

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 085 346

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 83100383.5

(51)

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

(22)

Anmeldetag: 18.01.83

(30)

Priorität: 30.01.82 DE 3203059

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.83 Patentblatt 83/32

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT

(71)

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

(72)

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

(72)

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

(72)

Erfinder: **Simm, Walter, Dipl.-Phys.**
Feuerbachstrasse 1
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72)

Erfinder: **Söder, Jörg Michael, Dr.**
René-Bohn-Strasse 22
D-5000 Köln 80(DE)

(54)

Partiell beschichtetes Durchschreibepapier.

(57)

Kohlefreies, druckempfindliches Durchschreibepapier enthaltend einen Papierträger, dessen Oberfläche mit einer Farbstoffgeberschicht aus einer mikroverkapselten Lösung eines Farbbildners in einem organischen Lösungsmittel partiell beschichtet ist, hergestellt durch elektrostatische Abscheidung von mit schmelzbarem Überzug versehene Mikrokapseln auf einem Papierträger und sich anschließender Wärmebehandlung.

EP 0 085 346 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen E/Klu/c

Partiell beschichtetes Durchschreibepapier

5 Die Erfindung betrifft ein partiell beschichtetes Durchschreibepapier sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung, bei dem mit einem schmelzbaren Überzug versehene Mikrokapseln elektrostatisch auf einem Papierträger abgeschieden und anschließend fixiert werden.

10 Reaktionsdurchschreibepapiere 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
15 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 hohen Druck des Schreibgerätes zerstört, und das auslaufende Kernmaterial trifft auf die Nehmerschicht, so daß eine Durchschrift entsteht.

20 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 Farbstoffvorläufer, 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 Farbstoffvorläufer enthaltende Kapsel aufgerissen und der Farbstoffvorläufer reagiert mit dem ihn umgebenden Farbentwickler (vergl. US-PS 2 730 456).

Die Beschichtung des Papiersubstrates zur Herstellung der kohlefreien Durchschreibesysteme geschieht nach dem längst bekannten Stand der Technik im allgemeinen vollflächig mit einer wäßrigen Beschichtungskomposition, wie z.B. in den DE-OS 1 934 457 und 1 955 542 beschrieben.

Bei den beschriebenen Verfahren besteht der Nachteil, daß nach dem Auftragen der Beschichtungsmasse das Wasser verdampft werden muß, was einen beträchtlichen Aufwand an Energie erfordert. Die Notwendigkeit zu trocknen erfordert weiterhin die Verwendung einer komplexen und kostspieligen Apparatur, um kontinuierlich ein Substrat zu trocknen, das mit einer wäßrigen Beschichtungsverbindung beschichtet worden ist. Ein anderes, aber damit zusammenhängendes Problem betrifft die Beseitigung des verschmutzten Wassers, das von der Herstellung und von der

Reinigung der wäßrigen Beschichtungskomposition herrührt.

Verwendet man bei der Herstellung der Beschichtungen flüchtige organische Lösungsmittel, so muß ebenfalls das überschüssige Lösungsmittel verdampft werden, um die
5 Beschichtung zu trocknen. Auf diese Weise entstehen Lösungsmitteldämpfe, die besondere Gefahren darstellen.

Es wurde daher in der DE-OS 1 928 001 vorgeschlagen, trockene Mikrokapseln elektrostatisch auf eine nasse Papierbahn abzuscheiden. Diese Verfahrensweise ver-
10 meidet einen Teil der Trocknung, es lassen sich aber nur vollflächige Beschichtungen mit der vorgeschlagenen Methode durchführen. Zur Fixierung der Kapseln wird ferner ein in wässriger Lösung wirkendes Bindemittel benötigt.

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

Es sind daher zahlreiche Verfahren bekannt geworden, Beschichtungskompositionen partiell auf ein Papiersub-
20 strat aufzubringen. So können nach dem Stand der Technik wäßrige oder lösungsmittelhaltige Beschichtungen mittels Tiefdruck oder Flexodruck partiell auf einen Papierträger aufgebracht werden (siehe z.B. DE-OS 2 541 001, US-PS 3 016 308 und 3 914 511). Auch bei diesen Ver-
25 fahren besteht der Nachteil, die Beschichtungen nachträglich trocknen zu müssen. Aus diesen Gründen wurde

beispielsweise in den US-PS 3 016 308, 3 079 351 und
3 684 549, sowie in den DE-OS 2 719 914 und 2 719 935
vorgeschlagen, die Mikrokapseln in Wachse aufzunehmen
und mit derartigen Heißschmelzsystemen Beschichtungen des
5 Papierträgers vorzunehmen.

Diese vorgeschlagenen Maßnahmen vermeiden zwar das Ent-
fernen der Lösungsmittel, die wachsartige Beschichtung
verändert aber den Papiercharakter, da relativ große
Mengen der Wachse aufgebracht werden müssen, um bei
10 einem Mikrokapselgehalt von maximal 40 Gew. % noch be-
friedigende Durchschriften zu erhalten.

Dieser Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß
trockene, mit schmelzbaren Überzügen versehene Mikro-
kapseln elektrostatisch in beliebiger Form auf einen
15 Papierträger abgeschieden und durch Wärmebehandlung
dort fixiert werden können, so daß ein partiell beschich-
tetes kohlefreies Durchschreibepapier erhalten wird.

Die Erfindung betrifft daher ein partiell beschichtetes,
kohlefreies Durchschreibepapier, welches hergestellt
20 wird durch elektrostatische Abscheidung von mit schmelz-
barem Überzug versehenen Mikrokapseln auf einem Papier-
träger und anschließender Wärmebehandlung sowie ein Ver-
fahren zu dessen Herstellung.

Erfindungsgemäß sind die Mikrokapseln mit einem Überzug
25 versehen, der durch kurzzeitige Wärmebehandlung auf-
schmilzt und somit die Mikrokapsel auf dem Papierträger
fixiert.

Unter Wärmebehandlung wird die Einwirkung von Wärme verstanden, die einerseits nicht so hoch liegen darf, daß die Mikrokapsel geschädigt wird, andererseits wiederum nicht so tief sein sollte, daß kein Aufschmelzen stattfindet. Eine geeignete Temperatur ist z.B. von 50 bis 150, bevorzugt von 60 bis 120°C.

Die bei diesen Temperaturen entfaltete Wärmeenergie entspricht derjenigen, die in üblichen Trockenkopiergeräten beim Einbrennen der Tonerpulver angewendet wird.

10 Von dieser Wärmeenergie hängt auch die Einwirkungsdauer in der Weise ab, daß je höher die Energie desto kürzer die Behandlungszeit ist. Sie kann von einem Fachmann durch einfache Versuche schnell ermittelt werden und hängt von der Aufschmelzbarkeit des Überzuges, dessen

15 Bindevermögen und der Erstarrzeit des Überzuges ab. Beispielhaft sei eine Behandlung von ca. 5-30 sec. genannt.

Als Wärmequellen können beispielsweise übliche Heizstäbe, IR Strahler oder Mikrowellengeräte Verwendung

20 finden.

Geeignete Materialien zum Umhüllen der Kapseln sind beispielsweise Wachsmassen, Thermoplaste oder Heißschmelzkleber, alle mit Erweichungstemperaturen von 60-120°C bevorzugt von 70 bis 90°C.

25 Als Wachsmassen seien Paraffinwachse, Esterwachse, Polyethylenwachse, Stearate, Carnaubawachse beispielhaft genannt.

Als Thermoplaste eignen sich beispielsweise Polymerisate und Copolymerisate von Ethylen, Vinyliden, Vinylacetaten, insbesondere teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

- 5 Als Heißschmelzkleber sind beispielsweise Polyamide einsetzbar.

Bevorzugte Umhüllungsmaterialien sind: Carnaubawachse und teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

- Vorteilhafterweise können die Mikrokapseln mit den genannten Materialien in der Weise umhüllt werden, daß man sie in Form einer wässrigen, feinteiligen Dispersion oder Emulsion in die wäßrigen Kapseldispersionen einrührt und dieses Gemisch anschließend beispielsweise durch Sprühtrocknung in agglomeratfreie Pulver über-
15 führt.

Die Sprühtrocknung von Mikrokapseln gehört zum bekannten Stand der Technik. Andere bekannte Trocknungstechniken können ebenfalls zur Herstellung der Kapselpulver eingesetzt werden.

- 20 Zur Umhüllung können die Überzugsmassen auch in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, die trockenen Kapseln eingerührt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen werden.

Liegen genügend feinteilige Pulver des Umhüllungsmaterials vor, genügt ggf. eine Mischung mit den Mikrokapselpulvern. Die Menge an Umhüllungsmaterial beträgt etwa 5-50 % Gew., bevorzugt 10-30 % Gew. bezogen auf die Mikrokapsel.

Die so umhüllten Mikrokapseln werden anschließend mit elektrostatischen Verfahren auf den Papierträger in beliebiger Form aufgebracht und einer Wärmebehandlung unterworfen.

10 Als Papierträger können übliche holzhaltige oder holzfreie Papierqualitäten mit Flächengewichten von 40-200 g pro m² eingesetzt werden.

Bedingt durch das wasserfreie Herstellungsverfahren können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch solche
15 Papierträger Verwendung finden, die üblicherweise zur Herstellung von Kohlefreien Durchschreibepapieren nicht geeignet sind.

Mit Hilfe der elektrostatischen Abscheidungsmethode der umhüllten Mikrokapseln auf dem Papierträger ist es möglich nach Belieben partiell auf diejenigen Teile des
20 Papierträgers die Mikrokapseln aufzubringen, die eine durchschreibende Funktion erfüllen sollen.

Das elektrische Feld zwischen zwei Elektroden erzeugt einen Ionenstrom, der wiederum die in das elektrische
25 Feld eingeführten umhüllten Mikrokapseln elektrisch auflädt. Die so aufgeladenen Mikrokapseln schlagen sich

auf dem Papierträger nieder, wenn dieser auf einer der Elektroden liegt.

Der Vorgang der elektrischen Abscheidung fester Teilchen aus einem Luftstrom ist aus vielen Veröffentlichungen
5 bekannt. (z.B. Simm: Untersuchungen über das Rücksprühen bei der elektrischen Staubabscheidung, Chemie-Ingenieur-Technik 31. Jahrgang 1959 Nr. 1) und gehört zum Stand der Technik.

10 Beispiele zur Ausführung des Niederschlagsverfahrens für trockenes Kapselmaterial sind in Fig. 1 bis Fig. 5 dargestellt.

Fig. 1 erläutert das Prinzip der Abscheidung der Kapseln im stationären elektrischen Feld, das durch eine Korona-Entladung an der Spitzenelektrode 1 und den dabei entstehenden Ionenstrom zwischen der Elektrode 1 und einer
15 Niederschlagsselektrode 2 entsteht. Durch die Einblasdüse 3 wird ein Luftstrom, in dem das Kapselmaterial 4 verteilt ist, in die Sprühzone zwischen den Elektroden 1 und 2 gelenkt. Die Niederschlagsselektrode ist mit
20 einem Papierblatt 5 bedeckt, auf dem das Kapselmaterial abgeschieden werden soll. Beim Eintritt der Kapseln in das Sprühfeld 6 werden diese von der dort vorhandenen Ladungsträgern, in diesem Falle sind es negative Ionen, elektrisch aufgeladen und als Ladungsträger der Kraft-
25 wirkung des elektrischen Feldes nach der bekannten Gleichung $K = q \cdot E$ ausgesetzt. In der Gleichung bedeuten

K die Kraft, q die Ladung und E die Feldstärke in Richtung der Niederschlagselektrode. Sowohl das Feld als auch der Ionenstrom werden durch eine Spannung zwischen den Elektroden 1 und 2 erzeugt, die von einer Gleichspannungsquelle 7 aufrechterhalten wird. Durch die Kraft K werden die Kapseln auf die Oberfläche des Papiers 5 gedrückt, das die Gegenelektrode bedeckt. Gleichzeitig fließt ständig ein elektrischer Strom durch die Papierschicht hindurch auf die Elektrode 2.

Voraussetzung für das Funktionieren des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine hinreichende Durchlässigkeit des Papiers für den elektrischen Strom. Im allgemeinen ist diese Bedingung gegeben, wenn der spezifische Widerstand des Papiers kleiner als 10^{14} Ohm . m ist, bevorzugt 10^4 - 10^{14} Ohm . m, besonders bevorzugt 10^8 bis 10^{13} Ohm . m. Unter den beschriebenen Bedingungen scheidet sich auf dem Papierblatt eine gleichmäßig dichte Schicht des Kapselmaterials ab.

Fig. 2 erläutert die Möglichkeit, die Kapseln gezielt auf bestimmten Flächenteilen des Papierträgers abzuscheiden. Führt man nämlich die Niederschlagselektrode so aus, daß sie an der Oberfläche aus isolierenden Teilen 8 und leitfähigen Teilen 9 besteht, so verteilt sich der von der Korona ausgehende Ionenstrom im Sprühfeld 6 derart, daß die Ladungsträger und damit die Kapseln sich nur über den leitfähigen Elektrodenteilen konzentriert abscheiden.

Voraussetzung ist, daß das aufgelegte Papier 5 einen bestimmten spezifischen Widerstand nicht unterschreitet. Bei zu kleinem Widerstand des Papiers werden auch in den Zwischenbereichen noch Kapseln abgeschieden. Im günstigen Widerstandsbereich bildet sich die Niederschlags-
5 schicht so aus, daß die Struktur der Leiterteile scharf abgegrenzt wiedergegeben wird. Dieser Widerstandsbereich ist oben näher erläutert.

Fig. 3 zeigt eine mehr praxisbezogene Variante des Ver-
10 fahrens, wonach das Kapselmateriel auf einem kontinuierlich bewegten, bandförmigen Papierträger niedergeschlagen wird. Die Zuführung des Materials erfolgt durch einen trichterartigen Behälter 10, der zur Unterstützung des Materialaustritts vorteilhafterweise gerüttelt wird. An
15 dieser Stelle kann ebenso ein Rüttelsieb verwendet werden. Eine bandförmige Papierbahn 11 wird kontinuierlich über die drehbar gelagerte Trommel 12 gezogen, wie in der Zeichnung durch Pfeile angedeutet ist. Die Trommel 12 ist mit einer Auflage umspannt, die aus einer iso-
20 lierenden Schicht 13 und einer Leiterschicht 14 besteht, die jedoch nicht zusammenhängend, sondern in dem für die Kapselabscheidung vorgesehenen Muster vorliegt. Für die Herstellung derartiger Leitschichtmuster gibt es käufliches Material und bekannte Verfahren (s. ge-
25 druckte Schaltungen, kupferkaschierte Leiterplatten). Die leitfähigen Teile der Auflage sind elektrisch untereinander und mit der Trägerwalze verbunden.

Zum Unterschied zu den Darstellungen in Fig. 1 und 2 wird hier die Spitzenelektrode 1 durch die Drahtelek-
30 trode 15 ersetzt, die parallel zur Mantellinie der Trommel gespannt ist. Zur Erzeugung der Korona-Ent-

ladung erhält der Sprühdraht aus der Spannungsquelle 7 Spannung von einigen kV, z.B. 10 kV. Die Polarität ist im Prinzip unwesentlich, jedoch ist in diesem Falle das positive Potential vorzuziehen, da damit eine über die Drahtlänge gleichmäßiger verteilte Entladungszone erreicht wird.

Zur Fixierung des abgeschiedenen Kapselmaterials durchläuft das Band eine Einbrennstation 17, in der die Substanz durch Wärmestrahlen erhitzt und angeschmolzen wird.

Nach Fig. 4 läßt sich an Stelle der Metallaufgabe auch eine Photoleiterschicht auf der Mantelfläche der Trommel für die Niederschlagssteuerung verwenden. Die Photoleiterschicht ist im Dunkeln ein Isolator, bei Belichtung ein Leiter. Durch zonenmäßige Bestrahlung mit einer Belichtungsvorrichtung 20 durch das Papier hindurch erzeugt man begrenzte Abscheidezonen.

Diese Ausführung hat den Vorteil, daß die Beschichtungsverteilung sehr einfach und schnell verändert werden kann.

Geeignete Photoleiter sind z.B. Zinkoxid, Cadmiumsulfid und Selen.

Fig. 5 zeigt eine Variante, bei der die Belichtung des Photoleiters 21 vom Inneren der Trommel aus erfolgt. Der Photoleiter ist auf einer leitenden, transparenten, geerdeten Unterlage 22 aufgebracht. Diese Unterlage, die

aus einem aufgedampften Film bestehen kann, wird von einem transparenten Hohlzylinder 23 aufgetragen, der von innen mittels einer Lampe 24 beleuchtet wird. Die teilweise transparente Vorlage 25 gestattet die teilflächige Belichtung des Photoleiters, der in den belichteten Zonen als Leiter und in den unbelichteten Zonen als Isolator wirkt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzenden Mikrokapseln und Verfahren zu deren Herstellung sind in großer Zahl bekannt. So können die seit langem bekannten Mikrokapseln verwendet werden, die durch Koazervierung oder Komplexkoazervierung aus Gelatine und Gummi arabicum, sowie Gelatine und anderen anorganischen und organischen Polyanionen hergestellt werden können. Verschiedene derartige Verfahren sind u.a. in M. Gutcho, Capsule Technology and Microencapsulation, Noyes Data Corporation 1972, bekannt geworden.

Insbesondere werden beim erfindungsgemäßen Verfahren 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 nach dem Stand der Technik bekannt gewordenen Kapselwandpolymeren.

Vernetzte
KapselwandpolymereReaktionskomponenten
zur Herstellung von
Kapselwandpolymeren

Polyamide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{H} \end{array}$ diamin	+	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}- \end{array}$ dicarbonyl chloride
Polyurethane	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{O}-\text{H} \end{array}$ bisphenol	+	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{N}- \end{array}$ di-isocyanate
Polysulfonamide	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{H} \end{array}$ diamin	+	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ disulfonyl chloride
Polyester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{O}-\text{H} \end{array}$ bisphenol	+	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}- \end{array}$ dicarbonyl chloride
Polycarbonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{O}-\text{H} \end{array}$ bisphenol	+	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$ phosgene
Polysulfonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{O}-\text{H} \end{array}$	+	disulfonyl chloride

Es können für das erfindungsgemäße Verfahren auch Mikrokapseln mit Wänden aus speziellen Polyacrylaten, wie z.B. in DE-OS 2 237 545 und DE-OS 2 119 933 beschrieben verwendet werden.

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

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

10 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, Cyclohexyl-1,2-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Polyisocyanatvorpolymerisate, z.B. Anlagerungsprodukt
15 von Hexamethylen-diisocyanat und Hexantriol, Anlagerungsprodukt von 2,4-Toluylen-diisocyanat mit Brenzkatechin, Anlagerungsprodukt von Toluylen-diisocyanat mit Hexantriol, Anlagerungsprodukt von Toluylen-diisocyanat mit Trimethylolpropan oder geeignete Polyisocyanate,
20 die den vorstehend angegebenen Verbindungen analog sind.

25 Weitere modifizierte aliphatische Isocyanate sind solche auf Basis von Hexamethylen-1,6-diisocyanat, m-Xylylen-diisocyanat, 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-diisocyanate 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.

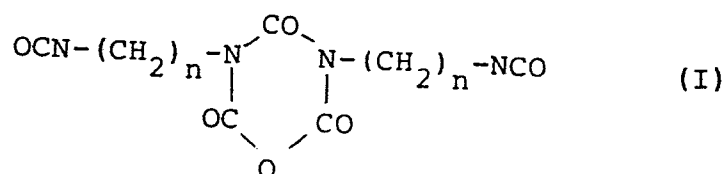
Die verwendbaren Polyisocyanate können vor dem Einsatz zur Mikroverkapselung zusätzlich modifiziert werden durch Umsetzung mit di- und trifunktionellen Alkoholen wie Ethandiole, Glycerin oder Trimethylolpropan bzw. Carbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure in Anteilen von 0,01 bis 0,5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

Anstelle der Isocyanatgruppen können als reaktive Gruppen auch Carbodiimid-, Uretidion-, Uretonimin-, Uretidindiondiimin-, 4-Imino-oxazolidinon-(2)-, β -Alkylenpropiolacton- bzw. Cyclobutandion-(1,3)-gruppen vorhanden sein.

So sind beispielsweise einsetzbar Polyisocyanato-polyuretonimine, wie sie durch Carbodiimidisierung von Biuret-gruppen enthaltendem Hexamethylen-1,6-diisocyanat mit Phosphor-organischen Katalysatoren entstehen, durch weitere Umsetzung primär gebildeter Carbodiimidgruppen mit Isocyanat-gruppen zu Uretoniminingruppen. 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 Oxa-
diazintron, Triisocyanurat bzw. sym. Triazindionimin
als Strukturelement enthalten. Auch solche Produkte eig-
5 nen sich als Hüllenbildner.

Besonders geeignet sind Diisocyanate der Formel I



$n = 3-6$.

Zur Umsetzung mit den genannten Isocyanaten geeignete
10 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)-methyl-
amin, 1,4-Diaminocyclohexan, 3-Amino-1-methyl-amino-
15 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-Amino-ethylethylendiamin-(1,2) (Diethyl-
entriamin) Bis-(N,N'-aminoethyl)-ethylendiamin-(1,2)
20 (Triethylentetramin), Hydrazin und seine Salze werden
im vorliegenden Zusammenhang ebenfalls als Diamine an-
gesprochen.

Beispiele für den Farbbildner sind Triphenylmethanverbindungen, Diphenylmethanverbindungen, Xanthenverbindungen, Thiazinverbindungen, Spiropyranverbindungen oder dergleichen.

5 Beispiele für die vorstehend aufgeführten Gruppen sind die folgenden:

Beispiele für eine Triphenylmethanverbindung sind 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid Kristallviolett-lacton, nachstehend als C.V.L. bezeichnet)
10 und 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phthalid (Malachitgrün-lacton).

Beispiele für eine Diphenylmethanverbindung sind 4,4'-bis-dimethylaminobenzhydrylbenzylether, N-Halogenphenylleucolamin, N- β -Naphthyleucolamin, N-2,4,5-Tri-
15 chlorphenylleucolamin, N-2,4-Dichlorphenylleucolamin oder dergleichen.

Beispiele für eine Xanthenverbindung sind Rhodamin- β -anilinolactam, Rhodamin- β -(p-nitroanilin)-lactam, Rhodamin- β -(p-chloranilin)-lactam, 7-Dimethylamin-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-acetyl-methylamin)-
20 fluoran, 7-Diethylamin-3-(dibenzylamin)-fluoran, 7-Diethylamin-3-(methylbenzylamin)-fluoran, 7-Diethylamin-3-(chlorethylmethylamino)-fluoran, 7-Diethylamin-

3-(dichlorethyl-amin)-fluoran, 7-Diethylamin-3-(diethyl-amin)-fluoran oder dergl.

Beispiele für eine Thiazinverbindung sind N-Benzoyl-leucomethylenblau, o-Chlorbenzoylleucomethylenblau,
5 p-Nitrol-benzoylleucomethylenblau oder dergl.

Beispiele für eine Spiroverbindung sind 3-Methyl-2,2'-spirobis-(benzo(f)-chromen) oder dergl.

Lösungsmittel, die diese Farbbildner lösen, sind z.B. chloriertes Diphenyl, chloriertes Paraffin, Baumwoll-samenöl, Erdnußöl, Silikonöl, Phthalatester, Phosphat-
10 ester, Sulfonatester, Monochlorbenzol, ferner teilhy-drierte Terphenyle, alkylierte Naphthaline, alkylierte Diphenyle, Arylether, Arylalkylether, höher alkyliertes Benzol und andere, die allein oder kombiniert einge-
15 setzt werden können.

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

Zur Herstellung der Mikrokapseln nach dem Polyadditions-verfahren werden zunächst die Farbgeber und das Iso-
20 cyanat in den genannten Lösungsmitteln gelöst und diese organische Phase in der kontinuierlichen wäßrigen Phase, die Schutzkolloid und gegebenenfalls Emulgatoren ent-halten kann, emulgiert. Zur Emulsion gibt man eine wäß-rige Polyaminlösung in stöchiometrischer Menge zum
25 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 Carboximethylcel-
lulose, Gelatine und Polyvinylalkohol.

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

- 10 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, Ultraschall dispergatoren,
15 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
20 bis 20 μm . Die Kapseln agglomerieren nicht und haben eine enge Teilchengrößenverteilung. Das Gewichtsverhältnis von Kernmaterial zu Hüllenmaterial ist 50 bis 90 zu 50 bis 10.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Beispiel a) (Herstellung der Mikro kapseln)

Die Herstellung der Mikro kapseln geschah gemäß Beispiel der DE-OS 2 738 509.

5 Es wurde hiernach eine 35 %-ige wäßrige Mikro kapsel-
dispersion hergestellt, deren Kapselwände aus einem
Polyadditionsprodukt aus dem Oxadiazintrion von Hexa-
methylen diisocyanat und einem Diamin bestanden. Der
Kapselinhalt war eine Lösung von 2,7 Gew. % Kristall-
violett lacton und 0,9 Gew. % N-Benzoylleukomethylenblau
10 in einem Gemisch aus Di-Isopropyl-Diphenyl und Isohexa-
decan. (80:20-Gewichtsverhältnis). Der mittlere Kapsel-
durchmesser betrug 6,5 µm.

Beispiel b) (Herstellung umhüllter Mikro kapselpulver)

15 In 100 Gew.-Tle. der obigen wäßrigen Mikro kapseldis-
persion wurden unter Rühren 32 Gew.-Tle. einer 40 %-
igen wäßrigen nichtionischen Polyethylen dispersion ein-
gerührt (Hordamer PE 03, Fa. Hoechst).

20 Anschließend erfolgte die Sprühtrocknung dieses
Gemisches (180°C Lufttemperatur Eingang, 80 °C Luft-
temperatur Ausgang). Es wurde ein agglomeratfreies
Pulver erhalten. Die mittlere Teilchengröße hatte einen
Durchmesser von 7,0 µm. Das erhaltene Pulvergemisch
wurde auf einen Papierträger aufgetragen.

Beispiel c) (Herstellung umhüllter Mikro kapselpulver)

Die Mikro kapseldispersion a wurde wie unter b sprühgetrocknet. 100 Gew. Tle. des erhaltenen Kapselpulvers wurden mit 20 Gew. Tln. eines feinpulverigen, teilverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (Levasint, Fa. Bayer AG) innig vermischt.

Das erhaltene Pulvergemisch wurde zur Abscheidung auf einem Papierträger verwendet.

Beispiel d) (Herstellung umhüllter Mikro kapselpulver)

- 10 Die Mikro kapseldispersion a wurde wie unter b sprühgetrocknet. Anschließend wurden in 250 Tln. Trichlorethan 40 Gew. Tle. Carnaubawachs unter Erwärmen auf 40°C gelöst und in diese Lösung 160 Gew. Tle. der Trockenkapseln eingemischt. Anschließend wurde im
- 15 Vakuum das Trichlorethan abgezogen.

Es wurde ein mit Carnaubawachs überzogenes, freifließendes Kapselpulver erhalten. Das erhaltene Pulvergemisch wurde zur Abscheidung auf einem Papierträger verwendet.

Ausführungsbeispiel

- 20 Für die Papierbeschichtung wird ein Kapselmaterial verwendet, das mit Carnaubawachs überzogen ist (Beispiel d). Die mittlere Größe der Kapseln liegt bei 8 µm. Dieses Material wird in einem Luftstrom aufgewirbelt und in einer Anordnung nach Fig. 2 in den Entladungs-

raum zwischen einer Spitzenelektrode und einer plattenförmigen Gegenelektrode eingeblasen. Die Oberfläche der Gegenelektrode ist in isolierende Felder 8 und leitfähige Felder 9 aufgeteilt, wobei die leitfähigen Felder untereinander und mit einer Spannungsquelle 7 verbunden sind. Diese Elektrode ist mit einem Papierblatt bedeckt, das die Kapselschicht aufnehmen soll. Das Papier hat einen spezifischen Widerstand von 10^8 Ohm.m. Der Abstand zwischen Spitze und Platte beträgt 10 cm. Zwischen den Elektroden, die mit der Spannungsquelle 7 verbunden sind, liegt eine Spannung von 30 kV. Die Spitze ist positiv. Schaltet man zuerst die Spannung ein und führt man danach die Kapseln in den Entladungsraum, so bildet sich in Bruchteilen einer Sekunde eine dünne, gleichmäßige Kapselschicht auf den Stellen des Papiers aus, die über den leitfähigen Teilen der Gegenelektrode liegen. Nach diesem Vorgang wird das so beschichtete Papier von der Unterlage abgenommen und in eine Heizvorrichtung gebracht, wo es für die Zeit von 10 sec. auf 150°C aufgeheizt wird. Die Wachshülle der Kapseln schmilzt dabei an die Papieroberfläche an und fixiert so die Kapselschicht. Man erhält ein funktionsfähiges Reaktionsdurchschreibepapier.

In gleicher Weise wurden Kapselmaterialien gemäß Beispielen a-c) eingesetzt. Es wurden ebenfalls funktionsfähige Reaktionsdurchschreibepapiere erhalten.

Patentansprüche

- 5 1) Kohlefreies, druckempfindliches Durchschreibepapier enthaltend einen Papierträger, dessen Oberfläche mit einer Farbstoffgeberschicht aus einer mikroverkapselten Lösung eines Farbbildners in einem organischen Lösungsmittel partiell beschichtet ist, hergestellt durch elektrostatische Abscheidung von mit schmelzbarem Überzug versehenen Mikrokapseln auf einem Papierträger und sich anschließender Wärmebehandlung.
- 10 2) Durchschreibepapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsmenge des Überzugs 5-50 Gew. % bezogen auf die Mikrokapsel, beträgt.
- 15 3) Verfahren zur Herstellung von Durchschreibepapier gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit einem schmelzbaren Überzug versehenen Mikrokapseln auf einem Papierträger elektrostatisch aufbringt und anschließend durch Wärmebehandlung fixiert.
- 20 4) Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als schmelzbaren Überzug für die Mikrokapseln Wachsmassen, Thermoplaste oder Heißschmelzkleber mit Erweichungstemperaturen von 60 bis 120 °C einsetzt.

- 5) Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß man als schmelzbaren Überzug für die Mikrokap-
seln Wachsmassen, Thermoplaste oder Heißschmelz-
kleber mit Erweichungstemperaturen von 70-90°C
5 einsetzt.
- 6) Verfahren gemäß Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Überzug Carnaubawachse und/
oder teilverseiftes Ethylen-Vinylacetat Copolymeri-
sat einsetzt.
- 10 7) Verfahren gemäß Ansprüchen 3 bis 6, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Flächengewicht des Papier-
trägers 40-200 g/m² beträgt.
- 8) Verfahren gemäß Ansprüchen 3 bis 7, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der spezifische Widerstand des
15 Papierträgers kleiner als 10¹² Ohm.m ist.
- 9) Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß der spezifische Widerstand des Papierträgers
10⁴ bis 10¹² Ohm.m ist.
- 10) Verfahren gemäß Ansprüchen 3 bis 9, dadurch ge-
20 kennzeichnet, daß die Wärmebehandlung durch Er-
hitzen auf 50 bis 150°C durchgeführt wird.

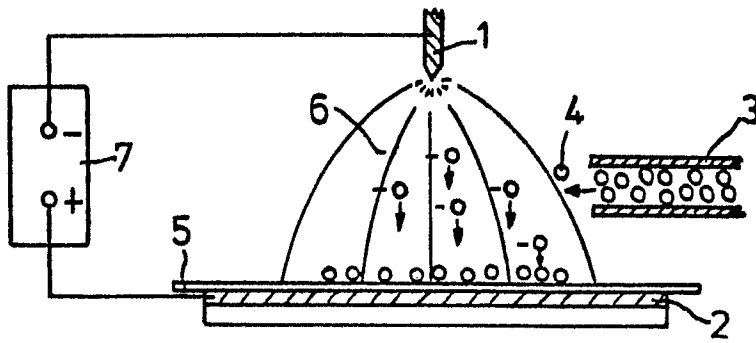


FIG. 1

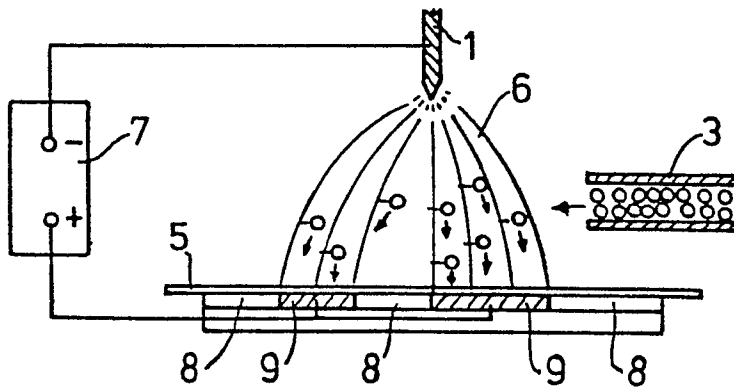


FIG. 2

