



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 122 948**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
08.07.87

⑤① Int. Cl. 4 : **B 41 M 5/24**

②① Anmeldenummer : **83103905.2**

②② Anmeldetag : **21.04.83**

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
31.10.84 Patentblatt 84/44

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **08.07.87 Patentblatt 87/28**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE FR GB LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
Keine Entgegenhaltungen

⑦③ Patentinhaber : **IBM DEUTSCHLAND GMBH**
Pascalstrasse 100
D-7000 Stuttgart 80 (DE)
DE
International Business Machines Corporation
Old Orchard Road
Armonk, N.Y. 10504 (US)
CH FR GB LI AT

⑦② Erfinder : **Briska, Marian, Dipl.-Ing.**
Nürtinger Strasse 51
D-7030 Böblingen (DE)
Erfinder : **Bahr, Jürgen D., Dr.**
Rheinstrasse 49
D-7033 Herrenberg (DE)

⑦④ Vertreter : **Kreidler, Eva-Maria, Dr. rer. nat.**
Schönaicher Strasse 220
D-7030 Böblingen (DE)

EP 0 122 948 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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 Aufzeichnungsträgers, dessen Rückseite ebenfalls mit einer Lackschicht überzogen ist, bei welchem mindestens einer der beiden Lackschichten eine Fettsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren beigemischt ist.

Bei der Aufzeichnung nach dem Metallpapier-Registrierverfahren ist ein ständiger Kontakt zwischen sich relativ zum Aufzeichnungsträger bewegendenden Schreibe Elektroden und der Metalloberfläche des Aufzeichnungsträgers erforderlich. Dadurch werden auf den unbedruckten Stellen des Aufzeichnungsträgers durch die Schreibe Elektroden verursachte Schleifspuren sichtbar, deren Intensität das Schriftbild empfindlich zu stören vermag.

Diese Schleifspuren lassen sich durch eine Gleitschicht auf der Aluminiumschicht entscheidend verringern, unter Umständen sogar vollständig unterdrücken. Als Gleitmittel hat sich Seife ganz allgemein als besonders günstig erwiesen. Nicht nur wegen der hervorragenden Gleiteigenschaften von Seife und der Tatsache, daß eine solche Schicht nach der Aufbringung dort stabil erhalten bleibt, sondern weil aufgrund der chemischen Wirkung während des Ausbrennvorgangs die Ablagerung von Verbrennungsrückständen auf den Stirnflächen der Elektroden verhindert wird, welche besonders stark zum Aufreißen der Aluminiumschicht außerhalb der eigentlichen Aufzeichnung und damit zum Erzeugen der Schleifspuren beitragen.

Man kann an sich eine dünne Schicht fertiger Seife auf 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.

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 Schichtdicken 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 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 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 auszeichnet. Eine besonders interessante Weiterentwicklung in dieser Richtung ist in der EP-A-83 100 529.3 (16 653) der Anmelderin beschrieben, welche nach Art. 54 (3) u. (4) ebenfalls zum Stand der Technik gehört. In dem dort beschriebenen Verfahren werden einem nassen Lack 0,1 bis ca. 3 Gew. %, bezogen auf den nassen Lack, eines Metalldiketons oder eines Metallketoesters etwa im stöchiometrischen Verhältnis zur Fettsäure bzw. dem Gemisch von Fettsäuren beigemischt, wobei die Wasserstoffform des Metallkomplexes eine deutliche Ketoenolautomerie aufweist und daß dann nach dem Beschichten des Materials mit Aluminium im Vakuum das Aufzeichnungsträgermaterial zur Rolle aufgewickelt und gelagert wird. Dabei wird als Fettsäure eine oligomere Fettsäure verwendet, die zu 80 bis 90 % aus Dimer, der Rest aus Trimer und Tetramer besteht. Dieses Verfahren hat eine Reihe von beachtlichen Vorteilen; man kann beispielsweise dadurch die Geschwindigkeit der Umsetzung durch die Wahl des betreffenden Enols und durch die Auswahl des Metalls beeinflussen. Die Enolate der Alkali- und Erdalkalimetalle sind dabei auch chemisch genügend stabil. Es hat sich gezeigt, daß sich einige Forderungen mit diesem Verfahren 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 Seifenschichten zur Folge hat. Die vorliegende Erfindung zielt ebenfalls auf die Bildung von dickeren und widerstandsfähigen Seifenschichten ab, die sich mit dem bereits vorgeschlagenen Verfahren nicht in ausreichendem Maße herstellen lassen.

Zum Erzeugen einer hinreichend dicken und widerstandsfähigen zähen Gleitschicht dieser Art geht man erfindungsgemäß in der Weise vor, daß für eine Umsetzung von Fettsäuren zu Metallseife ein Metallalkoxyd ausgewählt wird, daß, bezogen auf die Metallalkoxyd-Zugabe, in den nassen Lack 1 bis 10 Gew.% einer Alkoxydmischung, bestehend aus je 1 Mol $Mg(OCH_2CH_3)_2$ oder $Al(OCH_2CH_3)_3$, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ und $TiCl_4$ beigemischt wird, und daß dann nach dem Bedampfen des Materials mit Aluminium im Vakuum das Aufzeichnungsträgermaterial zur Rolle aufgewickelt und gelagert wird.

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.

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.

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

Die Metallalkoxydgemische sind dabei gleichzeitig wirkungsvolle 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 Fettsäureketten 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 Reaktionstemperatur möglichst bei 20 °C liegen, wobei das Entfernen einer bestimmten Reaktionskomponente zur Erzielung höherer Ausbeuten nur durch Diffusionsvorgänge möglich ist.

Bei der Herstellung des Katalysators geht man so vor, daß man in 1 000 ml eines Gemisches aus gesättigten Kohlenwasserstoffen (Siedepunkt ca. 150 °C, z. B. hydrierte Dieselölfraction) 57 g Mg (OC₂H₅)₂ und 142 g Tetraisopropyltitanat suspendiert und innerhalb 2 Stunden 95 g TiCl₄ bei 50 °C in reiner Stickstoff-Atmosphäre zutropft. Die Suspension wird mit dem Kohlenwasserstoffgemisch bei 60 °C dekantiert und mehrmals gewaschen und wieder in 1 000 ml suspendiert.

In ebenfalls 1 000 ml des gleichen Lösungsmittels werden anschließend ca. 0,1 Mol Al (CH₂CH(CH₃)₂)₃ = 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 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 Papierbeschichtung eingerührt.

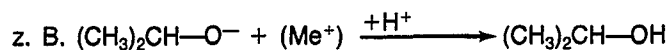
Da insbesondere die Äthylalkoholate der Alkalimetalle leicht brennbar sind, werden sie stets in Form verdünnter Lösungen verarbeitet. Hier bietet sich eine elegante Lösung, indem man diese an amorphem SiO₂, das als wichtiger Füllstoff für die Lacke verwendet wird, in Mengen von 5-20 Gew. % adsorbiert, wodurch die Handhabung viel sicherer wird.

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

Die Fettsäure ist zwar eine schwache Säure mit einer Aciditätskonstante von 10⁻⁶, pK_{A(Fet)} = 6, doch ist das Alkoxid als starke Base anzusehen :

35

konjugierte Base konjugierte Säure



40

Die Aciditätskonstante ist 10⁻¹⁷, pK_{A(Alkoxid)} = 17
Die resultierende Konstante der Reaktion ist

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

45

Die freie Energie steht zu pK in folgender Beziehung :

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

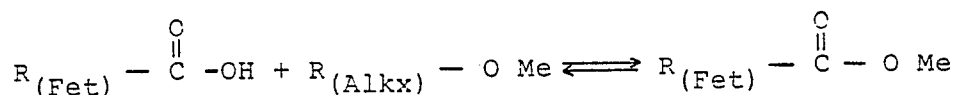
d. h., $\Delta G = 1,4 (- 11) = - 15,4 \text{ kcal/mol.}$

50

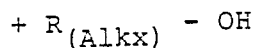
Bei der Reaktion zwischen der Fettsäure und dem Me-Alkoxid werden also 15,4 kcal/mol frei : Je negativer der Betrag der freien Energie, desto größer die Antriebskraft der Reaktion.

Die Gesamt-Reaktion lautet :

55



60



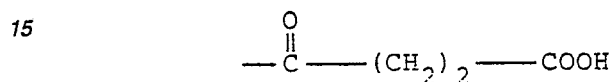
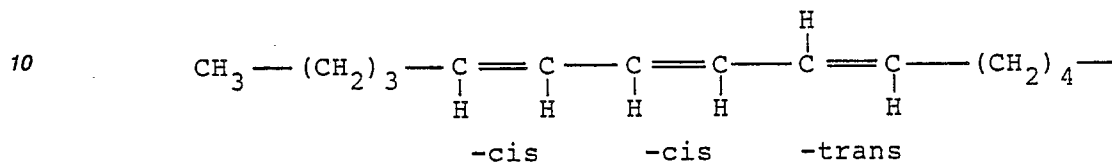
Der durch die Reaktion entstandene aliphatische Alkohol sollte einen hohen Dampfdruck sowie hohe Diffusionsfähigkeit aufweisen, damit er rasch aus der Reaktionszone entfernt wird. Die kurzkettigen Alkohole erfüllen diese Bedingungen besser als die langkettigen. Die letzteren sind wiederum weniger

65

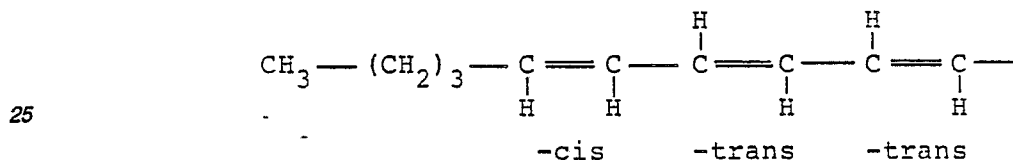
feuchtigkeitsempfindlich und weniger brennbar. Ein guter Kompromiß ist ein Isopropyl- oder Isobutylalkoholat.

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

Licansäure



20 die zu 75 % im Oiticaca-Öl zusammen mit 10 % Linolsäure enthalten ist und die Eläostearinsäure



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

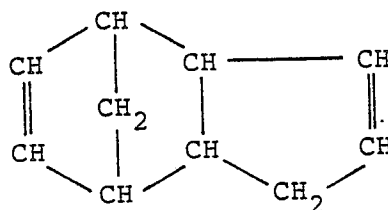
35 Die cis-Isomere polymerisieren schneller zu harzartigen Stoffen als die trans-Isomere. Die konjugierten Doppelbindungen sind den nichtkonjugierten weitaus überlegen, auch was die Qualität des Polymerisates bezüglich mechanischer Widerstandsfähigkeit, Schlagfestigkeit und Haftung betrifft.

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

Dicyclopentadien

40

45



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

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

55 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 60 damit zu einem optimalen Erfolg, was dicke und widerstandsfähige Seifenschichten angeht.

Patentansprüche

65 1. Verfahren zum Erzeugen einer hinreichend dicken und widerstandsfähigen Gleitschicht auf der Oberfläche einer über einer Trägerschicht und einer Lackschicht liegenden Aluminiumschicht eines

Aufzeichnungsträgers, dessen Rückseite ebenfalls mit einer Lackschicht überzogen ist, bei welchem einer der beiden Lackschichten eine Fettsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren beigemischt wird, dadurch gekennzeichnet, daß für eine Umsetzung von Fettsäuren zu Metallseife ein Metallalkoxyd ausgewählt wird, daß, bezogen auf die Metallalkoxyd-Zugabe, in den nassen Lack 1 bis 10 Gew. % einer

5 Alkoxydmischung, bestehend aus je 1 Mol $Mg(OCH_2CH_3)_2$ oder $Al(OCH_2CH_3)_3$, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ und $TiCl_4$ beigemischt wird, und daß dann nach dem Bedampfen des Materials mit Aluminium im Vakuum das Aufzeichnungsträgermaterial zur Rolle aufgewickelt und gelagert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallalkoxyd aus der Gruppe der Isopropylate, Butylate oder Isobutylate von Al, Ba, Ca, Mn oder Zr oder deren Mischungen ausgewählt

10 wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Verwendung eines metallorganischen Komplexes, der auf der Basis von Ti-Al oder Ti-Al-Mg in Form von Metall-Alkoxy-Alkyl-Chloriden vorliegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Fettsäuren mit drei konjugierten Doppelbindungen, wie beispielsweise die Licansäure und die Eläostearinsäure, verwendet werden.

15 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß den genannten Fettsäuren noch Dicyclopentadien beigemischt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Metallalkoxyds zu den Fettsäuregemischen etwa stöchiometrisch gewählt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallalkoxyde an amorphem SiO_2

20 adsorbiert werden, welches dann als Füllstoff dem Lack beigemischt wird.

Claims

25 1. Method of forming a sufficiently thick and resistant gliding layer on the surface of a record carrier comprising a base material, a lacquer layer, and a top aluminium layer, the back surface of the record carrier being also coated with a lacquer layer, where to one of the two lacquer layers a fatty acid or a mixture of fatty acids is admixed, characterized in that for a conversion of fatty acids into metal soap a

30 metal alkoxide is selected, that relative to the metal alkoxide admixture in the liquid lacquer 1 to 10 % by weight of an alkoxide mixture respectively consisting of 1 mol $Mg(OCH_2CH_3)_2$ or $Al(OCH_2CH_3)_3$, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, and $TiCl_4$ is admixed, and that after the aluminium deposition on the material in a vacuum the record carrier material is wound into a roll, and stored.

2. Method as claimed in claim 1, characterized in that the metal alkoxide is selected from the group consisting of isopropylates, butylates, or isobutylates of Al, Ba, Ca, Mn or Zr, or their mixtures.

35 3. Method as claimed in claim 1, characterized by the use of a metal organic complex available on the basis of Ti-Al or Ti-Al-Mg in the form of metal-alkoxy-alkyl-chlorides.

4. Method as claimed in claim 1, characterized in that fatty acids with three conjugated double bonds as e.g. licanic acid and eleostearic acid are used.

40 5. Method as claimed in claim 4, characterized in that dicyclopentadiene is admixed to the said fatty acids.

6. Method as claimed in any one of claims 1 to 5, characterized in that the ratio of the metal alkoxide to the fatty acid mixtures is approximately stoichiometric.

7. Method as claimed in claim 1, characterized in that the metal alkoxides are adsorbed in amorphous SiO_2 which is then added to the lacquer as a filler.

45

Revendications

50 1. Procédé de production d'une couche de glissement suffisamment épaisse et résistante sur la surface d'une couche d'aluminium placée sur une couche de support et une couche de vernis d'un support d'enregistrement dont le verso est également revêtu d'une couche de vernis, dans lequel une des deux couches de vernis est additionnée d'un acide gras ou d'un mélange d'acide gras, caractérisé en ce qu'on choisit, pour une transformation d'acides gras en savon métallique, un alcoolate métallique, en ce que, par rapport à l'addition d'alcoolate métallique, on ajoute dans le vernis humide 1 à 10 % en poids

55 d'un mélange d'alcoolates constitué de 1 mole de $Mg(OCH_2CH_3)_2$ ou d' $Al(OCH_2CH_3)_3$, de $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ et de $TiCl_4$ et en ce qu'après la métallisation sous vide du matériau avec de l'aluminium, on enroule le support d'enregistrement en rouleau et on le stocke.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcoolate métallique est choisi dans le groupe des isopropylates, des butylates ou des isobutylates d'Al, Ba, Ca, Mn ou Zr ou de leurs mélanges.

60 3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par l'utilisation d'un complexe organométallique qui, à base de Ti-Al ou Ti-Al-Mg, est présent sous forme de métal-alkoxy-alkyle-chlorures.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des acides gras ayant 3 doubles liaisons conjuguées, tels que par exemple l'acide licanique et l'acide éléostéarique.

65 5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'aux acides gras indiqués, on ajoute encore du bicyclopentadiène.

0 122 948

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le rapport de l'alcoolate métallique aux mélanges d'acides gras est choisi à peu près stœchiométrique.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les alcoolates métalliques sont absorbés sur de la SiO₂ amorphe, qui est ensuite ajoutée au vernis sous forme de charge.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

