



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 21 069 T2** 2004.01.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 995 609 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 21 069.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP97/02980**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 937 806.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/002350**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.08.1997**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **21.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **16.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.01.2004**

(51) Int Cl.7: **C09D 157/12**

**C09D 151/08, C09D 133/06, B41M 5/00,  
D06P 5/00**

(30) Unionspriorität:

**18564097 11.07.1997 JP**

(73) Patentinhaber:

**Takamatsu Oil & Fat Co. Ltd., Osaka, JP**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European  
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**CH, DE, FR, LI**

(72) Erfinder:

**RIKU, Shuichiro, Ishikawa 923, JP; NAKATANI,  
Masaru, Ishikawa 923, JP; NISHITA, Hayato,  
Ishikawa 929-12, JP; MURATA, Sakae, Ishikawa  
924, JP**

(54) Bezeichnung: **BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG FÜR EINE TINTENEMPFANGSSCHICHT MIT EINER  
VERBESSERTEN TINTENFIXIERUNG UND WASSERBESTÄNDIGKEIT**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Tinte-empfangenden Schicht mit einer verbesserten Fixierung und Wasserbeständigkeit von Tinten, und auf ein Verfahren zur Herstellung derselben. Insbesondere stellt diese Erfindung eine Beschichtungszusammensetzung bereit, die, wenn sie auf ein Substrat, wie beispielsweise eine Kunststoffolie, Kunststoffpapier, gestricktes oder gewebtes Gewebe, Faserstoff, Papier oder Metall, aufgetragen wird, eine Tinte-empfangende Schicht ergibt, die beim Tintenstrahldrucken hinsichtlich der Druckfähigkeit und der Fixierung und der Wasserbeständigkeit von Tinten ausgezeichnet ist, und stellt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung bereit.

[0002] Tintenstrahlaufzeichnen wird aufgrund seiner Vorteile in der letzten Zeit viel in verschiedenen Faxgeräten und Druckern verwendet, da beispielsweise schnelles Aufzeichnen möglich ist, da das Auftreffgeräusch leise ist, weil der Druckkopf mit dem Drucksubstrat nicht in Kontakt kommt, da verschiedene Drucksubstrate, einschließlich Standardpapier, verwendbar sind, und da Farbaufzeichnen möglich ist.

[0003] Die gedruckten Bilder sollten scharfe Hochkontrastbilder ohne Tintenverlauf sein. Deswegen wird in dem Fall, wo ein anderes Drucksubstrat als Papier, beispielsweise eine Kunststoffolie oder Kunststoffpapier, verwendet wird, eine Tinte-empfangende Schicht auf einer Oberfläche des Substrats durch Beschichten gebildet. Eine Tinteempfangende Schicht sollte eine Tinte schnell absorbieren, die absorbierte Tinte fixieren und der Druckoberfläche Wasserbeständigkeit verleihen.

[0004] Es sind Tinte-empfangende Schichten vorgeschlagen worden, die eine kationische Verbindung als ein Tintenfixiermittel enthalten, um so diese Erfordernisse zu decken.

[0005] Beispielsweise wird in der ungeprüften, veröffentlichten japanischen Patentanmeldung 7-61113 ein Aufzeichnungsmedium vorgeschlagen, das ein Poly(vinylacetal)harz und eine kationische Verbindung als wesentliche Komponenten enthält. Außerdem wird in der ungeprüften, veröffentlichten japanischen Patentanmeldung 7-68926 eine Tinte-empfangende Schicht vorgeschlagen, die ein Gemisch aus Poly(vinylalkohol), Polyvinylpyrrolidon und ein Vinylacetathomopolymer und/oder ein Vinylacetatcopolymer und eine in das Gemisch aufgenommene quartäre Ammoniumverbindung umfaßt.

[0006] Jedoch weisen die oben beschriebenen Techniken noch ungelöste Probleme, die den Tintenverlauf usw. betreffen, auf, die auf die unzureichende Haftung an das Drucksubstrat und die unzureichende Wasserbeständigkeit der Folie zurückzuführen sind. Außerdem ist bisher keine Tinte empfangende Schicht erhalten worden, die hinsichtlich der Tintetrocknungseigenschaft vollständig zufriedenstellend ist.

[0007] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Beschichtungszusammensetzung zu erhalten, die die oben beschriebenen Probleme beseitigt und eine Tinteempfangende Schicht zur Tintenstrahlaufzeichnung ergibt, die hinsichtlich der Transparenz, der Tintenabsorptionseigenschaften und der Fixierung und Wasserbeständigkeit von Tinten zufriedenstellend ist.

[0008] Die betreffenden Erfinder führten intensive Studien durch, um die oben beschriebenen Probleme zu beseitigen, und haben infolgedessen die vorliegende Erfindung erzielt.

[0009] Die vorliegende Erfindung offenbart eine Beschichtungszusammensetzung zur Bildung einer Tinte-empfangenden Schicht, die ausgezeichnete Tintenabsorptionseigenschaften zeigt, die die Bildung von scharfen Bildern ohne Tintenverlauf ermöglicht, und hinsichtlich der Fixierung und Wasserbeständigkeit von Tinten ausgezeichnet ist, umfassend: ein anionisches Pflropfpolymer (1), erhalten durch Pflropfpolymerisieren (C) von 100 bis 60 Gew.-% mindestens eines hydrophilen Radikalpolymerisierbaren Vinylmonomers und von 0 bis 40 Gew.-% anderer copolymerisierbarer Vinylmonomer(e) in einer wässrigen Lösung oder einer Dispersion, umfassend ein Gemisch von (A) von 100 bis 10 Gew.-% eines Wasser-kompatiblen Polyesterharzes mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 bis 30000, das Sulfonsäuresalzgruppen oder Carbonsäuresalzgruppen in dem Polyesterharz enthält, und von 0 bis 90 Gew.-% eines wässrigen Urethanharzes und (B) einem Poly(vinylalkohol) mit einem Verseifungsgrad von 75 bis 100 % und einem Polymerisationsgrad von 500 bis 5000; und ein modifiziertes kationisches Polymer (2), erhalten durch Mischen (D) eines Copolymers aus 10 bis 100 Gew.-% mindestens eines Radikal-polymerisierbaren Vinylmonomers mit einer kationischen quartären Ammoniumsalzgruppe als eine Seitenkette und von 90 bis 0 Gew.-% anderer copolymerisierbarer Vinylmonomer(e) mit (E) einem Poly(vinylalkohol) mit einem Verseifungsgrad von 75 bis 100 % und einem Polymerisationsgrad von 500 bis 5000; wobei in dem anionischen Pflropfpolymer (1) die Menge der vorstehenden Komponente (B) von 10 bis 500 Gewichtsteile und die Menge der vorstehenden Komponente (C) von 10 bis 500 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorstehenden Komponente (A) auf Feststoffbasis, beträgt; wobei in dem modifizierten kationischen Polymer (2) die Menge der vorstehenden Komponente (E) von 5 bis 200 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorstehenden Komponente (C) auf Feststoffbasis, beträgt und wobei das Mischungsverhältnis der vorstehenden Komponente (1) zu der vorstehenden Komponente (2) von 50 : 50 bis 95 : 5, bezogen auf das Gewicht auf Feststoffbasis, beträgt.

[0010] Es ist allgemein bekannt, daß in Tinte-empfangenden Schichten zur Tintenstrahlaufzeichnung verbesserte Tintenabsorptionseigenschaften zu verringerter Wasserbeständigkeit führen, und umgekehrt führt ver-

besserte Wasserbeständigkeit zu verringerten Tintenabsorptionseigenschaften und beeinträchtigten Tintentrocknungseigenschaften, wobei Probleme, wie verringerte Bildqualität aufgrund von Tintenverlauf oder -perlen, hervorgerufen werden.

[0011] Um derartige Probleme zu beseitigen, schlugen die betreffenden Erfinder vorher die Bildung einer Tinteempfangenden Schicht vor, die eine Zweischichtstruktur aufweist, die aus anionischen und kationischen Schichten besteht. Jedoch fanden die Erfinder später heraus, daß die Eigenschaften der Zweischichtstruktur mit einer Einzelflüssigkeit erreicht werden kann. Die vorliegende Erfindung ist basierend auf diesen Erkenntnissen erzielt worden.

[0012] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist eine Beschichtungszusammensetzung, die eine Einzelflüssigkeit ist, wobei das anionische Polymer, in dem ein hydrophiles Vinylmonomer ppropolymerisiert worden ist, mit dem kationischen Polymer, das von einem Poly(vinylalkohol) umgeben ist, koexistiert.

[0013] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend ausführlicher beschrieben.

[0014] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Wasser-kompatible Polyesterharz ist ein Polyesterharz mit einem mittleren Molekulargewicht von 4.000 bis 30.000.

[0015] Das Wasser-kompatible Polyesterharz zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann durch Unterwerten einer Dicarbonsäure und eines Diols der Veresterung (Umesterung) und Polykondensation durch eine bekannte Herstellungstechnik hergestellt werden. Jedoch sollten Verfahren für diese Herstellung keineswegs eingeschränkt sein.

[0016] Der Dicarbonsäurebestandteil besteht vorzugsweise hauptsächlich aus einer aromatischen Dicarbonsäure wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, oder einem Ester davon. Dies ist so, weil die Verwendung einer derartigen Dicarbonsäure einen Vorteil aufweist, und zwar, daß der aromatische Kern der Säuren eine hohe Affinität zu hydrophoben Kunststoffen aufweist, wodurch das Haftvermögen verbessert wird. Insbesondere zeigt ein aus Terephthalsäure hergestelltes Wasser-kompatibles Polyesterharz festes Haften an Formgegenstände aus Poly(ethylenterephthalat)polyestern und ist daher ein bevorzugtes Wasser-kompatibles Polyesterharz.

[0017] Eine aromatische Dicarbonsäure, wie diese, die vorstehend angegeben werden, oder ein Ester davon wird als Dicarbonsäurebestandteil, der zur Bildung des Wasserkompatiblen Polyesterharzes zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bevorzugt. Jedoch kann eine aliphatische Dicarbonsäure, wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure oder Dodecandisäure, eine alicyclische Dicarbonsäure wie Cyclohexyldicarbonsäure, eine Hydroxycarbonsäure wie Hydroxybenzoesäure, oder ein Ester von jeder dieser Säuren, neben diesen aromatischen Bestandteilen, als Dicarbonsäurebestandteil oder als ein Teil davon verwendet werden.

[0018] Bei der Verwendung eines Esters ist er ein Niederalkylester, beispielsweise ein Methylester oder Ethylester. Diese Ester können Monoester oder Diester sein.

[0019] Andererseits kann der zu verwendende Diolbestandteil Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol oder ein Bisphenol sein.

[0020] Das erfindungsgemäße Wasser-kompatible Polyesterharz wird durch Polymerisation in einer derartigen Weise hergestellt, daß die Moleküle davon Sulfonsäuresalzgruppen oder Carbonsäuresalzgruppen als hydrophile Gruppen enthalten, um so dem Harz Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit zu verleihen.

[0021] Beispiele von Techniken zur Aufnahme eines Sulfonsäuresalzes umfassen ein Verfahren, in dem eine Dicarbonsäurekomponente, wie beispielsweise ein 5-Natriumsulfoisophthalat, als Teil des Dicarbonsäurebestandteils verwendet wird. Die Verwendungsmenge davon beträgt vorzugsweise 2 bis 15 Mol-%, bezogen auf den Dicarbonsäurebestandteil.

[0022] Beispiele von Techniken zur Aufnahme eines Carbonsäuresalzes umfassen ein Verfahren, in dem ein Polyester, der eine Carbonsäure enthält, unter Verwendung einer Polycarbonsäure, die drei oder mehrere Carboxylgruppen als einen Säurebestandteil enthält, der in der Polyesterharzherstellung zu kondensieren ist, oder durch Pfropfen einer polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäure auf ein Polyesterharz hergestellt wird, und der Polyester, der eine Carbonsäure enthält, wird mit einer Substanz, die zusammen mit einem Alkalimetall, irgendeinem der vielen Amine und Ammoniumverbindungen oder dergleichen wasserlösliche Salze bildet, in ein Salz umgewandelt.

[0023] Die Menge des Carbonsäuresalzes in dem Polyesterharz beträgt vorzugsweise zwischen 15 und 250 KOH-mg/g hinsichtlich der Säurezahl des erhaltenen Polyesterharzes.

[0024] Das Molekulargewicht des erfindungsgemäßen Wasser-kompatiblen Polyesterharzes beträgt 4.000 bis 30.000, wie hierin vorstehend angegeben. Wenn das Molekulargewicht davon unter 4.000 liegt, werden die Harzeigenschaften wie Wasserbeständigkeit, Blockierungsbeständigkeit und Haftvermögen verringert. Wenn das Molekulargewicht davon 30.000 übersteigt, ist es schwierig, das Harz in Wasser gleichmäßig zu lösen oder zu dispergieren, und die erhaltene Zusammensetzung neigt im Verlauf der Zeit dazu, zu gelieren.

[0025] Ein besonders bevorzugtes Wasser-kompatibles Polyesterharz weist ein Molekulargewicht von 5.000 bis 25.000 auf.

[0026] Das erfindungsgemäße Wasser-kompatible Polyesterharz wird in Wasser gelöst oder dispergiert. Bei

einem Polyesterharz, das ein Sulfonsäuresalz enthält, wird dieses Harz unter Rühren in Wasser vorzugsweise mit einer Temperatur von 50 bis 90 °C gelöst oder dispergiert. In diesem Falle kann ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel verwendet werden, um das Lösen oder Dispergieren des Harzes zu erleichtern. Beispiele des wasserlöslichen organischen Lösungsmittels umfassen niedere Alkohole, Polyalkohole und Alkylether oder Alkylester davon. Insbesondere kann Verwendung von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Polyalkoholen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und Glycerol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Propylenglycolacetat, Diethylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether und dergleichen gemacht werden.

[0027] Bei einem Polyesterharz, das ein Carbonsäuresalz enthält, wird dieses Harz unter Rühren in Wasser, das eine alkalische Verbindung, beispielsweise Ammoniakwasser, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder irgendeines der vielen Amine enthält, und das vorzugsweise eine Temperatur von 50 bis 90 °C aufweist, gelöst oder dispergiert. In diesem Fall kann ebenfalls ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel verwendet werden, beispielsweise dies, das vorstehend aufgeführt wurde.

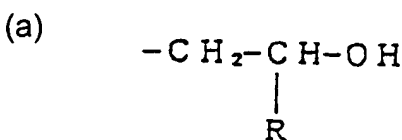
[0028] Das wässrige Urethanharz zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist eins, das durch Lösen oder Dispergieren eines Polyurethanharzes, das aus einer Polyhydroxyverbindung synthetisiert wurde, eines Diisocyanats und eines Kettenverlängerers mit niedrigem Molekulargewicht, der zumindest zwei Wasserstoffatome, die mit dem Diisocyanat reagieren, enthält, in Wasser erhalten wird. Es kann durch jedes bekannte Verfahren synthetisiert werden. Das Polyurethanharz bedeutet eins, das in dem Molekül anionische Gruppen, beispielsweise Carboxylgruppen, als hydrophile Gruppen aufweist, die es dem Harz ermöglichen, in Wasser gelöst oder dispergiert zu werden.

[0029] Beispiele der Polyhydroxyverbindung, die für die Urethanharzherstellung verwendet wird, umfassen Polyesterpolyole, erhalten durch Dehydratisierungs-Kondensationsreaktion einer organischen Säure, beispielsweise Phthalsäure, Adipinsäure, Linolsäuredimer oder Maleinsäure, mit einem Glykol, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol oder Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Hexantriol, Glycerol, Trimethylolethan, Pentaerythritol oder dergleichen, Polyoxypropylenglykol, Polyoxybutylenglykol, Polytetramethylenglykol, Polyoxypropylentriol, Polyoxyethylen-polyoxypropylentriol, Sorbitol, Pentaerythritol, Saccharose, Stärke, Polyetherpolyole, hergestellt mit einer anorganischen Säure, beispielsweise Phosphorsäure als ein Initiator, wie Polyoxypropylenpolyole und Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, Acrylpolyole, Ricinusölderivate, Tallölderivate und andere hydroxylierte Verbindungen.

[0030] Beispiele des Diisocyanats umfassen 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Xyllylendiisocyanat, Lysindiisocyanat, Isophorondissocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-biphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat und 1,5-Tetrahydronaphthalindiisocyanat.

[0031] Beispiele des Kettenverlängerers umfassen Polyole, wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, Trimethylolpropan, Triisopropanolamin, N,N-Bis(2-hydroxypropyl)anilin, Hydrochinonbis(β-hydroxyethyl)ether und Resorcinolbis(β-hydroxyethyl)ether, Polyamine, wie Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Phenylendiamin, Tolylendiamin, Diphenyldiamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodicyclohexylmethan, Piperazin, Isophorondiamin, Diethylentriamin und Dipropylentriamin, Hydrazin und Analoga davon, und Wasser.

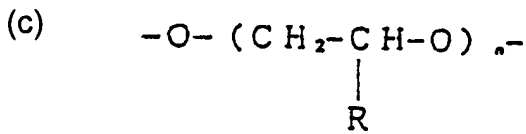
[0032] Der Poly(vinylalkohol) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise einer, der im allgemeinen durch Verseifung von Poly(vinylacetat) durch das Säureverseifungsverfahren oder Alkaliverseifungsverfahren erhalten wird, und einen Verseifungsgrad von 75 bis 100 % aufweist. Das Poly(vinylacetat) kann ein Copolymer mit bis zu 5 % weiteren copolymerisierbaren Monomer(en) sein. Ein Poly(vinylalkohol) mit einem Polymerisationsgrad von 500 bis 5.000 wird bevorzugt. Ein Gemisch aus Poly(vinylalkoholen), das sich im Polymerisationsgrad oder Verseifungsgrad unterscheidet, kann verwendet werden. Das hydrophile Radikal-polymerisierbare Vinylmonomer zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann ein Monomer mit einer hydrophilen Gruppe sein, die durch eine der folgenden chemischen Formeln dargestellt wird.



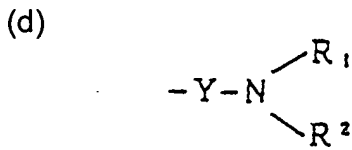
In der obigen Formel ist -R -H oder -CH<sub>3</sub>.

(b) -COOX

In der obigen Formel ist X H, ein Alkalimetall oder ein Amin.



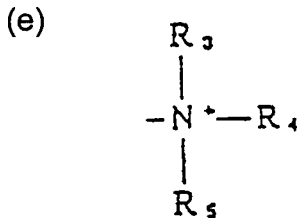
[0033] In der obigen Formel ist -R H oder CH<sub>3</sub>, und n ist eine positive ganze Zahl.



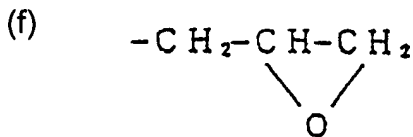
[0034] In der obigen Formel ist -Y



oder -CH<sub>2</sub>- und -R<sub>1</sub> und -R<sub>2</sub> sind jeweils -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-A oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-B, vorausgesetzt, daß n 1 oder 2 ist; m 2 oder 3 ist; A -SO<sub>3</sub>D, -COCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> ist; D -H oder ein Alkalimetallsalz ist; und B -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> ist, und daß R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> aneinander gebunden sein können, um einen heterocyclischen Ring zu bilden.



[0035] In der obigen Formel sind -R<sub>3</sub>, -R<sub>4</sub> und -R<sub>5</sub> jeweils -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.



[0036] Spezielle Beispiele des hydrophilen Radikal-polymerisierbaren Vinylmonomers zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen hydroxylierte Acrylester, wie Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat, Glykolester, wie Ethylenglykolacrylat, Ethylenglykolmethacrylat, Polyethylenglykolacrylat und Polyethylenglykolmethacrylat, Acrylamidverbindungen, wie Acrylamid, Methacrylamid, Methyloacrylamid und Methoxymethyloacrylamid, Glycidylacrylatverbindungen, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat, Stickstoffenthaltende Vinylverbindungen, wie Vinylpyridin, Vinylimidazol und Vinylpyrrolidon, ungesättigte Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und Krotensäure und Salze von diesen Säuren, Aminoalkylacrylate und Aminoalkylmethacrylate.

[0037] Die obigen hydrophilen Radikal-polymerisierbaren Monomere können einzeln oder als eine Kombination von einigen von diesen verwendet werden. Eine Kombination von einigen von diesen hydrophilen Monomeren mit ein oder mehreren anderen damit copolymerisierbaren Vinylmonomeren kann ebenfalls verwendet werden.

[0038] Beispiele von diesen anderen copolymerisierbaren Vinylmonomeren umfassen Vinylester, wie Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylbromid, Ester von ungesättigten Carbonsäuren, wie Methacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Methacrylat, Ethylmethacrylat und Butylmethacrylat, Vinylsilane, wie Dimethylvinylmethoxysilan und  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, und olefinische und diolefinische Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, Styrol und Butadien.

[0039] Das anionische Pfropfpolymer zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung wird durch Pfropfpolymerisieren von 100 bis 60 Gew.-% mindestens eines hydrophilen Radikal-polymerisierbaren Vinylmonomers und von 0 bis 40 Gew.-% anderer copolymerisierbarer Vinylmonomer(e) mit einer wässrigen Lösung oder Dispersion erhalten, die ein Gemisch aus 100 bis 10 Gew.-% des Wasser-kompatiblen Polyesterharzes, aus 0 bis 90 Gew.-% des wässrigen Urethanharzes und aus einem Po-ly(vinylalkohol) umfaßt.

[0040] Durch Veränderung des Verhältnisses des Wasser-kompatiblen Polyesterharzes zu dem wässrigen Urethanharz, können Folien gebildet werden, die ein ausgezeichnetes Haftvermögen zu verschiedenen Trä-

- gern aufweisen. Anteile des wasserkompatiblen Polyesterharzes unter 10 Gew.-% sind unerwünscht, da die Lichtbeständigkeit, die Wärmebeständigkeit und das Haften von Pigmenttinten beeinträchtigt werden.
- [0041] Anteile des hydrophilen Vinylmonomers unter 60 Gew.-% sind unerwünscht, da die Absorptionseigenschaften beeinträchtigt werden.
- [0042] Beim Durchführen der Polymerisation zur Erhaltung des anionischen Pflöpfpolymers kann ein herkömmliches bekanntes Verfahren verwendet werden. Beispiele davon umfassen ein Verfahren, umfassend die Zugabe eines Polymerisationsinitiators und, wenn erwünscht, einer geringen Menge an Emulgiermittel zu einer wässrigen Dispersion, die ein Gemisch aus 100 bis 10 Gew.-% des wasserkompatiblen Polyesterharzes und 0 bis 90 Gew.-% des wässrigen Urethanharzes mit einem Poly(vinylalkohol) umfaßt, allmähliche Zugabe des radikalpolymerisierbaren Vinylmonomers dazu während dem Halten der Dispersion bei 70 bis 80 °C unter Rühren, und dann Altern des Reaktionsgemisches für 2 bis 5 Stunden, um die Polymerisation zu beenden und dadurch das erfindungsgemäße anionische Pflöpfpolymer zu erhalten. Das radikalpolymerisierbare Vinylmonomer pflöpfpolymerisiert mit dem wasserkompatiblen Polyesterharz, dem wässrigen Urethanharz und dem Poly(vinylalkohol). Folglich weist dieser Bestandteil nicht nur ausgezeichnete Tintenabsorptionseigenschaften auf, sondern auch Merkmale von Polyesterharzen und Polyurethanharzen, wie Haftvermögen, Wasserbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit.
- [0043] Als Polymerisationsinitiator kann ein allgemeiner Radikalpolymerisationsinitiator verwendet werden. Beispiele davon umfassen wasserlösliche Peroxide, wie Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat und Wasserstoffperoxid, öllösliche Peroxide, wie Benzoylperoxid und t-Butylhydroperoxid, und Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril.
- [0044] Die Anteile des Poly(vinylalkohols) und des radikalpolymerisierbaren Vinylmonomers zu dem wasserkompatiblen Polyesterharz oder zu einem Gemisch aus dem wasserkompatiblen Polyesterharz und dem wässrigen Urethanharz sind so, daß die Menge des Poly(vinylalkohols) von 10 bis 500 Gewichtsteile, vorzugsweise 20 bis 300 Gewichtsteile, beträgt, und daß das radikalpolymerisierbare Vinylmonomer von 10 bis 500 Gewichtsteile, vorzugsweise 20 bis 300 Gewichtsteile, pro 100 Gewichtsteile von entweder dem wasserkompatiblen Polyesterharz oder dem wasserkompatiblen Polyesterharz/wässrigen Urethanharz-Gemisch auf Feststoffbasis, beträgt.
- [0045] Wenn die Menge des Poly(vinylalkohols) unter 10 Gewichtsteilen liegt, werden die Bildschärfe und die Tintenabsorptionseigenschaften beeinträchtigt. Wenn die Menge davon 500 Gewichtsteile übersteigt, werden die Wasserbeständigkeit und das Haftvermögen von Pigmenttinten beeinträchtigt. Wenn andererseits die Menge des radikalpolymerisierbaren Vinylmonomers unter 10 Gewichtsteilen liegt, werden die Tintenabsorptionseigenschaften beeinträchtigt. Wenn die Menge davon 500 Gewichtsteile übersteigt, werden die Wasserbeständigkeit und die Blockierungsbeständigkeit beeinträchtigt.
- [0046] Beispiele des radikalpolymerisierbaren Vinylmonomers mit einer kationischen quartären Ammoniumsalzgruppe als eine Seitenkette, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfassen Monomere mit einer quartären Ammoniumsalzgruppe wie quaternisierte Aminoalkylacrylate oder -methacrylate, beispielsweise Dimethylaminoethylmethacrylat, das mit Methylchlorid oder Dimethylschwefelsäure quaternisiert wurde, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid, Dimethylschwefelsäure, Benzylchlorid, Monochloroessigsäure oder dergleichen quaternisiert wurde, quaternisierte Acrylamido-3-methylbutyldimethylamine, Vinylbenzylammoniumsalze und Diallylammoniumsalze.
- [0047] Verwendbare Beispiele von anderen Vinylmonomeren, die mit dem radikalpolymerisierbaren Vinylmonomer mit einer kationischen quartären Ammoniumsalzgruppe als eine Seitenkette copolymerisierbar sind, sind dieselben wie diese, die hierin vorstehend aufgezählt wurden.
- [0048] In dem Copolymer von 10 bis 100 Gew.-% des radikalpolymerisierbaren Vinylmonomers mit einem kationischen quartären Ammoniumsalz als eine Seitenkette und 90 bis 0 Gew.-% anderer copolymerisierbarer Vinylmonomer(e) (nachstehend als "kationisches Copolymer" bezeichnet) werden, wenn der Anteil des radikalpolymerisierbaren Vinylmonomers mit einem kationischen quartären Ammoniumsalz als eine Seitenkette unter 10 Gew.-% liegt, die Tintenfixierung und die Tintenabsorptionseigenschaften beeinträchtigt.
- [0049] Beispiele von Verfahren, die zur Erhaltung des kationischen Copolymers verwendbar sind, umfassen herkömmliche bekannte Verfahren. Beispielsweise kann das kationische Copolymer durch Auflösen eines Polymerisationsinitiators und wenn erwünscht einer kleinen Menge eines Emulgiermittels in Wasser, durch allmähliche tropfenweise Zugabe des radikalpolymerisierbaren Vinylmonomers dazu während dem Halten der Lösung bei 70 bis 80 °C unter Rühren, und dann durch Altern des Reaktionsgemisches für 2 bis 5 Stunden, um die Polymerisation zu beenden, erhalten werden.
- [0050] Verwendbar als Polymerisationsinitiator sind Peroxide, wie Benzoylperoxid, t-Butylhydroperoxid, und Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen wie Azobisisobutyronitril und 2,2'-Azobis(amidinpropan)dihydrochlorid. Initiatoren, die eine anionische Gruppe erzeugen, wie Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat, sind unerwünscht, da die anionische Gruppe einen Komplex mit einem kationischen Monomer bildet.
- [0051] Das erfindungsgemäße kationische Copolymer weist so hohe Filmbildungseigenschaften auf, das es beim Trocknen bei Temperaturen von nicht weniger als 0 °C eine transparente Folie bildet. Das Copolymer bil-

det einen Ionenkomplex mit dem anionischen Farbstoff, der in einer Tinte enthalten ist, und zeigt daher ausgezeichnete Tintenfixierungseigenschaften.

[0052] Das modifizierte kationische Polymer zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung wird durch Mischen des oben beschriebenen kationischen Copolymers mit einem Poly(vinylalkohol) erhalten. Dieser Poly(vinylalkohol) kann der oben beschriebene sein, der einen Verseifungsgrad von 75 bis 100 % und einen Polymerisationsgrad von 500 bis 5.000 aufweist. Die Oberfläche des erfindungsgemäßen kationischen Copolymers wird aufgrund des vorherigen Mischens mit einem Poly(vinylalkohol) nicht ionisch sein, so daß das erhaltene modifizierte kationische Polymer nicht einfach einen Ionenkomplex mit dem erfindungsgemäßen anionischen Pflropfpolymer bildet, und daher dementsprechend stabil sein kann.

[0053] Das Mischungsverhältnis des kationischen Copolymers zu dem Poly(vinylalkohol) ist so, daß die Menge des Poly(vinylalkohols) 5 bis 200 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des kationischen Copolymers auf Feststoffbasis beträgt. Wenn die Menge des Poly(vinylalkohols) kleiner als 5 Gewichtsteile ist, wird das Mischen mit dem anionischen Pflropfpolymer unmöglich. Wenn die Menge des Poly(vinylalkohols) 200 Gewichtsteile übersteigt, werden die Tintenfixierung, das Haften an Substrate und das Haften von Pigmenttinten beeinträchtigt.

[0054] Die Beschichtungszusammensetzung zur Bildung der erfindungsgemäßen Tinteempfangenden Schicht wird durch Mischen des anionischen Pflropfpolymer mit dem modifizierten kationischen Polymer erhalten. Obwohl die Verfahren zum Mischen nicht besonders eingeschränkt sind, kann die stabilste Beschichtungsflüssigkeit durch ein Verfahren hergestellt werden, in dem eine wässrige Dispersion des anionischen Pflropfpolymer allmählich in eine wässrige Dispersion des modifizierten kationischen Polymers getropft wird. In der durch dieses Verfahren hergestellten Beschichtungsflüssigkeit bilden das anionische Pflropfpolymer und das kationische Polymer niemals einen Ionenkomplex, der Koagulate ergibt, und können stabil vorliegen. Der Grund dafür kann der folgende sein. Da die anionischen Polyesterharzteilchen oder die Urethanharzteilchen durch das Pflropfpolymer geschützt werden und das kationische Polymer ebenfalls von den Poly(vinylalkohol) umgeben ist, koexistieren beide Harze unabhängig voneinander als feine Teilchen in derselben Flüssigkeit ohne Adsorption oder Koagulation zu unterliegen. Es wird angenommen, daß nach dem Trocknen und der Filmbildung die Folie eine See-Insel-Struktur aufweist, in der der kationische Bestandteil mit Tintenfixierungseigenschaften als feine Teilchen in dem tintenabsorbierenden Bestandteil vorliegt. Das obige kann durch die Tatsache verstanden werden, daß diese Folie ein weitaus verbessertes Haftvermögen an Substrate und Wasserbeständigkeit als die getrennt gebildeten Folien aufweist.

[0055] Das Mischungsverhältnis des anionischen Pflropfpolymer zu dem modifizierten kationischen Polymer beträgt 50 : 50 bis 95 : 5, bezogen auf das Gewicht auf Feststoffbasis. Wenn der Anteil des modifizierten kationischen Polymers 50 Gew.-% übersteigt, treten nicht nur Druckfehler beim Drucken mit Farbstofftinten auf, sondern auch die Wasserbeständigkeit und die Fixierung der Tinten werden beeinträchtigt. Überdies ist ein derartig hoher Anteil des modifizierten kationischen Polymers der Verursacher für die Welligkeit der Polyesterfolie oder anderer Substrate nach dem Trocknen. Wenn der Anteil des modifizierten kationischen Polymers unter 5 Gew.-% liegt, ist die Tintenfixierung nicht ausreichend und die Wasserbeständigkeit wird beeinträchtigt.

[0056] Gegebenenfalls können Bestandteile nach Bedarf zu der so erhaltenen Beschichtungszusammensetzung zur Bildung der erfindungsgemäßen Tinteempfangenden Schicht zugegeben werden. Beispiele davon umfassen Harzbestandteile, wie Epoxyharze, Aminoharze, Acrylharze, Polyesterharze und Urethanharze, Vernetzungsmittel, wie Isocyanatverbindungen, Epoxyverbindungen, Carbodiimid und Silanhaftvermittler, anorganische Füllstoffe, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Talk, Kaolinton, Calciumcarbonat und Glimmer, organische Füllstoffe, wie feinporöse Teilchen von Poly(methylacrylat), Polystyrol oder Polyacrylnitril, anorganische und organische Pigmente, wie Titan- und Chromverbindungen, und herkömmlich bekannte Additive, wie Filmbildungshilfsmittel, Verdickungsmittel, Egalisierungsmittel, Antihafmittel, Antistatikmittel, UV-Absorber und Antioxidationsmittel.

[0057] Die Beschichtungszusammensetzung zur Bildung der erfindungsgemäßen Tinteempfangenden Schicht wird auf ein Substrat, das nachstehend beschrieben wird, aufgebracht und getrocknet.

[0058] Verwendbar als Substrat ist ein Formgegenstand, beispielsweise eine Kunststoffolie oder ein Druckpapier, beispielsweise ein Kunststoffpapier. Beispiele von Kunststoffolien umfassen Folien aus Polyestern, Polyethylen, Polypropylen, PVC, Polycarbonaten, Nylon, Polystyrol, Cellophan und Triacetat, während Beispiele des Kunststoffpapiers die umfassen, die aus Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol und Polyestern hergestellt wurden. Es ist ebenfalls möglich, die Zusammensetzung auf Papier, Textilien, wie gewebtes oder gestricktes Gewebe, Faserstoffe, Metalle, Holz, Keramik, Formprodukte wie Steingut, aufzutragen.

[0059] Die Beschichtungszusammensetzung zur Bildung der erfindungsgemäßen Tinteempfangenden Schicht wird im allgemeinen in Form einer Lösung oder Dispersion, bezogen auf Wasser oder hauptsächlich bezogen auf Wasser, verwendet. Die Konzentration davon beträgt vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%. Die Zusammensetzung wird auf eine oder beide Seiten eines Drucksubstrates mit einer normalen Walzenstreichmaschine, Gravurlackierer, Aufzugsrakel, Rakelauftragmaschine oder dergleichen aufgetragen und getrocknet. Die Auftragungsmenge davon beträgt nach dem Trocknen im allgemeinen 2 bis 50 µm, vorzugsweise 5 bis 30

µm, hinsichtlich der Filmdicke. Bei Textilien, Faserstoffen oder dergleichen kann das Verarbeiten durch Eintauchen durchgeführt werden.

[0060] Verwendbare Drucktinten beim Tintenstrahldrucken auf die Tinte-empfangende Schicht sind wasserbasierende oder ölbasierende Farbstofftinten und Pigmenttinten. Beim derzeitigen Tintenstrahldrucken tropft Tinte, die aus einer Düse gespritzt wird, auf die Tinte-empfangende Schicht und wird durch die Schicht absorbiert. Ein Säurefarbstoff oder Pigment in den Tintenbestandteilen wird durch das kationische Copolymer, das in der empfangenden Schicht enthalten ist, fixiert. Infolgedessen zeigt die so erhaltene Tinte-empfangende Schicht ausgezeichnetes Haften an das Substrat, ist hinsichtlich der Transparenz und des Glanzes zufriedenstellend, und ist hinsichtlich der Absorption und Trocknen von Tinten ausgezeichnet. Das Bild, das durch Tintenstrahlaufzeichnung darauf aufgezeichnet wurde, ist scharf und frei von Tintenverlauf, und ist hinsichtlich der Fixierung und Wasserbeständigkeit der Tinte zufriedenstellend. Das bedruckte Substrat weist weiterhin zufriedenstellende Lagerstabilität auf.

[0061] Die Beschichtungszusammensetzung macht die Zugabe eines Vernetzungsmittels oder dergleichen dazu nicht erforderlich, und kann grundsätzlich als Einzelflüssigkeit verwendet werden. Da nur das Auftragen und dann das Trocknen der Zusammensetzung es der erhaltenen Folie ermöglicht, die oben beschriebenen Leistungen aufzuweisen, ist eine beträchtliche Einsparung der Beschichtungskosten erreichbar.

[0062] Daher ist die Beschichtungszusammensetzung zur Bildung der Tinte-empfangenden Schichten zur Verwendung in der obigen Anwendung nützlich.

[0063] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend bezüglich der Beispiele ausführlicher beschrieben.

#### Herstellung von Wasser-kompatiblen Polyestern

[0064] [Herstellungsbeispiel 1] Unter Verwendung von Zinkacetat und Antimontrioxid als Katalysatoren wurde die Umesterung von 0,5 Mol Dimethylterephthalat, 0,45 Mol Dimethylisophthalat, 0,05 Mol Dimethyl-5-natriumsulfoisophthalat, 0,5 Mol Ethylenglykol und 0,5 Mol Neopentylglykol für 3 Stunden bei 170 bis 220 °C in einem Reaktor durchgeführt. Anschließend wurde das Innere des Reaktionssystems allmählich auf 5 mmHg über 1 Stunde während des Erwärmens desselben auf 260 °C evakuiert. Die Polykondensation wurde dann bei verminderten Druck (0,2 mmHg) durchgeführt, bis eine gegebene Viskosität erhalten wurde. Dadurch wurde das Polyesterharz A mit einem Molekulargewicht von 16.000 erhalten.

[0065] [Herstellungsbeispiel 2] In demselben Reaktor wie in Herstellungsbeispiel 1 wurden 115 Gewichtsteile Dimethylterephthalat, 75 Gewichtsteile Dimethylisophthalat, 71 Gewichtsteile Ethylenglykol und 110 Gewichtsteile Neopentylglykol zusammen mit Zinkacetat und Antimontrioxid als Katalysatoren eingebracht. Die Umesterung wurde 3 Stunden bei 140 bis 220 °C durchgeführt. Die Polykondensationsreaktion wurde dann 30 Minuten bei 240 bis 270 °C und einem verminderten Druck (10 bis 0,2 mmHg) durchgeführt. Danach wurden 15 Gewichtsteile Trimellithsäureanhydrid dazu eingebracht, um eine Additionsreaktion für 30 Minuten bei 170 bis 190 °C und normalem Druck durchzuführen. Dadurch wurde das Polyesterharz B mit einem Molekulargewicht von 5.700 und einer Säurezahl von 42 KOH-mg/g erhalten.

[0066] [Herstellungsbeispiel 3] Dieselbe Zusammensetzung wie in Herstellungsbeispiel 1 wurde umgesetzt, und das Reaktionsprodukt wurde, bevor sich die Harzviskosität erhöhte, herausgenommen. Dadurch wurde das Polyesterharz C mit einem Molekulargewicht von 2.500 erhalten.

[0067] Die oben beschriebenen Polyesterharze A und C wurden jeweils in einer Menge von 160 Gewichtsteilen in 240 Gewichtsteilen Wasser unter Rühren bei 65 bis 85 °C gleichmäßig gelöst, um wässrige Lösungen mit einer Feststoffkonzentration von 40 Gew.-% zu erhalten.

[0068] In bezug auf das oben beschriebene Polyesterharz B wurden 160 Gewichtsteile des Harzes unter Rühren bei 65 bis 85 °C in einer wässrigen Lösung gelöst, die aus einem Gemisch aus 200 Gewichtsteilen Wasser, das Ammoniakwasser in einer Menge äquivalent zu der Säurezahl des Harzes enthält, und 40 Gewichtsteilen Butyl-Cellosolve besteht, um eine wässrige Lösung mit einer Feststoffkonzentration von 40 Gew.-% zu erhalten.

#### Herstellung von anionischen Pffropfpolymeren

[0069] [Herstellungsbeispiele a bis d und Herstellungsbeispiele e bis j (Vergleich)] In einen Reaktor, der mit einem Kondensatorrohr ausgestattet ist, wurden ein Wasserkompatibles Polyesterharz, ein wässriges Urethanharz, eine wässrige Poly(vinylalkohol)-Lösung und Wasser gemäß jeder der Zusammensetzungen, die in der nachstehend angegebenen Tabelle 1 gezeigt werden, eingebracht. Stickstoffgas wurde in den Reaktor für 20 Minuten eingespeist, um Sauerstoff ausreichend zu entfernen. Danach wurde ein Initiator zugegeben und die Inhalte wurden auf 70 bis 80 °C erwärmt. Ein oder zwei Radikal-polymerisierbare Vinylmonomere wurden über 1 Stunde tropfenweise zugegeben, und das erhaltene Gemisch wurde bei der Temperatur 3 Stunden gealtert, um ein anionisches Pffropfpolymer zu erhalten.

"e" ist ein Beispiel, für das ein Wasser-kompatibler Polyester mit einem Molekulargewicht unter 4.000 verwen-

det wurde.

"f" ist ein Beispiel eines anionischen Pflropfpolymers, das keinen Poly(vinylalkohol) enthält.

"g" ist ein Beispiel eines anionischen Pflropfpolymers, in dem die Po-ly(vinylalkohol)menge über 500 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Wasserkompatiblen Polyesterharzes betrug.

"h" ist ein Beispiel eines anionischen Pflropfpolymers, in dem der Anteil des hydrophilen Vinylmonomers in allen Vinylmonomeren unter 60 Gew.-% lag.

"i" ist ein Beispiel eines anionischen Pflropfpolymers, in dem der Anteil des Vinylmonomers über 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Wasser-kompatiblen Polyesterharzes lag.

"j" ist ein Beispiel, in dem die Menge des Wasser-kompatiblen Polyesterharzes unter 10 Gew.-% lag.

[0070]

Tabelle 1

	Herstellungsbeispiel				Herstellungsbeispiel (Vergleich)					
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Wässrige Lösung von Polyesterharz A	25	17,5				17,5			11,25	1,25
Wässrige Lösung von Polyesterharz B			25	10			4	10		
Wässrige Lösung von Polyesterharz C					17,5					
Aron Neotan UE-1300* <sup>1</sup>		7,5		11,25	7,5	7,5		11,25		20
10 % Gohsenol GH-17* <sup>2</sup>	25	25	25	40	25		93,8	25	10	40
Hydroxyethylmethacrylat	5	5			5	5	2			5
Acrylsäure			3,5	3,5				0,5	25	
Butylmethacrylat			1,5	1,5				1,5		
Kaliumpersulfat	0,2	0,2			0,2	0,2	0,2			0,2
Ammoniumpersulfat			0,2	0,2				0,2	0,2	
Wasser	44,8	44,8	44,8	35,55	44,8	69,8		51,55	53,55	33,55

\*<sup>1</sup>: Wässriges Urethan, hergestellt von Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.; NV,

40 %

\*<sup>2</sup>: Poly(vinylalkohol), hergestellt von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.; Verseifungsgrad 86,5 bis 89 %; Polymerisationsgrad 1.700.

[0071] [Herstellungsbeispiel k (Vergleich)] Einhundert Gewichtsteile der wässrigen Dispersion eines im Herstellungsbeispiel f erhaltenen anionischen Pflropfpolymers wurden mit 25 Gewichtsteilen von 10 % Gohsenol GH-17 gemischt. (Ein Beispiel, in dem ein Poly(vinylalkohol) nach Beendigung der Polymerisation gemischt wird)

#### Herstellung von modifizierten kationischen Polymeren

[0072] [Herstellungsbeispiele i und ii und Herstellungsbeispiele iii, iv und v (Vergleich)] In einen Reaktor, der mit einem Kondensatorrohr ausgestattet ist, wurden Wasser und ein Emulgiermittel gemäß jeder der Zusammensetzungen, die in der nachstehend angegebenen Tabelle 2 gezeigt werden, eingebracht. Stickstoffgas wurde in den Reaktor 20 Minuten eingespeist, um Sauerstoff ausreichend zu entfernen. Anschließend wurde ein Initiator zugegeben und die Inhalte wurden auf 70 bis 80 °C erwärmt. Radikal-polymerisierbare Vinylmonomere wurden über 2 Stunden tropfenweise zugegeben, und das erhaltene Gemisch wurde bei der Temperatur 3 Stunden gealtert und dann abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde eine wässrige Po-ly(vinylalkohol)-Lösung

damit gemischt, um ein modifiziertes kationisches Polymer zu erhalten.

"iii" ist ein Beispiel, in dem der Anteil des Vinylmonomers mit einem kationischen quartären Ammoniumsalz in den gesamten Vinylmonomeren unter 10 Gew.-% liegt.

"iv" ist ein Beispiel, in dem der Anteil des Poly(vinylalkohols) unter 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des kationischen Copolymers liegt.

"v" ist ein Beispiel, in dem der Anteil des Poly(vinylalkohols) über 200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des kationischen Copolymers liegt.

Tabelle 2

	Herstellungsbeispiel		Herstellungsbeispiel (Vergleich)		
	i	ii	iii	iv	v
Wasser	67,76	67,76	67,76	67,76	67,76
Nonion NS-230 (nicht ionisches Emulgiermittel, hergestellt von Nippon Oil & Fats Co., Ltd.)	2	2	2	2	2
Quaternisiertes Dimethylaminoethylmethacrylat	10		1	10	10
Quaternisiertes Dimethylaminopropylacrylamid		20			
Methylmethacrylat	15	10	15	15	15
Butylmethacrylat	5		14	5	5
2,2'-Azobis(amidinopropan) dihydrochlorid	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Gohsenol NM-14, 10%ige wässrige Lösung (Poly(vinylalkohol), hergestellt von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.; Verseifungsgrad 99 %; Polymerisationsgrad 1.400)	50	50	50	10	800
<b>Gesamt (Gewichtsteile)</b>	<b>150</b>	<b>150</b>	<b>150</b>	<b>110</b>	<b>900</b>

Herstellung von Beschichtungsmaterialien zur Bildung der Tinte-empfangenden Schicht

[0073] Beschichtungsmaterialien zur Bildung der Tinte-empfangenden Schicht wurden durch Mischen eines anionischen Pflöpfpolymers und eines modifizierten kanonischen Polymers gemäß jeder Kombination und dem Anteil, die in Tabelle 3 gezeigt werden, erhalten. Das anionische Pflöpfpolymer und das modifizierte kanonische Polymer wurden gemischt, nachdem sie mit Wasser eingestellt worden sind, um so einen Feststoffgehalt von 12 Gew.-% aufzuweisen. Das Verfahren, das zum Mischen verwendet wurde, umfaßte das Einbringen des modifizierten kanonischen Polymers in einen Mischbehälter, allmähliche Zugabe des anionischen Pflöpfpolymers unter Rühren über 30 Minuten dazu, und kontinuierliches Rühren des erhaltenen Gemisches für 1 Stunde nach der Zugabe des gesamten Pflöpfpolymers, um ein Beschichtungsmaterial zu erhalten. In dem Vergleichsbeispiel 9 trat jedoch Koagulation während dem Mischen auf, so daß es unmöglich war, ein stabiles Beschichtungsmaterial herzustellen. Vergleichsbeispiel 12 ist ein Beispiel, in dem ein anionisches Pflöpf-

polymer allein verwendet wurde.

Tabelle 3

	Beispiel						Vergleichsbeispiel											
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(1)	a	b	c	d	a	b	e	f	g	h	i	j	k	a	a	b	b	d
(2)	i	i	i	i	ii	ii	i	i	i	i	ii	ii	ii	iii	iv	v	i	-
(1)	65	80	60	60	95	90	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	30	100
(2)	35	20	40	40	5	10	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	70	0

(1): anionisches Pfropfpolymer

(2): modifiziertes kationisches Polymer

Beschichtungsmaterial-Auftragungsbeispiele und Leistungsbewertung

### 1. Beispiele zur Auftragung auf Polyesterfolie

[0074] Eine biaxial gestreckte Polyesterfolie mit einer Dicke von 100 µm wurde mit jedem der oben beschriebenen Beschichtungsmaterialien (Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiele 1 bis 12) in einer Beschichtungsdicke von 10 µm auf Trockenbasis beschichtet, und die Beschichtung wurde bei 100 °C 5 Minuten getrocknet. Die erhaltenen bearbeiteten Filme wurden den folgenden Tests unterzogen.

#### 1) Haften an Polyesterfolie

Gemäß des Gitterschnittband-Testverfahrens (JIS K 5400 8.5.2) (cross-cut tape test method) wurde ein druckempfindliches Cellophanband auf die bearbeitete Oberfläche aufgetragen und dann schnell in 180 ° Richtung abgezogen. Danach wurde die Harzretention gemessen.

O: Retention, 100 %.

□: Retention, 99 bis 80 %.

X: Retention, 79 %.

#### 2) Blockierungswiderstand

Die bearbeitete Oberfläche wurde auf die nicht bearbeitete Oberfläche aufgebracht und eine Belastung von 1 kg/cm<sup>2</sup> wurde darauf ausgeübt. Den gestapelten Schichten wurde es ermöglicht, 24 Stunden unter den Bedingungen von 40 °C und 90 RH zu stehen, und sie wurden dann voneinander abgelöst, um den Blockierungswiderstand bezogen auf die Leichtigkeit oder Schwierigkeit des AblöSENS zu bewerten.

O: Kein Widerstand beim Ablösen.

□: Leichter Widerstand.

X: Beträchtlicher Widerstand.

#### 3) Transparenz

Der Trübungsgrad der beschichteten Oberfläche wurde optisch bewertet.

O: Vollständig transparent.

□: Leicht trüb.

X: Vollständig opak.

#### 4) Bildschärfe

Farbtintenstrahldrucker BJC-400J, hergestellt von Canon Inc., wurde verwendet, um das Drucken auf der bearbeiteten Oberfläche durchzuführen. Das gedruckte Bild wurde optisch geprüft, um den Tintenverlauf, den Farbton und die Dichte zu bewerten.

O: Kein Tintenverlauf, scharfes Bild.

X: Tintenverlauf.

#### 5) Tintendurchlässigkeit und Trocknungseigenschaften

Die Zeit wurde gemessen, die für ein gedrucktes Bild erforderlich ist, um keine Tintenübertragung auf ein Filterpapier zu verursachen, das für 5 Sekunden unter einer Belastung von 40 g/cm<sup>2</sup> gegen das Bild gedrückt wurde.

O: Die Tinte durchdringt in 30 Sekunden, wobei sie keine Klebrigkeit hinterläßt.

X: Die Tinte dringt in 30 Sekunden nicht vollständig durch und bleibt klebrig.

#### 6) Tintenfixierung

Ein gedrucktes Bild wurde für 1 Tag stengelassen, und ein Wassertropfen wurde mit einer Pipette auf das

Bild getropft. Nach 10 Sekunden wurde eine Belastung von 40 g/cm<sup>2</sup> auf das aufgetropfte Wasser ausgeübt, das dann mit einem Seidenpapier weggewischt wurde. Der Grad der Tinten- und Filmretention wurde bewertet.

O: Es wurde fast keine Tinte entfernt.

□: Tinte wurde entfernt, aber der Film blieb.

X: Sowohl die Tinte als auch der Film wurden entfernt.

#### 7) Welligkeit

Eine bearbeitete Folie wurde in einen Overheadprojektor gelegt und die Projektion wurde durchgeführt, um die Folie auf Wärmekräuselung zu überprüfen.

O: Keine Welligkeit.

X: Gewellt.

#### 8) Haftung von Pigmenttinte

Farbtintenstrahldrucker DJ-850C, hergestellt von Hewlett-Packard Co., wurde verwendet, um das Drucken mit einer schwarzen Tinte, die eine Pigmenttinte war, durchzuführen. Die Haftung des bedruckten Teils wurde durch das Gitterschnittband-Testverfahren überprüft.

O: Es wurde fast keine Tinte entfernt.

X: Ein beträchtlicher Anteil der Tinte wurde entfernt.

[0075] Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 gezeigt. Demnach zeigten die Beispiele 1 bis 6 zufriedenstellende Leistungen hinsichtlich aller Punkte einschließlich der Tintenfixierung. Im Gegensatz dazu zeigten die Vergleichsbeispiele 1 bis 12 unzureichende Leistungen.

Tabelle 4

	Beispiel						Vergleichsbeispiel											
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Haftung an PET-Film	O	O	O	O	O	O	□	O	X	O	O	O	O	O	-	X	□	O
Blockierungs- widerstand	O	O	O	O	O	O	X	O	O	O	X	O	O	O	-	O	O	O
Transparenz	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X	O	-	O	O	O
Bildschärfe	O	O	O	O	O	O	O	X	O	X	O	O	O	X	-	O	X	O
Tintendurchlässigkeit und Trocknungs- eigenschaften	O	O	O	O	O	O	O	X	O	X	O	O	O	X	-	O	O	X
Tintenfixierung und Wasserbeständigkeit	O	O	O	O	O	O	X	O	X	O	X	O	X	□	-	X	X	X
Welligkeit	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	-	O	X	O
Haftung von Pigmenttinte	O	O	O	O	O	O	X	O	X	O	O	X	O	O	-	X	O	O

### 2. Beispiele zur Auftraugung auf Kunststoffpapier

#### 2-1 Beispiel zur Auftragung auf Polypropylen-Kunststoffpapier

[0076] Zu dem Beschichtungsmaterial von Beispiel 1 wurde Finesil X-37 (fein disperses Siliciumdioxid, hergestellt von Tokuyama Soda Co., Ltd.; Sekundär-Teilchendurchmesser 3,7 µm) in einer Menge von 0,2 % auf Feststoffbasis zugegeben. Nachdem die zwei Bestandteile ausreichend gemischt wurden, wurde das erhaltene Gemisch auf Yupo FPG-130 (hergestellt von Oji-Yuka Synthetic Paper Co., Ltd.) in einer Beschichtungsdicke von 10 µm auf Trockenbasis aufgetragen und dann bei 80 °C 3 Minuten getrocknet. Dadurch wurde ein beschichteter Film mit zufriedenstellendem Glanz und einem hochwertigen Anfühlungsvermögen erhalten. Das Drucken darauf wurde mit dem Farbtintenstrahldrucker DJ850C, hergestellt von Hewlett-Packard Co., durchgeführt. Als Ergebnis wurden zufriedenstellende Druckfähigkeit und Tintenfixierung erhalten.

## 2-2 Beispiel zur Auftragung auf Polyester-Kunststoffpapier

[0077] Dasselbe Beschichtungsmaterial wie in 2-1 wurde auf ein Polyester-Kunststoffpapier in derselben Weise wie in 2-1 aufgetragen. Dadurch wurde ein beschichteter Film mit zufriedenstellendem Glanz und verringerter Welligkeit erhalten. Der beschichtete Film wurde hinsichtlich der Leistungen in derselben Weise wie in 2-1 bewertet. Als Ergebnis wurden zufriedenstellende Leistungen wie in 2-1 erhalten.

## 3. Beispiele zur Auftragung auf Papiere

### 3-1 Beispiel zur Auftragung auf hochwertigem Papier (beschichtetes Papier)

[0078] Zu dem Beschichtungsmaterial von Beispiel 2 wurde Cal-Lite KT (Calciumcarbonat, hergestellt von Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd.; Sekundär-Teilchendurchmesser 2,0  $\mu\text{m}$ ) in einer Menge von 0,5 % auf Feststoffbasis zugegeben. Nachdem die zwei Bestandteile ausreichend gemischt wurden, wurde ein hochwertiges Papier, das nicht dem Streichgießverfahren unterzogen wurde, mit dem erhaltenen Gemisch in einer Dicke von 15  $\mu\text{m}$  auf Trockenbasis beschichtet, und die Beschichtung wurde bei 80 °C 3 Minuten getrocknet. Das Drucken darauf wurde unter Verwendung von Picty 300 (Farbtintenstrahldrucker, hergestellt von NEC Corp.) in dem Photodruckmodus durchgeführt. Als Ergebnis wurde ein hochwertiges scharf gedrucktes Muster erhalten, das ohne Tintenverlauf oder Scheckigkeit war, und das im Glanz zu den gedruckten Mustern, die dem Streichgießverfahren unterworfen wurden, gleich war.

### 3-2 Beispiel zur Auftragung auf andere Papiere

[0079] Ein Informationsaufzeichnungspapier, Pappe, Wellpappe und Standardpapier wurden mit demselben Beschichtungsmaterial wie in 3-1 in derselben Weise wie in 3-1 beschichtet. Standardpapier wurde ebenfalls durch Eintauchen beschichtet. Das Drucken darauf wurde in derselben Weise wie in 3-1 durchgeführt. Als Ergebnis wurden zufriedenstellende Druckergebnisse erhalten.

## 4. Beispiel zur Auftragung auf Faserstoffe

[0080] Ein Polyethylen-Faserstoff und ein Polyester-Faserstoff wurden jeweils mit dem Beschichtungsmaterial von Beispiel 3 in einer Abscheidungsmenge von 12 g/cm<sup>2</sup> auf Trockenbasis beschichtet, und die Beschichtung wurde bei 80 °C 3 Minuten getrocknet. Das Drucken darauf wurde unter Verwendung von Picty 300 im Photodruckmodus durchgeführt. Als Ergebnis wurden zufriedenstellende Druckergebnisse erhalten.

## 5. Beispiel zur Auftragung auf andere Folien

[0081] Eine weiche PVC-Folie, Polycarbonatfolie und Polystyrolfolie wurden jeweils mit dem Beschichtungsmaterial von Beispiel 3 in einer Beschichtungsdicke von 8  $\mu\text{m}$  auf Trockenbasis beschichtet, und die Beschichtung wurde bei 80 °C 2 Minuten getrocknet. Im Hinblick auf das weiche PVC wurde das Beschichtungsmaterial von Beispiel 3 nach der Auftragung von Pesuresin A-124S (modifiziertes Polyesterharz, hergestellt von Takamatsu Oil & Fat Co., Ltd.) in einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  zur Verhinderung des Ausblutens von Weichmachern aufgetragen. Das Drucken darauf wurde unter Verwendung von Picty 300 im Photodruckmodus durchgeführt. Als Ergebnis wurden zufriedenstellende Druckergebnisse erhalten. Die Tintenfixierung war ebenfalls zufriedenstellend.

## 6. Beispiel zur Auftragung auf Textilprodukte

[0082] Ein 100%iges Baumwollgewebe, 100%iges Baumwollgestrick, Polyester/Baumwolle (65/35) gemischtes Gewebe, 100%iges Polyestergewebe, 100%iges Nylongewebe und 100%iges Wollgewebe wurden als Substratgewebe verwendet. Das Polyestergewebe war eines, das mit SR-1000 (Hydrophiliermittel für Polyester; hergestellt von Takamatsu Oil & Fat Co., Ltd.) hydrophilisiert worden ist, und das Nylongewebe war eines, das mit Lanogen KRN-6 (Hydrophiliermittel für Nylons; hergestellt von Takamatsu Oil & Fat Co., Ltd.) hydrophilisiert worden ist.

[0083] Die Substratgewebe wurden jeweils mit dem Beschichtungsmaterial von Beispiel 1 in einer Beschichtungsmenge von 15 g/m<sup>2</sup> auf Trockenbasis rakelbeschichtet, und die Beschichtung wurde bei 100 °C 5 Minuten getrocknet, um behandeltes Gewebe zu erhalten. Jedes Substratgewebe wurde dann dem Tintenstrahldrucken und dann einem allgemeinen Färbungsschritt unterworfen, der für den Farbstoff und das Substratgewebe geeignet ist. Dadurch wurden gefärbte Produkte erhalten. Die erhaltenen gefärbten Produkte waren ohne Tintenverlauf, ausgezeichnet im Farbton und der Dichte, zufriedenstellend in der Waschbarkeit und ebenfalls

ausgezeichnet in der Licht- und Wärmebeständigkeit.

#### 7. Beispiel der empfangenden Schicht, die ebenfalls als Ankerbeschichtung zum Rückdrucken dient

[0084] Eine transparente 100- $\mu$ m-Polyesterfolie wurde mit dem Beschichtungsmaterial von Beispiel 1 in einer Dicke von 3  $\mu$ m auf Trockenbasis beschichtet, und die Beschichtung wurde bei 120 °C 1 Minute getrocknet. Ein Beschichtungsmaterial zum Rückdrucken (ein Acrylharz, das feinporöse Teilchen enthält) wurde in einer Dicke von 15  $\mu$ m auf Trockenbasis darauf aufgetragen, und die Beschichtung wurde bei 120 °C 3 Minuten getrocknet, um eine Folie zum Rückdrucken herzustellen. Getrennt von dem obigen wurde das Beschichtungsmaterial zum Rückbeschichten allein auf dieselbe Polyesterfolie in einer Dicke von 15  $\mu$ m aufgetragen, um eine beschichtete Folie herzustellen. Diese beiden beschichteten Folien wurden hinsichtlich der Leistungen verglichen. Die Folie mit einer Ankerbeschichtung, die aus dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterial gebildet wurde, war ausgezeichnet hinsichtlich des Haftvermögens, der Wasserbeständigkeit, der Druckfähigkeit und der Lichtdurchlässigkeit gegenüber der Folie ohne Ankerbeschichtung.

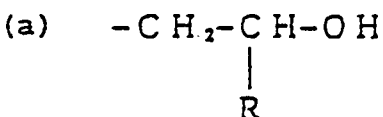
[0085] Wie oben beschrieben, zeigte die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung zufriedenstellendes Haften selbst an hydrophobe Drucksubstrate und zufriedenstellende Druckfähigkeit beim Tintenstrahldrucken. Außerdem beeinträchtigt die Zusammensetzung nicht die Transparenz von Substraten und ist ebenfalls zufriedenstellend hinsichtlich der Fixierung und der Wasserbeständigkeit von Tinten.

[0086] Daher wurde durch das Auftragen der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung auf ein Drucksubstrat ein scharf gedrucktes Muster ohne Tintenverlauf und das hinsichtlich der Tintenfixierung und Wasserbeständigkeit zufriedenstellend ist, durch Tintenstrahldrucken erhalten. Die Zusammensetzung ist daher zur Verwendung bei der Herstellung von Tintenstrahlaufzeichnungsfolien ausgesprochen geeignet.

### Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Tinte-empfangenden Schicht, umfassend: ein anionisches Pfpfopolymer (1), erhalten durch Pfpfopolymerisieren (C) von 100 bis 60 Gew.-% mindestens eines hydrophilen Radikal-polymerisierbaren Vinylmonomers und von 0 bis 40 Gew.-% anderer copolymerisierbarer Vinylmonomer(e) in einer wässrigen Lösung oder einer Dispersion, umfassend ein Gemisch von (A) von 100 bis 10 Gew.-% eines Wasser-kompatiblen Polyesterharzes mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 bis 30000, das Sulfonsäuresalzgruppen oder Carbonsäuresalzgruppen in dem Polyesterharz enthält, und von 0 bis 90 Gew.-% eines wässrigen Urethanharzes und (B) einem Poly(vinylalkohol) mit einem Verseifungsgrad von 75 bis 100% und einem Polymerisationsgrad von 500 bis 5000; und ein modifiziertes kationisches Polymer (2), erhalten durch Mischen (D) eines Copolymers aus 10 bis 100 Gew.-% mindestens eines Radikal-polymerisierbaren Vinylmonomers mit einer kationischen quartären Ammoniumsalzgruppe als eine Seitenkette und von 90 bis 0 Gew.-% anderer copolymerisierbarer Vinylmonomer(e) mit (E) einem Poly(vinylalkohol) mit einem Verseifungsgrad von 75 bis 100% und einem Polymerisationsgrad von 500 bis 5000; wobei in dem anionischen Pfpfopolymer (1) die Menge der vorstehenden Komponente (B) von 10 bis 500 Gewichtsteile und die Menge der vorstehenden Komponente (C) von 10 bis 500 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorstehenden Komponente (A) auf Feststoffbasis, beträgt; wobei in dem modifizierten kationischen Polymer (2) die Menge der vorstehenden Komponente (E) von 5 bis 200 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der vorstehenden Komponente (D) auf Feststoffbasis, beträgt und wobei das Mischungsverhältnis der vorstehenden Komponente (1) zu der vorstehenden Komponente (2) von 50:50 bis 95:5, bezogen auf das Gewicht auf Feststoffbasis, beträgt.

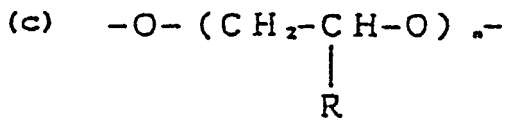
2. Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Tinte-empfangenden Schicht nach Anspruch 1, wobei das verwendete hydrophile Radikalpolymerisierbare Vinylmonomer eines mit einer hydrophilen Gruppe ist, die durch eine der folgenden chemischen Formeln (a) bis (f) dargestellt ist:



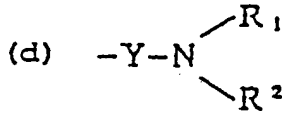
wobei -R -H oder -CH<sub>3</sub> ist,

(b) -COOX

wobei X H, ein Alkalimetall oder ein Amin ist,



wobei -R H oder CH<sub>3</sub> ist und wobei n eine positive ganze Zahl ist,

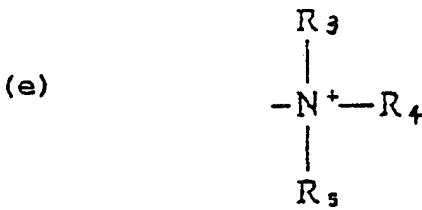


wobei -Y



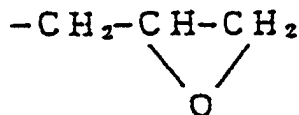
oder -CH<sub>2</sub>- ist und

-R<sub>1</sub> oder -R<sub>2</sub> jeweils -H, -CH<sub>3</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>OH-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-A der oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-B ist, mit der Maßgabe, daß n 1 oder 2 ist, m 2 oder 3 ist, A -SO<sub>3</sub>D-, -COCH<sub>3</sub>-, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> ist, d -H oder ein Alkalimetallsalz ist, und B -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> ist, und daß R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> aneinander gebunden sein können, um einen heterocyclischen Ring zu bilden,



wobei -R<sub>3</sub>, -R<sub>4</sub> und -R<sub>5</sub> jeweils -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sind,

(f)



3. Beschichtungszusammensetzung für die Bildung einer Tinte-empfangenden Schicht nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Anteile auf Feststoffbasis von (A) von 100 bis 10 Gew.-% von dem Wasser-kompatiblen Polyesterharz und von 0 bis 90 Gew.-% von dem wässrigen Urethanharz, (B) von dem Poly(vinylalkohol) und (C) von dem Radikal-polymerisierbaren Vinylmonomer derart sind, daß die Mengen der Inhaltsstoffe (B) und (C) von 10 bis 500 Gewichtsteile bzw. von 10 bis 500 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile von Inhaltsstoff (A), betragen; die Anteile auf Feststoffbasis von (D) von dem Copolymer aus mindestens einem Radikal-polymerisierbaren Vinylmonomer mit einer kationischen quartären Ammoniumsalzgruppe als eine Seitengruppe und anderen copolymerisierbaren Vinylmonomer(en) und (E) von dem Poly(vinylalkohol) derart sind, daß die Menge von Inhaltsstoff (E) von 5 bis 200 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile von Inhaltsstoff (D), beträgt, und die Anteile auf Feststoffbasis (1) von dem anionischen Pflöppolymer und (2) von dem modifizierten kationischen Polymer derart sind, daß das Verhältnis der Menge von Inhaltsstoff (1) zu dem von Inhaltsstoff (2) von 50:50 bis 95:5, bezogen auf das Gewicht, beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen