

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 087 688**A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **83101532.6**

(51)

Int. Cl.³: **B 44 D 3/18****B 05 D 5/04, B 05 D 7/04**

(22)

Anmeldetag: **18.02.83**

(30)

Priorität: **27.02.82 DE 3207122**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.09.83 Patentblatt 83/36

(84)

Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71)

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT****Postfach 80 03 20****D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

(72)

Erfinder: **Thoese, Klaus, Dr.****Erbsenacker 15****D-6200 Wiesbaden(DE)**

(54)

Zeichenfolie.

(57)

Die Erfindung betrifft eine Zeichenfolie aus einem Kunststoffträger, der wenigstens auf einer Oberfläche mit einer Haftschrift und einem Pigmentlacksystem aus Pigmentlack-schicht und Deckschicht oder Pigmentlackschicht allein versehen ist, wobei für das Pigmentlacksystem Homo- oder Copolymerisate des Vinylacetats oder teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat, hydrophobierende und/oder vernetzen-de und/oder polymere Verbindungen und Mattierungsmittel eingesetzt werden. Das Pigmentlacksystem enthält erfindungsgemäß ein Acryl- bzw. Methacrylsäureester-Mischpolymerisat, das zu wenigstens 50 Gewichtsprozent aus einem Estermonomer gebildet wird, dessen Alkohol-komponente eine Kettenlänge von mindestens vier Kohlen-stoffatomen besitzt, und ein Antistatikum aus der Reihe der Salze von polymeren Sulfonsäuren.

EP 0 087 688 A1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

82/K 006

- 1 -

17. Februar 1983
WLK-Dr.S-gv

ZEICHENFOLIE

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zeichenfolie bestehend aus einem Kunststoffträger, der wenigstens auf einer Oberfläche mit Haftschrift und einem Pigmentlacksystem versehen ist, das ein Homo- oder Copolymerisat des Vinylacetats oder teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat, hydrophobierende und/oder polymere Verbindungen und Mattierungsmittel enthält.

Eine Zeichenfolie wird in der Regel aus einer Kunststofffolie aus Celluloseacetat, Polyvinylchlorid, Polypropylen, vorzugsweise aus Polyethylenterephthalat, hergestellt, die auf mindestens einer Oberfläche mit einer Haftschrift versehen ist. Man beschichtet sie mit einem Pigmentlacksystem, damit eine mit Bleistiftminen und Tusche beschrift- oder beschreibbare Oberfläche entsteht. Das Pigmentlacksystem ist dabei so beschaffen, daß auf seiner Oberfläche eine Pigmentlackschicht ausgebildet ist, auf der auch Striche aus wäßriger Zeichentusche haften oder so, daß man auf die Pigmentlackschicht eine gesonderte Deckschicht aufbringt, um Tuschehaftung zu erzielen.

25

Es ist ein beschriftbares Folienmaterial bekannt (DE-OS 24 17 879), das auf einer Pigmentlackschicht eine Deckschicht aufgebracht enthält, die aus einem Homopolymerisat des Vinylacetats, einer polymeren Verbindung, die hauptsächlich Hydroxyl- oder Carboxylgruppen enthaltende

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

Monomere enthält, und aus einem Hydrophobierungsmittel besteht. Eine solche Deckschicht hat sich im Prinzip als wasser- bzw. feuchtigkeitsempfindlich erwiesen. Bei großem Anteil an Hydrophobierungsmittel wird außerdem die
5 Netzung wäßriger Zeichentuschen unbefriedigend. Schließlich fehlt diesem Folienmaterial eine antistatische Ausrüstung.

Es ist ferner eine Deckschicht für ein mattes, Beschriftungen annehmendes Folienmaterial bekannt (DE-OS
10 23 47 324), das auf einem Polyesterträger, der wenigstens auf einer Oberfläche mit einer Schicht aus filmbildendem Celluloselack versehen ist, eine Außenschicht als antistatischen Überzug enthält. Als Antistatika werden
15 wasserlösliche, relativ kompliziert aufgebaute Verbindungen aus sulfoniertem Polystyrol und einem cycloaliphatischen Aminsatz eines Alkoholsulfats, bei dem wenigstens ein alicyclischer Rest mit wenigstens fünf Kohlenstoffatomen mit dem Aminstickstoffatom verbunden ist, der
20 Alkoholrest des Alkoholsulfates wenigstens fünf Kohlenstoffatome enthält und die Verbindung insgesamt wenigstens zwölf Kohlenstoffatome umfaßt, verwendet. Nachteilig an einer solchen Schicht ist, daß sie empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit ist und mit Wasser jederzeit von
25 der Oberfläche abgelöst werden kann.

Es ist auch ein mattes Folienmaterial bekannt (DE-OS
23 42 601), das Tinten- oder Tuschezeichen annimmt, das wenigstens auf einer Oberfläche einen ersten Überzug aus
30 einer matten, filmbildenden Celluloselackzusammensetzung

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

enthält und mit einem zweiten Überzug versehen ist, der aus einem Alkylmonoester der Poly-(alkylvinylether-maleinsäure) besteht. Ein solcher Überzug muß aus einer organischen Lösungsmittel enthaltenden Lösung aufgebracht werden. Außerdem sind die Deckschichten relativ dick, so daß sie bei erhöhter Temperatur leicht zum Kleben neigen. Eine antistatische Ausrüstung fehlt gänzlich.

Es ist ferner ein transparentes Zeichenmaterial mit einem Träger aus Polyesterfolie und einer Zeichenschicht bekannt (DE-PS 16 21 988 entsprechend GB-PS 1,231,407), die Kieselsäure und/oder Aluminiumsilikat als Pigment und als Bindemittel eine gehärtete Mischung aus Polyvinylalkohol, einem Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat und einem Acrylsäureester-Mischpolymerisat enthält. Ein solches Material hält zwar eine gute Tuschelinienbreite ein, hat aber eine unbefriedigende Tuschenetzung und ist auch nicht antistatisch ausgerüstet, so daß das Material höchsten Ansprüchen nicht genügt.

Es ist schließlich eine bedruck- und mit Tusche beschreibbare Polyesterfolie bekannt (GB-PS 1,500,134) mit einer bei der Herstellung der Folie aufgebrachten, sehr dünnen Schicht aus Polyvinylalkohol oder aus bis zu 72 Molprozent hydrolysiertem Polyvinylacetat und einer zweiten Komponente, die ein Wachs oder ein Homo- oder Copolymerisat von Acryl- oder Methacrylsäure bzw. deren Estern oder ein Homo- oder Copolymerisat des Vinylacetats darstellt. Eine solche Folie stellt keine Zeichenfolie dar, die in der Regel auch mit Bleistift beschriftet wer-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

den kann, und die zum Zweck der Korrektur von Linien ein deutlich größeres Auftragsgewicht besitzen muß. Bei Auftrag einer solchen Schicht in Zeichenschichtdicke erhält man jedoch gegen Feuchtigkeit und Wärme hochempfindliche
5 Schichten, die technisch nicht brauchbar sind. Außerdem fehlt der bekannten Schicht die antistatische Ausrüstung.

Es ist auch eine beschichtete Kunststoffolie wie Polyesterfolie bekannt (DE-OS 25 13 422), die gegebenenfalls
10 auf einer Substratschicht aus Acryl- bzw. Methacrylsäure-Mischpolymerisat mit einer Schicht versehen ist, die aus einem nicht hydrolysierten oder partiell hydrolysierten Polymer oder Copolymer des Vinylacetats und einer harzartigen Komponente, die zur intramolekularen Vernetzung
15 geeignet ist, besteht. Das Copolymerisat des Vinylacetats weist 50 und mehr Molprozent Vinylacetat auf und kann als Comonomer die verschiedensten Verbindungen wie Dialkylmaleat, 2-Ethyl-hexylacrylat, Ethylen, Vinylchlorid oder einen Vinylester versäuerter Säure enthalten. Eine solch
20 beschichtete Folie, so wird ausgeführt, soll auch für die Herstellung von Zeichenfolien geeignet sein, wenn ihr entsprechende Zusätze einverleibt werden. Eine diesbezügliche Zusammensetzung ist jedoch nicht angegeben.

25 Durch den Einbau feinverteilter Mattierungsmittel ist zwar eine gewisse Beschreibbarkeit mit Bleistiftminen zu erwarten, Zusätze geeigneter Art für Tinte- oder Tuschebeschriftungen erfordern jedoch erheblichen experimentellen Aufwand in bezug auf Verträglichkeit und Abstimmung
30 der Substanzen untereinander und in bezug auf geforderte

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

Eigenschaften wie Netzfähigkeit der Tuschen auf der Oberfläche in geeigneter Weise, Haftfähigkeit auf der Oberfläche und Korrigierbarkeit der Zeichen usw. Das gilt erst recht bei einem eventuellen Zusatz von Antistatika, die erfahrungsgemäß die Beschreibbarkeit mit Tuschen verschlechtern, was so weit gehen kann, daß sie nicht mehr netzen.

Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine mit Bleistift und wäßriger Tinte oder Tusche beschriftbare, hohe Beständigkeit aufweisende Zeichenfolie zu schaffen, die die beschriebenen Nachteile vermeidet, auf der Linien aus Tinte oder Tusche randscharf und flächendeckend sind und auf der die bei der Beschriftung mit Röhrchenfedern vorgelegten Soll-Linienbreiten eingehalten werden. Korrekturen auf der Oberfläche sollten ohne Zurückbleiben von Geisterbildern durchgeführt werden können und die Haftung der Schichten wie auch die Haftung der aufgetragenen Zeichen sollte hohen Ansprüchen genügen. Es war auch Aufgabe der Erfindung, die Zeichenfolie antistatisch auszurüsten, ohne daß hierdurch die Netzfähigkeit der Tuschen verschlechtert wird und ohne daß die notwendige Resistenz der Zeichenfolie gegen Feuchtigkeit, mechanischen Angriff und erhöhte Temperatur nachteilig beeinflußt wird.

Die gestellte Aufgabe wird bei einem Zeichenmaterial der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß das Pigment-lacksystem ein Acryl- bzw. Methacrylsäureester-Mischpolymerisat, das zu wenigstens 50 Gewichtsprozent aus einem

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

Estermonomer gebildet wird, dessen Alkoholkomponente eine Kettenlänge von mindestens vier Kohlenstoffatomen besitzt, enthält, und daß in dem Pigmentlacksystem ein Antistatikum aus der Reihe der Salze von polymeren
5 Sulfonsäuren vorhanden ist.

Vorzugsweise enthält das Pigmentlacksystem ein Acryl- bzw. Methacrylsäureester-Mischpolymerisat, das zu wenigstens 75 Gewichtsprozent aus einem Estermonomer gebildet
10 wird, dessen Alkoholkomponente eine Kettenlänge von mindestens vier Kohlenstoffatomen besitzt und ein Antistatikum aus der Reihe der Natriumsalze von polymeren Sulfonsäuren.

15 Hierdurch wird erreicht, daß erfindungsgemäß eine Zeichenfolie zur Verfügung gestellt werden kann, die höchsten Ansprüchen genügt. Der Verbund zwischen der maßstabilen Kunststoffolie und dem Pigmentlacksystem ist hervorragend. Die Beschreibbarkeit mit Graphit- oder
20 Kunststoffminen und ihre Korrigierbarkeit sind gut. Die mechanische Festigkeit, die thermische Beständigkeit und die Beständigkeit gegen Feuchte oder Wassereinwirkung entspricht den Forderungen an eine gute Zeichenfolie. Die Beschreibbarkeit mit wäßrigen Zeichentuschen ist so gut,
25 daß die Striche voll decken, d.h. die Tuschenetzung ist zufriedenstellend; dabei sind die Striche randscharf. Die Strichlinienbreite ist bei der Beschriftung mit Röhrchenfedern der vorgegebenen Breite entsprechend. Ferner sind die Tuschelinien leicht zu korrigieren, und es bleiben
30 keine Geisterbilder zurück. Die Zeichenoberfläche lädt

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

sich beim Hantieren nicht auf, d.h. Formate können leicht entstapelt werden. Radierreste bleiben nicht haften, und die Staubanziehung ist deutlich verringert.

- 5 Als Kunststoffträger dienen solche aus Polyvinylchlorid, Polycarbonat, Polystyrol, Polysulfon, Polyolefin oder aus Polyester bzw. Celluloseester. Wegen der hervorragenden Dimensionsstabilität, die von besonderer Wichtigkeit ist, werden vorzugsweise Folien auf Basis Polyester, wie etwa
10 Polyethylenterephthalat, eingesetzt.

- Als Haftschichten werden bekannte Mischungen eingesetzt, die zum Beispiel in der DE-PS 12 28 414, entsprechend GB-PS 1,061,784, beschrieben sind und aus einem Gemisch der
15 wäßrigen Lösung einer Halogencarbonsäure, feinst aufgeteiltem Siliziumdioxid und Netzmittel bestehen oder auch aus Mischungen, die aus DE-AS 16 29 480, entsprechend GB-PS 1,127,076, hervorgehen.

- 20 Das erfindungsgemäße Pigmentlacksystem besteht entweder aus einer Pigmentlackschicht und einer Deckschicht, was bevorzugt ist, oder aus einer Pigmentlackschicht allein.

- Im Falle der bevorzugten Ausführungsform in Form einer
25 Pigmentlackschicht und Deckschicht enthält die Deckschicht ein Copolymerisat aus mindestens 90 Gewichtsprozent Vinylacetat und höchstens 10 Gewichtsprozent ungesättigter Carbonsäure und die Kombination von Acryl- bzw. Methacrylsäureester-Mischpolymerisat, das zu wenigstens
30 75 Gewichtsprozent aus einem Estermonomer gebildet

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

wird, dessen Alkoholkomponente eine Kettenlänge von mindestens vier Kohlenstoffatomen besitzt, und Antistatikum, während die Pigmentlackschicht einer zum Beispiel aus der DE-OS 24 17 879 bekannten Rezeptur entspricht.

5

Bildet das Pigmentlacksystem nur eine Schicht, so sind in diese, zum Beispiel aus DE-PS 16 21 988 bekannten Pigmentlackschicht, die Komponenten der erfindungsgemäßen Kombination einverleibt.

10

Als Copolymerisat aus mindestens 90 Gewichtsprozent Vinylacetat und höchstens 10 Gewichtsprozent ungesättigter Carbonsäuren dienen für das Vinylacetat als Comonomere beispielsweise Säuren wie Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, Citraconsäure, Itaconsäure oder auch Crotonsäure. Copolymerisate, die 95 Gewichtsprozent Vinylacetat enthalten, werden vorzugsweise verwendet.

15

Als teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat verwendet man ein Produkt mit höchstens 20 Gewichtsprozent nicht verseiften Vinylacetatgruppen, um eine gute Kombination von Wasserunlöslichkeit und Hydrophilie bei der Vernetzung zu erreichen.

20

Als erfindungsgemäße Acryl- bzw. Methacrylsäureester-Mischpolymerisate werden Mischpolymerisate verwendet, die zu wenigstens 50, vorzugsweise 75 Gewichtsprozent oder mehr aus einem Estermonomer gebildet werden, deren Alkoholkomponenten eine Kettenlänge von mindestens vier Kohlenstoffatomen besitzen. Hier haben sich Alkoholkomponen-

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

ten von vier und von acht Kohlenstoffatomen besonders gut bewährt. Hat die Alkoholkomponente dabei vier Kohlenstoffatome, so wurde erkannt, muß als zusätzliche Forderung die Copolymer-Dispersion zu Filmen führen, die nicht
5 hydrophil sind. Im Falle der Alkoholkomponente mit acht Kohlenstoffatomen haben sich überraschend Stoffe bewährt, die man normalerweise für dauerelastische Kleber verwendet, zum Beispiel Mischpolymerisate mit großem Anteil an 2-Ethyl-hexylacrylat. Die erfindungsgemäßen Mischpoly-
10 merisate besitzen Glasumwandlungspunkte im Bereich zwischen 0°C und -70°C.

Das Mischungsverhältnis zwischen Copolymerisat des Vinylacetats und Acryl- bzw. Methacrylsäureester-Mischpoly-
15 merisat kann in der Deckschicht bis zu 1:1 betragen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei einem solchen Verhältnis die Deckschicht fallweise zu weich eingestellt ist, so daß Mischungen mit Anteilen von 70 bis 90 Gewichtsprozent Vinylacetat-Copolymerisat oder teilweise hydrolysiertem
20 Polyvinylacetat zu 10 bis 30 Gewichtsprozent an Acryl- bzw. Methacrylsäureester-Mischpolymerisat bevorzugt Anwendung finden.

Die mit der erfindungsgemäßen Kombination als Deckschicht
25 versehenen Pigmentlackschichten können die aus DE-OS 23 47 324 bekannte Zusammensetzung haben. Als Pigmentlackschicht ist auch eine solche verwendbar, wie sie aus DE-OS 24 17 879 hervorgeht mit Polyvinylformal als polymere Verbindung und amorphem Siliziumdioxid und Titandioxid als Mattierungsmittel.
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

Als Antistatika sind in dem erfindungsgemäßen Pigment-
lacksystem Verbindungen aus der Reihe der Salze, vor-
zugsweise Natriumsalze, von polymeren Sulfonsäuren vor-
handen. Als Polymere haben sich besonders Acetale des
5 Polyvinylalkohols mit Butyraldehyd oder Polystyrol be-
währt. Das Antistatikum wird vorzugsweise in etwa
gleichem Gewichtsanteil wie das Acryl-Methacrylsäure-
ester-Mischpolymerisat eingesetzt.

10 Die Dicken der als Deckschicht verwendeten erfindungsge-
mäßen Kombination betragen, auf das Schichtgewicht be-
zogen, 0,1 bis 0,3 g/m². Die bekannten Dicken der Pig-
mentlackschichten, in die die erfindungsgemäße Kombina-
tion einverleibt wurde, erfahren keine Veränderung.

15 Die Deckschichten trägt man nach einem der dafür üblichen
Beschichtungsverfahren auf. Als Lösungsmittel haben sich
Mischungen aus Alkoholen und Wasser bewährt. Der Alkohol-
gehalt richtet sich dabei nach der Löslichkeit der Roh-
20 stoffe, dem gewünschten Benetzungsverhalten auf der zu
beschichtenden Oberfläche und der Haftfähigkeit des
Untergrundes.

Die erfindungsgemäß aufgebauten Deckschichten können auch
25 geeignete Zusätze enthalten wie Füllstoffe, Farbstoffe,
Pigmente und der Vernetzung dienende Mittel, wie in den
eingesetzten Lösungsmitteln lösliche Verbindungen von
Metallen der IV. Haupt- und Nebengruppe des Perioden-
systems.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

Im Falle, daß das Pigmentlacksystem in einer Schicht als Pigmentlackschicht verwendet wird, werden die Bestandteile der erfindungsgemäßen Kombination der Zusammensetzung einer bekannten Zeichenschicht zugesetzt. So werden
5 sie zum Beispiel zusammen mit hydrolysierten Polyvinylacetaten aus wäßriger Lösung auf eine Folie mit Haftvermittler aufgetragen, wobei der Anteil der erfindungsgemäßen Komponenten maximal 30 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetztes Polyvinylacetat, beträgt. Ein Anteil an
10 Antistatikum über etwa 20 Gewichtsprozent hat sich nicht bewährt, weil dann die Beständigkeit der Pigmentlackschicht gegenüber Luftfeuchtigkeit bzw. Wasser abnimmt.

Die erfindungsgemäße Zeichenfolie kann auch als Lichtpausfolie eingesetzt werden, wenn man auf einer Seite
15 eine lichtempfindliche Diazochemikalien enthaltende Schicht zum Beispiel aus Diazoniumsalz und Kupplungskomponente, Stabilisator usw. aufbringt.

20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

Als Basis diene eine 75 μ m dicke Folie aus Polyethylenterephthalat, die auf beiden Seiten eine Haftschrift be-
25 saß, wie sie zum Beispiel aus DE-AS 16 29 480 (GB-PS 1,127,076) bekannt geworden ist. Weiterhin war auf der Haftschrift ein etwa 10 μ m dicker Film aus Celluloseacetopropionat mit feinteiliger Kieselsäure und Aluminiumsilikat als Mattierungsmittel (Pigmentlackschicht)
30

aufgebracht. Auf diese Pigmentlackschicht wurden aus 2,5 gewichtsprozentigen Lösungen in gleichen Teilen Wasser und Isopropanol dünne Deckschichten aufgetragen und getrocknet. Sie hatten ein Trockengewicht zwischen 100 und
5 300 mg/m².

In Tabelle 1 sind die erfindungsgemäß einsetzbaren Mischpolymerisate in Dispersionsform angegeben. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse von Versuchen aufgeführt, bei denen
10 in der Deckschicht zu den angegebenen Anteilen die Mischpolymerisate aus Tabelle 1 in Kombination mit einem Mischpolymerisat aus 95 Gewichtsprozent Vinylacetat, das in dem angegebenen Lösungsmittelgemisch klar löslich ist, verwendet wurden.

15

Als Vergleichsprobe diente ein Material mit einer Deckschicht, die aus dem Mischpolymerisat des Vinylacetats allein hergestellt wurde.

20 Geprüft wurde die Einhaltung der Linienbreite an Strichen, die mit Zeichentusche TT von Rotring und einem Röhrchenfüller für 1,4 mm breite Linien auf der Oberfläche gezogen worden waren. Nach Trocknung der Tusche wurde die Linienbreite bei 29facher Vergrößerung an
25 mehreren Stellen in Millimetern ausgemessen und ein Mittelwert gebildet. Der theoretische Wert für eine genaue Einhaltung der Linienbreite liegt bei 40 bis 41 mm. Ein größerer Wert deutet auf unerwünschtes Breitlaufen der Tuschelinien hin, ein kleinerer Wert auf geringe Rand-
30 schärfe.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

Tabelle 1

	Comonomere im Polymerisat	Feststoffkon- zentration (Gew.-%)	pH-Wert	Glasumwand- lungspunkt des Poly- merisats (Tg in °C)
5				
10	Methylmethacrylat mit mehr als 75 % 2-Ethyl-hexylacrylat (OACR-I)	60	6,5-8,5	-65
15	Mischpolymerisat mit mehr als 75 % 2-Ethyl-hexylacrylat (OACR-II)	50	4,5-5,5	-53
	Styrol mit mehr als 50 % 2-Ethyl-hexyl- acrylat (S-OACR)	50	8,0	- 8
20	Styrol mit 50 % Butyl- acrylat, selbstver- netzend (S-BACR-VW)	45	4,5	-11
25	Styrol mit 50 % Butyl- acrylat, selbstver- netzend (S-BACR-VH)	50	5 -7,5	höher als -11

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

Tabelle 2

5	laufende Nummer	Mischpoly- merisat	Anteil des Mischpolymerisats in der Deckschicht (Gew.-%) (in Ergänzung auf 100 % durch das Mischpolymeri- sat des Vinylacetats-VAC)					
			0	10	20	25	30	50
10			jeweilige Linienbreite (mm)					
	0		46					
15	1	OACR-I	41	41	41		40	40
	2	OACR-II				40		
	3	S-OACR	42	41			41	41
	4	S-BACR-VW				41		

20 Es ist hieraus ersichtlich, daß bei Zusatz der Mischpoly-
merisate in Dispersionsform bei einem Anteil bis 30 % die
Linienbreite der Tusche in der erwünschten Breite erhal-
ten wird. Anteile mit 50 % Zusatz erfüllen zwar auch
diese Forderung, die Schichten sind jedoch zu weich ein-
25 gestellt. Bei allen Proben war die Netzung und die Haf-
tung gut. Es zeigt sich auch, daß bei Versuch 1 schon bei
relativ kleinem Zusatz gute Wirkung erzielt werden kann.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Beispiel 2

Auf einem wie in Beispiel 1 beschriebenen Schichtträger mit Haftschrift und Pigmentlackschicht wurden Deckschichten mit verschiedenen antistatisch wirkenden Verbindungen aufgestrichen. Dazu wurden 2,5 gewichtsprozentige Lösungen aus gleichen Teilen Wasser und Isopropanol hergestellt, deren Feststoff aus 80 % eines Mischpolymerisats mit 95 % Vinylacetat und 20 % eines erfindungsgemäßen Mischpolymerisats (OACR-I) bestand (Lösung A). Diese Lösung wurde gemischt mit 2,5 gewichtsprozentigen Lösungen folgender Verbindungen im Gewichtsverhältnis 5:1.

- 1 Acetal des Polyvinylalkohols mit Butyraldehydsulfonsäure als Natriumsalz
- 15 2 Natriumsalz der Carboxymethylcellulose
- 3 Polyvinylbenzyltrimethyl-ammoniumchlorid
- 4 Poly-N,N'-dimethyl-3,5-methylen-piperidiniumchlorid
- 5 Polystyrolsulfonsaures Natrium
- 6 Polystyrolsulfonsaures Lithium
- 20 7 Polyacrylsäure (Natriumsalz)
- 8 Polyacrylsäure (Ammoniumsalz)

Geprüft wurden, wie in Beispiel 1, die Breite der Tusche-
linien, die Netzung der Tusche TT durch Betrachten der
getrockneten Linien mit der Lupe und der Oberflächen-
widerstand der Deckschicht bei 50 % relativer Feuchtigkeit und 23°C mit einer Federzungen-elektrode (Anordnung A) nach DIN 53482 bzw. VDE 0303, Teil 3 und 100 V
Meßspannung.

30

Als Nullprobe diente die Lösung A.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

Das Feststoffverhältnis der Komponenten betrug in den Rezepturen Mischpolymerisat mit 95 % Vinylacetat zu erfindungsgemäßem Mischpolymerisat zu Antistatikum wie 66:17:17.

5

Tabelle 3

	Antistatikum	Linienstrich- breite (mm)	Tusche- netzung	Oberflächen- widerstand (Ω)
10	0	40	gut	10^{14}
	1	41	gut	$1,5 \cdot 10^{10}$
	2	41	mittel bis schlecht	$8 \cdot 10^{11}$
15	3 ^x			
	4	43	gut	$1,1 \cdot 10^{13}$
	5	40	gut	$6,5 \cdot 10^9$
	6	41	gut	$4,4 \cdot 10^{11}$
	7	42	gut	10^{14}
20	8	42	gut	$4,4 \cdot 10^{11}$

25 ^x Lösung A war mit der Lösung des Antistatikums nicht
verträglich.

Es zeigt sich, daß die Kombinationen mit den Antistatika 1, 5 und 6 die günstigsten Ergebnisse aufweisen.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Beispiel 3

Auf einer 75 μ m dicken Polyesterfolie mit Haftschrift
und Pigmentlackschicht, wie in Beispiel 1 beschrieben,
wurden das Antistatikum 1 enthaltende Lösungen aufge-
5 tragen, bei denen das Copolymerisat mit 95 % Vinylacetat
(VAC) mit den folgenden erfindungsgemäßen Mischpolymeri-
saten kombiniert wurde. Die Zusammensetzung in Gewichts-
prozenten war folgende:

10		a	b	c
	VAC	70	70	60
	Mischpolymerisat	20	10	20
	Antistatikum 1	10	20	20

15

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgezeigt. Zusätzlich
ist auch das Ergebnis der Tuschehaftung in die Tabelle
mit eingetragen worden. Dazu wurden 0,5 mm breite Striche
mit Tusche TT gezogen, an der Luft getrocknet und an-
20 schließend auf Haftung überprüft durch Aufpressen eines
Klebestreifens mit Hilfe eines Falzbeins und ruckartiges
Abziehen. Bei guter Haftung sind auf dem Klebestreifen
kaum Spuren der Tuschelinien erkennbar. Bei schlechter
Haftung dagegen wird mit dem Klebestreifen ein erheb-
25 licher Teil der Tuschelinie entfernt.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

Tabelle 4

Lfd. Nr.		Mischpoly- merisat	Kombi- nation	Eigenschaften der Deckschicht		
				Linien- breite	Netzung	Haftung
				(mm)		Oberflächen- widerstand
						(Ω)
5	1	OACR-I	a	42	gut	gut
	2		b	43	mittel	mittel
	3		c	42	mittel	mittel
10	4	S-OACR	a	44	gut	mittel
	5		b	44	mittel	mittel
	6		c	43	mittel	mittel
15	7	S-OACR	a	44	gut	mittel
	8		b	44	mittel	mittel
	9		c	43	mittel	mittel

Beispiel 4

Eine 75 μ m dicke, im Handel erhältliche Polyesterfolie war auf einer Seite mit einer in DE-PS 12 28 414 (= US-PS 3,396,046) beschriebenen, SiO_2 enthaltenden Haftschrift versehen worden. Auf dieser Unterlage wurden folgende Pigmentlackschichten aus wäßriger Lösung so aufgetragen und in einem Trockenschrank bei 140°C fünf Minuten lang getrocknet, daß etwa 8 bis 10 μ m dicke Trockenschichten entstanden.

Als Vergleich diente eine Pigmentlackschicht, die nach DE-PS 16 21 988 (GB-PS 1,231,407), Beispiel 2, angefertigt worden war. Das Muster A enthält keinen Zusatz des erfindungsgemäßen Mischpolymerisates.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

Tabelle 5

	A	B
10 %ige Lösung von Poly- vinylalkohol, davon		
70 % mit K-Wert 50		
5 30 % mit K-Wert 70	142	137
30 %ige Dispersion von Kieselsäure und Aluminium- hydroxid in Wasser	26	26
10 10 %ige Lösung von Tributylglykol-Polyglykol- ether (Netzmittel)	2	2
10 %ige Lösung Melamin- formaldehyd-Harz	12	12
15 5 %ige Lösung von Aluminiumsulfat	5	5
30 %ige Mischpolymerisat- Dispersion	ohne	9 S-BACR-VH
Wasser	10	6
20		

Rezeptur C wie B, aber mit 9 g S-BACR-VW

Rezeptur D wie B, aber mit 9 g OACR-I

- 25 In der Tabelle 6 mit den Prüfungsergebnissen ist zusätz-
lich die Kratzfestigkeit mit dem Fingernagel der wenig-
stens 10 Tage gelagerten Filme nach 30 Minuten Eintauchen
in Wasser aufgeführt. Gute Kratzfestigkeit bedeutet, der
Film ist gut vernetzt und daher wenig empfindlich gegen
30 die Einwirkung von Wasser.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

Tabelle 6

Lfd. Nr.	Rezeptur	Kratzfestig- keit	Tuschestrich- breite (mm)	Tusche- netzung
5				
1	nach Bsp. 2 DE-PS 1621988	mittel	42	schlecht
2	(A)	schlecht	44	gut
3	(B)	gut	44	gut
10 4	(C)	gut	42	gut
5	(D)	mittel	42	gut

Beispiel 5

- 15 Es wird wie in Beispiel 4 verfahren. Der Rezeptur C (Beispiel 4) werden die Antistatika 1 und 5 (Beispiel 2) zugesetzt und zwar auf 200 g Pigmentlack je 20 g als 22 %ige Lösungen.

20 Tabelle 7

Schicht	Oberflächenwiderstand (Ω)
C	$5,5 \cdot 10^{12}$
25 C mit Antistatikum 1	$7,5 \cdot 10^{11}$
C mit Antistatikum 5	$4,6 \cdot 10^{11}$

- 30 Bei sonst guten Eigenschaften wird der Oberflächenwiderstand erniedrigt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

82/K 006

- 21 -

17. Februar 1983
WLK-Dr.S-gv

PATENTANSPRÜCHE

1. Zeichenfolie aus einem Kunststoffträger, der wenigstens auf einer Oberfläche mit Haftschrift und einem
5 Pigmentlacksystem aus einem Homo- oder Copolymerisat des Vinylacetats oder einem teilweise hydrolysierten Polyvinylacetat, hydrophobierenden und/oder vernetzenden und/oder polymeren Verbindungen und Mattierungsmitteln versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment-
10 lacksystem ein Acryl- bzw. Methacrylsäureester-Mischpolymerisat, das zu wenigstens 50 Gewichtsprozent aus einem Estermonomer gebildet wird, dessen Alkoholkomponente eine Kettenlänge von mindestens vier Kohlenstoffatomen besitzt, enthält und daß in dem Pigmentlacksystem ein Anti-
15 statikum aus der Reihe der Salze von polymeren Sulfonsäuren vorhanden ist.

2. Zeichenfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentlacksystem ein Acryl- bzw. Meth-
20 acrylsäureester-Mischpolymerisat, das zu wenigstens 75 Gewichtsprozent aus einem Estermonomer gebildet wird, dessen Alkoholkomponente eine Kettenlänge von mindestens vier Kohlenstoffatomen besitzt, enthält und daß in dem Pigmentlacksystem ein Antistatikum aus der Reihe der
25 Natriumsalze von polymeren Sulfonsäuren vorhanden ist.

3. Zeichenfolie nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis zwischen dem Copolymerisat von Vinylacetat oder dem teilweise hydro-
30 lysierten Polyvinylacetat und dem Acryl- bzw. Methacryl-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

säureester-Mischpolymerisat im Bereich von 70 bis 90 zu 30 bis 10 Gewichtsprozent liegt.

4. Zeichenfolie nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentlacksystem ein Acryl- oder Methacrylsäureester-Mischpolymerisat enthält, das zu wenigstens 50 Gewichtsprozent aus einem Estermonomer gebildet wird, dessen Alkoholkomponente eine Kettenlänge von vier Kohlenstoffatomen besitzt.

10

5. Zeichenfolie nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentlacksystem ein Acryl- bzw. Methacrylsäureester-Mischpolymerisat enthält, das zu wenigstens 75 Gewichtsprozent aus einem Estermonomer gebildet wird, dessen Alkoholkomponente eine Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen besitzt.

15

6. Zeichenfolie nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigmentlacksystem aus einer Pigmentlacksschicht und einer Deckschicht besteht.

20

7. Zeichenfolie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht ein Copolymerisat aus mindestens 90 Gewichtsprozent Vinylacetat und höchstens 10 Gewichtsprozent ungesättigter Carbonsäure, ein Acryl- oder Methacrylsäureester-Mischpolymerisat, das zu wenigstens 50 Gewichtsprozent aus einem Estermonomer gebildet wird, dessen Alkoholkomponente eine Kettenlänge von mindestens vier Kohlenstoffatomen besitzt, und ein Antistatikum aus der Reihe der Salze einer polymeren Sulfonsäure enthält.

25
30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0087688
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 1532

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y,D	DE-A-2 513 422 (I.C.I.) * Seite 4, oben - Seite 5, oben; Seite 8, mitte *	1	B 44 D 3/18 B 05 D 5/04 B 05 D 7/04
Y,D	--- DE-A-2 347 324 (GAF) * Seite 5, unten *	1	
A,D	--- DE-A-2 417 879 (OCE-VAN DER GRINTEN) * Seite 3, unten - Seite 4, oben; Seite 6, Beispiel *	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			B 44 D B 05 D
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-05-1983	Prüfer FRIDEN N.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			