

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89102710.4**

51 Int. Cl.⁴: **B41M 5/10**

22 Anmeldetag: **17.02.89**

30 Priorität: **19.02.88 DE 3805265**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.08.89 Patentblatt 89/34

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

71 Anmelder: **WACKER-CHEMIE GMBH**
Prinzregentenstrasse 22
D-8000 München 22(DE)

72 Erfinder: **Goetze, Richard, Dr.**
Botzenstrasse 7
D-8261 Mehring-Öd(DE)
Erfinder: **Kerbl, Maximilian**
Brucker Strasse 2
D-8261 Emmerting(DE)

54 **Wässrige Beschichtung von Durchschreibpapier und Verfahren zu deren Herstellung.**

57 Wässrige Beschichtung von Durchschreibpapier auf der Basis einer porösen anorganischen Matrix, einem elastifizierend wirkendem organischem Polymer und der in den Poren eingeschlossenen Farbpaste. Die anorganische Matrix besteht aus einem Zr^{4+} -Polykondensat oder Zr-Al-Mischoxid-Gel, das vorzugsweise durch Zusatz von alkalilöslichen Polyacrylaten oder Polyvinylacetaten bzw. wasserlöslichen Polyvinylalkoholen elastifiziert wird und in den Poren die Farbpaste eingeschlossen enthält. Zur Herstellung wird eine wässrige Lösung bzw. Dispersion des Polymeren vorgelegt, unter Zugabe von Ammoniak ein pH von 8 bis 9 eingestellt, und anschließend die Farbpaste und eine wässrige Lösung der Zr-Verbindung zugemischt. Die Beschichtungsmasse wird in bekannter Weise auf ein Trägermaterial aufgetragen und getrocknet.

EP 0 329 150 A2

Wäßrige Beschichtung von Durchschreibpapier und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Beschichtung von Durchschreibpapier bestehend aus einer porösen anorganischen Matrix, einem elastifizierend wirkendem organischen Polymer und der in den Poren eingeschlossenen Farbpaste.

Ursprünglich bestand die Beschichtung von Kohlepapier aus Zusammensetzungen, die Wachse und färbende Pigmente, zum Beispiel Ruß, enthielten. Nachteilig an diesen Beschichtungen ist vor allem, daß sie wegen der weichen Wachsbeschichtung zum Schmieren bei der Handhabung neigen, und die Durchschrift nur schlecht haftet. Überdies ist mit solchen Wachsbeschichtungen nur eine geringe Zahl von Durchschlägen möglich.

Anfang der 60er-Jahre wurden solche Systeme durch sogenannte "solvent carbon papers" ersetzt. Hier werden hochmolekulare Polymere in leichtflüchtigen Lösungsmitteln gelöst. In diese Lösung werden Farbstoff und Nichtlöser, zum Beispiel Mineralöl, eingearbeitet. Nach der Auftragung wird das Lösungsmittel verdampft; das Polymer bildet eine schwammige, poröse Struktur, in deren Poren die Farbpaste eingeschlossen ist. Eine derartige Beschichtung wird in der DE-AS 1 095 860 beansprucht. Diese "solvent carbon papers" haben den Vorteil, daß gegenüber den Kohlepapieren auf Wachsbasis sowohl die Handhabung verbessert, als auch die erreichbare Zahl der Durchschläge erhöht ist. Der große Nachteil dieser Systeme ist die Freisetzung großer Mengen an physiologisch bedenklichen Lösungsmitteln, wie vor allem Toluol, bei der Herstellung. Darüberhinaus stellt das Hantieren mit so großen Mengen an leichtflüchtigen Lösungsmitteln ein hohes Risiko im Hinblick auf die Arbeitssicherheit dar (Explosionsgefahr).

Eine Beschichtung von Durchschreibpapier auf der Basis von wäßrigen Dispersionen wird in der DE-AS 1 237 145 (CA-A 771,594) beansprucht. Bei diesem Verfahren wird eine wäßrige Dispersion, deren kontinuierliche Phase aus dem in Wasser gelöstem Kunstharz (Polyvinylalkohol) besteht, und deren dispergierte Phase den in Öl dispergierten Farbstoff enthält, auf das Trägermaterial aufgetragen und durch Erhitzen getrocknet. Das Harz geliert dabei zu einem mikroporösem Schwamm, dessen Poren mit der Farbstoffdispersion gefüllt sind. Zur Beschleunigung des Aushärtungsvorgangs können bei diesem Verfahren noch organische bzw. anorganische Vernetzer wie N-Methylolharnstoff oder Chromverbindungen zugesetzt werden.

Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist die mangelhafte Lagerstabilität der Farbstoffdispersion in Gegenwart eines Vernetzers. Arbeitet man bei diesem Verfahren ohne den Zusatz von Vernetzer oder wird ein nur mäßig reaktiver Vernetzer benutzt, ist eine zufriedenstellende Ausbildung der Schwammstruktur, innerhalb eines vernünftigen Temperaturbereichs, nicht zu erreichen.

Die Lagerstabilität des Durchschreibpapiers ist unbefriedigend. Es treten Nachvernetzung und Migrationsphänomene auf, die zu einer Änderung des Durchschreibverhaltens bei der Lagerung des beschichteten Kopierpapiers führen.

Die Beschichtungsqualität hängt bei diesem Verfahren stark von der Temperaturführung bei der Aushärtung ab. Bei ungleichmäßiger Ausbildung der Schwammstruktur schwitzt die Schreibpaste in die Zwischenschicht bzw. an die Oberfläche des Kopierpapiers aus. Die Folgen sind mangelnde Haftung der Durchschrift und ungleichmäßiges, fettes Schriftbild, bzw. Verschmutzung bei der Handhabung und Verschmieren der Durchschrift.

Vor allem wenn die Glasübergangstemperatur des zu vernetzenden Polymeren hoch im Vergleich zur vorgegebenen Prozeßtemperatur ist, kommt es zu Schwierigkeiten bei der Filmbildung. Die Folgen davon sind Rißbildung, schlechte Haftung, schlechte mechanische Beständigkeit, sowie schlechte Reproduzierbarkeit.

Es bestand daher die Aufgabe die Vorteile des herkömmlichen "solvent carbon papers" und die von wäßrigen Beschichtungssystemen zu verknüpfen, ohne daß dabei die obengenannten spezifischen Nachteile auftreten.

Überraschenderweise konnte diese Problematik gelöst werden, indem man während der Beschichtung des Kopierpapiers eine poröse anorganische Matrix herstellt, in die sich die Schreibpaste während der Filmbildung einlagern kann, wobei die anorganische Matrix durch Mitverwendung eines organischen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers elastifiziert wird, um eine flexible, mechanisch beständige Schreibschicht zu erhalten, die auf dem Trägermaterial gut haftet.

Gegenstand der Erfindung ist eine Beschichtung für Durchschreibpapier, die auf herkömmliche Trägermaterialien aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus einer porösen anorganischen Matrix aus Zr^{4+} -Polykondensat oder $ZrO_2 \cdot Al_2O_3$ -Gel besteht, die durch Zusatz von filmbildendem organischem Polymer elastifiziert ist, und in deren Poren der in Öl dispergierte Farbstoff eingeschlossen ist.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtung für Durch-

schreibpapier, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer in 10 bis 50 Gew.-%-iger wäßriger Lösung oder Dispersion vorgelegt wird, durch Zugabe von konzentriertem Ammoniak ein pH von 8 bis 9 eingestellt wird, nach Zumischen der Farbpaste eine Zirkoniumverbindung in 5 bis 20 %-iger wäßriger Lösung zugesetzt wird, und nach Auftrag der Beschichtungsmasse auf den Träger bei einer Temperatur

5 von 40 bis 160 °C getrocknet wird.

Die poröse anorganische Matrix wird von Polykondensaten wasserlöslicher Zr^{4+} -Verbindungen bzw. wasserlöslicher Al-Zr-Mischoxidverbindungen aufgebaut. Vorzugsweise werden wasserlösliche Zr^{4+} -Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Ammoniumzirkoniumcarbonat. Diese Verbindungen zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß sie mit NH_3 im Alkalischen niedermolekulare Assoziate bilden, die eine

10 ausgezeichnete Lagerstabilität haben. Erst beim Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung unter Abdampfung des Ammoniaks, polykondensieren diese Assoziate zu sogenannten Zirkoniumoxidaquaten $ZrO_2 \cdot xH_2O$ bzw. $ZrO_2-Al_2O_3$ -Gelen (Gmelin 42(1958), S. 251 u. 444) unter Ausbildung der mikroporösen anorganischen Matrix.

Bei der Herstellung der Beschichtungsmasse werden diese Zirkonium- bzw. Al-Zr-Verbindungen,

15 vorzugsweise in wäßriger Lösung, der alkalischen Mischung der anderen Beschichtungskomponenten zugesetzt. Die Konzentration der wäßrigen Lösung der Zr-Verbindungen bzw. Zr-Al-Verbindungen beträgt dabei vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%.

Diese mikroporöse anorganische Matrix per se ist allerdings wegen ihrer Sprödigkeit nicht für die Anwendung in der Kopierpapierbeschichtung geeignet. Es werden daher noch zusätzlich filmbildende

20 organische Polymere zugesetzt, die die anorganische Matrix flexibilisieren, mechanisch widerstandsfähig machen und die Haftung der mikroporösen Matrix auf dem Trägermaterial verbessern.

Zur Elastifizierung der anorganischen Matrix eignen sich besonders wasserlösliche oder alkalilösliche

Polymere bzw. wasserdispergierbare Polymere, vorzugsweise werden wasser- oder alkalilösliche Polymere

eingesetzt. Besonders bevorzugt sind alkalilösliche Polymere.

25 Als alkalilösliche Polymere werden Polyacrylate und Polyvinylacetate bevorzugt, die zu 5 bis 15 Gew.-% carboxylgruppenhaltige Comonomere, wie zum Beispiel (Meth)acryl-, Itakon-, Croton-, Malein- oder Fumar-säureeinheiten, enthalten. Denkbar ist auch der Einsatz von alkalilöslichen Polyestern oder Alkyden.

Geeignete wasserlösliche Polymere sind Polyvinylalkohole, Cellulosen (Hydroxyethyl-, Methyl-, Carboxymethylcellulose), Polyacrylamide, Polyacrylsäuren, Polyvinylpyrrolidone. Vorzugsweise werden Polyvinylal-

30 kohole, insbesondere kaltwasserlösliche Polyvinylalkohole mit Verseifungszahlen zwischen 100 und 300 eingesetzt.

Beispiele für wasserdispergierbare Polymere sind Polyvinylacetate, Vinylacetat/Ethylen-Copolymere, Vinylacetat/Ethylen/Vinylchlorid-Mischpolymere, Polyacrylate, Polyurethane, sowie SBR-Latices.

Gegebenenfalls können die verwendeten Polymere zur Verbesserung der Wasserfestigkeit auch ver-

35 netzt werden. Die dazu verwendeten Vernetzer sollten wassermisch- oder -dispergierbar sein. Sie sollten im vorgesehenen Temperaturbereich der Verarbeitung reaktiv sein und ausreichende Topfzeiten haben. Vor-

zugsweise werden als Vernetzer Polyaziridine, Di- oder Polyaldehyde (Glyoxal), Melaminvernetzer, Harnstoff-

vernetzer, verkappte Isocyanate oder Polyepoxide eingesetzt.

Die Vernetzermenge ist dabei so zu wählen, daß die gewünschte Verbesserung der Eigenschaften

40 erreicht wird, ohne daß die notwendige Flexibilität der Beschichtung leidet. Vorzugsweise werden die

Vernetzer in einer Menge von 5 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 20 Gew.%,

bezogen auf das Polymere eingesetzt.

Das Gewichtsverhältnis von vernetztem oder unvernetztem Polymer zur anorganischen Matrix in der

45 Kopierpapierbeschichtung beträgt 1 : 1 bis 5 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 3 : 1, wobei der Anteil des

Bindemittels (anorganische Matrix und organisches Polymer) in der Beschichtung 20 bis 80 Gew.-% beträgt.

Die Kopierpapierbeschichtung kann gegebenenfalls durch weitere Zusätze modifiziert werden. Zum

Beispiel kann die poröse Matrix durch Zusatz von Weichmacher zu den Polymeren flexibler eingestellt

werden. Dazu müssen die Weichmacher mit den verwendeten Polymeren verträglich und mit der Schreib-

50 paste möglichst nicht mischbar sein. Mengen und Typen der Weichmacher sind Stand der Technik und in

der Fachliteratur beschrieben (vergl. Modern Plastics Encyclopedia 1981 - 1982, S. 710 - 719).

Um zum Beispiel die Verarbeitungseigenschaften der Beschichtungsmasse optimal einzustellen, ist die

Mitverwendung sog. Colöser möglich. Colöser sind wasserlösliche oder teilweise wasserlösliche organische

Lösemittel wie Alkohole, Glykole, Glykolether, Ester, Ketone, Aminoalkohole, Lactone. Die Zusatzmengen

55 betragen 1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.%, bezogen auf die wäßrige Beschichtungszusam-

mensetzung.

Als Farbstoffe sind in der erfindungsgemäßen Kopierpapierbeschichtung alle gängigen organischen oder anorganischen Pigmente einsetzbar. Beispiele hierfür sind Phthalocyaninblau, Permanent Rubin, Ruß und Titandioxid. Die Pigmente werden als Paste in Öl (z.B. Paraffinöl) dispergiert eingesetzt. Das Gewichtsver-

hältnis Öl : Pigment beträgt etwa 1 : 1 bis 2 : 1. Der Anteil der Farbpaste in der Beschichtung beträgt 20 bis 80 Gew.-%.

Falls nicht Pigmentzubereitungen verwendet werden erfolgt die Herstellung der Pigmentpaste in herkömmlicher Art und Weise. Das Pigment wird durch Abreiben auf einer Walze im Öl dispergiert. Gegebenenfalls können Netz- und Dispergiermittel mitverwendet werden, um den Mahlvorgang wirtschaftlicher zu gestalten und das Farbstärkepotential, der zum Teil sehr teuren organischen Pigmente, voll auszunutzen und ausreichend lagerstabile Farbpasten zu erhalten. Als Netzmittel kommen vorwiegend ionische und nichtionische Tenside in Betracht, als Dispergiermittel werden handelsübliche Präparate benutzt. In Art und Menge jeweils entsprechend den Herstellerangaben.

Zur Herstellung der Beschichtungsmasse wird das organische Polymer in 10 bis 50 Gew.-%-prozentiger Lösung oder Dispersion vorgelegt, und gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser oder eines Gemisches aus Wasser und mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln (z.B. Ethanol) ein Gehalt von 10 bis 20 Gew.-% eingestellt. Durch Zugabe von konzentriertem Ammoniak wird ein pH-Wert von 8 bis 9 eingestellt. Zur Beschleunigung des Lösevorgangs kann beim Einsatz von Polymerdispersionen der Ansatz leicht erwärmt werden. Nach der Auflösung des Polymers wird die Farbpaste zugemischt und dispergiert. Abschließend wird die Zirkoniumverbindung in 5 bis 20 %-iger Lösung zugemischt.

Bei Vernetzung des organischen Polymers erfolgt die Zugabe der entsprechenden Menge an Vernetzer in 10 bis 30 Gew.-%-iger wäßriger Dispersion als letzte Komponente, gegebenenfalls unmittelbar vor Applikation.

Bei der Verwendung von alkalilöslichen Polymeren wird in einer bevorzugten Ausführungsform nach der Polykondensation der Zirkoniumverbindung durch Zugabe von Neutralisationsmittel ein pH von 8 bis 10 eingestellt. Als Neutralisationsmittel kommen hierfür flüchtige Basen in Betracht, zum Beispiel Ammoniak, organische Amine (Methyl-, Dimethyl-, Ethyl-, Diethylamin), Aminoalkohole (Aminoethanol, Aminopropanol) oder N-Alkylaminoalkohole (Dimethylaminoethanol).

Die Zugabemengen an Zirkoniumverbindung, organischem Polymer und Farbpaste werden dabei so gewählt, daß sich die oben genannten Gewichtsverhältnisse in der Kopierpapierbeschichtung einstellen.

Zur Herstellung des Durchschreibepapiers wird die Beschichtungsmasse auf die für diesen Verwendungszweck üblichen Trägermaterialien wie zum Beispiel Papier, Kunststoffolien aus Polyester oder Faservliese aufgetragen. Die Auftragung erfolgt mit bekannten Methoden, wie zum Beispiel Aufstreichen durch Rakel, Walzenauftrag oder Gießen in einer Schichtdicke von 12 bis 100 µm Naßfilmdicke.

Die Beschichtung wird nach dem Auftrag im Heißluftstrom oder durch Bestrahlen mit Infrarotlicht bei einer Temperatur von 40 bis 160 °C getrocknet. In einer speziellen Ausführungsform wird die Kopierpapierbeschichtung mit sich selbst, in einer farbstofffreien Zusammensetzung, in der eben beschriebenen Art und Weise, überlackiert.

Beispiel 1 - 4: Herstellung der Pigmentpaste

Beispiel 1:

In 20 Teilen Paraffinöl, dickflüssig (Merck, Darmstadt) werden 20 Teile Heliogenblau D 70 82 T (BASF Siegele) auf einer Labordreiwalze abgerieben bis die Paste vollkommen homogen ist.

Beispiel 2:

Wie unter Beispiel 1. Anstelle von Paraffinöl setzt man 20 Teile Chlorparaffin 40 (Hoechst AG) und 15 Teile Heliogenblau D 70 82 T ein. (Dichteunterschied zwischen Paraffinöl und Chlorparaffin).

Beispiel 3:

Original Farbpaste wie sie in "solvent carbon paper" eingesetzt wird basierend auf Lanolin, Ruß und etwas Phthalocyaninpigment.

Beispiel 4:

In 18 Teilen Paraffinöl, dickflüssig (Merck, Darmstadt) werden 8 Teile Printex 35 (Degussa) und 1 Teil Heliogenblau D 70 82 T in Gegenwart von 0,5 T Lipotin pur (Lucas Meyer) als Dispergiermittel auf einer Dreiwalze bis zur vollständigen Dispergierung abgerieben.

5

Beispiel 5 -12: Herstellung der Beschichtungsmasse

Beispiel 5:

10

23,1 Teile einer 45prozentigen, alkalilöslichen Acrylatdispersion (Vinnapas® Dispersion LL 531, Wacker-Chemie) werden mit Wasser und Ethanol (20 Prozent bezogen auf Festgehalt der Dispersion) auf 20 Prozent Festgehalt eingestellt. Durch Zugabe von konz. Ammoniak erhöht man den pH-Wert auf 8 und erwärmt dann leicht, um den Lösevorgang zu beschleunigen. In diesem Firnis werden 8,5 Teile Farbpaste
15 aus Beispiel 1 in einer Perlmühle sorgfältig dispergiert. Danach rührt man 26 Teile einer 20 %-igen wäßrigen Lösung von Ammoniumzirkoniumcarbonat (AZC von MEL) in 52 Teilen Wasser ein. Nach gründlicher Mischung wird von den Perlen abgetrennt. Die Masse muß vor Applikation mit einem Schnellrührer aufgerührt werden.

20

Beispiel 6:

Herstellung wie unter Beispiel 5 angegeben.

25

40	Teile Vinnapas® Dispersion LL 533 (Wacker-Chemie),
0,08	Teile Texapon® K 12 (Henkel)
8,5	Teile Farbpaste aus Beispiel 1
Mischung aus	
20	Teilen Wasser
20	Teilen Ammoniumzirkoniumcarbonat-Lösung (20 %-ig, MEL)

30

35

Beispiele 7:

wie Beispiel 5 aber vor der Applikation der Beschichtung Zusatz von 20 % Polyaziridin (XAMA® 2, Cordova) berechnet auf Polymer als Vernetzer.

40

Beispiel 8:

Herstellung wie unter Beispiel 5 beschrieben.

45

40	Teile Vinnapas® Dispersion LL 533 (Wacker-Chemie), 20 %ig in Wasser, pH 9
0,08	Teile Texapon® K 12 (Henkel)
16	Teile Farbpaste aus Beispiel 1
Mischung aus	
16	Teilen Wasser
16	Teilen Ammoniumzirkoniumcarbonat-Lösung (20 %-ig, MEL)
vor Applikation der Beschichtung Zusatz von	
3,2	Teilen XAMA® 2 (Cordova).

50

55

Beispiel 9:

Herstellung wie unter Beispiel 5 beschrieben.

5	45	Teile Vinnapas® C 305 (Wacker-Chemie), 20 %ig in Wasser, pH 8,5
	12	Teile Farbpaste aus Beispiel 1
	Mischung aus	
10	25	Teilen Wasser
	15	Teilen Ammoniumzirkoniumcarbonat-Lösung (20 %-ig, MEL)
	vor Applikation der Beschichtung Zusatz von	
	2,4	Teilen XAMA® 2 (Cordova).

Beispiel 10:

Herstellung wie unter Beispiel 5 beschrieben.

20	40	Teile Polyviol® M 05/190 (Wacker-Chemie), 10 %ig in Wasser
	10	Teile Polyviol® W 28/10 (Wacker-Chemie), 10 %ig in Wasser
	10	Teile Farbpaste aus Beispiel 1
25	Mischung aus	
	10	Teilen Wasser
	12	Teilen Ammoniumzirkoniumcarbonat-Lösung (20 %-ig, MEL)
30	0.6	Teilen Wacker Antischaummittel S 670

Beispiel 11:

Herstellung wie unter Beispiel 5 beschrieben.

35	50	Teile Vinnapas® Dispersion LL 533 (Wacker-chemie), 20 % in Wasser mit 10 % Ethoxypropanol.
	10	Teile Farbpaste aus Beispiel 4
40	50	Teile einer Mischung aus 10 Teilen AZC-Lsg. (20 %-ig, MEL) und 40 Teilen Wasser
	1,5	Teile Plastilit 3060 (BASF)

Die Mischung wird nachträglich noch einmal über eine Dreiwalze dispergiert.

Beispiel 12:

Die Eignung des Systems mit anorg. Matrixbildner als Überlack zur Verbesserung der mechanischen und der Schreibeigenschaften wurde mit folgender Formulierung geprüft

50	50	Teile Vinnapas® Dispersion LL 531 (Wacker-Chemie), 10 %ig in Wasser mit 10 % Ethoxypropanol
	10	Teile AZC-Lsg. (20 %-ig, MEL)

Diese Mischung wurde mit 15 μ m Naßfilmstärke auf eine stark schmierende Beschichtung aufgebracht. Dadurch konnten die Werte wie folgt verbessert werden
Schriftstärke von 3 auf 1

Regelmäßigkeit von 3 auf 1
 Anzahl der Durchschläge von 5 auf 10
 Verschmutzung der Durchschrift von 3 auf 1
 Verschmutzung der Hände von 3 auf 1
 5 (0 beste Note 3 schlechteste Note s. Tabelle 1)

Vergleichsbeispiel 1:

10 Herstellung wie unter Beispiel 5 beschrieben aber ohne Zusatz eines anorg. Matrixbildners

40	Teile Vinnapas® Dispersion LL 533, 20 %ig in Wasser, pH 9
0,08	Teile Texapon® K 12 (Henkel)
16	Teile Farbpaste aus Beispiel 1

Vergleichsbeispiel 2:

20 Herstellung wie unter Beispiel 5 beschrieben, aber ohne Zusatz eines anorg. Matrixbildners

40	Teile Vinnapas® Dispersion LL 533, 20 %ig in Wasser, pH 9
0,09	Teile Fluorad® FC 129 (3M Company)
25	Teile Farbpaste aus Beispiel 3

30 Vergleichsbeispiel 3:

Beschichtung auf der Basis eines vernetzten organischen Polymers ohne Zusatz eines anorganischen Matrixbildners.

35 In 60 Teilen einer 20 %igen Lösung eines alkalilöslichen Polyacrylates (Vinnapas® Dispersion LL 533) mit pH 9 wird sorgfältig eine Mischung aus 36 Teilen der Farbpaste von Beispiel 3 und 1,2 Teilen Polyaziridin (Neocryl® CX 100, Polyvinylchemie) in einer Perlmühle dispergiert. Vor Applikation der Masse wird mit 30 Teilen Wasser auf Verarbeitungviskosität eingestellt.

40 Die Beschichtung der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden in einer Schichtstärke von 50 µm Naßfilmdicke auf Polyesterfolie als Trägermaterial aufgetragen und bei 80 bis 120 ° C getrocknet. Anschließend wurde das Durchschreibpapier auf Ribbildung, Schriftstärke, Regelmäßigkeit der Schrift, Anzahl der gut lesbaren Durchschläge, Verschmutzung der Durchschrift und Verschmutzung der Hände getestet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

45

50

55

Tabelle 1

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Bewertung
5	Acrylat	1,25	+	-	120	0	1	0	>10	0	1	keine erkennbare Alterung der Beschichtung
6	Acrylat	1,00	+	-	120	0	1	0	>10	1	1	Beschichtung versprödet bei Lagerung
7	Acrylat	1,00	+	+	120	0	1	0	>10	1	1	keine erkennbare Alterung der Beschichtung
8	Acrylat	0,5	+	+	120	0	1	1	>10	2	1	keine erkennbare Alterung der Beschichtung
9	PVAC	0,77	+	+	120	0	0	1	>10	0	0	keine erkennbare Alterung der Beschichtung
10	PVAL	0,5	+	-	120	0	0	1	>10	1	2 ⁶⁾	Alterung nicht geprüft
11	Acrylat	1,00	+	-	80	0	1	1	10	1	0	
Vgl.bsp.1	Acrylat	0,5	-	-	120	3	3	2	4	3	3	Alterung nicht geprüft
Vgl.bsp.2	Acrylat	0,33	-	-	80	2	3	2	3	2	1	Beschichtung altert stark, Schrift wird schwächer
Vgl.bsp.3	Acrylat	0,33	-	+	80	3	1	3	8	2	1	Beschichtung altert stark, Schrift wird schwächer

I: Nr. des Beispiels
 II: Bindemittel
 III: Verhältnis Bindemittel/Farbpaste
 IV: Anorganische Matrixbildner
 V: Vernetzerzusatz
 VI: Trocknungstemperatur
 VII: Rißbildung¹⁾
 VIII: Schriftstärke²⁾
 IX: Regelmäßigkeit der Schrift³⁾
 X: Anzahl der lesbaren Durchschläge⁴⁾
 XI: Verschmutzung der Durchschrift
 XII: Verschmutzung der Hände⁵⁾

1) 0: keine; 3: viele
 2) 0: etwas schwach; 1: klar;
 2: etwas stark; 3: fett
 3) 0: sehr gleichmäßig; 3: sehr ungleichmäßig
 4) 0: keine; 3: stark;
 5) 0: keine; 3: stark
 6) Beschichtung ist ohne Vernetzer nicht handschweißbeständig

Ansprüche

5

1. Beschichtung für Durchschreibpapier, die auf herkömmliche Trägermaterialien aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus einer porösen anorganischen Matrix aus Zr^{4+} -Polykondensat oder $ZrO_2 \bullet Al_2O_3$ -Gel besteht, die durch Zusatz von filmbildendem organischem Polymer elastifiziert ist, und in deren Poren der in Öl dispergierte Farbstoff eingeschlossen ist.

10

2. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als elastifizierendes Polymer alkalilösliche Polyacrylate und Polyvinylacetate, die zu 5 bis 15 Gew.-% carboxylgruppenhaltige Comonomere enthalten, eingesetzt werden.

3. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als elastifizierendes Polymer wasserlösliche Polyvinylalkohole mit Verseifungszahlen zwischen 100 und 300 verwendet werden.

15

4. Beschichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als elastifizierendes Polymer wasserdispergierbare Polymere (Polymerdispersion) eingesetzt werden.

5. Beschichtung nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das elastifizierende Polymer vernetzt ist.

20

6. Beschichtung nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung 20 bis 80 Gew.% Bindemittel, bestehend aus anorganischer Matrix und organischem Polymer, wobei das Verhältnis von anorganischer Matrix zu organischem Polymer 1 : 1 bis 1 : 5 beträgt, und 80 bis 20 Gew.% Farbpaste enthält.

7. Beschichtung nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit sich selbst, in einer farbstofffreien Zusammensetzung, überlackiert ist.

25

8. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung gemäß den obigen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer in 10 bis 50 Gew.-%-iger wäßriger Lösung oder Dispersion vorgelegt wird, durch Zugabe von konzentriertem Ammoniak ein pH von 8 bis 9 eingestellt wird, nach Zumischen der Farbpaste eine wasserlösliche Zr^{4+} -Verbindung in 5 bis 20 %-iger Lösung zugemischt wird,

30

und gegebenenfalls nach Zugabe eines Vernetzers, die Beschichtungsmasse auf einen Träger aufgetragen und bei einer Temperatur von 40 bis 160 °C getrocknet wird.

35

40

45

50

55