



Veröffentlichungsnummer: **0 590 322 A2**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **93113782.2**

Int. Cl.⁵: **B41M 5/00**

Anmeldetag: **28.08.93**

Priorität: **01.10.92 DE 4233018**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.94 Patentblatt 94/14

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: **Felix Schoeller jr. Papierfabrik
GmbH & Co. KG
Burg Gretesch
D-49086 Osnabrück(DE)**

Erfinder: **Graumann, Jürgen, Dipl.-Ing.
Hammerweg 10
D-49090 Osnabrück(DE)**

Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.
Patentanwalt et al
Bergiusstrasse 2b
D-30655 Hannover (DE)**

Trägermaterial für ein Bildempfangsmaterial für thermische Farbstoffdiffusionsübertragung.

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials für ein Bildempfangsmaterial für thermische Farbstoffdiffusionsübertragung, bestehend aus einem Träger und einer Mikrokugeln enthaltenden Zwischenschicht, wobei die Zwischenschicht ein filmbildendes Bindemittel mit einer minimalen Filmbildungstemperatur von mindestens 25 °C und ein Pigment in Form von hohlen polymeren Mikrokugeln enthält, wobei die Mikrokugeln einen Innenraum aufweisen, dessen Volumen zwischen 10 und 55 % des gesamten Kugelkörpers aufweist.

EP 0 590 322 A2

Die Vorliegende Erfindung betrifft ein Trägermaterial für ein Bildempfangsmaterial für thermische Farbstoffdiffusionsübertragung (Dye Diffusion Thermal Transfer, D2T2), das einen Träger und eine Zwischenschicht enthält.

In den letzten Jahren wurde ein Verfahren der thermischen Farbstoffdiffusionsübertragung entwickelt, welches die Wiedergabe eines elektronisch erzeugten Bildes in Form einer "Hardcopy" ermöglicht. Das Prinzip eines solchen Verfahrens ist wie folgt. Ein digitales Bild wird hinsichtlich der Grundfarben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz aufbereitet und in entsprechende elektrische Signale umgewandelt, die dann in Wärme mittels eines Thermokopfs umgesetzt werden. Durch die Wärmeeinwirkung sublimiert der Farbstoff aus der Donorschicht eines im Kontakt mit dem Empfangsmaterial stehenden Farbbandes (Farbblattes) und diffundiert in die Empfangsschicht hinein.

Ein Empfangsmaterial für thermische Farbstoffübertragung besteht in der Regel aus einem Träger mit auf dessen Vorderseite aufgebracht Empfangsschicht. Außer der Empfangsschicht werden oft noch andere Schichten auf die Vorderseite des Trägers aufgebracht. Dazu gehören beispielsweise Zwischenschichten wie Sperr-, Trenn-, Haftsichten u.ä. oder Schutzschichten.

Als Träger kann eine Kunststoffolie, z. B. Polyesterfilm oder ein beschichtetes Papier dienen.

Die Hauptkomponente der Empfangsschicht ist in der Regel ein thermoplastisches Harz, das eine Affinität zum Farbstoff aus dem Farbband aufweist. Hierfür können z.B. Kunststoffe mit Esterverbindungen (Polyesterharze, Polyacrylsäureesterharze, Polycarbonatharze, Polyvinylacetatharze und Styrolacrylatharze), Kunststoffe mit Amidbindungen (Polyamidharze) sowie Mischungen der aufgeführten Harze verwendet werden. Es können aber auch Copolymere eingesetzt werden, die als Hauptbestandteil mindestens eine der oben genannten Strukturen aufweisen, z.B. Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer.

Um Bilder hoher Qualität hinsichtlich optischer Dichte, Farbton (Gradationsreproduzierbarkeit) und Auflösung zu erreichen, werden an die Empfangsmaterialien folgende Anforderungen gestellt:

- glatte Oberfläche
- Hitzestabilität
- Lichtstabilität
- gute Farbstofflöslichkeit
- gute Kratz- und Abriebfestigkeit
- "anti-blocking"-Eigenschaften (kein Kleben)

Es ist bekannt, daß trotz Erreichung der oben genannten Eigenschaften qualitativ minderwertige Bilder entstehen können, was auf einen mangelnden Kontakt des Thermokopfs zur gegenüberliegenden Transportwalze im Printer zurückzuführen ist und sich in unbedruckten Stellen äußert. Um diesem Effekt vorzubeugen, wird an das Empfangsmaterial eine weitere Anforderung gestellt, bei der es sich um eine sog. Weichheit (Softness) handelt.

Ein weiches anschniegsames Empfangsmaterial kann z.B. durch das Aufbringen einer die Funktion einer Polsterschicht erfüllenden Zwischenschicht hergestellt werden.

Dieses Problem soll in JP 62-146 693 durch das Aufbringen einer aus Styrol/Butadien- oder Vinylacetat-Latex bestehender Polsterschicht gelöst werden.

In einer anderen Patentschrift J 02-274 592 wird eine Zwischenschicht aus aufgeschäumtem Polypropylen aufgetragen.

Das gleiche Problem soll in einer weiteren Patentschrift J 03-092 382 durch das Auftragen einer mikroporösen Harz-Zwischenschicht gelöst werden.

Ferner ist bekannt (J 03-110 195), in eine Polsterschicht einen kugelförmigen Füller, wie z.B. Polypropylen einzuarbeiten.

In der DE 39 34 014 wird ein Empfangsmaterial vorgeschlagen, in dem eine poröse hitzeisolierende Schicht, die makromolekulare Mikrokugeln in Form von hohlen Harzteilen und/oder heterogenen Harzteilen enthält, auf ein Substrat aufgetragen wird.

Nachteilig an diesem Empfangsmaterial ist die Porosität der Zwischenschicht. Dadurch können Farbstoffe aus der Empfangsschicht ins Innere der Unterlage eindringen, und das übertragene Bild erscheint unscharf.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Trägermaterial für ein Bildempfangsmaterial für thermische Sublimationsverfahren zur Verfügung zu stellen, welches unabhängig von der Art und der Zusammensetzung der Bildempfangsschicht das Drucken von Bildern mit hoher Farbdichte und Auflösung bei gleichmäßiger Farbverteilung in der Fläche und ohne unbedruckte Stellen ermöglicht.

Die Aufgabe wird durch eine Zwischenschicht gelöst, die ein filmbildendes Bindemittel mit einer minimalen Filmbildungstemperatur (MFFT) von mindestens 25 °C und ein Pigment in Form von hohlen polymeren Mikrokugeln enthält, wobei die Mikrokugeln einen Innenraum aufweisen, dessen Volumen zwischen 10 und 55 % des gesamten Kugelkörpers beträgt. Insbesondere sind Mikrokugeln geeignet,

deren Innenraum-Volumen 12,5 - 25 % des gesamten Kugelkörpers beträgt.

Die hohlen Mikrokugeln weisen einen Durchmesser von 0,4 bis 1 μm auf, vorzugsweise 0,4 bis 0,6 μm .

Die erfindungsgemäße Zwischenschicht wird auf ein polyolefinbeschichtetes Basispapier, insbesondere polyethylenschichtetes oder polypropylenbeschichtetes Basispapier aufgetragen.

5 Das Material der hohlen Mikrokugeln ist ausgewählt aus Styrol-, Acryl- und/oder Styrol/AcrylCopolymer-Harzen.

Es hat sich entgegen den zu erwartenden Effekten überraschenderweise gezeigt, daß bei einer Menge von 4 bis 30 Gew.-% Mikrokugeln in der Zwischenschicht eine hohe Auflösung der übertragenen Bilder sowie deren gleichmäßiges Erscheinungsbild ohne unbedruckte Stellen zu erreichen ist.

10 Darüber hinaus wird durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Mikrokugeln eine gute Opazität des mit der Zwischenschicht beschichteten Materials erreicht, was zusätzlich die üblichen Rückseiten-Markierungen unsichtbar macht.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Zwischenschicht wird eine gute Sperrwirkung zwischen Empfangsschicht und dem polyolefinbeschichteten Papierträger erreicht. Dadurch können Farbstoffe bei 15 Wärmeeinwirkung nicht in die Papierunterlage diffundieren und von Stoffen aus der Polyolefinbeschichtung und dem Papier weitergeschleppt werden, was sich durch eine unscharfe Bilderscheiung äußert.

Das in der erfindungsgemäßen Zwischenschicht verwendete filmbildende Bindemittel mit einer minimalen Filmbildungstemperatur von mindestens 25 °C ist ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Harz aus der Gruppe der Acrylnitril-, Acrylsäureester-, Vinylchlorid-, Vinylacetat-, Vinylidenchlorid-, Polyamid-, Uret- 20 han-Homopolymere oder - Copolymere sowie Mischungen aus diesen Harzen.

Besonders vorteilhaft hat sich eine Mischung erwiesen, welche neben den aufgeführten Bindemitteln stets Polyvinylidenchlorid enthält, wie z. B. eine Mischung aus Acrylat-Copolymer und Polyvinylidenchlorid, deren minimale Filmbildungstemperatur ca. 26 °C beträgt.

Außerdem kann die Zwischenschicht noch andere Zusatzstoffe wie Dispergierhilfsmittel, Trennmittel, 25 Farbstoffe u.ä. Hilfsmittel enthalten.

Die Zwischenschicht wird als eine wäßrige Dispersion mit Hilfe aller gebräuchlichen Auftrags- und Dosierungsverfahren wie z. B. Rakel-, Walzen-, Bürsten-, Gravur- oder Nipp-Verfahren auf den Träger aufgetragen und anschließend getrocknet. Die Auftragsmenge der getrockneten Schicht beträgt 0,5 - 50 g/m², insbesondere aber 2 - 10 g/m².

30 In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung wird auf die Rückseite des Empfangsmaterials eine Schicht aufgetragen, die das Abdrücken der Bilder auf die Rückseite des Materials verhindert. Diese Rückseitenschicht kann Bindemittel wie Stärke, Gelatine und andere Hilfsstoffe, wie z. B. Pigmente enthalten.

Die Erfindung wird mit Hilfe der nachfolgenden Beispiele erläutert.

35

Beispiel 1

Für die Beschichtung wurde ein beidseitig polyethylenbeschichtetes Basispapier eingesetzt. Dieses Papier ist gekennzeichnet durch:

40

45

50

55

Flächengewicht: 180 g/cm²

5

10 **PE-Vorderseite:**

LDPE d = 0,924 g/cm³ 32,2 Gew.-%

HDPE d = 0,950 g/cm³ 50,0 Gew.-%

15 TiO₂-Masterbatch: MFI = 8,5 15,0 Gew.-%

Farb-Masterbatch:

20 10% Ultramarinblau +90%LDPE MFI = 5 1,7 Gew.-%

40% Kobaltblau +60%LDPE MFI =12 1,1 Gew.-%

Auftragsmenge: 17,5 g/m²

25

30 **PE-Rückseite:**

LDPE d = 0,915 MFI = 8,0 25 Gew.-%

LDPE d = 0,923 MFI = 4,4 33 Gew.-%

35 HDPE d = 0,950 MFI = 7,0 42 Gew.-%

Auftragsmenge: 17,5 g/m²

40 Die Vorderseite des auf Seite 7 beschriebenen Basispapiers wurde mit einer wäßrigen Dispersion folgender Zusammensetzung beschichtet und anschließend getrocknet:

45

50

55

Bestandteile	Zusammensetzung, Gew.-%					
	1a	1b	1c	1d	1e	1f
Vinylchlorid/Vinylacetat 50 %-ig in Wasser MFFT = 26°C (30 Teile Vinnol 50 + 70 Teile Vinnol 50/25C)	95	95	70	50	95	95
Hohle Mikrokugeln mit einem Innenraum-Volumen/ Gesamtolumen-Verhältnis von:						
A ca. 13 % 40 %-ig in Wasser (Ropaque OP-90 Fa. Rohm & Haas)	5	5	30	50	-	-
B ca. 22 % 40 %-ig in Wasser (Ropaque OP-84 Fa. Rohm & Haas)	-	-	-	-	5	-
C ca. 51 % 40 %-ig in Wasser (Ropaque HP-91 Fa. Rohm & Haas)	-	-	-	-	-	5
Auftragsmenge, g/m ²	4	8	8	8	8	8

Sonstige Versuchsbedingungen

- Maschinengeschwindigkeit	130 m/min
- Trocknungstemperatur	110 ° C
- Trocknungszeit	10 sek

Auf das mit der beschriebenen Zwischenschicht versehene Material wurde eine Empfangsschicht folgender Zusammensetzung aufgetragen:

Vinylchlorid/Vinylacetat 50 %ig in Wasser	50 Gew.-%
Vinylchlorid/Acrylsäuremethylester 50 %ig in Wasser	50 Gew.-%

- 5 Die Auftragsmenge der Empfangsschicht betrug 6 g/m².
Das auf diese Weise erhaltene Empfangsmaterial wurde unter Anwendung des thermischen Bildübertragungsverfahrens bedruckt und anschließend analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 2

- 10 Ein PE-beschichtetes Basispapier wie im Beispiel 1 wurde mit einer wäßrigen Dispersion folgender Zusammensetzung beschichtet:

Bestandteile	Zusammensetzung, Gew.-%	
	2a	2b
Acrylat-Copolymer 40 %ig in Wasser MFFT = 30 ° C (Primal HG 44, Rohm & Haas)	95	70
Polyvinylidenchlorid 55 %ig in Wasser MFFT = 18 ° C (Diofan 233 D, BASF)	-	25
Hohle Mikrokugeln Typ A	5	5
Auftragsmenge, g/m ²	8	8

- 25 Das auf diese Weise hergestellte Trägermaterial wurde mit einer Bildempfangsschicht wie im Beispiel 1 beschichtet, anschließend bedruckt und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 3

- 30 Ein polypropylenbeschichtetes Basispapier wurde mit einer wäßrigen Dispersion folgender Zusammensetzung beschichtet:

Vinylchlorid/Vinylacetat 50 %ig in Wasser MFFT = 26 ° C (30 Teile Vinnol 50 + 70 T. Vinnol 50/25C)	95 Gew.-%
Hohle Mikrokugeln Typ A 40 %ig in Wasser (Ropaque OP-90, Rohm & Haas)	5 Gew.-%

- 40 Die Auftragsmenge betrug 8 g/m², bezogen auf das Trockengewicht der Schicht.
Das Trägermaterial wurde ferner mit einer Empfangsschicht wie im Beispiel 1 versehen und anschließend bedruckt und analysiert (Tab. 1).
Die gemäß den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Trägermaterialien wurden auch mit anderen Empfangsschichten beschichtet. Die Prüfergebnisse entsprachen in der Aussage den Ergebnissen, die mit Hilfe der in Beispiel 1 beschriebenen Empfangsschicht erhalten wurden.

Vergleichsbeispiele V1 und V2

Ein polyethylenbeschichtetes Basispapier wurde wie im Beispiel 1 mit folgender Dispersion beschichtet:

Bestandteile	Zusammensetzung, Gew.-%	
	V1	V2
Acrylat-Copolymer 40 %ig in Wasser MFFT = 30 ° C (Primal HG 44, Rohm & Haas)	-	5
Ethylen/Vinylacetat/Vinylchlorid 50 %ig in Wasser MFFT = 7 ° C (Vinnapas CEF 10,Fa.Wacker)	95	-
Mikrokugeln Typ A	5	95
Auftragsmenge, g/m ²	8	8

Prüfung des gemäß der Beispiele und der Vergleichsbeispiele erhaltenen Bildempfangsmaterials

Das erfindungsgemäße Bildempfangsmaterial wurde einem thermischen Bildübertragungsverfahren unterzogen. Hierzu wurde ein Colour Video Printer VY-25 E der Fa. Hitachi eingesetzt unter Anwendung eines Hitachi-Farbbandes. Der Video-Printer hat folgende Daten:

Bildspeicher	PAL 1-Vollbild-Speicher
Druckbild	64 Farbton-Bild Bildelemente: 540:620 Punkte
Druckzeit	2 Minuten/Bild

Bei dem bedruckten Bildempfangsmaterial (Hardcopy) wurden die Farbdensität und die Strichschärfe gemessen. Außerdem wurde das Erscheinungsbild (Mottle- und Topping-Effekt) des bedruckten Materials visuell begutachtet.

Die Densitätsmessungen wurde mit Hilfe des Original Reflection Densitometer SOS-45 durchgeführt. Die Messungen erfolgten für die Grundfarben Cyan, Magenta und Gelb. In der Tabelle sind jeweils Mittelwerte von Densitäten für alle drei Farben angegeben.

Die Strichschärfe (Auflösung) wurde an Hand von in den Grundfarben geprinteten Testbildern ermittelt. Das Testbild zeigt gerade Linien, die sowohl horizontal als auch vertikal geprintet sind. Die Messung erfolgt mit einem Fadenzähler an drei Meßstellen. Daraus wird das arithmetische Mittel berechnet. Je kleiner der gemessene Wert der Strichbreite ist, desto höher ist die Schärfe des Bildes.

Die gleichen Messungen der Strichschärfe wurden durchgeführt, nachdem die Proben einem Alterungsschnelltest unterzogen wurden. Hierfür wurden die Proben im Trockenschrank bei 75 ° C für 24 Stunden belassen.

Mit "Mottle" wird hier ein Effekt bezeichnet, der sich durch eine Wolkigkeit im Erscheinungsbild des bedruckten Materials äußert. Er wird in einem internen Prüftest an Hand von Vergleichsbildern durch eine Notenskala von 1 bis 5 beurteilt, wobei die Note 1 für ein sehr gleichmäßiges und die Note 5 für ein sehr wolkiges Erscheinungsbild des bedruckten Materials stehen.

Auf die gleiche Weise, d.h. an Hand von Vergleichsbildern, wird auch der sog. "Topping"-Effekt visuell beurteilt. Mit "Topping" werden unbedruckte, weiße Stellen im Bild bezeichnet, die durch einen mangelnden Kontakt des Thermokopfs zur gegenüberliegenden Transportwalze im Printer zustande kommen. Die Note 1 steht für ein gleichmäßig bedrucktes Material, die Note 5 dagegen für ein Material mit vielen unbedruckten Stellen.

Die in der Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Trägermaterials ein Bildempfangsmaterial hergestellt werden kann, welches eine gute Bedruckbarkeit (s. "Mottle" und "Topping") aufweist und das Drucken von Bildern mit hoher Farbdensität und Auflösung erlaubt.

Tabelle 1 Eigenschaften des bedruckten und gemäß den Beispielen 1 - 3 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellten Trägermaterials

Beispiel	Farbdensität	Mottle (Note 1-5)	Topping (Note 1-5)	Strichschärfe	
				S mm	S' *) mm
1a	1,46	1	2	0,25	0,45
1b	1,48	1	2	0,25	0,45
1c	1,42	2	4	0,30	0,50
1d	1,36	3	4,5	0,35	0,55
1e	1,44	1	3	0,35	0,55
1f	1,47	2	3	0,35	0,50
2a	1,52	1	2	0,25	0,40
2b	1,48	1	2	0,25	0,25
3	1,48	1	2	0,25	0,40
V1	1,42	3	5	0,40	0,70
V2	1,59	5	2,5	0,40	0,75

*) Strichbreite, gemessen nach einem Schnellalterungstest

Patentansprüche

1. Trägermaterial für ein Bildempfangsmaterial für thermische Farbstoffdiffusionsübertragung, bestehend aus einem Träger und einer Mikrokugeln enthaltenden Zwischenschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein filmbildendes Bindemittel mit einer minimalen Filmbildungstemperatur von mindestens 25° C und ein Pigment in Form von hohlen polymeren Mikrokugeln enthält, wobei die Mikrokugeln einen Innenraum aufweisen, dessen Volumen zwischen 10 und 55 % des gesamten Kugelkörpers beträgt.

2. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Innenraum-Volumen der Mikrokugeln 12,5 bis 25 % des gesamten Kugelkörpers beträgt.
- 5 3. Trägermaterial nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hohlen Mikrokugeln einen Durchmesser von 0,4 bis 1 μm aufweisen.
4. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Mikrokugeln in der Zwischenschicht 4 bis 30 Gew.-% beträgt.
- 10 5. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die hohlen polymeren Mikrokugeln aus Styrol-, Acryl- und/oder Styrol/Acryl-Copolymer-Harz bestehen.
6. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Harz aus der Gruppe der Polyacrylnitril-, Polyvinylchlorid-, Polyvinylacetat-, Polyvinylidenchlorid-, Polyamid-, Melamin-, Polyurethanharze oder eine Mischung aus diesen ist.
- 15 7. Trägermaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine Polyvinylidenchlorid enthaltende Mischung ist.
- 20 8. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht auf ein polyolefinbeschichtetes Basispapier aufgetragen ist.
9. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Auftragsmenge der Zwischenschicht 0,5 bis 50 g/m^2 , insbesondere 2 bis 10 g/m^2 , beträgt.
- 25 10. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Zwischenschicht eine Empfangsschicht aufgetragen ist.

30

35

40

45

50

55