

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

①⑰ Anmeldenummer: 84103093.5

⑤① Int. Cl.³: **B 44 C 1/16**

①⑱ Anmeldetag: 21.03.84

③① Priorität: 30.03.83 DE 3311728

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.10.84 Patentblatt 84/41

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

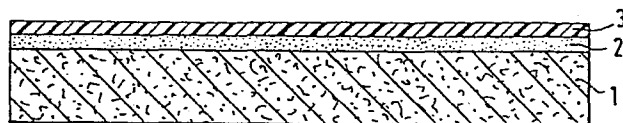
⑦① Anmelder: **HOFFMANN & ENGELMANN AG**
Postfach 307
D-6730 Neustadt/Weinstrasse(DE)

⑦② Erfinder: **Drum, Henner**
Edesheimer Strasse 14
D-6741 Rhodt(DE)

⑦④ Vertreter: **Euler, Kurt Emil, Dr. et al,**
KALLE Niederlassung der Hoechst AG Rheingastrasse
190 Postfach 3540
D-6200 Wiesbaden 1(DE)

⑤④ Träger für Abzieh- oder Abschiebebilder.

⑤⑦ Es wird ein Träger für Abzieh- oder Abschiebebilder aus saugfähigem Papier mit aufgebracht Sperrschicht und einer durch Wasser löslichen Trennschicht Zur Aufnahme einer Druck- und/oder Lackschicht beschrieben, dessen Trennschicht ein Homo- oder Copolymerisat der Acrylsäure und/oder ein Copolymerisat aus Alkylvinylether und Maleinsäureanhydrid enthält oder dessen Trennschicht daraus besteht.



H O F F M A N N & E N G E L M A N N A G
Neustadt/Weinstraße

83/K 021

20. März 1984
WLK-Dr.S.-gv

TRÄGER FÜR ABZIEH- ODER ABSCHIEBEBILDER

Die Erfindung betrifft einen Träger für Abzieh- oder Abschiebepbilder aus saugfähigem Papier mit aufgebracht
5 Sperrschicht und einer durch Wasser löslichen Trennschicht zur Aufnahme einer Druck- und/oder Lackschicht.

Träger für Abzieh- oder Abschiebepbilder sind bekannt
10 (DE-OS 25 51 860 entsprechend US-PS 4,049,860 oder auch US-PS 2,970,076). Sie enthalten eine wasser- oder wärme-lösliche Trennschicht, auf die der Druck des Dekorbildes durch Siebdruck oder Offsetdruck erfolgt. Bei der Übertragung des Dekorbildes auf die gewünschte Unterlage, ent-
15 weder auf manuelle oder maschinelle Art, wird, je nach Verfahrensweise, immer eine Restmenge an Trennschichtbestandteilen mit übertragen. Bestandteile der Trennschicht sind in der Regel Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Polyvinylacetat, Polyglykole
20 oder Oligo- bzw. Polysaccharide.

Ein wichtiges Merkmal solcher mitübertragener Trennschichtbestandteile ist ihr rückstandsfreies Verbrennen
beim anschließenden Einbrennen des Dekorbildes, das meist
25 aus Mischungen anorganischer Pigmente und einer Lackmaske besteht.

Auf Unterlagen aus Glas oder Keramik mit Unterglasur kann man bei üblicher Durchführung unter Anwesenheit wasser-
30

- 2 -

löslicher Trennschichtbestandteile und hoher Brenntemperatur qualitativ einwandfreie, d.h. absolut grundfreie, dekorative Endprodukte erhalten.

- 5 Im Falle der Mitübertragung größerer Mengen wasserlöslicher Trennschichtbestandteile erweisen sich diese als hinderlich, vor allem bei der Übertragung auf unglasierte Keramikstücke, aber auch bei Anwendung kritischer Brennvorgängen, wie Schnellbrand, oder bei Anwendung niedriger
10 Einbrenntemperaturen. In solchen Fällen hinterlassen mitgeführte Trennschichtbestandteile dauerhaft sichtbare, unerwünschte Rückstände nach dem Einbrennen.

- Es sind auch Abzieh- oder Abschiebebilder bekannt, die
15 außerhalb des keramischen Bereichs eingesetzt werden. Diese Bilder werden nach dem Übertragen auf Glas, Metall, Email, Kunststoff etc. bei Temperaturen bis max. 250 °C auf der Unterlage fixiert, wobei die das Dekorbild umgebende Lackmaske erhalten bleibt. Ein wesentlicher Nach-
20 teil der bekannten Trennschichten liegt darin, daß mitübertragene Trennschichtbestandteile bei Angriff von Wasser auf die Unterlage wieder in Lösung gehen und die Haftung des Dekorbildes mindern oder aufheben. Selbstverständlich können solche Bilder auch im Konterdruck hergestellt werden, mit dem Vorteil, daß im letzten Arbeits-
25 gang ein wärmeaktivierbarer Kleber aufgebracht wird. Solche Bilder haften dann nach der Wärmebehandlung permanent auf der Unterlage. Nachteilig ist jedoch, daß das Bild nach der Übertragung manuell nicht mehr positionier-

- 3 -

bar ist, da zwischen Dekorbild und Unterlage die wasserlösliche, gleitfähige Trennschicht fehlt. Dies hat besonders für unregelmäßig geformte Unterlagen große Bedeutung.

5

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Träger für Abzieh- oder Abschiebebilder mit einer durch Wasser löslichen Trennschicht zu schaffen, der sowohl zum Aufbringen eines Dekorbildes auf Gegenstände, wie Email,
10 Glas, Edelstahl, poröse Keramik, bei denen das Einbrennen bei niederen Einbrenntemperaturen oder im Schnellbrand erfolgen kann, als auch zum Aufbringen eines Dekorbildes auf zum Beispiel Kunststoffoberflächen, bei denen lediglich ein Fixieren des Dekorbildes erfolgt, geeignet
15 ist.

Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Träger für Abzieh- oder Abschiebebilder der eingangs genannten Art, und sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht
20 ein Homo- oder Copolymerisat der Acrylsäure und/oder ein Copolymerisat aus Alkylvinylether und Maleinsäureanhydrid enthält oder daraus besteht. Vorzugsweise besteht die Trennschicht aus einem Gemisch aus einem Homo- oder Copolymerisat der Acrylsäure oder einem Copolymerisat aus
25 Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid, und einem Polysaccharid, insbesondere Dextrin.

Hierdurch wird erreicht, daß durch die Übertragung des Dekorbildes von seinem Träger auf poröse keramische
30 Unterlagen zum Beispiel unter folgender Anwendung kriti-

- scher Brennverfahren oder auf Unterlagen, die lediglich einem anschließenden Fixierprozeß unterworfen werden, das Aussehen des Endproduktes und die endgültige Haftung des Dekorbildes nicht mehr schädigend beeinflußt werden. Die
- 5 sich ergebenden Dekorbilder auf den Unterlagen zeigen keine Tonererscheinungen, sie sind auch nicht durch Feuchtigkeit oder Wasserangriff ohne weiteres ablösbar. Nach dem Übertragen etwa auf unglasierte Keramikstücke und nach dem Einbrennen, bei dem die Lackmaske verbrennt,
- 10 ergeben sich saubere Dekorbilder, auch dann, wenn ein großer Anteil an Trennschichtbestandteilen mitübertragen wurde. Im Falle, daß das Dekorbild auf eine Unterlage übertragen wird, auf der es lediglich fixiert wird, d.h. unter Erhaltung der Lackmaske, bei der normalerweise die
- 15 Gefahr besteht, daß das Dekorbild sich durch wäßrigen Angriff löst, da wasserlösliche Bestandteile der Trennschicht mitübertragen wurden, kann dieser Effekt erfindungsgemäß verhindert werden.
- 20 Als Materialien für die Trennschicht haben sich Homo- oder Copolymerisate der Acrylsäure allein oder in Mischung als geeignet erwiesen. Die Homopolymerisate besitzen Molekulargewichte von 2.000 bis 250.000. Als Copolymerisate kommen beispielsweise solche aus Acrylsäure/
- 25 Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureestern in Betracht. Ihre Molekulargewichte liegen im Bereich von 30.000 bis 260.000. Diese Produkte sind im Handel erhältlich.
- 30 Es hat sich gezeigt, daß die Homo- oder Copolymerisate der Acrylsäure vorzügliche Brenneigenschaften besitzen

- 5 -

und vornehmlich schon in niederen Temperaturbereichen verbrennen oder sich zersetzen, ohne daß die Verbrennung mit übermäßig starkem Rußniederschlag erfolgt.

- 5 Die Homo- oder Copolymerisate werden vorzugsweise im Gemisch mit üblichen, für die Trennschicht geeigneten und bekannten Substanzen eingesetzt. Hierzu gehören die eingangs beschriebenen Stoffe. Ganz besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt mit Polysacchariden, insbesondere Dextrin. Zur optimalen Ausgestaltung der Erfindung hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Trennschicht mindestens 50 Gewichtsprozent an Homo- oder Copolymerisat enthält.
- 10
- 15 Trennschichten, die aus Homo- oder Copolymerisaten der Acrylsäure im Gemisch mit Dextrin bestehen, können für die Dekoration von unglasierten Keramikunterlagen eingesetzt werden. Nach dem Einbrennen im Schnellbrandverfahren sind keinerlei Rückstände in den Nichtbildbereichen zu erkennen.
- 20

Als Materialien für die erfindungsgemäße Trennschicht haben sich auch Copolymerisate aus Alkylvinylether und Maleinsäureanhydrid, insbesondere aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid, als gut geeignet erwiesen.

25

Diese Produkte sind im Handel erhältlich. Sie weisen Molekulargewichte im Bereich von etwa 50.000 bis 200.000 auf und sind wasserlöslich. Sie eignen sich im Gemisch mit Substanzen, die reaktive Gruppen tragen, wie etwa

30

Oligo- oder Polysaccharide, Vinylpyrrolidon enthaltende Polymerisate, Polyvinylalkohol, Alkylamin, Polyalkylpolyamin oder andere Substanzen mit polyfunktionellen Gruppen, hervorragend für Trennschichten mit aufgetragenen Dekorbildern, die wässrig gelöst auf Unterlagen übertragen werden, die man einem anschließenden Einbrennprozeß nicht unterwerfen kann. Es hat sich gezeigt, daß die übertragenen Trennschichtbestandteile bei den herrschenden Fixiertemperaturen miteinander vernetzen und einen wasserunlöslichen oder -schwerlöslichen Zustand herbeiführen. Hierdurch wird eine Unempfindlichkeit des Dekorbildes auf der Unterlage gegen Feuchtigkeit oder Wasserangriff erzielt. Gemische mit mindestens 50 Gewichtsprozent an erfindungsgemäßem Polymerisat oder Copolymerisat für die Trennschicht haben sich besonders bewährt.

Für die erfindungsgemäße Trennschicht können auch Mischungen von Homo- oder Copolymerisaten der Acrylsäure und von Copolymerisaten aus Alkylvinylether und Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden. Hierdurch erreicht man, je nach Mischungsverhältnis, in Verbindung mit vorzugsweise Dextrin, unterschiedliche Löse- und Abschwimmzeiten der Bilder, was besonders bei maschineller Applikation von Bedeutung ist. Hierdurch erreicht man auch einfache und relativ preiswerte Trennschichten, die für die unterschiedlichsten Anwendungen einsetzbar sind.

Durch die Erfindung wird insgesamt erreicht, daß ein Träger für Abzieh- oder Abschiebebilder zur Verfügung gestellt werden kann, der sowohl den Forderungen für

Dekorbilder nach rückstandsfreien Dekorationen gerecht wird, als auch für eine wasserlösliche Beschichtung eingesetzt werden kann, mit anschließendem Fixieren des Dekorbildes, unter Überführung der Resttrennschichtbestandteile in einen wasserunlöslichen Zustand.

Die Erfindung wird anhand der beigefügten Figur näher erläutert. Sie zeigt schematisch einen Querschnitt eines erfindungsgemäßen Trägers für Abzieh- oder Abschiebebilder. Hierin ist mit Position 1 der Papierträger angegeben, durchschnittlich mit einer Flächenmasse im Bereich von etwa 100 bis 200 g/m². Der Papierträger enthält eine Sperrschicht 2, die die eine Oberfläche des Papierträgers weniger porös macht. Sie kann aus einer Oberflächenleimung oder aus einem verschleißbaren Aufstrich, zum Beispiel aus Stärke, Kasein, Leim, Alkalimetallsilikat oder Wasserglas mit und ohne Tonfüllstoff bestehen. Das Vorhandensein der Sperrschicht 2 verhindert das übermäßige Eindringen und Aufsaugen des für die Trennschicht 3 aufzubringenden erfindungsgemäßen Materials.

Die Trennschicht 3 aus den beschriebenen Materialien wird mittels geeigneter Auftragsverfahren über der Sperrschicht 2 aufgebracht. Die aufzutragende Trockenmasse beträgt 6 bis 15 g/m². Die Trocknung erfolgt bei ca. 80 °C in einem Trockenkanal.

Zur Herstellung der Trennschichtlösung werden die Einzelkomponenten zunächst in Wasser gelöst.

Dextrin wird in kaltes Wasser eingestreut und unter mäßigem Rühren aufgelöst.

Polyacrylsäure ist als Lösung im Handel erhältlich.

5 Das Copolymerisat aus Acrylsäure und Acrylsäureester (PAS/PAE) löst man in 70 °C warmem Wasser durch Neutralisieren, indem man zum Beispiel 23 Teile Triethanolamin auf 100 Teile Copolymerisat zusetzt.

10 Das Copolymerisat aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid (PVE/MA) löst man unter Rühren in 95 °C heißem Wasser. Man verfährt dabei wie folgt:

15 In 70 Teile kochendes Wasser werden 15 Teile des Copolymerisates mit einem Molekulargewicht von etwa 125.000 und einer spezifischen Viskosität von 0,1 bis 0,5 mPa s (Gantrez^R AN 119 der GAF, USA) bei großer Geschwindigkeit eingerührt. Die vollständige Auflösung zeigt sich im plötzlichen Aufklaren der milchigen Aufschlammung. Parallel erfolgt ein Absinken der Viskosität. Zur abgekühlten Lösung gibt man unter Rühren 15 Teile Dextringranulat und rührt bis zum völligen Auflösen. Die so erhaltene Lösung kann nun mit den üblichen Auftragsverfahren auf den Papierträger aufgebracht werden, wobei ein Auftrag von 25 mindestens 6 g/m² bis etwa 15 g/m² angebracht ist. Vorzugsweise beträgt das Trockenschichtgewicht 8 bis 12 g/m².

Die vorgenannten Komponenten sind nun untereinander beliebig mischbar.

Da Dextrin rückstandsfreie Verbrennung beeinträchtigen kann, soll erfindungsgemäß im Gemisch ein Anteil von 50 Gewichtsprozent in der Rezeptur nicht überschritten werden. Andererseits ist Dextrin auch insofern von Nutzen, da durch seine Anwesenheit die Abschwimm- und Ablöse-
 5 seeigenschaften bezüglich Trennschicht und Dekorbild positiv beeinflußt werden. Bei der Anwendung eines durch Wärme zu fixierenden Abziehbildes ist Dextrin als Reaktionspartner zu PVE/MA geeignet.

10

Die in der nachfolgenden Tabelle angeführten Rezepturen werden auf einen mit einer Sperrschicht versehenen Papierträger zu 10 g/m² (Trockengewicht) aufgetragen und getrocknet.

15

Anhand der Beispiele werden die Einflüsse der verschiedenen Komponenten auf die Sauberkeit des Dekorbildes bzw. seine Wärmefixierbarkeit dargestellt.

20

TABELLE

25

	Rezepturen								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 Dextrin	100	75	50	50	50	33	25	-	-
2 PAS	-	25	50	-	-	33	25	100	-
3 PVE/MA	-	-	-	50	-	33	25	-	100
4 PAS/PAE	-	-	-	-	50	-	25	-	-

30

- 10 -

Die mit den Trennschichten 1 bis 9 versehenen Papierträger werden mit einem handelsüblichen, rückstandsfrei verbrennenden Acryllack (Lack 83450 der Degussa) als Lackmaske beschichtet und an der Luft getrocknet.

5

Zur Prüfung werden die so vorbereiteten Prüflinge kurz mit der Rückseite auf Wasser gelegt. Der sich ablösende Lackfilm wird nach 1 Minute auf unglasierte Keramikstücke abgeschoben und mittels Gummirakel ausgestrichen. Die lufttrockenen Stücke werden dann auf 550 °C aufgeheizt, wobei die Lackmaske vollständig verbrennt, und wieder abgekühlt.

10

Bei den Rezepturen 1 und 2 sind deutlich erkennbar Spuren von unverbrannter Trennschicht festzustellen. Die Rezepturen 3 bis 9 zeigen dagegen keinerlei Spuren von Tönen, d.h. selbst bei relativ niedriger Brenntemperatur werden die mitübertragenen Reste der Trennschicht rückstandsfrei, ohne Hinterlassung von Rußpartikeln, verbrannt.

15

20

Eine auf die Trennschicht nach Rezeptur 4 aufgebrachte Lackmaske anstelle eines aufgebrachten Dekorbildes mit Lackmaske wird auf übliche Art auf ein Kunststoffbehältnis (Flasche) als Unterlage übertragen und 15 Minuten einer Temperatur von etwa 200 °C ausgesetzt. Vergleichsweise wird ein Kunststoffbehältnis entsprechend behandelt, wobei als Trennschicht ein Material nach Rezeptur 1 verwendet wurde.

25

30

Nach Abkühlen werden beide Behältnisse Tenside enthaltendem Wasser als Prüflösung ausgesetzt. Während die Lack-

- 11 -

maske, mit Hilfe der Rezeptur 4 übertragen, der Wassereinwirkung 20 Minuten standhält, schwimmt die Lackmaske, die mit Hilfe der Rezeptur 1 für die Trennschicht übertragen wurde, nach der gleichen Zeit ab.

5

10

15

20

25

30

H O F F M A N N & E N G E L M A N N A G
Neustadt/Weinstraße

83/K 021

- 12 -

20. März 1984
WLK-Dr.S.-gv

PATENTANSPRÜCHE

1. Träger für Abzieh- oder Abschiebebilder aus saug-
5 fähigem Papier mit aufgebrachter Sperrschicht und einer
durch Wasser löslichen Trennschicht zur Aufnahme einer
Druck- und/oder Lackschicht, dadurch gekennzeichnet, daß
die Trennschicht ein Homo- oder Copolymerisat der Acryl-
säure und/oder ein Copolymerisat aus Alkylvinylether und
10 Maleinsäureanhydrid enthält oder daraus besteht.
2. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß die Trennschicht aus einem Gemisch aus einem
Homo- oder Copolymerisat der Acrylsäure und einem Poly-
15 saccharid besteht.
3. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß die Trennschicht aus einem Gemisch von einem
Copolymerisat aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid
20 und einem Polysaccharid besteht.
4. Papierträger nach Ansprüchen 2 und 3, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Polysaccharid Dextrin ist.
- 25 5. Papierträger nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Trennschicht mindestens 50 Ge-
wichtsprozent an Homo- oder Copolymerisat enthält.

1 / 1

