

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 041 446 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**22.12.2004 Patentblatt 2004/52**

(51) Int Cl.7: **G03G 7/00**, B41M 5/00

(21) Anmeldenummer: **00106199.3**

(22) Anmeldetag: **22.03.2000**

(54) **Bildemfangsmaterial mit Polyesterharze enthaltender Empfangsschicht**

Image receiving element with image receiving layer containing polyester resins

Elément récepteur avec couche réceptrice contenant des résines polyester

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL PT SE**

(30) Priorität: **29.03.1999 US 280885**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.10.2000 Patentblatt 2000/40**

(73) Patentinhaber: **Felix Schoeller Technical Papers,  
Inc.  
Pulaski, NY 13142 (US)**

(72) Erfinder:  
• **Froass, William C.  
Baldwinsville, NY 13027 (US)**  
• **Hayward Bradford, Arthur, III  
Watertown, NY 13601 (US)**

(74) Vertreter: **COHAUSZ & FLORACK  
Patent- und Rechtsanwälte  
Bleichstrasse 14  
40211 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 474 278 EP-A- 0 604 858**  
**EP-A- 0 895 130 US-A- 5 437 913**  
**US-A- 5 665 476 US-A- 5 709 976**  
**US-A- 5 733 694**

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 198327  
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class  
A23, AN 1983-702335 XP002141652 & JP 58  
088755 A (CEMEDINE CO LTD), 26. Mai 1983  
(1983-05-26)**

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).

**EP 1 041 446 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Bildempfangsmaterial für elektrofotografische Verfahren.

**[0002]** Diese Verfahren erzeugen von einer Vorlage ein latentes Bild auf einem Halbleitermaterial, das durch einen Toner sichtbar und auf ein Empfangsmaterial übertragen wird. Die Fixierung des Toners auf dem Empfangsmaterial erfolgt im allgemeinen durch Wärme. Die Empfangsschicht darf aber nicht soweit aufgeweicht werden, daß sie mit den Transportwalzen des Kopierers verklebt und das Gerät blockiert.

**[0003]** Für die Vervielfältigung von Textvorlagen wird unbeschichtetes Papier, sogenanntes Plain Paper, verwendet. Zur Herstellung von Farbkopien, wie Bildern oder Graphiken, ist dieses Material aber nicht brauchbar, da keine ausreichend hohen Farbdichten erzielt werden können. Auch der Glanz dieser Papiere und die Glanzunterschiede zwischen Flächen mit hohem und geringem Tonerauftrag sind mangelhaft.

**[0004]** Die JP 2 649 612 beschreibt ein transparentes Empfangsmaterial für elektrofotografische Verfahren. Die Empfangsschicht enthält ein Polyesterharz mit Silangruppen und wird mittels organischer Lösungsmittel aufgetragen. Mit diesem Material können brillante Overheadvorlagen erstellt werden. Glanzdifferenzen durch unterschiedlichen Tonerauftrag spielen bei diesem Material keine Rolle, da es sich nicht um Aufskopien handelt.

**[0005]** Die US 5 308 733 beschreibt eine Empfangsschicht aus einem halbkristallinen Polyester. Der Auftrag des Polyesters auf die Unterlage erfolgt mittels Schmelzextrusion. Hierbei können verstärkt Haftungsprobleme der Empfangsschicht auftreten. Kleine Oberflächendefekte, die bei der Extrusion von Polyester häufig auftreten, treten auf der glänzenden Oberfläche stark hervor.

**[0006]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Bildempfangsmaterial für elektrofotografische Verfahren bereit zu stellen, das sich durch hohen Glanz, geringe Glanzunterschiede zwischen Bereichen mit hohem Tonerauftrag und Bereichen mit geringem Tonerauftrag und durch eine hohe Bildschärfe auszeichnet und somit fotoähnliche Kopien liefert.

**[0007]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Bildempfangsmaterial aus einem Träger und einer Empfangsschicht, wobei die Empfangsschicht ein wasserlösliches Polyesterharz und ein wasserdispergierbares Polyesterharz in einem Verhältnis von 3:1 bis 1:3 enthält.

**[0008]** Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterharze hohen Glanz und nur geringe Glanzunterschiede zwischen Stellen mit hohem Tonerauftrag und Stellen mit geringem Tonerauftrag aufweisen. Darüber hinaus werden bei der Beschichtung keine giftigen organischen Lösungsmittel benötigt und das Rohmaterial für das Polyesterharz kann aus Altmaterialien gewonnen werden.

**[0009]** Die erfindungsgemäß in der Empfangsschicht

enthaltenen wasserlöslichen und wasserdispergierbaren Polyesterharze sind vorzugsweise Reaktionsprodukte aus 20 bis 50 Gew.% Terephthalatpolymer, 10 bis 40 Gew.% wenigstens eines Glycols und 5 bis 25 Gew.% wenigstens eines oxyalkylierten Polyols. Anstelle des oxyalkylierten Polyols kann das Reaktionsprodukt 20 bis 50 Gew.% Isophthalsäure enthalten. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyesterharz zusätzlich zu dem oxyalkylierten Polyol 20 bis 50 Gew.% Isophthalsäure. Diese wasserlöslichen und wasserdispergierbaren Polyesterharze sind aus der US 4 977 191 bekannt, auf deren Offenbarung bezüglich der Art und der Herstellung der Polyesterharze Bezug genommen wird. Sie sind ferner im Handel erhältlich.

**[0010]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß in der Empfangsschicht einzusetzenden wasserlöslichen und wasserdispergierbaren Polyesterharze sulfonierte Polyesterharze, die als Präpolymer das zuvor genannte, oxyalkylierte Polyol und/oder Isophthalsäure-Monomere aufweisende Reaktionsprodukt enthalten. Dazu wurde das Präpolymer zunächst mit einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure und anschließend mit Sulfit umgesetzt, so daß der Polyester an seinen Enden Sulfonatgruppen aufweist. Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäure wird vorzugsweise in einer Menge von 0,10 bis 0,50 mol auf 100g Präpolymer mit diesem umgesetzt. Vorzugsweise werden 0,5 bis 1,5 mol Sulfit mit dem Zwischenprodukt umgesetzt. Vorzugsweise enthält der oxyalkylierte Polyol enthaltende Polyester ferner 20 bis 50 Gew.% Isophthalsäure. Diese wasserlöslichen und wasserdispergierbaren Polyesterharze sind aus der US 5 281 630 bekannt, auf deren Offenbarung bezüglich der Art und der Herstellung der Polyesterharze Bezug genommen wird. Sie sind ferner im Handel erhältlich.

**[0011]** Das Molekulargewicht des erfindungsgemäßen Polyesterharzes kann 1.000 bis 20.000, vorzugsweise 2.000 bis 10.000, betragen. Das Polyesterharz hat eine Glasübergangstemperatur  $T_g < 60^\circ\text{C}$ , insbesondere  $-15$  bis  $60^\circ\text{C}$ .

**[0012]** Durch den Zusatz von Pigmenten zur Empfangsschicht können unterschiedliche Glanzeigenschaften der Oberfläche eingestellt werden. Ebenso werden die Weiße und die Helligkeit des Empfangsmaterials durch die Zugabe von Pigmenten erhöht. Eingesetzt werden können Pigmente wie Clay, Titandioxid, Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Bariumsulfat, Aluminium- und Magnesium-Verbindungen, Bentonite und Boehmit. Das Verhältnis Pigment zu Polyesterharz liegt zwischen 10:1 bis 1:10.

**[0013]** Das Auftragsgewicht der Empfangsschicht kann 3 bis 30 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 5 bis 15 g/m<sup>2</sup>, betragen. Der Auftrag kann mit allen üblichen Auftragsverfahren erfolgen.

**[0014]** Als Trägermaterial für die erfindungsgemäße Empfangsschicht können unbeschichtete Papiere (Rohpapier), gießbeschichtete oder gestrichene Papie-

re, mit thermoplastischem Kunstharz beschichtete Papiere (Basispapier), barytierte Papiere und Kunststoff-Folien verwendet werden. Bevorzugt werden gießbeschichtete und mit Kunstharz beschichtete Papiere als Trägermaterial eingesetzt.

**[0015]** Das verwendete Papier kann neutral oder alkalisch, beispielsweise mit reaktiven Leimungsmitteln wie Alkylketendimeren oder Derivaten des Dialkylbernsteinsäureanhydrids geleimt sein. Auch eine saure Leimung mit Harzleim und Aluminiumsulfat ist möglich. Das Papier kann Weißpigmente wie Titandioxid oder Calciumcarbonat enthalten. Ebenso ist der Zusatz von Naßfestmitteln wie Melaminharzen oder Epichlorhydrin-Harzen, optischen Aufhellern, Farbstoffen, Mitteln zur Verbesserung der Leitfähigkeit und der einseitige oder beidseitige Auftrag von Oberflächenleimungen möglich.

**[0016]** Bei der Verwendung des Papiers für hochglänzendes Empfangsmaterial darf die Oberflächenrauigkeit des Papiers, gemessen nach Sheffield, 50 Sheffield Einheiten nicht überschreiten, da ansonsten ein ausreichend hoher Glanz nicht erreicht werden kann.

**[0017]** Die Beschichtung des Papiers mit thermoplastischen Harzen erfolgt vorzugsweise in einer Schmelzextrusionsanlage durch Extrusion oder Coextrusion. Verwendbare thermoplastische Harze sind Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethane oder Polyacrylatverbindungen. Diese Harze können als Homopolymere und/oder Copolymere eingesetzt werden. Vorzugsweise werden zur thermoplastischen Beschichtung der Papiere Polyolefine, insbesondere Polyethylen, verwendet.

**[0018]** Der Kunstharzschicht kann Pigmente zur Erhöhung der Opazität, optische Aufheller, Farbstoffe und andere Hilfsstoffe enthalten. Das Auftragsgewicht der Kunstharzschicht auf der Vorderseite oder der Rückseite des Trägers beträgt 10 bis 60 g/m<sup>2</sup>. Durch die Wahl entsprechender Kühlzylinder kann die Oberfläche des kunstharzbeschichteten Papiers von hochglänzend bis matt gestaltet werden.

**[0019]** Bei der Herstellung von gießbeschichteten Papieren, sogenannten Cast Coated Papieren, wird eine pigmenthaltige Beschichtungsmasse in der Papiermaschine auf die Papieroberfläche aufgetragen, gegen einen heißen Hochglanztrockenzylinder gepreßt und dadurch getrocknet. Als Pigmente können alle bekannten Streichpigmente wie Clay, Titandioxid, Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Boehmit, Aluminium- und Magnesiumverbindungen eingesetzt werden.

**[0020]** Als Bindemittel eignen sich beispielsweise Latices, Acrylate und Acrylat/Stärke Mischungen. Die Auswahl des Bindemittels ist abhängig von der Filmbildungstemperatur und der Temperatur des Trockenzylinders. Das Auftragsgewicht beträgt 10 bis 50 g/m<sup>2</sup>.

**[0021]** Die Herstellung des barytierten Papiers erfolgt durch Beschichtung der Papieroberfläche mit Bariumsulfat. Durch anschließendes Kalandrieren kann eine hochglänzende Oberfläche erzielt werden. Das Auftragsgewicht beträgt 10 bis 50 g/m<sup>2</sup>.

**[0022]** Andere gestrichene Papiere können die oben genannten Pigmente im Strich enthalten. Nach Trocknung des Strichs kann auch hier eine hochglänzende Oberfläche durch Kalandrieren erhalten werden.

**[0023]** Als Folien sind alle in der Elektrofotografie bekannten Folien geeignet. Geeignet sind darüber hinaus alle wärmebeständigen Folien, beispielsweise aus Polyolefinen, Polyester oder Polycarbonat.

**[0024]** Das Flächengewicht des verwendeten Trägermaterials kann 40 bis 300 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 80 bis 250 g/m<sup>2</sup>, betragen.

**[0025]** Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

#### 15 Polyesterharze

**[0026]** Folgenden Polyesterharze wurden in den Beispielen eingesetzt:

- 20 a) P23-25 wasserlösliches Polyesterharz von EvCote Research (Division of The Seydel Companies);
- b) P56 wasserdispergierbares Polyesterharz von EvCote Research (Division of The Seydel Companies);
- 25 c) P35-25 wasserlösliches Polyesterharz von EvCote Research (Division of The Seydel Companies);
- d) PWR-25 wasserdispergierbares Polyesterharz von EvCote Research (Division of The Seydel Companies) mit hydrophilen und hydrophoben Seitenketten;
- 30 e) PWRS-25 wasserdispergierbares Polyesterharz von EvCote Research (Division of The Seydel Companies) mit hydrophilen und hydrophoben Seitenketten.

**[0027]** Als Lösungsmittel oder Dispergiermittel diente eine Mischung aus Wasser und Isopropylalkohol im Verhältnis 14:1.

#### Beispiel 1

**[0028]** Auf ein Basispapier mit einem Flächengewicht von 130 g/m<sup>2</sup>, das auf der Vorderseite mit 22 g/m<sup>2</sup> Polyethylen (Titandioxidgehalt 10%) und auf der Rückseite mit 22 g/m<sup>2</sup> Polyethylen (ohne Pigment) beschichtet ist und auf der Vorderseite eine Glätte nach Sheffield von 32 aufweist, wurde eine Mischung der Polyesterharze a) und b) im Verhältnis 1:1 aufgetragen. Das Auftragsgewicht der getrockneten Schicht betrug 10 g/m<sup>2</sup>.

#### Beispiel 2

**[0029]** Auf ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 70 g/m<sup>2</sup> und einer Glätte nach Sheffield von 45 wurde eine Mischung der Polyesterharze b) und c) im Verhältnis 1:1 aufgetragen. Das Auftragsgewicht der ge-

trockneten Schicht betrug 10g/m<sup>2</sup>.

#### Beispiel 3

**[0030]** Auf ein Basispapier von 140 g/m<sup>2</sup>, das auf der Vorderseite mit 28 g/m<sup>2</sup> Polyethylen (Titandioxidgehalt 10%) und auf der Rückseite mit 28 g/m<sup>2</sup> Polyethylen (ohne Pigment) beschichtet ist und auf der Vorderseite eine Glätte nach Sheffield von 35 aufweist, wurde eine Mischung der Polyesterharze a) und b) im Verhältnis 1:1 aufgetragen. Als Pigment wurde Titandioxid zugegeben. Das Verhältnis Polyesterharz zu Pigment betrug 1:7. Das Auftragsgewicht der getrockneten Schicht betrug 10 g/m<sup>2</sup>.

#### Beispiel 4

**[0031]** Auf ein Rohpapier eines Flächengewichts von 180 g/m<sup>2</sup> mit einer Glätte nach Sheffield von 42 wurde eine Mischung der Polyesterharze a) und b) im Verhältnis 1:1 aufgetragen. Als Pigment wurde Titandioxid zugegeben. Das Verhältnis Polyesterharz zu Pigment betrug 7:1. Das Auftragsgewicht der getrockneten Schicht betrug 18 g/m<sup>2</sup>.

#### Beispiel 5

**[0032]** Auf das gießbeschichtete Papier aus Beispiel 8 wurde eine Mischung der Polyesterharze a) und b) im Verhältnis 1:1 aufgetragen. Das Auftragsgewicht betrug 10 g/m<sup>2</sup>.

#### Beispiel 6

**[0033]** Auf das Basispapier aus Beispiel 8 wurde eine Titandioxid enthaltendes Gemisch der Polyesterharze a) und b) im Verhältnis 1:1 aufgetragen. Das Verhältnis Polyesterharz zu Pigment betrug 1:1. Das Auftragsgewicht der getrockneten Schicht betrug 18 g/m<sup>2</sup>.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0034]** Ein Poly[hexamethylen-co-tetramethylen (80/20)terephthalat gemäß Beispiel 1 der US 5 308 733 wurde durch Schmelzextrusion auf ein Basispapier aufgebracht. Das Auftragsgewicht betrug 12 g/m<sup>2</sup>. Das Gesamtflächengewicht betrug 210 g/m<sup>2</sup>.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0035]** Auf ein Basispapier mit einem Flächengewicht von etwa 166 g/m<sup>2</sup> wurde als Empfangsmaterial ein Polyester/Silanpfropfpolymerisat (Pesresin® S-230S - Silangehalt 0,5 mol%) entsprechend dem Beispiel 1 der JP 2 649 612 aufgetragen. Das Auftragsgewicht betrug 14 g/m<sup>2</sup>, das Gesamtflächengewicht des Aufzeichnungsmaterials betrug 180 g/m<sup>2</sup>.

#### Ermittlung der Eigenschaften der erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien

**[0036]** Die Beispiele B1 bis B12 und die Vergleichsbeispiele V1 und V2 wurden auf Glanz, Glanzdifferenz und Bildschärfe untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

**[0037]** Glanzmessung - Die Messung des Glanz wurde nach ASTM D 523 mit einem Dreiwinkel-Reflektometer von der Dr. Lange GmbH durchgeführt. Gemessen wurde der Glanz des Empfangsmaterials an der Oberfläche bei einem Winkel von 60°.

**[0038]** Glanzdifferenz - Gemessen wird der Glanzunterschied eines Tonerbilds mit 35% Tonerauftrag im Vergleich zu einem Tonerbild mit 100% Tonerauftrag. Die Messung wurde ebenfalls mit einem Dreiwinkel-Reflektometer bei einem Winkel von 60° nach ASTM D 523 durchgeführt.

**[0039]** Bildschärfe - Die Bestimmung der Bildschärfe erfolgt mittels Bildverarbeitung. Das Muster wird mit einer CCD Kamera eingelesen und die Unschärfe an den Farbändern mit einer idealen Gerade verglichen. Die Abweichung wird als Zahlenwert von 0,00 bis 1,00 (sehr gut bis sehr schlecht angegeben).

Tabelle 1

	Glanz	Glanzdiffere	Bildschärfe
B1	91,8	17	0,23
B2	91,5	17	0,21
B3	85,1	16	0,15
B4	88,9	16	0,18
B5	92,5	17	0,20
B6	87,9	16	0,17
V1	90,9	39	0,33
V2	89,5	41	0,40

**[0040]** Die Ergebnisse der Prüfungen zeigen, daß ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares Polyesterharz enthaltendes Empfangsmaterial sich durch hohen Glanz, geringe Glanzdifferenz und hohe Bildschärfe auszeichnet.

#### Patentansprüche

1. Bildempfangsmaterial für elektrophotografische Verfahren, enthaltend einen Träger und eine Empfangsschicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Empfangsschicht ein wasserlösliches Polyesterharz und ein wasserdispergierbares Polyesterharz in einem Verhältnis von 3:1 bis 1:3 enthält.
2. Bildempfangsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Molekulargewicht des

Polyesterharzes 1.000 bis 20.000, insbesondere 2.000 bis 10.000, beträgt.

3. Bildempfangsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Glasübergangstemperatur des Polyesterharzes < 60°C, insbesondere -15 bis 60°C, beträgt.
4. Bildempfangsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bildempfangsschicht ein Pigment enthält.
5. Bildempfangsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger ein gestrichenes oder gießbeschichtetes Papier, ein mit Kunstharz beschichtetes Papier oder ein barytirtes Papier ist.

1, **caractérisé en ce que** le poids moléculaire de la résine de polyester est de 1 000 à 20 000, en particulier de 2 000 à 10 000.

- 5 3. Matériau récepteur d'image selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la température de transition vitreuse de la résine de polyester est < 60 °C, en particulier de -15 à 60 °C.
- 10 4. Matériau récepteur d'image selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche réceptrice d'image contient un pigment.
- 15 5. Matériau récepteur d'image selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le support est un papier couché ou couché au glacis, un papier enduit de résine de synthèse ou un papier baryté.

## Claims

20

1. An image receiving material for electrophotographic processes, comprising a support and a receiving layer, **characterised in that** the receiving layer contains a water-soluble polyester resin and/or a water-dispersible polyester resin at the ratio of 3:1 to 1:3. 25
2. An image receiving material according to claim 1, **characterised in that** the molecular weight of the polyester resin is between 1,000 and 20,000, in particular 2,000 and 10,000. 30
3. An image receiving material according to claim 1 or 2, **characterised in that** the glass transition temperature of the polyester resin is < 60°C, in particular -15°C to 60°C. 35
4. An image receiving material according to any of claims 1 to 3, **characterised in that** the image receiving layer contains a pigment. 40
5. An image receiving material according to any of the claims 1 to 4, **characterised in that** the support is a coated or cast coated paper, a resin coated paper or a baryta coated paper. 45

## Revendications

50

1. Matériau récepteur d'image pour des procédés électrophotographiques, contenant un support et une couche réceptrice, **caractérisé en ce que** la couche réceptrice contient une résine de polyester soluble dans l'eau et/ou une résine des polyester dispersible dans l'eau dans le ratio 3/1 à 1/3. 55
2. Matériau récepteur d'image selon la revendication