

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 111 943
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83201316.3

(51) Int. Cl.³: B 41 M 5/12

(22) Anmeldetag: 13.09.83

(30) Priorität: 16.12.82 DE 3246539

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.84 Patentblatt 84/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: Rütgerswerke Aktiengesellschaft
Mainzer Landstrasse 217
D-6000 Frankfurt a.Main 1(DE)

(72) Erfinder: Lücke, Wolfgang, Dr.
Stralsunder Strasse 13
D-4200 Oberhausen 11(DE)

(72) Erfinder: Beneke, Herbert, Dr.
Wartburgstrasse 97
D-6420 Castrop-Rauxel(DE)

(72) Erfinder: Stäglich, Peter, Dr.
Weissdornstrasse 33
D-4100 Duisburg 39(DE)

(54) Entwicklerharze für Leucopigmente.

(57) Stabilisierte, phenolmodifizierte Kohlenwasserstoffharze mit einer OH-Zahl, die größer als 4,5 ist, sind preiswerte und toxikologisch unbedenkliche Harze zum Entwickeln von Leucopigmenten, insbesondere zum Farbentwickeln in druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien. Der Erweichungspunkt kann durch Copolymerisation mit mehrwertigen Phenolen und mit Vinylphenol im Bereich von 70 - 90°C variiert werden.

EP 0 111 943 A2

1

5

10 RÜTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt a.Main

EP -868-R

P a t e n t a n m e l d u n g

15

Entwicklerharze für Leucopigmente

20

Die Erfindung betrifft Harze zum Entwickeln von Leucopig-
menten, insbesondere zum Farbentwickeln in druckempfindlichen
Aufzeichnungsmaterialien.

25

Druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien wie z.B. Durch-
schreibepapiere sind beschichtete Folien, mit denen man
Durchschläge ohne Verwendung einer Farbeinlage wie z.B.
eines Kohlepapiers anfertigen kann.

30

Die Aufzeichnung erfolgt dabei durch Entwickeln eines
Farbbildes aus einer in einem hochsiedenden, organischen
Lösungsmittel gelösten, farblosen organischen Verbindung,
die zur Bildung einer Farbe fähig ist.

Diese organische Verbindung wird als Leucopigment

35

1 bezeichnet. Die gebräuchlichsten Leucopigmente sind
Kristallviolett-lacton oder Malachitgrün-lacton. Daneben
aber werden auch andere derartige Verbindungen eingesetzt
wie z.B. Leukauramine, Acylauramine, basische, ungesättigte
Arylketone, basische Monoazo-Verbindungen, Rhodamin-B-Lactame,
5 Michlers Hydrol, Carbinole des Kristallvioletts und Machalit-
grüns oder Pyrane.

Die Farbentwicklung erfolgt durch Reaktion dieser Leucopig-
mente mit einer sauer wirkenden Entwicklersubstanz bei innigem
10 Kontakt dieser Reaktanten. Der Kontakt erfolgt normalerweise
durch den Schreibdruck auf entsprechend beschichtete Folien,
aber auch zum Beispiel beim Thermokopieren durch örtlich
begrenzte Wärmeeinwirkung und dadurch hervorgerufene
Reaktion des Leucopigments.

15 Als Entwicklersubstanzen kennt man saure, anorganische Salze,
wie z.B. saure Tonerden oder Salze aus starken organischen
Säuren und schwachen Basen, freie organische Säuren oder
Phenolderivate. Diese Substanzen haben neben einer meist vor-
handenen Tendenz zur Feuchtigkeitsaufnahme, die zu einem
20 unklaren Schriftbild führt, den Nachteil, daß sie mit Hilfe
eines Bindemittels auf der Folie fixiert werden müssen.
Wesentlich vorteilhafter ist dagegen die direkte Verwendung
von sauer wirkenden Polymerisaten als Farbentwickler. Als
derartige Entwicklerharze werden bevorzugt phenolhaltige
25 Polymere wie Phenol-Aldehyd-Kondensationsharze und Phenol-
polymerisationsharze eingesetzt.

Phenol-Aldehyd-Kondensationsharze haben die Nachteile, daß
einerseits die damit beschichteten Papiere leicht vergilben
30 und daß beim Recycling toxicologische Bedenken bestehen,
weil die Gefahr der Formaldehydabspaltung vorhanden ist.

1 Als Phenolpolymerisationsharze sind für diesen Verwendungszweck
das durch Copolymerisation von Phenolen mit Acetylen unter Druck
und bei höherer Temperatur, d.h. unter nicht problemlosen Be-
dingungen hergestellte, teure Alkylphenolacetylenharz und di-
und oligomere Alkenylphenole bekannt.

5

So werden in DE-OS 26 47 696 und DE-OS 27 03 574 dimere
substituierte Alkenylphenole und in EP-A-0029323 Vinylphenol-
oligomere als Farbentwickler für Leucopigmente offenbart.
Neben dem Nachteil, daß diese Produkte ebenfalls recht teuer
10 sind, besteht bei ihnen die Schwierigkeit, daß sie einen
relativ hohen Erweichungspunkt haben, der zudem nicht im
gewünschten Bereich verändert werden kann.

10

Aus EP-A-0029323 ist zwar bekannt, den Erweichungspunkt
von Oligovinylphenol durch Variation des Polymerisations-
15 grades zu verändern, jedoch hat bereits das unsubstituierte
Dimere des Vinylphenols einen Erweichungspunkt von 95°C,
während höher polymerisiertes Vinylphenol oder auch die
Dimere der substituierten Vinylphenole einen höheren Er-
weichungspunkt haben. Für druckempfindliche Aufzeichnungs-
20 materialien aber sollte der Erweichungspunkt im Bereich von
55 bis 110°C, bevorzugt aber im Bereich von 70 - 90°C liegen,
um ein optimales Lösungsverhalten im Lösungsmittel des Leuco-
pigments und damit eine gute Farbentwicklung zu haben.

20

25

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein möglichst preiswertes
Harz zum Entwickeln von Leucopigmenten, insbesondere zum
Farbentwickeln in druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien,
auf der Basis eines phenolhaltigen Polymers bereitzustellen,
das einfach herzustellen und zu handhaben ist, das keine
30 Vergilbung des Aufzeichnungsmaterials bewirkt, keine toxi-

30

kologischen Bedenken beim Gebrauch oder Recyclen erwarten läßt und dessen Erweichungspunkt im Bereich von 55 - 110°C (nach K.-S.) bevorzugt jedoch im Bereich von 70 - 90°C liegt. Diese Aufgabe wird gelöst durch Harze und Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß der Ansprüche 1 - 6.

Phenolmodifizierte Kohlenwasserstoffharze sind in der Klebstoff- und Lackindustrie häufig gebrauchte Polymere, die durch Polymerisation von ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenol oder substituierten Phenolen unter Verwendung von Friedel-Crafts-Katalysatoren hergestellt werden.

Sie sind als Entwicklerharze für Leucopigmente weniger geeignet, denn ihr Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen, der mit der Größe OH-Zahl angegeben wird, ist für eine gute Farbentwicklung zu gering. Versucht man, diese OH-Zahl zu erhöhen, indem man den Anteil von Phenol erhöht, so wird ab einer OH-Zahl von etwa 3,5 das überschüssige Phenol nicht mehr gebunden. Die Harze werden instabil, was sich durch einen auftretenden Geruch nach freiem Phenol unangenehm bemerkbar macht.

Es wurde jedoch gefunden, daß sich gemäß älterer Anmeldungen (Aktenzeichen der deutschen Anmeldungen P 31 28 869.3 und P 32 42 782.4)hergestellte, stabilisierte phenolmodifizierte Kohlenwasserstoffharze mit hoher OH-Zahl sehr gut als Entwicklerharze eignen.

Diese stabilisierten phenolmodifizierten Kohlenwasserstoffharze werden hergestellt durch Polymerisation von ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls Isobuten, und Phenol oder substituierten Phenolen unter Verwendung von

1 Friedel-Crafts-Katalysatoren, wobei eine Teilmenge der unge-
sättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe und/oder die gesamte
Menge an Phenolen und an Katalysator vorgelegt werden und die
Polymerisation durch Zugabe der restlichen ungesättigten aro-
matischen Kohlenwasserstoffe so gesteuert wird, daß sie nach
5 Erreichen der gewählten Polymerisationstemperatur, die im
Bereich von 70 bis 140°C liegt, isotherm geführt wird.

Das Verhältnis Phenol oder Phenolgemisch zu ungesättigten
aromatischen Verbindungen muß so abgestimmt sein, daß sich
10 stöchiometrisch Additionsprodukte mit einer entsprechenden
OH-Zahl bilden können. Für die erfindungsgemäße Verwendung
dieser stabilisierten phenolmodifizierten Kohlenwasserstoff-
harze ist eine OH-Zahl von 4,5 bereits für eine Farbentwicklung
ausreichend, jedoch wird die Farbentwicklung im allgemeinen
15 umso besser, je höher die OH-Zahl ist.

Als Rohstoffe für die erfindungsgemäßen Harze dienen phenolische
Verbindungen, polymerisierbare ungesättigte, aromatische Kohlen-
wasserstoffe und ggf. Isobuten. Als phenolische Verbindungen
20 können sowohl einkernige als auch mehrkernige Phenole, wie das
Phenol selbst, dessen alkyl-substituierte Homologe wie Kresole
oder Xylenole sowie Naphthole eingesetzt werden, außerdem halogen-
substituierte Phenole wie das Chlor- oder Bromphenol und mehr-
wertige Phenole wie Resorcin oder Brenzkatechin.

25 Bevorzugt werden technische Phenolfractionen verwendet, die bei der
Destillation von Rohphenol anfallen. Diese enthalten Phenol, Kresole,
Xylenole sowie gegebenenfalls geringe Anteile höher alkylierter Phenole.
Die Zusammensetzung dieser Fractionen variiert je nach dem ausgewählten
Siedebereich.

30 Ungesättigte, aromatische Kohlenwasserstoffe finden sich einerseits
in den im Temperaturbereich von 140 bis etwa 220°C siedenden
Destillates aus dem Steinkohlenhochtemperaturteer, andererseits
entstehen ungesättigte, aromatische Kohlenwasserstoffe
35 bei der Crackung von Naphtha oder Gasöl sowie bei der

1 Pyrolyse von Crackrückständen und sind in einer im Bereich
von 160° - 220°C siedenden Fraktion, der sogenannten Harzöl-
fraktion, angereichert. Diese Fraktionen enthalten ungesättigte
aromatische Verbindungen, im wesentlichen Inden, Vinyltoluol,
Methylinden, Cumaron, Dicyclopentadien, Methyl-dicyclopentadien,
5 Styrol und α -Methylstyrol, in einer Konzentration von 50 bis 70 %
neben nicht reaktiven aromatischen Verbindungen.

Die Mengenverhältnisse von Phenolen oder Phenolgemischen zu
ungesättigten, aromatischen Verbindungen liegen zwischen 20 : 80
10 bis 50 : 50 Gew.-%.

Werden diese aromatischen Kohlenwasserstoffe noch mit Isobuten
gemeinsam polymerisiert, was mitunter zur Verbesserung der
Verträglichkeit mit unpolaren Lösungsmitteln angebracht ist,
15 so liegen die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner in fol-
genden Bereichen:

20 - 40 Gew.-% phenolische Verbindungen

78 - 30 Gew.-% aromatische, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und

2 - 30 Gew.-% Isobuten

20

Die eingesetzten Mengen an phenolischen Verbindungen gewähr-
leisten, daß die resultierenden Harze eine OH-Zahl von mindestens
4,5 haben. Dabei ist es möglich, durch Einsatz mehrwertiger
Phenole die OH-Zahl bis über 9 zu steigern.

25

Die Polymerisation dieser ungesättigten Verbindungen erfolgt
im allgemeinen mit Hilfe von Säuren oder Friedel-Crafts-Kataly-
satoren wie z.B. Trichloressigsäure, Bortrifluorid-Komplexen,
Aluminium-, Antimon V- oder Zinn-IV-chlorid.

30

35

1 Zur Durchführung der Polymerisation werden Katalysator und
Phenol oder Phenolgemisch vorgelegt. Die Phenolkomponente soll
dabei gelöst sein. Es wurde gefunden, daß es zweckmäßig ist,
als Lösungsmittel einen Teil der Kohlenwasserstofffraktion zu
5 verwenden und somit mit einem Minimum an Lösungsmittel zu
arbeiten. Bei Einsatz einer derartigen Lösung startet die
Polymerisationsreaktion sofort und muß gegebenenfalls durch
Kühlen innerhalb der Temperaturgrenzen gehalten werden. Nach
Ablauf dieses ersten Polymerisationsschrittes wird die restliche
10 Harzölfraktion so zugegeben, daß die Polymerisation bei gleich-
bleibender Temperatur weiterverläuft.

Enthält das ursprüngliche Reaktionsgemisch noch keine unge-
sättigten, aromatischen Kohlenwasserstoffe, so werden diese
so zudosiert, daß zuerst ein Anstieg der Temperatur des Reaktions-
15 gemisches auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erfolgt
und daß die Temperatur im weiteren Polymerisationsverlauf
konstant gehalten wird.

Diese Polymerisationstemperaturen liegen im Bereich von 30 bis
20 70°C, wobei bei niedrigeren Temperaturen einerseits höhere
Erweichungspunkte erzielt werden, andererseits aber auch die
Polymerisationsdauer verlängert wird.

Bei der Copolymerisation mit Isobuten liegt die Reaktionstemperatur
25 bei einem Wert im Bereich von 20 - 140°C. Sie ist bedingt durch den
Siedepunkt des Isobutens und den während der Reaktion herrschenden
Druck.

Zur Durchführung der Polymerisation werden Katalysator und
30 Phenol oder Phenolgemisch bevorzugt als Lösung in aromatischen

1 Lösungsmitteln vorgelegt und die ungesättigten, aromatischen
Kohlenwasserstoffe und das Isobuten im festgelegten Verhältnis
nach und nach zudosiert. Dies kann dadurch erfolgen, daß die
ungesättigten, aromatischen Kohlenwasserstoffe und Isobuten
5 gekühlt gemischt werden und auf einer Temperatur unterhalb
des Siedebeginns des Gemisches gehalten werden und daß dieses
Gemisch den phenolischen Verbindungen portionsweise unter
Kühlung zudosiert wird. Dann kann die Reaktion unter Normal-
druck durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich, zum Gemisch
10 aus den phenolischen Verbindungen und dem Katalysator die aro-
matischen, ungesättigten Kohlenwasserstoffe und das Isobuten
ungekühlt im vorgegebenen Verhältnis getrennt zuzugeben. Das
gasförmige Isobuten wird dabei unter einem Druck von bis zu 6 bar
in das Reaktionsgefäß eingepreßt und die Reaktion unter einem
Druck von bis zu 4 bar durchgeführt. Die Neutralisation des
15 Katalysators und die weitere Aufarbeitung des Harzes erfolgen
nach an sich bekannten Verfahren.

Bei optimaler Polymerisation, die durch eine niedrige Polymeri-
sationstemperatur und durch eine ein- bis zweistündige Nach-
20 reaktion bei dieser Temperatur gegeben ist, lassen sich mit
einwertigen Phenolen stabile, phenolmodifizierte Kohlenwasser-
stoffharze mit OH-Zahlen von mehr als 4,5 und Erweichungspunkten
bis zu 65°C herstellen.

25 Werden als phenolische Verbindungen ganz oder teilweise mehr-
wertige Phenole wie Brenzcatechin oder Resorcin eingesetzt, so
ergeben sich stabile Harze mit OH-Zahlen bis etwa 10. Es
wurde gefunden, daß diese Harze Erweichungspunkte von 65 bis
30 80°C haben.

1 Die Erweichungspunkte sind für ein Entwicklerharz für druck-
empfindliche Aufzeichnungsmaterialien insofern auf einen relativ
engen Temperaturbereich begrenzt, als die Erfahrung gezeigt hat,
daß Produkte mit einem Erweichungspunkt von mehr als 110°C im
allgemeinen keine Farbentwicklung mehr bewirken. Offensichtlich
5 werden derartige Harze von dem Lösungsmittel des Leucopigments
nicht für eine farbgebende Reaktion ausreichend angelöst. Daraus
folgt, daß für diese Reaktion ein Harz mit einem möglichst
niedrigen Erweichungspunkt erwünscht wäre. Andererseits darf
das Harz bei Raumtemperatur nicht kleben und es muß, was vor
10 allem bei Papier als Trägermaterial wichtig ist, als Schicht
auf dem Trägermaterial bleiben und darf nicht in dieses ein-
ziehen. Der Erweichungspunkt sollte aus diesen Erwägungen
möglichst hoch sein. Als Resultat dieser einengenden Parameter
ergibt sich für die Erweichungspunkte der Harze ein noch tole-
15 rierbarer Bereich von 55 bis 110°C und ein für Durchschreibepa-
piere bevorzugter Bereich von 70 bis 90°C .

Der Einsatz mehrwertiger Phenole bei der Herstellung der
erfindungsgemäßen phenolmodifizierten Kohlenwasserstoffe erlaubt
20 es demnach, die Erweichungspunkte der Harze in den für Durch-
schreibepapiere optimalen Temperaturbereich einzustellen und
gleichzeitig die Entwicklereigenschaften zumindest zu ver-
bessern.

25 Eine andere Möglichkeit, den Erweichungspunkt der phenolmodi-
fizierten Kohlenwasserstoffharze zu erhöhen, ja ihn im genannten
Bereich nahezu beliebig einzustellen, bietet die Copolymerisation
... mit Vinylphenol
oder einem im Kern oder der Alkenkette halogen-, alkyl- oder
30 aralkylsubstituierten Vinylphenol.

1 Überraschenderweise wurde gefunden, daß Vinylphenole mit
ungesättigten, aromatischen Verbindungen und phenolischen Ver-
bindungen copolymerisieren. Aufgrund der außerordentlichen Reakti-
vität der Vinylphenole war zu erwarten, daß die relativ reaktions-
5 trägen ungesättigten, aromatischen Verbindungen und die überhaupt
nicht polymerisierenden, sondern nur durch eine Alkylierungs-
reaktion beteiligten Phenole nicht mitreagieren. Es erfolgt
jedoch eine echte Copolymerisation, die ein einheitliches Harz
liefert.

10 Die Mengen an Vinylphenol liegen je nach gewünschtem Erweichungs-
punkt zwischen 10 und 30 % der zu polymerisierenden Komponenten,
wobei man etwa 10 bis 70 % der Phenole durch Vinylphenol ersetzt.
Es wäre zwar auch möglich, die gesamten phenolischen Verbindungen
durch Vinylphenole zu ersetzen, jedoch ist dies aus wirtschaftlichen
15 Gründen nicht erwünscht und ergibt zudem Harze mit einem zu hohen
Erweichungspunkt.

20 Die Polymerisationsreaktion erfolgt ebenfalls durch isotherme
Polymerisation in der Weise, daß Vinylphenol die phenolischen Ver-
bindungen, die ungesättigten, aromatischen Kohlenwasserstoffe und
gegebenenfalls Isobuten miteinander gemischt und mit einem Friedel-
Crafts-Katalysator versetzt werden. Die Polymerisationsreaktion
wird gegebenenfalls unter äußerer Kühlung nach Erreichen der ge-
wählten Polymerisationstemperatur, die im Bereich von 30 - 90°C
25 liegt, isotherm geführt.

Nach Beendigung der Reaktion kann zur Vervollständigung der
Polymerisationsreaktion nach 15 - 30 min. nachgeheizt werden.

30

35

1 Danach wird der Katalysator durch Auswaschen oder Fällern
und Filtrieren entfernt und das Harz durch Destillation bei
Normaldruck oder im Vacuum und nachfolgende Wasserdampfdestilla-
tion, von nicht polymerisierten Bestandteilen befreit.

5 Die erhaltenen Harze sind nahezu farblose nicht vergilbende, geruchfreie
Produkte mit Erweichungspunkten, die je nach Zusammensetzung
im Bereich von 70 - 110°C liegen. Sie ergeben bei Reaktion
mit einem Leucopigment bereits ab OH-Zahlen von nur 4,5 eine
Farbentwicklung, die für ein druckempfindliches Druckschreib-
0 papier sehr gut ist.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter
erläutert. Prozentangaben sind dabei Gewichtsprozente.

Die Erweichungspunkte (E.P.) sind nach der Methode Krämer-
15 Sarnow bestimmt. Die OH-Zahl ist durch Acetylierung mit an-
schließender Verseifung unter Bestimmung der hierzu benötigten
Menge einer KOH-Lösung bekannten Faktors ermittelt.

Beispiel 1

20 Durch isotherme Polymerisation bei 35°C

eines Ansatzes aus 150 g Phenolfraction mit einem Gehalt an 48 %
Phenol und 16 % Kresolen und 36 % Xylenolen
50 g Toluol

5,4 g BF₃-Methylätherat

350 g Harzölfraktion mit einem Siedebereich

25 von 160 - 220°C (Indengehalt 63 %)

wird ein helles, nicht vergilbendes, nahezu geruchloses Harz mit einem EP von 55°C
und einer OH-Zahl von 6,4 erhalten (Ausbeute 73 % der polymeri-
sierbaren Anteile).

30 Schreibprüfung

10 g Harz werden in 100 ml Toluol (Äthylacetat) gelöst.

1 Mit dieser Lösung wird eine Seite eines Bogens handelsüblichen
Schreibmaschinenpapiers befeuchtet und anschließend das Lösungs-
mittel verdampft. Das so vorbereitete Papier entspricht der Ko-
pierreise eines druckempfindlichen Durchschreibepapiersystems.
5 Es wird auf ein Deckblatt : eines handelsüblichen Durch-
schreibepapiersystems, das mit einem oder mehreren Leucopigmenten
und einem hochsiedenden, festen, organischen Lösungsmittel mikroverkapselt
beschichtet ist, so aufgelegt, daß die beiden beschichteten Seiten
aufeinanderliegen. Das so hergestellte Durchschreibesystem wird
10 mit einer normalen Schreibmaschine in gebräuchlicher Weise
beschrieben.

Nach 10 sec. wird die Schriftentwicklung auf dem Durchschlag -
blatt beurteilt. Die Beurteilung erfolgt gemäß folgenden Kate-
gorien:

15	sehr gut	volle Farbentwicklung
	gut	die Schrift ist gut lesbar
	ausreichend	die Schrift ist nach 10 sec. gerade lesbar, die Farbe vertieft sich innerhalb einer Minute
	nicht ausreichend	es wird kein lesbares Schriftbild entwickelt.

20 Die mit dem hergestellten Entwicklerharz erzielte Schriftentwicklung
ist gut.

Beispiel 2

Durch isotherme Polymerisation bei 25°C eines Ansatzes aus

25 150 g Phenolfraction gemäß Beispiel 1
50 g Toluol
5,4 g BF₃-Methylätherat
320 g Harzölfraction (Siedebereich 160 - 220°C)
18 g Isobuten

30 wird ein helles, nahezu geruchloses Harz mit einem EP vom 60°C
und einer OH-Zahl von 5,9 erhalten.

Bei der Schriftprüfung analog Beispiel 1 ergibt sich eine gute
Schriftentwicklung.

Beispiel 3

Durch isotherme Polymerisation bei 40°C eines Ansatzes aus

3630 g Phenolfraction gemäß Beispiel 1

80,6 g BF₃-Methylätherat

3000 g Harzölfraktion / Siedebereich 160 - 220°C

1090 g Isobuten

wird ein helles, nicht vergilbendes, nahezu geruchloses Harz mit einem EP von 60°C und einer OH-Zahl von 5,8 erhalten.

Bei der Schriftprüfung analog Beispiel 1 ergibt sich eine ausreichende Schriftentwicklung.

Beispiel 4

Durch isotherme Polymerisation bei 40°C eines Ansatzes aus

75 g Phenol

25 g Toluol

2,7 g BF₃-Aethylätherat

80 g Divinylbenzol

100 g Harzölfraktion mit 53 % Vinyltoluolgehalt
(Siedebereich 160 - 172 °C)

wird ein helles, nicht vergilbendes nahezu geruchloses Harz mit einem EP von 57°C und einer OH-Zahl von 5,8 erhalten.

Bei der Schriftprüfung analog Beispiel 1 ergibt sich eine ausreichende Schriftentwicklung.

Beispiel 5

Durch isotherme Polymerisation bei 60°C eines Ansatzes aus

40 g Resorcin

350 g Toluol

3,1 g BF₃-Methylätherat

240 g Harzölfraktion (Siedebereich 160 - 220°C)

- 1 wird ein helles, nicht vergilbendes, nahezu geruchloses Harz mit einem EP von 67°C und einer OH-Zahl von 9,3 erhalten. (Ausbeute 35 % der polymerisierbaren Anteile). Bei der Schriftprüfung analog Beispiel 1 ergibt sich eine sehr gute Schriftentwicklung.

5 Beispiel 6

Durch isotherme Polymerisation bei 60°C eines Ansatzes aus

40 g Brenzkatechin

280 g Toluol

3,1 g BF₃-Methylätherat

10 240 g Harzölfraction (Siedebereich 160 - 220°C)

wird ein helles, nicht vergilbendes, nahezu geruchloses Harz mit einem EP von 72°C und einer OH-Zahl von 7,1 erhalten (Ausbeute 79 % der polymerisierbaren Anteile). Bei der Schriftprüfung analog Beispiel 1 ergibt sich eine gute Schriftentwicklung.

15

Beispiel 7

Durch isotherme Polymerisation bei 60°C eines Ansatzes aus

200 g Phenol

300 g p-Vinylphenol

20 15 g BF₃-Methylätherat

787 g Harzölfraction (Siedebereich 160 - 220°C)

wird ein helles, nicht vergilbendes, nahezu geruchloses Harz mit einem EP von 80°C und einer OH-Zahl von 4,9 erhalten.

Bei der Schriftprüfung analog Beispiel 1 ergibt sich eine sehr gute Schriftentwicklung.

25

Beispiel 8

Durch isotherme Polymerisation bei 80°C eines Ansatzes aus

160 g Phenol

30 220 g p-Vinylphenol

15 g BF₃-Methylätherat

976 g Harzölfraction (Siedebereich 160 - 220°C)

- 1 wird ein helles, nicht vergilbendes, nahezu geruchloses Harz mit einem EP von 70°C und einer OH-Zahl von 4,5 erhalten. Bei der Schriftprüfung analog Beispiel 1 ergibt sich eine sehr gute Schriftentwicklung.

5 Vergleichsbeispiel

Ein durch Polymerisation von p-Vinylphenol hergestelltes Polyvinylphenolharz mit einem EP von 185°C und einer OH-Zahl von 14 zeigt bei einer Schriftprüfung analog Beispiel 1 keine Entwicklereigenschaften.

10

15

20

25

30

35

1

5

10 RÜTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt a.Main

EP -868-R

P a t e n t a n s p r ü c h e

15

1. Harz zum Entwickeln von Leucopigmenten, insbesondere zum
Farbentwickeln in druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Harz
ein stabilisiertes phenolmodifiziertes Kohlenwasserstoffharz
20 mit einer OH-Zahl größer als 4,5 ist.

20

2. Harz nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß der Erweichungspunkt im Bereich von
55 - 110°C liegt.

25

3. Harz nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß als phenolische Verbindungen ganz oder
teilweise mehrwertige Phenole eingesetzt werden.

30

-2-

35

- 1 4. Harz nach Anspruch 1 - 3, d a d u r c h g e k e n n -
 z e i c h n e t, daß es mit Isobuten copolymerisiert ist.
- 5 5. Harz nach Anspruch 1 - 4, d a d u r c h g e k e n n -
 z e i c h n e t, daß es mit Vinylphenol copolymerisiert ist.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung des Harzes nach Anspruch 5,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Vinylphenol,
 die Phenole, die ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe
 und gegebenenfalls Isobuten miteinander vermischt und mit
 einem Friedel-Crafts-Katalysator versetzt werden und die
 Polymerisationsreaktion nach Erreichen der gewählten Poly-
 merisationstemperatur im Bereich von 30 bis 90°C gegebenen-
 falls unter äußerer Kühlung isotherm geführt wird.

15

20

25

30

35