

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **81106122.5**

(51) Int. Cl.³: **B 41 M 5/24**

(22) Anmeldetag: **05.08.81**

(30) Priorität: **28.10.80 DE 3040513**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.05.82 Patentblatt 82/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **IBM DEUTSCHLAND GMBH**
Pascalstrasse 100
D-7000 Stuttgart 80(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(71) Anmelder: **International Business Machines Corporation**
Armonk, N.Y. 10504(US)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: **Bahr, Dietrich Jürgen, Dr.**
Rheinstrasse 49
D-7033 Herrenberg(DE)

(72) Erfinder: **Briska, Marian**
Nürtinger Strasse 51
D-7030 Böblingen(DE)

(74) Vertreter: **Böhmer, Hans Erich, Dipl.-Ing.**
Schönaicher Strasse 220
D-7030 Böblingen(DE)

(54) **Verfahren zum Erzeugen einer Gleitschicht auf der Oberfläche eines mit Aluminium beschichteten Aufzeichnungsträgers.**

EP 0 050 716 A1

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer Gleitschicht auf der Oberfläche einer über einer Trägerschicht und einer Lackschicht liegenden Aluminiumschicht eines mit einer Rückseitenlackierung zu versehenen Aufzeichnungsträgermaterials, wobei in mindestens einer der Lackschichten ein ein zur Umsetzung von Fettsäuren geeignetes Metallradikal bildender Stoff beigemischt wird und in mindestens einer der beiden Lackschichten eine Fettsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren beigemischt wird.

Vorzugsweise wird als ein ein Metallradikal bildender Stoff, ein Metallazid $\text{Me}(\text{N}_3)_n$ z.B. ein Azid der Aluminium, Barium, Kalium, Calcium Lithium und Natrium enthaltenden Gruppe verwendet.

- 1 -

Verfahren zum Erzeugen einer Gleitschicht auf der Oberfläche eines mit Aluminium beschichteten Aufzeichnungsträgers.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer Gleitschicht auf der Oberfläche einer über einer Trägerschicht und einer Lackschicht liegenden Aluminiumschicht, eines mit einer Rückseitenlackierung zu versehenen Aufzeichnungsträgermaterials.

Zu diesem Zwecke wurde bereits in der Deutschen Patentanmeldung P 30 007 331.5 ein Verfahren zum mindestens partiellen Umsetzen von Aluminiumschichten zu Aluminiumsalzen einer Fettsäure auf einem mit Aluminium beschichteten Aufzeichnungsträger vorgeschlagen, bei dem während oder nach dem Niederschlagen der Aluminiumschicht das Aluminium bei gleichzeitiger Anwesenheit des Dampfes einer Fettsäure mindestens partiell umgesetzt wird, wobei der Grad der Umsetzung durch den Partialdruck der Fettsäure eingestellt wird. Insbesondere wurde vorgeschlagen, als Fettsäure eine Ölsäure zu verwenden, wobei die Umsetzung zur Bildung von Aluminiumoleatmolekülen erfolgt, die sich auf der Oberfläche der Schicht bilden und auch innerhalb der Schicht selbst eingelagert werden.

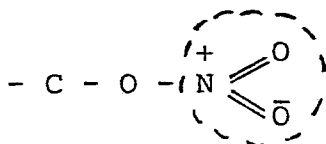
Des weiteren wurde ein Verfahren zum Erzeugen einer Gleitschicht auf der Oberfläche einer über einer Trägerschicht und einer Nitrozellulose-Lackschicht liegenden Aluminiumschicht eines Aufzeichnungsträgermaterials durch Einwirkung einer oder mehrerer Fettsäuren vorgeschlagen, bei dem vor dem Aufbringen der Aluminiumschicht bei einer Beschichtung der Rückseite der Trägerschicht mit einer oder mehreren Nitrozellulose-Lackschichten der jeweils letzten Lackschicht ein Zusatz von 0,1 bis 2 Gew.%, einer oder mehreren Fettsäuren beigemischt wird, worauf dann nach Beschichten des Materials mit Aluminium im Vakuum das Aufzeichnungsträger-

- 2 -

material zur Rolle aufgewickelt und die so erzeugte Rolle einer längeren Alterungsperiode ausgesetzt wird.

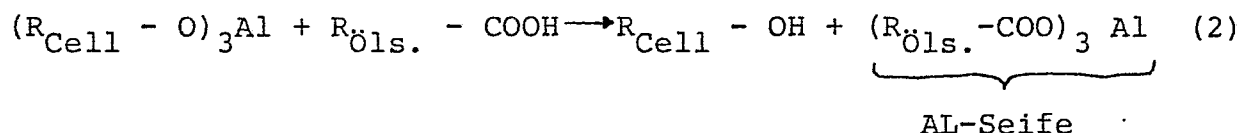
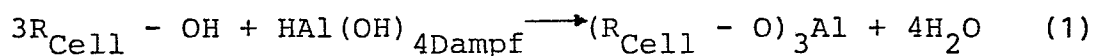
Bei diesem vorgeschlagenen Verfahren ist ganz wesentlich, daß es sich bei den Lackschichten um Nitrozellulose-Lacke handelt. Die dabei entstehenden Gleitschichten sind offenbar auf die Bildung einer Aluminiumseife zurückzuführen. Die Wirksamkeit einer solchen Schicht wurde eindeutig nachgewiesen. Daß jedoch diese Schicht aus einem Aluminiumoleat besteht, konnte nur indirekt dadurch bestätigt werden, daß die Schicht Schleifspuren, die beim Drucken mit einem Elektroerosionsdrucker entstehen, stark reduziert, und hydrophob ist. Bringt man dagegen lediglich eine dünne Ölsäureschicht auf eine Aluminiumoberfläche auf, so werden dadurch die Schleifspuren nicht verringert, und die Schicht nicht hydrophob.

Der Mechanismus dieser Wirkungen war jedoch nicht vollständig klar. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß Ölsäure mit Aluminium nur dann reagieren kann, wenn Aluminiumradikale vorhanden sind, die sich mit den Carboxylgruppen der Fettsäure zu einer Aluminiumseife verbinden können. Hierzu ist es jedoch notwendig, daß die Aluminiumschicht auf einer Nitrozelluloseunterlage aufgedampft wird. Diese Nitrozellulose enthält die Nitrogruppe,

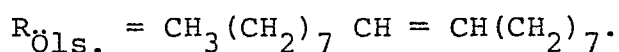


die offenbar eine Aktivierung des aufgedampften Aluminiums bewirken kann. Ferner hat bekanntlich die Nitrozellulose einen hohen Anteil an -OH-Gruppen, welche die Umsetzung mit der Ölsäure über eine Austauschreaktion bewirken könnten:

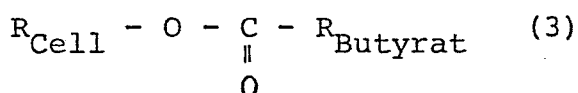
- 3 -



Dabei bedeutet R_{Cell} = Zellulose ring mit -OH-Gruppen, von denen eine in der Gleichung (1) gezeigt ist, und



Es ist jedoch wichtig, darauf hinzuweisen, daß Nitrozellulose-Lacke für derartige Aufzeichnungsträger nicht sonderlich gut geeignet sind. Bei Verwendung von anderen Zellulose-Lacken, die wegen ihrer gegenüber den Nitrozellulose-Lacken wesentlich höheren Temperaturstabilität sehr wichtig sind, wie z. B. Acetylzellulose oder Äthylzellulose, versagt dieses Verfahren. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Estergruppen eines Acetobutyrate eine wesentlich geringere Polarität aufweisen, als die oben erwähnte Nitro-Gruppe



wobei $R_{\text{Butyrat}} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ist. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß der Gehalt dieser Zellulosen an -OH-Gruppen sehr viel geringer ist (ungefähr 1%).

Langzeitversuche bei Raumtemperatur und auch Umsetzungsversuche bei Temperaturen bis zu 100 °C haben nur zu sehr geringen Erfolgen geführt.

Da jedoch die Acetylzellulose-Lacke eine wesentlich größere Bedeutung für mit Aluminium beschichtete Aufzeichnungsträger haben, galt es, eine Lösung zu finden, die nach derzeitiger Erkenntnis praktisch für alle

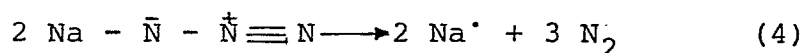
Lacke brauchbar ist. Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, daß in mindestens einer der Lackschichten ein zur Umsetzung von Fettsäuren geeigneter ein Metallradikal bildender Stoff beigemischt wird, und daß in mindestens einer der beiden Lackschichten eine Fettsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren beigemischt wird.

Vorzugsweise geht man dabei so vor, daß als ein ein Metallradikal bildender Stoff ein Metallacid $\text{Me}(\text{N}_3)_n$ verwendet wird. Insbesondere soll dabei ein Azid der Aluminium, Barium, Kalium, Calcium, Lithium und Natrium enthaltenden Gruppe verwendet werden. Von ganz besonderem Vorteil ist es, wenn der obersten Schicht der Rückseitenlackierung ein ein Metallradikal bildendes Metallacid beigemischt wird, und wenn der Vorderseitenlackierung eine Fettsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren beigemischt wird. Der Anteil des Metallazids soll dabei bei etwa 0, 1 bis 2 Gew.% des flüssigen Lacks betragen, während der Anteil der Fettsäure oder des Gemisches von Fettsäuren etwa 0,1 bis 2 Gew.% des flüssigen Lackes betragen kann. Als besonders geeignete Fettsäure hat sich die Ölsäure erwiesen, ebenfalls sehr gute Ergebnisse lassen sich mit einem Gemisch von Fettsäuren, beispielsweise mit Tallöl oder einem Gemisch aus Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure im Verhältnis von etwa 3 : 1 : 1 erzielen.

Von ganz besonderem Vorteil ist es aber, wenn das Metallazid in einem substöchiometrischen Verhältnis in Bezug auf die Ölsäure, d. h. mit einem Übergewicht an Metallazid verwendet wird.

Der Hintergrund der Erfindung soll nun noch etwas näher betrachtet werden. Da die Nitrozellulose einerseits offensichtlich die erwünschte Reaktion begünstigt, andererseits aber die Acetylzellulose bzw. die Äthylzellulose offensichtlich nicht in der Lage sind, die Aluminiumschicht zur Reaktion zu

aktivieren, müssen die nach bisheriger Erkenntnis erforderlichen Metallradikale aus einer zusätzlichen Verbindung gebildet werden, deren Anion in diesem System chemisch instabil ist, zerfällt, und ein Metallradikal zurückläßt. Das
 5 kann beispielsweise mit einem Metallazid $\text{Me}(\text{N}_3)_n$, erfolgen das neben der Fettsäure dem Rückseitenlack beigemischt wird. Beim Zerfall des Metallazids, z. B.



10 bilden sich Metallradikale, die mit der Fettsäure entsprechend reagieren.

Prinzipiell gibt es dabei mehrere Möglichkeiten. Einmal kann
 15 das Metallazid in der Rückseitenlackierung, d. h. in der obersten Schicht der Rückseitenlackierung beigemischt werden, während die Fettsäure oder das Gemisch aus Fettsäuren, dem Decklack beigemischt wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Metallazid und die Fettsäure bzw. das Ge-
 20 misch an Fettsäuren beide im Rückseitenlack unterzubringen. Im Prinzip ist es außerdem möglich, das Metallazid auch im Decklack unterzubringen, wobei sich derzeit aber noch Schwierigkeiten ergeben, weil bei einer derartigen Anordnung teilweise noch das gefürchtete Backen auftreten könnte.

25 Wie gesagt, bilden sich bei Verwendung des Metallazids Metallradikale, die mit der Fettsäure entsprechend reagieren. Bei erhöhten Temperaturen verstärkt sich die Reaktion. Wenn beide Stoffe, d. h. das Metallazid und die Fettsäure in der Rück-
 30 seitenlackierung enthalten sind, dann bildet sich in der rückseitigen Lackschicht eine Metallseife, die bei erhöhter Temperatur von ca. 70 °C auf die Aluminiumschicht durchdiffundiert. Schon nach 12 Stunden läßt sich dort eine wirksame, stark hydrophobe Seifenschicht nachweisen. Für die ein-
 35 zeln Versuche wurde mit feingemahlenem NaN_3 gearbeitet. Diese Reaktion verläuft so lange, bis der Vorrat an Metallradikalen aufgebraucht ist. Durch Zusatz von anderen Aziden, wie z. B.
 GE 980 045 F

LiN_3 oder $\text{Al}(\text{N}_3)_3$, erhält man entsprechend andere Seifen.

Wesentlich effizienter ist es jedoch, wenn die eine Komponente, beispielsweise das Metallazid, in der Rückseitenlackierung
5 enthalten ist, während die andere Komponente, z. B. die Fettsäure in der unter der Aluminiumschicht liegenden Lackschicht enthalten ist. In diesem Fall besteht ein Konzentrationsgefälle, und die beiden Komponenten diffundieren auch aufeinander zu und reagieren miteinander vornehmlich auf der Aluminiumschicht.

10

Weitere ausgedehnte Versuche haben ergeben, daß besonders günstige Ergebnisse mit Natriumazid erzielt werden können. In diesem Fall wird Natriumazid NaN_3 mit etwa 1 Gew.% Ölsäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$) den jeweiligen Lacken beigemischt.
15 Mit besonderem Vorteil verwendet man noch 0,1 % Stearinsäure, die zusammen mit dem Natriumazid zugegeben wird. Das Natriumacid kann dabei als anorganisches Pigment betrachtet werden, das mit Korngrößen zwischen 0,1 und 3 μm in dem Lack fein dispergiert wird. Die Stearinsäure wirkt dabei in der Weise,
20 daß sie eine Klumpenbildung des körnigen oder kristallinen Natriumacids verhindert.

Ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird darin gesehen, daß es sich hierbei um eine
25 Reaktion zwischen festen Stoffen handelt und nicht etwa um eine Reaktion zwischen flüssigen und/oder gasförmigen Stoffen.

Unter diesen Voraussetzungen durchgeführte Versuche ergaben, daß sich mit den oben angegebenen Prozentsätzen allerbeste
30 Ergebnisse dann erzielen ließen, wenn nach Fertigstellung des beschichteten Aufzeichnungsträgers dieser für etwa 12 Stunden bei etwa 70 °C einer Wärmenachbehandlung unterzogen wird.

Wie eingangs bereits angedeutet, eignet sich dieses Verfahren vor allen Dingen für die auf Acetylzellulose hergestellten Lacke. Dies schließt jedoch ihre Wirksamkeit auf Nitrozelluloselacke keinesfalls aus, im Gegenteil, die dort an sich schon auftretende Wirkung läßt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren noch weiter verbessern. Darüberhinaus wird dabei von der an sich sehr dünnen Aluminiumschicht nichts verbraucht, sondern man verwendet das zur Bildung einer Metallseife benötigte Metall aus einer zusätzlichen Quelle.

Besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Verwendung von Lithiumazid, LiN_3 , und von Aluminiumazid $\text{Al}(\text{N}_3)_3$. Diese Azide können in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden, und können damit dem Lack beigemischt werden, wodurch sich ein sehr hoher Dispergierungsgrad bis hin zur echten Lösung ergibt. Dementsprechend wird dann das Metallazid in dem Lack in fester Lösung vorliegen. Bei beiden Stoffen liegt die Zersetzungstemperatur relativ niedrig, so daß die Umsetzung bereits bei Zimmertemperatur mit relativ hoher Geschwindigkeit ablaufen wird.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß durch das neue Verfahren gemäß der Erfindung die Erzeugung von Gleitschichten auf der Oberfläche von mit Aluminium beschichteten Aufzeichnungsträgern für praktisch alle bisher bei derartigen beschichteten Papieren verwendete Lacke geschaffen werden konnte, das nach derzeitigen Erkenntnissen ein Optimum für mit Elektroerosionsdruckern zu bedruckende Aufzeichnungsträgermaterialien darstellt.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Erzeugen einer Gleitschicht auf der Oberfläche einer über einer Trägerschicht und einer Lackschicht liegenden Aluminiumschicht eines mit einer Rückseitenlackierung zu versehenden Aufzeichnungsträgermaterials, dadurch gekennzeichnet,
daß in mindestens einer der Lackschichten ein ein zur Umsetzung von Fettsäuren geeignetes Metallradikal bildender Stoff beigemischt wird, und
daß in mindestens einer der beiden Lackschichten eine Fettsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren beigemischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als ein ein Metallradikal bildender Stoff ein Metallazid $\text{Me}(\text{N}_3)_n$ verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Azid der Aluminium, Barium, Kalium, Calcium, Lithium und Natrium enthaltenden Gruppe verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der obersten Schicht der Rückseitenlackierung ein ein Metallradikal bildendes Metallazid beigemischt wird, und
daß der Vorderseitenlackierung eine Fettsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren beigemischt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Metallazids etwa 0,1 bis 2 Gew.% des flüssigen Lackes beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Fettsäure oder des Gemisches von Fettsäuren etwa 0,1 bis 2 Gew.% des flüssigen Lackes beträgt.

- 9 -

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß als Fettsäure Ölsäure verwendet wird.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß als Gemisch von Fettsäuren Tallöl verwendet wird.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß als Gemisch von Fettsäuren ein Gemisch aus Ölsäure,
Stearinsäure und Palmitinsäure im Verhältnis von etwa
3 : 1 : 1 verwendet wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 6, dadurch gekennzeichnet,
daß das Metallazid in einem substöchiometrischen Verhält-
nis in Bezug auf die Ölsäure, d. h. mit einem Übergewicht
an Metallazid verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,
daß Natriumazid verwendet wird.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
daß das fertige Aufzeichnungsträgermaterial einer
Wärmebehandlung bei 70 °C für etwa 12 Stunden ausgesetzt
wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0050716

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 6122

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 925 766</u> (FUJI) * Ansprüche *	1	B 41 M 5/24
	--		
A	<u>DE - C - 849 609</u> (BOSCH) * Ansprüche *	1	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			B 41 M 5/24
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 11-12-1981	Prüfer RASSCHAERT