

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 81108066.2

⑤① Int. Cl.³: **B 41 M 5/12**

⑲ Anmeldetag: 08.10.81

③① Priorität: 24.11.80 DE 3044119

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.06.82 Patentblatt 82/22

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: Hoffmann, Dietrich
Assenheimer Strasse 9
D-6701 Roedersheim-Gronau(DE)

⑦② Erfinder: Segnitz, Adolph, Dr.
Erdölraffinerie Salzbergen Postfach 20
D-4441 Salzbergen(DE)

⑤④ Farbbildner entwickelnde Beschichtungen.

⑤⑦ Farbbildner entwickelnde Beschichtung aus (a) einem Isobutyraldehyd-Phenolharz-Novolak, (b) einem festen aliphatischen Alkohol mit 16 bis 18 C-Atomen und gegebenenfalls (c) für Carbondruck üblichen Wachsen. Der Anteil an (b) beträgt 10 bis 200 Gew.%, bezogen auf (a).

EP 0 052 729 A2

Farbbildner entwickelnde Beschichtungen

Die Erfindung betrifft eine Farbbildner entwickelnde Beschichtung zur Herstellung von druckempfindlichen Durchschreibe- oder Aufzeichnungspapieren, die in Form einer Schmelze aufgebracht werden kann.

Für die Herstellung von Farbbildner entwickelnden Schichten (CF-Schichten) werden im wesentlichen zwei Stoffgruppen verwendet: aktive Clays und Phenolharze. Diese Mittel werden in der Regel aus wäßriger Phase vollflächig auf den Träger gestrichen oder aus lösemittelhaltiger Phase auf den Träger gedruckt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Farbbildner entwickelnde Beschichtung auf der Basis von Phenolharz-Novolak zu entwickeln, die ohne Nachteil für den Träger nur an den benötigten Stellen aufgebracht werden kann und die farbstarke Durchschriften liefert.

Es wurde gefunden, daß eine mit Farbbildnern farbstarke Durchschriften liefernde Beschichtung auf der Basis von Phenolharz-Novolak vorliegt, wenn die Beschichtung (a) ein Isobutyraldehyd-Phenolharz-Novolak, (b) einen bei Raumtemperatur festen aliphatischen Alkohol mit 16 bis 18 C-Atomen und (c) gegebenenfalls für Carbondruck übliche Wachse enthält, wobei der Anteil des Alkohols (b) 10 bis 200 Gew.%, bezogen auf das Harz (a), beträgt.

Die erfindungsgemäße Beschichtung hat den Vorteil, daß diese in Form einer Schmelze vollflächig oder zonenweise unter Verwendung von üblichen Heißcarbonwerken auf das Trägermaterial aufgebracht werden kann. Abrasion, wie sie bei Verwendung von aktiven Clays auftritt, tritt nicht auf.

Noe/P

Als bei Raumtemperatur feste aliphatische Alkohole (b) mit 16 bis 18 C-Atomen kommen für die Beschichtungsmassen gemäß der vorliegenden Erfindung Octadecanol, Heptadecanol, vorzugsweise Hexadecanol (Cetylalkohol) in Betracht.

5

Der Anteil des Alkohols beträgt 10 bis 200 Gew.-%, bezogen auf das Harz. Vorzugsweise werden 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Harz, angewendet. Alkohole mit weniger als 16 C-Atomen sind ebenso wie Alkohole mit mehr als 18 C-Atomen für die Beschichtung gemäß der vorliegenden Erfindung nicht zweckmäßig. Erstere verdampfen aus der Wachsschmelze, wodurch diese hart wird. Das Harz scheidet sich aus, d.h. die Schmelze wird heterogen.

10

Als Harze (a) kommen für die erfindungsgemäße Beschichtung Novolak-Harze in Betracht, die durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Phenol erhalten werden. Die Herstellung dieser Harze wird in den DE-OS 28 05 763 und der deutschen Patentanm. P 30 39 360.3 beschrieben. Die Harze haben Erweichungspunkte zwischen 100 und 150°C, vorzugsweise zwischen ungefähr 110 und 125°C (bestimmt nach DIN 53 180). Die Säurezahl ist null und die OH-Zahl liegt um 340. Die Harze sind in den in Druckfarben üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln wie Alkoholen, Estern, Ketonen und Toluol gut löslich. Die Harze sind außerdem auch in Alkoholen mit 14 bis 18 C-Atomen löslich.

20

25

Die mit der Schmelze aus Isobutyraldehyd-Phenol-Novolak und festen aliphatischen Alkoholen erhaltenen Schichten sind zur Farbentwicklung von Farbbildnern gut geeignet.

30

So erhält man mit Farbbildnern des Typs Kristallviolett-lakton intensive Durchschriften. Auch mit Farbbildnern vom Typ asymmetrischer Fluorane erhält man farbstarke Durchschriften. Man erhält in allen Fällen farbstarke Durchschriften, wenn

35

der Farbbildner auch in dem festen Alkohol gut löslich ist.

5 Aus Kostengründen und aus Gründen der Viskosität, werden dieser Schmelze in der Regel niedrig schmelzende und dünnflüssige Schmelzen gebende Wachse zugegeben, z.B. helles Paraffin mit Erweichungspunkten von 50 bis 80°C oder Esterwachse. Im allgemeinen beträgt das Verhältnis Wachs : (Harz + fester aliphatischer Alkohol) = 1,2 bis 0,8 : 0,8 bis 1,2.

10

Das erfindungsgemäß zu verwendende Phenol-Isobutyraldehyd-Harz ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffwachsen und in Esterwachsen nicht löslich. Wird das Phenolharz in diesen Medien dispergiert und auf Papier aufgebracht, dann reagiert das Harz nur langsam mit gelösten Farbbildnern, wie 15 Kristallviolett-lacton oder schwarzen Farbbildnern. Dabei werden nur farbschwache Farbtöne erhalten. Dagegen wird das Phenol-Isobutyraldehyd-Harz in Wachsschmelzen leicht verteilbar, wenn das Harz vorher zusammen mit einem bei Raumtemperatur festen langkettigen Alkohole geschmolzen wird und diese Schmelze der Wachsschmelze zugefügt wird. Man erhält so eine homogene, gut verarbeitbare 20 Wachsschmelze. Wird diese Schmelze nach dem Heißcarbonverfahren auf den Träger, vorzugsweise auf Papier aufgebracht, dann erhält man mit CB-Papier, d.h. mit Papier, das auf der 25 Unterseite mit Farbbildnerlösung enthaltenden Mikrokapseln beschichtet ist, farbstarke Durchschriften.

Mischungen aus Wachs, Phenol-Isobutyraldehyd-Harz und Alkoholen mit mehr als 18 C-Atomen sind zwar noch homogen 30 und können auch noch gut aufgebracht werden. Jedoch erhält man mit dieser Beschichtung bereits eine wesentlich geringere Farbtiefe und langsamere Farbentwicklung als in Gegenwart von z.B. Hexadecanol.

35

Durch den Zusatz von weiteren als Elektronenacceptoren für Farbbildner geeigneten Stoffen wie Montmorillonit kann die Farbentwicklung und die Intensität der Durchschrift gesteigert werden.

5

Die Wachsmasse kann weiterhin in bekannter Weise modifiziert werden. So kann z.B. durch Zusatz von PE-Wachs die Härte der Wachsschicht und die Viskosität der Wachsmasse erhöht werden und so auf die für die Beschichtung erforderlichen optimalen Eigenschaften eingestellt werden.

10

Die Schmelze aus Wachs, dem festen aliphatischen Alkohol und dem Harz und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen wird nach dem in der Bürobedarfsindustrie angewendeten Heißcarbonverfahren auf das Trägermaterial, vorzugsweise auf Papier, aufgebracht. Der Auftrag kann vollflächig oder auch zonenweise erfolgen. Die Auftragsgeschwindigkeit kann bis zu etwa 400 m/min betragen.

15

Die Auftragsmenge beträgt 0,5 bis 5 g/m², vorzugsweise 1,0 bis 3,0 g/m². Dabei ist wesentlich, daß die Trägeroberfläche mit einer geschlossenen, nicht zu dicken Beschichtung versehen ist.

20

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung zusätzlich erläutern. Die Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

25

30

35

Beispiel 1

50 Teile Isobutyraldehyd-Phenol-Novolak (hergestellt nach DE-OS 28 05 763, Beispiel 3) werden geschmolzen und in die 110°C warme Schmelze 50 Teile Cetylalkohol eingetragen. Man erhält eine rote homogene Schmelze. Diese Masse hat einen Erweichungspunkt von 35 bis 38°C (DIN 53 181, Kapillarverfahren).

10 Zu 50 Teilen der Schmelze werden 50 Teile Paraffin hell gegeben und die Mischung homogen gerührt.

Die Beschichtungsmasse wurde mit einem Heißcarbonwerk auf Papier als Träger aufgebracht. Auftragsgewicht: 2,5 g/m² entsprechend 0,6 g Harz/m².

Die CF-Schichten wurden mit einem Träger, der auf der Rückseite mit Kristallviolett-lakton enthaltenden Kapseln beschichtet ist, auf Durchschreibeleistung geprüft. Es wurden in beiden Fällen Durchschriften erhalten, deren Intensität nur wenig geringer war als bei handelsüblichem CF-Papier, das nach dem Streichverfahren beschichtet worden war.

25 Praktisch das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn anstelle des vorstehend angegebenen Harzes die der Beispiele 1, 2, 10 oder 11 der DE-OS 28 05 763 verwendet werden.

Beispiel 2

30

Zur Ermittlung des optimalen Verhältnisses von Harz zu festem aliphatischen Alkohol wurden Harz-Cetylalkoholgemische aufgebracht. Mit den so erhaltenen Beschichtungen wurden Durchschriften hergestellt und deren Intensität beurteilt:

35

Beispiel	2.1	2.2	
Novolak-Harz ¹⁾	82,5	82,0	Teile
Octadecanol	-	-	
Hexadecanol	-	82,0	

5

Intensität der Durchschrift (IG)

16 31

1) hergestellt nach DE-OS 28 05 763, Beispiel 2

10

Beispiel	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11	
Novolac-Harz ²⁾	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	Teile
Hexadecanol	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	"
Intensität der Durch- schrift (IG)	24	28	31	32	35	32	29	24	24	

15

20 2) hergestellt nach DE-OS 28 05 763, Beispiel 3.

Das Optimum in der Intensität der Durchschrift liegt bei Mischungen vor, die aus 10 bis 67 % Hexadecanol und 90 bis 33 % Harz bestehen (entsprechend 10 bis 200 Gew.-% Hexadecanol bezogen auf das Harz).

25

Die Intensität der Durchschriften (IG) wurde in folgender Weise bestimmt:

30

Ein mit Mikrokapseln beschichtetes handelsübliches CB-Blatt wurde mit erfindungsgemäßem Nehmer beschichteten Blättern zu einem Durchschreibesatz kombiniert. Auf einer elektrischen Schreibmaschine wurde bei Anschlagstärke 2 eine Durchschrift mit dem Buchstaben "w" auf einer Fläche von 4 x 4 cm hergestellt. Hierbei wurden die Buchstaben in der Zeile

35

unmittelbar aneinandergereiht und die Zeilen dicht übereinander angeordnet. Die Intensität der Durchschrift (IG) wurde mit einem Remissionsphotometer der Firma Zeiss ([®] ELREPHO) mit dem Filter Y aus der Differenz der Remission des unbeschriebenen und des beschriebenen Papiers ermittelt. Hierzu wird die relative Remission des unbeschriebenen und die des beschriebenen Papiers im Vergleich zur Remission des Weißstandards (= 100) gemessen.

10
$$IG = R_{yo} - R_{ym}$$

In der Gleichung bedeuten: IG = Intensität der Durchschrift; R_{yo} die relative Remission des unbeschriebenen Papiers und R_{ym} die relative Remission des beschriebenen Papiers, gemessen mit dem Filter Y im Vergleich zum Weißstandard (= 100).

h_h

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Farbbildner entwickelnde Beschichtung auf der Basis von Phenol-Aldehyd-Novolak, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung (a) ein Isobutyraldehyd-Phenolharz-Novolak, (b) einen bei Raumtemperatur festen aliphatischen Alkohol mit 16 bis 18 C-Atomen und (c) gegebenenfalls für Carbondruck übliche Wachse enthält, wobei der Anteil des Alkohols 10 bis 200 Gew.%, bezogen auf das Harz, beträgt.
2. Farbbildner entwickelnde Beschichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an (b) 15 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Harz (a), beträgt.
3. Farbbildner entwickelnde Beschichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als (b) Hexadecanol verwendet wird.
4. Farbbildner entwickelnde Beschichtung gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis $(a+b):(c) = 0,80$ bis $1,2:1,2$ bis $0,8$ beträgt.