



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 13 744 T2** 2004.10.07

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 185 580 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 13 744.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/11053**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 925 676.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/69950**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.05.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **23.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.10.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 5/18**

**B41M 5/00, D06P 5/30, D01F 1/10,
D01F 6/04, D01F 6/06, C08K 5/00**

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:

**GOEMAN, Bart, B-9140 Steendorp/Temse, BE;
KLUN, P., Thomas, Lakeland, US; MIN, Seungbae,
Sungham-si, Kyonggi-do, KR**

(54) Bezeichnung: **DRUCKEN VON OLEFINISCHEN SUBSTRATEN ENTHALTEND EIN NICHTIONISCHES FLUORIER-
TES TENSID**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbesserung beim Bedrucken eines Vlieses oder einer mikroporösen Folie aus einem olefinischen thermoplastischen Polymer. Insbesondere umfaßt die Verbesserung die Zugabe eines nichtionischen fluorhaltigen Tensids.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Thermoplastische Polymere, insbesondere olefinische Polymere wie Polypropylen, finden umfangreiche Anwendung zur Herstellung von verschiedenen Substraten einschließlich Faservliesen und mikroporösen Folien. Bei vielen Anwendungen müssen diese Substrate mit gedruckten Informationen, wie Text und Bildern einschließlich Farbbildern, versehen werden. Hierbei werden die gedruckten Informationen häufig mittels Tintendruck und insbesondere mittels Tintenstrahldruck aufgebracht. Leider ergeben sich beim Bedrucken der obigen thermoplastischen Polymersubstrate eine Reihe von Nachteilen. So kann beispielsweise das Aussehen des Bilds infolge von Ausbluten und/oder Koaleszenz von Farben mangelhaft sein. Des weiteren trocknen einige Tinten nur langsam und können zuweilen nur oberflächlich antrocknen, ohne innerhalb annehmbarer Zeiträume vollständig zu trocknen. Diese Probleme sind zwar bei Verwendung einer wäßrigen Tinte besonders auffällig, aber nicht ausschließlich bei wäßrigen Tinten anzutreffen. Demgemäß besteht Bedarf an einer Lösung, die diesen thermoplastischen Polymersubstraten verbesserte Bedruckbarkeitseigenschaften verleihen kann.

[0003] Zur Modifizierung der Oberfläche thermoplastischer olefinischer Substrate kann man auf diese bekanntlich eine Oberflächenbehandlung, wie eine Koronaentladung, anwenden oder topisch ein Hydrophilierungsmittel aufbringen, wie es beispielsweise in der GB 1 337 467 beschrieben wird.

[0004] Des weiteren können die Oberflächeneigenschaften eines thermoplastischen Polymers bekanntlich durch Zugabe einer Verbindung bei der Extrusion des thermoplastischen Polymers modifiziert werden.

[0005] In WO 92/18569 und WO 95/01396 werden Fluorchemikalien als Additive zur Verwendung bei der Extrusion von thermoplastischen Polymeren zur Herstellung von Folien und Fasern mit Abweisungseigenschaften beschrieben. Es sollen insbesondere Folien mit guten Antibenetzungseigenschaften hergestellt werden können. Außerdem sollen Polypropylenfolien mit darin dispergierter Fluorchemikalie gute antistatische Eigenschaften aufweisen.

[0006] Des weiteren wird in der Technik auch der Zusatz eines oder mehrerer Tenside zu den Schmelzen thermoplastischer Polymere zwecks Hydrophilierung sowohl der Oberfläche als auch der Masse der Faser gelehrt. In den US-Patentschriften 4,857,251 und 4,920,168 (Nohr et al.) wird ein Verfahren zur Ausbildung von Fasern durch Schmelzeextrusion einer oberflächenentmischbaren thermoplastischen Zusammensetzung, die thermoplastisches Polymer und ein Siloxanadditiv mit bestimmten Gruppierungen enthält, beschrieben. Nach ihrer Ausbildung werden die Fasern so lange auf 27°C bis 95°C erhitzt, daß die Additivmenge an der Faseroberfläche zunimmt. Die erhaltenen Fasern zeichnen sich durch eine gegenüber nur aus dem Thermoplast hergestellten Fasern verbesserte Oberflächenhydrophilie aus.

[0007] In der US-PS 5,087,520 (Suzuki et al.) werden zur Verwendung als Oberflächenmaterialien für Papier, Windeln, Damenbinden, Inkontinenzprodukte usw. geeignete Fasern beschrieben, die ein Polyolefin oder einen Polyester mit einer Mischung aus einem Fettsäurediethanolamid, einem polyethermodifizierten Silikon, einem Sorbitanfettsäureester und einem Metallsalz eines Alkylsulfonats umfassen.

[0008] In der US-PS 5,804,625 (Temperante et al.) wird die Zugabe einer Mischung aus einem oder mehreren nichtionischen fluorhaltigen Tensiden und einem oder mehreren nichtionischen, nicht fluorierten, polyoxyethylengruppenhaltigen Tensiden zur Polymerschmelze zur dauerhaften Hydrophilierung der Oberfläche eines aus dem Polymer extrudierten Gegenstands beschrieben. Konkrete herstellbare Gegenstände, deren Oberfläche man dauerhaft hydrophil machen kann, sind z. B. Fasern, Stoffe und Folien.

[0009] In der EP 0 516 271 wird die Verwendung einer eine fluoralkylphatische Gruppe enthaltenden nichtionischen Verbindung bei der Extrusion von Polypropylenfasern zwecks Versehen der Faseroberfläche mit dauerhaften Benetzbarkeitseigenschaften beschrieben. Beispielhaft werden im einzelnen Verbindungen angeführt, die eine an eine mit einer Hydroxylgruppe oder einem Niederalkylether terminierte Poly(oxyalkylen)gruppe gebundene perfluorierte Alkylgruppe enthalten.

[0010] In keiner der obigen Druckschriften des Standes der Technik wird jedoch das Problem der Bedruckbarkeit von Vliesen und mikroporösen Folien aus polyolefinischen thermoplastischen Polymeren angegangen. Demgemäß wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung angestrebt, die Bedruckbarkeit derartiger Substrate zu verbessern und insbesondere das Ausbluten von Farben, die Koaleszenz von Farben und/oder die Trockenzeit zu verbessern.

Kurze Darstellung der Erfindung

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken eines Substrats, bei dem man:

- ein Substrat aus der Gruppe bestehend aus (i) einem Fasern aus olefinischem thermoplastischem Polymer mit einem darin dispergierten nichtionischen fluorhaltigen Tensid enthaltenden Vlies und (ii) einer mikroporösen Folie mit einer Schicht aus olefinischem thermoplastischem Polymer mit einem darin dispergierten nichtionischen fluorhaltigen Tensid bereitstellt und
- auf das Substrat bildmäßig Tinte aufbringt,

und wobei es sich bei dem olefinischen thermoplastischen Polymer um ein Polymer aus von alpha-Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen abgeleiteten wiederkehrenden Einheiten handelt.

[0012] Infolge des in dem olefinischen thermoplastischen Polymer dispergierten fluorhaltigen Tensids ist eine verbesserte Bedruckbarkeit der mikroporösen Folie und des Vlieses festzustellen. Beispielsweise werden im Fall des Vlieses verbesserte Trocknungseigenschaften festgestellt, das Ausbluten von Farben wird auf ein Minimum reduziert, und Koaleszenz wird weitgehend vermieden. Bei der mikroporösen Folie werden unter Beibehaltung guter Trocknungseigenschaften weniger Ausbluten von Farben und Tintenkoaleszenz festgestellt.

[0013] Es versteht sich, daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Verwendung des Begriffs „darin dispergiert“ lediglich die Gegenwart des nichtionischen fluorhaltigen Tensids in dem thermoplastischen Polymer angibt, ohne daß irgendwie eingeschränkt wird, wo sich das nichtionische fluorhaltige Tensid befindet. So kann das nichtionische fluorhaltige Tensid in der Masse des Polymers einheitlich dispergiert sein oder ein größerer Teil des nichtionischen fluorhaltigen Tensids an die Oberfläche der Schicht oder Faser aus thermoplastischem Polymer gewandert sein.

[0014] Das nichtionische fluorhaltige Tensid wird in der Regel in dem thermoplastischen olefinischen Polymer dispergiert, indem man es der Polymerschmelze des olefinischen Polymers vor dem Extrudieren der Fasern des Vlieses oder vor dem Extrudieren des Vorläufers der mikroporösen Folie zusetzt.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird auch eine mikroporöse Folie mit einer Schicht aus olefinischem thermoplastischem Polymer mit einem darin dispergierten nichtionischen fluorhaltigen Tensid, bei der es sich bei dem olefinischen thermoplastischen Polymer um ein Polymer aus von alpha-Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen abgeleiteten wiederkehrenden Einheiten handelt, bereitgestellt.

Nähere Beschreibung der Erfindung

[0016] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die Begriffe „Faser“ und „faserförmig“ auf teilchenförmiges Material, im allgemeinen thermoplastisches Harz, wobei das Länge/Durchmesser-Verhältnis des teilchenförmigen Materials größer gleich etwa 10 ist. Die Faserdurchmesser können im Bereich von etwa 0,5 Mikron bis mindestens 1000 Mikron liegen. Jede Faser kann verschiedene Querschnittsgeometrien aufweisen, massiv oder hohl sein und z. B. durch Einarbeitung von Farbstoff oder Pigment in die Polymerschmelze vor der Extrusion gefärbt sein.

[0017] Zu den Vliesen aus Fasern aus thermoplastischem olefinischem Polymer zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung gehören nach einem der allgemein bekannten Verfahren zur Vliesherstellung hergestellte Vliese. So kann das Faservlies beispielsweise nach Spinnvlies-Techniken (Spunbond-Techniken) oder Schmelzblas-Techniken (Meltblown-Techniken) oder Kombinationen davon hergestellt werden. Bei Spinnvliesfasern handelt es sich im allgemeinen um Fasern mit kleinem Durchmesser, die durch Extrudieren von schmelzflüssigem thermoplastischem Polymer als Filamente aus mehreren feinen, üblicherweise kreisrunden Kapillaren einer Spinn Düse unter schneller Verringerung des Durchmessers der extrudierten Fasern hergestellt werden. Meltblownfasern werden im allgemeinen durch Extrudieren des schmelzflüssigen thermoplastischen Materials durch mehrere feine, üblicherweise kreisrunde Düsenkapillaren als schmelzflüssige Fäden oder Filamente in einen sich mit hoher Geschwindigkeit bewegendem, üblicherweise erhitzten Gasstrom (z. B. Luftstrom), der die Filamente aus schmelzflüssigem thermoplastischem Material zur Verringerung des Durchmessers verfeinert, hergestellt. Danach werden die Meltblownfasern durch den Hochgeschwindigkeitsgasstrom getragen und auf einer Sammeloberfläche in Form eines Vlieses aus zufällig verteilten Meltblownfasern abgelegt. Jedes der Vliese kann aus einer einzigen Art von Faser oder zwei oder mehr Fasern, die sich hinsichtlich der Art von thermoplastischem olefinischem Polymer und/oder Dicke unterscheiden, hergestellt werden.

[0018] Weitere Einzelheiten zur Herstellung von erfindungsgemäßen Vliesen finden sich in Wente, Superfine Thermoplastic Fibers, 48 INDUS. ENG'G CHEM. 1342 (1956), oder in WENTE ET AL., MANUFACTURE OF SUPERFINE ORGANIC FIBERS (Naval Research Laboratories Report No. 4364, 1954).

[0019] Die erfindungsgemäßen mikroporösen Folien sind so aufgebaut, daß Fluide durch sie hindurchströmen können. Die effektive Porengröße ist mindestens einige Male so groß wie die mittlere freie Weglänge der

strömenden Moleküle, nämlich von einigen Mikrometern bis zu etwa 100 Angström. Derartige Flächengebilde sind in der Regel selbst dann opak, wenn sie aus transparentem Material bestehen, da die Oberflächen und die interne Struktur sichtbares Licht streuen.

[0020] Im Stand der Technik sind einige Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Folie bekannt. Bei einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen mikroporösen Folien nutzt man das Phänomen der Phasentrennung, wobei man sich entweder der Flüssig-Flüssig- oder der Fest-Flüssig-Phasentrennung bedient. Bei dem Verfahren zur Herstellung mikroporöser Konstruktionen unter Verwendung dieser Techniken vermischt man in der Regel das Polymer in der Schmelze mit einer verträglichen Flüssigkeit, die bei der Gieß- oder Extrusionstemperatur mit dem Polymer mischbar ist, bildet aus der Schmelzemischung einen Formkörper und kühlt den Formkörper auf eine Temperatur ab, bei der sich die Polymerphase von der verträglichen Flüssigkeit trennt. Um der erhaltenen Struktur Mikroporosität zu verleihen, kann man beispielsweise (i) die Struktur in mindestens einer Richtung orientieren, (ii) die verträgliche Flüssigkeit entfernen und dann die Struktur in mindestens einer Richtung orientieren oder (iii) die Struktur in mindestens einer Richtung orientieren und dann die verträgliche Flüssigkeit entfernen. Das Abkühlen von Folien erfolgt in der Regel durch Inberührungbringen der Folie mit einer Kühlwalze. Hierbei bildet sich auf der mit der Kühlwalze in Berührung kommenden Seite der Folie eine dünne Haut, was zu einer Abnahme des Fluidstroms durch die Folie führt. Derartige Verfahren werden beispielsweise in den US-Patentschriften 4,247,498 (Castro), 4,539,256 (Shipman), 4,726,989 (Mrozinski) und 4,867,881 (Kinzer) beschrieben. In Betracht kommen auch mit teilchenförmigem Material gefüllte mikroporöse Folien, wie beispielsweise diejenigen gemäß den US-Patentschriften 4,777,073 (Sheth), 4,861,644 (Young et al.) und 5,176,953 (Jacoby et al.) sowie der JP 61-264031 (Mitsubishi Kasei KK). Derartige mit teilchenförmigem Material gefüllte Folien kann man beispielsweise mikroporös machen, indem man die Folie in mindestens einer Richtung orientiert. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie mit dem darin dispergierten nichtionischen fluorhaltigen Tensid gibt man das nichtionische fluorhaltige Tensid in der Regel zu der obigen Schmelzemischung.

[0021] Erfindungsgemäß setzt man der Schmelze des olefinischen thermoplastischen Polymers ein oder mehrere nichtionische fluorhaltige Tenside zu, um das nichtionische fluorhaltige Tensid bzw. die nichtionischen fluorhaltigen Tenside in den Fasern oder der mikroporösen Folie aus dem olefinischen thermoplastischen Polymer zu dispergieren.

[0022] Besonders gut geeignete nichtionische fluorhaltige Tenside sind u. a. fluoraliphatische Gruppen enthaltende nichtionische Verbindungen, die in ihrer Struktur einen oder mehrere Blöcke wasserlöslichmachender Polyoxyalkylengruppen enthalten. Zu den im Rahmen der Erfindung verwendbaren fluorhaltigen Tensiden gehören allgemein diejenigen der nachstehenden Formel I:



worin:

R_f jeweils gleich oder verschieden sein kann und für eine fluoraliphatische Gruppe mit mindestens 3 und vorzugsweise mindestens 4 vollfluorierten Kohlenstoffatomen, die geradkettig, verzweigt oder bei ausreichender Größe cyclisch oder Kombinationen davon sein kann, steht. Die Gerüstkette des fluoraliphatischen Rests kann ein oder mehrere kettenständige Heteroatome enthalten, die ausschließlich an Kohlenstoffatome der Gerüstkette gebunden sind, wie Sauerstoff-, sechswertige Schwefel- oder dreiwertige Stickstoffatome. Vollfluorierte fluoraliphatische Gruppen sind bevorzugt, aber Wasserstoff- oder Chloratome können auch als Substituenten vorliegen, wobei der jeweilige Anteil jedoch vorzugsweise ein Atom pro zwei Kohlenstoffatome nicht übersteigt. R_f kann zwar eine große Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten, jedoch sind Verbindungen, in denen R_f nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome aufweist, adäquat und bevorzugt, da bei größeren fluoraliphatischen Resten die Nutzung des Fluors nicht so effizient ist wie bei kürzeren fluoraliphatischen Resten. Ganz besonders bevorzugt sind fluoraliphatische Reste mit etwa 6 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen. R_f enthält im allgemeinen etwa 40 bis 78 Gewichtsprozent Fluor. Vorzugsweise enthält der endständige Teil der Gruppe R_f mindestens 4 vollfluorierte Kohlenstoffatome, z. B. $CF_3CF_2CF_2CF_2-$, und besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen, in denen die Gruppe R_f vollfluoriert oder weitgehend vollständig fluoriert ist, wie es der Fall ist, wenn R_f für Perfluoralkyl, z. B. $CF_3(CF_2)_i$, steht. Geeignete Gruppen R_f sind u. a. $C_8F_{17}-$, $C_6F_{13}-$, C_4F_9- und $C_{10}F_{21}-$.

[0023] In obiger Formel I steht Q für eine mehrwertige, im allgemeinen zweiwertige Verknüpfungsgruppe oder eine kovalente Bindung, die eine Möglichkeit zur Verknüpfung der Gruppe bzw. Gruppen R_f mit der dargestellten Gruppe bzw. den dargestellten Gruppen Z, bei der es sich um eine nichtionische wasserlöslichmachende Gruppe handelt, bereitstellt; Q kann eine Alkylengruppe, z. B. $-C_nH_{2n}-$ oder $-CH_2CH(OH)CH_2-$, eine heteroatomhaltige Gruppe, z. B. eine Gruppe wie $-S-$, $-O-$, $-CO-$, $-SO_2-$ oder $-N(R)-$ (worin R für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C_1- bis C_6- Alkylgruppe, die ein kettenständiges Heteroatom, wie O, N oder S, enthalten kann, steht) oder eine Kombination derartiger Gruppen, wie beispielsweise $-CON(R)C_nH_{2n}-$, $-SO_2N(R)C_nH_{2n}-$, $-CH_2CH_2SO_2N(R)C_nH_{2n}-$, $-SO_3C_6H_4N(R)C_nH_{2n}-$, $-SO_2N(R)C_jH_{2j}O[CH_2CH(CH_2Cl)O]_gCH_2CH(CH_2Cl)-$ ($n' = 1$ bis 6; $g = 1$ bis 10),

$-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$,
 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2-$ und $-(\text{CH}_2)_4\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ enthalten;

Z in obiger Formel I kann jeweils gleich oder verschieden sein und steht für eine nichtionische, wasserlöslichmachende Gruppe mit einer Poly(oxyalkylen)gruppe $(\text{OR}')_x$, worin R' für eine Alkylengruppe mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen, wie $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, steht und x für eine Zahl zwischen etwa 6 und etwa 20 steht; vorzugsweise enthält Z eine Poly(oxyethylen)-gruppe. Die Oxyalkyleneinheiten in dem Poly(oxyalkylen) können gleich sein, wie in Poly(oxypropylen) oder Poly(oxyethylen), oder als Gemisch vorliegen, wie in einer auch als heteric bezeichneten geraden oder verzweigten Kette statistisch verteilter Oxyethylen- und Oxypropyleneinheiten, d. h. Poly(oxyethylen-co-oxypropylen) oder wie in geraden oder verzweigt-kettigen Blöcken aus Oxypropyleneinheiten. Die Poly(oxyalkylen)kette kann durch ein oder mehrere kettenständige Verknüpfungsglieder unterbrochen sein oder solche enthalten, vorausgesetzt, daß derartige Verknüpfungsglieder den wasserlöslichmachenden Charakter der Poly(oxyalkylen)kette nicht wesentlich beeinträchtigen. Die Gruppe Z kann beispielsweise mit Hydroxyl, Niederalkylether, Alkarylether oder Fluoralkylether terminiert sein; und n und m stehen unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 6. Vorzugsweise stehen n und m für 1.

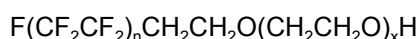
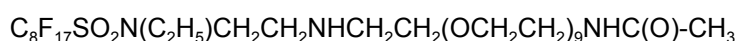
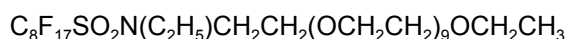
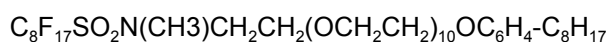
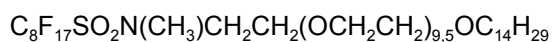
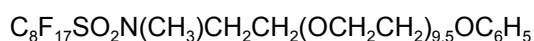
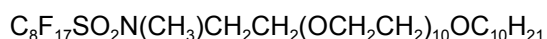
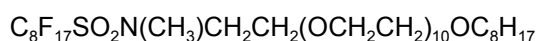
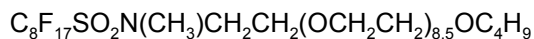
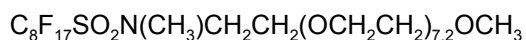
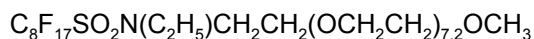
[0024] Eine bevorzugte Unterklasse der nichtionischen fluorhaltigen Verbindungen der Formel (I) zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung entspricht der Formel (II):

$\text{R}_f\text{-L-G-X-T}$

(II)

worin R_f die oben angegebene Bedeutung besitzt, L für eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe, wie beispielsweise eine der oben für Q aufgeführten zweiwertigen Verknüpfungsgruppen, oder eine kovalente Bindung steht, G für eine wasserlöslichmachende Poly(oxyalkylen)gruppe steht, X für Sauerstoff oder NR, wobei R Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet, steht und T für Wasserstoff oder eine organische Gruppe und vorzugsweise eine organische Gruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen steht.

[0025] Als Beispiele für nichtionische fluorhaltige Tenside zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien im einzelnen genannt:



wobei die obige Formel ein Gemisch von Verbindungen, in denen n einen Wert von 2 bis 6 und einen Durchschnittswert von 4 hat und x für etwa 14 steht, darstellt.

[0026] Fluoraliphatische Gruppen enthaltende nichtionische fluorhaltige Tenside einschließlich der oben durch Formel I und II dargestellten Tenside können nach bekannten Verfahren wie denjenigen gemäß der US-PS 2,915,554 (Albrecht et al.) hergestellt werden. Gemäß der Patentschrift von Albrecht erfolgt die Herstellung von fluoraliphatische Gruppen enthaltenden nichtionischen Verbindungen aus aktiven Wasserstoff

enthaltenden Fluorchemikalien-Zwischenprodukten, wie fluoraliphatischen Alkoholen, Säuren und Sulfonamiden, durch Umsetzung der Zwischenprodukte mit beispielsweise Ethylenoxid.

[0027] Analoge Verbindungen können durch Behandlung des Fluorchemikalien-Zwischenprodukts mit Propylenoxid hergestellt werden. In Betracht kommen außerdem die fluoraliphatischen Oligomere gemäß der US-PS 3,787,351 (Olson) und bestimmte Kondensate aus fluoriertem Alkohol und Ethylenoxid gemäß der US-PS 2,723,999 (Cowen et al.). Fluoraliphatische Gruppen enthaltende nichtionische Tenside mit hydrophoben langkettigen Kohlenwasserstoffgruppen können durch Umsetzung eines fluoraliphatischen Epoxids mit beispielsweise einem ethoxylierten Alkylphenol bzw. Alkohol in Gegenwart von BF_3 -Etherat hergestellt werden. Sie sind auch dadurch erhältlich, daß man zunächst das ethoxylierte Alkylphenol oder den ethoxylierten Alkohol durch Umsetzung mit Thionylchlorid in ein Chlorid umwandelt und dann das erhaltene Chlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat und Kaliumiodid mit einem fluoraliphatischen Sulfonamid mit einem aktiven Wasserstoffatom umsetzt.

[0028] Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann in dem thermoplastischen olefinischen Polymer ferner ein nicht fluorhaltiges nichtionisches Polyoxyalkylentensid (das im folgenden als Kohlenwasserstofftensid bezeichnet wird) dispergiert sein. Vorzugsweise entspricht das Kohlenwasserstofftensid der folgenden Formel:



worin:

W für eine Polyoxyalkylengruppe und vorzugsweise eine Polyoxyethylengruppe steht,

Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe der Formel $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CONH}-$ oder $-\text{N(R)}-$, worin R eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet, stehen,

R_h^1 für eine Alkyl- oder Arylgruppe oder eine Kombination davon steht, die gegebenenfalls substituiert sein kann und 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthält, deren Gerüstkette geradkettig, verzweigt oder bei ausreichender Größe cyclisch oder irgendeine Kombination davon sein kann und gegebenenfalls auch ein oder mehrere, an die Kohlenstoffatome der Gerüstkette gebundene kettenständige Heteroatome (wie Sauerstoff-, sechswertige Schwefel- und dreiwertige Stickstoffatome) enthalten kann, und

R_h^2 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl- oder Arylgruppe oder eine Kombination davon steht, die gegebenenfalls substituiert sein kann und 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthält, deren Gerüstkette geradkettig, verzweigt oder bei ausreichender Größe cyclisch oder irgendeine Kombination davon sein kann und gegebenenfalls auch ein oder mehrere, an die Kohlenstoffatome der Gerüstkette gebundene kettenständige Heteroatome wie Sauerstoff-, sechswertige Schwefel- und dreiwertige Stickstoffatome enthalten kann.

[0029] Die Variable W in den Kohlenwasserstofftensiden der obigen Formel III steht für eine Polyoxyalkylengruppe $(\text{OR}')_s$, worin R' für eine Alkylengruppe mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen, wie $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, steht und s für eine solche Zahl steht, daß der Gehalt an Oxyalkyleneinheiten in dem Kohlenwasserstofftensid zwischen 20 und 80 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt zwischen 40 und 70 Gewichtsprozent liegt. Die Oxyalkyleneinheiten in der Poly(oxyalkylen)gruppe können gleich sein, wie in Poly(oxypropylen) oder Poly(oxyethylen), oder als Gemisch vorliegen, wie in einer auch als heteric bezeichneten geraden oder verzweigten Kette statistisch verteilter Oxyethylen- und Oxypropyleneinheiten, d. h. Poly(oxyethylen-co-oxypropylen) oder wie in geraden oder verzweigt-kettigen Blöcken aus Oxypropyleneinheiten.

[0030] Beispielhafte Kohlenwasserstofftenside der obigen Formel III sind u. a. ethoxylierte Alkylphenole (wie die Reihen TRITONTM TX, IGEPATM CA und IGEPATM CO, die im Handel von Union Carbide Corp. bzw. Rhone-Poulenc Corp. erhältlich sind), ethoxylierte Dialkylphenole (wie die Reihe IGEPATM DM, die im Handel ebenfalls von Rhone-Poulenc Corp. erhältlich ist), ethoxylierte Fettalkohole (wie die TERGITOLTM-Reihe, die im Handel von Union Carbide Corp. erhältlich ist) und Polyoxyethylenfettsäuremonoester und -diester (wie die Reihen MAPEGTM MO und MAPEGTM DO, die im Handel von PPG Industries, Inc., erhältlich sind).

[0031] Wenn ein oder mehrere nichtionische fluorhaltige Tenside mit einem oder mehreren Kohlenwasserstofftensiden vermischt werden, beträgt das Gewichtsverhältnis von nichtionischem fluorhaltigem Tensid bzw. nichtionischen fluorhaltigen Tensiden zu Kohlenwasserstofftensid bzw. Kohlenwasserstofftensiden in der Regel 9 : 1 bis 4 : 6, vorzugsweise 9 : 1 bis 1 : 1 und besonders bevorzugt 9 : 1 bis 6 : 4.

[0032] Bei dem zur Herstellung des Vlieses oder der mikroporösen Folie der vorliegenden Erfindung verwendeten olefinischen thermoplastischen Polymer handelt es sich um ein Poly(alpha)olefin aus von Mono-/olefinen (alpha-Olefinen) mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen abgeleiteten wiederkehrenden Einheiten. Beispiele für Monomere, die zur Herstellung des thermoplastischen olefinischen Polymers zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Ethylen, Propylen und Buten-1 alleine oder in Mischung oder in sequentiellen Polymerisationssystemen.

[0033] Beispiele für geeignete Polymere sind Polyethylen, das gegenwärtig bevorzugte Polypropylen, Propylen/Ethylen-Copolymere, Polybutylen und Mischungen davon. Verfahren zur Herstellung dieser Polymere sind

gut bekannt, wobei sich die Erfindung nicht auf ein mit einem bestimmten Katalysator oder Verfahren hergestelltes Polymer beschränkt.

[0034] Das nichtionische fluorhaltige Tensid bzw. die Mischung davon mit einem Kohlenwasserstofftensid wird in der Regel der Schmelze des olefinischen Polymers vor der Extrusion zugesetzt und wird in der Regel in einer Menge von mindestens 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des thermoplastischen olefinischen Polymers, und besonders bevorzugt in einer Menge von mindestens 0,5 Gew.-% zugegeben. Die Höchstmenge des nichtionischen fluorhaltigen Tensids ist nicht kritisch; jedoch verwendet man vorzugsweise keine allzu großen Mengen, damit die mechanischen Eigenschaften der mikroporösen Folie oder der Fasern des Vlieses nicht beeinträchtigt werden. Im allgemeinen liegt die Menge an nichtionischem fluorhaltigem Tensid bzw. Mischung mit einem Kohlenwasserstofftensid zwischen 0,3 Gew.-% und 10 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,5 Gew.-% und 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des thermoplastischen olefinischen Polymers.

[0035] Bei der Herstellung von Vliesen oder mikroporösen Folien mit weniger als 2,0 Gewichtsprozent des nichtionischen fluorhaltigen Tensids bzw. der Mischung davon mit dem Kohlenwasserstofftensid erfolgt die Einarbeitung des nichtionischen fluorhaltigen Tensids bzw. der Mischung in das Polymer zweckmäßigerweise durch Taumelmischen des nichtionischen fluorhaltigen Tensids bzw. der Mischung mit Polymerpellets vor der Extrusion oder durch Eindosieren von flüssigem nichtionischem fluorhaltigem Tensid bzw. flüssiger Mischung in den Speisetrichter des Extruders gemeinsam mit den Polymerpellets während der Extrusion. Bei Verwendung von mehr als 2,0 Gewichtsprozent von nichtionischem fluorhaltigem Tensid bzw. Mischung wird das nichtionische fluorhaltige Tensid bzw. die Mischung vorzugsweise unter hohem Druck in den schmelzflüssigen Polymerstrom eingespritzt, und zwar entweder im Extruderzylinder oder unmittelbar beim Austritt des Schmelzstroms aus dem Extruder und vor dem Eintritt des Schmelzstroms in die Extrusionsdüse. Der Zweckmäßigkeit halber kann man einen „Masterbatch“ bzw. ein Superkonzentrat von nichtionischem fluorhaltigem Tensid bzw. Mischung davon mit einem Kohlenwasserstofftensid in thermoplastischem olefinischem Polymer herstellen (z. B. thermoplastisches olefinisches Polymer mit 5–30 Gewichtsprozent des nichtionischen fluorhaltigen Tensids bzw. der Mischung, das aufgeschmolzen und zu Pellets extrudiert wurde) und dem restlichen thermoplastischen olefinischen Polymer vor dem Extrusionsprozeß zusetzen.

[0036] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Vlies bzw. die mikroporöse Folie bildmäßig mit Tinte versehen. Unter „bildmäßigem Aufbringen“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verstehen, daß ein Informationen, wie Zeichen, Graphen, Zeichnungen, Bilder, Text oder eine Kombination davon, darstellendes Tintenmuster aufgebracht wird. Bei der auf das Vlies bzw. die mikroporöse Folie aufgetragenen Tinte kann es sich um eine beliebige Art von Tinte, die in der Technik gemeinhin verwendet wird, handeln. So kann die Tinte beispielsweise wässrig und auch lösungsmittelhaltig sein. Des weiteren kann die Tinte auf Farbstoffen basieren, die in der Tinte gelöst sind oder darin als fein dispergierte Pigmente vorliegen. Das bildmäßige Aufbringen der Tinte auf die erfindungsgemäßen Substrate erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe eines Tintenstrahldruckers. Handelsübliche Tintenstrahldrucker, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden können, sind beispielsweise die Hewlett-Packard-Drucker HP 855 Desk Jet, HP 870 Desk Jet, HP 2000c Desk Jet, HP 2500 Design Jet und die Encad-Drucker Novajet IV und Novajet Pro.

[0037] Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele erläutert, jedoch ohne die Erfindung darauf beschränken zu wollen.

BEISPIELE

[0038] In den folgenden Beispielen und Testmethoden beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

GLOSSAR

Fluorhaltige Tenside

FC-1: 3MTM FC-1802 Protective Chemical, ein hydrophiles Schmelzeadditiv für Vliesstoffe von der Firma 3M, St. Paul, Minnesota.

FC-2: Bei dieser Fluorchemikalie handelt es sich um das Reaktionsprodukt von MeFOSA ($C_8F_{17}SO_2NH_2$) mit GENAPOLTM 26-L-80, hergestellt wie für die eine fluoraliphatische Gruppe enthaltende nichtionische Verbindung F-21 in der US-PS 5,804,625 beschrieben. GENAPOLTM 26-L-80 ist nominell $C_{12-16}H_{25-33}(OCH_2CH_2)_{9,5}OH$, das von Clariant Corp., Charlotte, North Carolina, erhältlich ist.

FC-3: Bei dieser Fluorchemikalie handelt es sich um das Reaktionsprodukt von MeFOSA mit ALFONICTM 6–8,5, hergestellt wie für die eine fluoraliphatische Gruppe enthaltende nichtionische Verbindung F-21 in der US-PS 5,804,625 beschrieben, jedoch unter Verwendung einer äquimolaren Menge von ALFONICTM 6–8,5 anstelle des GENAPOLTM 26-L-80. ALFONICTM 6–8,5 ist nominell $C_6H_{13}(OCH_2CH_2)_{8,5}OH$, das von der Firma Condea Vista Chemical, Houston, Texas, erhältlich ist.

FC-4: Bei dieser Fluorchemikalie handelt es sich um das Reaktionsprodukt von MeFOSA mit CARBOWAX™ 350, hergestellt wie für die eine fluoralkylierende Gruppe enthaltende nichtionische Verbindung F-18 in der US-PS 5,804,625 in Spalte 12 beschrieben, jedoch unter Verwendung einer äquimolaren Menge von CARBOWAX™ 350 anstelle von TRITON™ X-100. CARBOWAX™ 350 ist nominell Polyethylenglykol-350-monomethylether, der von Union Carbide Corp., Danbury, Connecticut, erhältlich ist.

Nicht fluorhaltige Tenside

HC-1: Tensid GENAPOL™ UD080, ein Oxoalkoholpolyglykoether von Clariant Corp.

HC-2: Tensid TRITON™ X-100, ethoxyliertes (9,5) Octylphenol von Union Carbide Corp., Danbury, Connecticut.

HC-3: Silikontensid NUWET™ 500 von OSI Specialties, Inc., Danbury, Connecticut.

Thermoplastische Polymere

PP3505: Polypropylen ESCORENE™ PP3505 mit einer Schmelzindexflußrate von 400 von der Firma Exxon Chemical, Baytown, Texas.

P(EO)6806: Poly(ethylen/octen) ASPUN™ 6806 mit einem Schmelzindex von 105 g/10 min (gemäß Prüfmethode ASTM D-1238) und einem Peak-Schmelzpunkt von 124,8°C von der Firma Dow Chemical, Midland, Michigan.

5D45: Polypropylen mit einem Schmelzindex von 0,6 dg/min (von Union Carbide Corp.).

Verschiedenes

[0039] Nukleierungsmittel MILLAD™ 3905 von der Firma Milliken Chemical, New York, New York.

[0040] Mineralöl USP #31 von Amoco Petroleum Products, Oak Brook, Illinois.

TESTMETHODEN

Melt-Blown-Extrusionsverfahren

[0041] Die Melt-Blown-Extrusion wurde in Analogie zur US-PS 5,300,357, Spalte 10, durchgeführt. Als Extruder diente ein konischer 42-mm-Doppelschneckenextruder von Brabender mit einer maximalen Extrusionstemperatur von 270–280°C und einem Abstand zum Sammler von 12 Zoll (30 cm). Zur Herstellung von Mischungen aus fluorhaltigem Tensid (mit fakultativem Kohlenwasserstofftensid) und thermoplastischem Polymer wurden das Tensid bzw. die Tenside und das thermoplastische Polymer in einem Pappbehälter mit einem an einem Handbohrer befestigten Mischkopf etwa eine Minute vermischt, bis sich eine visuell homogene Mischung ergab. Die Verfahrensbedingungen für jede Mischung waren gleich, einschließlich der zum Blasen des Mikrofaservlieses verwendeten Schmelzblasdüsenkonstruktion. Das Flächengewicht des erhaltenen Vlieses betrug $100 \pm 5 \text{ g/m}^2$, sofern nicht anders vermerkt, und der gewünschte Durchmesser der Mikrofasern betrug 5–18 Mikrometer. Sofern nicht anders vermerkt, betrug die Extrusionstemperatur 270–280°C, die Primärlufttemperatur 210°C und der Druck 124 kPa (18 psi) bei einer Luftspaltbreite von 0,076 cm und einem Polymerdurchsatz von etwa 180 g/h/cm.

Herstellung von mikroporöser Folie

[0042] Mikroporöse Kontrollfolie (ohne Additiv) – Etwa 64,9% Polypropylen 5D45 und etwa 0,1% Nukleierungsmittel MILLAD™ 3905 wurden auf einem mit einem Durchsatz von 11,8 kg/Stunde und einem von 270°C auf 216°C abfallenden Temperaturprofil betriebenen 40-mm-Doppelschneckenextruder in der Schmelze mit 35% Mineralöl USP #31 vermischt. Die Schmelzemischung wurde durch eine 38 cm × 0,38 mm große Flachdüse extrudiert und dann auf ein auf 56°C temperiertes strukturiertes Abzugsrad gegossen. Die erhaltene Folie wurde zuerst bei 52°C in Längsrichtung im Verhältnis 1,25 : 1 und dann bei 107°C in Querrichtung im Verhältnis 1,65 : 1 verstreckt und schließlich bei einer Temperatur von 132°C 10 Sekunden thermofixiert. Die erhaltene mikroporöse Folie wies eine mittlere Porengröße von 0,60 Mikron und eine Dicke von 0,18 mm auf.

[0043] Mit fluorhaltigem Tensid als Polymerschmelzeadditiv hergestellte mikroporöse Folie – Es wurde im wesentlichen nach dem gleichen Verfahren und mit den gleichen Ausgangsstoffen wie bei der Herstellung der mikroporösen Kontrollfolie gearbeitet, jedoch wurden diesmal der Mischung aus Polypropylen, Nukleierungsmittel und Öl vor der Extrusion 1,2% fluorhaltiges Tensid FC-4 zugegeben. Außerdem wurde die Nukleierungsmittelkonzentration von 0,1% auf 0,22% erhöht. Die erhaltene mikroporöse Folie wies eine mittlere Porengröße von 0,17 Mikron und eine Dicke von 0,18 mm auf.

[0044] Mit Kohlenwasserstofftensid als Polymerschmelzeadditiv hergestellte mikroporöse Folie – Es wurde im wesentlichen nach dem gleichen Verfahren und mit den gleichen Ausgangsstoffen wie bei der Herstellung der mikroporösen Kontrollfolie gearbeitet, jedoch wurden diesmal der Mischung aus Polypropylen, Nukleierungsmittel und Öl vor der Extrusion 0,6% Kohlenwasserstofftensid HC-2 zugegeben. Außerdem wurde die Nukleierungsmittelkonzentration von 0,1% auf 0,22 erhöht. Die erhaltene mikroporöse Folie wies eine mittlere Porengröße von 0,17 Mikron und eine Dicke von 0,18 mm auf.

[0045] Mit einer Mischung aus fluorhaltigem Tensid und Kohlenwasserstofftensid als Polymerschmelzeadditiven hergestellte mikroporöse Folie – Es wurde im wesentlichen nach dem gleichen Verfahren und mit den gleichen Ausgangsstoffen wie bei der Herstellung der mikroporösen Kontrollfolie gearbeitet, jedoch wurden diesmal der Mischung aus Polypropylen, Nukleierungsmittel und Öl vor der Extrusion jeweils 0,5% fluorhaltiges Tensid FC-4 und Kohlenwasserstofftensid HC-2 zugegeben. Außerdem wurde die Nukleierungsmittelkonzentration von 0,1% auf 0,20% erhöht. Die erhaltene mikroporöse Folie wies eine mittlere Porengröße von 0,95 Mikron und eine Dicke von 0,18 mm auf.

Bedrucken von Substraten

[0046] Substrate (Vliese bzw. mikroporöse Folien) wurden auf einem Papierträger befestigt und dann durch einen Testdrucker geführt. Jedes Substrat wurde mit einem Dreifarbindruck mit symmetrisch überlappenden, gleich großen ausgefüllten Kreisen von gelber, magentafarbener und cyanfarbener Tinte versehen. So wurden separate Tintenbereiche für Gelb, Magenta und Cyan (Primärfarben), überlappende Druckbereiche für die Zweifarbenkombinationen von Gelb mit Magenta, Gelb mit Cyan und Magenta mit Cyan (Sekundärfarben) und ein doppelt überlappende Druckbereich für die Dreifarbenkombination von Gelb, Magenta und Cyan (Tertiärfarbe – theoretisch Schwarz) bereitgestellt. Das bedruckte Substrat wurde dann gemäß den folgenden Testverfahren hinsichtlich Ausbluten, Koaleszenz und Tintetrocknungszeit (oberflächlich und gesamt) begutachtet bzw. geprüft.

Ausbluten

[0047] Das Ausbluten ist ein Maß für das Ausmaß des auf der Oberfläche des bedruckten Substrats festgestellten Verlaufs („Feathering“), Ausblutens („Bleeding“) und Überfärbens („Flooding“) der Tinte. Mit den Begriffen Verlaufen und Ausbluten beschreibt man die Ausbreitung einer Tintenfarbe in eine andere. Mit dem Begriff Überfärben beschreibt man die Situation, in der das bedruckte Substrat die aufgestrahlte Tintenmenge nicht halten kann, so daß eine Farbe in eine andere läuft bzw. schwappt. Alle diese das Tintenausbluten beschreibenden Begriffe wurden in der folgenden 4-Punkte-Notenskala berücksichtigt:

- 1 – GUT – kein Ausbluten, Verlaufen oder Überfärben (Tinte bleibt an der ursprünglich bedruckten Stelle)
- 2 – PASSABEL – Verlaufen oder Ausbluten von Sekundärfarben (Tintengrenzbereiche werden unscharf)
- 3 – SCHLECHT – Überfärben von Sekundärfarben (Tinte läuft in gewissem Maße über die Oberfläche)
- 4 – STARK – Ausbluten von Primärfarben und Überfärben von Sekundärfarben (starkes Ausbluten und Laufen der Tinte)

Einheitlichkeit

[0048] Die Einheitlichkeit ist ein Maß für die Tintendichte auf dem bedruckten Substrat. Es ist wünschenswert, daß die Tinte das Substrat gleichmäßig benetzt und kein wesentliches Ausmaß an Koaleszenz, Perlen („Beading“), Fleckenbildung („Mottling“) und/oder Rißbildung („Mud Cracking“) zeigt. Mit den Begriffen Koaleszenz und Perlen beschreibt man die Situation, in der die Tinte das Medium nicht richtig benetzt, so daß die Tinte in perlenartigen Formen zusammenläuft. Mit dem Begriff Rißbildung beschreibt man das Reißen oder Absplittern der Tinte von der Substratoberfläche, wobei man dann zwischen den Tintenrissen das Substrat sehen kann. Ursache der Rißbildung ist häufig das Schrumpfen von Rezeptor oder Tintenfilm oder möglicherweise Pigmentagglomeration während des Trocknens. Mit dem Begriff Fleckenbildung beschreibt man das Aussehen eines uneinheitlichen fleckigen Bilds, die oft durch Schwankungen der Absorptionseigenschaft des Rezeptors über die bedruckten Bereiche verursacht wird. Zu den Faktoren, die sich nachteilig auf die Tinteneinheitlichkeit auswirken, gehören Schwankungen der Rezeptorbeschichtungsstärke und die Kontamination der Rezeptoroberfläche. Geläufige Verunreinigungen, die eine ordentliche Absorption der Tinte auf dem Substrat verhindern, sind u. a. Silikone und Öle. Alle diese die Tinteneinheitlichkeit auf dem Substrat beschreibenden Begriffe wurden in der folgenden 4-Punkte-Notenskala berücksichtigt:

- 1 – GUT – kein Koaleszieren der Tinte
- 2 – PASSABEL – Rißbildung der Tinte
- 3 – SCHLECHT – Fleckenbildung der Tinte
- 4 – STARK – Perlen und Koaleszieren der Tinte

Oberflächentrocknungszeit

[0049] Die Oberflächentrocknungszeit gibt die Zeit an, bis die Tintenoberfläche des bedruckten Substrats beim Berühren klebfrei wird. Es ist wünschenswert, daß die Oberflächentrocknungszeit so kurz wie möglich ist.

Gesamttrocknungszeit

[0050] Die Gesamttrocknungszeit gibt die Zeit an, bis die Tinte auf dem bedruckten Substrat völlig trocken wird, d. h. nicht leicht durch Berühren mit dem Finger oder Zusammenreiben von benachbarten Schichten des bedruckten Substrats verschmiert werden kann. Es ist erwünscht, daß die Gesamttrocknungszeit so kurz wie möglich ist.

Beispiele 1–3 und Vergleichsbeispiele V1–V5

[0051] Nach dem Melt-Blown-Extrusionsverfahren wurden aus schmelzgeblasenen Fasern aus Polypropylen PP3505 mit dem bzw. den folgenden Polymerschmelzeadditiv(en) Vliese mit einem Flächengewicht von 100 g/m² hergestellt:

| | |
|-------------------|----------------------------|
| Beispiel 1 | 1,0% FC-1 |
| Beispiel 2 | 1,0% FC-2 + 1,0% HC-2 |
| Beispiel 3 | 0,75% FC-3 + 0,75 HC-1 |
| Vergleichsbsp. V1 | keine Additive (Kontrolle) |
| Vergleichsbsp. V2 | 1,25% HC-2 |
| Vergleichsbsp. V3 | 6% HC-2 |
| Vergleichsbsp. V4 | 1,25% HC-3 |
| Vergleichsbsp. V5 | 6% HC-3 (Silikontensid) |

[0052] Die Vliese wurden in einen Hewlett-Packard-Drucker HP 855 DeskJet (von Hewlett Packard Corp., Palo Alto, Kalifornien), der schwarzen Text mit 600 dpi und Farbbilder mit 300 dpi produziert, eingeführt. Dieser Drucker arbeitet mit zwei austauschbaren Farbstofftintenpatronen von Hewlett Packard, die jeweils Tinten mit verhältnismäßig großer Oberflächenspannung enthalten: eine HP51645A-Patrone mit schwarzer Tinte und eine HP51641A-Patrone mit drei separaten Tinten, nämlich gelber, cyanfarbener und magentafarbener Tinte. Die Qualität des Tintendrucks wurde gemäß Ausbluten, Einheitlichkeit, Oberflächentrocknungszeit und Gesamttrocknungszeit benotet. Die Ergebnisse dieser Beurteilungen sind in TABELLE 1 aufgeführt.

TABELLE 1

| Bsp. | FC, % | HC, % | Flächen- gew. | Aus- bluten | Ein- heit- lich- keit | Ober- flächen- trock- nungszeit | Gesamt- trock- nungszeit |
|------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 1 | FC-1, 1% | -- | 100 g/m ² | 1,0 | 1,0 | 12 min | 37 min |
| 3 | FC-2, 1% | HC-2, 1% | 100 g/m ² | 1,3 | 1,0 | 17 min | 19 h |
| 2 | FC-3, 0,75% | HC-1, 0,75% | 100 g/m ² | 1,0 | 1,0 | 2 min | 2 min |
| V1 | -- | -- | 100 g/m ² | 1,5 | 1,0 | >24 h | >24 h |
| V2 | -- | HC-2, 1,25% | 40 g/m ² | 1,3 | 1,0 | 9 min | >24 h |
| V3 | -- | HC-2, 6% | 40 g/m ² | 1,5 | 1,0 | 20 min | >24 h |
| V4 | -- | HC-3, 1,25% | 40 g/m ² | 1,5 | 1,0 | 200 | >24 h |
| V5 | -- | HC-3, 6% | 40 g/m ² | 1,5 | 1,0 | 5 | >24 h |

[0053] Aus den Werten in TABELLE 1 geht hervor, daß sich mit dem HP-855-Drucker bei Einarbeitung eines fluorhaltigen Tensids oder einer Mischung aus fluorhaltigem Tensid und Kohlenwasserstoffensid in die Polypropylenfasern im Vergleich zur Einarbeitung eines Kohlenwasserstoffensids, eines Silikontensids oder gar keines Tensids eine viel kürzere Tintentrocknungszeit und insbesondere Gesamttrocknungszeit, ergab.

Vergleichsbeispiele V6–V8

[0054] Nach dem Melt-Blown-Extrusionsverfahren wurden aus schmelzgeblasenen Fasern aus Poly ethylen/octen) P(EO)6806 mit dem bzw. den folgenden Polymerschmelzeadditiv(en) Vliese mit einem Flächengewicht von 100 g/m² hergestellt:

Vergleichsbsp. V6

1,0% FC-1

Vergleichsbsp. V7

0,5% FC-3 + 0,5% HC-1

Vergleichsbsp. V8

keine Additive (Kontrolle)

[0055] Die Vliese wurden in einen Hewlett-Packard-Drucker HP 855 DeskJet mit den gleichen Tintenpatronen wie oben eingeführt und die Qualität des Tintendrucks auf jedem Vlies wurde gemäß Ausbluten, Einheitlichkeit, Oberflächentrocknungszeit und Gesamttrocknungszeit benotet. Die Ergebnisse dieser Beurteilungen sind in TABELLE 2 aufgeführt.

TABELLE 2

| Bsp. | FC, % | HC, % | Aus- bluten | Einheit- lichkeit | Oberflächen- trocknungs- zeit | Gesamt- trock- nungszeit |
|------|---------------|---------------|----------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| V6 | FC-1, 1% | -- | 1,0 | 1,0 | 9 min | >24 h |
| V7 | FC-3, 0,5% | HC-1, 0,5% | 1,0 | 1,0 | 29 min | >24 h |
| V8 | -- | -- | 1,5 | 1,0 | 27 min | >24 h |

[0056] Aus den Werten in TABELLE 2 geht hervor, daß sich bei Verwendung des HP-855-Druckers zum Aufbringen von Tinte auf ein Vlies aus Poly(ethylen/octen)-Fasern anstelle von Polypropylenfasern bei Einarbeitung eines fluorhaltigen Tensids als Polymerschmelzeadditiv entweder bei alleiniger Verwendung oder in Abmischung mit einem Kohlenwasserstoffensid keine beständige Verbesserung des Ausblutens, der Einheitlichkeit oder der Trocknungszeit ergab.

Beispiele 4–5 und Vergleichsbeispiele V9–V11

[0057] Nach dem Melt-Blown-Extrusionsverfahren wurden aus schmelzgeblasenen Fasern aus Polypropylen PP3505 oder Poly(ethylen/octen) P(EO)6806 mit dem bzw. den folgenden Polymerschmelzeadditiv(en) Vliese mit einem Flächengewicht von 100 g/m² hergestellt:

| | |
|--------------------|----------------------------------|
| Beispiel 4 | PP3505 + 1,0% FC-1 |
| Beispiel 5 | PP3505 + 0,75% FC-3 + 0,75% HC-1 |
| Vergleichsbsp. V9 | PP3505 alleine |
| Vergleichsbsp. V10 | P(EO)6806 + 1% FC-1 |
| Vergleichsbsp. V11 | P(EO)6806 alleine |

[0058] Diesmal wurden die Vliese in einen Hewlett-Packard-Farbdrucker HP 2000C Professional Series (erhältlich von Hewlett Packard Corp.), der eine Schwarzdruckqualität von 600 dpi und eine Farbdruckqualität von 300 dpi produziert, eingeführt. Dieser Drucker arbeitet mit vier austauschbaren Patronen, nämlich C4841A Cyan, C4843A Magenta, C4842A Yellow und C4844A Black, die von Hewlett Packard erhältlich sind und Farbstofftinten mit verhältnismäßig geringer Oberflächenspannung enthalten (20-Pikoliter-Tropfen). Die Qualität des Tintendrucks wurde gemäß Ausbluten, Einheitlichkeit, Oberflächentrocknungszeit und Gesamttrocknungszeit benotet. Die Ergebnisse dieser Beurteilungen sind in TABELLE 3 aufgeführt.

TABELLE 3

| Bsp. | FC, % | HC, % | Poly- mer | Aus- blu- ten | Ein- heit- lich- keit | Ober- flächen- trock- nungszeit | Gesamt- trock- nungszeit |
|------|-------------|-------|--------------|---------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 4 | FC-1, 1% | -- | PP3505 | 1,0 | 1,0 | 4,5 min | 80 min |

| | | | | | | | |
|-----|----------------|----------------|-----------------|-----|-----|--------|---------|
| 5 | FC-3, 0,75% | HC-1, 0,75% | PP3505 | 1,0 | 1,0 | 14 min | 135 min |
| V9 | -- | -- | PP3505 | 1,0 | 1,0 | 80 min | >24 h |
| V10 | FC-1, 1% | -- | P(EO) - 6806 | 1,0 | 1,0 | 35 min | >24 h |
| V11 | -- | -- | P(EO) - 6806 | 1,0 | 1,0 | 32 min | 270 min |

[0059] Aus den Werten in TABELLE 3 geht hervor, daß sich bei Verwendung des HP-2000C-Druckers zum Aufbringen von Tinte auf die Vliese aus Polypropylenfasern bei Einarbeitung des fluorhaltigen Tensids oder der Mischung aus fluorhaltigem Tensid und Kohlenwasserstofftensid in die Polypropylenfasern im Vergleich zur Einarbeitung von gar keinem Tensid eine viel kürzere Tintetrocknungszeit, insbesondere für die vollständige Trocknung der Tinte, ergab. Bei Einarbeitung des gleichen fluorhaltigen Tensids oder der gleichen Mischung aus fluorhaltigem Tensid und Kohlenwasserstofftensid in die Poly(ethylen/octen)-Fasern war keine wesentliche Verbesserung der Druckqualität oder Trocknungszeit festzustellen.

Beispiele 6–7 und Vergleichsbeispiele V12–V14

[0060] Nach dem Melt-Blown-Extrusionsverfahren wurden aus schmelzgeblasenen Fasern aus Polypropylen PP3505 oder Poly(ethylen/octen) P(EO)6806 mit dem bzw. den folgenden Polymerschmelzeadditiv(en) Vliese mit einem Flächengewicht von 100 g/m² hergestellt:

| | |
|--------------------|----------------------------------|
| Beispiel 6 | PP3505 + 1,0% FC-1 |
| Beispiel 7 | PP3505 + 0,75% FC-3 + 0,75% HC-1 |
| Vergleichsbsp. V12 | PP3505 alleine |
| Vergleichsbsp. V13 | P(EO)6806 + 1% FC-1 |
| Vergleichsbsp. V14 | P(EO)6806 alleine |

[0061] Diesmal wurden die Vliese in einen Hewlett-Packard-Drucker HP DesignJet 2500CP (erhältlich von Hewlett Packard Corp.), der Farbbilder mit 600 dpi produziert, eingeführt. Dieser Drucker arbeitet mit vier austauschbaren Patronen von Hewlett Packard Corp., die Pigmenttinten des Typs DesignJet CP Ink System UV, C1893A Cyan, C1894A Magenta, C1895A Yellow und C1892A Black, enthalten, die jeweils eine verhältnismäßig geringe Oberflächenspannung aufweisen (20-Pikoliter-Tropfen in acht Durchgängen). Die Qualität des Tintendrucks wurde gemäß Ausbluten, Einheitlichkeit, Oberflächentrocknungszeit und Gesamttrocknungszeit benotet. Die Ergebnisse dieser Beurteilungen sind in TABELLE 4 aufgeführt.

TABELLE 4

| Bsp. | FC, % | HC, % | Poly- mer | Aus- blu- ten | Ein- heit- lich- keit | Ober- flächen- trock- nungszeit | Gesamt- trock- nungszeit |
|------|----------------|----------------|-----------------|---------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 6 | FC-1, 1% | -- | PP3505 | 1,5 | 1,0 | 1,5 min | 2,5 min |
| 7 | FC-3, 0,75% | HC-1, 0,75% | PP3505 | 1,5 | 1,0 | 1,75 min | 2,5 min |
| V12 | -- | -- | PP3505 | 1,5 | 1,0 | 2 min | 4 min |
| V13 | FC-1, 1% | -- | P(EO) - 6806 | 1,5 | 1,0 | 1,5 min | 2,5 min |
| V14 | -- | -- | P(EO) - 6806 | 1,5 | 1,0 | 1 min | 1,5 min |

[0062] Aus den Werten in TABELLE 4 geht hervor, daß sich bei Verwendung des HP-2500CP-Druckers zum Aufbringen von Tinte auf Vliese aus Polypropylenfasern bei Einarbeitung eines fluorhaltigen Tensids oder einer Mischung aus fluorhaltigem Tensid und Kohlenwasserstoffensid in die Polypropylenfasern im Vergleich zur Einarbeitung von gar keinem Tensid eine viel kürzere Oberflächen- und Gesamttrocknungszeit ergab. Bei Einarbeitung des gleichen fluorhaltigen Tensids oder der gleichen Mischung aus fluorhaltigem Tensid und Kohlenwasserstoffensid in die Polyethylen(octen)-Fasern wurden die Trocknungszeiten etwas länger.

Beispiele 8-9 und Vergleichsbeispiel V15

[0063] Nach dem Melt-Blown-Extrusionsverfahren wurden aus schmelzgeblasenen Fasern aus Polypropylen PP3505 mit dem bzw. den folgenden Polymerschmelzeadditiv(en) Vliese mit einem Flächengewicht von 100 g/m² hergestellt:

| | |
|--------------------|----------------------------------|
| Beispiel 8 | PP3505 + 1,0% FC-1 |
| Beispiel 9 | PP3505 + 0,75% FC-3 + 0,75% HC-1 |
| Vergleichsbsp. V15 | PP3505 alleine |

[0064] Diesmal wurden die Vliese in einen ENCAD-Drucker NOVAJET™ 4 für Breitformate (erhältlich von ENCAD Corp., San Diego, Kalifornien), der schwarze und farbige Bilder mit 300 dpi produziert, eingeführt. Dieser Drucker arbeitet mit vier austauschbaren Patronen von ENCAD Corp., die Pigmenttinten des Typs 3M Thermal InkJet, 8551 Cyan, 8553 Magenta, 8552 Yellow und 8554 Black, enthalten, die jeweils eine verhältnismäßig große Oberflächenspannung aufweisen (140-pl-Tropfen). Die Qualität des Tintendrucks wurde gemäß Ausbluten, Einheitlichkeit, Oberflächentrocknungszeit und Gesamttrocknungszeit benotet. Die Ergebnisse dieser Beurteilungen sind in TABELLE 5 aufgeführt.

TABELLE 5

| Bsp. | FC, % | HC, % | Aus- blu- ten | Ein- heit- lich- keit | Ober- flächen- trock- nungszeit | Gesamt- trocknungs- zeit |
|------|----------------|----------------|---------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 8 | FC-1, 1% | -- | 2,0 | 1,0 | 3 min | 8 min |
| 9 | FC-3, 0,75% | HC-1, 0,75% | 2,0 | 1,0 | 8 min | 14 min |
| V15 | -- | -- | 1,5 | 1,0 | 20 min | zwischen 4 und 18 h |

[0065] Aus den Werten in TABELLE 5 geht hervor, daß sich bei Verwendung eines NOVAJET-4-Druckers von ENCAD zum Aufbringen von Tinte auf Vliese bei Einarbeitung eines fluorhaltigen Tensids oder einer Mischung aus fluorhaltigem Tensid und Kohlenwasserstofftensid in die Polypropylenfasern im Vergleich zur Einarbeitung von gar keinem Tensid eine erheblich kürzere Oberflächen- und Gesamttrocknungszeit ergab.

Beispiele 10–11 und Vergleichsbeispiele V16–V17

[0066] Nach dem Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Folien wurden aus Polypropylen 5D45 mit dem bzw. den folgenden Polymerschmelzeadditiv(en) mikroporöse Folien hergestellt:

| | |
|--------------------|------------------------------|
| Beispiel 10 | 5D45 + 1,2% FC-4 |
| Beispiel 11 | 5D45 + 0,5% FC-4 + 0,5% HC-2 |
| Vergleichsbsp. V16 | 5D45 + 0,6% HC-2 |
| Vergleichsbsp. V17 | 5D45 alleine |

[0067] Die mikroporösen Folien wurden mit einem Hewlett-Packard-Drucker HP DesignJet 2500CP mit den gleichen Tintenpatronen wie oben bedruckt. Die Qualität des Tintendrucks wurde gemäß Ausbluten, Einheitlichkeit, Oberflächentrocknungszeit und Gesamttrocknungszeit benotet. Die Ergebnisse dieser Beurteilungen sind in TABELLE 6 aufgeführt.

TABELLE 6

| Bsp. | FC, % | HC, % | Aus- blu- ten | Ein- heit- lich- keit | Ober- flächen- trock- nungszeit | Gesamt- trocknungs- zeit |
|------|---------------|---------------|---------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 10 | FC-4, 1,2% | -- | 1,5 | 1,0 | sofort | sofort |
| 11 | FC-4, 0,5% | HC-2, 0,5% | 1,0 | 1,0 | sofort | sofort |
| V16 | -- | HC-2, 0,6% | 3,0 | 1,5 | 5 min | >24 h |

| | | | | | | |
|-----|----|----|-----|-----|--------|--------|
| V17 | -- | -- | 2,0 | 1,5 | sofort | sofort |
|-----|----|----|-----|-----|--------|--------|

[0068] Aus den Werten in TABELLE 6 geht hervor, daß sich bei Verwendung eines HP-2500CP-Druckers zum

Aufbringen von Tinte auf mikroporöse Polypropylenfolie für Folien, die das fluorhaltige Tensid FC-4 entweder alleine oder in Kombination mit dem Kohlenwasserstoffensid HC-2 enthalten, die Tinte sofort trocknet, was sehr langen Trocknungszeiten bei Verwendung von HC-2 alleine als Polymerschmelzeadditiv gegenüberzustellen ist.

[0069] Außerdem ergaben die fluorhaltiges Tensid enthaltenden Folien eine bessere Bildqualität. Des weiteren wurde festgestellt, daß der Versuch der Verbesserung der Tintenleistungsfähigkeit durch Einarbeitung höherer Anteile an Kohlenwasserstoffensid in das Polymer zu minderwertigen Folien führte, die für den Drucktest zu brüchig waren.

Beispiele 12–15 und Vergleichbeispiele V18–V21

[0070] Die für die Beispiele 10–11 und die Vergleichsbeispiele V16–V17 hergestellten Folien wurden mit zwei anderen Druckern beurteilt: ENCAD™ NOVAJET 4 und ENCAD™ NOVAJET PRO. Der ENCAD™-NOVAJET-PRO-Drucker enthielt eine Farbstofftinte mit hoher Oberflächenspannung. Die Qualität des Tintendrucks wurde gemäß Ausbluten, Einheitlichkeit, Oberflächentrocknungszeit und Gesamttrocknungszeit benotet. Die Ergebnisse dieser Beurteilungen sind in TABELLE 7 aufgeführt.

TABELLE 7

| Bsp. | FC, % | HC, % | Drucker | Ausbluten | Einheitlichkeit | Oberflächen-trocknungszeit | Gesamt-trocknungszeit |
|------|---------------|---------------|--------------|-----------|-----------------|----------------------------|-----------------------|
| 12 | FC-4, 1,2% | -- | NOVAJET 4 | 1,0 | 2,0 | 20 min | >24 h |
| 13 | FC-4, 0,5% | HC-2, 0,5% | NOVAJET 4 | 1,0 | 2,0 | 10 min | >24 h |
| V18 | -- | HC-2, 0,6% | NOVAJET 4 | 2,0 | 4,0 | 45 min | >24 h |
| V19 | -- | -- | NOVAJET 4 | 1,0 | 4,0 | >24 h | >24 h |
| 14 | FC-4, 1,2% | | NOVAJET 4 | 1,5 | 1,5 | sofort | sofort |
| 15 | FC-4, 0,5% | HC-2, 0,5% | NOVAJET 4 | 1,5 | 1,5 | sofort | sofort |
| V20 | -- | HC-2, 0,6% | NOVAJET 4 | 1,5 | 2,0 | 3 min | >24 h |
| V21 | -- | -- | NOVAJET 4 | 1,5 | 4,0 | >24 h | > 24 h |

[0071] Aus den Werten in TABELLE 7 geht hervor, daß sich beim Aufbringen von Tinte auf die mikroporöse Folie mit dem NOVAJET-4-Drucker bei Verwendung eines fluorhaltigen Tensids als Polymerschmelzeadditiv entweder alleine oder in Verbindung mit einem Kohlenwasserstoffensid eine generelle Verbesserung von Tintenausbluten, Tinteneinheitlichkeit und Oberflächentrocknungszeit ergibt. Mit dem Novajet-Pro-Drucker wurde bei Verwendung eines fluorhaltigen Tensids als Polymerschmelzeadditiv eine auffällige Verkürzung der Tintentrocknungszeiten festgestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken eines Substrats, bei dem man:
ein Substrat aus der Gruppe bestehend aus (i) einem Fasern aus olefinischem thermoplastischem Polymer mit einem darin dispergierten nichtionischen fluorhaltigen Tensid enthaltenden Vlies und (ii) einer mikroporösen Folie mit einer Schicht aus olefinischem thermoplastischem Polymer mit einem darin dispergierten nichtionischen fluorhaltigen Tensid bereitstellt und
auf das Substrat bildmäßige Tinte aufbringt,
und wobei es sich bei dem olefinischen thermoplastischen Polymer um ein Polymer aus von alpha-Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen abgeleiteten wiederkehrenden Einheiten handelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem olefinischen thermoplastischen Polymer um Polypropylen handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das nichtionische fluorhaltige Tensid der folgenden Formel entspricht:



worin:

R_f jeweils gleich oder verschieden sein kann und für eine fluoraliphatische Gruppe mit mindestens 3 vollfluorierten Kohlenstoffatomen steht;

Q für eine mehrwertige Verknüpfungsgruppe oder eine kovalente Bindung steht;

Z jeweils gleich oder verschieden sein kann und für eine nichtionische, wasserlöslichmachende Gruppe mit einer Poly(oxyalkylen)gruppe steht und n und m unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 6 stehen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das nichtionische fluorhaltige Tensid der folgenden Formel entspricht:



worin:

R_f für eine fluoraliphatische Gruppe mit mindestens 3 vollfluorierten Kohlenstoffatomen steht, L für eine Verknüpfungsgruppe oder eine kovalente Bindung steht, G für eine wasserlöslichmachende Poly(oxyalkylen)gruppe steht, X für Sauerstoff oder NR , wobei R Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet, steht und T für Wasserstoff oder eine organische Gruppe steht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei der Tinte um eine wässrige Tinte handelt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Schicht aus olefinischem thermoplastischem Polymer bzw. die Fasern aus olefinischem thermoplastischem Polymer ferner ein nichtionisches, nicht fluorhaltiges Polyoxalkyltensid enthält bzw. enthalten.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das bildmäßige Aufbringen von Tinte mittels Tintenstrahldruck erfolgt.

8. Mikroporöse Folie mit einer Schicht aus olefinischem thermoplastischem Polymer mit einem darin dispergierten nichtionischen fluorhaltigen Tensid, bei der es sich bei dem olefinischen thermoplastischen Polymer um ein Polymer aus von alpha-Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen abgeleiteten wiederkehrenden Einheiten handelt.

9. Mikroporöse Folie, bei der es sich bei dem olefinischen thermoplastischen Polymer um Polypropylen handelt.

10. Mikroporöse Folie nach Anspruch 8, bei der das nichtionische fluorhaltige Tensid der folgenden Formel entspricht:



worin:

R_f jeweils gleich oder verschieden sein kann und für eine fluoraliphatische Gruppe mit mindestens 3 vollfluorierten Kohlenstoffatomen steht;

Q für eine mehrwertige Verknüpfungsgruppe oder eine kovalente Bindung steht;

Z jeweils gleich oder verschieden sein kann und für eine nichtionische, wasserlöslichmachende Gruppe mit einer Poly(oxyalkylen)gruppe steht und n und m unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 6 stehen.

11. Mikroporöse Folie nach Anspruch 8, bei der das nichtionische fluorhaltige Tensid der folgenden Formel entspricht:



worin:

R_f für eine fluoraliphatische Gruppe mit mindestens 3 vollfluorierten Kohlenstoffatomen steht, L für eine Verknüpfungsgruppe oder eine kovalente Bindung steht, G für eine wasserlöslichmachende Poly(oxyalkylen)gruppe steht, X für Sauerstoff oder NR, wobei R Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeutet, steht und T für Wasserstoff oder eine organische Gruppe steht.

12. Mikroporöse Folie nach Anspruch 8, bei der mindestens ein Teil mindestens einer ihrer Hauptoberflächen mit einem Bildmuster aus Tinte bedruckt ist.

13. Mikroporöse Folie nach Anspruch 12, bei der es sich bei der Tinte um eine wäßrige Tinte handelt.

14. Mikroporöse Folie nach Anspruch 8, bei der die Schicht aus olefinischem thermoplastischem Polymer ferner ein nichtionisches, nicht fluorhaltiges Polyoxyalkylentensid enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen