

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83103905.2

51 Int. Cl.³: B 41 M 5/24

22 Anmeldetag: 21.04.83

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.84 Patentblatt 84/44

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB LI

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

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE

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

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB LI AT

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

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

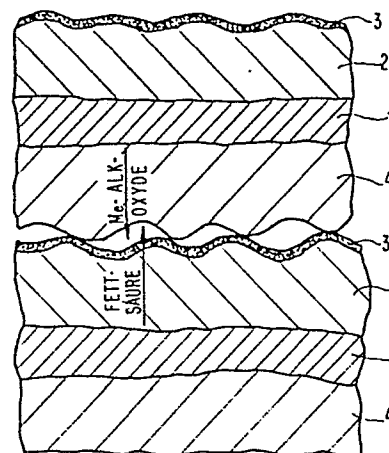
74 Vertreter: Böhmer, Hans Erich, Dipl.-Ing.
Schönaicher Strasse 220
D-7030 Böblingen(DE)

54 Verfahren zum Erzeugen einer Metallseifenschicht als Gleitschicht auf einem metallisierten Aufzeichnungsträger.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer besonders dicken und widerstandsfähigen Gleitschicht auf der Oberfläche einer über einer Trägerschicht und einer Lackschicht liegenden Aluminiumschicht eines Aufzeichnungsträgers, dessen Rückseite vorzugsweise ebenfalls mit einer Lackschicht überzogen ist.

Einer der beiden Lackschichten ist eine Fettsäure bzw. ein Gemisch von Fettsäuren, der anderen ein Metallalkoxyd, vorzugsweise aus der Gruppe der Isopropylate, Butylate und Isobutylate von Al, Ba, Ca, Mn oder Zr, beigemischt.

Nach dem Bedampfen mit Aluminium wird das fertige Aufzeichnungsträgermaterial zur Rolle aufgewickelt und gelagert. Auf diese Weise kommen die beiden unterschiedlich dotierten Lackschichten, nur getrennt durch die äußerst dünne Aluminiumschicht, in Kontakt. Fettsäure und Metallalkoxyd reagieren miteinander und bilden u.a. die gewünschte Metallseife.



Verfahren zum Erzeugen einer Metallseifenschicht als
Gleitschicht auf einem metallisierten Aufzeichnungs-
träger

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen einer
hinreichend dicken und widerstandsfähigen Gleitschicht
auf der Oberfläche einer über einer Trägerschicht und
einer Lackschicht liegenden Aluminiumschicht eines Auf-
zeichnungsträgers, dessen Rückseite ebenfalls mit einer
5 Lackschicht überzogen ist, bei welchem mindestens einer
der beiden Lackschichten eine Fettsäure oder ein Gemisch
von Fettsäuren beigemischt ist.

10 Bei der Aufzeichnung nach dem Metallpapier-Registrier-
verfahren ist ein ständiger Kontakt zwischen sich rela-
tiv zum Aufzeichnungsträger bewegenden Schreibe elektro-
den und der Metalloberfläche des Aufzeichnungsträgers
erforderlich. Dadurch werden auf den unbedruckten Stel-
15 len des Aufzeichnungsträgers durch die Schreibe elektro-
den verursachte Schleifspuren sichtbar, deren Intensi-
tät das Schriftbild empfindlich zu stören vermag.

Diese Schleifspuren lassen sich durch eine Gleitschicht
20 auf der Aluminiumschicht entscheidend verringern, unter
Umständen sogar vollständig unterdrücken. Als Gleitmit-
tel hat sich Seife ganz allgemein als besonders günstig
erwiesen. Nicht nur wegen der hervorragenden Gleiteigen-
schaften von Seife und der Tatsache, daß eine solche
25 Schicht nach der Aufbringung dort stabil erhalten
bleibt, sondern weil aufgrund der chemischen Wirkung
während des Ausbrennvorgangs die Ablagerung von Verbren-
nungsrückständen auf den Stirnflächen der Elektroden
verhindert wird, welche besonders stark zum Aufreißen
30 der Aluminiumschicht außerhalb der eigentlichen Auf-

zeichnung und damit zum Erzeugen der Schleifspuren beitragen.

Man kann an sich eine dünne Schicht fertiger Seife auf
5 dem Aufzeichnungsträger auftragen. Dieses Verfahren ist
im Prinzip sehr wirkungsvoll und sicher, erfordert jedoch einen zusätzlichen Arbeitsgang bei der Papierherstellung und erlaubt nur eine begrenzte Kontrolle der Schichtdicke.

10 Die interne Bildung einer Seife durch die chemische Reaktion dafür geeigneter Stoffe, welche den Lackschichten beigegeben werden, ist dafür wesentlich besser geeignet. Bei diesen Verfahren sind die Schicht-
15 dicken grundsätzlich wesentlich geringer, und es muß darauf geachtet werden, daß durch die Wahl geeigneter Ausgangsstoffe genügend Seife gebildet wird.

Verfahren dieser Art und ihre Weiterentwicklung sind
20 beispielsweise aus der DE-A-3 007 331 und den darauf aufbauenden DE-A-3 011 591, DE-A-3 040 485 und insbesondere DE-A-3 040 513 bekannt.

Die Erfindung beschreitet nunmehr einen völlig anderen
25 Weg. Es hat sich nämlich bei ausgedehnten Versuchen gezeigt, daß es wünschenswert wäre, nicht nur die Dicke der zu erzeugenden Gleitschicht beeinflussbar zu machen, sondern auch eine kompakte Metallseifenschicht zu erzielen, die sich durch besondere Widerstandsfähigkeit
30 auszeichnet. Eine besonders interessante Weiterentwicklung in dieser Richtung ist in der europäischen Patentanmeldung 83 100 529.3 der Anmelderin beschrieben. In diesem Fall wird einem nassen Lack 0,1 bis ca. 3 Gew.%, bezogen auf den nassen Lack, eines Metalldiketons oder
35 eines Metallketoesters etwa im stöchiometrischen Ver-

hältnis zur Fettsäure bzw. dem Gemisch von Fettsäuren
 beigemischt, wobei die Wasserstoffform des Metallkomple-
 xes eine deutliche Ketoenoltautomerie aufweist und daß
 dann nach dem Beschichten des Materials mit Aluminium
 5 im Vakuum das Aufzeichnungstrgermaterial zur Rolle
 aufgewickelt und gelagert wird. Dabei wird als Fett-
 säure eine oligomere Fettsäure verwendet, die zu 80
 bis 90 % aus Dimer, der Rest aus Trimer und Tetramer
 besteht. Dieses Verfahren hat eine Reihe von beachtli-
 10 chen Vorteilen; man kann beispielsweise dadurch die Ge-
 schwindigkeit der Umsetzung durch die Wahl des betref-
 fenden Enols und durch die Auswahl des Metalls beein-
 flussen. Die Enolate der Alkali- und Erdalkalimetalle
 sind dabei auch chemisch genügend stabil. Es hat sich
 15 gezeigt, daß sich einige Forderungen mit diesem Verfah-
 ren nicht erfüllen lassen. Insbesondere eignet sich
 dieses bereits vorgeschlagene Verfahren nicht für den
 Einsatz höherwertiger Enolate von Al, Ti, Mn, Zr, Zn,
 usw., die zu stabil sind, was die Bildung von dünnen
 20 Seifenschichten zur Folge hat. Die Erfindung zielt
 ebenfalls auf die Bildung von dickeren und widerstands-
 fähigen Seifenschichten ab, die sich mit dem bereits
 vorgeschlagenen Verfahren nicht in ausreichendem Maße
 herstellen lassen.

25 Zum Erzeugen einer hinreichend dicken und widerstands-
 fähigen zähen Gleitschicht dieser Art geht man erfin-
 dungsgemäß in der Weise vor, daß für eine Umsetzung
 eines Metalls zur Metallseife ein Metallalkoxyd aus
 30 der Gruppe der Isopropylate $\text{Me}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_n$, Butylate
 $(\text{Me}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_n$ und Isobutylate $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_n$ von
 Al, Ba, Ca, Mn oder Zr ausgewählt wird und daß, bezogen
 auf die Metallalkoxyd-Zugabe, in den nassen Lack 1 bis
 10 % einer komplexen Mischung, bestehend aus je 1 Mol.
 35 $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ oder $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ = Tetra-

isopropyltitanat, und TiCl_4 beigemischt wird, und daß dann nach dem Beschichten des Materials mit Aluminium im Vakuum das Aufzeichnungsträgermaterial zur Rolle aufgewickelt und gelagert wird.

5

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen im einzelnen zu entnehmen.

Die Erfindung wird nunmehr anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit entsprechenden technischen Überlegungen näher erläutert, wobei eine Zeichnung die Erfindung noch verdeutlichen soll.

Die Zeichnung zeigt dabei eine Teilschnittansicht aus einem zu einer Rolle aufgewickelten Aufzeichnungsträger, insbesondere zwei übereinanderliegende Abschnitte eines Aufzeichnungsträgers, bestehend aus einem Substrat 1, z.B. aus Papier, einer Vorderseiten-Lackschicht 2, einer Metallschicht 3 und einer Rückseiten-Lackschicht 4. Bereits in diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, daß die Rückseiten-Lackschicht entbehrlich sein kann, wenn ein Teil der zur Umsetzung erforderlichen Stoffe bereits dem Papier bei der Herstellung beigegeben worden sind.

25

Diese beiden Bahnen des Aufzeichnungsträgers liegen so eng aneinander, daß sich eine innige Berührung zwischen der Metallschicht der unteren Bahn und der Rückseiten-Lackschicht der oberen Bahn ergibt.

30

Wenn nun die beiden Lackschichten gemäß der Erfindung behandelt sind, dann kommt es nach dem Aufwickeln zur Rolle durch Diffusion der beiden Komponenten in entgegengesetzter Richtung zur Vermischung und damit zu ei-

ner Reaktion zwischen der Fettsäure und dem Gemisch von Metallalkoxyden (Metallalkoholaten).

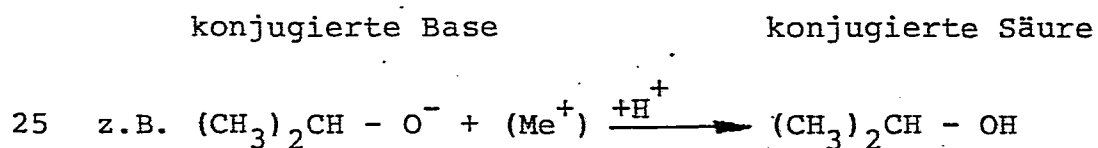
- Diese Gemische sind dabei gleichzeitig wirkungsvolle
- 5 Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter Fettsäuren. Das neue Verfahren zur internen Seifenbildung stellt also eine hochgradige Umsetzung der -COOH Gruppen zu einer Metallseife und anschließend eine Polymerisation bzw. Copolymerisation der Fett-
- 10 säureketten zu einem widerstandsfähigen Überzug dar. Die Rahmenbedingungen für diese Reaktion sind in engen Grenzen vorgegeben, da es sich hier um Festkörperreaktionen in dünnen Schichten ohne äußere Einflußnahme handelt. Hier soll beispielsweise die Reaktionstempe-
- 15 ratur möglichst bei 20°C liegen, wobei das Entfernen einer bestimmten Reaktionskomponente zur Erzielung höherer Ausbeuten nur durch Diffusionsvorgänge möglich ist.
- 20 Bei der Herstellung des Katalysators geht man so vor, daß man in 1000 ml eines Gemisches aus gesättigten Kohlenwasserstoffen (Siedepunkt ca. 150°C, z.B. hydrierte Dieselölfraktion) 57 g $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und 142 g Tetraisopropyltitanat suspendiert und innerhalb 2 Stunden 95 g
- 25 TiCl_4 bei 50°C in reiner Stickstoff-Atmosphäre zutropft. Die Suspension wird mit dem Kohlenwasserstoffgemisch bei 60°C dekantiert und mehrmals gewaschen und wieder in 1000 ml suspendiert.
- 30 In dem gleichen Lösungsmittel werden anschließend ca. 0,1 Mol $\text{Al}[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3] = \text{Triisobutylaluminium}$ gelöst und 100 ml davon zu 100 ml der obigen Suspension bei 100°C zugetropft und ca. 3 Stunden gerührt. Man kann auch andere inerte Lösungsmittel verwenden, die von
- 35 Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit worden sind.

In unserem Beispiel der Erzeugung einer Al-Seifenschicht auf dem Aufzeichnungsträger werden 1 kg des Al-isopropylates und zwischen 40-400 ml des obigen Katalysatorgemisches in ca. 100 kg nassen Lack vor der
 5 Papierbeschichtung eingerührt.

Da insbesondere die Äthylalkoholate der Alkalimetalle leicht brennbar sind, werden sie stets in Form verdünnter Lösungen verarbeitet. Hier bietet sich eine elegante Lösung, indem man diese an amorphem SiO_2 , das als
 10 wichtiger Füllstoff für die Lacke verwendet wird, in Mengen von 5-20 %Gew. adsorbiert, wodurch die Handhabung viel sicherer wird.

15 Vom thermodynamischen Standpunkt her ist die Reaktion zwischen den Fettsäuren und den Me-Alkoxyden stark exotherm, d.h., die Seifenbildung wird stark begünstigt:

Die Fettsäure ist zwar eine schwache Säure mit einer
 20 Aciditätskonstante von 10^{-6} , $\text{pK}_{\text{A}}(\text{Fet}) = 6$, doch ist das Alkoxyd als starke Base anzusehen:



Die Aciditätskonstante ist 10^{-17} , $\text{pK}_{\text{A}}(\text{Alkoxyd}) = 17$

Die resultierende Konstante der Reaktion ist
 30

$$\text{pK} = \text{pK}_{\text{A}}(\text{Fet}) - \text{pK}_{\text{A}}(\text{Alkx}) = 6 - 17 = -11$$

Die freie Energie steht zu pK in folgender Beziehung:

$$\Delta G = -2,3 \cdot RT \log K \doteq 1,4 \text{ pK in kcal/mol bei } 20^{\circ}\text{C}$$

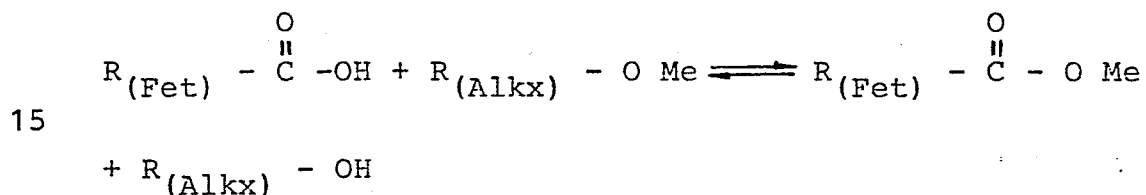
d.h., $\Delta G = 1,4 \cdot (-11) \doteq \underline{-15,4 \text{ kcal/mol}}$.

5

Bei der Reaktion zwischen der Fettsäure und dem Me-Alkoxyd werden also 15,4 kcal/mol frei: Je negativer der Betrag der freien Energie, desto größer die Antriebskraft der Reaktion.

10

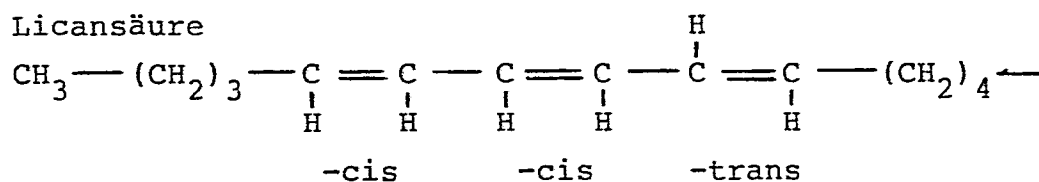
Die Gesamt-Reaktion lautet:



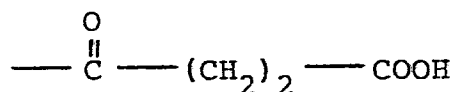
Der durch die Reaktion entstandene aliphatische Alkohol soll einen hohen Dampfdruck sowie hohe Diffusionsfähigkeit aufweisen, damit er rasch aus der Reaktionszone entfernt wird. Die kurzkettigen Alkohole erfüllen diese Bedingungen besser als die langkettigen. Die letzteren sind wiederum weniger feuchtigkeitsempfindlich und weniger brennbar. Ein guter Kompromiß ist ein Isopropyl- oder Isobutylalkoholat.

Um die Wirksamkeit des Metallalkoxyd-Katalysatorsystems zu erhöhen, werden außer den üblichen gesättigten und ungesättigten bzw. oligomeren Fettsäuren spezielle Fettsäuregemische mit 3 konjugierten Bindungen verwendet:

Licansäure



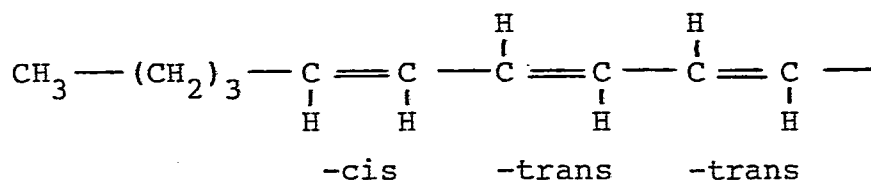
5



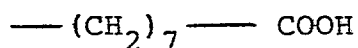
die zu 75 % im Oiticaca-Öl zusammen mit 10 % Linol-
säure enthalten ist und die

10

Eläostearinsäure



15



die zu ca. 80 % im Tung-Öl zusammen mit ca. 15 % Öl-
säure enthalten ist. Der Rest besteht in beiden Fällen
aus gesättigten Fettsäuren.

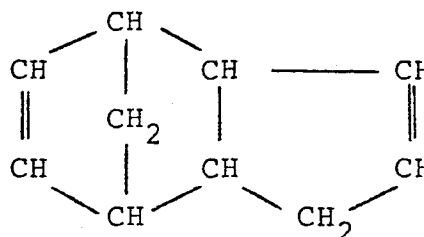
20

Die cis-Isomere polymerisieren schneller zu harzartigen
Stoffen als die trans-Isomere. Die konjugierten Doppel-
bindungen sind den nichtkonjugierten weitaus überlegen,
auch was die Qualität des Polymerisates bezüglich me-
chanischer Widerstandsfähigkeit, Schlagfestigkeit und
Haftung betrifft.

25

30 Zur Verbesserung dieser Eigenschaften werden zu den
obigen Säuregemischen einige Teile von

Dicyclopentadien



5

beigemischt. Dadurch lassen sich die mechanischen Eigenschaften der polymeren Metallseifenschichten in der gewünschten Weise variieren, so daß die Schichten eine gewisse Elastizität beibehalten.

10

Das Verhältnis der Alkoxyde zu den Fettsäuren soll etwa stöchiometrisch sein.

Das Verfahren hat nun folgende sehr wichtige Vorteile. Man erhält eine starke Polymerisation mit gezielter Steuerung zur Erzielung von widerstandsfähigen, nicht spröden, teilweise elastischen Überzügen. Da die Alkoxyde höherwertiger Metalle noch genügend reaktionsfähig sind, erhält man auch hier dickere Seifenschichten. Die Metallalkoxyde sind auch gut verträglich mit den Metall-Alkoxy-Alkyl-Chlorid-Komplexen, die als Polymerisations-Katalysatoren wirken können. Viele Metallalkoxyde sind außerdem auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Aromaten gut löslich. Schließlich gestattet die Verwendung der Metallalkoxyde auch die Verwendung von Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen, ggf. im Gemisch mit Dicyclopentadien, und führt damit zu einem optimalen Erfolg, was dicke und widerstandsfähige Seifenschichten angeht.

20

25

30

P A T E N T A N S P R Ü C H E

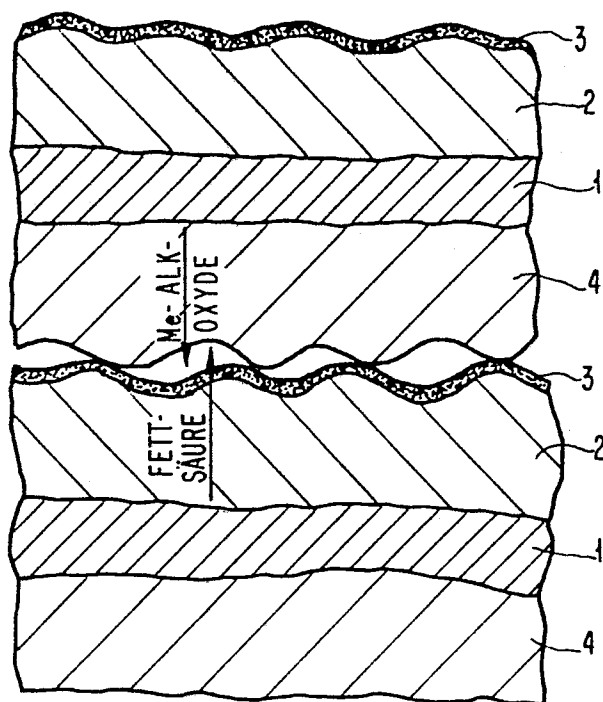
1. Verfahren zum Erzeugen einer hinreichend dicken
und widerstandsfähigen Gleitschicht auf der Ober-
fläche einer über einer Trägerschicht und einer
Lackschicht liegenden Aluminiumschicht eines Auf-
zeichnungsträgers, dessen Rückseite ebenfalls vor-
zugsweise mit einer Lackschicht überzogen ist, bei
welchem mindestens einer der beiden Lackschichten
eine Fettsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren
beigemischt wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß für eine Umsetzung von Fettsäuren zu Metall-
seife ein Metallalkoxyd, vorzugsweise aus der
Gruppe der Isopropylate, Butylate und Isobutylate
von Al, Ba, Ca, Mn oder Zr verwendet und dem nas-
sen Lack beigemischt wird, und daß dann nach dem
Bedampfen des Materials mit Aluminium im Vakuum
das Aufzeichnungsträgermaterial zur Rolle aufge-
wickelt und gelagert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß längerkettige Metallalkoxyde verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
gekennzeichnet durch Verwendung eines metallorga-
nischen Komplexes, der auf der Basis von Ti-Al
oder Ti-Al-Mg in Form von Metall-Alkoxy-Alkyl-
Chloriden vorliegt.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß, bezogen auf die Metallalkoxyd-Zugabe in den
nassen Lack 1 bis 10 % einer komplexen Alkoxydmi-

schung, bestehend aus je 1 Mol. $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ oder $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ = Tetraisopropyltitanat, und TiCl_4 , beigemischt wird.

- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Fettsäuren gesättigte und/oder ungesättigte bzw. oligomere Fettsäuren verwendet werden.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß Fettsäuregemische mit drei konjugierten Bindungen, wie beispielsweise die Licansäure und die Eläostearinsäure verwendet werden.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß den genannten Fettsäuregemischen noch Dicyclopentadien beigemischt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Verhältnis des Metallalkoxyds zu den Fettsäuregemischen etwa stöchiometrisch gewählt wird.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß mindestens eine der beiden Komponenten, nämlich das Metallalkoxyd bzw. die Fettsäuregemische
30 dem Trägermaterial des Aufzeichnungsträgers selbst beigemischt oder auf der Rückseite des Trägermaterials aufgetragen wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Metallalkoxyde an amorphem SiO_2 adsorbiert
werden, welches dann als Füllstoff dem Lack beige-
mischt wird.

5





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

01 22948

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 3905

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
	Keine Entgegenhaltungen -----		B 41 M 5/24
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			B 41 M 5/24
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-12-1983	Prüfer RASSCHAERT A.
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 Patentdokument, 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			