

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 611 662 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94101815.2**

(51) Int. Cl.⁵: **B41M 5/30**

(22) Anmeldetag: **07.02.94**

(30) Priorität: **19.02.93 DE 4305165**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.94 Patentblatt 94/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

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

(72) Erfinder: **Podszun, Wolfgang, Dr.**
Roggendorfstrasse 55
D-51061 Köln (DE)
Erfinder: **Uytterhoeven, Herman, Dr.**
Boslaan 6
B-2820 Bonheiden (BE)

(54) **Thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Ein thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial enthält in einer oder mehreren auf einem transparenten Trägermaterial angeordneten Bindemittelschichten ein Mono-, Oligo- oder Polysaccharid und einen Katalysator. Bei bildmäßiger Erwärmung, z.B. mittels eines Thermokopfes, wird in dem Aufzeichnungsmaterial ein Schwarz-Weiß-Bild mit hoher optischer Dichte, guter Graustufenwiedergabe, hoher Schärfe und guter Stabilität gebildet.

EP 0 611 662 A2

Die Erfindung betrifft ein transparentes thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial auf Basis von Mono-, Oligo- oder Polysacchariden.

Direkt thermische Aufzeichnungsverfahren sind im Vergleich zu anderen Aufzeichnungsverfahren besonders benutzerfreundlich und weisen entscheidende ökologische Vorteile auf, da außer dem Aufzeichnungsmaterial selbst keine weiteren Verbrauchsmaterialien benötigt werden und keine Abfälle entstehen. Diese Materialien können beispielsweise mit einem Thermokopf oder einem Laserstrahl beschrieben werden.

Bekannte direkt thermische Aufzeichnungsmaterialien basieren z.B. auf der Reaktion eines Leucofarbstoffs mit einem Farbstoffentwickler, wobei diese Reaktion durch die Einwirkung von Wärme ausgelöst wird. Die zugehörigen Materialien sind einfach in Aufbau und Handhabung und werden beispielsweise in Fernkopierern, Registrierkassen oder Meßinstrumenten eingesetzt. Für höherwertige Anwendungen kommen sie jedoch nicht in Frage, da die Bildstabilität, insbesondere die Lichtstabilität und die maximal erreichbare Dichte unzureichend sind. Darüber hinaus ist es schwierig, transparente thermoempfindliche Aufzeichnungsmaterialien auf Basis von Leucofarbstoffen herzustellen.

In US 3 161 770 ist ein thermografisches Kopierverfahren beschrieben, bei dem ein thermografisches Aufzeichnungsmaterial verwendet wird, das durch Behandeln eines Trägermaterials mit einer Mischung aus einem reduzierenden Kohlenhydrat und einer organischen Säure hergestellt worden ist. Als Trägermaterial wird dabei hauptsächlich Papier verwendet; die Behandlungslösung dringt in das Papier ein. Transparente Materialien können hierbei nicht erhalten werden. Aber auch bei Verwendung eines transparenten Schichtträgers anstelle einer opaken Papierunterlage, erwähnt werden auch "clear plastic materials, such as Mylar", werden nur Bilder mit unzureichender Dichte und Stabilität erhalten. Die transparenten Unterlagen saugen die Behandlungslösung nicht auf. Es bleibt eine klebrige Schicht zurück. Aufgrund der hohen Klebrigkeit ist eine Verarbeitung mit z.B. Thermodruckern unmöglich.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein transparentes thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das bei hoher Transparenz Bilder mit guter Stabilität und hoher optischer Dichte liefert und mit üblichen Thermodruckern verarbeitet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das aus einem transparenten Trägermaterial und einer oder mehreren darauf angeordneten Bindemittelschichten besteht, wobei mindestens eine Bindemittelschicht ein Mono-, Oligo- oder Polysaccharid enthält und mindestens eine Bindemittelschicht, die mit der erstgenannten Bindemittelschicht identisch sein kann, einen Katalysator enthält.

Geeignete transparente Trägermaterialien sind Kunststoffolien aus z.B. Polyethylenterephthalat, Celluloseester wie Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrate, desweiteren aus Polycarbonat oder Polyimid.

Das erfindungsgemäße transparente Aufzeichnungsmaterial enthält Mono-, Oligo- oder Polysaccharide, nachstehend gemeinsam als Saccharid bezeichnet. Beispielhaft seien die Monosaccharide Galaktose, Glucose, Idose, Mannose, Fructose, Sorbose, Ribose und Xylose genannt. Neben Monosacchariden mit der Formel $C_n(H_2O)_n$ können auch Desoxymonosaccharide eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Oligosaccharide sind Saccharose, Maltose, Trehalose, Lactose und von der Saccharose abgeleitete Tri- und Tetrasaccharide wie Raffinose und Stachiose. Aus der Gruppe der Polysaccharide ist vor allem Stärke gut geeignet. Besonders gut geeignet sind (Poly)saccharide, die eine Ketogruppe oder Ketalgruppe enthalten.

Die Menge an Saccharid ist wichtig für die erreichbare optische Dichte und liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 30 g/m², vorzugsweise zwischen 1 und 20 g/m², besonders bevorzugt zwischen 2 und 15 g/m².

Als Bindemittel für das Saccharid eignen sich wasserlösliche und aus wäßriger Dispersion verarbeitbare Bindemittel, beispielsweise Polyvinylalkohol, teilverseifte Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidon, hochmolekulares Polyethylenoxid, Copolymerisate aus Polyvinylpyrrolidon und Vinylacetat, desweiteren Latices von Acrylatcopolymerisaten, Polyvinylchlorid und Vinylchloridcopolymerisaten. Der Bindemittelanteil in der oder den das Saccharid enthaltenden Schichten beträgt 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 50 Gew.-%.

Als Katalysatoren sind Metallverbindungen, insbesondere Salze von Übergangsmetallen, und Säuren (Protonsäuren und Lewissäuren) geeignet. Besonders wirksam sind anorganische und organische Protonsäuren. Bevorzugt werden Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, beispielsweise Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und o-Toluolsulfonsäure. Die Einsatzmenge an Katalysator beträgt im allgemeinen 0,1 bis 20 g/m², vorzugsweise 0,5 bis 10 g/m².

Das Saccharid und der Katalysator können sich in der gleichen Schicht befinden. Bevorzugt befinden sie sich jedoch in separaten Schichten. Gut geeignet ist ein Zweischichtenaufbau mit einer Saccharidschicht und einer Katalysatorschicht. Höhere optische Dichten lassen sich mit einem Mehrschichtenaufbau realisie-

ren, bei dem mehrere Katalysatorschichten und Saccharidschichten übereinander im Wechsel vorliegen.

In der Katalysatorschicht wird bevorzugt ein polymeres Bindemittel mit einer definierten Glasübergangstemperatur (T_g) verwendet. Die T_g soll zwischen 40 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 120 °C liegen. Es können Bindemittel aus unterschiedlichen Polymerklassen wie z.B. Polyamide, Polyester, Polycarbonate, Vinylpolymerisate und Cellulosederivate eingesetzt werden. Beispielfhaft seien genannt: Polyvinylchlorid, Poly(vinylchlorid-co-vinylacetat), Poly(vinylidenchlorid-co-vinylacetat), Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate, Styrol-Acrylnitril-Acrylat-Terpolymere, Polyvinylbutyral, Celluloseacetobutyral. Der Gehalt an Bindemittel in der Katalysatorschicht liegt im allgemeinen bei 40 bis 80 Gew.-%.

Besonders günstig ist es, in der Katalysatorschicht oder einer angrenzenden Schicht ein Bindemittel zu verwenden, das sich bei Erwärmung, insbesondere in Gegenwart des Katalysators, exotherm zersetzt, z.B. Cellulosenitrat oder nitrierte Stärke. In diesem Fall werden Aufzeichnungsmaterialien mit besonders hoher thermischer Empfindlichkeit erhalten.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung befindet sich zwischen der Saccharidschicht und der Katalysatorschicht eine polymere Sperrschicht. Diese Sperrschicht erhöht die Stabilität des Aufzeichnungsmaterials durch Trennung von Saccharid und Katalysator. Das Polymer der Sperrschicht soll eine Schmelz- und/oder Erweichungstemperatur von mehr als 40 °C, bevorzugt von mehr als 50 °C haben. Geeignete Polymere für diese Sperrschicht sind u.a. die als Bindemittel für die Katalysatorschicht angegebenen Substanzen. Gut geeignet sind auch Polyharnstoffe, die durch Umsetzung von Di- oder Triisocyanaten und aliphatischen Diaminen erzeugt werden. Die Schichtdicke der Sperrschicht beträgt 0,05 bis 5 µm, vorzugsweise 0,3 bis 3 µm.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weitere für diesen Einsatzzweck bekannte Schichten enthalten. So kann es günstig sein, als oberste Schicht eine Abdeckschicht (topcoat) anzubringen. Eine übliche Dicke dieser Abdeckschicht beträgt 0,05 bis 2,5 µm.

Die Abdeckschicht kann Antihafteigenschaften haben, was sich z.B. durch die Verwendung von Polysiloxanen, Polysiloxan-Polyether-Blockcopolymerisaten oder Fluorpolymeren erreichen läßt.

Für das Beschreiben des Bildmaterials mit einem Thermokopf hat es sich als günstig erwiesen, eine thermostabile Abdeckschicht anzubringen. Hierfür geeignete Polymere haben einen Erweichungspunkt oberhalb von 100 °C, vorzugsweise oberhalb von 130 °C. Gut geeignet ist Polycarbonat, insbesondere Homo- und Copolymere des Trimethylcyclohexylbisphenolpolycarbonats. Die letztgenannten Polymere führen zu Bildmaterialien mit besonders hohem Glanz und guter Bildschärfe. Eine Verschmutzung des Thermokopfes durch das Bildmaterial infolge von Verklebung oder Abrieb findet nicht statt. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Polymere besteht in ihrer einfachen Verarbeitbarkeit, z.B. durch Gießen aus organischer Lösung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien kann mit bekannten Technologien erfolgen. Günstig ist die Herstellung durch Gießen oder Rakeln. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Saccharidschicht aus Wasser und die Katalysatorschicht aus einem nichtwäßrigen Lösungsmittel gegossen wird. Geeignete Lösemittel zur Herstellung der Katalysatorschicht sind z.B. Aceton, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dichlormethan, Tetrachlormethan und Ethylacetat. Die Herstellung der Sperrschicht richtet sich nach der Art des dafür ausgesuchten Polymers, sie kann sowohl aus organischer Lösung als auch aus wäßriger Dispersion erfolgen. Zur Herstellung von Sperrschichten aus Polyharnstoffen werden die Ausgangskomponenten Di- oder Triisocyanat und Diamin separat gegossen. Die Umsetzung zum Harnstoff findet dann in der Sperrschicht selbst statt.

Die erfindungsgemäßen thermoempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien können z.B. mit einem Thermokopf beschrieben werden und liefern Schwarz-Weiß-Bilder mit hoher optischer Dichte, guter Graustufenwiedergabe, hoher Schärfe und guter Stabilität. Auch das Einschreiben mit einem Infrarot-Laser ist möglich, in diesem Falle wird dem Aufzeichnungsmaterial, vorzugsweise der Katalysatorschicht und/oder der Saccharidschicht, ein Infrarotabsorber zugesetzt.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial und das Aufzeichnungsverfahren sind auch aus ökologischer Sicht besonders vorteilhaft.

Die chemischen Reaktionen, die zur Ausbildung der optischen Dichte führen, sind im einzelnen nicht bekannt.

Beispiele**Beispiel 1**

5 Thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Auf einer Polyethylenterephthalat-Unterlage mit einer Dicke von 63 μm wird eine erste Schicht aus Saccharose (4,5 g/m²) und Polyvinylalkohol (Moviol® 40-88) (0,5 g/m²) aus Wasser aufgetragen. Die Schicht wird 5 Minuten bei 80 C getrocknet. Darüber wird eine zweite Schicht aus einer Mischung aus Benzolsulfonsäure (3,6 g/m²) und Polyvinylbutyral (Butvar® B-79) (0,4 g/m²) aus Methylethylketon gegossen und bei 35 C im Vakuum getrocknet. Darüber wird zur Herstellung einer Abdeckschicht eine Lösung aus Trimethylcyclohexylbisphenolpolycarbonat (1,5 g/m²) und Polysiloxan-Polyether-Blockcopolymerisat (Tegoglide®) (0,1 g/m²) in Methylethylketon aufgetragen und anschließend 10 min bei 35 C im Vakuum getrocknet.

15 **Beispiel 2**

Thermoempfindliche Aufzeichnungsmaterialien

Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise wurden Aufzeichnungsmaterialien mit der in der nachfolgenden Tabelle beschriebenen Zusammensetzung hergestellt. Anstelle von Benzolsulfonsäure wurde p-Toluolsulfonsäure verwendet.

Nr.	1. Schicht	2. Schicht	3. Schicht	Abdeckschicht
2A	4,5 g/m ² Glucose 0,5 g/m ² PVA	4,0 g/m ² p-TSS 6,0 g/m ² SAN-Acr.	---	0,15 g/m ² Tegoglide
2B	3,6 g/m ² Glucose 0,4 g/m ² PVA	3,2 g/m ² p-TSS 2,8 g/m ² SAN-Acr.	---	0,15 g/m ² Tegoglide
2C	9,0 g/m ² Glucose 1,0 g/m ² PVA	1,6 g/m ² p-TSS 2,4 g/m ² SAN-Acr.	1,5 g/m ² Nitrocellulose	0,15 g/m ² Tegoglide
2D	9,0 g/m ² Glucose 1,0 g/m ² PVA	1,6 g/m ² p-TSS 2,4 g/m ² SAN-Acr.	3,5 g/m ² Nitrocellulose	0,15 g/m ² Tegoglide
2E	9,0 g/m ² Glucose 1,0 g/m ² PVA	1,6 g/m ² p-TSS 2,4 g/m ² Butvar	---	1,0 g/m ² TMC-PC
2F	1,6 g/m ² p-TSS 2,4 g/m ² Butvar	9,0 g/m ² Glucose 1,0 g/m ² PVA	---	1,0 g/m ² TMC-PC
2G	1,6 g/m ² p-TSS 2,4 g/m ² Butvar	9,0 g/m ² Glucose 1,0 g/m ² PVA	1,6 g/m ² p-TSS 2,4 g/m ² Butvar	1,0 g/m ² TMC-PC

Erläuterung der Einsatzstoffe:	
p-TSS	p-Toluolsulfonsäure
SAN-Acr.	Terpolymer aus 56,5 Gew.-% Styrol, 22,5 Gew.-% Ethylhexylacrylat und 18 Gew.-% Acrylnitril
Butvar®	Polyvinylbutyral
PVA	Polyvinylalkohol, Moviol® 40-88
Tegoglide®	Polysiloxan-Polyethylenoxid-Blockcopolymer
TMC-PC	Trimethylolcyclohexylbisphenolpolycarbonat

Beispiel 3

Anwendungstechnische Prüfungen

- 5 Die optische Dichte der Aufzeichnungsmaterialien aus den Beispielen 1 und 2 wurde in Transmission gemessen. Mit Hilfe eines thermostatisierbaren Stempels als Testgerät wurden Probedrucke angefertigt. Der Stempel erzeugte dabei ein Bildmuster mit hellen und dunklen Stellen. Die optische Dichte (Densität gemessen in Transmission) an den dunklen Stellen wird als D-max definiert, die an den hellen Stellen als D-min.

10

15

20

25

Definition der Meßgrößen:	
D-0	Densität nach Herstellung
D-45-14d	Densität nach 14-tägiger Lagerung bei 45 ° C
D-max-130	Densität an den dunklen Stellen eines bei 130 ° C gedruckten Testbildes
D-min-130	Densität an den hellen Stellen eines bei 130 ° C gedruckten Testbildes
D-max-150	Densität an den dunklen Stellen eines bei 150 ° C gedruckten Testbildes
D-min-150	Densität an den hellen Stellen eines bei 150 ° C gedruckten Testbildes
D-max-180	Densität an den dunklen Stellen eines bei 180 ° C gedruckten Testbildes
D-min-180	Densität an den hellen Stellen eines bei 180 ° C gedruckten Testbildes

30

35

40

Meßergebnisse:								
Bsp.-Nr.	D-0	D-45-14d	D-max-130	D-min-130	D-max-150	D-min-150	D-max-180	D-min-180
1	0,03	0,03	0,46	0,04	0,66	0,05	0,98	0,06
2A	0,03	0,03	0,38	0,05	0,67	0,05	0,86	0,05
2B	0,03	0,04	0,45	0,05	0,73	0,05	0,78	0,06
2C	0,03	0,07	1,05	0,09	1,53	0,14	1,98	0,42
2D	0,04	0,11	1,35	0,16	1,74	0,29	2,45	0,46
2E	0,03	0,03	0,92	0,07	1,45	0,16	1,85	0,16
2F	0,03	0,03	0,83	0,06	1,28	0,12	1,49	0,15
2G	0,05	0,06	1,08	0,08	1,67	0,23	3,24	0,26

45

Die D-0-Werte zeigen, daß die erfindungsgemäßen Materialien hoch transparent sind. Die Werte nach 14-tägiger Lagerung bei 45 ° C belegen die gute Stabilität. Die Densitätswerte nehmen mit steigender Temperatur deutlich zu, wodurch die Einstellung von Graustufen möglich wird. Die maximal erreichbaren Densitäten liegen in einem technisch interessanten Bereich.

Beispiel 4

50

Vergleichsbeispiel in Anlehnung an Beispiel II von US 3161770

55

Das Beispiel II von US 3161770 wurde nachgestellt, wobei folgende Änderungen vorgenommen wurden: Anstelle von "cellulosic reproduction paper" wurde (als transparente Unterlage) eine hydrophilierte Polyethylenterephthalatfolie mit 100 µm Schichtdicke eingesetzt.

Die Lösungen wurden nicht mit einem "solution-wet roller" sondern mit einer Rakel aufgetragen. (Diese Art der Auftragung wird in US 3161770, Spalte 4, Zeile 32 ebenfalls empfohlen und ist für nicht saugfähige Unterlagen besser geeignet als ein "solution-wet roller").

Folgende Lösungen wurden verwendet:

	Wasser	m-Benzoldisulfonsäure	Harnstoff	Saccharose
4 A	100 g	28,5	14,4 g	0 g
4 B	100 g	28,5 g	14,4 g	2 g
4 C	100 g	28,5 g	14,4 g	5 g
4 D	100 g	28,5 g	14,4 g	10 g

Die Lösungen wurden mit einer Naßschichtdicke von 15 µm aufgetragen, die Schichten wurden anschließend bei 70 C gründlich getrocknet. Die erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien waren so klebrig, daß sie nicht mit einem Thermoprinter oder einem Thermostempel bedruckt werden konnten. **Die Materialien sind damit für technische Anwendungen ungeeignet.** Um dennoch eine Aussage zur Thermoempfindlichkeit zu bekommen, wurden die Materialien für kurze Zeit (ca. 15 s) in einem Ofen einer Temperatur von 181 C (360 F) ausgesetzt. Anschließend wurden die optischen Dichten in Transmission bestimmt (D-max):

	D-min	D-max
4 A	0,06	0,12
4 B	0,07	0,15
4 C	0,06	0,20
4 D	0,08	0,22

Die erreichten optischen Dichten sind gering.

Patentansprüche

- Thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem transparenten Trägermaterial und einer oder mehreren darauf angeordneten Bindemittelschichten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Bindemittelschicht ein Mono-, Oligo- oder Polysaccharid enthält und mindestens eine Bindemittelschicht, die mit der erstgenannten Bindemittelschicht identisch sein kann, einen Katalysator enthält.
- Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mono-, Oligo- oder Polysaccharid und der Katalysator in verschiedenen Bindemittelschichten vorliegen.
- Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Sulfonsäure ist.
- Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelschicht, in der der Katalysator vorliegt, ein Bindemittel mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis 150 C enthält.
- Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelschicht, in der der Katalysator vorliegt, oder eine daran angrenzende Schicht ein Bindemittel enthält, das sich bei der Erwärmung in Gegenwart des Katalysators exotherm zersetzt.
- Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Saccharidschicht und der Katalysatorschicht eine Sperrschicht angebracht ist.
- Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Abdeckschicht aus einem Polymeren mit einer Erweichungstemperatur >100 C enthält.