Caro-Strasse 42-44

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Defieuw, Geert,**

Paterdamiaanlaan 24

B-3010 Kessel 20(BE)

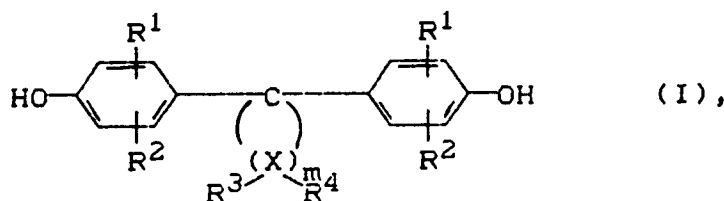
Erfinder: **Uytterhoeven, Herman**

Boslaan 6

B-2820 Bonheiden(BE)

(54) **Farbakzeptorelement für das Thermosublimationsdruckverfahren.**

(57) Bei Verwendung eines Farbakzeptorelementes für das Thermosublimationsdruckverfahren mit einer Farbakzeptorschicht, die ein aus einem Diphenol der Formel I gebildetes Polycarbonat und im übrigen gegebenenfalls ein anderes Polymerharz enthält.



in Formel I bedeuten

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl und C₇-C₁₂-Aralkyl,

X ein Kohlenstoffatom,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7,

R³ und R⁴ für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

EP 0 523 474 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Farbakzeptorelement für das Thermosublimationsdruckverfahren.

Um von video- oder computergespeicherten Bildern Ausdrücke zu machen, existiert eine Reihe von Methoden, von denen das Thermosublimationsdruckverfahren sich auf Grund seiner Vorteile gegenüber anderen Verfahren bei bestimmten Anforderungen als überlegen erwiesen hat. Bei dieser Aufzeichnungsme-

thode wird ein blatt- oder bandförmiges Donormaterial, welches einen sublimationsfähigen Farbstoff enthält, mit einer Farb(stoff)akzeptorschicht in Kontakt gebracht und zur Übertragung des Farbstoffes bildmäßig erwärmt.

Entsprechend der gespeicherten Vorlage erfolgt die Ansteuerung des Thermokopfes und die Übertragung des Farbstoffes aus dem Donormaterial auf das Akzeptorelement. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens 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 gegeben. Ein besonderer Vorteil dieses Druckverfahrens liegt in der Möglichkeit der Feinabstufung von Farbintensitäten.

Farbakzeptorelemente für den Thermosublimationsdruck umfassen gewöhnlich eine Unterlage, z.B. Papier oder transparente Folien, die mit der eigentlichen Farbakzeptorschicht beschichtet ist. Eine Hafts-

schicht kann zwischen Unterlage und Akzeptorschicht angebracht sein.

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

So sind in EP-A-O 234 563 folgende Beispiele von geeigneten Materialien für die Akzeptorschicht genannt:

1. Synthetische Harze mit Esterverbindungen, 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 US-A-4 705 522 werden Polycarbonat, Polyurethan, Polyester, Polyvinylchlorid, Poly(Styrol-co-Acrylnitril), Polycaprolacton und deren Mischungen für die Farbakzeptorschicht angegeben.

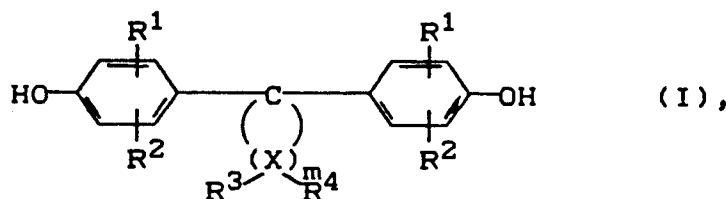
In EP-A-O 228 066 ist eine Farbakzeptorschicht mit verbesserter Lichtstabilität beschrieben, die eine Mischung aus Polycaprolacton oder einem linearen aliphatischen Polyester mit Poly(Styrol-co-Acrylnitril) und/oder Bisphenol-A-Polycarbonatenthält.

In EP-A-O 227 094 wird ein Farbakzeptorelement auf Basis von Bisphenol-A-Polycarbonat beschrieben, das sich bei einem Molekulargewicht des Polycarbonats von größer 25.000 zu Schichten mit besonders geringer Oberflächenrauigkeit verarbeiten läßt. Aus US-A-4 927 803 ist eine Polycarbonatempfangsschicht bekannt, bei der das Polycarbonat aus Bisphenol-A und nicht aromatischen Diolen aufgebaut wird.

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 Thermosublimationsdruckverfahren, das die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweist. Die Aufgabe wird durch die Verwendung eines speziellen Polymers im Farbakzeptorelement gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Farbakzeptorelement für das Thermosublimationsdruckverfahren mit einem Träger und einer darauf befindlichen ein aromatisches Polycarbonat enthaltenden Farbakzeptorschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat mindestens 10 wiederkehrende aus einem Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkan (Diphenol) der Formel I gebildete Struktureinheiten enthält:



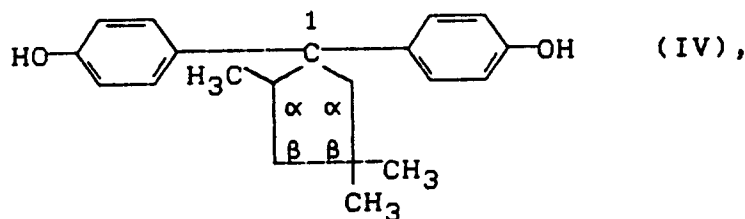
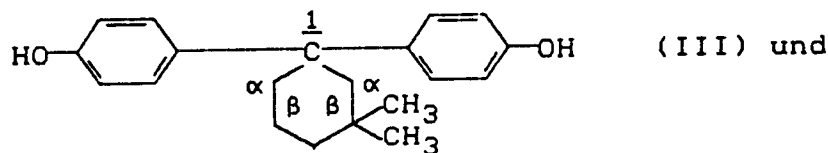
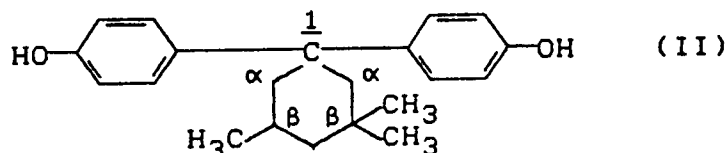
worin bedeuten

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl und C₇-C₁₂-Aralkyl,

X ein Kohlenstoffatom,
 m eine ganze Zahl von 4 bis 7,
 R³ und R⁴ für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

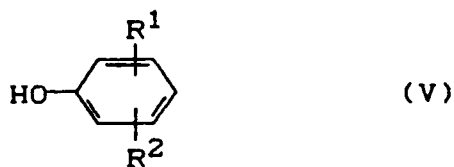
Bevorzugt sind an 1 - 2 Atomen X, insbesondere nur an einem Atom X, R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl. Bevorzugter Alkylrest ist Methyl; die X-Atome in α -Stellung zu dem di-phenyl-substituierten C-Atom (C-1) sind bevorzugt nicht dialkylsubstituiert, dagegen ist die Alkyldisubstitution in β -Stellung zu C-1 bevorzugt.

Bevorzugte Beispiele für verwendete Diphenole sind solche mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest (m = 4 oder 5 in Formel I wie beispielsweise die Diphenole der Formeln



wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (II) besonders bevorzugt ist.

Die Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane der Formel I können in an sich bekannter Weise durch Kondensation von Phenolen der Formel V



und Ketonen der Formel VI



hergestellt werden, wobei in den Formeln V und VI X, R¹, R², R³, R⁴ und m die für Formel I angegebene

Bedeutung haben.

Die Phenole der Formel V sind entweder literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich (siehe beispielsweise für Kresole und Xylenole Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage Band 15, Seiten 61 - 77, Verlag Chemie-Weinheim-New York 1978; für Chlorphenole Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, 1975, Band 9, Seiten 573-582; und für Alkylphenole Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie 1979, Band 18, Seiten 191-214).

Beispiele für geeignete Phenole der Formel V sind:

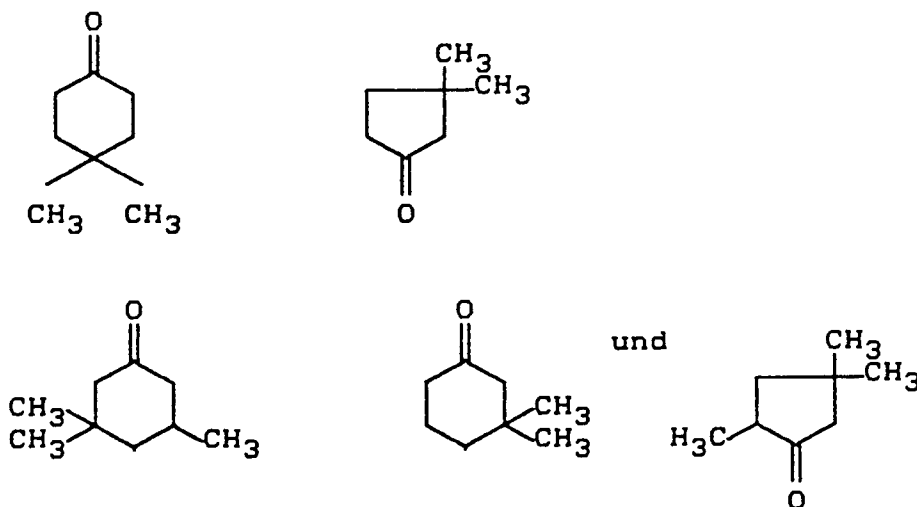
Phenol, o-Kresol, m-Kresol, 2,6-Dimethylphenol, 2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 2-Cyclohexylphenol, Diphenylphenol und o- oder p-Benzylphenole.

Die Ketone der Formel VI sind literaturbekannt, siehe beispielsweise Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 7. Band, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1925 und die entsprechenden Ergänzungsbände 1 bis 4, und J. Am. Chem. Soc. Vol 79 (1957), Seiten 1488, 1490 und 1491; US-PS 2 692 289; Allen et al., J. Chem. Soc., (1954), 2186, 2191 und J Org. Chem, Vol. 38, No. 26, (1973), Seiten 4431 ff; J. Am. Chem. Soc. 87, (1965), Seite 1353 ff, insbesondere Seite 1355. Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Ketonen der Formel VI ist beispielsweise in "Organikum, 15. Auflage, 1977, VEB-Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, beispielsweise Seite 698. beschrieben.

Beispiele für bekannte Ketone der Formel VI sind:

3,3-Dimethylcyclopentanon, 2,2-Dimethylcyclohexanon, 3,3-Dimethylcyclohexanon, 4,4-Dimethylcyclohexanon, 3-Ethyl-3-Methylcyclopentanon, 2,3,3-Trimethylcyclopentanon, 2,4,4-Trimethylcyclopentanon, 3,3,4-Trimethylcyclopentanon, 3,3-Dimethylcycloheptanon, 4,4-Dimethylcycloheptanon, 3-Ethyl-3-methylcyclohexanon, 4-Ethyl-4-methylcyclohexanon, 2,3,3-Trimethylcyclohexanon, 2,4,4-Trimethylcyclohexanon, 3,3,4-Trimethylcyclohexanon, 2,5,5-Trimethylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethylcyclohexanon, 3,4,4-Trimethylcyclohexanon, 2,3,3,4-Tetramethylcyclopentanon, 2,3,4,4-Tetramethylcyclopentanon, 3,3,4,4-Tetramethylcyclopentanon, 2,2,5-Trimethylcycloheptanon, 2,2,6-Trimethylcycloheptanon, 2,6,6-Trimethylcycloheptanon, 3,3,5-Trimethylcycloheptanon, 3,5,5-Trimethylcycloheptanon, 5-Ethyl-2,5-dimethylcycloheptanon, 2,3,3,5-Tetramethylcycloheptanon, 2,3,5,5-Tetramethylcycloheptanon, 3,3,5,5-Tetramethylcycloheptanon, 4-Ethyl-2,3,4-trimethylcyclopentanon, 2-Isopropyl-4,4-dimethylcyclopentanon, 4-Isopropyl-2,4-dimethylcyclopentanon, 2-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexanon, 3-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexanon, 3-Ethyl-4-isopropyl-3-methylcyclopentanon, 4-s-Butyl-3,3-dimethylcyclopentanon, 2-Isopropyl-3,3,4-trimethylcyclopentanon, 3-Ethyl-4-isopropyl-3-methylcyclohexanon, 4-Ethyl-3-isopropyl-4-methylcyclohexanon, 3-s-Butyl-4,4-dimethylcyclohexanon, 3-Isopropyl-3,5,5-trimethylcyclohexanon, 4-Isopropyl-3,5,5-trimethylcyclohexanon, 3,3,5-Trimethyl-5-propylcyclohexanon, 3,5,5-Trimethyl-5-propylcyclohexanon, 2-Butyl-3,3,4-trimethylcyclopentanon, 2-Butyl-3,3,4-trimethylcyclohexanon, 4-Butyl-3,3,5-trimethylcyclohexanon, 3-Isohexyl-3-methylcyclohexanon, 5-Ethyl-2,4-diisopropyl-5-methylcyclohexanon, 2,2-Dimethylcyclooctanon, und 3,3,8-Trimethylcyclooctanon.

Beispiele für bevorzugte Ketone sind



Die Herstellung geeigneter Diphenole (I) ist z.B. in DE-A-3 832 396 beschrieben. Die Diphenole werden zur Herstellung von hochmolekularen thermoplastischen aromatischen Polycarbonaten (erfindungsgemäße

Polycarbonate) verwendet.

Es können sowohl ein Diphenol der Formel I unter Bildung von Homopolycarbonaten als auch mehrere Diphenole der Formel I unter Bildung von Copolycarbonaten verwendet werden.

Außerdem können die Diphenole (I) auch im Gemisch mit anderen Diphenolen, beispielsweise mit denen der Formel HO-Z-OH (VII), zur Herstellung von hochmolekularen, thermoplastischen, aromatischen Polycarbonaten verwendet werden.

Geeignete andere Diphenole der Formel HO-Z-OH (VII) sind solche, in denen Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische Reste oder andere cycloaliphatische Reste als die der Formel I oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

Beispiele für Diphenole (VII) sind

Hydrochinon,

Resorcin,

Dihydroxydiphenyle,

15 Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,

Bis-(hydroxyphenyl)-ether,

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,

20 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,

α,α' -Bis(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Diese und weitere geeignete andere Diphenole sind z.B. in den US-PS 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften (DE-OS) 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 0956, der französischen Patentschrift 1 561 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", beschrieben.

Bevorzugte andere Diphenole sind beispielsweise:

30 4,4'-Dihydroxydiphenyl,

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,

2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,

α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

35 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,

Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,

2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon,

40 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,

1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,

α,α' -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und

2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

45 Besonders bevorzugte Diphenole (VII) sind beispielsweise:

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,

2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,

2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und

50 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Insbesondere ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bevorzugt.

Die anderen Diphenole können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden.

Sofern bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polycarbonate außer den Diphenolen der Formel I sonstige Diphenole eingesetzt werden, beträgt die Menge des Diphenols der Formel I im Diphenolgemisch mindestens 2 mol-%, vorzugsweise mindestens 5 mol-% und insbesondere mindestens 10 mol-%.

Die erfindungsgemäßen hochmolekularen Polycarbonate können nach den bekannten Polycarbonatherstellungungsverfahren hergestellt werden. Dabei können die verschiedenen Diphenole sowohl statistisch als

auch blockweise miteinander verknüpft sein.

Als Verzweiger dienen, falls benutzt, in bekannter Weise geringe Mengen, vorzugsweise Mengen zwischen 0,05 und 2,0 mol-% (bezogen auf eingesetzte Diphenole), an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, insbesondere solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen, um

verzweigte Polycarbonate zu erhalten. Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei

phenolischen Hydroxylgruppen sind

Phloroglucin,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,

1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,

1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,

Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,

2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,

2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol,

2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,

2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,

Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,

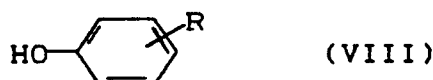
Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,

Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und

1,4-Bis-((4'-,4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Als Kettenabbrecher zur Regelung des Molekulargewichts dienen in bekannter Weise monofunktionelle Verbindungen in üblichen Konzentrationen. Geeignete Verbindungen sind z.B. Phenol, tert.-Butylphenole oder andere Alkyl-C₁-C₇-substituierte Phenole. Zur Regelung des Molekulargewichts sind insbesondere kleine Mengen Phenole der Formel VIII geeignet



worin R einen verzweigten C₈- und/oder C₉-Alkylrest darstellt. Bevorzugt ist im Alkylrest R der Anteil an CH₃-Protonen zwischen 47 und 89 % und der Anteil der CH- und CH₂-Protonen zwischen 53 und 11 %; ebenfalls bevorzugt ist R in o- und/oder p-Stellung zur OH-Gruppe, und besonders bevorzugt die obere Grenze des ortho-Anteils 20 %. Die Kettenabbrecher werden im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 8 mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polycarbonate können vorzugsweise nach dem Phasengrenzflächenverfahren (vgl. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, Seite 33 ff., Interscience Publ., 1964) in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Hierbei werden die Diphenole in wäßrig alkalischer Phase gelöst. Zur Herstellung von Co-Polycarbonaten mit anderen Diphenolen werden Gemische von Diphenolen der Formel I und den anderen Diphenolen eingesetzt. Zur

Regulierung des Molekulargewichtes können Kettenabbrecher zugegeben werden. Dann wird in Gegenwart einer inerten, vorzugsweise Polycarbonat lösenden, organischen Phase mit Phosgen nach der Methode der Phasengrenzflächenkondensation umgesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 0 °C und 40 °C.

Die gegebenenfalls mitzuverwendenden 0,05 bis 2 mol-% an Verzweigern können entweder mit den Diphenolen in der wäßrig alkalischen Phase vorgelegt werden oder in dem organischen Lösungsmittel gelöst vor der Phosgenierung zugegeben werden.

Neben den einzusetzenden Diphenolen können auch deren Mono- und/oder Bis-chlorkohlensäureester mitverwendet werden, wobei diese in organischen Lösungsmitteln gelöst zugegeben werden. Die Menge an Kettenabbrechern sowie an Verzweigern richtet sich dann nach der Molmenge Diphenolat-Struktureinheiten; ebenso kann bei Einsatz von Chlorkohlensäureestern die Phosgenmenge in bekannter Weise entsprechend reduziert werden.

Geeignete organische Lösungsmittel für die Lösung der Kettenabbrecher sowie gegebenenfalls für die Verzweiger und die Chlorkohlensäureester sind beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol, Aceton, Acetonitril sowie Mischungen dieser Lösungsmittel, insbesondere Mischungen aus Methylenchlorid und Chlorbenzol. Gegebenenfalls können die verwendeten Kettenabbrecher und Verzweiger im gleichen Solvens gelöst werden.

Als organische Phase für die Phasengrenzflächenpolykondensation dient beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol sowie Mischungen aus Methylenchlorid und Chlorbenzol.

Als wäßrige alkalische Phase dient beispielsweise wäßrige NaOH-Lösung.

Die Herstellung der Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren kann in üblicher Weise durch Katalysatoren wie tertiäre Amine, insbesondere tertiäre aliphatische Amine wie Tributylamin oder Triethylamin katalysiert werden; die Katalysatoren können in Mengen von 0,05 bis 10 mol-%, bezogen auf die Molmenge an Diphenol eingesetzt werden. Die Katalysatoren können vor Beginn der Phosgenierung oder während oder auch nach der Phosgenierung zugesetzt werden.

Die Isolierung der erfindungsgemäßen Polycarbonate erfolgt in bekannter Weise.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polycarbonate können auch nach dem bekannten Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten "Pyridinverfahren" sowie nach dem bekannten Schmelzumesterungsverfahren unter Verwendung von beispielsweise Diphenylcarbonat anstelle von Phosgen hergestellt werden. Auch hier werden die erfindungsgemäßen Polycarbonate in bekannter Weise isoliert.

Die Polycarbonate haben bevorzugt Molekulargewichte $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel, ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) von mindestens 5 000, besonders bevorzugt von 8 000 bis 200 000 und insbesondere von 10 000 bis 80 000.

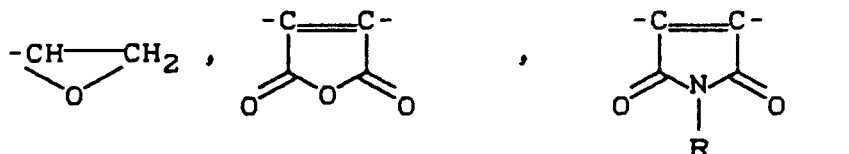
Polycarbonate auf Basis von cycloaliphatischen Bis-phenolen sind grundsätzlich bekannt und z.B. in EP-A-0 164 476, DE-A-33 45 945, DE-A-20 63 052, FR-A-14 27 998, WP 80 00 348, BE 785 189 beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polycarbonate haben höhere Glasübergangstemperaturen als reines BPA. Hohe Glasübergangstemperaturen wirken sich positiv auf die nicht erwünschte Lateraldiffusion (bleeding) aus. Aufgrund ihrer höheren Glasübergangstemperatur eignen sich Farbakzeptorelemente mit den erfindungsgemäßen Polycarbonaten beispielsweise für die Herstellung von Farbfiltern nach dem Thermosublimationsdruckverfahren, wie beschrieben in EP-A-O 391 303. Durch den höheren Anteil von Alkylgruppen wird weiterhin eine verbesserte Löslichkeit der Polycarbonate erreicht. So sind die in den Beispielen 1 bis 4 angeführten Polycarbonate in den ökologisch unbedenklichen Lösungsmitteln MEK oder Butylacetat löslich, was einen deutlichen Vorteil gegenüber reinem BPA-Polycarbonat darstellt.

Durch den höheren Anteil von cycloaliphatischen Gruppen - verglichen mit reinem BPA-PC - könnte eine bessere Kompatibilität mit anderen aliphatischen Produkten wie Blendpartnern oder niedermolekularen Weichmachern oder auch mit den im Druckprozeß übertragenen Farbstoffen erreicht werden.

Die Polycarbonate können auch in Mischungen mit anderen bekannten Harzen für Farbakzeptorschichten eingesetzt werden; z.B. können die nachstehenden Polymere a) bis e) alleine oder als Mischungen von mehreren in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polycarbonaten als Farbempfangsmaterial verwendet werden.

- a) Polymere, die Esterbindungen enthalten: z.B. Polyester, Polyacrylester, Polycarbonate, Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Styrol-Acrylate, Methylstyrol-Acrylate.
- b) Polymere, die Urethanbindungen enthalten: z.B. Polyurethane, Polyesterurethane.
- c) Polymere, die Amidbindungen enthalten: z.B. Polyamide, Polyesteramide.
- d) Polymere, die Harnstoffbindungen enthalten: z.B. Polyharnstoffe.
- e) Polymere, die andere hochpolare Bindungen enthalten, wie z.B. Polycaprolacton, Polystyrole, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril, Polyether, Polysulfone, Polyetherketone, Polyhydantoin, Polyimide, Styrol-MSA-Copolymere, Cellulosederivate.
- f) Polymere, die funktionelle, gegebenenfalls zu Vernetzungsreaktionen befähigte Gruppen enthalten wie z.B. -OH, -NH₂, -NHR, -COOH, -SH, -NCO,



sowie Polymere, die durch Vernetzungsreaktionen solcher funktioneller Gruppen erhalten worden sind.

Beispiele für solche Harze sind z.B. beschrieben in EP-A-O 227 094, EP-A-O 228 066, EP-A-O 133 011, EP-A-O 133 012, EP-A-O 144 247 oder EP-A-O 368 320.

In den Fällen, in denen die erfindungsgemäß verwendeten Polycarbonate in Kombination mit anderen oben erwähnten Harzen in der Farbakzeptorschicht verwendet werden, beträgt der Anteil der anderen Harze

zwischen 0 und 98 Gew.-% der gesamten Mischung.

Hochsiedende Lösungsmittel oder Weichmacher können ebenfalls der Farbakzeptorschicht zugesetzt werden. Sie können z.B. für eine homogenere Diffusion bzw. Verteilung der übertragenen Farbstoffe sorgen.

Als Weichmacher können beispielsweise Dimethylphthalat/isophthalat, Diethylphthalat/isophthalat, 5 Dipropylphthalat/isophthalat, Dibutylphthalat/isophthalat, Dihexylphthalat/isophthalat, Diethylhexylphthalat/isophthalat, Diphenylphthalat/isophthalat, Dioctylphthalat/isophthalat, Didecylphthalat/isophthalat, Diisodecylphthalat/isophthalat bzw. die jeweiligen Terephthalate verwendet werden. Auch gemischte Ester wie Benzylbutylphthalat/isophthalat, Benzyl-octyladipat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat sowie Alkylsulfonsäureester sind neben Adipinsäurepolyestern und anderen aliphatischen Polyestern als Weichmacher gut geeignet. 10

Desweiteren seien Fettalkohole, -amine und -säuren sowie deren Derivate wie z.B. Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearylamin, Myristinsäure, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Glycerinmonostearat, Pentaerythritpartialester, Pentaerythrittristearat genannt.

Brauchbare Vertreter dieser Verbindungen sind z.B. angeführt in JP 62/174 754, JP 62/245 253, JP 15 61/209 444, JP 61/200 538, JP 62/136 646, JP 62/30 274, US 4 871 715.

Der Farbakzeptorschicht können z.B. zur Erhöhung der Bildschärfe oder zur Verbesserung des Weißheitsgrades Pigmente oder Mischungen mehrerer Pigmente, wie z.B. Titandioxid, Zinkoxid, Kaolin, Ton, Calciumcarbonat oder Aerosil, zugegeben werden.

Zur weiteren Steigerung der Lichtstabilität des übertragenen Bildes können, falls notwendig, verschiedene 20 Arten von Additiven, wie z.B. UV-Absorber, Lichtstabilisatoren oder Antioxidantien, zugesetzt werden.

Die Farbakzeptorschichten der vorliegenden Erfindung können ein Gleitmittel zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, vornehmlich zwischen Donor- und Akzeptorelement, enthalten. Beispielsweise können feste Wachse wie Polyethylenwachs, amidische Wachse oder Teflonpulver eingesetzt werden, aber auch gegebenenfalls fluorhaltige Tenside, Paraffin-, Silicon- oder fluorhaltige Öle oder siliconhaltige Copolymere 25 wie Polysiloxanpolyethercopolymere. Es können auch reaktive, modifizierte Silicone eingesetzt werden. Derartige Produkte können Carboxyl-, Amino- und/oder Epoxidgruppen enthalten und bei entsprechender Kombination von z.B. Amino- und Epoxysilicon zu vernetzten Gleitschichten führen.

Das genannte Gleitmittel kann auch als separate Beschichtung, als Dispersion oder aus einem geeigneten Lösemittel gegebenenfalls als "Topcoat" aufgebracht werden. Die Dicke einer solchen Schicht 30 beträgt dann vorzugsweise 0,01 bis 5 μm , besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 2 μm .

Als Träger für die Farbakzeptorschichten können verschiedene Materialien verwendet werden. Es ist möglich, transparente Filme wie z.B. Polyethylenterephthalat-, Polycarbonat-, Polyethersulfon-, Polyolefin-, Polyvinylchlorid-, Polystyrol-, Cellulose- oder Polyvinylalkoholcopolymer-Filme einzusetzen. Natürlich kommen auch reflektierende Unterlagen wie die verschiedensten Arten von Papieren wie z.B. Polyolefinbe- 35 schichtetes Papier oder pigmentierte Papiere zum Einsatz. Auch Lamine aus den obengenannten Materialien sind anwendbar. Typische Kombinationen stellen Lamine aus Cellulosepapier und synthetischem Papier oder Cellulosepapier und Polymerfilme oder Polymerfilme und synthetischem Papier oder auch weitere Kombinationen dar.

Die Träger sorgen für die notwendige mechanische Stabilität des Farbakzeptorelements. Wenn die 40 Farbakzeptorschicht über eine ausreichende mechanische Stabilität verfügt, kann auf einen zusätzlichen Träger verzichtet werden.

Die Farbakzeptorschichten der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise Gesamtschichtdicken von 0,3 bis 50 μm , besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 μm , wenn ein Träger der oben beschriebenen Art verwendet wird bzw. wenn auf diesen verzichtet wird, von 3 bis 120 μm . Die Farbakzeptorschicht kann aus 45 einer Einzelschicht bestehen, es können aber auch zwei oder mehrere Lagen auf den Träger aufgebracht werden. Bei der Verwendung von transparenten Trägern kann eine beidseitige Beschichtung zur Erhöhung der Farbintensität vorgenommen werden, wie z.B. in der europäischen Patentanmeldung 90 200 930.7 beschrieben.

Das Farbakzeptorelement der vorliegenden Erfindung kann auch verschiedene Zwischenschichten 50 zwischen Unterlage und Farbstoffempfangsschicht enthalten. Abhängig von den spezifischen Eigenschaften des verwendeten Materials kann die Zwischenschicht als federndes Element (elastische Schicht), als Sperrschicht für den übertragenen Farbstoff oder auch als Haftschicht jeweils abhängig von der speziellen Anwendung wirken. Als Material kommen z.B. Urethan-, Acrylat- oder Olefinharze, aber auch Butadienkautschuke oder Epoxide in Frage. Eine Zwischenschicht kann beispielsweise auch ein Polymer mit einem 55 anorganischen aus Silizium-, Titan- oder Zirkonoxid bestehenden Polymergerüst enthalten, wie beispielsweise beschrieben in US-A-4 965 238, US-A-4 965 239, US-A-4 965 241. Die Dicke dieser Zwischenschicht liegt üblicherweise zwischen etwa 1 bis 2 und 20 μm . Diffusionssperrschichten haben die Aufgabe, die Diffusion der übertragenen Farbstoffe in den Träger zu verhindern. Materialien, die diese Aufgabe erfüllen,

können in Wasser oder in organischen Lösemitteln oder in Mischungen löslich sein, vorzugsweise jedoch in Wasser. Geeignete Materialien sind z.B. Gelatine, Polyacrylsäure, Maleinsäureanhydridcopolymere, Polyvinylalkohol oder Celluloseacetat.

Die gegebenenfalls vorhandenen zusätzlichen Schichten wie elastische Schicht, Diffusionssperrschicht, Haftschrift usw. sowie die eigentliche Farbakzeptorschicht können z.B. Silikat-, Ton-, Aluminiumsilicat-, Calciumcarbonat-, Calciumsulfat-, Bariumsulfat-, Titandioxid-, Aluminiumoxidpulver enthalten.

Das Bildakzeptorelement der vorliegenden Erfindung kann auch vorder- oder rückseitig auf die übliche Art und Weise antistatisch ausgerüstet sein. Es kann ferner mit Markierungen, vorzugsweise auf der Rückseite des Trägers, versehen sein, um eine genaue Positionierung während des Druckprozesses zu erreichen.

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

Die in einem Thermosublimationsdrucker erhaltenen Farbbilder zeichnen sich durch hohe Auflösung, hohe Farbdichten, hohe Brillanz und gute Langzeitstabilität aus.

Die Herstellung der das erfindungsgemäße Polycarbonat enthaltenden Farbakzeptorschichten erfolgt üblicherweise aus Lösung. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Methylethylketon (MEK), Butylacetat, Methylenchlorid, Chlorbenzol, Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxolan. Die Lösung kann durch Gießen oder Rakeln auf den Träger aufgebracht werden.

Beispiele

Gemäß dem Verfahren DE-A-3 832 396 wurden Polycarbonate entsprechend den in Tab. 1 angegebenen Gewichtsteilen Bisphenol A (BPA) und Diphenol aus 3,3,5-Trimethylcyclohexanon (TMC-Diphenol) hergestellt.

Tabelle 1

Beispiel	BPA	TMC-Diphenol
1	65	35
2	55	45
3	45	55
4	-	100

Beispiele für Farbempfangsschichten

a) Polycarbonat mit niedermolekularen Weichmachern Aus den erhaltenen Polycarbonaten wurden 10%ige Lösungen in MEK hergestellt. Die Lösungen wurden mit Hilfe einer Rakel in einer Naßfilmdicke von 20 µm auf ein Papier gegossen, das beidseitig mit Polyethylen beschichtet war und auf dessen eine Seite über das Polyethylen zusätzlich eine Gelatineschicht aufgebracht worden war. Auf diese Seite wurde eine Schicht aufgetragen. Die Beschichtungen wurden im Umlufttrockenschrank bei 70 °C 30 min getrocknet. Anschließend wurde eine 0,5%ige Lösung in Ethanol von Tego Glide 410 (Firma Goldschmidt) mit einer Naßfilmdicke von 24 µm aufgebracht und im Umlufttrockenschrank bei 70 °C getrocknet.

Auf die erhaltenen Farbstoffempfangselemente wurden mit einem Mitsubishi CP-100 E Videoprinter unter Verwendung der Mitsubishi-Farbstoffkassette CK-100 S Testbilder erzeugt.

	Bei- spiel	PC-1 (Gew.-%)	Additiv Gew.-%
5	5	66 2/3	33 1/3 Glycerinmonostearat
	6	90	10 "
	7	66 2/3	33 1/3 Pentaerthrittetrastearat
10	8	90	10 "
	9	90	10 Alkylsulfonsäureester
15	10	90	10 Benzyloctyladipat
	11	90	10 Benzylbutylphthalat
	12	90	10 Dioctylphthalat
20	13	90	10 Diisodecylphthalat
	14	90	10 Diphenylkresylphosphat
25	15	90	10 Diphenyloctylphosphat

PC-1 = Polycarbonat (PC) aus Beispiel 4

30 b) Mischungen aus Polycarbonat und anderen Thermoplasten (Verarbeitung wie unter a) beschrieben)

	Bei- spiel	PC-1 (Gew.-%)	Additiv Gew.-%
35	16	90	10 Polycaprolacton
	17	66 2/3	33 1/3 "
40	18	90	10 Adipinsäurepolyester
	19	90	10 Phthalsäurepolyester

45 Die Farbakzeptorschicht der Beispiele 5 bis 19 zeichnen sich durch erhöhte Farbdichte, verringerte Klebeneigung und gute Stabilität gegenüber Temperungsbedingungen aus.

c) Mischungen von Polycarbonat mit mehreren Komponenten (Verarbeitung wie unter a) beschrieben; Angaben in Gew.-%)

50

55

Bsp.	PC-1	PC-2	Vynlite VAGD	Desmodur VL	Tegomer H SI 2110
20	17	-	67	13	3
21	34	-	50	13	3
22	50	-	34	13	3
23	-	17	67	13	3
24	-	34	50	13	3
25	-	50	34	13	3
PC-2 = Polycarbonat (PC) aus Beispiel 1					

Vynlite VAGD ist ein OH-gruppenhaltiges PVC-Mischpolymerisat der Union Carbide, OH-Gehalt 2,3 Gew.-%.

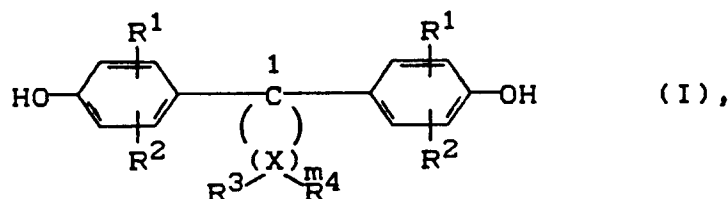
Desmodur VL ist ein aromatisches Polyisocyanat auf Basis Diphenylmethandiisocyanat der Fa. Bayer AG, NCO-Gehalt ca. 31,5 Gew.-%.

Tegomer H SI 2110 ist ein hydroxy-funktionelles Silicon der Fa. Goldschmidt.

Die Farbakzeptorschichten der Beispiele 20 bis 25 zeichnen sich durch hohe Farbdichten, geringe Klebeneigung und sehr gute Stabilität nach Temperung aus.

Patentansprüche

1. Farbakzeptorelement für das Thermosublimationsdruckverfahren mit einem Träger und einer darauf befindlichen ein aromatisches Polycarbonat enthaltenden Farbakzeptorschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat mindestens 10 wiederkehrende aus einem Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkan der Formel I gebildete Struktureinheiten enthält:



worin bedeuten

- R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl und C₇-C₁₂-Aralkyl,
- X ein Kohlenstoffatom,
- m eine ganze Zahl von 4 bis 7,
- R³ und R⁴ für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

2. Farbakzeptorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat aus einem Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkan der Formel I gebildet ist oder aus einem Diphenolgemisch, in dem das Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkan der Formel I in einer Menge von mindestens 2 mol-% enthalten ist.
3. Farbakzeptorelement nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbakzeptorschicht außer dem aus einem Bis-(hydroxyphenyl)cycloalkan gebildeten Polycarbonat mindestens ein weiteres Polymer enthält, das Ester-, Ether-, Urethan-, Amid-, Harnstoff-, Carbonat- und/oder polymerisierte Vinylverbindungen und/oder funktionelle, gegebenenfalls zu Vernetzungsreaktionen befähigte Gruppen enthält.
4. Farbakzeptorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkan der Formel I gebildete Polycarbonat in der Farbakzeptorschicht in einer Menge von mindestens 2 Gew.-% enthalten ist.

5. Farbakzeptorelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbakzeptorschicht außerdem niedermolekulare als Weichmacher wirkende Verbindungen enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 1298

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	US-A-4 927 803 (D.B.BAILEY ET AL) * Ansprüche 1-18 * -----	1-5	B41M5/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 14 OKTOBER 1992	Prüfer FOUQUIER J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ***** & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			