

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82102490.8

51 Int. Cl.³: **B 41 M 5/24**

22 Anmeldetag: 25.03.82

30 Priorität: 31.03.81 DE 3112658

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.10.82 Patentblatt 82/42

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

71 Anmelder: BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft
Am Neumarkt 30
D-2000 Hamburg 70(DE)

72 Erfinder: Schwarz, Günther, Dr. Dipl.-Chem.
Zum Hiltruper See 25
D-4400 Münster(DE)

74 Vertreter: Habbel, Hans-Georg, Dipl.-Ing.
Postfach 3429 Am Kanonengraben 11
D-4400 Münster(DE)

54 Metallregistrierpapiere und Verfahren zu ihrer Herstellung.

57 Metallregistrierpapiere enthalten auf einer Papierbahn festhaftend angeordnet eine Lackschicht, in der mineralische Füllstoffe und/oder Pigmente in Kombination mit Wachspartikeln eingelagert sind und die äußere Oberfläche der Lackschicht mit einer Metallschicht, vorzugsweise einer durch Vakuumverdampfen erzeugten Aluminiumschicht überzogen ist.

EP 0 062 803 A1

3.3.1981

PAT 81 814

BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft, HamburgMetallregistrierpapiere und Verfahren zu ihrer
Herstellung

- Die Erfindung bezieht sich auf Metallregistrierpapiere
5 auf der Basis von auf Papier aufgetragenen, metallisier-
ten Lackschichten und auf ein Verfahren zu ihrer Her-
stellung. Diese Papiere werden verwendet bei Registrier-
vorgängen in der elektronischen Datenverarbeitung.
- 10 Handelsübliche Papiere dieser Art sind beschichtet mit
einem schwarz pigmentierten Nitrolack, der als Mattie-
rungsmittel Zinkstearat enthält. Diese Überzüge werden
hergestellt aus Nitrolacken, die organische Lösungsmit-
tel enthalten. Als Mattierungsmittel enthalten sie Zink-
15 stearat, da sich herausgestellt hat, daß in diesen Lacken
mineralische Füllstoffe als Mattierungsmittel nicht ein-
gesetzt werden können. Bei mit Daten versehenen Registrier-
papieren ist die hauchdünne Metallschicht an ganz bestimm-
ten Stellen entfernt und die Lackschicht ist freigelegt.
- 20 Zur Auswertung der Papiere werden diese mit hoch empfind-
lichen Metallbürsten abgegriffen. Bei Anwesenheit mine-
ralischer Füllstoffe in dem Lackfilm ist der Abrieb so
groß, daß die Bürsten häufig ausgewechselt werden müssen.
Da Zinkstearat keinen derartigen Abrieb erzeugt, konnte
25 nur dieses Mattierungsmittel verwendet werden.

Aus sicherheitstechnischen Gründen war es wünschenswert die in organischen Lösungsmitteln gelösten Nitrolacke zu ersetzen durch wäßrige bzw. wasserverdünnbare Lacksysteme.

5

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Metallregistrierpapier auf der Basis von auf Papier aufgetragenen, metallisierten Lackschichten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf einem Papier eine Lackschicht festhaftend angeordnet ist, in der mineralische Füllstoffe und/oder Pigmente in Kombination mit Wachspartikeln eingelagert sind und die äußere Oberfläche der Lackschicht mit einer Metallschicht überzogen ist.

15 Bevorzugt ist die Lackschicht auf einer endlosen Papierbahn angeordnet.

Bevorzugt sind die in der Lackschicht eingelagerten mineralischen Füllstoff- und/oder Pigmentpartikel von einer Wachshülle umhüllt.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Lackschicht eingelagert amorphe Kieselsäure mit einem Brechungsindex von 1,45 - 1,47. Auf diese Weise erscheint die Lackschicht transparent und matt. Besonders vorteilhaft ist es, daß die amorphen Kieselsäure-Partikel mit einer Wachshülle umhüllt sind.

25

Die äußere Oberfläche der Lackschicht ist mit einer durch Vakuumverdampfung hergestellten Metallschicht überzogen, die in der Regel und im bevorzugten Fall eine Aluminiumschicht ist.

30

Die Lackschicht ist tiefschwarz pigmentiert und stumpf matt. An den Stellen, an denen die Aluminiumschicht von der Lackschicht entfernt ist, erscheint die Aluminiumoberfläche weiß gegen einen tiefschwarzen Untergrund.

5

Es war überraschend und nicht vorhersehbar, daß der Wachsegehalt bzw. die von Wachs umhüllten Füllstoff- und/oder Pigmentpartikel den Abrieb soweit vermindern, daß eine Abnutzung der Bürsten praktisch ausgeschlossen ist.

10

Die erfindungsgemäßen Metallregistrierpapiere können dadurch hergestellt werden, daß man auf ein Papier oder eine Papierbahn einen wäßrigen Lack aufbringt, der mineralische Füllstoffe und/oder Pigmente enthält, wobei mindestens ein Teil der Füllstoff- und/oder Pigmentpartikel mit einer Wachshülle umhüllt ist, und daß man nach dem Härten des Lackfilmes die Oberfläche des Filmes auf bekannte Weise durch Vakuumverdampfen mit einer Metallschicht überzieht. In bevorzugter Weise wird als Metallschicht eine Aluminiumschicht im Vakuum aufgedampft.

20

Der für die erfindungsgemäße Herstellung verwendete wäßrige Lack kann ein Dispersionslack sein, wie sie handelsüblich sind. Bevorzugte Dispersionslacke sind auf Acrylatharzbasis.

25

Bevorzugt eingesetzt werden aber säurehärtende wäßrige Lacke. Als Filmbildner enthalten sie mit Methanol veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die durch wasserlösliche ungesättigte oder gesättigte Polyesterharze weich gemacht sind.

30

Auch solche säurehärtenden wäßrigen Lacke sind handelsüblich. Sie werden durch den Zusatz von Säure kurz vor der Verarbeitung gehärtet.

- 5 Der Säurezusatz bedingt aber auch, daß das in den Nitro-
lacken als Mattierungsmittel verwendete Zinkstearat
nicht in den wäßrigen Lacken eingesetzt werden kann,
weil Zinkstearat durch Säuren zersetzt wird. Bei der
Auswahl der mineralischen Füllstoffe für säurehärtende
10 Lacke können nur solche verwendet werden, die durch Säuren
nicht angegriffen werden. Deshalb ist das bevorzugte
Mattierungsmittel in den wäßrigen Lacken amorphe Kieselsäure.
Sie hat außerdem den weiteren Vorteil, daß sie
einen Brechungsindex von 1,45 - 1,47 besitzt, der dem
15 Brechungsindex des Filmbildners entspricht, so daß der
Überzug transparent aussieht und je nach Menge des zugesetzten
Mattierungsmittels matt bis stumpf matt ist.

- Die wäßrigen Lacke enthalten verarbeitungsfertig einen
20 Festkörper von 50 - 70 Gew-%. Sie enthalten keine organischen
Lösungsmittel. Der Anteil an mineralischen Füllstoffen beträgt
zwischen 5 und 10 Gew-%, auf den verarbeitungsfertigen Lack bezogen.

- 25 Bevorzugt werden solche wäßrigen Lacke vorgeschlagen
deren mineralische Füllstoff- und/oder Pigmentpartikel,
bzw. amorphe Kieselsäurepartikel, mit einer Wachshülle
umhüllt sind. Das wird dadurch erreicht, daß man
eine auf 95 - 100° C erhitzte Wachsemulsion in Wasser
30 in einen unter starkem Rühren gehaltenen wäßrigen Lack
einfließen läßt. Mindestens ein Teil der Füllstoffpartikel
wird auf diese Weise von einer Wachshülle umhüllt.

Das zur Herstellung der heißen Wachsemulsion eingesetzte Wachs ist bevorzugt ein Montanwachs, dessen Schmelzpunkt vorzugsweise über 60° C beträgt.

5 Für die Herstellung der Metallregistrierpapiere werden
Papiere, in der Regel saugfähige Papiere, in Form von
Abschnitten oder als Endlosbänder verwendet. Auf das
Papier wird der verarbeitungsfertige wäßrige Lack auf-
gebracht. Bei säurehärtenden Lacken wurde der Lack vor
10 der Verarbeitung mit dem Säurehärter versetzt und ver-
mischt. Das Aufbringen des Lackes erfolgt mit den in
der Lackindustrie bekannten Methoden, vorzugsweise
durch Aufwalzen oder durch Aufrakeln mit einem Draht-
raket. Die aufzubringende Menge kann in weiten Grenzen
15 schwanken. In einer beispielhaft erwähnten Verfahrens-
weise wird eine Papierbahn, die zwischen 30 und 60 g/m²
wiegt, derart beschichtet, daß ein Film von 3 - 5 g
Festschubstanz je m² entsteht. Der Film wird auf übliche
Weise gehärtet. In der Regel werden höhere Temperaturen
20 verwendet. So liegt z.B. die Oberflächentemperatur des
Lackfilmes zwischen 140 und 180° C bei einer Heißluft-
bestrahlung mittels Düsentrocknung über einen Zeitraum
von ca. 10 Sekunden. Diese Zeit kann noch weiter ver-
kürzt werden, wenn die Oberflächentemperatur des Objektes
25 weiter erhöht wird, z.B. durch Infrarotbestrahlen.

Bei Verwendung eines schwarz pigmentierten wäßrigen Lackes
ist der Lackfilm tiefschwarz und stumpf matt. Die Abnahme-
borsten für die Computer-Wiedergabe werden von dem Film
30 nicht merklich angegriffen.

Nach Durchhärtung des Lackfilmes wird die Oberfläche des Lackfilmes in bekannter Weise mit einem der bekannten Vakuummetallisierverfahren mit einer dünnen Schicht aus Metall überzogen. In bevorzugter Weise ist dieses
5 Metall aus Aluminium.

Die so hergestellten Metallregistrierpapiere können zur Herstellung von Datenträgern verwendet werden.

10

Beispiel

Ein weichmacherhaltiger oder weichharzhaltiger wäßriger Lack auf der Basis von mit methanolverethertem Melamin-Formaldehyd-Harz mit einem Bindemittelfestkörper von
15 60 % und einem eindispersgiertem Anteil von 1 Teil Ruß und 5 % amorpher Kieselsäure mit einem Brechungsindex von 1,46 und einer mittleren Teilchengröße zwischen 2 und 8 μm , bezogen auf 100 Teile des wäßrigen Lackes, wird mit Hilfe eines Rührers mit 2000 U/min. gerührt.

20 In den entstandenen Rührkegel werden 50 Teile einer 10 %-igen Wachsemulsion in Wasser, die auf einer Temperatur von 98°C gehalten wird, langsam in den wäßrigen Lack einlaufen gelassen. Das Rühren wird noch eine Zeitlang nach Beendigung des Einfließens fortgesetzt.

25

Zur Herstellung der Wachsemulsion wurde ein Esterwachs auf Basis eines gebleichten und modifizierten Montanwachses verwendet. Das Wachs hatte einen Schmelzpunkt von $78 - 80^{\circ}\text{C}$, einen Kegelfließpunkt bei 25°C nach Höppler
30 von ca. 100 kg/cm^2 , eine Penetrometerzahl bei $25^{\circ}\text{C}/100\text{ g}/5\text{ sec.}$ bei 3,5, eine Dichte bei 20°C von 1,01 - 1,02, eine Schmelzviskosität nach Ubbelohde bei 100°C von ca. 27 Centistokes und einen Trübungspunkt in Toluol von

ca. 39° C. Zur Herstellung der Wachsemulsion wurde heißes Wasser vorgelegt, in das die Wachsschuppen solange eingerührt wurden, bis sie sich zu einer Emulsion gelöst hatten. Anschließend wurde die Mischung kurz aufgeköcht und auf 10 Gew-% Wachs eingestellt. Bis zur Verarbeitung wurde die Temperatur auf 98° C aufrechterhalten. Der so hergestellte und das Wachs enthaltende wäßrige Lack ist verarbeitungsfertig. Kurz vor der Verarbeitung wird noch eine Härterlösung, die 10 Teile p-Toluolsulfonsäure enthält, zugemischt.

Dieser schwarze Mattlack wird auf eine endlose Papierbahn mit Hilfe von Walzen aufgewalzt. Das verwendete Papier hat ein Gewicht von ca. 45 g/m². Es wird soviel aufgewalzt, daß sich nach dem Härten des Lacküberzuges ca. 3 - 5 g/m² trockener Lackfilm befinden. Die Härtung des aufgewalzten Überzuges erfolgt mit Hilfe von Düsentrocknung, wobei der Lackfilm 10 Sec. 160 - 180° C ausgesetzt wird. Der erhaltene Überzug ist tiefschwarz und stumpf matt.

Er wird anschließend in bekannter Weise mit Hilfe eines Vakuummetallisierungsverfahrens mit einem Aluminium bedampft. Danach ist das Metallregistrierpapier fertig und verwendungsfähig.

Patentansprüche

1. Metallregistrierpapier auf der Basis
5 von auf Papier aufgetragenen, metallisierten Lack-
schichten, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem
Papier eine Lackschicht festhaftend angeordnet ist,
in der mineralische Füllstoffe und/oder Pigmente in
Kombination mit Wachspartikeln eingelagert sind und
10 die äußere Oberfläche der Lackschicht mit einer Me-
tallschicht überzogen ist.
2. Metallregistrierpapier nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Lackschicht auf einer endlosen
15 Papierbahn angeordnet ist.
3. Metallregistrierpapier nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die mineralischen Füll-
stoff- und/oder Pigmentpartikel von einer Wachshülle
20 umhüllt sind.
4. Metallregistrierpapier nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß amorphe Kieselsäure mit
einem Brechungsindex von 1,45 bis 1,47 in die Lack-
25 schicht eingelagert ist.
5. Metallregistrierpapier nach Anspruch 4, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die amorphen Kieselsäure-Partikel
mit einer Wachshülle umhüllt sind.
30
6. Metallregistrierpapier nach den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Oberfläche
der Lackschicht mit einer durch Vakuumverdampfen her-
gestellten Metallschicht überzogen ist.

7. Metallregistrierpapier nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschicht eine Aluminiumschicht ist.
- 5 8. Metallregistrierpapier nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackschicht tief schwarz und stumpf matt ist.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung eines Metallregistrierpapiers, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Papier oder eine Papierbahn einen wäßrigen Lack aufbringt, der mineralische Füllstoffe und/oder Pigmente enthält, wobei mindestens ein Teil der Füllstoff- und/oder Pigment-Partikel mit einer Wachshülle umhüllt ist
- 15 und daß man nach dem Härten des Lackfilms die Oberfläche des Filmes auf bekannte Weise durch Vakuumverdampfen mit einer Metallschicht überzieht.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen wäßrigen Lack verwendet, der amorphe Kieselsäure mit einem Brechungsindex von 1,45 bis 1,47 enthält, wobei gegebenenfalls mindestens ein Teil der Kieselsäurepartikel mit einer Wachshülle umhüllt ist.
- 25 11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aluminiumschicht im Vakuum aufgedampft wird.
- 30 12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Lack schwarz pigmentiert ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0062803

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2490

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)														
Y	DE-A-2 748 161 (ROBERT BOSCH) * Ansprüche 1,2,4; Seite 3, Abschnitt 2 - Seite 6, Abschnitt 1 *	1,2,8	B 41 M 5/24														
Y	GB-A-1 325 033 (NIG MASON) * Ansprüche; Seite 2, Zeilen 18-116; Beispiele *	1,2,6, 7,8,9, 11,12															
Y	DE-A-2 203 861 (SONY) * Ansprüche; Beispiel 3; Figur 3 *	1,2,6- 8															
Y	DE-C- 844 829 (R. BOSCH) * Ansprüche 1,5,6,7; Seite 1, Zeile 27 - Seite 2, Zeile 20 *	1,2,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)														
Y	US-A-2 009 436 (COOLIDGE) * Seite 1, Spalte 2, Zeilen 21-27; Seite 1, Spalte 2, Zeile 39 - Seite 2, Spalte 1, Zeile 9; Beispiele; Seite 4, Spalte 1, Zeile 8 - Seite 4, Spalte 2, Zeile 31 *	1,2,6, 7,8,9, 11,12	B 41 M 5/24														
A	US-A-2 861 515 (DALTON) * Ansprüche *	1															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-07-1982	Prüfer VANHECKE H.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	