

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87113877.2**

51 Int. Cl.4: **B41M 5/12**

22 Anmeldetag: **23.09.87**

30 Priorität: **30.09.86 DE 3633116**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.04.88 Patentblatt 88/14**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE**

71 Anmelder: **Feldmühle Aktiengesellschaft**  
**Fritz-Vomfelde-Platz 4**  
**D-4000 Düsseldorf 11(DE)**

72 Erfinder: **Hilterhaus, Bodo, Dr., Dipl.-Chem.**  
**Carl-Diem-Strasse 106**  
**D-4050 Mönchengladbach(DE)**  
Erfinder: **Hunger, Günther, Dr., Dipl.-Chem.**  
**An der Kreuzkapelle 4**  
**D-4052 Korschenbroich(DE)**

54 **Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Bei einem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial enthalten die Mikrokapseln einen Triphenylmethanleukofarbstoff, der in einem zumindest zu 80 Gew.% aus pflanzlichem, tierischem oder Paraffinöl bestehenden Lösungsmittel gelöst ist und die Mikrokapselwände sind aus einem Wandmaterial gebildet, das vor der Mikrokapselbildung wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist.

**EP 0 262 569 A2**

### Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung geht aus von einem Gegenstand nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Farbbildner auf Basis von Triphenylmethanleukofarbstoffen wurden in der DE-A-2750283 beschrieben. Diese Farbbildner bewirken bei Kontakt mit sauren Reaktanten eine ausgezeichnete Farbbildung. Um diese Klasse von Farbbildnern in druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien einsetzen zu können, werden diese Substanzen in geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst, von denen die DE-A-2750283 partiell hydriertes Terphenyl, alkylierte Naphtaline oder Dibuthylphthalat nennt. Anschließend werden die aufgelösten Farbbildner entsprechend bekannten Verfahren in Mikrokapseln eingeschlossen. Die genannten Lösungsmittel sind verschiedentlich in Verdacht geraten, beim Gebrauch der damit hergestellten Durchschreibepapiere Hautreizungen auszulösen. Andererseits bestehen auch Bedenken bei der Entsorgung, insbesondere auch bei der Wiederaufbereitung von Mikrokapseln enthaltendem Ausschuß in der Papierfabrik. Es entstand somit das Bedürfnis, diese Lösungsmittel durch solche Lösungsmittel zu substituieren, die in dieser Beziehung weniger bedenklich sind. Gemäß der EP-A-167900 werden deshalb insbesondere alkylierte Produkte von Diphenylmethanen, z.B. Ethyldiphenylmethan oder alkylierte Produkte von Diphenylethanen, z.B. Ethyldiphenylethan vorgeschlagen. Als typische Farbbildner sieht diese Schrift Kristallviolett-lakton und N-Leukoauramin vor. Die Verfügbarkeit dieser Lösungsmittel ist jedoch nicht in jedem Fall gegeben und es kann auch nicht als gesichert gelten, daß diese Lösungsmittel die in sie gesetzten Erwartungen bezügl. einer weitestgehenden Unbedenklichkeit erfüllen.

In den älteren deutschen Offenlegungsschriften 2242910, 2251350, 2306454 und 2726782 wurden zwar bereits weitestgehend als unbedenklich geltende ölartige Substanzen genannt, wie z.B. Paraffinöl, Sojaöl oder Fischöl, jedoch wurden diese Öle bisher lediglich als Verschnittmittel angesehen und wurden gemäß den drei letztgenannten Schriften in einer Menge von 0 bis 3 Gewichtsteilen Pro Gewichtsteil eines ausgesprochen gut lösenden Mittels für den Farbbildner eingesetzt. Während die DE-A-22 42 910 lediglich die Möglichkeit der Einkapselung der Öle anspricht, ohne auf die Lösungsmittelleigenschaften für die bekannten Farbbildner einzugehen, gibt die DE-A-23 06 454 ausdrücklich an, daß diese als Verdünnungsmittel bezeichneten Öle als Lösungsmittel nur einen geringen praktischen Wert aufweisen und die Farbentwicklung inhibieren. Ihre Funktion wird in der Verrbilligung und in der Beeinflussung der Physikalischen Eigenschaften wie Viskosität oder Dampfdruck gesehen. Eigene Versuche der Anmelderin haben gezeigt, daß Nachteile für die Farbreaktion entstehen, wenn die Menge des Verschnittmittels höher als 20 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamt-Lösungsmittelgemisch, gewählt wurde.

Die EP-A-24898 schlägt ein Lösungsmittelgemisch aus aromatischem Kohlenwasserstoff- und Esterkomponenten in bestimmtem Verhältnis vor, wobei dieses Lösungsmittelgemisch vorteilhafterweise mindestens zu 50 Gew.% und nur in Ausnahmefällen mit höheren Anteilen von inertem Verdünnungsmittel, wie z.B. Mineral- oder pflanzlichen Ölen verschnitten werden kann.

Auch die EP-A-86636, in der unter einer Vielzahl von hochsiedenden Lösungsmitteln den aromatischen Kohlenwasserstoffen der Vorzug gegenüber Ölen tierischer oder pflanzlicher Herkunft sowie Mineralölen gegeben wird, bringt die allgemein vorherrschende Auffassung zum Ausdruck, daß die natürlich vorkommenden Öle auf mineralischer, tierischer oder pflanzlicher Basis weniger gut geeignet sind, weil sie trotz ihrer an sich bekannten physiologischen Unbedenklichkeit als Schlechtlöser für die üblichen Farbbildner bekannt sind und ihre Verwendung in signifikanten Mengen ein geringeres Farbbildungsvermögen, insbesondere eine geringere Farbtintensität zur Folge haben würde.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, bei dem die in Mikrokapseln eingeschlossenen Farbbildner in einem physiologisch weitestgehend unbedenklichen Lösungsmittel gelöst sind.

Dabei sollen die Vorteile der bekannten Aufzeichnungsmaterialien, wie z.B. schnelle Farbentwicklung und hohe Farbtintensität, bei Kontakt des Farbbildners mit einem geeigneten Reaktanten nicht aufgegeben werden.

Diese Aufgabe wird bei einem Gegenstand nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 gelöst, durch dessen Merkmale im kennzeichnenden Teil.

Bisher hat man versucht, die anstehenden Probleme der Unbedenklichkeit des Lösungsmittels für den Farbbildner bzw. die Erzielung einer schnellen Farbreaktion und hohen Farbtintensität dadurch zu erreichen, daß immer neue Lösungsmittel für den Farbbildner oder Abmischungen bekannter Lösungsmittel vorgeschlagen wurden. Die vorliegende Erfindung verläßt diese Entwicklungsrichtung und löst die anstehende

Aufgabe unter Rückgriff auf die aus dem Stand der Technik bekannten Öle, deren Unbedenklichkeit sich in langen Jahren erwiesen hat, denen aber bisher der Ruf anhaftete, eine schlechte Lösekraft für den Farbbildner zu besitzen und damit zu einem schlechten Farbbildevermögen, genauer: zu einer langsamen Farbreaktion und zu einer geringen Farbintensität zu führen.

5 Die Überwindung dieses Nachteils der bekannten pflanzlichen und tierischen Öle sowie von Paraffinöl gelingt der vorliegenden Erfindung dadurch, daß ein Farbbildner auf Basis eines Triphenylmethanleukofarbstoffes eingesetzt wird, der in den vorstehend genannten Lösungsmitteln löslich ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Lösungsmittel für den Farbbildner vollständig aus z.B. pflanzlichen Ölen. Zur Erreichung einer weitestgehenden Unbedenklichkeit hat es sich aber als  
10 ausreichend erwiesen, wenn mindestens 80 Gew.% des verwendeten Lösungsmittels aus den erfindungsgemäß vorgeschlagenen Ölen bestehen. Als restliche Lösungsmittel können an sich die für Farbbildner bekannten Lösungsmittel, wie alkylierte Naphtaline, hydrierte Terphenyle, alkylierte Biphenyle, Diphenyläthane, Alkylbenzole, Chlorparaffine, oder Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt werden. Bei einem Zusatz von mehr als 20 Gew.% solcher Lösungsmittel bestehen erhöhte Bedenken bezüglich der  
15 Unbedenklichkeit.

Eine erhebliche Bedeutung im Rahmen der vorliegenden Erfindung kommt auch der Auswahl des Kapselwandmaterials zu, das zur Herstellung der Mikrokapseln in gelöstem Zustand vorliegen muß. Zur Einkapselung der aus Lösungsmittel und darin gelöstem Farbbildner bestehenden Tröpfchen haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung wasserlösliche Polymere oder wasserdispergierbare Hydrokolloide  
20 aber auch dispergierbare Kunststoffe zur Herstellung von Kapselwandmaterialien als geeignet erwiesen.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind durch die Unteransprüche gekennzeichnet. Insbesondere sieht die Erfindung auch Abmischungen der genannten Farbbildner vor, die zur Erreichung eines bestimmten Farbtönen besonders vorteilhaft sind.

Von den Mineralölen haben sich insbesondere Weißöl und Spindelöl und ferner das aus dem medizinischen Bereich bekannte paraffinum liquidum nach DAB 8 (Deutsches Arzneimitteibuch, 8. Auflage) als  
25 besonders geeignet erwiesen.

Die Herstellung der Mikrokapseln erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, wie z.B. den in der DE-B-1122495 und der DE-A-2225274 beschriebenen Koazervationverfahren. Dort werden auch die geeigneten wasserlöslichen polymeren Stoffe, wie z.B. Schweinehautgelatine, Gummiarabikum, Celluloseverbindungen und Polyvinylalkohol beschrieben. Die Herstellung von Mikrokapseln aus Harnstoff-Formaldehydharzen ist in  
30 der US-PS 3516941 angegeben. Es ist aber hervorzuheben, daß die Erfindung nicht auf die Anwendung der in den vorstehenden Schriften beschriebenen Verkapselungsverfahren und Kapselwandmaterialien beschränkt ist. Vielmehr kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial mit allen Mikrokapseln hergestellt werden, deren Wände sich aus einem zunächst in Wasser gelösten oder dispergierten Material bilden,  
35 wobei zur Ausbildung einer dichten und beständigen Kapselwand ggf. noch zusätzliche Aushärtungsschritte angewendet, bzw. solche Stoffe zugegeben werden, die eine weitere Aushärtung der Kapselwände bewirken können.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung.

40

Beispiele 1 bis 18:

Entsprechend der nachfolgenden Tabelle wurden bei Temperaturen von 25 bis 40 °C Lösungen von Farbbildnern hergestellt und die hergestellten Lösungen in einem Melaminformaldehyd-Vorkondensat ver-  
45 kapselt. Die fertigen Mikrokapseln wurden auf die Rückseite eines holzfreien Papiers aufgetragen. Bei Druckkontakt mit einem mit sauren Farbreaktanten beschichteten Nehmerpapier wurde eine gute Farbreaktion und eine hervorragende Farbintensität beobachtet, insbesondere bei den Beispielen 1 bis 4. Gute Ergebnisse bezüglich der Farbintensität zeigten auch die Beispiele 5 bis 9, wohingegen Beispiel 10 eine geringfügig geringere Farbintensität aufwies. Befriedigende Ergebnisse wurden mit den Beispielen 11 bis  
50 18 erzielt.

55

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabella

Bei- spiele	Farbbildner nach Anspr.	Gew.- Teil	Farbbildner nach Anspr.	Gew.- Teil	Lösungsmittel Gew.- Teil	Gew.- Teil
1	4	7	6	3	Dialkylnaphthalin 25	Sonnenblumenöl 165
2	4	7	6	3	"	Olivenöl 165
3	4	7	6	3	"	Weißöl 153
4	4	7	6	3,3	hydriertes Terphenyl	" 153
5	4	7	6	3,3		Sonnenblumenöl 191
6	4	7	6	3,3		Olivenöl 191
7	4	7	6	3,3		Maisöl 191
8	4	7	6	3,3		Rizinusöl 191
9	4	7	6	3,3	Sonnenblumenöl 35,6	Weißöl 145
10	4	7	8	3	Dialkylnaphthalin 90	Rapsöl 100
11	3	10			" 25	Sonnenblumenöl 165
12	5	8	6	3	" 25	" 165
13	5	8	7	3	" 25	" 165
14	4	10			Sonnenblumenöl 35,6	Weißöl 145
15	6	10			" 35,6	" 145
16	5	10			Dialkylnaphthalin 25	Sonnenblumenöl 165
17	7	10			" 25	" 165
18	8	10			" 25	" 165

Vergleichsbeispiele:

5

1 Gew.-Teil eines handelsüblichen Farbbildners für eine grüne Farbe 2'bis (Phenyl Methyl) Amino]-6'-(Diethyl Amino)-4'-Methyl-Spiro-[Isobenzofuran-1-(3h),9'-[9h] Xanthen]-3-on wird bei 80 bis 90° in 100 Gew.-Teile Sonnenblumenöl eingerührt. Selbst nach mehreren Stunden ging der Farbbildner nicht vollständig in Lösung. Trägt man das Gemisch mittels eines RK-Coaters (Tiefdruckplatte) auf ein Nehmerpapier auf, so beobachtet man eine äußerst langsame Farbreaktion, die zu einer unbefriedigenden Farbintensität führt. Wiederholt man diesen Versuch mit einem Gemisch aus 75 Gew.-Teilen Sonnenblumenöl und 25 Gew.-Teilen Diisopropylnaphthalin, so geht zwar augenscheinlich mehr in Lösung, aber die Effekte, langsame Farbbildung und geringe Farbintensität, bleiben.

Erst die Lösung in reinem Diisopropylnaphthalin zeigt ein ausreichendes Tempo bei der Farbbildung und hohe Farbintensität.

15

**Ansprüche**

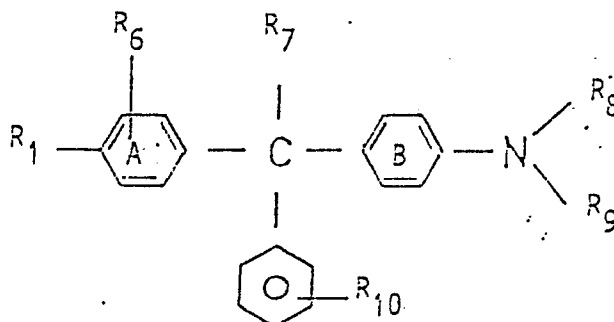
20

1. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Mikrokapiteln, die einen auf Basis eines Triphenylmethanleukofarbstoffes hergestellten und in einem Lösungsmittel gelösten Farbbildner enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbbildner in einem zumindest zu 80 Gew.% aus pflanzlichem, tierischem oder Paraffinöl bestehenden Lösungsmittel gelöst ist und die Mikrokapitel aus einem Wandmaterial gebildet sind, das vor der Mikrokapitelbildung wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist.

25

2. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel:

30

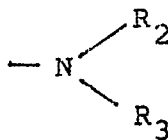


35

40

worin,  
R<sub>1</sub> ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder ein Rest der Formel

45

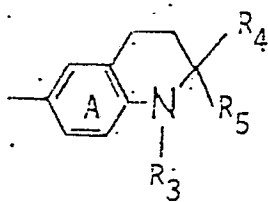


50

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Aryl bedeuten oder R<sub>2</sub> mit dem Ring A in o-Stellung zum Stickstoff einen Ring schließt mit der Formel

55

5



10

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

R<sub>6</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy

R<sub>7</sub> Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy

15

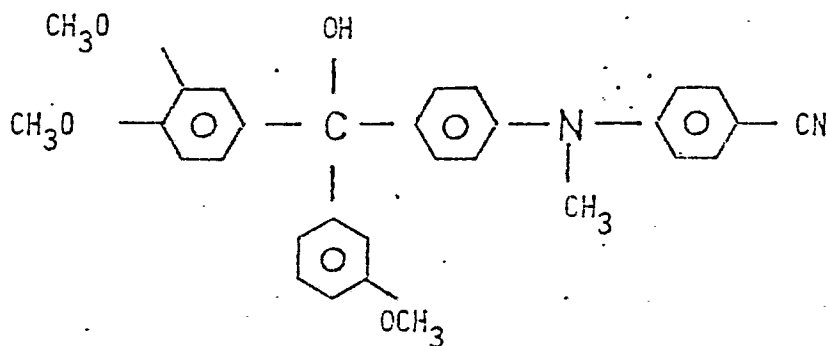
R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> unabhängig voneinander ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Aryl oder Cyan-substituiertes Aryl und

R<sub>10</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeuten.

3. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

20

25

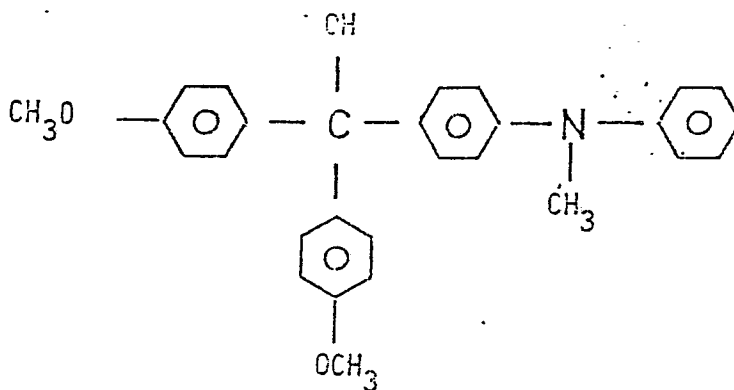


30

35

4. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

40



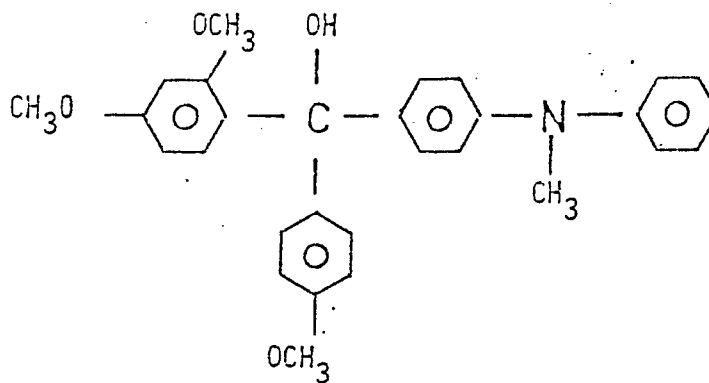
45

50

5. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

55

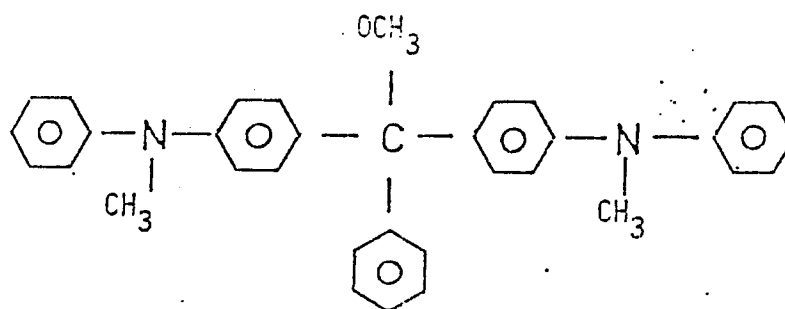
5



10

15 6. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

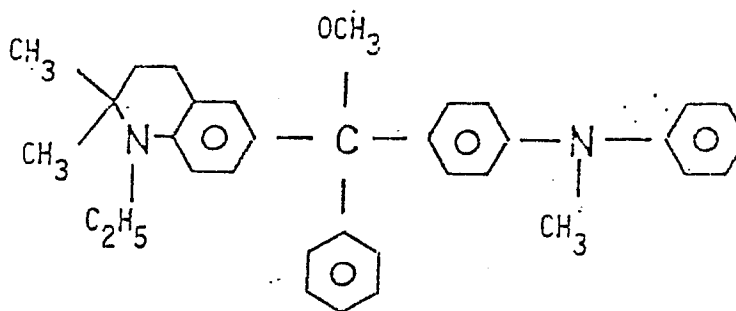
20



25

30 7. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

35

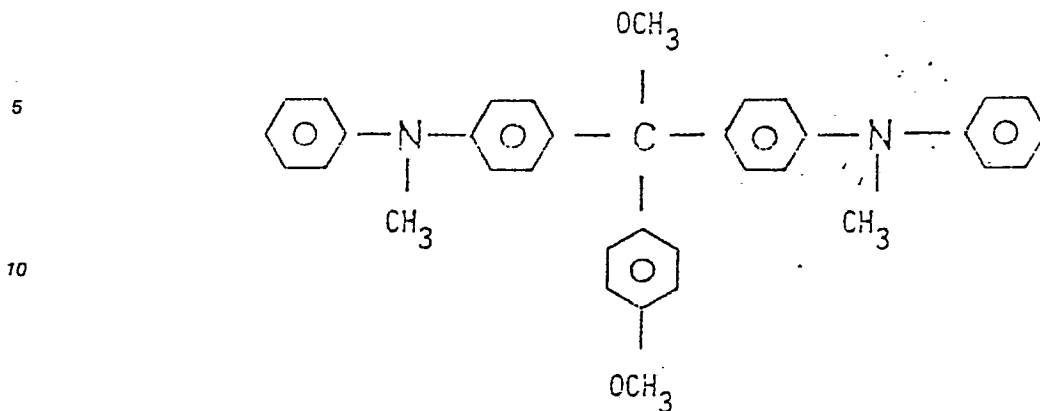


40

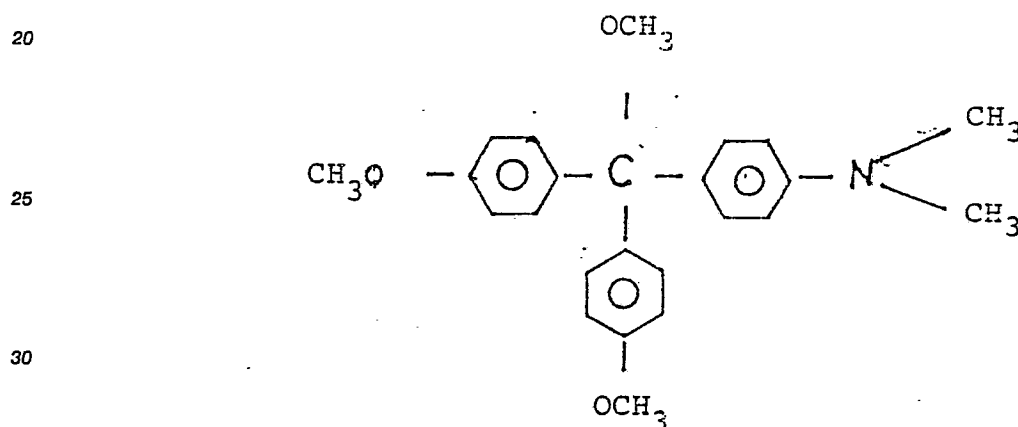
45 8. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

50

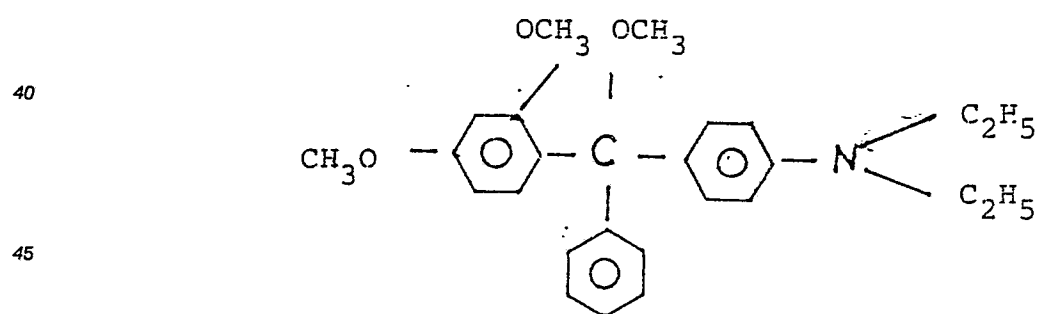
55



9. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

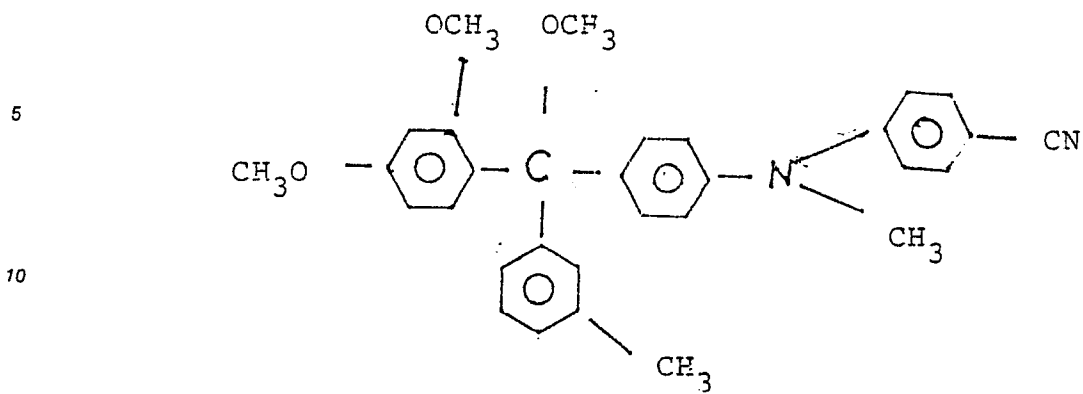


35 10. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

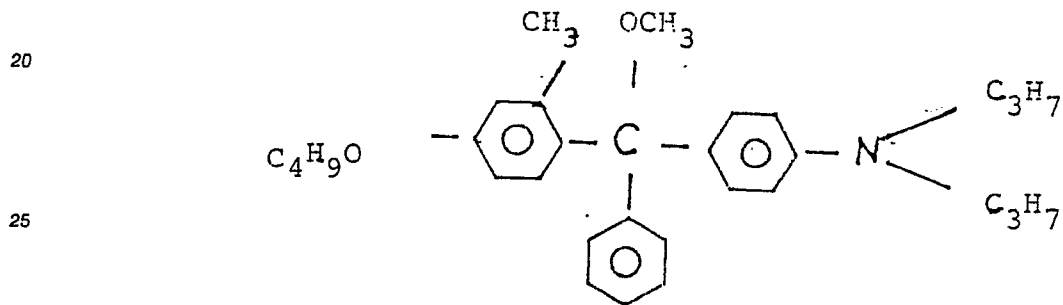


50 11. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel





15 12. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel



30 13. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das pflanzliche Öl: Olivenöl, Baumwollsaatöl, Maisöl, Sojaöl, Rizinusöl, Distelöl, Erdnußöl, Sonnenblumenöl, Kokosnußöl, Rapsöl, Sesamöl oder eine Mischung dieser Öle ist.

14. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das tierische Öl: Walöl, Spermöl, Fischöl oder eine Mischung dieser Öle ist.

35 15. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapselwände aus Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd oder Gelatine-Gummiarabikum gebildet sind.

40

45

50

55