



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 175 353
A2**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85111768.9

Int. Cl.⁴: **B 41 M 1/30**

Anmeldetag: 17.09.85

Priorität: 19.09.84 JP 195986/84

Anmelder: **JUJO PAPER CO., LTD.**, No. 4-1, Oji 1-chome,
Kita-ku Tokyo (JP)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.03.86
Patentblatt 86/13

Erfinder: **Omori, Takashi**, Central Research Lab No. 21-1,
Oji 5-Chome, Kita-ku Tokyo (JP)
Erfinder: **Nagai, Koichi**, Central Research Lab No. 21-1,
Oji 5-Chome, Kita-ku Tokyo (JP)
Erfinder: **Kojima, Yutaka**, Central Research Lab.
No. 21-1, Oji 5-chome, Kita-ku Tokyo (JP)

Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB**

Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr.**, Patentanwälte
Reitstötter, Kinzebach und Partner Postfach 780,
D-8000 München 43 (DE)

Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber.

Es wird ein Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber beschrieben, das auf einem durchsichtigen oder halbdurchsichtigen Trägermaterial ein in einem Lösungsmittel lösliches Kunstharz mit hohem Wasseraufnahmevermögen enthält. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsblatt wird für Over-Head-Projektion oder als Blueing-Kopie verwendet; es weist überlegene Bilddichte und gute Durchsichtigkeit auf.

EP 0 175 353 A2

1

5 Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsblatt für Over-Head-Projektion (OHP) oder als Blueing-Kopie, das für das Tintenspritzaufzeichnungsverfahren geeignet ist.

10 Als Aufzeichnungsmaterial für OHP wurde bisher ein durchsichtiger Polymerfilm, zum Beispiel ein Polyesterfilm, verwendet, wobei das Aufzeichnungsbild durch schreiben mit verschiedenen Tinten, aufbringen von Toner, aufbringen eines thermoeempfindlichen
15 schaubildenden Aufzeichnungsmaterials usw. erhalten wurde.

Es ist versucht worden, das Tintenspritzaufzeichnungsverfahren auf OHP-Folien anzuwenden, weil dieses Verfahren ein überlegen klares und mehrfarbiges Auf-
20 zeichnungsbild ergibt. Mit Hilfe des Tintenspritzaufzeichnungsverfahrens erhaltene Aufzeichnungen auf OHP-Film haben die Nachteile, daß wegen geringer Tintenaufnahme des Trägermaterials die Trockenzeit zu lang ist, oder das Bild im nichttrockenen Zustand
25 übertragen wird und daher das Bild bei maschinellem Kontakt verläuft, verlöscht und verschmutzt.

Die Anwendung dieses Verfahrens auf mehrfarbige Aufzeichnungen führt außerdem zu den Nachteilen, daß wegen überlappender Farben Farbgemische und
30 Ausblutungen auftreten, die Tintenbenetzung auf dem Trägermaterial unbefriedigend ist, die Tinte sich nicht genügend ausbreitet, die scheinbare Bilddichte vermindert wird und dadurch das Produkt praktisch
35 wenig verwendet wird. Daher ist in den JA-OS 14091/1982 und 107880/1982 vorgeschlagen worden, die

1

Tintenaufnahmefähigkeit und den Trockenzustand mit Hilfe einer Beschichtung, bei der organische oder anorganische Teilchen in einem Bindemittel dispergiert sind, zu verbessern.

10

Mit der oben beschriebenen Beschichtung wurde die Tintenaufnahmefähigkeit oder das Trocknungsvermögen ein wenig, aber nicht genügend, verbessert. Diese bekannte Beschichtung hat die Nachteile, daß bei ziemlich guter Tintenaufnahmefähigkeit die Durchsichtigkeit zu gering ist oder die Bilddichte wegen zu geringer Ausbreitung des Tintendotes unbefriedigend ist, die Tinte nach der Trocknung des Bildes klebrig bleibt, und das Bild leicht verschmutzbar ist.

15

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber zu schaffen, bei dem sogar mehrfarbige Aufzeichnungen weder Verlaufen noch Ausbluten und eine überlegene Bilddichte sowie eine praktisch ausreichende Durchsichtigkeit aufweisen.

20

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine Lösung herstellt, in der ein in einem organischen Lösungsmittel lösliches Kunstharz mit hohem Wasseraufnahmevermögen in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst wird, und diese auf das durchsichtige oder halbdurchsichtige Trägermaterial aufträgt.

25

30

Das erfindungsgemäße Kunstharz muß in organischen Lösungsmitteln löslich sein und Wasser aufnehmen. Ein Beispiel für ein solches Kunstharz ist das durch Reaktion zwischen einer Mono- oder Polyisocyanatverbindung und einem Äthylenoxid-polymeren oder -copolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von

35

1

mindestens 100 000 in einem Gewichtsverhältnis von
0,015 - 5 zu 100 erhältliche Kunstharz (nachfolgend
5 als modifiziertes Polyäthylenoxid bezeichnet).

10

Kunstharze mit guter Wasseraufnahmefähigkeit sind be-
kannt. Es sind Kunstharze der Stärke-Reihe (beispiels-
weise hydrolysierte Acrylnitrilpolymere, Acrylsäure-
graftpolymere) und Kunstharze aus der Reihe der synthe-
tischen Harze (beispielsweise Polymere der Polyvinyl-
reihe, Polymere der Polyacrylsäurereihe, Polymere der
Polyäthylenoxidreihe).

15

Solche Kunstharze haben ein großes Wasserquellvermögen,
sind aber nicht wasserlöslich und fast nicht in organi-
schen Lösungsmitteln löslich. Aufzeichnungsblätter für
Tintenstrahlschreiber, bei denen feine Teilchen solcher
wasseraufnahmefähiger Kunstharze mit einer Teilchen-
20 größe von 0,02 - 100 µm gemischt und aufgetragen wurden,
sind in den JA-OSen 173194/1982 und 24492/1983 beschrie-
ben.

25

Bei den oben beschriebenen Aufzeichnungsblättern, bei
denen Mischungen von Kunstharzteilchen, nach dem Zermah-
len mittels Kugelmühle, aufgetragen werden, bewirken die
unlöslichen Teilchen eine Lichtstreuung, so daß die
Durchsichtigkeit des Aufzeichnungsblattes in großem Maß
erniedrigt wird. Daher können solche Aufzeichnungsblätter
30 nicht als OHP-Folien oder Blueing-Kopien verwendet
werden.

35

1

Die erfindungsgemäßen
Kunstharze sind in organischen Lösungsmitteln löslich,
sie werden als ein im Lösungsmittel aufgelöstes Beschich-
5 tungsmittel aufgetragen, so daß man eine Beschichtung
mit einer überlegenen Durchsichtigkeit erhalten kann. Die
erfindungsgemäßen Kunstharze müssen ein großes Wasser-
aufnahmevermögen haben, wobei im Hinblick auf ein befriedi-
10 gendes Trocknungsvermögen der Tinte und eine befriedi-
gende Wasserbeständigkeit des Bildes, das erfindungsge-
mäßige Kunstharz bei 30 minütiger Imprägnierung mit Ionen-
austauschwasser von 25° C ein Wasseraufnahmevermögen
von dem 1 - 50fachen, vorzugsweise dem 5 - 25fachen, des
Kunstharzgewichts haben muß. Ein Kunstharz mit zu großem
15 Wasseraufnahmevermögen bewirkt ein zu langsames Trocknen
der Tinte und eine Dotänderung, so daß das Bild unklar
und unleserlich wird. Außerdem kann wegen der starken
Quellung die Beschichtung oft von dem Träger getrennt
werden.

20

Das obige erfindungsgemäße Kunstharz wird in einem ge-
eigneten Lösungsmittel, z.B. Toluol., Isopropylalkohol,
Dichloräthylen usw. aufgelöst. Die Tintenakzeptorschicht
wird durch Auftragen des aufgelösten Kunstharzes in
25 einer Menge von 2 - 15 g/m² auf dem Trägermaterial ge-
bildet. Beispiele für durchsichtiges Trägermaterial sind:
Glasplatten, Kunstharzfilme (Polyäthylen-, Polystyrol-,
Polypropylen-, Vinylchlorid-, Vinylidencopolymere-,
Polyvinylcopolymerfilm usw.), Cellophan, usw. Beispiele
30 für halbdurchsichtiges Trägermaterial sind: Pergamin-
papier, Durchzeichenpapier usw.

35

Die Zugabe eines Kunstharzes der Vinylreihe, beispiels-
weise Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat Polyäthylen-
Vinylacetatcopolymere usw. zur Tintenakzeptorschicht,
verhindert eine Erweiterung des Tintendotes. Die Zugabe

1

von Polyesterkunstharz (beispielsweise Vilonal 200,
hergestellt von Toyobo Co., Ltd.) zur Tintenakzeptor-
5 schicht bewirkt eine weitere geeignete Verhinderung der
Erweiterung des Tintendotes. Dabei wird das Polyvinyl-
kunstharz oder Polyesterkunstharz in einer Menge von
5 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 40 Gew.-%, bezogen
auf das im Lösungsmittel lösliche Kunstharz mit einem
10 geeigneten Wasseraufnahmevermögen, beispielsweise
modifiziertes Polyäthylenoxid, verwendet.

Die erfindungsgemäße Beschichtung, die durch Auftragen
eines in Lösungsmitteln löslichen Kunstharzes mit einem
15 geeigneten Wasseraufnahmevermögen gebildet wird, führt
zu einer gleichmäßigen Schicht ohne feine Teilchen,
so daß die Durchsichtigkeit des Aufzeichnungsblattes
groß ist, der Tintentropfen, wegen des geeigneten Auf-
nahmevermögens des Kunstharzes, schnell aufgenommen
20 wird und die Tinte nach geeigneter Ausbreitung fixiert
wird.

Beispiel

25 Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung
näher erläutert, ohne sie damit einzuschränken. Die
Teile und % in den Beispielen sind Gewichtsteile und
Gewichts-%.

30

B e i s p i e l . . . 1

Ein modifiziertes Polyäthylenoxid (AQUA-PRENE L-710,
hergestellt von Meisei Chemical Works Ltd., Feststoff-
gehalt: 15 %) wurde unter Umrühren in Isopropylalkohol
35 (IPA) aufgelöst, wobei man eine 10%ige Lösung des Kunst-
harzes erhielt. Die erhaltene Lösung wurde in einer

1

Beschichtungsmenge von 7 g/m^2 auf einen Polyesterfilm von $100 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke durch einen Siebstab aufgetragen, wobei man ein Aufzeichnungsblatt erhielt.

5

B e i s p i e l . . 2

10 Gepulvertes Polyvinylbutyral (PVB; hergestellt von Sekisui Chemical Co., Ltd., S-lec BL-3) wurde unter langsamem Umrühren in Isopropylalkohol aufgelöst, wobei man eine 10%ige Lösung erhielt. Die erhaltene Lösung wurde mit der Lösung des modifizierten Polyäthylenoxid des Beispiels 1 im Verhältnis von 3:7 vermischt. Die 15 erhaltene vermischte Lösung wurde auf gleiche Weise wie im Beispiel 1 auf den durchsichtigen Träger aufgetragen, wobei man ein Aufzeichnungsblatt erhielt.

Vergleichsversuche . 1 . . 6

20

Es wurden die vier folgenden Beschichtungsmassen hergestellt: Brückenprodukt der Polyacrylsäure (hergestellt von SEITETSU Kagaku CO., LTD.: AQUA/KEEP 4S), Acrylsäure-Acrylamid-Copolymer (hergestellt von Kyoritsu Yuki 25 Kenkyusho, HIMOSAB 200), Stärke-Acrylsäure-Copolymer (hergestellt von SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., SANWET), Stärke-Acrylnitril-Graftcopolymer (hergestellt von NIPPON STARCH REFINING CO., LTD., WAS) wurden einzeln in IPA dispergiert, um eine 30%ige Dispersion herzustellen. Die Dispersionen wurden in einer Kugelmühle zu 30 feinen Teilchen vermahlen, auf diese Weise erhielt man Dispersionen der verschiedenen Kunstharzpulver mit einem guten Wasseraufnahmevermögen. Die einzelnen Dispersionen wurden mit der PVB-Lösung des Beispiels 2 im Verhältnis gemäß Tabelle 1 vermischt, und die vermischten 35 Lösungen wurden in der im Beispiel 1 angegebenen Weise

1

auf den Film aufgetragen, wobei man einen beschichteten Film erhielt.

5

Vergleichsversuch 7

Das Pulver des Brückenprodukts der Polyacrylsäure (AQUA KEEP) des Vergleichsversuchs 1 wurde mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol (PVA 117, hergestellt von KURARAY CO., LTD.) als Bindemittel vermischt. Die vermischte Lösung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 aufgetragen, wobei man einen beschichteten Film erhielt.

15

Vergleichsversuche 8. und 9.)

Das Pulver des Harnstoff-Formalinharz (Pargopak M, hergestellt von CIBA-GEIGY Limited), das als Fullstoff in einer Tintenakzeptorschicht bekannt ist, wurde mit PVB oder Polyvinylpyrrolidon als Bindemittel im Verhältnis gemäß Tabelle 1 vermischt. Die vermischte Lösung wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 2 aufgetragen, wobei man einen beschichteten Film erhielt.

25

Beispiel 3.

Ein beschichteter Film wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 2 hergestellt, wobei sich aber die Lösung von modifiziertem Polyäthylenoxid zu PVB-Lösung wie 1 zu 1 verhielt.

30

Beispiele 4 und 5.

Beschichtete Filme wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 3 hergestellt, wobei aber Polyvinylacetat

35

1

(Vinylol 15, hergestellt von Showa High Polymer Limited)
oder Polyäthylenvinylacetatcopolymere (COARLEX 830,
5 hergestellt von The Nippon Synthetic Chemical Industry
Co., Ltd.) anstatt der PVB-Lösung jeweils verwendet
wurden.

Die nach den Beispielen und den Vergleichsversuchen
10 erhaltenen Aufzeichnungsblätter wurden in bezug auf die
nachstehend angegebenen Eigenschaften geprüft; die Prü-
fungsergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

15

20

25

30

35

Tabelle 1. Prüfungsergebnisse

Tintenakzeptorschicht			Blatt		Blatt mit der Aufzeichnung						Ausbluten	Istform	Dottedmesser
	Polymer mit hohem Wasseraufnahmevermögen (Handelsname, Wasseraufnahmevermögen)	Bindemittel	Beschichtungsmenge	Transmittanz	Reflexionsgrad			Tintentrückungszeit (Sek)					
					Schwarz	Cyan	Magenta		Gelb				
Beispiel 1	Modifiziertes Polyäthylenoxid (AQUAPENE 100 Teile	-	6.4	62.7	1.03	1.15	1.51	1.35	156	Δ	o	175	
"	" " 70	Polyvinylbutyral 30 Teile	9.8	64.2	0.79	0.77	1.25	1.03	90	o	o	164	
"	" " 50	" " 50	6.3	75.5	0.92	1.10	1.43	1.19	130	Δ	o	158	
"	" " 50	Polyvinylacetat 50 Teile	6.0	72.7	0.78	1.04	1.41	1.09	150	Δ	o	162	
"	" " 50	Polyäthylenvinylacetatcopolymer 50 Teile	8.6	73.5	0.80	0.94	1.35	1.07	210	Δ	Δ	150	
Vergleichsversuch	Brückenprodukt der Polyacrylsäure (Aquateep 4S 720g/g)	Polyvinylbutyral 5 Teile	7.2	7.8	0.89	0.73	0.83	0.82	170	Δ	x	-	
"	" " 70	" " 30	10.1	2.0	0.94	0.82	0.95	0.91	145	Δ	Δ	145	
"	" " 30	" " 70	5.7	55.2	0.49	0.34	0.44	0.46	300<	x	x	-	
"	Copolymer aus Acrylsäureacrylamid 95 (Himosa 200, 552g/g)	" " 5	11.0	13.7	0.50	0.46	0.52	0.51	170	x	x	-	
"	Copolymer aus Stärke-Acrylsäure (Sanvet IM-1000 MPS, 414g/g)	" " 30	11.5	1.3	1.06	0.97	1.06	1.09	150	Δ	Δ	162	
"	Graftcopolymer aus Stärke-Acrylnitril (WAS, 450g/g)	" " 30	9.4	8.0	0.88	0.79	0.88	0.90	270	Δ	Δ	156	
"	Brückenprodukt der Polyacrylsäure (Aquateep 4S, 720g/g)	Polyvinylalkohol 5 Teile	9.3	17.1	0.84	0.74	0.89	0.80	300<	x	x	-	
"	Harnstoff-Formalinharz (Parqopak M)	Polyvinylpyrrolidon 35 Teile	13.9	4.3	0.56	0.61	0.71	0.71	300<	x	o	151	
"	Synthesiertes Siliciumdioxid (Mizugami NP-8)	Polyvinylbutyral 35 Teile	5.6	2.8	0.57	0.50	0.55	0.55	300<	x	o	132	

1

(1) Lichtdurchlässigkeit: Die Durchlässigkeit eines Aufzeichnungsblatts wird mit einem Photospektrometer (220 A, hergestellt von Hitachi Ltd.) bei 550 nm gemessen.

5

10

(2) Bilddichte: Ein Voll-Markendruck (Größe 1,5 cm x 2,0 cm) unter Verwendung von vier Farben (Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb) wird mit einem Multifarben-Tintenstrahlschreiber (IO-7000, hergestellt von Sharp Corporation) angefertigt. Der bedruckte Teil wird mit einem Macbeth-Dichtemesser (RD 915, hergestellt von Kollmorgen Corporation) unter Verwendung von Papier mit 90 % Weißgrad an der Rückseite bestimmt.

15

20

(3) Tintentrocknungszeit: Ein Voll-Markendruck mit Schwarzfarbe wird wie oben unter (2) angefertigt. Der bedruckte Teil wird mit dem Zeigefinger berührt. Die Zeitdauer, die keine Übertragung der Tinte auf den Finger bewirkt, wird als Tintentrocknungszeit bezeichnet.

25

(4) Ausbluten

Beim kontinuierlichen Ausstoßen von Rot-, Grün- und Purpurtinte wird der Zustand, unter dem die benachbarten Tinten auf beiden Seiten oder auf einer Seite ausbluten, beobachtet.

30

- o sehr geringes Ausbluten
- () einiges Ausbluten
- x großes Ausbluten

35

1

5

(5) Dotform: Die Buchstaben des Alphabets werden mit dem Tintenstrahlschreiber unter Verwendung von Schwarztinte geschrieben, wobei die Dotform der Buchstaben bewertet wird.

10

- o Dot gut
- () Dot mittelmäßig
- x Dot schlecht lesbar

15

(6) Dotdurchmesser: Der gedruckte Dot nach der obigen Prüfung (5) wird mit einem Projektor (SHADOW GRAPH Modell 6, hergestellt von NIPPON KOGAKU K.K.) auf das 50fache vergrößert, wobei der Durchmesser gemessen wird. Der Durchschnittswert von 10 Daten wird als Dotdurchmesser genommen, wobei wegen schlechter Dotform nicht meßbare Werte als "-" ausgedrückt werden.

20

25

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsblätter weisen überlegene Durchsichtigkeit auf. Aufzeichnungsblätter mit guter Klarheit des Bildes und überlegenen Multifarben können daher für die Over-Head-Projektion oder als Blueing-Kopie verwendet werden. Weiter weisen die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsblätter eine überlegen gute Trocknung, eine hohe Bilddichte und eine bevorzugte Multifarbenaufzeichnung auf, weil die Tintenakzeptorschicht wegen des im Lösungsmittel löslichen Kunstharzes mit einem guten Wasseraufnahmevermögen eine hohe Tintenaufnahme bewirkt und in geeigneter Weise die Tintenausbreitung verhindert.

30

35

1

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahlschreiber, das für
Over-Head-Projektion (OHP) oder als Blueing-Kopie
geeignet ist,
dadurch gekennzeichnet, daß
es auf einem durchsichtigen oder halbdurchsichtigen
Trägermaterial eine Tintenakzeptorschicht hat, die ein
in einem Lösungsmittel lösliches Kunstharz mit hohem
Wasseraufnahmevermögen enthält.
2. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz ein modifi-
ziertes Polyäthylenoxid ist, das durch Reaktion
zwischen einer Mono- oder Polyisocyanatverbindung und
einem Äthylenoxid-polymeren oder -copolymeren mit
einem mittleren Molekulargewicht von mindestens
100 000 in einem Gewichtsverhältnis von 0,015 - 5
zu 100 erhältlich ist.
3. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz ein Wasser-
aufnahmevermögen des 1 - 50fachen des Kunstharzge-
wichts bei 30minütiger Imprägnierung mit entsalztem
Wasser von 25°C hat.

35