(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 042 965**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **16.01.85**

(51) Int. Cl.⁴: **B 41 M 5/24**, B 41 M 5/20

(21) Anmeldenummer: **81103818.1**

(22) Anmeldetag: **19.05.81**

(54) **Verfahren zum Herstellen eines pigmentierten Lackes.**

(30) Priorität: **25.06.80 DE 3023700**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **06.01.82 Patentblatt 82/1**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **16.01.85 Patentblatt 85/3**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

(56) Entgegenhaltungen:
DE - A - 1 030 674
DE - A - 2 203 761

(73) Patentinhaber: **IBM DEUTSCHLAND GMBH, Pascalstrasse 100, D-7000 Stuttgart 80 (DE)**
(84) Benannte Vertragsstaaten: **DE**

(73) Patentinhaber: **International Business Machines Corporation, Old Orchard Road, Armonk, N.Y. 10504 (US)**
(84) Benannte Vertragsstaaten: **FR GB IT**

(72) Erfinder: **Bahr, Dietrich Jürgen, Dr., Rheinstrasse 49, D-7033 Herrenberg (DE)**
Erfinder: **Briska, Marian, Nürtinger Strasse 51, D-7030 Böblingen (DE)**

(74) Vertreter: **Mönig, Anton, Dipl.-Ing., Schönaicher Strasse 220, D-7030 Böblingen (DE)**

EP 0 042 965 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines pigmentierten Lackes für einen mit einer aus Aluminium bestehenden oder mit einer aluminiumhaltigen Schicht überzogenen Aufzeichnungsträger entsprechend dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

In der älteren, nicht vorveröffentlichten Anmeldung EP-A 35106 wurde bereits vorgeschlagen, den bei mit Aluminium beschichteten oder mit aluminiumhaltigen Überzügen versehenen Aufzeichnungsträger verwendeten Lack so zu pigmentieren, dass beim Drucken in einem Elektroerosionsdrucker die Elektroden auf den Spitzen der Pigmente laufen. Auf diese Weise wird weitgehend verhindert, dass die durch den Schreibvorgang erhitzten Elektroden mit dem Lack unmittelbar in Berührung kommen. Ohne eine Beimischung eines solchen Pigments, insbesondere von Calciumcarbonat, würden beim Schreibvorgang die erhitzten Elektroden den Lack teilweise pyrolisieren, so dass die dabei entstehenden Dämpfe in den staubförmigen Abbrandrückständen kondensieren und nach einer gewissen Zeit einen festen Kuchen bilden, der schliesslich den Schreibvorgang empfindlich stört. Gemäss der obengenannten früheren Patentanmeldung wird dieses Backen durch die Beimischung von $CaCO_3$ mit einer Korngrösse von etwa 2–10 µm verhindert. Die dabei noch auftretenden Spaltprodukte des $CaCO_3$, nämlich CaO und CaC_2, wirken ausserdem noch als Trocknungsmittel.

Die Verwendung von $CaCO_3$ als Mattierungszusatz in derartigen Aufzeichnungsträgern ist im übrigen z.B. in der DE-A 2 203 861 erwähnt.

Diese Lacke sollten im allgemeinen dunkel oder schwarz eingefärbt sein, um beim Druckvorgang einen ausreichenden Kontrast zu erzielen. Dies lässt sich beispielsweise dadurch erreichen, dass dem Lack noch ein schwarzes oder dunkles Pigment beigemischt wird. Enthält der Lack ausserdem noch ein weisses Pigment, wie z.B. $CaCO_3$, so verhindert dieses Pigment trotz der Einfärbung des Lackes mit Russ ein vollständig schwarzes Aussehen der bedruckten Stellen, obwohl der nicht mit Aluminium beschichtete Lack ausserordentlich dunkel erscheint. Diese Pigmente sind nämlich dann, auch wenn ihr Durchmesser grösser ist als die Lackschichtdicke, weitgehend von dem mit Russ angereicherten Lack umhüllt. Wenn jedoch die Elektroden über die Kuppen der Pigmentkörner laufen, reissen sie die dort sehr dünne Lackschicht auf und zertrümmern manchmal sogar die Spitzen der Pigmentkörner, so dass das weisse Pigment, beispielsweise $CaCO_3$, zum Vorschein kommt. In den obengenannten Patentanmeldung ist ebenfalls bereits vorgeschlagen worden, in diesem Fall das $CaCO_3$ dadurch einzufärben, dass es gemeinsam mit Schwermetallen ausgefällt wird, um es dunkel einzufärben. Durch diese Massnahme könnte man beispielsweise bei einer Beimischung von $CaCO_3$ das graue Aussehen eines derart pigmentierten Lackes sicherlich stark verringern, wenn nicht gar beseitigen.

Es werden bei einem derartig pigmentierten Lack jedoch die Körner nicht nur in der oben beschriebenen Weise im Bereich der ausgebrannten Stellen angegriffen, sondern auch dort, wo die Elektroden, ohne zu schreiben, über das Papier schleifen. Da die nur etwa 30 bis 40 nm starke Aluminiumschicht keinen mechanischen Schutz bietet, entstehen dort mikroskopisch feine Löcher in der Aluminiumschicht, in denen das weisse Pigment, beispielsweise $CaCO_3$, zum Vorschein kommt. Hier nun macht sich das Abreissen der dünnen dunklen Lackschicht und der weissen Pigmentspitzen, die beispielsweise aus $CaCO_3$ bestehen können, ausserordentlich günstig bemerkbar, denn die weissen Löcher in der Aluminiumschicht sind mit dem blossen Auge kaum zu sehen und werden auch von einer zur Reproduktion verwendeten Kamera nicht wiedergegeben. Mit anderen Worten werden hier die Schleifspuren auf nicht mehr störende Werte verringert.

Wenn man jedoch diese Pigmentkörner, wie z.B. die aus Calciumcarbonat bestehenden Pigmentkörner dunkel einfärben würde, würde es sich gerade an diesen Stellen ausserordentlich störend auswirken, da nämlich nunmehr statt der weissen Löcher in der Aluminiumschicht gut sichtbare schwarze Löcher auftreten würden.

Aufgabe der Erfindung ist es somit, eine selektive Einfärbung dieser Pigmentkörner in der Weise vorzunehmen, dass diejenigen Pigmente, die an den ausgebrannten Stellen mit den heissen Elektroden in Berührung kommen, sich dabei dunkel verfärben, während diejenigen Pigmente, die an den nicht beschriebenen Stellen liegen, über die die Elektroden nur im kalten Zustand laufen, ihr helles oder weisses Aussehen beibehalten.

Dies wird erfindungsgemäss dadurch erreicht, dass ein weisses Pigment verwendet wird, dessen Korngrösse grösser ist als die aller übrigen in dem Lack befindlichen Pigmente, so dass dieses Pigment über die auf dem Aufzeichnungsträger befindlichen Lackoberfläche hinausragt, und dass sich dieses Pigment unter Wärmeeinwirkung dunkel oder schwarz verfärbt.

Vorzugsweise wird dabei für das weisse Pigment ein Stoff verwendet, der sich unter Wärmeeinwirkung selbst dunkel oder schwarz verfärbt. Ausserdem ist es möglich, für das weisse Pigment einen Stoff mit Zusätzen zu verwenden, die unter Wärmeeinwirkung eine dunkle oder schwarze Verfärbung des Pigments bewirken. Insbesondere geht man dabei so vor, dass als weisses Pigment ein künstliches oder natürliches, granuliertes Hartpolymeres verwendet wird, das sich unter Wärmeeinwirkung dunkel oder schwarz verfärbt. Im ganz speziellen Fall wird bei Herstellung eines calciumcarbonathaltigen Lackes das Calciumcarbonat zusammen mit einem ein weisses Carbonat bildenden Stoff ausgefällt, der sich unter Wärmeeinwirkung schwarz oder dunkel verfärbt. In jedem Fall ist es also entweder das weisse Pigment selbst, das sich unter Wärmeeinwirkung dunkel verfärbt, oder aber ein dem weissen Pigment beigegebener Stoff, der unter Wärmeeinwir-

kung eine dunkle Verfärbung des Pigmentes selbst bewirkt.

Unter besonderer Berücksichtigung der Beimischung von Calciumcarbonat besteht eine der Möglichkeiten darin, dass das Calciumcarbonat gemeinsam mit weissem Bleicarbonat ausgefällt wird, das sich unter Wärmeeinwirkung zu schwarzen Blei-Oxiden zersetzt. Andererseits kann man auch so vorgehen, dass das Calciumcarbonat gemeinsam mit weissem Silbercarbonat ausgefällt wird, das sich unter Wärmeeinwirkung zu schwarzem kolloidalem Silber zersetzt. Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass das Calciumcarbonat in einer organischen wässrigen Lösung ausgefällt wird, wodurch organische Moleküle als Ca-Salze oder alkalische Salze in das $CaCO_3$ eingebaut werden. Insbesondere kann man das Calciumcarbonat gemeinsam mit Natriumglykolat ausfällen. Alle die hier genannten Stoffe haben die Eigenschaft, dass sie normalerweise weiss oder nahezu farblos sind, so dass keinerlei Schleifspuren mehr sichtbar sind. Unter Wärmeeinwirkung verfärben sich jedoch diese Stoffe dunkel bis schwarz, so dass an den beschriebenen Stellen ein ausreichend hoher Kontrast erzielt wird. Während bei dem einen Verfahren, nämlich dem Fällen von $CaCO_3$ in einer organischen wässrigen Lösung organische Moleküle in das $CaCO_3$ als Ca-Salze oder Alkalisalze eingebaut werden, die dann unter Wärmeeinwirkung verkohlen und eine dunkle Färbung der $CaCO_3$-Kristalle bewirken, spielt sich bei Verwendung von künstlichen oder natürlichen granulierten Hartpolymeren, die als weisse Pigmente mit einer Korngrösse, die grösser ist als die aller übrigen in dem Lack befindlichen Pigmente, ein ähnlicher Vorgang ab, d.h. die organischen Bestandteile verkohlen und bewirken damit eine Dunkelfärbung oder Schwarzfärbung. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, dass durch entsprechende Wahl der organischen Komponente die Verkohlungstemperatur auf den gewünschten Punkt genau eingestellt werden kann. Dies ist besonders wichtig, damit unmittelbar hinter den ausgebrannten Stellen eine weitere Schwärzung der weissen Pigmente nicht mehr stattfindet, so dass auch kein Nachziehen mehr erkennbar ist. Betrachtet man wiederum den besonderen Fall, bei dem das Calciumcarbonat gemeinsam mit Natriumglykolat ausgefällt wird, wobei sich eine Beimischung von etwa 10% Natriumglykolat als besonders günstig erwiesen hat, dann stellt man fest, dass unmittelbar hinter den ausgebrannten Stellen eine weitere Schwärzung von $CaCO_3$-Kristallen nicht mehr stattfindet, so dass auch kein Nachziehen mehr erkennbar ist. Man hat jedoch festgestellt, dass die auf diese Weise erzielte klare schwarze Färbung bei längerem Glühen in eine braune Tönung übergeht, was auf eine Oxidation eines Teils des Kohlenstoffs mit dem Luftsauerstoff zurückzuführen sein kann. Daraus lässt sich schliessen, dass ein derartig präpariertes $CaCO_3$ in einer inerten Atmosphäre bei kurzzeitigem Erhitzen mit Sicherheit schwarz bleibt. Man kann also ganz allgemein sagen, dass mit dem erfindungsgemässen Verfahren eine selektive Behandlung von Pigmenten in der Weise vorgenommen wird, dass die Pigmente, die in den ausgebrannten Stellen mit den heissen Elektroden in Berührung kommen, sich automatisch dunkel oder schwarz verfärben, während die Pigmente in den nicht beschriebenen Stellen, über die die Elektroden nur in kaltem Zustand laufen, ihr weisses Aussehen beibehalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines pigmentierten Lackes für einen mit einer aus Aluminium bestehenden oder mit einer aluminiumhaltigen Schicht überzogenen Aufzeichnungsträger, wobei der Lack ein Pigment mit einer Korngrösse grösser als die aller übrigen in dem Lack befindlichen Pigmente enthält, welches somit über die auf dem Aufzeichnungsträger befindlichen Lackoberfläche hinausragt, dadurch gekennzeichnet, dass als Pigment mit der relativ grossen Korngrösse ein weisses Pigment verwendet wird, das sich unter Wärmeeinwirkung dunkel oder schwarz verfärbt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für das weisse Pigment ein Stoff verwendet wird, der sich unter Wärmeeinwirkung selbst dunkel oder schwarz verfärbt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für das weisse Pigment ein Stoff mit Zusätzen verwendet wird, die unter Wärmeeinwirkung eine dunkle oder schwarze Verfärbung des Pigments bewirken.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als weisses Pigment ein künstliches oder natürliches granuliertes Hartpolymer verwendet wird, das sich unter Wärmeeinwirkung dunkel oder schwarz verfärbt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 zum Herstellen eines calciumcarbonathaltigen Lackes, dadurch gekennzeichnet, dass das Calciumcarbonat zusammen mit einem ein weisses Carbonat bildenden Stoff ausgefällt wird, der sich unter Wärmeeinwirkung schwarz oder zumindest dunkel verfärbt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Calciumcarbonat gemeinsam mit weissem Bleicarbonat ausgefällt wird, das sich unter Wärmeeinwirkung zu schwarzen Bleioxiden zersetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Calciumcarbonat gemeinsam mit weissem Silbercarbonat ausgefällt wird, das sich unter Wärmeeinwirkung zu schwarzem, kolloidalem Silber zersetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Calciumcarbonat in einer organischen wässrigen Lösung ausgefällt wird, wodurch organische Moleküle als Ca-Salze oder Alkalisalze in das $CaCO_3$ eingebaut werden.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Calciumcarbonat gemeinsam mit Natriumglykolat ausgefällt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass dem Calciumcarbonat etwa 10 Gew.% Natriumglykolat beigemischt wird.

Claims

1. Process of preparing a pigmented lacquer for a record carrier covered with an aluminum or aluminum containing layer, the lacquer containing a pigment with a grain size greater than that of all other pigments contained in the lacquer, said pigment thus protruding over the lacquer surface on the record carrier, characterized in that as a pigment with the relatively great grain size a white pigment is used which changes into dark or black colour under the influence of heat.

2. Process as claimed in claim 1, characterized in that for the white pigment a substance is used which under the influence of heat changes itself into dark or black colour.

3. Process as claimed in claim 1, characterized in that for the white pigment a substance with additives is used which under the influence of heat effects the changing of the pigment into dark or black colour.

4. Process as claimed in claim 2, characterized in that as a white pigment a synthetic or natural granulated hard polymer is used which under the influence of heat changes into dark or black colour.

5. Method as claimed in claim 3 for making a calcium carbonate-containing lacquer, characterized in that the calcium carbonate is precipitated together with a substance forming a white carbonate under which the influence of heat changes into black or at least dark colour.

6. Process as claimed in claim 5, characterized in that calcium carbonate is precipitated together with a white lead carbonate which under the influence of heat decomposes into black lead oxides.

7. Process as claimed in claim 5, characterized in that calcium carbonate is precipitated together with white silver carbonate which under the influence of heat decomposes into black colloidal silver.

8. Process as claimed in claim 5, characterized in that calcium carbonate is precipitated in an organic aqueous solution as a consequence of which organic molecules are introduced in the $CaCO_3$ as Ca salts or alkaline salts.

9. Process as claimed in claim 5, characterized in that calcium carbonate is precipitated together with sodium glycolate.

10. Process as claimed in claim 9, characterized in that approximately 10 percent by weight sodium glycolate is admixed to the calcium carbonate.

Revendications

1. Procédé de préparation d'une laque pigmentée pour un support d'impression constitué d'aluminium ou recouvert d'une couche contenant de l'aluminium, où la laque contient un pigment avec une granulométrie supérieure à celle de tous les autres pigments qui se trouvent dans la laque, lequel pigment fait ainsi saillie sur la surface de laque qui se trouve sur le support d'impression, caractérisé en ce qu'on utilise comme pigment ayant une granulométrie relativement grande un pigment blanc qui se colore en foncé ou en noir sous l'action de la chaleur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise pour le pigment blanc un corps qui se colore lui-même en foncé ou en noir sous l'action de la chaleur.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise pour le pigment blanc un corps avec des additifs qui provoquent sous l'action de la chaleur une coloration foncée ou noire.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme pigment blanc un polymère dur granulé synthétique ou naturel qui se colore en foncé ou en noir sous l'action de la chaleur.

5. Procédé selon la revendication 3 de préparation d'une laque contenant du carbonate de calcium, caractérisé en ce qu'on précipite le carbonate de calcium avec un corps formant un carbonate blanc qui se colore en noir ou au moins en foncé sous l'action de la chaleur.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on précipite du carbonate de calcium avec du carbonate de plomb blanc qui se décompose sous l'action de la chaleur en oxydes de plomb noirs.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on précipite du carbonate de calcium avec du carbonate d'argent blanc qui se décompose sous l'action de la chaleur en argent colloïdal noir.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on précipite du carbonate de calcium dans une solution aqueuse organique, grâce à quoi on introduit des molécules organiques sous forme de sels de calcium ou de sels alcalins dans le $CaCO_3$.

9. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on précipite du carbonate de calcium avec du glycolate de sodium.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on mélange au carbonate de calcium environ 10% en poids de glycolate de sodium.