(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 064 204**
A1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **82103255.4**

(22) Anmeldetag: **19.04.82**

(51) Int. Cl.³: **B 41 M 5/12**
B 41 M 5/00

(30) Priorität: **30.04.81 DE 3117242**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.11.82 Patentblatt 82/45

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(71) Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Nehen, Ulrich, Dr.**
Rückertstrasse 10
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Dahm, Manfred, Dr.**
Am Falkenberg 29
D-5090 Leverkusen 31(DE)

(72) Erfinder: **Haus, Artur, Dr.**
Zum Eschental 8
D-5063 Overath(DE)

(72) Erfinder: **Jabs, Gert, Dr.**
Wingensieferkamp 25
D-5068 Odenthal(DE)

(54) **Flexodruckfarben für die Herstellung von Reaktionsdurchschreibepapieren.**

(57) Wasserfreie Zubereitung zur Herstellung von druckempfindlichen, kohlefreien Durchschreibepapieren mittels Flexodruck, gekennzeichnet durch einen Gehalt an gegebenenfalls chlorierten, bei 20°C flüssigen Kohlenwasserstoffen oder Ethern mit einem Siedepunkt von 50-180°C als Lösungsmittel, einen Gehalt an in diesen Lösungsmitteln löslichen polymeren Bindemitteln, und einen Gehalt an Farbstoffvorläufer enthaltenden Mikrokapseln eines mittleren Druchmessers von 5-20 µm.

EP 0 064 204 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
G/Rz

Flexodruckfarben für die Herstellung von Reaktionsdurchschreibepapieren

Reaktionsdurchschreibepapiere sind bekannt (vergl. M. Gutcho, Capsule Technology and Microencapsulation, Noyes Data Corporation, 1972, Seiten 242-277; G. Baxter in Microencapsulation, Processes and Applications, herausgegeben von J.E. Vandegaer, Plenum Press, New York, London, Seiten 127-143. Sie bestehen vorzugsweise aus zwei oder mehreren lose aufeinandergelegten Papierblättern, wobei das jeweils obere auf der Rückseite eine Geberschicht und das jeweils untere auf der Vorderseite eine Nehmerschicht enthält. Es ist also jeweils eine Geberschicht und eine Nehmerschicht miteinander in Kontakt. Die Geberschicht enthält Mikrokapseln, deren Kernmaterial eine Lösung eines Farbbildners in einem organischen Lösungsmittel ist, und die Nehmerschicht enthält ein Material, das den Farbstoffbildner zum Farbstoff entwickelt. Beim Beschreiben werden die Kapseln unter dem Druck des Schreibgerätes zerstört, und das auslaufende Kernmaterial trifft auf die Nehmerschicht, so daß eine Durchschrift entsteht.

Die Nehmerschicht enthält in der Regel Bindemittel und Pigmente, z.B. aktive Absorbentien, wie Kaolin, Attapulgit, Montmorillonit, Bentonit, saure Bleicherde oder Phenolharze. Man kann z.B. auf der Geberschicht säureaktivierbare Farbstoffe und in der Nehmerschicht sauer

reagierende Komponenten einsetzen.

Eine Fortentwicklung dieser Reaktionsdurchschreibepapiere sind die "Einkomponenten"-Reaktionsdurchschreibepapiere. In diesen trägt eine Seite eines einzelnen Papierblattes den Farbvorläufer, im allgemeinen in Form von Mikrokapseln und gleichzeitig den Farbentwickler. Wenn nun Druck ausgeübt wird, z.B. durch eine Schreibmaschine oder ein anderes Schreibwerkzeug, wird die den Farbvorläufer enthaltende Kapsel aufgerissen, und der Farbvorläufer reagiert mit dem ihn umgebenden Farbentwickler (vergl. US-PS 2 730 456).

Die Papiersubstrate werden zur Herstellung dieser kohlefreien Durchschreibesysteme i.a. in bekannter Weise vollflächig mit einer wäßrigen Beschichtungskomposition beschichtet, wie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 934 457 und 1 955 542 beschrieben. Danach muß das Wasser verdampft werden, was einen beträchtlichen Aufwand an Energie und eine komplexe und kostspielige Apparatur erfordert.

Vollflächige Beschichtungen sind unrationell, weil in den meisten Fällen nur Teile des Durchschreibepapiers ausgenutzt werden.

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, Beschichtungsmassen partiell auf ein Trägermaterial aufzubringen. In den US-Patentschriften 3 016 308, Beispiel IX und 3 914 511, sowie in der DE-AS 19 06 823, den DE-OS 2 541 001 und 2 833 651 wird beschrieben, daß man wäßrige Dispersionen von Mikrokapseln mit Hilfe verschiedener Drucktechniken partiell auf einen Papierträger aufdrucken kann. Durch den Kontakt mit Wasser kann es auf dem Papier zu Verwerfungen kommen, wodurch eine gleichmäßige Trocknung und

ein präziser Druck, insbesondere von Durchschreibeformularen, mindestens sehr erschwert wird. Hinzukommt, daß das Verdampfen von Wasser einen beträchtlichen Energieaufwand erfordert.

In der US-Patentschrift 3 016 308, Tabelle 2 werden als Lösungsmittel für verdruckbare Kapseldispersionen auch Methanol, Aceton, Toluol oder ein Methanol-Toluol-Gemisch angegeben. Jedoch sind diese Lösungsmittel ausgezeichnete Extraktionsmittel für die eingekapselten Farbvorläufer und deren Lösungsmittel. Praktisch arbeiten kann man so also nicht.

In der DE-OS 2 541 001 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem wäßrige oder lösungsmittelhaltige Mikrokapseldispersionen ohne Verwendung von Bindemitteln verdruckt werden. Das hat zur Folge, daß nach dem Trocknen die Mikrokapseln nicht genügend mit dem Papier verbunden sind, so daß sie beim Gebrauch des Papiers verwischt oder entfernt werden, wodurch die Durchschreibewirkung des Papiers verlorengeht.

Gegenstand der Erfindung ist eine wasserfreie Zubereitung zur Herstellung von druckempfindlichen, kohlefreien Durchschreibepapieren mittels Flexodruck, die gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an gegebenenfalls chlorierten, bei 20°C flüssigen Kohlenwasserstoffen oder Ethern mit einem Siedepunkt von 50 - 180°C als Lösungsmittel, einen Gehalt an in diesen Lösungsmitteln löslichen polymeren Bindemitteln, und einen Gehalt an Farbstoffvorläufer enthaltenden Mikrokapseln eines mittleren Durchmessers von 5 - 20 /um.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Zubereitung 2 bis 30 Gew.-Teile des polymeren Bindemittels - insbesondere

Cyclokautschuk, Polyamide, Copolymerisate von Styrol mit Alkyl(meth)acrylaten, bestimmten löslichen Polyurethanen oder Mischungen daraus, 2 bis 30 Gew.-Teile Mikrokapseln - bevorzugt solchen, deren Wände aus Polyurethanen, Polyurethan-Polyharnstoff oder Polycarbodiimid bestehen - und 96 bis 40 Gew.-Teile des Lösungsmittels.

Zusätzlich können "Abstandshalter" (2 bis 20 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Zubereitung) und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe (bis zu 50 Gew.-Teile pro Gew.-Teil Zubereitung) vorhanden sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verwendungsverfahren für die Zubereitung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Zubereitung partiell oder vollflächig mit der Technik des Flexodrucks unter Benutzung einer in den Lösungsmitteln der Zubereitung nicht quellenden Druckform auf Papier aufdruckt und anschließend das Lösungsmittel entfernt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Mikrokapseln und Verfahren zu deren Herstellung sind in großer Zahl bekannt. So können Mikrokapseln verwendet werden, die durch Koazervierung oder Komplexkoazervierung aus Gelatine und Gummi arabicum, sowie Gelatine und anderen anorganischen und organischen Polyanionen hergestellt worden sind. Entsprechende Verfahren sind in M. Gutcho, Capsule Technology and Microencapsulation, Noyes Data Corporation 1972, beschrieben.

Insbesondere werden Mikrokapseln verwendet, deren Wände aus Polymeren, Polykondensations- und Polyadditionsprodukten bestehen.

Die nachfolgende Übersicht ist G. Baxter, Microencapsulation, Processes and Applications, herausgegeben von J.E. Vandegaer, entnommen und zeigt eine Zusammenstellung der heute verwendeten Kapselwandpolymeren.

Vernetzte Kapselwandpolymere		Reaktionskomponenten zur Herstellung von Kapselwandpolymeren		
Polyamide		diamin	+	 dicarbonyl chloride
Polyurethane		bisphenol	+	di-isocyanate
Polysulfonamide		diamin	+	 disulfonyl chloride
Polyester		bisphenol	+	 dicarbonyl chloride
Polycarbonate		bisphenol	+	 phosgene
Polysulfonate			+	disulfonyl chloride

Es können auch Mikrokapseln mit Wänden aus speziellen Poly(meth)acrylaten, wie z.B. in den DE-OS 2 237 545, 2 119 933 und 2 920 846 beschrieben, verwendet werden.

Ferner können Phenol- oder Harnstoff-Formaldehydkondensate als Wandmaterial eingesetzt werden, gegebenenfalls auch in Kombination mit den vorgenannten Kapselwandpolymeren.

Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Mikrokapseln verwendet, deren Hüllen aus Polyadditionsprodukten aus Poly-Isocyanaten und Polyaminen bestehen.

Zur Herstellung derartiger Mikrokapseln einzusetzende Isocyanate sind Diisocyanate, wie Xylylen-1,4-diisocyanat, Xylylen-1,3-diisocyanat, Trimethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Propylen-1,2-diisocyanat, Butylen-1,2-diisocyanat, Ethyliden-diisocyanat, Cyclo-hexyl-1,2-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Polyisocyanatvorpolymerisate, z.B. Anlagerungsprodukt von Hexamethylendiisocyanat und Hexantriol, Anlagerungsprodukt von 2,4-Toluylendiisocyanat mit Brenzkatechin, Anlagerungsprodukt von Toluylendiisocyanat mit Hexantriol, Anlagerungsprodukt von Toluylendiisocyanat mit Trimethylolpropan oder geeignete Polyisocyanate, die den vorstehend angegebenen Verbindungen analog sind.

Weitere modifizierte aliphatische Isocyanate sind solche auf Basis von Hexamethylen-1,6-diisocyanat, m-Xylylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan bzw. Isophorondiisocyanat, die pro Molekül mindestens zwei funktionelle Isocyanatgruppen besitzen.

Weitere geeignete Verbindungen sind Polyisocyanate auf Grundlage von Derivaten des Hexamethylen-1,6-diisocyanats mit Biuretstruktur, deren Herstellung aus den DE-AS 1 101 394 und 1 543 178, sowie aus den DE-OS 1 568 017 und 1 931 055 hervorgeht.

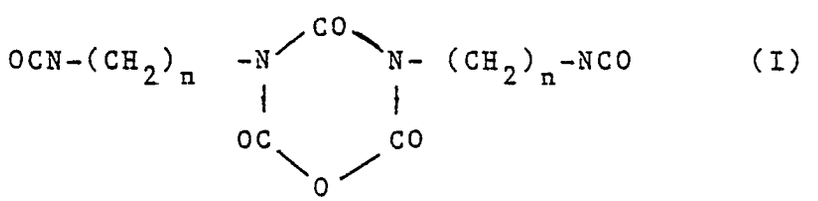
Die verwendbaren Polyisocyanate können vor dem Einsatz zur Mikroverkapselung zusätzlich modifiziert werden durch Umsetzung mit di- und trifunktionellen Alkoholen wie Ethandiol, Glycerin oder Trimethylolpropan bzw. Carbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure in Anteilen von 0,01 bis 0,5 Mol pro Isocyanat-Äquivalent.

Anstelle der Isocyanatgruppen können als reaktive Gruppen auch Carbodiimid-, Uretdion-, Uretonimin-, Uretidindiondiimin-, 4-Imino-oxazolidinon-(2)-, ß-Alkylen-propiolacton- bzw. Cyclobutandion-(1,3)-gruppen vorhanden sein.

So sind beispielsweise einsetzbar Polyisocyanato-polyuretonimine, wie sie durch Carbodiimidisierung von Biuretgruppen enthaltendem Hexamethylen-1,6-diisocyanat mit Phosphor-organischen Katalysatoren entstehen, durch weitere Umsetzung primär gebildeter Carbodiimidgruppen mit Isocyanatgruppen zu Uretonimingruppen. Weiterhin können diese Isocyanate in Mischung miteinander und anderen aliphatischen und aromatischen Isocyanaten verwendet werden.

Je nach Reaktionsbedingungen kann das resultierende modifizierte Polyisocyanat erhebliche Anteile an Oxadiazintrion, Triisocyanurat bzw. sym. Triazindionimin als Strukturelement enthalten. Auch solche Produkte eignen sich als Hüllenbildner.

Besonders geeignet sind Diisocyanate der Formel I



(I)

n = 3-6.

Zur Umsetzung mit den genanten Isocyanaten geeignete Diamine sind aliphatische primäre oder sekundäre Di- und Polyamine, wie z.B.:

Ethylendiamin-(1,2), Bis(3-aminopropyl)-amin, Hydrazin, Hydrazin-ethanol-(2), Bis-(2-methylaminoethyl)-methylamin, 1,4-Diaminocyclohexan, 3-Amino-1-methyl-amino-propan, N-Hydroxi-ethylethylendiamin, N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, 1,4-Diamino-n-butan, 1,6-Diamino-n-hexan, Ethylen-(1,2)-diamin-N-Ethyl-sulfonsäure (als Alkalisalz), N-Aminoethylethylendiamin-(1,2) (Diethylentriamin) Bis-(N,N'-aminoethyl)-ethylendiamin-(1,2) (Triethylentetramin), Hydrazin und seine Salze werden im vorliegenden Zusammenhang ebenfalls als Diamine angesprochen.

Beispiele für die eingekapselten Farbbildner sind Triphenylmethanverbindungen, Diphenylmethanverbindungen, Xanthenverbindungen, Thiazinverbindungen und Spiropyranverbindungen.

Beispiele für Triphenylmethanverbindungen sind 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid (= Kristallviolettlacton, nachstehend als C.V.L. bezeichnet) und 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phthalid (= Malachitgrünlacton).

Beispiele für Diphenylmethanverbindungen sind 4,4'-bis-dimethylaminobenzhydrylbenzylether, N-Halogenphenylleucolamin, N-ß-Naphthylleucolamin, N-2,4,5-Trichlorphenylleucolamin und N-2,4-Dichlorphenylleucolamin.

Beispiele für Xanthenverbindungen sind Rhodamin-ß-anilinolactam, Rhodamin-ß-(p-nitroanilin)-lactam, Rhodamin-ß-(p-chloranilin)-lactam, 7-Dimethyl-amin-2-methoxifluoran, 7-Diethylamin-3-methoxifluoran, 7-Diethylamin-3-methylfluoran, 7-Diethylamin-3-chlorfluoran, 7-Diethylamin-3-chlor-2-methylfluoran, 7-Diethylamin-2,4-dimethylfluoran, 7-Diethylamin-2,3-dimethylfluoran, 7-Diethylamin-(3-acetylmethylamin)-fluoran, 7-Diethyl-amin-3-(dibenzylamin)-fluoran, 7-Diethylamin-3-(methylbenzylamin)-fluoran, 7-Diethylamin-3-(chlorethylmethylamino)-fluoran, 7-Diethylamin-3-(dichlorethyl-amin)-fluoran, 7-Diethylamin-3-(diethylamin)-fluoran.

Beispiele für Thiazinverbindungen sind N-Benzoyl-leucomethylenblau, o-Chlorbenzoylleucomethylenblau, p-Nitrolbenzoylleucomethylenblau.

Beispiele für Spiroverbindungen sind 3-Methyl-2,2'-spirobis-(benzo(f)-chromen), 3-Ethyl-spiro-dinaphthopyran.

Lösungsmittel, die diese Farbbildner lösen, sind z.B. chloriertes Diphenyl, chloriertes Paraffin, Baumwollsamenöl, Erdnußöl, Silikonöl, Phthalatester, Phosphatester, Sulfonatester, Monochlorbenzol, ferner teilhydrierte Terphenyle, alkylierte Naphthaline, Arylether, Arylalkylether, höher alkyliertes Benzol und andere, die allein oder kombiniert eingesetzt werden können.

Häufig werden den Lösungsmitteln Verdünnungsmittel zugesetzt, wie z.B. Kerosin, n-Paraffine, Isoparaffine.

Zur Herstellung der Mikrokapseln nach dem Polyadditionsverfahren werden zunächst die Farbgeber und das Isocyanat in den genannten Lösungsmitteln gelöst und diese organische Phase in der kontinuierlichen wäßrigen Phase, die

Schutzkolloid und gegebenenfalls Emulgatoren enthalten kann, emulgiert. Zur Emulsion gibt man eine wäßrige Polyaminlösung in stöchiometrischer Menge zum Polyisocyanat in der organischen Phase.

Zur Emulgierung und Stabilisierung der gebildeten Emulsion werden der wäßrigen Phase Schutzkolloide und Emulgierhilfsmittel zugesetzt. Beispiele für solche, als Schutzkolloide wirkende Produkte sind Carboximethylcellulose, Gelatine und Polyvinylalkohol.

Beispiele für Emulgatoren sind oxethyliertes 3-Benzylhydroxibiphenyl, Umsetzungsprodukte von Nonylphenol mit unterschiedlichen Mengen Ethylenoxid und Sorbitanfettsäureester.

Die Mikrokapseln können kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden. Man verwendet im allgemeinen Dispergiergeräte, die ein Schergefälle erzeugen. Beispiele hierfür sind Blatt-, Korb-, Schnellrührer, Kolloidmühlen, Homogenisatoren, Ultraschalldispergatoren, Düsen, Stahldüsen, Supratonmaschinen. Die Stärke der Turbulenz beim Vermischen ist in erster Linie bestimmend für den Durchmesser der erhaltenen Mikrokapseln. Kapseln in der Größe von 1 bis 2000 µm können hergestellt werden. Bevorzugt sind Kapseln mit Durchmessern von 2 bis 20 µm. Die Kapseln agglomerieren nicht und haben eine enge Teilchengrößenverteilung. Das Gewichtsverhältnis von Kernmterial zu Hüllenmaterial ist 50 bis 90 zu 50 bis 10.

Die Mikrokapseln fallen im allgemeinen als wäßrige Suspension an. Man kann z.B. durch Sprühtrocknung daraus die Mikrokapseln als agglomeratfreie Pulver isolieren.

Zur Herstellung der Zubereitung für den Flexodruck kann man die Komponenten - Mikrokapselpulver, Lösungsmittel und Bindemittel - in üblichen Mischaggregaten vermischen. Dabei löst sich das Bindemittel im Lösungsmittel auf, und die Mikrokapseln verteilen sich homogen in dieser Mischung. Es ist überraschend, daß auf diese Weise eine stabile und gleichmäßige Verteilung der Mikrokapseln erreicht werden kann, denn die unpolaren Lösungsmittel und die polaren Mikrokapseln sind an sich unverträglich.

Man kann auch in die wäßrige Suspension der Mikrokapseln das Lösungsmittel und das Bindemittel einbringen und das Wasser dann im Vakuum abziehen (Flushing-Verfahren).

Hierbei kann das Lösungsmittel bereits einen Bestandteil oder mehrere Bestandteile der Druckfarbe enthalten.

Die Menge an Mikrokapseln, die in die Formulierung eingearbeitet wird, richtet sich nach den Anforderungen, die an die fertige Druckfarbe gestellt werden müssen. Die Menge an Kapseln wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren so hoch eingestellt, wie es unter Berücksichtigung der Rheologie der fertigen Druckfarbe vertretbar ist, um andererseits mit einem möglichst geringen Beschichtungsgewicht eine optimale Menge an Mikrokapseln aufzubringen.

Die erfindungsgemäßen Flexodruckfarben können normalerweise mit einfachen Rührwerken, Schnellrührern und/oder Hochleistungsrührern hergestellt werden.

Die Einarbeitung der einzelnen Komponenten der Druckfarben kann in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden.

Bei der Verarbeitung der Mikrokapselpulver können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Bindemittel eingesetzt

werden, die nach bekanntem Stand der Technik zur Herstellung einer im Flexodruck verarbeitbaren Druckfarbe benutzt werden. Außerdem kommen zahlreiche natürliche oder synthetische Harze in Frage, wie sie für die Herstellung von Druckfarben verwendet werden, die sich nach anderen Drucktechniken als dem Flexodruck verarbeiten lassen. z.B. im Buch-, Tief-, Flach- und Durchdruck.

Geeignete Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische sind aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, sowie Ether. Sie sind bei 20°C flüssig und besitzen Siedepunkte zwischen 50 und 180°C.

Beispiele hierfür sind Waschbenzin, Testbenzine, Spezialbenzine, n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, Ligroin, Petrolether, Leichtbenzin, Tetrachlorkohlenstoff, Perchlorethylen, Cumol, Chlorbenzol, Methyl-tert.-butylether, tert.-Amylmethylether.

Geeignete Bindemittel sind:

- Cyclokautschuke, die bei Behandlung von Naturkautschuk mit Schwefelsäure, organischen Sulfonsäuren oder Sulfochloriden, Metallhalogeniden oder Bortrifluorid entstehen und ein Molekulargewicht von 1500 bis 10.000, bevorzugt 2000 bis 5000 aufweisen.

- Polyamidharze, die man durch Umsetzung von verzweigten Dicarbonsäuren mit Polyaminen erhält, und die ein Molekulargewicht von etwa 10.000 haben. Die Dicarbonsäuren werden durch Polymerisation von natürlichen, einfach und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren oder deren Methylester, z.B. Olein, Tallölfettsäure, Sojaöl- und

Baumwollsaatölfettsäure hergestellt, wie sie in den DE-PS 1 134 666, 1 134 667, 1 280 852, 1 443 938 und der DE-AS 1 443 968 beschrieben werden. Die Herstellung von Polyamidharzen erfolgt im allgemeinen durch Kondensation der polymeren Fettsäuren mit Polyaminen der Formel

$$NH_2-(CH_2)_x-\left[NH(CH_2)_x\right]_y-NH_2$$

x = 2 - 6
y = 0 - 3

und wird beschrieben in den DE-PS 1 520 933 und 1 745 556, in der DE-AS 1 745 447, in den DE-OS 1 645 414 und 1 720 819 und in der US-PS 2 450 940.

Durch die zusätzliche Verwendung von Codicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure oder Terephthalsäure und/oder Codiaminen, sowie durch die Variation des Reinheitsgrades der polymeren Fettsäuren können die Eigenschaften der resultierenden Polyamide beeinflußt werden. Bevorzugt werden Kondensationsprodukte auf Basis von dimerer Fettsäure und Ethylendiamin.

- Copolymerisate aus Styrol mit Alkyl(meth)acrylaten. Bevorzugt werden solche Produkte, die man durch Mischpolymerisation von Styrol oder substituierten Styrolen mit Estern von (Meth)Acrylsäure und Alkoholen mit mehr als 8 C-Atomen erhält, wie es z.B. in der DE-AS 1 006 158 beschrieben wird.

- Bestimmte Polyurethane, die Mischungen von sowohl freie Hydroxylgruppen als auch ungesättigte Fettsäurereste aufweisenden Alkydharzen mit modifizierten Polyisocyana-

ten enthalten. Bevorzugt werden als modifizierte Polyisocyanate Polyadditionsverbindungen von Di- und/oder Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen aufweisenden Teilestern, die aus mehrwertigen Alkoholen und mehr als 20 Gew.-% 2- und/oder 3-fach ungesättigte Fettsäuren aufweisenden Hydroxylgruppen-freien Fettsäuregemischen bzw. 2- und/oder 3-fach ungesättigten hydroxylgruppenfreien Fettsäuren bereitet werden und u.a. in der DE-AS 2 111 191 beschrieben werden.

Zur Verwendung von Druckformen und Druckwalzen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren solche Materialien eingesetzt werden, wie sie von Dieter Breuer u. Joachim Petersen in dem Buch "Der Flexodruck" 2. erweiterte Auflage 1974 P. Keppler Verlag KG, 6056 Heusenstamm bei Frankfurt am Main, erwähnt werden. Außerdem sind Polyurethanmassen in offenzelliger, geschlossenzelliger oder massiver Form für Druckformen bzw. Druckwalzen geeignet, wobei sich die jeweils erforderlichen Eigenschaften nach bekannten Verfahren der Polyurethanchemie einstellen lassen.

Weitere geeignete Materialien sind Isopren-Kautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk.

Zur Verhinderung der Agglomeration der Mikrokapseln können der Druckfarbe Dispergierhilfsmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der kationischen Tenside zugesetzt werden.

Um Zerstörungen der Mikrokapseln beim Herstellen der Druckfarbe und beim Druckvorgang selbst zu verhindern, werden in einer bevorzugten Ausführungsform sogenannte Abstandshalter in Mengen von 2 - 20 Gew.-% der Druckfarbe zugesetzt. Diese Abstandshalter werden nach bekanntem Stand der Technik auch bei der Herstellung der üblichen kohle-

freien Durchschreibepapiere verwendet. Sie können beispielsweise aus Cellulosefaserpartikeln oder Stärkekörnern, deren Durchmesser in der Regel das 1,5 bis 5-fache der Mikrokapseldurchmesser beträgt, bestehen.

Als weitere Zusatzmittel können beispielsweise Pigmente und Hilfsmittel, die die Opazität der Beschichtung günstig beeinflussen, zugesetzt werden.

Beim Einsatz langsam laufender Druckmaschinen, übergroßer Klischeezylinder oder besonders stark saugender "Druckträger" können Trocknungsverzögerer mitbenutzt werden. Schnelltrockner bzw. Beschleuniger werden dann eingesetzt, wenn extrem hohe Druckgeschwindigkeiten erreicht werden sollen.

Beispiel

Es wurde eine 30%ige wäßrige Mikrokapseldispersion hergestellt, deren Mikrokapselwände aus einem Polyadditionsprodukt aus dem Oxadiazintrion von Hexamethylendiisocyanat und einem Polyamin bestanden. Der Kapselinhalt war eine Lösung von 2,7 % Kristallviolettlacton und 0,9 % N-Benzoylleukomethylenblau in Di-Isopropyl-Diphenyl. Das Kern/Wand-Verhältnis der Mikrokapseln betrug 83 : 17.

Die 30%ige Kapseldispersion wurde durch Sprühtrocknung in ein weitgehend agglomeratfreies Kapselpulver überführt, deren mittlerer Kapseldurchmesser zu 7,3 µm bestimmt wurde.

Mit einem Rührwerk (IKA-Rührwerk RW 18 der Fa. Janke + Kunkel) wurden zunächst 800 g Cyclokautschuk (Alpex CK 514 der Fa. Hoechst AG) in 3694 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und anschließend mit 4306 g Waschbenzin (Typ 100/140 der Fa. Shell-Chemie) vermischt. In diese Mischung wurden 1200 g des vorgefertigten Mikrokapselpulvers homogen eingerührt.

Die so gefertigte, 12 Gew.-% Mikrokapseln enthaltende Druckfarbe wurde mit einer Flexodruckmaschine auf die Rückseite eines handelsüblichen CF-Papiers (Giroset-CF der Fa. Feldmühle) in Form eines Quadrats von 12 cm Kantenlänge aufgedruckt. Das Auftragsgewicht der Beschichtung betrug bis zu 2,6 g/m^2 nach Trocknung, was einer Kapselmenge von ungefähr 1,6 g/m^2 entsprach.

Bei der Beschriftung mehrerer übereinandergelegter, so hergestellter Papiere ließen sich innerhalb der aufgedruckten Fläche bei Anwendung eines normalen Schreibdruckes gut lesbare Durchschriften erzeugen.

Patentansprüche:

1. Wasserfreie Zubereitung zur Herstellung von druckempfindlichen, kohlefreien Durchschreibepapieren mittels Flexodruck, gekennzeichnet durch einen Gehalt an gegebenenfalls chlorierten, bei 20°C flüssigen Kohlenwasserstoffen oder Ethern mit einem Siedepunkt von 50-180°C als Lösungsmittel, einen Gehalt an in diesen Lösungsmitteln löslichen polymeren Bindemitteln, und einen Gehalt an Farbstoffvorläufer enthaltenden Mikrokapseln eines mittleren Durchmessers von 5 - 20 µm.

2. Zubereitung gemäß Anspruch 1 enthaltend 2 bis 30 Gew.-Teile Cyclokautschuk, Polyamide, Copolymerisate von Styrol mit Alkyl (meth)acrylaten, löslichen Polyurethanen oder Mischungen daraus als Bindemittel, 2 bis 30 Gew.-Teile Mikrokapseln, deren Wände aus Polyurethanen, Polyurethan-Polyharnstoff oder Polycarbodiimid bestehen, und 96 bis 40 Gew.-Teile des Lösungsmittels.

3. Zubereitung nach Anspruch 1 enthaltend zusätzlich 2 bis 20 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Zubereitung "Abstandshalter" und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe bis zu 50 Gew.-Teile pro Gew.-Teil Zubereitung.

4. Verwendungsverfahren für die Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zubereitung partiell oder vollflächig mit der Technik des Flexodrucks unter Benutzung einer in den Lösungsmitteln der Zubereitung nicht quellenden Druckform auf Papier aufdruckt und anschließend das Lösungsmittel entfernt.

0064204

Europäisches Patentamt

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 3255

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X,Y D	US-A-3 016 308 (N.MACAULAY) *Spalte 1, Zeile 68 - Spalte 2, Zeile 34; Spalte 2, Zeilen 56-68; Spalte 3, Zeile 74 - Spalte 4, Zeile 17; Spalte 4, Zeilen 35-53; Spalte 5, Zeilen 31-71; Spalte 7, Zeile 56 - Spalte 8, Zeile 6; Spalte 11, Zeilen 57-75*	1-4	B 41 M 5/12 B 41 M 5/00
Y,D	DE-A-2 541 001 (EUROPA-PAPIER-VERTRIEB) *Seite 4, Zeilen 8-19; Seite 8, Zeilen 1-9; Seite 9, Zeile 23 - Seite 10, Zeile 8*	1,3,4	
Y	DE-A-2 729 143 (FUJI-PHOTO) *Seite 21, Zeile 8 - Seite 22, Zeile 2; Seite 23, Zeile 15 - Seite 24, Zeile 3*	2	
Y	EP-A-0 023 613 (BAYER AG) *Seite 4, Zeile 7 - Seite 6, Zeile 3; Seite 11, Zeilen 1-11* & DE - A - 2 930 408	2-4	B 41 M 5/00 B 41 M 5/12
Y,D	US-A-3 432 327 (M.KAN et al.) *Spalte 7, Zeile 68 - Spalte 10, Zeile 62*	2	

-/-

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	24-08-1982	MARKOWSKI

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 1503. 03.82

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 3255

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	W.GARDNER: "Chemical synonyms and trade names", 7. Auflage, Seite 639, The Technical Press, London (GB); "Troluoil". -----	1	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	24-08-1982	MARKOWSKI

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 1503. 03 82