

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81108067.0

51 Int. Cl.³: **B 41 M 5/12**
B 41 M 5/26
//C08F220/28

22 Anmeldetag: 08.10.81

30 Priorität: 24.11.80 DE 3044120

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.06.82 Patentblatt 82/22

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

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

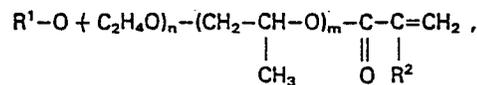
72 Erfinder: **Hoffmann, Dietrich**
Assenheimer Strasse 9
D-6701 Roedersheim-Gronau(DE)

72 Erfinder: **Schoepke, Holger, Dr.**
Dieselstrasse 16
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 **Druck- und thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

57 **Druck- und thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem Träger eine farbentwickelnde Beschichtung aus**

- a) einem feinteiligen kugelförmigen festen Phenolharz mit Teilchengrößen 5 µm,
 b) einem Copolymerisat als Dispergiermittel aus (α) einer Verbindung der Formel



in der R¹ C₈-C₂₀-Alkyl, Phenyl oder C₁- bis C₂₀-Alkylphenyl, R² Wasserstoff oder Methyl, n = 2 bis 100 und m = 0 bis 50 bedeuten,

(β) einer ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäure und gegebenenfalls (γ) einer weiteren ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren von (α) und (β) verschiedenen Verbindung, c) mindestens einem bei Raumtemperatur festen aliphatischen Alkohol und gegebenenfalls d) weitere Hilfsmittel enthält.

Mit der Beschichtung erhält man zusammen mit in Mikrokapseln eingehüllten Farbbildnern scharfe und intensive Durchschriften.

EP 0 052 730 A1

Druck- und thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft druck- und thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

5

In der Regel bestehen die heute verwendeten kohlepapierfreien Kopierpapiere aus einer Kombination von Blättern. Das Deckblatt enthält auf der Rückseite eine Beschichtung mit Mikrokapseln, die Zwischenblätter haben auf der Rückseite ebenfalls eine Mikrokapselbeschichtung (Geberseite: 10 CB-Seite) und auf der Vorderseite eine saure Verbindung, (Elektronen acceptor), auf der die Farbbildner unter Farbbildung reagieren (Nehmerseite: CF-Seite). Man kann auch die Mikrokapseln mit dem Farbgeber und dem Nehmer übereinander auf 15 der gleichen Blattseite aufbringen. In diesem Fall tritt bei Zerstörung der Mikrokapseln in jedem Fall Farbbildung ein.

Die Farbbildner sind bekannt. Im einzelnen kommen z.B. in Betracht: Kristallviolett-lacton, N-Benzoylleukomethylen- 20 blau, Malachitgrün-lacton, Rhodamin-lactone, Spirodipyrane oder Fluoranderivate (vgl. DE-OS 24 22 899, 20 25 171, 23 18 403, 23 23 803; DE-AS 21 56 214; DE-OS 22 43 483 und 2 230 225; GB-PS 1 417 695).

25 Als Elektronenacceptoren (Nehmer) kommen aktivierte Tone, Attapulgit, Aluminiumoxid, Bentonit, Silton-Clay, Kaolin und andere Clays in Betracht.

Aus den US-PS 3 222 557 und 3 488 207 ist bekannt, daß 30 eine Farbentwicklung auch an festen aromatischen Carbonsäuren erfolgt. Nach der DE-OS 21 52 765 sind die Salze von aromatischen Carbonsäuren, insbesondere von Hydroxycarbonsäuren, mit mehrwertigen Metallen wie Magnesium, Zink, Calcium, Cadmium oder Aluminium wirksamer als die 35 freien Carbonsäuren.

Noe/P

In den DE-PS 2 252 901 und 2 303 405 wird die Verwendung von Mischungen aus Tonen, Clays und aromatischen Carbonsäuren und/oder deren Metallsalzen als Acceptoren beschrieben.

5

Die Nehmersubstanzen werden zunächst durch Mahlen und Mischen und gegebenenfalls Dispergieren zu einer wäßrigen Dispersion verarbeitet, die dann mit Hilfe von Rakeln oder durch Aufdrucken auf die Papieroberfläche aufgebracht wird.

10

Wegen der Empfindlichkeit der anorganischen Nehmer gegenüber Feuchtigkeit wurde in den letzten Jahren versucht, Phenolharze als Nehmer einzusetzen. In der US-PS 3 466 184 wird die Verwendung von phenolischen Polymeren, die in Öl löslich sind, als Nehmerseite beschrieben. Als Harze werden Novolake auf der Basis p-Phenylphenol, Alkylphenol und Alkylphenol-Acetylen verwendet, die in Ethylenglykolmonoethylether, n-Butanol, Ethylacetat, Ethanol, Mischungen davon und ähnlichen Lösungsmitteln löslich sind.

20

Die Polymeren können als organische Lösung, z.B. mit Hilfe eines Flexodruckwerks aufgebracht werden.

25

In der DE-OS 26 31 832 werden niedermolekulare Kondensationsprodukte aus Hydroxybenzol- oder Hydroxynaphthalin-carbonsäuren, Phenolen und Formaldehyd als Acceptoren beschrieben, die aus organischer Lösung auf das Papier aufgebracht werden können. Diese Mittel werden gegebenenfalls zusammen mit in organischen Lösungsmitteln löslichen Salzen angewendet.

30

Die aus der US-PS 3 466 184 und der DE-OS 26 31 832 bekannten Nehmersubstanzen haben den Nachteil, daß diese in Form einer Lösung in organischen Lösungsmitteln aufgebracht werden müssen, wobei wegen der Lösungsmitteldämpfe

35

Absauganlagen vorhanden sein müssen.

Außerdem können diese Nehmer - wegen der organischen Lösungsmittel - nicht zusammen mit den wäßrigen Mikro-
5 kapseln gemeinsam zur Herstellung von "self-contained-
-paper" aufgebracht werden, da die Mikrokapselfn in der Regel gegenüber Lösungsmitteln nicht stabil sind und deshalb Verfärbungen auftreten. Ein "self-contained-paper" kann daher nur so hergestellt werden, daß zunächst der
10 Nehmer aufgetragen wird und nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels in einem zweiten Schritt die Mikrokapselfn aufgetragen werden. Das so erhaltene "self-contained-paper" hat den Nachteil, daß es sehr reibempfindlich ist, weil die Kapselfn ungeschützt auf den
15 Harzteilchen liegen.

Aus der DE-AS 20 64 155 ist die Verwendung von Phenol-
-Formaldehydharzen als Nehmer bekannt, wobei das Harz in Gegenwart von anionischen Dispergiermitteln in eine wäßrige
20 Suspension/Dispersion überführt wird. Die Dispersion wird in üblicher Weise durch Naßmahlen des Harzes in wäßriger Suspension hergestellt. Die Teilchengröße soll $5\mu\text{m}$ und darunter, vorzugsweise $\leq 1\mu\text{m}$ sein, damit eine wirkungsvolle Nehmerschicht erhalten wird. Die feinen Teilchen
25 können auch durch Lösen des Phenol/Formaldehydharzes in Alkalihydroxidlösung und Ausfällen des Harzes aus der wäßrigen Lösung mit Säure und anschließendem Naßmahlen erhalten werden. Diese feinteiligen Harzsuspensionen/-dispersionen können durch Sprühtrocknung oder in einem Trommel-
30 trockner als solche isoliert werden.

Die als Nehmer verwendeten anorganischen oder organischen Substanzen enthalten oft scharfkantige Agglomerate, die beim Auftragen, z.B. beim Aufdrucken, Korrosion und Ab-
35 sion verursachen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein druck- und thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer Farbbildner entwickelnden Beschichtung zu entwickeln, welche die Nehmersubstanz (Elektronenacceptor) in gleichmäßiger Größe und in nicht abrasiv wirkender Form enthält und die die Herstellung von "self-contained-paper" in einem Arbeitsschritt erlaubt.

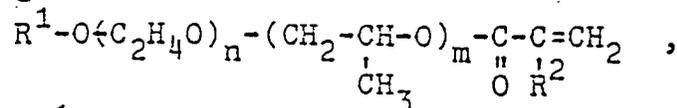
Die Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch gelöst, daß man Sekundärdispersionen von Phenolharzen, die kugelförmige Harzteilchen von $\leq 5, \mu\text{m}$ Durchmesser, vorzugsweise von 0,5 bis 2, μm Durchmesser aufweisen, und bei Raumtemperatur feste aliphatische Alkohole als farbentwickelnde Schicht verwendet.

Es wurde gefunden, daß druck- und thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit hervorragenden Eigenschaften vorliegt, wenn dieses als farbentwickelnde Beschichtung

a) ein feinteiliges kugelförmiges festes Phenolharz mit einer Teilchengröße von $\leq 5, \mu\text{m}$,

b) als Dispergiermittel ein Copolymerisat aus

α) 5 bis 95 Gew.-% einer copolymerisierbaren Verbindung der Formel



in der R^1 C_3 - bis C_{20} -Alkyl oder gegebenenfalls durch C_1 - bis C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl, R^2 Wasserstoff oder Methyl,

$n = 2$ bis 100 und

$m = 0$ bis 50 bedeuten,

β) 5 bis 95 Gew.-% einer copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäure oder einer eine polymerisierbare ethylenisch unge-

sättigte Gruppe tragenden Sulfonsäure oder Phosphonsäure und

f) 0 bis 50 Gew.% mindestens einer copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung, die von α) und β) verschieden ist,

c) mindestens einen bei Raumtemperatur festen aliphatischen Alkohol und gegebenenfalls

d) weitere in solchen Beschichtungen üblicherweise enthaltene Hilfsmittel enthält,

wobei a) zusammen mit b) in Form einer wässrig oder wässrig-organischen Sekundärdispersion angewendet worden sind.

Mit der erfindungsgemäßen farbentwickelnden Beschichtung erhält man druckempfindliche oder thermoempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die zusammen mit in Mikrokapseln eingebetteten Farbbildnern scharfe und intensive Durchschriften/Aufzeichnungen liefern, die stabil sind.

Das Aufzeichnungsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung wird durch Auftragen einer wässrig oder wässrig-organischen Zubereitung, welche die Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) enthält, auf das Trägermaterial erhalten.

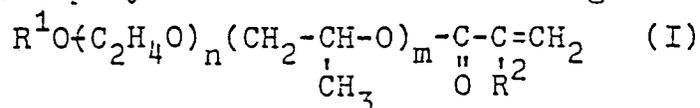
Die wässrige oder wässrig-organische Zubereitung wird durch Mischen der (a) und (b) enthaltenden Sekundärdispersion mit dem bei Raumtemperatur festen aliphatischen Alkohol und gegebenenfalls weiteren in solchen Beschichtungen üblicherweise enthaltenen Hilfsmitteln hergestellt.

Die benötigte wäßrige oder wäßrig-organische Sekundär-
dispersion von (a) mit (b) wird durch Eintragen einer
Lösung des Phenolharzes (Novolak) in einem mit Wasser
mischbaren Lösungsmittel in Wasser, welches das Copoly-
5 merisat (b) als Dispergiermittel gelöst oder suspendiert
enthält, unter starkem Durchmischen erhalten. Die Teilchen-
größe von (a) kann durch die Temperatur bei der Fällung,
das verwendete Lösungsmittel und durch das verwendete
Rühraggregat, z.B. Propellerrührer, Mischsirene oder
10 Intensivührer, beeinflußt werden. Für die erfindungs-
gemäßen Aufzeichnungsmaterialien sind runde Teilchen von
(a) in einer Größe von 0,2 bis 5,um, vorzugsweise von
0,5 bis 2,um, besonders geeignet. Kleinere Teilchen (a),
insbesondere solche $\leq 0,2,um$ verschwinden beim Auftragen
15 auf Papier zwischen den Papierfasern und stehen daher zur
Farbentwicklung nicht mehr oder nur noch zu einem Teil
zur Verfügung.

Als mit Wasser mischbare Lösungsmittel für (a) kommen aus
20 wirtschaftlichen Gründen in Betracht: Ethanol, n- und
i-Propanol, Methanol, Butanol, Tetrahydrofuran, Aceton
oder Mischungen hiervon.

Aus der bei der Dispergierung erhaltenen Dispersion kann
25 - falls erforderlich - das organische Lösungsmittel
ganz oder teilweise in bekannter Weise entfernt werden,
z.B. durch Destillation.

Als Dispergiermittel (b) kommen Copolymerisate in Betracht,
30 die, bezogen auf das Copolymerisat, aus (a) 5 bis 95 Gew.-%
einer copolymerisierbaren Verbindung der Formel



in der R^1 C_8 - bis C_{20} -Alkyl oder gegebenenfalls durch
35 C_1 -bis C_{18} -Alkyl substituiertes Phenyl, R^2 Wasserstoff oder

Methyl, $n = 2$ bis 100 und $m = 0$ bis 50 bedeuten; (β) 5 bis 95 Gew.% einer copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäure oder einer eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Sulfon- oder Phosphonsäure und (γ) 0 bis 50 Gew.% mindestens einer copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung, die von (α) und (β) verschieden ist, aufgebaut sind.

Für R^1 kommen im Comonomeren (α) im einzelnen z.B. in Betracht: Reste, die sich von C_8 - bis C_{20} -, insbesondere von C_{10} - bis C_{20} -Alkanolen wie Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Palmityl, Stearyl, Oleyl, Lauryl, vom Phenol oder von C_1 - bis C_{20} -Alkylphenolen wie Hexylphenol, Dodecylphenol, Hexadecylphenyl und Octadecylphenol ableiten.

Bevorzugt sind für R^1 Reste, die sich von Talgfettalkohol, Kokosfettalkohol oder von C_5 - bis C_{18} -Alkylphenolen ableiten.

Im Comonomeren der Formel (I) steht n vorzugsweise für 10 bis 100; m ist vorzugsweise 0.

Als Comonomere (β) sind als C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, und als Sulfon- und Phosphonsäuren z.B. Vinylsulfonsäure, Sulfoethyl(meth)-acrylsäure, Sulfopropyl(meth)-acrylsäure, Maleinimid-N-ethansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Vinylphosphonsäure zu nennen.

Als Comonomere (β) sind für (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure bevorzugt.

Als gegebenenfalls zu verwendende Comonomere (γ) kommen z.B. in Betracht: (Meth)Acrylamid, Laurylacrylat, Styrol, Vinylacetat, Methyl(meth)acrylat, tert.-, sec.- oder

n-Butylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Butandiolmonoacrylat, Vinylpropionat, 2-Ethylhexylacrylat, von denen Acrylamid, die Butylacrylate, 2-Ethylhexylacrylat, Hydroxypropylacrylat und Laurylacrylat bevorzugt sind.

5

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus dem Acrylat eines Umsetzungsproduktes von Talgfettalkohol mit 40 bis 90 Mol Ethylenoxid, Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie Copolymerisate aus dem genannten modifizierten Talgfettalkoholacrylat mit Laurylacrylat und Methacrylsäure, oder Copolymerisate des genannten modifizierten Talgfettalkoholacrylats und ca. 30 Gew.% Methacrylsäure.

10
15 Herstellung von (b) erfolgt nach den Angaben in der DE-OS 27 58 122.

Die Menge an Dispergiermittel (b) beträgt im allgemeinen - bezogen auf Harz (a) - 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 3 bis 8 Gew.%.
20

Als Phenol-Harze (a) kommen solche vom Novolak-Typ in Betracht, die durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd oder Isobutyraldehyd im Molverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1 erhalten werden. Die Herstellung dieser Harze ist bekannt (s. O. Nouvel, "Die Industrie der Phenol-Aldehyd-Harze", Wilh. Knapp-Verlag, Halle (Saale) 1931; Robert W. Martin, "The Chemistry of Phenolic Resins", John Wiley and Sons, Inc. 1956; DE-OS 28 05 763 und 29 18 593).
25
30

Als bei Raumtemperatur feste aliphatische Alkohole kommen solche mit 12 bis 18 C-Atomen in Betracht, wobei die Alkylreste linear oder verzweigt sein können. Es können auch Gemische dieser Alkohole verwendet werden.
35

Als Alkohole sind im einzelnen z.B. zu nennen: Lauryl-
alkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol
und Gemische, die aus C₁₁-C₁₈-Schnitten hergestellt worden
sind. Bevorzugt werden Cetylalkohol und Myristylalkohol
5 verwendet.

Weitere Hilfsmittel (d) sind z.B. solche Mittel mit denen
die Viskosität der (a), (b) und (c) enthaltenden Zube-
reitung eingestellt werden kann; außerdem Bindemittel wie
10 Stärke, lösliche Cellulosederivate, Bindemitteldispersionen
auf der Basis von Copolymeren mit Acrylat oder Styrol-Buta-
dien, Weißpigmente und Füllstoffe wie unlösliche Stärke,
unlösliche Melamin-Formaldehyd-Kondensate, Mikrohohlkugeln,
Titandioxid, Calciumcarbonat und Clay.

15

Die Beschichtung aus (a), (b), (c) und (d) kann z.B. in
Form der wäßrigen oder wäßrig-organischen Dispersion in
bekannter Weise auf den Träger aufgebracht werden. Werden
der Dispersion noch in Mikrokapseln eingeschlossener Farb-
20 bildner zugegeben, dann erhält man sogenannte "self-con-
tained" Aufzeichnungsmaterialien.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter er-
läutern.

25

Die im folgenden angegebenen Teile und Prozentangaben
beziehen sich auf das Gewicht.

A. Dispergiermittel

30

1. In einem Wittschen Topf mit Wasserbad, Ankerrührer,
Thermometer und N₂-Anschluß wurden
954 Teile Isopropanol,
954 Teile Wasser,
35 315 Teile Acrylat eines Umsetzungsproduktes

von Talgfettalkohol mit 80 Mol Ethylenoxid,
105 Teile 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und
210 Teile Acrylamid
eingetragen. Unter Stickstoff wird unter Rühren und
5 Erwärmen auf 60°C gelöst. Dann wurden 21 Teile Azo-
disisobutyronitril zugesetzt und die Mischung 3 h
bei 80°C gehalten.

Die abgekühlte Polymerlösung hatte einen Feststoff-
10 gehalt von 26 %. Das Polymere hatte einen K-Wert nach
Fikentscher von 36 (gemessen an einer 3%igen Lösung
in Dimethylformamid (DMF)).

2. Es wurde wie bei Dispergiermittel 1 verfahren, jedoch
15 wurden

315 Teile Isopropanol,

315 Teile Wasser,

140 Teile Acrylat eines Umsetzungsproduktes von
Talgfettalkohol mit 80 Mol Ethylenoxid,

20 70 Teile Methacrylsäure sowie

7 Teile Azobisisobutyronitril verwendet.

Die erhaltene Polymerlösung hatte einen Feststoff-
gehalt von 25 %; K-Wert nach Fikentscher (3 % in DMF)
25 32.

B. Beurteilung des Aufzeichnungsmaterials gemäß
der vorliegenden Erfindung

30 1. Bestimmung der Intensität der Durchschrift:
Ein handelsübliches mit Mikrokapseln beschichtetes
Papier (CB-Papier) wurde mit Blättern des erfindungs-
gemäßen Aufzeichnungsmaterials (CF-Papier) zu einem
8fach Durchschreibesatz zusammengestellt und dieser
35 Satz auf einer elektrischen Schreibmaschine bei der

Anschlagstärke 2 auf einer Fläche von 4x4 cm mit dem Buchstaben "w" beschriftet. Hierbei werden die Buchstaben in der Zeile unmittelbar aneinandergereiht und die Zeilen dicht übereinander angeordnet.

5

Zur Bestimmung der Intensität wird die 8. Durchschrift verwendet. Hierzu wurde mit einem Remissionsphotometer der Fa. Zeiss ([®]Elrepho) mit dem Filter Y die Remission des unbeschriebenen und des beschriebenen beschichteten Papiers im Vergleich zur Remission des Weißstandards (= 100) gemessen (= relative Remission).

10

Die Intensität der Durchschrift (IG) ergibt sich aus $IG = R_{yo} - R_{ym}$, wobei R_{yo} die relative Remission des unbeschriebenen und R_{ym} die relative Remission des beschriebenen Papiers zum Weißstandard (bestimmt mit dem Filter Y) sind.

15

2. Beurteilung der Schriftschärfe

20

Hierzu wird die 8. Kopie verwendet, da von Kopie zu Kopie die Unschärfe zunimmt. Die Beurteilung erfolgte mit den Noten 1 bis 5. Dabei bedeuten

Note 1 = scharfe Durchschrift

25

Note 2 = etwas unscharf

Note 3 = unscharf

Note 4 = verschmiert

Note 5 = stark verschmiert.

30 Beispiel 1

a) Dispersion

140 Teile Phenol-Formaldehyd-Novolak-Harz (Molverhältnis Phenol:Formaldehyd = 1:0,75; Molgewicht 500; Erweichungspunkt: 104°C (bestimmt nach der Ring-Ball-

35

-Methode nach DIN 52011; gut löslich in Alkanolen und Ketonen) und 20 Teile Cetylalkohol werden in Ethanol gelöst. Dann werden 28 Teile der Lösung des Dispergiermittels 1 (= 7,28 Teile Dispergiermittel) eingerührt und die erhaltene Lösung in einem mit einem Dispergiergerät (® Ultra-Turrax) versehenen Gefäß vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden bei 6000 Upm langsam 300 Teile Wasser zugegeben (Temperatur am Ende der Zugabe: ca. 40°C). Aus der Dispersion werden dann die organischen Lösungsmittel in einer Destillationsapparatur entfernt.

Man erhält eine stabile Phenolharzdispersion, die über Wochen stabil ist.

Feststoffgehalt: 36 %; Teilchendurchmesser der runden Teilchen $\approx 1, \mu\text{m}$.

b) Streichfarbe: In die nach a) erhaltene Dispersion werden - bezogen auf den Feststoffgehalt - 10 % Speisestärke und 5 % einer 50%igen Bindemitteldispersion auf der Basis Styrol/Butadien gegeben. Die Mischung wird dann mit Wasser so verdünnt, daß die Farbe eine Auslaufzeit aus dem Fordbecher (DIN-Becher 4 mm Düse) von 30 s hat.

Die Farbe wurde mit einer Rakel auf Papier (40 g/m^2) abgezogen (Auftrag: $5,1 \text{ g/m}^2$).

Mit dem erhaltenen beschichteten Aufzeichnungsmaterial wurden gemäß B1 Durchschriften hergestellt und die Intensität und Schriftschärfe der 8. Kopie nach B1 und B2 beurteilt:

IG = 40; Schriftschärfe: Note 1.

Beispiele 2 bis 5

a) Dispersion

Man verfährt wie beim Beispiel 1a) angegeben, verwendet jedoch ein Phenol-Isobutyraldehyd-Novolak-Harz (Molverhältnis 1:1; Molgewicht 650; Erweichungspunkt 120°C (Ring-Ball nach DIN 52011; gut löslich in Alkanolen und Ketonen). Die Menge an Cetylalkohol, die zusammen mit dem Harz gelöst wird, ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Beispiel	Teile	
2	10	} Cetylalkohol
3	20	
4	35	
5	70	

b) Mit den Dispersionen wurden Streichfarben entsprechend den Angaben in Beispiel 1b) hergestellt und das Aufzeichnungsmaterial gemäß B1 und B2 auf Intensität der 8. Durchschrift und Schriftschärfe geprüft.

Man erhält in Kombination mit handelsüblichen Mikrokapselpapieren scharfe und intensive Durchschriften. Das beste Ergebnis wird bei Zumischung von 20 Teilen Cetylalkohol erreicht.

IG = 45, Schriftschärfe: Note 1.

Beispiele 6 bis 9

("self-contained"-Beschichtung)

a) Es werden die Harzdispersionen der Beispiele 2a) bis 5a) verwendet.

b) In die Dispersionen der Beispiele 2a) bis 5a) werden jeweils 45 Teile einer 50%igen Bindemitteldispersion auf der Basis Butadien/Styrol, 80 Teile Celluloseschliff und 13 Teile Verdicker auf der Basis Polyacrylsäure eingetragen und die homogene Dispersion mit Natronlauge auf pH 8 gestellt.

Den erhaltenen Mischungen werden, bezogen auf Phenolharz, soviel einer 40%igen Mikrokapseldispersion zugegeben, daß das Gewichtsverhältnis Harz:Mikrokapseln = 2:1 beträgt.

Die Mikrokapseldispersion wurde nach dem in der DE-OS 29.40.786, Beispiel 1, beschriebenen Verfahren hergestellt.

Zur Herstellung der Streichfarbe wurden die Mischungen mit Wasser so verdünnt, daß die Auslaufzeit aus dem Fordbecher (Düse: 4 mm) ca. 30 s beträgt. Die Prüfung des mit den Streichfarben erhaltenen Aufzeichnungsmaterials ist in der folgenden Tabelle I zusammengefaßt.

c) Erhöht man in der Streichfarbe bzw. in der Zubereitung aus der durch Verdünnen auf geeignete Viskosität die Streichfarbe erhalten wird, das Verhältnis Harz zu Mikrokapseln auf 1:1 oder 1:2, so erhält man ein Aufzeichnungsmaterial, dessen 8. Kopie zwar einen hohen IG-Wert (IG 49,5 bis 62) aufweist, jedoch sind die Durchschriften unscharf bis stark verschmiert und deshalb praktisch nicht mehr lesbar (vgl. Tabelle I, Beispiele 6.1, 6.2, 7.1 und 7.2).

Tabelle I

Beispiel	Auftrag insges. (g.m^{-2})	davon Harz (g.m^{-2})	Cetylalkohol (%) ber. auf Harz	Schrift- schärfe nach B2	IG- Wert nach B1	Verhältnis Harz: Kapseln
6	11,2	4,7	7	1	44	1:2
7	11,4	4,7	14	1	49,5	1:2
8	11,5	4,5	25	2	56	1:2
9	12,1	4,3	50	2	60	1:2
6.1	12,0	4,2	7	3	49,5	1:1
6.2	11,9	3,1	7	5	50,5	2:1
7.1	11,8	4,0	14	3	56	1:1
7.2	12,7	3,2	14	4	62	2:1

65

Patentansprüche

1. Druck- und thermoempfindliches Aufzeichnungsmaterial,
bestehend aus einem Träger mit einer Farbbildner ent-
wickelnden Beschichtung und gegebenenfalls einem oder
mehreren mit der Beschichtung unter Farbbildung rea-
gierenden Farbbildnern, dadurch gekennzeichnet, daß
die farbentwickelnde Beschichtung
- a) ein feinteiliges kugelförmiges festes Phenolharz
mit einer Teilchengröße von $\leq 5, \mu\text{m}$
- b) als Dispergiermittel ein Copolymerisat aus
- α) 5 bis 95 Gew.% einer copolymerisierbaren
Verbindung der Formel
- $$\text{R}^1-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{O})_m-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\underset{\text{R}^2}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2,$$
- in der R^1 C_8 - bis C_{20} -Alkyl oder gegebenenfalls durch C_1 - bis C_{20} -Alkyl substituiertes Phenyl,
 R^2 Wasserstoff oder Methyl,
 $n = 2$ bis 100 und
 $m = 0$ bis 50 bedeuten,
- β) 5 bis 95 Gew.% einer copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäure oder einer eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe tragenden Sulfonsäure oder Phosphonsäure und
- γ) 0 bis 50 Gew.% mindestens einer copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung, die von α) und β) verschieden ist,

c) mindestens einen bei Raumtemperatur festen
aliphatischen Alkohol und gegebenenfalls

d) weitere in solchen Beschichtungen übliche
Hilfsmittel enthält,

wobei a) zusammen mit b) in Form einer wäßrig oder
wäßrig-organischen Sekundärdispersion angewendet
worden sind.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Anteil an (b) 1 bis 10 Gew.%,
bezogen auf (a), beträgt.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß der Anteil an (c) 10 bis 100 Gew.%,
bezogen auf (a), beträgt.

4. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß der Anteil an (c) 25 bis 50 Gew.%,
bezogen auf (a), beträgt.

5. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, daß als (c) Cetylalkohol
verwendet wird.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, daß (a) eine Teilchengröße von
0,5 bis 2 μ m aufweist.

7. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, 2, 3, 4, 5
oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß (b) ein Copoly-
merisat aus (α) mindestens einem (Meth)Acrylat eines
Umsetzungsproduktes von Talgfettalkohol, Kokosfett-
alkohol oder von C₅- bis C₁₈-Alkylphenol mit 10 bis

100 Mol Ethylenoxid/Mol Alkohol oder Phenol mit
(β) Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-
propansulfonsäure oder Gemischen davon und gegebenen-
falls (γ) Acrylamid, Butylacrylaten, 2-Ethylhexyl-
5 acrylat, Hydroxypropylacrylat, Laurylacrylat oder
Gemischen davon ist.

8. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, 2, 3, 4, 5
oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß (b) ein Copolyme-
10 risat aus (α) einem Acrylat eines Umsetzungsproduktes
von Talgfettalkohol mit 40 bis 90 Mol Ethylenoxid/Mol
Alkohol mit (β) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfon-
säure und (γ) Acrylamid, oder mit (β) Methacrylsäure
und gegebenenfalls (γ) Laurylacrylat ist.

15

20

25

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	EP - A - 0 003 235 (BASF) * Seite 1, Zeile 20 - Seite 2, Zeile 27; Seite 2, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 35; Seite 4, Zeilen 19-36; Seite 5, Zeilen 11-20; Seite 7, Zeilen 15-21; Beispiel 4; Ansprüche 1-5 *	1,7	B 41 M 5/12 5/26// C 08 F 220/28
D	& DE - A - 2 758 122 --		
A	GB - A - 2 033 417 (FUJI) * Ansprüche 1,3,6,11,13-15; Seite 1, Zeilen 2-55; Seite 2, Zeilen 17-25; 38-51 *	1,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) B 41 M 5/00 C 08 F 220/28
A	JAPANESE PATENTS REPORT, Band 4, Nr. 94 (M-19)(576), 8. Juli 1980, Tokyo, JP. & JP - A - 55 51586 (MITSUBISHI SEISHI K.K.) 15-04-1980 * Zusammenfassung *	1	
DA	DE - B - 2 064 155 (MITSUI TOATSU) * Ansprüche 1-5; Spalte 4, Zeilen 1-12, Zeile 31 - Spalte 5, Zeile 59; Spalte 6, Zeilen 20-31; Spalte 7, Zeilen 7-22; Spalte 7, Zeilen 58-64 *	1,2,6	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	12-02-1982	DE ROY	