



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 767 403 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.04.2002 Patentblatt 2002/16

(51) Int Cl.7: **G03C 1/498, B41M 5/40**

(21) Anmeldenummer: **96114797.2**

(22) Anmeldetag: **16.09.1996**

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial**

Heat-sensitive recording material

Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: **28.09.1995 DE 19536045**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.1997 Patentblatt 1997/15

(73) Patentinhaber: **AGFA-GEVAERT**
2640 Mortsel (BE)

(72) Erfinder:
• **Podszun, Wolfgang, Dr.**
51061 Köln (DE)
• **Leenders, Luc, Dr.**
2200 Herentals (BE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 599 580 **EP-A- 0 680 833**
US-A- 5 196 297

EP 0 767 403 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

[0001] Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial auf Basis einer Kombination aus einem wärmeempfindlichen Silbersalz und einem säureempfindlichen Leukofarbstoff.

[0002] Das Wärmebildverfahren bzw. die Thermografie ist ein Aufnahme-prozeß, bei dem Bilder mit Hilfe von bildmäßig modulierter Wärmeenergie erzeugt werden. In der Thermografie sind zwei Konzepte bekannt:

1. Die direkte thermische Erzeugung eines sichtbaren Bildmusters durch bildmäßige Erwärmung eines Aufnahmematerials, das Substanzen enthält, die durch chemische oder physikalische Prozesse ihre Farbe oder optische Dichte ändern. Derartige Aufnahmematerialien und entsprechende Verfahren werden nachfolgend als "direkt thermisch" bezeichnet.

2. Der Thermofarbstofftransferdruck, wobei ein sichtbares Bildmuster durch Übertragung einer farbigen Substanz von einem bildmäßig erwärmten Donatorelement auf ein Rezeptorelement erzeugt wird. Bei dem Thermofarbstofftransferdruck wird ein Farbstoff-Donatorelement verwendet, das über eine Farbstoffbindemittelschicht verfügt, aus der durch Anwendung von Wärme in einem Muster, das normalerweise durch elektronische Datensignale erzeugt wird, eingefärbte Teile oder nur die Farbstoffmoleküle selbst auf ein mit ihr in Kontakt stehendes Aufnahmeelement übertragen werden.

[0003] Eine Übersicht der "direkt thermischen" Abbildungsverfahren ist z.B. in dem Buch "Imaging Systems" von Kurt I. Jacobson und Ralph E. Jacobson, erschienen bei The Focal Press, London und New York (1976), in Kapitel VII unter der Überschrift "7.1 Thermografie" enthalten. Bei der Thermografie werden Materialien eingesetzt, die im wesentlichen nicht licht- bzw. fotoempfindlich, sondern wärmeempfindlich bzw. thermosensitiv sind. Die in den Bildbereichen aufgebrauchte Wärme reicht aus, um eine sichtbare Veränderung in einem wärmeempfindlichen Aufnahmematerial hervorzurufen.

[0004] Die meisten direkt thermografischen Aufnahmematerialien sind chemischer Art. Bei Erwärmung auf eine bestimmte Umwandlungstemperatur findet eine irreversible chemische Reaktion statt, wodurch ein farbiges Bild erzeugt wird.

[0005] Eine große Vielzahl chemischer Systeme ist vorgeschlagen worden, von denen einige Beispiele auf Seite 138 des vorstehend genannten Buches von Kurt I. Jacobson et al. angegeben sind. An dieser Stelle wird die Herstellung eines Silbermetallbildes mit Hilfe einer thermisch induzierten Reduktion einer Silberseife beschrieben. Laut dem US-Patent 3.080.254 umfaßt ein typisches wärmeempfindliches Kopierpapier in der wärmeempfindlichen Schicht ein thermoplastisches Bindemittel, z.B. Ethylcellulose, ein wasserunlösliches Silbersalz, z.B. Silberstearat, sowie ein geeignetes organisches Reduktionsmittel, für das 4-Methoxy-1-hydroxy-dihydronaphthalin ein repräsentatives Beispiel ist. Die örtlich begrenzte Erwärmung des Aufzeichnungsmaterials im thermografischen Reproduktionsprozeß auf eine geeignete Umwandlungstemperatur im Bereich von 90 °C bis 150 °C verursacht eine sichtbare Veränderung in der wärmeempfindlichen Schicht. Die anfänglich weiße oder leicht farbige Schicht wird dunkler und erhält an der erwärmten Stelle ein bräunliches Aussehen. Zur Erzielung eines neutraleren Farbtons wird der wärmeempfindlichen Schicht eine heterocyclische organische Tonersubstanz, z.B. Phthalazinon, zugegeben.

[0006] Wärmeempfindliche Kopierpapiere, die eine Aufnahmeschicht mit einem im wesentlichen lichtunempfindlichen organischen Silbersalz und einem hydroxylaminartigen Reduktionsmittel in einem thermoplastischen Bindemittel wie z.B. Ethylcellulose und nachchloriertes Polyvinylchlorid aufweisen, sind in US-Patent 4.082.901 beschrieben. Bei Verwendung in thermografischen Aufnahmeverfahren mit Thermodruckköpfen sind die genannten Kopierpapiere nicht zur Reproduktion von Bildern mit einer relativ großen Anzahl von Graustufen geeignet, wie sie für die Halbtonreproduktion erforderlich sind.

[0007] Laut dem vorstehend erwähnten Handbuch für Abbildungsmaterialien (Seiten 499 - 501) werden direkte Wärmeaufnahmeverfahren mit einem Leukofarbstoffsystem heute kommerziell genutzt.

[0008] In einer von T. Usami und A. Shimura im Journal of Imaging Technology, Jg. 16, Nr. 6, Dezember 1990, S. 234 bis 237, beschriebenen Ausführungsform arbeitet ein bestimmtes Leukofarbstoffsystem auf einem transparenten Filmträger mit gekapselten Leukofarbstoffen in einer Aufnahmeschicht, die einen sog. "Entwickler" enthält (z.B. eine sauer reagierende Bisphenolverbindung, die in einem organischen Lösemittel gelöst und in einem wasserlöslichen Bindemittel dispergiert ist). Aus der Kurve der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur (Bild 11 auf Seite 236) ist zu ersehen, daß die optische Dichte bei Temperaturen von etwa 130 °C nicht höher als 1,5 ist und nicht weiter ansteigt.

[0009] Weder direkte thermische Monoblatt-Aufnahmematerialien noch Zweiblatt-Thermofarbstofftransfer-Aufnahmematerialien (Farbstoffdonator- und Rezeptormaterialien), wie sie heute auf dem Markt sind, verfügen über die Fähigkeit, Bilder mit maximalen optischen Dichten über 2,5 und einer für die Halbtonreproduktion erforderlichen Gradation zu liefern.

[0010] Bei bestimmten Anwendungen, z.B. im Bereich der medizinischen Diagnostik, müssen jedoch die vorstehenden Abbildungsmöglichkeiten gegeben sein, und direkt thermische Aufnahmematerialien sind dafür nur geeignet, wenn sie die vorstehend genannten sensitometrischen Eigenschaften hinsichtlich optischer Dichte und Gradation aufweisen.

[0011] Nach der EP-Anmeldung EP-A-0 680 833, die zum Stand der Technik nach Artikel 54(3) und (4) EPÜ gehört, weist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial auf der gleichen Seite eines Trägermaterials, der sogenannten wärmeempfindlichen Seite, eine oder mehrere Bindemittelschichten auf, die ein im wesentlichen lichtunempfindliches Metallsalz in Kombination mit mindestens einem organischen Reduktionsmittel sowie einen säureempfindlichen Leukofarbstoff in Kombination mit einer sauer reagierenden Verbindung, die als Farbstoffentwickler dient, enthalten. Die Materialien gemäß der EP-Anmeldung EP-A-0 680 833 ergeben Bilder mit hoher optischer Dichte und guter Graustufenwiedergabe.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das Abbildungen mit hoher optischer Dichte, guter Graustufenwiedergabe und guter Stabilität liefert. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit einem vereinfachtem Schichtaufbau, das in einfacher Weise durch Gießtechnologie herstellbar ist.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ein wärmeempfindliches Bildaufzeichnungsmaterial, das auf einem Trägermaterial

1. mindestens eine Bindemittelschicht oder eine Abfolge von Bindemittelschichten mit einer wärmeempfindlichen bilderzeugenden Kombination aus einem organischen Silbersalz und einem organischen Reduktionsmittel für das organische Silbersalz, und

2. mindestens eine Bindemittelschicht oder eine Abfolge von Bindemittelschichten mit einer wärmeempfindlichen bilderzeugenden Kombination aus einem säureempfindlichen Leukofarbstoff und einer sauer reagierenden, als Entwickler für den Leukofarbstoff dienenden Verbindung

enthält, wobei sich Leukofarbstoff und Entwickler in thermischer Wirkungsbeziehung zueinander entweder in verschiedenen Schichten oder getrennt voneinander in der gleichen Schicht befinden, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Kombination aus organischem Silbersalz und organischem Reduktionsmittel für das organische Silbersalz einerseits und der Kombination aus Leukofarbstoff und sauer reagierender Verbindung andererseits eine Schicht mit einem wasser- oder alkohollöslichen Polymer angeordnet ist.

[0014] Unter "thermischer Wirkungsbeziehung" ist die Möglichkeit zu verstehen, daß die betreffenden die Bilddichte erhöhenden reaktiven Substanzen bei Einwirkung von Wärme miteinander in reaktiven Kontakt treten können, z. B. durch thermisch induzierte Diffusion oder dadurch, daß trennende Elemente wie beispielsweise Sperrschichten oder die Wände von einer Reaktionskomponente einhüllenden Mikrokapseln bei Einwirkung von Wärme durchlässig werden.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial auf einem Trägermaterial mindestens vier Schichten, nämlich

1. eine Bindemittelschicht mit einer wärmeempfindlichen bilderzeugenden Kombination aus einem organischen Silbersalz und einem organischen Reduktionsmittel für das organische Silbersalz (Silbersalzschrift),

2. eine Schicht mit einem wasser- oder alkohollöslichen Polymer,

3. eine Schicht mit einem Leukofarbstoff und einem Bindemittel für den Leukofarbstoff (Leukofarbstoffschicht), und

4. eine Schicht mit einem Entwickler für den Leukofarbstoff und einem wasser- oder alkohollöslichen Bindemittel (Entwicklerschicht),

wobei die Schicht mit dem wasser- oder alkohollöslichen Polymer zwischen der Silbersalzschrift einerseits und der Leukofarbstoffschicht und Entwicklerschicht andererseits angeordnet ist.

[0016] Das Trägermaterial für das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufnahmematerial ist vorzugsweise ein dünner flexibler Träger z.B. aus Papier, polyethylenbeschichtetem Papier oder transparenter Kunststoffolie, z.B. aus einem Celluloseester, z.B. Cellulosetriacetat, Polypropylen, Polycarbonat oder Polyester, z.B. Polyethylenterephthalat. Der Schichtträger kann Bogen-, Band- oder Bahnform haben und bei Bedarf mit einer Unterlage versehen sein, um die Haftung der darauf aufgebracht wärmeempfindlichen Aufnahmeschicht zu verbessern. Die Schichtdicke des Trägers kann beispielsweise zwischen 10 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 500 µm liegen.

[0017] Das erfindungsgemäße Aufnahmematerial kann zur Herstellung von Durchsichtsbildern und Aufsichtsbildern verwendet werden. Dies bedeutet, daß der Schichtträger transparent oder opak sein kann, im letzteren Fall weist der Schichtträger eine weiße, lichtreflektierende Oberfläche auf. Es wird z.B. ein Papierträger verwendet, der weiße, licht-

reflektierende Pigmente enthalten kann, optional auch in einer Zwischenschicht zwischen einer Aufnahmeschicht und dem genannten Träger. Wird ein transparenter Schichtträger verwendet, kann der genannte Träger farblos oder farbig sein, z.B. blau getönt. Im Bereich der Hardcopy-Herstellung werden Aufnahmematerialien auf einem weißen, opaken Träger verwendet, während im Bereich der medizinischen Diagnostik vielfach Schwarzbild-Dias für die Betrachtung mit einem Lichtkasten angewandt werden.

[0018] Erfindungsgemäß geeignete organische Silbersalze sind im wesentlichen lichtunempfindlich. Besonders geeignet sind Silbersalze von aliphatischen Carbonsäuren, die sogenannten Fettsäuren, bei denen die aliphatische Kohlenstoffkette vorzugsweise mindestens 12 C-Atome aufweist, z.B. Silberlaurat, Silberpalmitat, Silberstearat, Silberhydroxystearat, Silberoleat und Silberbehenat sowie gleichermaßen Silberdodecylsulfonat gemäß US-Patent 4.504.575 und Silberdi-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat gemäß der Europäischen Patentanmeldung 227 141.

[0019] Geeignete organische Reduktionsmittel für die Reduktion des Silbersalzes sind organische Verbindungen mit mindestens einem aktiven Wasserstoffatom an O, N oder C, wie etwa bei aromatischen Di- und Trihydroxyverbindungen, z.B. Hydrochinon und substituierten Hydrochinonen, Catechol, Pyrogallol, Gallussäure und Gallate, Aminophenole, METOL (Handelsname), p-Phenylendiamine, Alkoxy-naphthole, z.B. 4-Methoxy-1-naphthol gemäß US-Patent 3.094.417, Pyrazolidin-3-on-artige Reduktionsmittel, z.B. PHENIDONE (Handelsname), Pyrazolin-5-one, Indandion-1,3-Derivate, Hydroxytetronensäuren, Hydroxytetronimide, Hydroxylamin-Derivate (siehe z.B. US-Patent 4.082.901), Hydrazin-Derivate, Reductone und Ascorbinsäure; siehe auch US-Patente 3.074.809, 3.080.254, 3.094.417 und 3.887.378. Bevorzugt werden Catechol und Polyhydroxy-spiro-bis-indan-Verbindungen. Das Reduktionsmittel wird vorzugsweise in die wärmeempfindliche Bildschicht eingearbeitet, es kann aber ganz oder teilweise in eine angrenzende Schicht eingebettet sein, von wo es in die Schicht mit dem organischen Silbersalz diffundieren kann.

[0020] Als Bindemittel eignen sich in erster Linie natürliche, modifizierte natürliche oder synthetische Harze. z.B. Cellulosederivate wie etwa Ethylcellulose, Celluloseester, Carboxymethylcellulose, Stärke-Ether, Galactomannan, Polymere aus a,b-ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Polyvinylchlorid, nachchloriertes Polyvinylchlorid, Copolymere von Vinylacetat und Vinylidenchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid und Vinylacetat, Polyvinylacetat und teilhydrolysiertes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetale aus Polyvinylalkohol, bei denen nur ein Teil der sich wiederholenden Vinylalkoholeinheiten mit einem Aldehyd, vorzugsweise Polyvinylbutyral, umgesetzt ist, Copolymere von Acrylnitril und Acrylamid, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäureester und Polyethylen oder Mischungen davon. Ein besonders geeignetes Bindemittel ist Polyvinylbutyral mit einer geringen Menge Vinylalkoholeinheiten, das unter der Handelsbezeichnung BUTVAR B79 von Monsanto USA vertrieben wird.

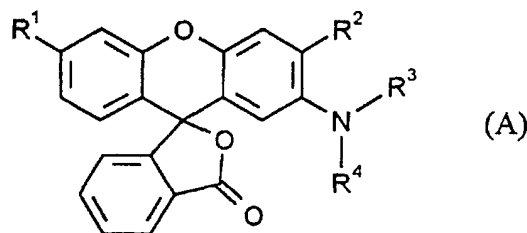
[0021] Um einen neutralschwarzen Bildton mit Silber in den Bereichen höherer optischer Dichte und Neutralgrau in den Bereichen geringerer Dichte zu erhalten, können die reduzierbaren Silbersalze und die Reduktionsmittel vorteilhaft in Verbindung mit einer aus der Thermografie oder Foto-Thermografie bekannten sog. Tonersubstanz verwendet werden. Geeignete Tonersubstanzen sind die Phthalimide und Phthalazinone entsprechend den in US-Patent 4.082.901 beschriebenen allgemeinen Formeln. Weiterhin wird auf die in den US-Patenten 3.074.809, 3.446.648 und 3.844.797 beschriebenen Tonersubstanzen verwiesen. Besonders geeignete Tonersubstanzen sind auch die heterozyclischen Tonerverbindungen des Benzoxazindion- oder Naphthoxazindion-Typs.

[0022] In der Silbersalzschrift liegt das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu organischem Silbersalz vorzugsweise zwischen 0,2 und 6. Diese Schicht hat vorzugsweise eine Dicke zwischen 8 µm und 32 µm.

[0023] Die Schicht mit dem wasser- oder alkohollöslichen Polymer hat die Funktion einer Sperrschicht. Geeignete Polymere sind z.B. Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymere, Celluloseester und Celluloseether. Besonders gut geeignet ist Polyvinylalkohol. Die Dicke der Sperrschicht beträgt 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise 0,2 bis 5 µm.

[0024] Für die Leukofarbstoffschicht besonders geeignet sind Leukofarbstoffe, die zur Klasse der Fluorane gehören, wie sie z.B. in EP-A-0 155796, in DE-A-35 34 594 und DE-A-43 29 133 sowie in den US-Patenten 3.957.288, 4.011.352 und 5.206.118 beschrieben sind.

[0025] Die bevorzugten fluoranartigen Leukofarbstoffe haben die folgende allgemeine Formel (A):



wobei

R¹ eine Mono- oder Dialkylaminogruppe in substituierter Form ist, z.B. substituiert mit einer Tetrahydrofurylgruppe,

5 R² Wasserstoff, F, Cl, C1-C5-Alkyl, C1-C5-Alkoxy, Phenyl oder Benzyl ist,

R³ Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe, eine Alkarylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe ist, z.B. eine Phenylgruppe, und

10 R⁴ eine C1-C4-Alkylgruppe, eine Alkarylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe ist, z.B. eine Phenylgruppe.

[0026] Andere Leukofarbstoffe, die durch Reaktion mit einer Säure eine farbige Verbindung ergeben, sind Leuko-Kristallviolett, Leuko-Malachitgrün, Kristallviolett-lakton, Benzoyl-Leuko-Methylenblau und die säureempfindlichen Leukofarbstoffverbindungen in der Klasse der Bisindophthalide und Carbazolymethane, die in US-Patent 5.206.118 beschrieben sind.

[0027] Als Bindemittel für die Leukofarbstoffschicht eignen sich die gleichen Bindemittel wie für die Silbersalzschrift. Besonders gut geeignet sind Vinylchlorid und Vinylidenchlorid Copolymerisate, wie z.B. Poly(Vinylchlorid-co-Vinylacetat).

20 [0028] Die genannten Bindemittel können in Verbindung mit Wachsen oder "Wärmelösemitteln", auch als "Thermolösemittel" bezeichnet, eingesetzt werden, die die Reaktionsgeschwindigkeit der Farbstoffbildungsreaktion und der Bildsilber erzeugenden Redox-Reaktion bei erhöhten Temperaturen verbessern.

[0029] Der Begriff "Wärmelösemittel" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet ein nicht hydrolysierbares organisches Material, das bei Temperaturen unter 50 °C eine feste Form hat, aber ab etwa 60 °C als Weichmacher für das Bindemittel dient, mit dem es sich in dem erwärmten Bereich verbindet und/oder dann als Lösemittel für mindestens einen der farbbildenden Reaktionspartner wirkt. Für diesen Zweck geeignet ist z.B. ein Polyethylenglykol mit einer mittleren relativen Molekülmasse zwischen 1.500 und 20.000 gemäß Beschreibung in US-Patent 3.347.675. Die Dicke der Leukofarbstoffschicht beträgt 2 bis 25 µm, vorzugsweise 4 bis 15 µm.

30 [0030] Geeignete Entwickler für den Leukofarbstoff sind elektronenaufnehmende oder sauer reagierende Verbindungen. Beispielhaft seien genannt: 1,3-bis-p-Hydroxycumylbenzol oder 1,4-bis-Cumylbenzol, p-Hydroxybenzoesäure-Butylester (PHBB) und Bisphenole wie z.B. 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A) sowie analoge Verbindungen, die im Journal of Imaging Technology, Jg. 16, Nr. 6, Dezember 1990, S. 235, sowie in DE-A- 35 34 594 und DE-A-43 29 133 beschrieben sind. Andere geeignete sauer reagierende Verbindungen, die als Entwickler für Leukofarbstoffe dienen, sind Monoester von aromatischen ortho-Carbonsäuren, die z.B. in US-Patent 4.011.352 beschrieben sind, insbesondere der Ethylhalbestere der ortho-Phthalsäure.

35 [0031] Die Entwicklerschicht wird zweckmäßigerweise unter Verwendung solcher Lösungsmittel hergestellt, die für das Bindemittel der Leukofarbstoffschicht keine lösende Wirkung haben. Dementsprechend sind die in der Entwicklerschichtverwendeten Bindemittel wasser- oder alkohollöslich. Es kann sich dabei um modifizierte natürliche oder synthetische Polymere handeln. Als Beispiel seien Cellulosederivate, Polyvinylpyrrolidon und Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat genannt. Ein bevorzugtes Bindemittel ist Nitrocellulose. Die Schichtdicke der Entwicklerschicht beträgt 1 bis 15 µm, vorzugsweise 3 µm bis 10 µm.

[0032] 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.

45 [0033] Die Abdeckschicht kann Antihafteigenschaften haben, was sich z.B. durch die Verwendung von Polysiloxanen, Polysiloxan-Polyether-Blockcopolymerisaten oder Fluorpolymeren erreichen läßt. Auch Polyvinylalkohol ist als Abdeckschicht geeignet.

[0034] 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.

55 [0035] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien kann mittels bekannter Technologien erfolgen. Günstig ist die Herstellung durch Gießen oder Rakeln. Die Schicht mit dem wasser- oder alkohollöslichen Polymer und die Entwicklerschicht können in einfacher Weise aus Wasser, Alkohol oder Wasser-Alkohol-Gemischen, z.B. aus Methylalkohol, Ethylalkohol, Isopropylalkohol gegossen werden. Für die Silbersalzschrift und die Leukofarb-

stoffschicht sind im allgemeinen nichtwäßrige Lösungsmittel notwendig. Geeignete Lösemittel sind z.B. Aceton, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dichlormethan, Tetrachlormethan und Ethylacetat.

[0036] Die erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien können z.B. mit einem Thermokopf beschrieben werden und liefern Schwarz-Weiß-Bilder mit hoher optischer Dichte ($D_{\max} > 2$), guter Graustufenwiedergabe, hoher Schärfe und guter Stabilität. Die Gradation ist, vor allem in Bereichen geringerer Dichte, für die Halbtonreproduktion gut geeignet, z.B. für die Porträt-reproduktion bei Ausweisdokumenten und im Bereich der medizinischen Diagnostik für die Wiedergabe von Bildern, die z.B. durch Röntgen-, Ultraschall- oder Kernspinnresonanz- (NMR-) Signale erzeugt werden.

[0037] Der Begriff "Gradation" bezieht sich auf die Steigung einer Schwärzungskurve, die die optische Dichte (D) als Funktionswert (Ordinate) zu linear steigenden Wärmemengen auf der Abszisse darstellt. Hierbei werden unterschiedliche Wärmemengen in aneinander angrenzenden Bereichen auf das thermografische Material aufgebracht, analog zur Herstellung eines Stufenkeils. Die lineare Wärmezunahme wird z.B. durch lineare Erhöhung der Erwärmungszeit an verschiedenen Stellen des Aufnahmемaterials erzielt, wobei die Heizleistung (J) pro Zeiteinheit (s) konstant gehalten wird. Alternativ kann die Erwärmungszeit konstant bleiben und statt dessen die Heizleistung linear erhöht werden.

[0038] Definitionsgemäß ergeben alle Gradienten oder Steigungen der besagten Schwärzungskurve zusammen die Gradation des thermografischen Bildes. Ein Gradient entspricht der Steigung an einem einzelnen Punkt auf der Schwärzungskurve. Der Gammawert (γ) ist der maximale Gradient der besagten Schwärzungskurve und entspricht in der Regel dem Gradienten zwischen dem Ende des Fußes und dem Anfang der Schulter der Schwärzungskurve.

[0039] Auch das Einschreiben mit einem Infrarot-Laser ist möglich, in diesem Falle wird dem Aufzeichnungsmaterial ein Infrarotabsorber zugesetzt.

[0040] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist auch aus ökologischer Sicht besonders vorteilhaft.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

[0041] Auf einer substrierten Polyethylenterephthalatunterlage mit einer Schichtdicke von 125 μm wurde mit Hilfe einer Rakel eine Silbersalzschriftschicht mit nachfolgend angegebener Zusammensetzung aus einer Methyläthylketon-Lösung aufgetragen und getrocknet:

Silberbehenat	6,63 g/m ²
Polyvinylbutyral (Butvar® B79) -	6,63 g/m ²
3,3,3',3',-Tetramethyl-5,6,5',6',-tetrahydroxy-spiro-bis-indan	1,26 g/m ²
3,4-Dihydro-2,4-dioxo-1,3,2H-benzoxazin	0,50 g/m ²

[0042] Anschließend wurde aus wäßriger Lösung eine Sperrschicht aus Polyvinylalkohol (Moviol® 18/88) mit einem Auftrag von 2,50 g/m² aufgebracht.

[0043] Darüber wurde eine Leukofarbstoffschicht mit der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung aus einer Methyläthylketon-Lösung aufgetragen und getrocknet:

Leukofarbstoff, Yamada Black® S 205	1,60 g/m ²
Poly(vinylchlorid-co-Vinylacetat)	9,60 g/m ²

[0044] Darüber wurde eine Entwicklerschicht mit nachfolgend angegebener Zusammensetzung aus einer Methanol-Lösung aufgetragen und getrocknet:

p-Hydroxybenzoesäurebenzylester	2,25 g/m ²
Nitrocellulose	2,25 g/m ²
Tegoglide® 410	0,30 g/m ²

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

[0045] Entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise wurde ein Aufnahmемaterial mit nachfolgender Zusammensetzung angefertigt.

[0046] Unterlage: substrierte Polyethylenterephthalatfolie mit einer Schichtdicke von 100 μm

EP 0 767 403 B1

	Silbersalzschrift:	
5	Silberbehenat	6,63 g/m ²
	Polyvinylbutyral (Butvar® B79)	6,63 g/m ²
	3,3,3',3',-Tetramethyl-5,6,5',6',-tetrahydroxy-spiro-bis-indan	1,26 g/m ²
	3,4-Dihydro-2,4-dioxo-1,3,2H-benzoxazin	0,50 g/m ²
10	Sperrschicht:	
	Polyvinylalkohol (Moviol® 18/88)	3,50 g/m ²
15	Leukofarbstoffschicht:	
	Leukofarbstoff, Pergascript®	2,40 g/m ²
	Poly(vinylchlorid-co-Vinylacetat)	8,80 g/m ²
20	Entwicklerschicht:	
	p-Hydroxybenzoesäurebenzylester	3,75 g/m ²
	Nitrocellulose	1,25 g/m ²
	Tegoglide® 410	0,30 g/m ²

Beispiel 3 (Vergleich)

[0047] Entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise wurde ein Aufnahmematerial mit nachfolgender Zusammensetzung angefertigt.

[0048] Unterlage: substrierte Polyethylenterephthalatfolie mit einer Schichtdicke von 100 µm

	Silbersalzschrift:	
30	Silberbehenat	6,63 g/m ²
	Polyvinylbutyral (Butvar® B79)	6,63 g/m ²
35	3,3,3',3',-Tetramethyl-5,6,5',6',-tetrahydroxy-spiro-bis-indan	1,26 g/m ²
	3,4-Dihydro-2,4-dioxo-1,3,2H-benzoxazin	0,50 g/m ²
40	Deckschicht:	
	Nitrocellulose	1,25 g/m ²
	Tegoglide® 410	0,30 g/m ²

Beispiel 4

[0049] Auf die Aufnahmematerialien der Beispiele 1 bis 3 wurden mit Hilfe eines Printers mit Thermokopf (Hitachi VY 100 videoprinter) ein Testbild mit 16 Graustufen eingeschrieben. Die optischen Dichten der einzelnen Stufen wurden in Transmission gemessen und tabelliert.

Optische Dichte								
Stufe	2	4	6	8	10	12	14	16
Beispiel 1	0,16	0,32	0,48	0,67	1,44	3,67	4,16	4,38
Beispiel 2	0,14	0,3	0,48	0,69	1,5	3,85	4,22	4,44
Beispiel 3	0,04	0,04	0,04	0,07	0,68	2,89	3,08	3,14

[0050] Die Tabelle läßt klar erkennen, daß die erfindungsgemäßen Materialien, besonders im Bereich niedriger Dichten zur Wiedergabe von Graustufen gut geeignet sind.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Bildaufzeichnungsmaterial, das auf einem Trägermaterial

- 5 - mindestens eine Bindemittelschicht oder eine Abfolge von Bindemittelschichten mit einer wärmeempfindlichen bilderzeugenden Kombination aus einem organischen Silbersalz und einem organischen Reduktionsmittel für das organische Silbersalz, und
- 10 - mindestens eine Bindemittelschicht oder eine Abfolge von Bindemittelschichten mit einer wärmeempfindlichen bilderzeugenden Kombination aus einem säureempfindlichen Leukofarbstoff und einer sauer reagierenden, als Entwickler für den Leukofarbstoff dienenden Verbindung

enthält, wobei sich Leukofarbstoff und Entwickler in thermischer Wirkungsbeziehung zueinander entweder in verschiedenen Schichten oder getrennt voneinander in der gleichen Schicht befinden, **dadurch gekennzeichnet daß** zwischen der Kombination aus organischem Silbersalz und organischem Reduktionsmittel für das organische Silbersalz einerseits und der Kombination aus Leukofarbstoff und sauer reagierender Verbindung andererseits eine Schicht mit einem wasser- oder alkohollöslichen Polymer angeordnet ist.

2. Bildaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es auf einem Trägermaterial mindestens vier Schichten enthält, nämlich

- 1. eine Bindemittelschicht mit einer wärmeempfindlichen bilderzeugenden Kombination aus einem organischen Silbersalz und einem organischen Reduktionsmittel für das organische Silbersalz (Silbersalzschrift),
- 25 2. eine Schicht mit einem wasser- oder alkohollöslichen Polymer (Sperrschicht),
- 3. eine Schicht mit einem Leukofarbstoff und einem Bindemittel für den Leukofarbstoff (Leukofarbstoffschicht), und
- 30 4. eine Schicht mit einem Entwickler für den Leukofarbstoff und einem wasser- oder alkohollöslichen Bindemittel (Entwicklerschicht).

3. Bildaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Silbersalzschrift 8-32 µm, die Schicht mit dem wasser- oder alkohollöslichen Polymer 1-10 µm, die Leukofarbstoffschicht 2-25 µm und die Entwicklerschicht 0,1-10 µm dick ist.

4. Bildaufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Sperrschicht aus Polyvinylalkohol besteht.

5. Bildaufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bindemittel der Entwicklerschicht Nitrocellulose ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Bildaufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sämtliche Schichten nacheinander aus Lösungen gegossen werden.

Claims

1. A heat-sensitive image recording material comprising on a base material

- at least one binder layer or a sequence of binder layers comprising a heat-sensitive imaging combination of an organic silver salt and an organic reducing agent for the organic silver salt, and
- at least one binder layer or a sequence of binder layers comprising a heat-sensitive imaging combination of an acid-sensitive leuco dye and a compound being acidic in reaction and acting as a developer for the leuco dye,

the leuco dye and developer being present in thermally operative relationship with each other either in different layers or separately from each other in the same layer, **characterised in that** a layer comprising a water- or alcohol-

soluble polymer is arranged between the combination of organic silver salt and organic reducing agent for the organic silver salt, on the one hand, and the combination of leuco dye and compound being acidic in reaction, on the other.

- 5 2. The image recording material according to claim 1, **characterised in that** it comprises at least four layers on a base material, namely
- 10 1. a binder layer comprising a heat-sensitive imaging combination of an organic silver salt and an organic reducing agent for the organic silver salt (silver salt layer),
2. a layer comprising a water- or alcohol-soluble polymer (barrier layer),
3. a layer comprising a leuco dye and a binder for the leuco dye (leuco dye layer) and
4. a layer comprising a developer for the leuco dye and a water- or alcohol-soluble binder (developer layer).
- 15 3. The image recording material according to claim 2, **characterised in that** the silver salt layer is 8 to 32 μm thick, the layer comprising the water- or alcohol-soluble polymer is 0.1 to 10 μm thick, the leuco dye layer is 2 to 25 μm thick and the developer layer is 0.1 to 10 μm thick.
- 20 4. The image recording material according to any of claims 2 to 3, **characterised in that** the barrier layer consists of poly(vinyl alcohol).
5. The image recording material according to any of claims 2 to 3, **characterised in that** the binder of the developer layer is nitrocellulose.
- 25 6. Process for manufacturing a heat-sensitive image recording material according to any of claims 1 to 2, **characterised in that** all layers are coated consecutively from solutions.

Revendications

- 30 1. Matériau d'enregistrement d'images thermosensible comprenant sur un matériau de support
- au moins une couche de liant ou une séquence de couches de liant comprenant une combinaison de formation d'image thermosensible d'un sel d'argent organique et d'un agent de réduction organique pour le sel d'argent organique, et
- 35 - au moins une couche de liant ou une séquence de couches de liant comprenant une combinaison de formation d'image thermosensible d'un colorant leuco sensible aux acides et d'un composé ayant une action acide et servant de révélateur pour le colorant leuco,
- le colorant leuco et le révélateur étant présents en relation thermique opérante l'un par rapport à l'autre soit dans des couches différentes soit séparés l'un de l'autre dans la même couche, **caractérisé en ce qu'**une couche comprenant un polymère soluble dans l'eau ou dans l'alcool est disposée entre la combinaison de sel d'argent organique et d'agent de réduction organique pour le sel d'argent organique, d'une part, et la combinaison de colorant leuco et de composé ayant une action acide, d'autre part.
- 40
- 45 2. Matériau d'enregistrement d'images selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**il comprend au moins quatre couches sur un matériau de support, à savoir
1. une couche de liant comprenant une combinaison de formation d'image thermosensible d'un sel d'argent organique et d'un agent de réduction organique pour le sel d'argent organique (couche au sel d'argent),
- 50 2. une couche comprenant un polymère soluble dans l'eau ou dans l'alcool (couche d'arrêt),
3. une couche comprenant un colorant leuco et un liant pour le colorant leuco (couche au colorant leuco) et
4. une couche comprenant un révélateur pour le colorant leuco et un liant soluble dans l'eau ou dans l'alcool (couche au révélateur).
- 55 3. Matériau d'enregistrement d'images selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** la couche au sel d'argent présente une épaisseur de 8 à 32 μm , **en ce que** la couche comprenant le polymère soluble dans l'eau ou dans l'alcool présente une épaisseur de 0,1 à 10 μm , **en ce que** la couche au colorant leuco présente une épaisseur de 2 à 25 μm et **en ce que** la couche au révélateur présente une épaisseur de 0,1 à 10 μm .

EP 0 767 403 B1

4. Matériau d'enregistrement d'images selon l'une quelconque des revendications 2 à 3, **caractérisé en ce que** la couche d'arrêt se compose de poly(alcool vinylique).
5. Matériau d'enregistrement d'images selon l'une quelconque des revendications 2 à 3, **caractérisé en ce que** le liant de la couche au révélateur est le nitrate de cellulose.
6. Procédé de fabrication pour matériau d'enregistrement d'images thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** toutes les couches sont coulées successivement à partir de solutions.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55