

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81108073.8

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 41 M 5/10**  
**B 41 M 5/12, B 41 M 5/22**

22 Anmeldetag: 08.10.81

30 Priorität: 24.11.80 DE 3044113

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.06.82 Patentblatt 82/22

64 Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI SE

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: **Sliwka, Wolfgang, Dr.**  
**Diemstrasse 8**  
**D-6940 Weinheim(DE)**

54 **Mikrokapseln enthaltende Wachsmassen, deren Herstellung und Verwendung.**

57 Mikrokapseln enthaltende Wachsmassen, die aus Mikrokapseln mit einer Wand aus Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Wachsen, Dispergiermitteln und gegebenenfalls Pigmenten, Füllstoffen, flüchtigen Anteilen und weiteren in Wachsmassen für das Heißcarbonverfahren üblichen Mitteln bestehen.

Die Wachsmassen können nach bekannten Verfahren auf das Trägermaterial aufgebracht werden.

Mit CF-Schichten erhält man farbstarke Durchschriften.

Die Wachsmassen werden durch Eintragen von durch Sprühtrocknung isolierten Mikrokapseln oder von feuchten Mikrokapseln in Wachsschmelzen in Gegenwart von Dispergiermitteln, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser; Homogenisieren der Schmelze und gegebenenfalls Abdestillieren des Wassers hergestellt.

**EP 0 052 733 A1**

Mikrokapseln enthaltende Wachsmassen, deren Herstellung und Verwendung.

Die Erfindung betrifft Mikrokapseln enthaltende Wachsmassen auf der Basis von Mikrokapseln mit einem Wandmaterial aus Melamin-Formaldehyd-Kondensaten, sowie die Herstellung und Verwendung dieser Wachsmassen.

Mikrokapseln enthaltende Wachsmassen sind aus der Patentliteratur bereits seit langem bekannt. So werden in den US-PS 30 16 308 und 30 79 351 Mikrokapseln enthaltende Wachsmassen mit Schmelzpunkten zwischen 55 und 175°C beschrieben. Die Massen können nach verschiedenen Verfahren, z.B. durch Drucken auf Papier als Träger aufgebracht werden. Durch das erstarrende Wachs werden die Mikrokapseln auf dem Träger gebunden. Die durch Sprühtrocknung der in den US-PS beschriebenen Emulsionen enthaltenen trockenen Mikrokapseln haben Durchmesser von 1 bis 50,µm und sind daher für die Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien nicht geeignet. Die großen Kapseln werden beim Bedrucken oder beim Beschichten mit etwa 5,µm dicken Schichten zerstört. Große Kapseln werden auch bei der Herstellung der Mikrokapseln enthaltenden Wachsmassen durch die relativ hohen Temperaturen und durch die zur Homogenisierung erforderlichen Scherkräfte teilweise zerstört. Daraus resultiert eine geringe Intensität der erhaltenen Durchschrift und eine allmähliche Anfärbung der im Formularsatz anliegenden CF-Schicht (Nehmerschicht).

In der JP-AS 73/12 255 wird eine Mikrokapseln enthaltende Wachsmasse für den Spotdruck beschrieben. Die Wachsmasse wird durch Mischen trockener Mikrokapseln mit einer Wachs- schmelze in Gegenwart von nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln erhalten. Als Kapseln kommen solche mit Wandmaterialien aus Gelatine, Polymeren oder Melamin-Formaldehyd-Kondensaten in Betracht. Mit dieser Masse beschich-

tes Papier soll im Formularsatz keine Verfärbung bei der Lagerung geben.

In der DE-OS 27 19 914 werden druckempfindliche, kohlefreie  
5 Durchschreibepapiere auf der Basis von Mikrokapseln enthal-  
tenden Wachsschmelzen beschrieben. Die zur Beschichtung  
verwendete Wachsmasse wird durch Erwärmen der wasserunlös-  
lichen, funktionelle Gruppen tragenden wachsartigen Sub-  
stanzen oder den unpolaren Wachsen mit anionischen Disper-  
10 gierungsmitteln auf oberhalb der Schmelztemperatur und Disper-  
gieren der trockenen Mikrokapseln in dieser Schmelze herge-  
stellt. Nach den Angaben in der Beschreibung kommen für die-  
se Massen Mikrokapseln mit Wandmaterial auf der Basis von  
Hydroxypropylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethyl-  
15 cellulose, Melaminformaldehyd, polyfunktioneller Isocya-  
nate und deren Präpolymere, polyfunktioneller Säurechlo-  
ride, Polyamine, Polyole, Epoxide oder Gemischen davon in  
Betracht. Mikrokapseln mit Wandmaterial aus mit polyfunk-  
tionellen Isocyanaten vernetzter Hydroxypropylcellulose  
20 sind besonders bevorzugt.

Die Wachsmasse kann auch durch Zugeben der wäßrigen Mikro-  
kapseldispersion zu der Wachsschmelze und Abdestillieren  
des Wassers im Vakuum hergestellt werden. In diesem Falle  
25 muß die wäßrige Kapseldispersion kontinuierlich in dem  
Maße zu der Wachsschmelze gegeben werden, wie das Wasser  
abdestilliert, damit die Masse praktisch frei von Wasser  
ist. Hydroxypropylcellulosekapseln sind bei 70°C in Gegen-  
wart von Wasser nicht stabil, während trockene Kapseln in  
30 Abwesenheit von Wasser bei ca. 95°C ca. 18 Stunden stabil  
sein sollen. Aus der Tabelle I in Beispiel II geht jedoch  
hervor, daß die Mikrokapseln auf Basis von Hydroxypropyl-  
cellulose vernetzt mit Polyisocyanat und nachgehärtet mit  
Melamin-Formaldehyd und Gelatine in der Wachsschmelze bei  
35 90°C erheblich durchlässig sind und dementsprechend bei

der thermographischen Analyse einen hohen Verlust zeigen.

In der DE-OS 28 18 976 werden ebenfalls Mikrokapseln enthaltende heißschmelzfähige Wachsmassen beschrieben. Die Wachsmassen werden nach dem bereits in der DE-OS 27 19 914, Beispiel 1 angegebenen Verfahren, durch Zugeben der wäßrigen Mikrokapseldispersion zur Wachsschmelze und Entfernen des Wassers im Vakuum hergestellt. Hierbei soll die Dispersion in dem Maße zugegeben werden, wie das Wasser entfernt wird. Um ein rasches Entfernen des Wassers zu erreichen, erfolgt das Mischen mit der Wachsschmelze unter Rühren kontinuierlich in einem Dünnschmelzverdampfer.

Als "Suspendiermedium" (Wachs) kommen im Fall der DE-OS 28 18 976 auch wasserlösliche Wachse und Harze wie Polyethylenoxidwachs und Polyvinylpyrrolidon in Betracht. Die mit den so hergestellten Wachsmassen erhaltenen kohlefreien Durchschreibepapiere weisen im Vergleich zu entsprechenden Papieren mit Wachsmassen, die mit sprühtrockneten Mikrokapseln hergestellt wurden, eine verringerte Leistung in der Durchschrift auf.

Da die Beschichtungsmassen der DE-OS 28 18 976 und 27 19 914 mehr oder minder leicht gefärbt sind, ist bei weißem Papier die beschichtete Seite entsprechend gefärbt. Da Trübungsmittel wie Titandioxid oder Ton in den Wachsschmelzen Klumpen bilden und sich nur schwierig dispergieren lassen, konnte die Färbung des Wachsauftrags auf diese Weise nicht überdeckt werden. Dieses Problem wird durch die DE-OS 28 20 600 dadurch gelöst, daß man zu der wäßrigen Mikrokapseldispersion anorganisches Pigment gibt und diese Mischung durch Sprühtrocknung isoliert. Dabei wird ein fließfähiges Pulver erhalten, das dann in der Wachsschmelze dispergiert wird.

Weiterhin sind aus der DE-OS 28 26 939 Mikrokapseln mit sekundären Kapselwänden bekannt, bei denen die primär aus Hydroxypropylcellulose und einem Di- und Polyisocyanat gebildete Kapselwand in einer nachfolgenden Stufe mit Phenol und Aldehyd nachbehandelt wird. Hierbei scheidet sich das durch Kondensation entstehende Polymere auf der zuerst gebildeten Wand ab. Diese Kapseln sollen bei der Herstellung von Mikrokapseln enthaltenden Wachsmassen Vorteile haben, da die Kapseln durch Filtration von der wäßrigen Phase abgetrennt und in dieser Form in die bekannten Wachsschmelzen gegeben werden können. Jedoch wird nur im Beispiel 2 eine Beschichtungsmischung beschrieben. Nach den Angaben des Beispiels 3 liegen die Teilchengrößen der Kapseln von 3,1 bis oberhalb 12,3,  $\mu\text{m}$  (25 % sind 12,3,  $\mu\text{m}$ ), wobei die Kapseln in Form von Agglomeraten vorliegen.

Aus dem Stand der Technik folgt, daß es bis heute nicht gelungen ist, ausreichend stabile Mikrokapseln enthaltende heißschmelzfähige Wachsmassen herzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es für den Auftrag nach dem Heißschmelzverfahren stabile Mikrokapseln enthaltende Wachsmassen aufzufinden.

Es wurde gefunden, daß für den geschilderten Zweck hervorragend geeignete Wachsmassen, welche die aus dem Stand der Technik bekannten Schwierigkeiten nicht aufweisen, vorliegen, wenn diese - bezogen auf (a+b+c) - aus

- a) 20 bis 55 Gew.-% Mikrokapseln
- b) 79 bis 30 Gew.-% Wachs oder ein Gemisch verschiedener Wachse mit einem Schmelzpunkt zwischen etwa 50 und 140°C,
- c) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einem nichtionischen Emulgator, einem Alkalimetallsalz von Montanwachssäuren

oder einem Gemisch aus ( $\alpha$ ) mindestens einem nicht-ionischen Emulgator und ( $\beta$ ) mindestens einem Alkalisalz von Montanwachssäuren, von  $C_{10}$ - bis  $C_{20}$ -Fettalkoholsulfaten und/oder von  $C_{10}$ - bis  $C_{20}$ -Alkansulfonaten,

- d) 0 bis 20 Gew.-% Pigmente und/oder Füllstoffe,
- e) 0 bis 60 Gew.-% flüchtige Anteile und ggf.
- f) weitere in solchen Wachsmassen übliche Mittel,

bestehen, wobei das Wandmaterial der Mikrokapseln (a) ein polymeres Melamin-Formaldehyd-Kondensat ist, das durch Kondensation von Melamin mit Formaldehyd, von Methylolmelaminen und/oder deren Methyläthern bei einem Verhältnis von Melamin zu Formaldehyd von 1:2 bis 1:6 bei pH 3,5 bis 5,5 und Temperaturen von 60 bis 100°C und 2 bis 10stündigem Aushärten bei 60 bis 100°C erhalten wird und wobei das Verhältnis Kernmaterial zu Wandmaterial in der Kapsel 1:15 bis 1:2 beträgt und die Mikrokapseln einen Durchmesser von 2 bis 10,  $\mu$ m aufweisen.

Für die Wachsmasse ist erfindungswesentlich, daß diese Mikrokapseln enthält, deren Wandmaterial 1) aus Melamin-Formaldehyd-Kondensaten besteht und 2) das Wandmaterial unter den oben angegebenen Bedingungen hergestellt worden ist.

Die erfindungsgemäßen Wachsmassen sind thermisch auch in Gegenwart von Wasser stabil und geben nach dem Auftragen auf Trägermaterial zusammen mit CF-Schichten farbstarke und scharfe Durchschriften. Die CF-Schichten werden in Formularsätzen auch nach längerer Lagerung nicht angefärbt. Eine Verfärbung der CF-Schicht tritt auch dann nicht oder praktisch nicht auf, wenn die Mikrokapseln enthaltende Wachsmasse direkt auf die CF-Schicht aufgetragen wird. Die Wachsmassen gemäß der vorliegenden Er-

findung können nach bekannten Verfahren voll- oder teilflächig gleichzeitig oder nach dem Bedrucken des Trägermaterials aufgebracht werden. Man erhält saubere und verzugsfreie glatte Trägermaterialien sogar dann noch, wenn  
5 die Wachsmasse bis zu 20 Gew.-% Wasser, bezogen auf (a+b+c) enthält.

Die in den erfindungsgemäßen Wachsmassen enthaltenen Mikro-  
10 kapseln haben eine Wand, die aus hochvernetzten Melamin-  
-Formaldehyd-Kondensaten besteht. Das Verhältnis Wandmaterial zu Kernmaterial beträgt 1:15 bis 1:2, vorzugsweise 1:10 bis 1:4. Das vorteilhafteste Verhältnis ist von der Kapselgröße abhängig. Je größer die Kapsel umso mehr Wandmaterial ist erforderlich. Die für die erfindungsgemäßen  
15 Wachsmassen erforderlichen Mikrokapseln werden durch Härtung der primär erhaltenen Kapseln erhalten. Die Härtung erfolgt durch Erwärmen der wäßrigen Kapseldispersionen auf 60 bis 100, vorzugsweise 70 bis 90°C während 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden. Durch diese Behandlung  
20 wird die thermische Beständigkeit und die Beständigkeit gegenüber Wasser in den Wachsschmelzen erhöht. Bei dieser Behandlung wird der Formaldehydgehalt in der wäßrigen Phase erhöht. Der entstandene Formaldehyd kann mit Ammoniak, Aminen oder anderen mit Formaldehyd reagierenden  
25 Verbindungen, wie Ethylenharnstoff gebunden werden.

Die primäre Wand wird durch Kondensation von Melamin mit Formaldehyd, von Methylolmelaminen, von Methylolmelaminmethyläthern oder Gemischen davon bei einem Verhältnis von  
30 Melamin zu Formaldehyd von 1:2 bis 1:6, vorzugsweise 1:3 bis 1:6 erhalten.

Für die vorgesehene Anwendung der Wachsmassen sind Mikrokapseln mit Durchmessern von 2 bis 10, insbesondere von  
35 2 bis 8, um geeignet.

Die Herstellung der primären Mikrokapseln ist bekannt. Für die Härtung sind alle nach bekannten Verfahren erhältlichen Mikrokapseln mit Wänden aus Melamin-Formaldehydkondensaten geeignet, wenn diese die oben angegebenen Kriterien erfüllen. Bevorzugt sind Mikrokapseln, die nach dem Verfahren der EP-A-26914 erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Wachsmassen enthalten - bezogen auf (a+b+c) - 20 bis 55, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-% an Mikrokapseln (a). Je höher der Gehalt an (a) in der Wachsmasse ist, umso intensiver werden in der Regel die Durchschriften. Andererseits wird mit steigendem Anteil an Wachs (b) und Pigment (d) die Kapsel gegen Zerstörung geschützt. Da mit steigendem Gehalt an (a) sich auch die Viskosität der flüssigen Wachsmasse erhöht, wird man für Wachsmassen mit hohen Gehalten an (a) solche Wachse nehmen, die niedrigviskose Schmelzen liefern. Dabei wurde gefunden, daß geringe Mengen, z.B. 2 bis 10 Gew.-% an Wasser in der Schmelze viskositätserniedrigend wirken, ohne daß Nachteile bei der Anwendung bzw. auf dem mit solchen Wachsmassen beschichteten Trägermaterial wie Papier auftreten.

Als Wachse kommen vor allem die in Wachsmassen für Heißcarbonverfahren üblicherweise verwendeten wasserunlöslichen Wachse sowohl allein als auch in Form von Mischungen verschiedener Wachse mit einem Schmelzpunkt von etwa 50 bis 140°C in Betracht. Für die erfindungsgemäßen Wachsmassen sind helle Wachse bevorzugt. Als Wachse kommen natürliche und synthetische in Betracht. Im einzelnen sind z.B. zu nennen: Pflanzenwachse, wie Candelila-Wachs, Carnauba-Wachs; Kohlenwasserstoffwachse wie Paraffine, Ozokerit und mikrokristalline Wachse; Montanwachs und daraus hergestellte Wachse wie Montansäuren und deren Ester, Polyethylenwachse, oxidierte mikrokristalline Wachse und Esterwachse.

Daneben können die Mischungen auch hydrophile Wachse, wie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole oder deren gemischte Blockcopolymerisate enthalten.

5 Die Intensität der Durchschrift ist von der als Bindemittel verwendeten Wachsmischung abhängig, wobei nicht nur die Härte sondern auch die Benetzbarkeit eine Rolle spielt. Die Intensität der Durchschrift wird bei Paraffinen mit steigendem Schmelzpunkt der Paraffine (z.B. von 52 nach  
10 69°C) besser. Mit Esterwachsen auf der Basis Ethylenglykol oder Butandiol und Montansäuren als Bindemittel erhält man intensivere Durchschriften als mit Paraffinen und/oder Montansäuren. Die Intensität der Durchschrift kann auch durch  
15 Zusätze von Ethylenoxidaddukten verbessert werden.

20 Damit die Mikrokapseln in der Wachsschmelze homogen ohne wesentlichen Anteil an Agglomeraten dispergiert (verteilt) werden, enthält die Wachsschmelze 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf (a+b+c), als c) einen oder mehrere nichtionische Emulgatoren, mindestens ein Alkalimetallsalz von Montanwachssäuren oder ein Gemisch aus (α) mindestens einem nichtionischen Emulgator und (β) mindestens einem Alkalimetallsalz von Montanwachssäuren, von C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettalkoholsulfaten und/oder C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkansulfonaten in Form  
25 der Alkalimetallsalze.

30 Als nichtionische Emulgatoren haben sich für (c) vor allem wasserlösliche Ethylenoxidaddukte an C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanolen, oder C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenolen mit 13 bis 30, vorzugsweise 15 bis 25 Mol EO je Mol Alkohol bewährt. In vielen Fällen kann es vorteilhaft sein bis zu 50 % der wasserlöslichen Emulgiermittel durch öllösliche Ethylenoxidaddukte an Alkylphenolen mit 1 bis 3 Alkylgruppen, C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanole oder C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenole mit 3 bis 10,  
35

vorzugsweise 4 bis 8 EO je Mol Alkohol oder Phenol zu ersetzen.

Als (c) kommen außerdem Alkalimetallsalze von Montanwachssäuren (auch Montansäuren genannt) und Gemische aus  
5 (α) einem nichtionischen Emulgator und (β) Alkalimetallsalzen von Montanwachssäuren, C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettalkoholsulfaten und/oder C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkansulfonaten in Form der Alkalimetallsalze in Betracht.

10

Als Fettalkoholsulfate, die Salze der Schwefelsäurehalbestere von Fettalkoholen sind, sind z.B. solche zu nennen, die sich vom Decanol, Laurylalkohol (Dodecanol-1), Tetradecanol-1, Hexadecanol-1 (Palmitylalkohol), Octadecanol-1  
15 (Stearylalkohol) oder von technischem C<sub>10/12</sub>-, C<sub>12/14</sub>-, C<sub>14/18</sub>-Alkanolgemischen ableiten.

Als C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkansulfonate kommen die Alkalimetallsalze von z.B. Decan-, Dodecan-, Tridecan-, Tetradecan-,  
20 Hexadecan- und Octadecan-sulfonsäure oder Gemische von C<sub>10/12</sub>-, von C<sub>12/16</sub>-Alkansulfonsäuren in Betracht.

Als Alkalimetalle sind vor allem die Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze zu nennen, von denen die Natrium- und  
25 Kaliumsalze bevorzugt sind.

Die Alkalimetallsalze von Montanwachssäuren werden durch Neutralisieren der durch Chromsäureoxidation von Montanwachs erhaltenen Montanwachssäuren mit den entsprechenden  
30 Hydrogencarbonaten, Carbonaten oder auch Hydroxiden erhalten. Die Alkalimetallsalze der Montanwachssäuren können isoliert für sich oder vorher in der zu verwendenden Wachsschmelze hergestellt werden.

35

Von den wasserlöslichen Emulgiermitteln (c) sind Addukte aus Stearylalkohol, Talgfettalkohol oder partiell ungesättigten  $C_{16/18}$ -Alkanolgemischen und 15 bis 25 Mol EO je Mol Alkohol besonders bevorzugt.

5

Als (c) sind Alkalisalze von Montanwachssäuren und Gemische aus ( $\alpha$ ) nichtionischen Emulgiermitteln, insbesondere den vorstehend genannten, und ( $\beta$ ) Alkalimetallsalzen von Montanwachssäuren, von  $C_{10}$ - bis  $C_{20}$ -Fettalkoholsulfaten und/oder  $C_{10}$ - bis  $C_{20}$ -Alkansulfonaten besonders bevorzugt.

10

Von diesen sind wegen der besonders guten Dispergierwirkung die Alkalimetallsalze von Montanwachssäuren und Gemische aus diesen Alkalimetallsalzen und EO-Addukten von 15 bis 25 Mol Ethylenoxid je Mol Alkohol an Stearylalkohol, Talgfettalkohol und/oder an Gemischen aus partiell ungesättigten  $C_{16/18}$ -Alkanolen ganz besonders bevorzugt.

15

Bei Anwendung ausreichender Mengen an (c) liegen die Mikrokapseln im Wachs weitgehend bis praktisch vollständig in Form einzelner Teilchen vor. Die Menge an (c) beträgt - bezogen auf (a+b+c) - 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.%, insbesondere 4 bis 9 Gew.%.  
20

Zur Verbesserung der Stabilität der Mikrokapseln in der Wachsbeschichtung können der Wachsmasse deckende Pigmente Füllstoffe oder Gemische davon zugegeben werden, wie sie auch Mikrokapseln enthaltenden wässrigen Streichfarben zugesetzt werden. Diese Mittel sollen das vorzeitige unbeabsichtigte Zerstören von Kapseln z.B. beim Reiben der Blätter gegeneinander verhindern. Als Pigmente kommen z.B. Titandioxid, Bariumsulfat, Blancfixe und als Füllstoffe z.B. Stärke oder Protein in Form von Körnern oder kugelförmige Teilchen aus Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten mit Teilchendurchmessern zwischen 2 und 20  $\mu$ m in Betracht.  
25  
30  
35

Wegen der hohen Stabilität der Mikrokapseln gegenüber Wärme auch in Gegenwart von Wasser, kann die Wachsschmelze bis zu 60, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf (a+b+c), an Wasser als flüchtigen Anteil (e) enthalten. Der Wasser-

5 Anteil hat einen vorteilhaften Einfluß auf die Viskosität der Wachsmasse, welche erniedrigt wird und auf die Dispergierung von Mikrokapselagglomeraten bei der Einarbeitung.

10 Als weitere in Wachsmassen für das Heißschmelzverfahren übliche Mittel (f) kommen solche zur Regulierung der Viskosität in Betracht. So kann die Viskosität der Masse durch Zusätze von Polyethylenwachsen, oxidiertem Polyethylen erhöht oder durch Zugabe von Vaseline, Mineralöl, Stearyl-

15 amid, Stearinsäureestern, Natriumstearat, Kaliumstearat, Bariumstearat, Natriumpalmitat, Kaliumpalmitat, Natriumoleat, Kaliumoleat, Calciumstearat, Zinkstearat, A-Wachs, in der Schmelze löslichen Polymeren oder Gemischen davon gesenkt werden.

20

Die erfindungsgemäßen Wachsmassen können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

1) Die Kapseln werden aus der wäßrigen Dispersion isoliert, z.B. durch Aufrahmen und Filtrieren oder durch

25 Zentrifugieren. Die erhaltenen feuchten Kapseln, die ca. 40 % Wasser enthalten, werden in die Emulgiermittel enthaltende Wachsschmelze eingetragen. Das eingebrachte Wasser kann gegebenenfalls entfernt

30 werden, z.B. durch Destillation im Vakuum. Das Wasser kann jedoch ohne Nachteile in der Wachsmasse verbleiben. Die Mikrokapseln liegen in der Wachsmasse in Form von Einzelkapseln vor.

35

2) Die Kapseln werden in der Dispersion gefällt bzw. geflockt, z.B. durch Zugabe von Salzen, insbesondere von Salzen mit mehrwertigen Kation oder durch Zugabe von langkettigen Aminen wie Stearylamin, Diethylhexylamin, Dimethyl- $C_{13}$  bis  $C_{15}$ -alkylamin oder 2-Ethylhexylamin, vorzugsweise bei pH 7,0. Die geflockten Kapseln werden isoliert, z.B. durch Zentrifugieren und wie bei 1) in die Wachsschmelze eingearbeitet.

10

3.1) Die Mikrokapseln werden durch Sprühtrocknung aus der Dispersion isoliert. Die so erhaltenen Pulver bestehen zum überwiegenden Teil aus agglomerierten Mikrokapseln und sind daher in der Wachsschmelze schwieriger zu dispergieren als die nach 1) oder 2) isolierten feuchten Mikrokapseln.

15

20

Die Dispergierung der trockenen Kapseln kann durch Zugabe von etwas Wasser zur Wachsschmelze wesentlich erleichtert werden.

25

30

Vorzugsweise dispergiert man die durch Sprühtrocknung isolierten Mikrokapseln in der Wachsschmelze in Gegenwart von Alkalimetallsalzen von Montanwachssäuren oder von Gemischen aus ( $\alpha$ ) nichtionischen Emulgatoren und ( $\beta$ ) Alkalimetallsalzen von Montanwachssäuren, von  $C_{10}$ - bis  $C_{12}$ -Fettalkoholsulfonaten und/oder  $C_{10}$ - bis  $C_{12}$ -Alkylsulfonaten als Dispergiermittel (c) und in Gegenwart von 1 bis 15, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf (a+b+c), Wasser (e).

35

Besonders bevorzugt sind für diese Herstellung von Mikrokapseln enthaltenden Wachsmassen als (c) Alkalimetallsalze von Montanwachssäuren und Gemische aus Addukten von 15 bis 25 Mol Ethylenoxid an Stearyl-

alkohol, Talgfettalkohol und/oder an partiell ungesättigten  $C_{16}/C_{18}$ -Alkanolgemischen und Alkalimetallsalzen von Montanwachssäuren.

5

Die Wassermenge beträgt auch dabei - bezogen auf (a+b+c) - 1 bis 15, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.%.  
Nach diesem Verfahren erhält man Wachsmassen, die praktisch frei von Mikrokapselagglomeraten sind.

10

3.2) Die Isolierung der Mikrokapseln durch Sprühtrocknung kann variiert werden:

15

3.2.1) So kann es z.B. zweckmäßig sein, die wäßrige, das Schutzkolloid enthaltende Phase durch Wasser auszutauschen, indem man die abzentrifugierten Kapseln in Wasser, das gegebenenfalls niedermolekulare Emulgiermittel enthält, anrührt und wieder zentrifugiert und diesen Vorgang 1 bis 3 mal wiederholt.

20

25

3.2.2) Man kann aber auch so verfahren, daß der Kapseldispersion die später benötigten Mengen an Abstandshaltern (d) und/oder Emulgatoren (c) zugegeben werden und dann die Kapseln durch Sprühtrocknung isoliert werden. Das erhaltene Pulver wird dann in die Wachsschmelze eingearbeitet. Auch die nach 3.2.1 und 3.2.2 erhaltenen Kapseln sind in der Wachsschmelze schwieriger zu dispergieren als die nach 1) oder 2) isolierten Mikrokapseln. Nach dem obenstehenden Verfahren 3.1 erhält man jedoch einwandfreie, praktisch agglomeratfreie Mikrokapseln enthaltende Wachsmassen.

30  
35

- 3.2.3) Die Dispergierung der trockenen Mikrokapseln im Wachs kann - wenn man als (c) nichtionische Emulgatoren verwendet - verbessert werden, wenn der wäßrigen Mikrokapseldispersion vor der Sprühtrocknung bei 50 bis 100°C langkettige Fettamine zugegeben werden.
- 3.2.4) Eine weitere Variante besteht darin, der Mikrokapseldispersion vor der Sprühtrocknung Wachs in Form einer Dispersion und gegebenenfalls nichtionische Emulgatoren zuzugeben. In diesem Fall gibt man zu der Mikrokapseldispersion - bezogen auf Mikrokapseln - 15 bis 70, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-% festes Wachs in Form einer Dispersion und 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer der für (c) genannten Mittel, vorzugsweise nichtionische Emulgatoren. Solche Dispersionen liefern durch Sprühtrocknung ein leicht fließendes Pulver, das in der Wachsschmelze leicht verteilbar ist. Die Kapseln liegen im wesentlichen als Einzelkapseln vor. Die Wachsdispersion soll möglichst fein sein. Die Wachsteilchen sollten zweckmäßigerweise  $\leq 10, \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $\leq 2, \mu\text{m}$  sein.
- 4) Zu einer Wachsschmelze werden der Emulgator und anschließend die wäßrige Mikrokapseldispersion auf einmal zugegeben und das Wasser bei Normaldruck oder vorzugsweise im Vakuum unter Rühren oberhalb der Schmelztemperatur der Wachse abdestilliert. Vorteilhafterweise leitet man Inertgas durch die Apparatur. Es muß darauf geachtet werden, daß die Wachsmasse flüssig bleibt, da sonst Mischungen entstehen, die einen hohen Anteil an agglomerierten Mikrokapseln enthalten.

5) Die Mikrokapseldispersion wird unter Durchmischen eingeeengt bis der Rückstand in Form einer pastösen Masse vorliegt. Das Einengen kann unter Normaldruck im Vakuum oder unter Druck gegebenenfalls unter Überleiten von Luft oder Inertgas erfolgen. Zur weiteren Entfernung des Wassers werden dem Rückstand Dispergiermittel (c), wasserlösliche Wachse und gegebenenfalls niedrig schmelzende oder flüssige Mittel zugegeben, die zur Einstellung der Viskosität der Wachsschmelze benötigt werden. Solche Mittel sind z.B. Vaseline und Mineralöl.

Auf diesem Wege kann das Wasser weitgehend bis praktisch vollständig entfernt werden, wobei die Temperatur  $120^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigen sollte. Nach diesem Verfahren kann das Wasser rascher entfernt werden als bei dem Verfahren, bei dem die Mikrokapseldispersion zur Wachsschmelze gegeben wird und das Wasser aus der Wachsschmelze entfernt wird. Durch die Gegenwart von (c) verursachter Schaum kann mit Hilfe von Entschäumungsmitteln, z.B. solchen auf der Basis von Silikonen, leicht zerstört werden. In die so erhaltene viskose Dispersion kann dann sofort eine Schmelze aus Wachs und den noch erforderlichen Komponenten gegeben werden, wobei durch Rühren eine homogene Schmelze entsteht, welche die Mikrokapseln in dispergierter Form enthält. Man kann aber auch so verfahren, daß man die Komponenten nacheinander einträgt und die Schmelze homogen mischt. In diesem Falle sollten die festen, nicht schmelzenden Komponenten, z.B. Pigmente und Abstandshalter zuletzt zugegeben werden.

Die verschiedenen Verfahren liefern - wenn die angegebenen Maßnahmen beachtet werden - sehr homogene Schmelzen, die für die Herstellung von druckempfindlichen kohlefreien Kopierpapieren hervorragend geeignet sind. Die nach 1) bis 5) erhaltenen Schmelzen enthalten die Mikrokapseln im wesentlichen als Einzelkapseln neben Agglomeraten. Der Anteil an Agglomeraten ist in den meisten Fällen am geringsten, wenn in der Schmelze von Anfang an etwas Wasser vorhanden ist.

10

Für eine technische Herstellung von Mikrokapseln enthaltenden Wachsmassen ist das Verfahren nach 3.1) bevorzugt, da dieses auf einfache Weise praktisch agglomeratfreie Wachsmassen liefert.

15

Die Intensität der Durchschrift der Reaktionsdurchschreibepapiere, die Wachs als Bindemittel enthalten, ist im allgemeinen etwas geringer als mit Durchschreibepapieren, die mit wäßrigen Mikrokapseln enthaltenden Dispersionen beschichtet sind. Dies gilt für den Fall, daß die Mikrokapseln enthaltenden Wachsmassen sich auf der Papieroberfläche befindet (d.h. es ist praktisch noch kein Wachs in das Papier eingedrungen). Arbeitet man beim Beschichten so, daß das Wachs in das Papier eindringen kann, so erhält man intensiver durchschreibende Beschichtungen.

25

Diese Arbeitsweise hat sich besonders zur Herstellung von Durchschlagpapieren für Formularsätze bewährt, bei denen nach dem Beschriften das die Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln tragende Einlegeblatt (Durchschlagpapier) entfernt wird. Dieses Einlegeblatt ist gegenüber den bekannten, auf Kohle basierenden Durchschlagpapieren sauber. Man erhält - mit dem Durchschlagpapier, das mit der erfindungsgemäßen Wachsmasse beschichtet ist, - saubere Durchschriften, auf denen nach der Entfernung des Einlegeblatts bei der weite-

35

ren Behandlung keine ungewollten Durchschriften mehr entstehen.

Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung zusätzlich erläutern. Die im folgenden angegebenen Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Raumteile verhalten sich zu den Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm.

## I. Herstellung der Mikrokapselfdispersion

10

### I.1 Mikrokapselfdispersionen 1 bis 4

In einem zylindrisch geformten Rührgefäß mit einem eingebauten Dispergator (® Turrax der Fa. Jahnke und Kunkel) werden 968 Teile Wasser und 160 Teile einer 20 %igen Lösung von Poly-2-acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure/Natriumsalz (Viskosität 880 mPas) gemischt, die Mischung auf 40°C erhitzt und mit Ameisensäure auf pH = 4,0 gestellt. In der wäßrigen Lösung werden dann bei der höchsten Umdrehungsgeschwindigkeit 800 Teile einer Lösung auf 9,3 Teilen 3'-Phenyl-7-N-dimethylspirodibenzopyran, 22,65 Teilen 2,6-Diphenyl-4-(4'-dimethylaminophenyl)-pyridin, 9,35 Teilen 3-Dibutylamino-5-diethylamino-2,4-diazarhodaminlacton, 6,13 Teilen N-Benzoylleukomethylenblau und 0,40 Teilen Kristallviolett-lacton in 749,53 Teilen Dodecylbenzol dispergiert. Zu der Emulsion werden dann innerhalb 3 h gleichmäßig eine auf pH = 4,0 gestellte Lösung aus 120 Teilen eines in Wasser klarlöslichen, partiell methylierten Vorkondensates (enthält ca. 2,3 CH<sub>3</sub>O-Gruppen pro Melaminmolekül) aus Melamin und Formaldehyd (Verhältnis 1:5,25 Mol) in 132 Teilen Wasser bei 40°C unter Konstanthaltung des pH-Wertes von 4,0 zugegeben. Nach ca. 1,5 h kann in einer Probe unter dem Mikroskop die Kapselbildung festgestellt werden: die Emulsionströpfchen laufen auf dem Objektträger nicht mehr zusammen. Nach 3 h und

35

10 min wird der Dispergator abgestellt und die entstandene Mikrokapselfdispersion unter Rühren (Propellerrührer) bei den in der Tabelle angegebenen Temperaturen und Zeiten nachgehärtet. Anschließend wird die Kapselfdispersion ge-  
 5 kühlt und mit Ammoniak auf pH-Werte von 8 bis 9 gestellt. Die Dispersion wird dann über ein Sieb mit 40,um Maschenweite gesiebt.

Tabelle 1

10

Mikrokapselfdispersion	Härtung bei		
	Temp. (°C)	pH	Dauer (h)
1	40	4,0	8
15 2	51	4,0	6
3	70	4,0	5
4	95	4,0	5

20

Die erhaltenen Dispersionen sind farblos milchig und enthalten nach der Messung im Coulter Counter TF Einzelkapseln mit einem häufigsten Teilchendurchmesser von 5,6,um. Der Feststoffgehalt beträgt 40,0 %.

25

### I.2 Mikrokapselfdispersion 5

30

Die Dispersion wird nach den Angaben unter I.1 hergestellt jedoch wird eine Lösung aus 180 Teilen des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates in 200 Teilen Wasser (pH = 4,0) innerhalb von 4 h zugegeben. Die 40 %ige Dispersion wird  
 2 h bei 95°C und pH 4,0 nachgehärtet. Die Dispersion ent-  
 hält Einzelkapseln mit einem häufigsten Durchmesser von  
 3,4,um (gemessen im COULTER Counter TF).

35

### I.3 Mikrokapseldispersion 6

Die Dispersion wird nach I.1 hergestellt, jedoch erfolgt die Nachhärtung bei pH = 4,1 und 70°C. Dauer: 5 h. Feststoffgehalt: 40 %; häufigster Durchmesser der Mikrokapseln: 5,7,µm.

### I.4 Mikrokapseldispersion 7

Die Dispersion wird wie unter I.1 angegeben hergestellt, jedoch wird eine Lösung von 180 Teilen eines in Wasser klarlöslichen, partiell methylierten Vorkondensates (enthält ca. 5 OCH<sub>3</sub>-Gruppen pro Melaminmolekül) aus Melamin und Formaldehyd (1:6 Mol) in 200 Teilen Wasser in 4,5 h zugegeben. Die Nachhärtung erfolgt bei pH 4,0 und 70°C; Dauer: 5 h. Feststoffgehalt: 38,9 %; häufigster Kapseldurchmesser: 5,4,µm.

### I.5 Mikrokapseldispersion 8

Die Dispersion wird nach I.4 hergestellt, jedoch wird die gleiche Menge eines partiell methylierten Vorkondensates aus Melamin-Formaldehyd (1:5,7 Mol) mit 2,3 CH<sub>3</sub>O-Gruppen je Melaminmolekül verwendet. Feststoffgehalt: 38,4 %; häufigster Kapseldurchmesser: 5,9,µm.

## II. Prüfung der Wachsmasse

Die hergestellten Wachsmassen wurden wie folgt geprüft.

a) Verteilung der Mikrokapseln:

Ein Tropfen der Mikrokapseln enthaltenden Wachsschmelze wird auf einen heißen Objektträger gestrichen und unter dem Mikroskop die Mikrokapseln beurteilt.

b) Anfärben von CF-Schichten

b1) Anfärbung durch in der Wachsmasse enthaltenen Farbbildner infolge Zerstörung von Mikrokapseln bei der Herstellung der Wachsmasse.

5

Ca. 1 ml der hergestellten Schmelze wird auf die aktive Seite eines CF-Blattes gegossen. Diese Stelle wird mit "Ansatz" bezeichnet. Die Wachsschmelze wird dann mit einem Kartenblatt rasch ausgezogen, so daß eine dünne, nicht in das Papier wegschlagende Beschichtung entsteht ("Schicht"). Das Blatt wird nach 24stündiger Lagerung am "Ansatz" und in der "Schicht" in der Anfärbung beurteilt.

10

15

Die Beurteilung erfolgt mit den Noten 1 bis 5, dabei bedeuten Note 1 = farblos

2 = schwache Färbung

3 = deutliche Färbung

4 = gefärbt

20

5 = intensive Färbung.

b2) Anfärben bei der Herstellung von Durchschriften

25

Das nach b1) erhaltene beschichtete Papier wird mit der beschichteten Seite auf CF-Papier gelegt und mit diesem Satz Durchschriften hergestellt. Die Durchschriften wurden mit den Noten 1 bis 5 bewertet. Dabei bedeuten: Note 1 = sehr intensive Durchschrift

2 = intensive "

30

3 = gut lesbare "

4 = noch lesbare "

5 = nicht lesbare "

35

## c) Viskosität der Wachsschmelze

Die Viskosität wurde in einem <sup>®</sup>Rotovisko der Fa. Gebr. Haake, Berlin, mit geriffeltem Meßzylinder und Becher bei einer Schergeschwindigkeit von 428 sec<sup>-1</sup> und 85 und 95°C bestimmt.

## d) Bestimmung des Feststoffgehalts

Hierzu wurde ca. 1 g Wachsschmelze eingewogen und die Probe 5 h bei 105°C getrocknet.

III. Ausführungsbeispiele15 Beispiele 1 bis 4

Herstellung der Mikrokapseln enthaltenden Wachsmasse

In einem heizbaren Rührbehälter mit Ankerrührer und Destillationsaufsatz werden 80 Teile eines Paraffins vom Schmelzpunkt 52 bis 54°C und 40 Teile eines Esterwachses aus Montansäure und Butandiol-1,4 (Schmelzpunkt 80 bis 83°C; Schmelzpunkt der Mischung 71 bis 78°C) bei 95°C geschmolzen. Dann werden 27 Teile Vaseline und 21,5 Teile eines Anlagerungsproduktes von 23 Mol Ethylenoxid an ein partiell ungesättigtes C<sub>16</sub>-/C<sub>18</sub>-Alkoholgemisch zugefügt und nach dem Lösen auf einmal 280 Teile der unten angegebenen Kapseldispersion unter Rühren zugegeben. Es entsteht eine homogene Dispersion, aus der unter Anlegen von Vakuum (bis 200 mm Hg) bei einer Sumpftemperatur von 90 bis 95°C langsam alles Wasser abdestilliert wird (Dauer: 3 h). Danach belüftet man den Rührbehälter und gießt die Schmelze zum Erstarren in eine Folienwanne.

Es werden folgende Mikrokapselfdispersionen verwendet:

Beispiel	Mikrokapselfdispersion
1	1
5 2	2
3	3
4	4

Die erhaltenen Wachsmassen wurden nach II. geprüft.

10

a) In den Wachsmassen liegen die Mikrokapselfeln im wesentlichen als Einzelkapselfeln vor.

15

c) Die Viskosität der Schmelze: ca. 180-190 mPa.s (85°C) und 160-170 mPa.s (95°C)

d) Feststoffgehalt: 92 bis 93 %.

20

Die Ergebnisse der Prüfungen nach II b) sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

25 Beispiel	Mikro- kapsel Disp.	Prüfungsergebnisse		Durch- schrift
		Anfärbung von CF-Papier "Ansatz"	"Schicht"	
1	1	4	5	3-4
2	2	5	5	3
30 3	3	1	1-2	3
4	4	1	1	2-3

35

Aus den Prüfungsergebnissen geht hervor, daß für die Herstellung von Wachsmassen nach dem Verfahren der Beispiele 1 bis 4 nur solche bei pH = 4 hergestellten Mikrokapself-

dispersionen geeignet sind, deren Kapseln bei 70°C und darüber gehärtet wurden. Die Beurteilung der Verfärbung von CF-Papier an der Stelle "Ansatz" ist signifikanter als in der "Schicht", da beim Aufstreichen mit dem Kan-

5 tenblatt häufig schon Kapseln zerstört werden, was an farbigen Strichen in Streichrichtung zu erkennen ist.

#### Beispiel 5

##### 10 5.1 Mikro kapseln enthaltende Wachsmasse

Die Mikro kapseldispersion 3 (hergestellt nach I.1) wird in einem Sprühtrockner (Gaseingangstemperatur 120°C) zu einem freifließenden Pulver getrocknet (Restfeuchte: 4 %). 112 Teile des Pulvers werden

15 in die in Beispiel 1 angegebene Wachsschmelze aus Paraffin, Esterwachs, Vaseline und Oxethylierungsprodukt eingetragen und 1 h bei 90°C gerührt.

Prüfung der nach 5.1 erhaltenen Wachsmasse:

20

IIa) die homogene Schmelze enthält etwas mehr Agglomerate als die Schmelzen der Beispiele 1 bis 4.

25

IIb1) es tritt keine Färbung auf der CF-Schicht auf. Note 1 für "Ansatz" und "Schicht".

IIc) Viskosität: 350 mPas (85°C)  
260 mPas (95°C).

30

Ein gleich gutes Ergebnis erhält man, wenn man die Mikro kapseldispersion 3 nach folgenden Varianten sprühtrocknet:

35

- 5.2) Der Dispersion 3 werden 29 %, bezogen auf Feststoffgehalt, einer kugelförmigen, in Wasser nicht löslichen Stärke als Abstandshalter zugegeben. 93 Teile des Trockengutes (Restfeuchte: 3 %) werden in die Wachsschmelze gegeben.
- 5.3) Der Dispersion 3 werden 80 % des in der Wachsschmelze 5.1) enthaltenen Ethylenoxidadduktes (= 16 %, bezogen auf Mikrokapseln) zugemischt und diese Dispersion getrocknet. Es werden 93 Teile Trockengut (Restfeuchte: 15 %) zu der Wachsschmelze gegeben.
- 5.4) Der Dispersion 3 werden vor dem Trocknen die unter 5.2) angegebene Menge Stärke und die gesamte Menge des in sonst in der Wachsschmelze vorhandenen Ethylenoxidadduktes (= 20 %, bezogen auf Mikrokapseln) zugegeben. 117 Teile Trockengut (Restfeuchte: 11 %) werden in die Wachsschmelze gegeben.

Die nach 5.2), 5.3) und 5.4) erhaltenen Wachsmassen färben CF-Papier bei der Prüfung nach II. b1) nicht an.

Prüfung der erhaltenen Wachse nach II. b2), II. c) und II. d):

	Durchschrift	Viskosität		Feststoffgehalt [%]
		85°C [mPas]	95°C [mPas]	
Wachs 5.1)	4	350	260	98,7
Wachs 5.2)	3	90		98,7
Wachs 5.3)	2-3	87		98,4
Wachs 5.4)	4	179	130	98,7

Beispiel 6

- 5 6.1) Die Mikrokapseldispersion 5 wird in einer Zentrifuge 1/2 h bei 600 g zentrifugiert. Dabei setzen sich die Mikrokapseln an der Oberfläche ab und können als fester Kuchen entnommen werden (Wassergehalt: 39 %).
- 10 6.2) Zu einer 90°C warmen Schmelze aus 80 Teilen Paraffin (Fp. 52 bis 54°C), 40 Teilen des in Beispiel 1 genannten Esterwachs, 27 Teilen Vaseline (weiß) und 21,5 Teilen des in Beispiel 1 genannten Ethylenoxidadduktes, die 22,4 Teile eines freifließenden, körnigen Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukts (Durchmesser der Körner ca. 1,µm, die Agglomerate von bis zu 12,µm Durchmesser bilden) enthält, werden unter Rühren 184 Teile des nach 6.1) erhaltenen wäßrigen Kuchens eingetragen. Nach 30 min liegt eine
- 15  
20  
25 6.3) Bei der Prüfung nach II. b1) tritt auf der CF-Schicht keine Verfärbung auf. Auch ist ein Werfen des Papiers (trotz des Gehalts der Schmelze an Wasser) nicht festzustellen. Mit aus dieser Wachsmasse hergestellten CB-Beschichtungen erhält man gut lesbare Durchschriften: Note 3 (nach II. b2)).

30 Verwendet man dagegen anstelle der Mikrokapseldispersion 5 die Mikrokapseldispersion 2, so erhält man eine Wachsmasse (Restfeuchte: 6,4 %), welche bei der Prüfung nach II. b1) die CF-Schicht kräftig grünlich-grau färbt. Note 4 ("Ansatz" und "Schicht"). Die mit dieser Wachsmasse erhaltenen Durchschriften sind noch recht gut lesbar (Note 3-4). Viskosität (IIc): 186 mPas bei 95°C.

35

Beispiel 7

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden  
28,8 Teile Paraffin (Fp. 52 bis 54°C), 14,4 Teile des in  
5 Beispiel 1 angegebenen Esterwaxes, 4,9 Teile Vaseline  
(weiß) und 4,8 Teile des Ethylenoxidadduktes aus Beispiel 1  
bei 80°C geschmolzen. Zu der homogenen Schmelze werden bei  
dieser Temperatur unter Rühren 62 Teile Mikrokapseldisper-  
10 sion 6 zugegeben und bei langsam fallendem Druck bei einer  
Sumpftemperatur zwischen 82 und 73°C 35 Teile Wasser ab-  
destilliert. Dabei darf die Schmelze - als Folge durch zu  
rasches Verdampfen von Wasser - örtlich nicht unter den  
Erstarrungspunkt fallen, da sich dadurch Agglomerate bil-  
den können, die sich nicht mehr zerteilen lassen. Die er-  
15 haltene Wachsmasse hat bei 85°C eine Viskosität von 139,  
bei 95°C von 131 mPas. Feststoffgehalt nach II d): 98,2 %.

Im Aufstrich auf einem geheizten Objektträger sind vor-  
wiegend Einzelkapseln neben wenig Agglomeraten festzustel-  
20 len. Die Prüfung nach II b) ergab

- II b.1) Note 1 "Ansatz"  
1-2 im Strich (kaum wahrnehmbare  
strichförmige graue Striche)
- 25 II b.2) Note 3-4 (Menge: 5 g Wachsmasse/m<sup>2</sup>)

Beispiel 8

30 39,1 Teile Mikrokapseldispersion 7 werden unter Rühren bei  
90°C mit 2,2 Teilen des Ethylenoxidadduktes aus Beispiel 1  
und 5,95 Teilen Vaseline (weiß) gemischt und aus dieser  
Mischung unter vermindertem Druck 15,3 Teile Wasser abde-  
stilliert. Zur Verhütung von Schaum wird eine geringe Menge  
eines Entschäumers (Basis: Silikon) zugegeben.  
35

In diese flüssige Mischung wird dann eine 90°C warme Schmelze aus 17,6 Teilen Paraffin (Fp. 52 bis 54°C), 8,8 Teilen des in Beispiel 1 angegebenen Esterwachs und 1,5 Teilen des vorstehend angegebenen Ethylenoxidadduktes gegeben. Die Wachsschmelze wird sofort dispergiert. Die Mischung wird noch 1,5 h bei 88°C nachgerührt und dann abgelassen. Feststoffgehalt: 84,4 %. Viskosität der Schmelze bei 85°C: 574 mPas, bei 95°C: 485 mPas.

Bei der Prüfung nach II. b1) wird sowohl im "Ansatz" wie "in der Schicht" keine Färbung festgestellt. Note: 1.

Die Prüfung der Durchschrift nach II. b2) ergab die Note 2-3 (Beschichtungsgewicht: 6,5 g/m<sup>2</sup>).

#### Beispiel 9

64 Teile Mikrokapseldispersion 8 werden mit 3,23 Teilen des Ethylenoxidadduktes aus Beispiel 1 und 5,95 Teilen Vaseline (weiß) bei 80°C gemischt und aus dieser Mischung innerhalb von 4 h 33,2 Teile Wasser unter vermindertem Druck abdestilliert (Sumpftemperatur: 50 bis 80°C). Der Rückstand wird auf 80°C erwärmt und dazu eine 90°C warme Schmelze aus 17,6 Teilen Paraffin (Fp. 52 bis 54°C), 8,8 Teilen des in Beispiel 1 angegebenen Esterwachses und 1,5 Teilen des vorstehend genannten Ethylenoxidadduktes gegeben und das Gemisch 2,5 h bei 90°C dispergiert. Viskosität der Masse bei 85°C: 120 mPas. Feststoffgehalt: 93,1 %.

Eine auf einem Objektträger geschmolzene und verstrichene Probe zeigt unter dem Mikroskop vorwiegend Einzelkapseln. Die Prüfung nach II. b1) und II. b2) ergibt:

nach II b1) Note 1; Ansatz und Schicht: keine Verfärbung feststellbar.

5 nach II b2) Note 1; sehr gute lesbare, scharfe Durchschrift.

### Beispiel 10

10 In einem 150 Raumteile fassenden Kessel mit Propeller-  
-Rührer werden 86,6 Teile Kapseldispersion 8 zusammen mit  
6,4 Teilen Emulgator gemäß Beispiel 1 und 0,005 Teile ei-  
nes Silikonentschäumers vorgelegt, auf 90°C erwärmt und  
dann im Verlauf von 3 Stunden im Vakuum 37,9 Teile Wasser  
15 entfernt. Danach läßt man unter Rühren in die 90°C heiße  
Vorlage eine heiße Schmelze aus 9,8 Teilen Paraffin  
(Schmelzpunkt 69-73°C) und 19,6 Teile Esterwachs gemäß  
Beispiel 1 einlaufen. Die Schmelze wird sofort disper-  
giert. Man schließt den Kessel und dispergiert unter  
20 Vakuum noch 2 Stunden, wobei man weitere 3,3 Teile Wasser  
abdestilliert. Man erhält eine homogene Schmelze, die 50 %  
Kapseln, bezogen auf Feststoff enthält. Der Feststoffge-  
halt beträgt 82,0 %. Viskosität bei 85°C: 505 mPas; bei  
95°C: 530 mPas. Die Schmelze enthält einzelne Kapseln.

25 Bei der Prüfung nach II b1) wird sowohl beim "Ansatz" als  
auch "im Strich" keine Verfärbung beobachtet. Note: 1. Die  
Prüfung der Durchschrift nach Beispiel II b2) ergab die  
Note 1-2 (Beschichtungsgewicht 5,3 g/m<sup>2</sup>).

### 30 Beispiel 11

552 Teile Mikrokapseldispersion 8 (von I.5) werden mit  
43 Teilen eines Adduktes von 23 Mol EO an partiell unge-  
sättigtes C<sub>16</sub>-/C<sub>18</sub>-Alkoholgemisch gemischt und aus dem  
35 Gemisch bei 90°C unter vermindertem Druck in 3,5 h 208 Teil-

le Wasser abgezogen. Dann wird langsam eine Schmelze aus  
98 Teilen Paraffin (Schmp. 69-73°C) und 196 Teilen des  
Esterwaxes aus Beispiel 1 zugegeben und die Mischung  
3 h bei 90°C unter vermindertem Druck weitergerührt. Dabei  
5 gehen noch 107 Teile Wasser über. In die Schmelze werden  
anschließend 46 Teile einer kugelförmigen Stärke (Spezial-  
stärke K der Fa. Amylum) langsam eingetragen und 1 h homo-  
genisiert. Es entsteht eine dünnflüssige Schmelze. Viskosi-  
tät: 319 mPas (85°C); 226 mPas (95°C); Feststoffgehalt:  
10 92,2 %.

#### Prüfung der Wachsmasse

nach II b1) wird sowohl beim "Ansatz" als auch "im Strich"  
keine Verfärbung beobachtet; Note: 1; in der Durchschrift  
15 nach II b2): Note 1-2 (Beschichtung 5,5 g/m<sup>2</sup>).

Erwärmt man das nach II b1) erhaltene beschichtete Papier  
2 h auf 120°C (Trockenschrank), so tritt keine Verfärbung  
durch entwickelten Farbbildner wohl aber durch das in das  
20 Papier eingedrungene Wachs ein. Das so behandelte Papier  
ergibt bei der Prüfung nach II b2) hervorragend intensive  
Durchschriften; Note: 1. Dieses Blatt kann z.B. als Durch-  
schlagpapier verwendet werden.

#### 25 Beispiel 12

a) 560 Teile Mikrokapseldispersion 8 und 23 Teile des  
Emulgators aus Beispiel 11 und 5 Tropfen eines Sili-  
konentschäumers werden gemischt und unter verminder-  
tem Druck 1,5 h bei 89°C gerührt, wobei 219 Teile  
30 Wasser abdestillieren. Bei 90°C wird unter gutem  
Rühren die Schmelze einer Mischung aus 196 Teilen  
Montansäurewachs (Schmp. 80-83°C), 98 Teilen Paraffin  
(Schmp. 69-73°C) und 20 Teilen des Emulgators aus  
35 Beispiel 11 zugegeben und die resultierende Mischung

5 h unter vermindertem Druck homogen gerührt. Dabei gehen weitere 65 Teile Wasser über. Es entsteht eine homogene glatte Schmelze, die Einzelkapseln enthält. Feststoffgehalt: 85,1 %. Viskosität: 412 mPas (85°C); 324 mPas (95°C).

Bei der Prüfung nach II b1) wird sowohl beim "Ansatz" als auch "im Strich" keine Färbung festgestellt (Note: 1).

Die Prüfung der Intensität der Durchschrift nach II b2) ergab die Note 3 (Beschichtung: 4,8 g/m<sup>2</sup>).

Wird das beschichtete Papier 2 h bei 120°C gelagert erhält man mit Wachs getränktes Papier, das Durchschriften mit der Note 1-2 liefert.

- b) Verwendet man bei a) anstelle der 196 Teile Montansäure-Wachs, die gleiche Menge einer gebleichten, mit Ethylenglykol veresterten Montansäure (Schmp. 77-80°C), so erhält man eine homogene Schmelze, die Einzelkapseln enthält. Feststoffgehalt: 89,5 %. Viskosität: 251 mPas (85°C); 307 mPas (95°C).

Bei der Prüfung dieser Masse nach II b1) wird sowohl beim "Ansatz" als auch "im Strich" keine Verfärbung festgestellt; Note: 1.

Die Prüfung der Intensität der Durchschrift nach II b2) ergab die Note 2 (Beschichtung: 5,8 g/m<sup>2</sup>). Wird das nach II b1) beschichtete Papier 2 h bei 105°C gelagert, erhält man ein mit Wachs durchtränktes Papier, das sehr intensive Durchschriften (Note: 1) liefert.

Beispiel 13

- 5 a) 801 Teile Mikrokapseldispersion 8 und 308 Teile einer wäßrigen Dispersion, die 16,5 % Ethylenglykol-  
ester der Montansäure, 10 % Ozokerit und 4,5 % eines  
Emulgatorgemisches aus dem in Beispiel 11 genannten  
Emulgator und Tributylphenol + 4 EO (Verhältnis  
8,5 : 1,5) werden gemischt und die erhaltene Disper-  
sion bei einer Eingangstemperatur von 120°C im  
10 Sprühturm getrocknet (Gasausgangstemperatur: 70°C).
- 15 b) 109 Teile des feinen, rieselfähigen Trockengutes werden in eine Schmelze aus 24 Teilen eines Esterwaxes aus Montansäure und Butandiol (Schmp. 80-83°C), 13  
Teilen eines EO-Adduktes von 23 Mol EO an ein partiell ungesättigtes C<sub>16</sub>-/C<sub>18</sub>-Alkoholgemisch und  
53 Teilen Paraffin (Schmp. 52-54°C) unter Rühren  
eingetragen und 4 h bei 90°C gerührt. In die homo-  
gene Schmelze werden dann im Verlauf 1 h 15,2 Teile  
20 einer kugelförmigen Stärke (Spezialstärke K der  
Fa. Amylum) eingetragen und die Schmelze homogen  
gerührt. Es wird eine homogene, glatte Schmelze  
erhalten. Feststoffgehalt: 99 %. Viskosität bei  
85 und 95°C: 800 mPas. Die Schmelze enthält im  
25 wesentlichen Einzelkapseln.

Bei der Prüfung nach II b1) wird sowohl beim "Ansatz" als auch "im Strich" keine Verfärbung festgestellt; Note: 1.

30

Da die Schmelze für einen Auftrag zu viskos war, wurde in einer Probe die Viskosität durch Untermischen von 10 % Benzin erniedrigt und diese Schmelze zur Prüfung der Durchschrift nach II b2) verwendet: Note 1-2 (Beschichtung 7,2 g/m<sup>2</sup>).

35

Praktisch das gleiche Ergebnis wird erzielt, wenn die Viskosität der Schmelze durch Einemulgieren von Wasser (7 %) erniedrigt wird.

5 Beispiel 14

- 10 a) 750 Teile Mikrokapseldispersion 8 werden mit 385 Teilen einer Dispersion, die 35 % einer mit Ethylenglykol veresterten Montansäure und 5 % eines Adduktes von 23 Mol EO an Talgfettalkohol enthält, gemischt und durch Versprühen getrocknet (Gaseingangstemperatur 120°C, Ausgangstemperatur 70°C).

15 Der Durchmesser der Wachsteilchen in der Wachsdispersion liegt deutlich unter 1,  $\mu\text{m}$ , so daß die Teilchen unter dem Lichtmikroskop nicht mehr zu erkennen sind.

- 20 b) 152 Teile des leichtfließenden Trockengutes werden in Portionen in eine 95°C warme Schmelze aus 53 Teilen Paraffin (Schmp. 52-54°C) und 4,5 Teilen des Adduktes von 23 Mol EO an ein partiell ungesättigtes C<sub>16</sub>-/C<sub>18</sub>-Alkoholgemisch eingetragen. Die Schmelze wird 3 h nachgerührt. Sie enthält praktisch kein  
25 Wasser. Die Kapseln sind nicht agglomeriert. Viskosität bei 95°C: > 800 Pas.

30 Bei der Prüfung nach II b1) wird sowohl beim "Ansatz" als auch "im Strich" keine Verfärbung gefunden. Note: 1.

Zur Prüfung der Durchschrift nach II b2) wurde die Schmelze mit 10 % Benzin verdünnt. Note: 1 (Beschichtung: 3,7 g/m<sup>2</sup>).

Beispiel 15

Die Mikrokapseldispersion 3 (hergestellt nach I.1) wird in einem Sprühtrockner (Gaseingangstemperatur: 120°C) zu einem freifließenden Pulver getrocknet. Restfeuchte: 4 %.

15.1 90 Teile dieses Pulvers werden langsam in eine Schmelze aus 72 Teilen Paraffin (Schmp. 52 bis 54°C), 60 Teilen Esterwachs aus Montansäure und Ethylenglykol (Schmp. 78 bis 80°C) und 5 Teilen Natriumsalz der Montanwachssäure (Säurezahl 140) in Form einer 26,5 %igen wäßrigen Paste eingetragen und 3 h bei 90°C gerührt. Man erhält eine pastöse Schmelze, die noch viele Kapselagglomerate enthält.

15

15.2 90 Teile Mikrokapselpulver werden wie unter 15.1 in eine Schmelze aus 87 Teilen Paraffin, 60 Teilen des in 15.1 angegebenen Esterwachses und 9 Teilen Natriumsalz der in 15.1 angegebenen Montanwachssäure in Form einer 26,5 %igen wäßrigen Paste eingetragen und homogen gerührt.

20

Man erhält eine praktisch glatte Schmelze, die keine Agglomerate mehr enthält. Feststoffgehalt: 93,4 %, Viskosität: 121 mPas (85°C).

25

Prüfung der Wachsmasse nach IIb):

IIb1)      Ansatz: Note 1; Schicht: Note 1 bis 2  
(kaum wahrnehmbare Striche)

30

IIb2)      Intensität der Durchschrift: Note 2 bis 3

35

15.3 In der Intensität der Durchschrift vergleichbare Ergebnisse erhält man, wenn man in dem Wachsgemisch von 15.2 anstelle des dort angegebenen Natriumsalzes der Montanwachssäure ein Natriumsalz einer Montan-

wachssäure mit einer Säurezahl von 120 in Form einer 27,4 %igen wäßrigen Paste angewendet und sonst wie in 15.1 verfährt.

- 5 Die Schmelze enthält Einzelkapseln, daneben auch einige Agglomerate. Feststoffgehalt: 92,8 %, Viskosität: 130 mPas (85°C); 110 mPas (95°C).

Prüfung nach IIb):

- 10 IIb1) Ansatz: Note 1; Schicht: Note 1 bis 2  
IIb2) Durchschrift: Note 2.

#### Beispiel 16

- 15 16.1 Es wird wie in Beispiel 15.2 verfahren, jedoch enthält die Wachsschmelze zusätzlich 1 Teil eines Ethylenoxidadduktes von 23 Mol Ethylenoxid an ein partiell ungesättigtes C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-Alkoholgemisch.
- 20 16.2 Man verfährt wie in 16.1, wendet jedoch 3 Teile des unter 16.1 genannten Ethylenoxidadduktes an.

Nach 3 h bei 90°C erhält man in beiden Fällen glatte homogene Schmelzen, die praktisch nur Einzelkapseln enthalten.

25

Feststoffgehalt:	16.1	16.2
	94 %	94,6 %
Viskosität bei 85°C:	194 mPas	158 mPas
30 bei 95°C:	150 mPas	105 mPas

Prüfung nach IIb):

- |          |              |     |     |
|----------|--------------|-----|-----|
| IIb1)    | Ansatz       | 1   | 1   |
|          | Schicht      | 1   | 1   |
| 35 IIb2) | Durchschrift | 2-3 | 2-3 |

Im Falle der mit der Wachsmasse aus Beispiel 16.2 erhaltenen Beschichtung wird eine intensivere Durchschrift (Note: 2) erhalten, wenn das beschichtete Papier 2 h bei 80°C gelagert wurde.

5

#### Beispiel 17

71 Teile der nach Beispiel 5.1 erhaltenen pulverförmigen Mikrokapseln werden langsam in eine Schmelze aus 72 Teilen Paraffin (Schmp. 52 bis 54°C), 60 Teilen Esterwachs (aus Montanwachssäure und Ethylenglykol), 22,5 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Lösung von C<sub>15</sub>-Paraffinsulfonat/Natriumsalz ( $\hat{=}$  9 g trocken), 1 Teil des in Beispiel 16.1 angegebenen Ethylenoxidadduktes und 10 Teilen Wasser eingetragen und 3 h bei 90°C homogen gerührt. Die Schmelze enthält praktisch nur Einzelkapseln. Feststoffgehalt: 92,8 %; Viskosität: 243 mPas (85°C), 150 mPas (95°C).

15

Prüfung nach IIb):

20 IIb1) Ansatz: 1; Schicht: 1

IIb2) Durchschrift: 3

#### Beispiel 18

25 In eine Schmelze aus 72 Teilen Paraffin (Schmp. 52 bis 54°C), 60 Teilen Esterwachs (Schmp. 78 bis 80°C, Montanwachssäure und Ethylenglykol), 32 Teilen einer 28,4 %igen wäßrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat ( $\hat{=}$  9 Teile trocken) und 3 Teilen des in Beispiel 16.1 angegebenen Ethylenoxidadduktes werden langsam 71 Teile durch Sprühtrocknung isolierte Mikrokapseln eingearbeitet und die Mischung 3 h bei 90°C homogen gerührt. Die Schmelze enthält im wesentlichen Einzelkapseln.

30

35

Feststoffgehalt: 93,1 %

Viskosität: 307 mPas (85°C); 258 mPas (95°C).

Prüfung nach IIb:

- 5 IIb1) Ansatz: 1; Schicht: 1  
IIb2) Durchschrift: 2 bis 3

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Mikrokapseln enthaltende Wachsmassen, bestehend aus  
- bezogen auf (a+b+c) -

5

a) 20 bis 55 Gew.-% Mikrokapseln,

b) 79 bis 30 Gew.-% Wachs oder ein Gemisch verschiedener Wachse mit einem Schmelzpunkt zwischen etwa 50 und 140°C,

10

c) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einem nichtionischen Emulgator, mindestens ein Alkalimetallsalz von Montanwachssäuren, oder einem Gemisch aus (A) mindestens einem nichtionischen Emulgator und (B) mindestens einem Alkalimetallsalz von Montansäuren, von C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettalkoholsulfonaten und/oder C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkansulfonaten in Form der Alkalimetallsalze,

15

d) 0 bis 20 Gew.-% Pigmente und/oder Füllstoffe,

e) 0 bis 60 Gew.-% flüchtige Anteile und ggf.

20

f) weitere in solchen Wachsmassen übliche Mittel,

wobei das Wandmaterial der Mikrokapseln (a) ein polymeres Melamin-Formaldehyd-Kondensat ist, das durch Kondensation von Melamin mit Formaldehyd, von Methylolmelaminen und/oder deren Methyläthern bei einem Verhältnis von Melamin zu Formaldehyd von 1:2 bis 1:6 bei pH 3,5 bis 5,5 und Temperaturen von 60 bis 100°C und 2 bis 10stündigem Aushärten bei 60 bis 100°C erhalten wird und wobei das Verhältnis Kernmaterial zu Wandmaterial in der Kapsel 1:15 bis 1:2 beträgt und die Mikrokapseln einen Durchmesser von 2 bis 10,µm aufweisen.

25

30

35

2. Wachsmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese als (c) mindestens ein Alkalimetallsalz von Montanwachssäuren oder ein Gemisch aus mindestens einem Alkalimetallsalz von Montanwachssäuren und  
5 mindestens einem nichtionischen Emulgator auf der Basis Stearylalkohol, Talgfettalkohol und einem partiell ungesättigten  $C_{16}/C_{18}$ -Alkanolgemisch mit 13 bis 30 Mol Ethylenoxid je Mol Alkohol enthalten.
- 10 3. Wachsmassen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese 3 bis 10 Gew.% (c), bezogen auf (a+b+c), enthalten.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln enthaltenden Wachsmassen gemäß Anspruch 1 durch Mischen der Komponenten mit Wachs in der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß man als (a) Mikrokapseln verwendet, die durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Mikrokapseldispersion erhalten wurden, welche - be-  
20 zogen auf Mikrokapseln - 15 bis 70 Gew.-% festes Wachs in Form einer wäßrigen Dispersion und 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Emulgators, eines Alkalimetallsalzes von Montanwachssäuren oder eines Gemisches aus ( $\alpha$ ) mindestens einem nichtionischen Emulgator und ( $\beta$ ) einem Alkalimetall-  
25 salz von Montanwachssäuren, von  $C_{10}$ - bis  $C_{20}$ -Fettalkoholsulfaten und/oder  $C_{10}$ - bis  $C_{20}$ -Alkansulfonaten in Form der Alkalimetallsalze enthält.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln enthaltenden Wachsmassen gemäß Anspruch 1 durch Mischen der Komponenten in der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Sprühtrocknung isolierten Mikrokapseln (a) in einer Schmelze aus (b) und  
35 einem Alkalimetallsalz von Montanwachssäuren oder

- 5 einem Gemisch aus (α) einem nichtionischen Emulgator und (β) einem Alkalimetallsalz von Montanwachssäuren, von C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettalkoholsulfaten und/oder C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkansulfonaten in Form der Alkalimetallsalze als (c) und in Gegenwart von 1 bis 15 Gew.% Wasser (e), bezogen auf (a+b+c), homogenisiert.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln enthaltenden Wachsmassen gemäß Anspruch 2 durch Mischen der Komponenten in der Schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Sprühtrocknung isolierten Mikro-
- 15 kapseln (a) in einer Schmelze aus (b) und einem Alkalimetallsalz von Montanwachssäuren oder einem Gemisch aus Alkalimetallsalzen von Montanwachssäuren und einem Umsetzungsprodukt von Stearyl-
- 20 alkohol, Talgfettalkohol und/oder einem partiell ungesättigten C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-Alkanol mit 13 bis 30 Mol Ethylenoxid je Mol Alkohol als (c) in Gegenwart von 1 bis 15 Gew.% Wasser, bezogen auf (a+b+c), homogenisiert.
- 25 7. Verwendung von Mikrokapseln enthaltenden Wachsmassen gemäß den Ansprüchen 1, 2 oder 3 zur Herstellung von Reaktionsdurchschreibepapieren oder von mit Mikrokapseln beschichteten Durchschlag-
- 30 papieren.
- 35



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0052733

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8073

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
AD	DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT, vol. U, no. 17, Old-Law, issued 29. Mai 1973, Section G, page 2, Auszug 23965U & JP - B - 73 12255 (HONSHU PAPER MFG CO LTD)(26-11-1969) * Insgesamt *	1-7	B 41 M 5/10 5/12 5/22
A	GB - A - 2 021 512 (3M) * Patentansprüche 1-15; Seite 3, Zeile 110-122; Seite 4; Beispiele 1-2 * & DE - A - 2 919 838	1-7	RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl.)
AD	DE - A - 2 719 914 (MEAD) * Patentansprüche 1,7-14; Seite 42, Absatz 2 - Seite 43, Absatz 1; Seite 48, Absatz 2; Seite 50, letzter Absatz - Seite 51, Absatz 1; Seiten 56-61; Beispiel 4 sowie Tabelle 2 *	1-7	B 41 M 5/00
AD	DE - A - 2 820 600 (MEAD) * Patentansprüche 1-14; Seite 9, Absatz 3; Seite 13, Absatz 3 - Seite 14, Absatz 1 *	1-7	KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE
AD	DE - A - 2 818 976 (MEAD) * Patentansprüche 1-21; Seite 23, Absätze 2,3; Seite 26, letzter Abschnitt - Seite 27, erster Absatz; Seite 38-40; Beispiel 34 *	1-7	X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschnittliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchanort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05-03-1982	DE ROY	



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0052733

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 8073

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	be.rifft Anspruch	
A	<p><u>DE - A - 1 568 663 (HOECHST)</u></p> <p>* Patentanspruch I; Seite 4, Abschnitt 2 *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1	
A	<p><u>FR - A - 1 318 519 (KONTOR KEMI)</u></p> <p>* Patentansprüche 1-4; Seite 2, Beispiel 1 *</p> <p>&amp; DE - A - 1 193 522</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)