

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **88100475.8**

51 Int. Cl.4: **B 41 M 5/12**

22 Anmeldetag: **14.01.88**

30 Priorität: **16.01.87 JP 7529/87**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.07.88 Patentblatt 88/29

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

71 Anmelder: **JUJO PAPER CO., LTD.**
No. 4-1, Oji 1-chome
Kita-ku Tokyo (JP)

72 Erfinder: **Umeda, Hiroaki Central Research Laboratory**
JUJO PAPER CO. LTD. No. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo (JP)

Suzuki, Mamoru Central Research Laboratory
JUJO PAPER CO. LTD. No. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo (JP)

Hasegawa, Akira
Central Research Laboratory No. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo (JP)

Hata, Kunio
Central Research Laboratory No. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo (JP)

74 Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al**
Patentanwälte Reitsstötter, Kinzebach & Partner
Sternwartstrasse 4 Postfach 86 06 49
D-8000 München 86 (DE)

54 **Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungen und Farbentwicklungsmittel hierfür.**

57 Es werden Farbentwicklungsblätter und Farbentwicklungsmittel beschrieben, die ein Metallsalz einer aromatischen Carbonsäure in Kombination mit einem mehrwertigen Metallsalz eines carboxylierten Terpenphenolharzes und/oder einem Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls enthalten.

Diese Farbentwicklungsblätter weisen eine überlegene Farbentwicklungsrate und eine verbesserte Endfarbentwicklungsintensität auf.

EP 0 275 108 A2

Beschreibung**FARBENTWICKLUNGSBLATT FÜR DRUCKEMPFFINDLICHE AUFZEICHNUNGEN UND
FARBENTWICKLUNGSMITTEL HIERFÜR.**

Die Erfindung betrifft ein Farbwicklungsblatt und Farbwicklungsmittel, bei denen die Nachteile, die ein
5 mehrwertiges Metallsalz einer aromatischen Carbonsäure als Farbwicklungsmittel noch hat, beseitigt sind.

Druckempfindliche Aufzeichnungsblätter sind als kohlepapierfreie Kopierpapiere bekannt. Sie ergeben bei
der Anwendung von mechanischem Druck oder Schlagdruck beim Schreiben oder Anschlagen einer
Schreibmaschine einen farbigen Abdruck und erlauben so die gleichzeitige Anfertigung mehrerer Kopien.
Dabei wird ein gefärbtes Bild aufgrund der Farbwicklungsreaktion zwischen einem elektronenabgebenden
10 farblosen Farbstoff und einem elektronenakzeptierenden Farbwicklungsmittel gebildet.

Bisher sind viele elektronenakzeptierende Farbwicklungsmittel bekannt. Typische Farbwicklungsmittel
sind anorganische feste Säuren, wie aktivierter Ton, Attapulgit usw. (in USP 2712507 beschrieben);
substituierte Phenole und Diphenole (in der japanischen Patentpublikation 9309/1965 beschrieben);
p-subst.-Phenol-Formaldehydpolymer (in der japanischen Patentpublikation 20144/1967 beschrieben);
15 Metallsalze aromatischer Carbonsäuren (in den japanischen Patentpublikationen 10856/1974 und 1327/1977
usw. beschrieben); 2,2'-bis-Phenolsulfonverbindungen (in JP-OS 10 6313/1979 usw. beschrieben).

Von diesen Farbwicklungsmitteln werden mehrwertige Metallsalze einer aromatischen Carbonsäure wie
3,5-Di(α -methylbenzyl)Salicylsäurezinksalz üblicherweise verwendet, weil sie ein Farbwicklungsblatt mit
überlegener Beständigkeit des gefärbten Bildes gegenüber Einwirkungen von Licht, Feuchtigkeit, Hitze und
20 Weichmacher ergeben.

Das ein mehrwertiges Metallsalz einer aromatischen Carbonsäure enthaltende Farbwicklungsblatt hat
die Nachteile, daß die Farbwicklungsgeschwindigkeit und Endfarbwicklungsintensität nicht zufrieden-
stellend sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Farbwicklungsmittel für druckempfindliche Aufzeich-
nungsblätter zu schaffen, das weitgehend frei ist von den obigen Nachteilen, d.h. eine überlegene
25 Farbwicklungsgeschwindigkeit und eine verbesserte Intensität der endgültigen Farbwicklung ("Endfar-
bwicklungsintensität") hat.

Die Erfinder haben nach vielen Untersuchungen überraschenderweise gefunden, daß mehrwertige
Metallsalze einer aromatischen Carbonsäure in Kombination mit einem mehrwertigen Metallsalz eines
30 carboxylierten Terpenphenolharzes und/oder einem Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenol-
harz, einer aromatischen Carbonsäure und einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls eine überlegene
Farbwicklungsgeschwindigkeit und eine verbesserte Endfarbwicklungsintensität ergeben, und daß die
große Echtheit als Vorteil der Verwendung eines mehrwertigen Metallsalzes der aromatischen Carbonsäure
erhalten bleibt.

Die Metallsalze aromatischer Carbonsäuren, die in dieser Erfindung verwendet werden, sind diejenigen, die
in den japanischen Patentpublikationen 10856/1974 und 1327/1977 beschrieben sind.

Typische Beispiele derartiger aromatischer Carbonsäuren sind: Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure,
Chlorbenzoesäure, Brombenzoesäure, Nitrobenzoesäure, Methoxybenzoesäure, Äthoxybenzoesäure, Toluy-
säure, Äthylbenzoesäure, p-n-Propylbenzoesäure, p-Isopropylbenzoesäure, 3-Methyl-4-hydroxybenzoesäure,
40 3-Äthyl-4-hydroxybenzoesäure, 3-Methoxy-4-hydroxybenzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, o-Benzoylben-
zoesäure, p-Cyclohexylbenzoesäure, Salicylsäure, 3-Methyl-5-tert.-butylsalicylsäure, 3,5-Ditertiär-butylsalicyl-
säure, 5-Nonylsalicylsäure, 5-Cyclohexylsalicylsäure, 3-Cyclohexylsalicylsäure, 3,5-Diamylsalicylsäure, Kresot-
insäure, 5-Nonylsalicylsäure, 5-Cumylsalicylsäure, 3-Phenylsalicylsäure, 3,5-sek.-Butylsalicylsäure, 2,4-Dihy-
droxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Gallussäure, Naphthoesäure, Phthalsäuremonobenzylester,
45 Phthalsäuremonocyclohexylester, Salicylosalicylsäure, 3-tert.-Butyl-5- α -methylbenzylsalicylsäure,
3,5-Di(α -methylbenzyl)salicylsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Diphenensäure, Naphthalindi-
carbonsäure, Naphthalsäure, und so weiter.

Von diesen Carbonsäuren sind Monocarbonsäuren bevorzugt. Typische Beispiele für die mehrwertigen
Metalle der Metallsalze der aromatischen Carbonsäuren sind Magnesium, Aluminium, Cadmium, Calcium,
50 Titanium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Vanadium usw.; Magnesium, Aluminium und Zink sind bevorzugt; Zink
ist am stärksten bevorzugt.

Das erfindungsgemäße mehrwertige Metallsalz eines carboxylierten Terpenphenolharzes und das
erfindungsgemäße Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen
Carbonsäure und einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls sind neue Farbwicklungsmittel. Sie weisen
55 eine bessere Vergilbungsbeständigkeit in Abhängigkeit von der Zeit und eine überlegene Weichmacherbe-
ständigkeit auf. Das carboxylierte Terpenphenolharz wird, wie in der japanischen Patentanmeldung
Nr. 159540/1985 beschrieben, nach folgendem Verfahren hergestellt.

Die Additionsreaktion von zyklischem Monoterpen und Phenol wird in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B.
einem Erdölprodukt, in Gegenwart von einem sauren Katalysator, beispielsweise Aluminium-Trichlorid,
60 Bortrifluorid, Schwefelsäure, Polyphosphorsäure usw. durchgeführt, wobei man ein Kondensationsprodukt
erhält. Typische Beispiele für das zyklische Monoterpen sind Pinen, Limonen, Terpinolen, Menthadien,
Gummi-Terpentinöl, das als Hauptbestandteil α -Pinen enthält, Dipenten, das als Hauptbestandteil α -Limonen
enthält, und so weiter. Typische Beispiel für das Phenol sind Monophenole, beispielsweise Carbonsäure,

Alkylphenol, Alkoxyphenol, halogeniertes Phenol usw.; und mehrwertige Phenole, beispielsweise Resorcin, Brenzcatechin usw. Typische Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Xylole, n-Hexan, n-Heptan, halogenierte Lösungsmittel, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Trichlormethan, Brombenzol und dergleichen. Das Kondensationsprodukt wird durch Zugabe von Alkalimetall, Alkalimetallhydroxid oder -carbonat alkalisch gemacht und wird unter Einleitung von Kohlendioxidgas bei 140-180 °C und 5-30 atm. in einem Autoklav behandelt (Kolbe-Schmitt-Reaktion), wobei die Carboxygruppe in das Kondensationsprodukt eingeführt wird.

Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt ausgewaschen, um das nicht umgesetzte Verbindungen zu beseitigen. Weiter wird das Produkt mit einer verdünnten basischen wässrigen Lösung extrahiert und dann neutralisiert, wobei das carboxylierte Terpenphenolharz ausgeschieden wird. Das erhaltene Harz wird abfiltriert und ausgewaschen, um das gereinigte carboxylierte Terpenphenolharz zu gewinnen. Das mehrwertige Metallsalz eines carboxylierten Terpenphenolharzes wird hergestellt, indem man ein carboxyliertes Terpenphenolharz mit einem mehrwertigen Metalloxid, -hydroxid, -chlorid, -carbonat, -sulfat oder dergleichen in Gegenwart von einem anorganischen Ammoniumsalz unter Schmelzen umsetzt, oder ein carboxyliertes Terpenphenolharz mit Alkalimetallhydroxid in einem Lösungsmittel, wie Wasser, Alkohol usw., löst, ein mehrwertiges Metallsalz dazugibt und damit umsetzt, oder dergleichen.

Beispiele für die mehrwertigen Metalle sind Magnesium, Aluminium, Calcium, Cadmium, Titan, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan usw.; Magnesium, Aluminium und Zink sind bevorzugt. Zink ist am stärksten bevorzugt.

Das Reaktionsprodukt zwischen dem obigen carboxylierten Terpenphenolharz, der aromatischen Carbonsäure und der Verbindung des mehrwertigen Metalls wird hergestellt, indem man das carboxylierte Terpenphenolharz, die aromatische Carbonsäure und die Verbindung des mehrwertigen Metalls gleichmäßig vermischt und dann miteinander reagieren läßt, oder man zwei von den drei obigen Bestandteilen vermischt und dann mit einem anderen Bestandteil reagieren läßt.

Die gleichmäßige Vermischung wird erreicht, indem man diese Bestandteile unter Umrühren in einem Lösungsmittel löst, oder unter Erhitzen schmilzt, oder andere Verfahren anwendet. Typische Beispiele für Lösungsmittel sind alkalische wässrige Lösungen, beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat usw.; und organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohol, Aceton usw.; und das Gemisch davon.

Als aromatische Carbonsäure (monozyklisch oder polyzyklisch) verwendet man eine solche, bei der die Carboxygruppe direkt an den Ring gebunden ist. Typische Beispiele für die aromatische Carbonsäure sind: Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, Chlorbenzoesäure, Brombenzoesäure, Nitrobenzoesäure, Methoxybenzoesäure, Äthoxybenzoesäure, Toluylsäure, Äthylbenzoesäure, p-n-Propylbenzoesäure, p-Isopropylbenzoesäure, 3-Methyl-4-hydroxybenzoesäure, 3-Äthyl-4-hydroxybenzoesäure, 3-Methoxy-4-Hydroxybenzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, o-Benzoylbenzoesäure, p-Cyclohexylbenzoesäure, Salicylsäure, 3-Methyl-5-tert.-Butylsalicylsäure, 3,5-Ditertiär-Butylsalicylsäure, 5-Nonylsalicylsäure, 5-Cyclohexylsalicylsäure, 3-Cyclohexylsalicylsäure, 3,5-Diamylsalicylsäure, Kresotinsäure, 5-Nonylsalicylsäure, 5-Cumylsalicylsäure, 3-Phenylsalicylsäure, 3,5-sek.-Butylsalicylsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Gallussäure, Naphthoesäure, Phthalsäuremonobenzylester, Phthalsäuremonocyclohexylester, Salicylosalicylsäure, 3-tert.-Butyl-5- α -methylbenzylsalicylsäure, 3,5-Di(α -methylbenzyl)salicylsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Diphensäure, Naphthalindicarbonsäure, Naphthalsäure, und so weiter.

Von diesen Carbonsäuren sind die Monocarbonsäuren bevorzugt. Typische Beispiele für geeignete mehrwertige Metallverbindungen sind Oxide, Halogenide, Carbonate, Sulfate, Nitrate, Azetate, Formate, Oxalate, Benzoate, Acetylacetonalsalze und Salicylate von Magnesium, Aluminium, Cadmium, Calcium, Titan, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Vanadium usw.; Magnesium-, Aluminium- und Zinkverbindungen sind bevorzugt; Zinkverbindungen sind am stärksten bevorzugt.

Die Menge des mehrwertigen Metallsalzes eines Terpenphenolharzes und/oder des Reaktionsprodukts von einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls, bezogen auf das Metallsalz einer aromatischen Carbonsäure, ist nicht besonders beschränkt und beträgt vorzugsweise wenigstens 1 Gewicht-%, stärker vorzugsweise wenigstens 30 Gewicht-%.

Eine Streichmasse für Farbentwicklungsmittel wird wie folgt hergestellt:

(1) Jedes der Farbentwicklungsmittel wird mit einem Dispergiermittel zusammengemischt und dispergiert, dann gibt man einen Füller, Bindemittel usw. zu den gemischten Farbentwicklungsmitteln;

(2) Farbentwicklungsmittel werden zusammen mit einem Dispergiermittel dispergiert und Füller, Bindemittel usw. werden zu den dispergierten Farbentwicklungsmitteln gegeben; oder

(3) Farbentwicklungsmittel werden gemischt, dann durch Erhitzung oder in einem Lösungsmittel dispergiert, und Füller, Bindemittel usw. werden zu den dispergierten Farbentwicklungsmitteln gegeben.

Ein Farbentwicklungsblatt wird hergestellt, indem man die oben erhaltene Streichmasse als einfache Schicht auf ein Substrat aufträgt. Man kann aber auch Mehrschichtenstreichverfahren anwenden, wobei eine ein Farbentwicklungsmittel enthaltende Streichmasse zuerst auf ein Substrat und eine ein anderes Farbentwicklungsmittel enthaltende Streichmasse dann darauf aufgetragen wird, und dergleichen.

Die erfindungsgemäßen Farbentwicklungsmittel finden Verwendung auf allen Gebieten, die im Zusammenhang mit druckempfindlichen Aufzeichnungsblättern stehen. Beispiele sind: Druckempfindliche Aufzeichnungsblätter, die z.B. ein mittleres Blatt, unteres Blatt, Einzel-Aufzeichnungsblatt usw. haben oder bei denen

das erfindungsgemäße Farbentwicklungsmittel als Schicht auf das Trägermaterial aufgetragen oder in das Trägermaterial hineingemischt ist; Prüfungsmittel für einen Leukofarbstoff nach dem Lösen in einem organischen Lösungsmittel; Spot-Druckfarbe in Mischung mit einem Wachs; druckempfindliche Farbe, bei der das Farbentwicklungsmittel und/oder den Leukofarbstoff enthaltende Mikrokapseln verwendet werden.

5 Ein Farbentwicklungsblatt mit einem erfindungsgemäßen Farbentwicklungsmittel, wird nach bekannten Verfahren hergestellt, z.B. durch :

(a) Auftragen der wäßrigen Streichmasse auf das Trägermaterial, wobei eine wäßrige Suspension des Farbentwicklungsmittels verwendet wird.

(b) Zugabe des Farbentwicklungsmittels zu dem Stoff bei der Papierherstellung.

10 (c) Auftragen des in einem Lösungsmittel gelösten oder suspendierten Farbentwicklungsmittels auf das Trägermaterial.

Die erfindungsgemäße Streichmasse wird hergestellt, indem man Kaolintonerde, Calciumcarbonat, Behandlungstärke, Polyvinylalkohol, synthetischen oder natürlichen Latex usw. mischt und der Mischung geeignete Viskosität und Streichfähigkeit verleiht. Es ist vorteilhaft, 10-70 Gew.-% Farbentwicklungsmittel, bezogen auf den Gesamtfeststoff in der Streichmasse, zu verwenden. Mit weniger als 10 Gew.-% Farbentwicklungsmittel ist die Farbentwicklungsfähigkeit ungenügend, mit mehr als 70 Gew.-% Farbentwicklungsmittel verschlechtern sich dagegen die Oberflächeneigenschaften des Farbentwicklungsblattes.

Weiter ist es vorteilhaft, die Farbentwicklungsschicht auf einen Träger in einer Streichmassemenge von mindestens 0,5 g/m², vorzugsweise 1,0-10,0 g/m², aufzutragen.

20 Das erfindungsgemäße Farbentwicklungsmittel ist geeignet für viele bekannte Farbstoffe, die bei druckempfindlichen Aufzeichnungsblättern verwendet werden.

Beispiele für typische druckempfindliche Farbstoffe sind:

Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, wie Kristallviolett-lacton, Malachitgrün-lacton, 3-Dimethylaminotriphenylmethanphthalid usw.;

25 Farbstoffe der Fluoranreihe, wie 3,6-Dimethoxyfluoran, 3-N-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran, 3-Diäthylamino-6-methyl-7-chlorfluoran, 1,2-Benzo-6-dimethylaminofluoran, 1,2-Benzo-(2'-diäthylamino)-6-diäthylamino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-dibenzylamino-fluoran, 3-Diäthylamino-6-methyl-7-dibenzylamino-fluoran, 3-Diäthylamino-5-methyl-7-dibenzylamino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-anilino-fluoran, 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-(o-acetyl)anilino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-piperidino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-pyrolidino-fluoran usw.;

30 Farbstoffe der Spiropyranreihe, wie Spiro (3-methylchromen-2,2'-7'-diäthylaminochromen), Spiro (3-methylchromen-2,2'-7'-dibenzylaminochromen), 6',8'-Dichlor-1,3,3-trimethyl-indolino-benzospiropyran, 1,3,3-Trimethyl-6'-nitro-spiro(indolin)-2,2'-2'H chromen, Spiro (1,3,3-trimethylindolin-2,3'-8'-bromonaphtho (2,1-b) pyran, Spiro (3-methyl-benzo (5,6-a) chromen-2,2'-7'-diäthylaminochromen usw.;

35 Farbstoffe der Phenothiazinreihe, wie 3-Diäthylamino-7 (N-methylanilino)-10-benzoylphenoxazin, 3,7-Bis-(dimethylamino)-10-benzoylphenothiazin, 10-(3', 4',5'-Trimethoxy-benzoyl)-3,7-bis-(dimethylamino)-phenothiazin usw.;

Farbstoffe der Azaphthalidreihe, wie 3-(4-diäthylamino-2-athoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-7-azaphthalid usw.;

40 Farbstoffe der Indolreihe, wie 3,3-Bis (1-octyl-2-methylindol-3-yl)phthalid usw.; und

Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, wie N-Butyl-3(bis-(4-(N-methylanilino)phenyl)methyl) carbazol usw.

Die Ursache für sowohl eine überlegene Farbentwicklungsgeschwindigkeit als auch eine verbesserte Endfarbentwicklungsintensität der erfindungsgemäßen Farbentwicklungsblätter ist unklar. Man vermutet jedoch, daß das mehrwertige Metallsalz des carboxylierten Terpenphenolharzes oder das Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls diese Verbesserungen bewirken.

(Beispiele)

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert.

50 Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen nur zur Erläuterung der Erfindung, sie sollen sie nicht beschränken. "Teile" und "Prozent" sind Gewichtsteile und Gewichts-%, solange nichts anderes angegeben ist.

Das Herstellungsverfahren eines Übertragungsblattes, bei dem den druckempfindlichen Farbstoff enthaltende Mikrokapseln auf ein Blatt feines Papier aufgetragen wurden, und die Bewertungsmethode des Farbentwicklungsblattes unter Verwendung des Übertragungsblattes sind wie folgt.

Herstellung eines Übertragungsblattes

60 90 Teile Verdünnungswasser wurden mit 90 Teilen einer 10%igen wässrigen Lösung von Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat (Handelsname EMA, von Monsanto Co. hergestellt) gemischt. 10 Teile Harnstoff und 1 Teil Resorcin wurden in dieser gemischten Lösung aufgelöst, dann wurde der pH-Wert der Lösung auf 3,4 eingestellt.

Andererseits wurde ein Ölgemisch von Alkyldiphenyläthan (Handelsname: Hisol SAS 296, von Nisseki Kogaku Co. hergestellt) und Diisopropyl-naphthalin (Handelsname KMC-113, von Kureka Kogaku Co. hergestellt) im Gewichtsverhältnis 1:1 vorbereitet. Als einzukapselnde Kernsubstanz wurden hergestellt: (a) 65 ein Öl eines eine blaue Farbe entwickelnden druckempfindlichen Farbstoffs, durch Auflösen von 3 %

Kristallviolett-lacton und 1 % Benzoylleucomethylenblau in obigem Ölgemisch; und (b) ein Öl eines schwarzen Farbstoffes, durch Auflösen von 5 % 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 1 % 3-Diäthyl-amino-6-methyl-7-diphenylmethylenaminofluoran und 0,5 % 3-Diäthylamino-6-methyl-7-Chlorfluoran in obigem Ölgemisch.

180 Teile jedes dieser Öle (a) und (b) der druckempfindlichen Farbstoffe wurden zu der obigen wässrigen Lösung gegeben und bis zur durchschnittlichen Teilchengröße von 4 Mikron emulgiert. Anschließend wurden 27 Teile einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung auf 55 °C erhitzt, 2 Stunden lang bei 55 °C unter Bildung der Kapselwand umgesetzt und mit einer 28%igen wässrigen Ammoniaklösung bis zum pH-Wert von 7,5 versetzt. Auf diese Weise erhielt man zwei Kapselschlämme mit druckempfindlichen Farbstoffen enthaltenden Mikrokapseln.

180 Teile Kapselschlamm, 35 Teile Weizenstärke und 85 Teile einer 8%igen wässrigen oxidierten Stärkelösung wurden vermischt, um eine Beschichtungsmasse herzustellen. Die Beschichtungsmasse wurde in einer Beschichtungsmenge von 4,5 g/m² auf ein Basispapier von 45 g/m² aufgetragen und getrocknet. Auf diese Weise wurden zwei Übertragungsblätter, d.h. (A) ein blaues Farbe entwickelndes Übertragungspapier und (B) ein schwarzes Farbe entwickelndes Übertragungspapier hergestellt.

Bewertung des Farbentwicklungsblattes

Jeweils eines der zwei oben beschriebenen Übertragungsblätter und ein Farbentwicklungsblatt gemäß den Beispielen oder Vergleichsbeispielen wurden aufeinander gelegt, so daß sich eine Farbe bildete.

Die Farbentwicklungsgeschwindigkeit, Farbentwicklungsintensität und Lichtechtheit der Blätter wurden gemessen, die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

1) Farbentwicklungsgeschwindigkeit und Endfarbentwicklungsintensität

Ein CB-Blatt, bei dem ein Träger mit einem druckempfindlichen Farbstoff enthaltenden Mikrokapseln beschichtet ist, und ein Farbentwicklungsblatt, bei dem ein Träger mit einem Farbentwicklungsmittel beschichtet ist, werden so gelegt, daß sich die beschichteten Oberflächen der Blätter gegenseitig berühren. Mit dem Rasterplatte-Rollkalandrierapparat wird ein Farbbild erzeugt. Der Reflexionsgrad des Blattes wird mit einem Hunter-Reflektometer (D-Typ; von Toyo Seiki Co.) unter Verwendung eines bernsteinfarbenen Filters gemessen. Aus dem Reflexionsgrad I_0 vor der Farbentwicklung, dem Reflexionsgrad I_1 von 10 Sekunden nach der Farbentwicklung bzw. dem Reflexionsgrad I_2 von 24 Stunden nach der Farbentwicklung wird die Farbentwicklungsgeschwindigkeit (J_1 bzw. J_2) berechnet. Die Bilddichte bei 10 Sekunden nach der Farbentwicklung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$J_1 = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \times 100 (\%)$$

Und die Farbentwicklungsgeschwindigkeit nach 24 Stunden bzw. die Intensität der endgültigen Farbentwicklung wird nach folgender Gleichung berechnet;

$$J_2 = \frac{I_0 - I_2}{I_0} \times 100 (\%)$$

Höhere Farbentwicklungsgeschwindigkeit und Intensität der endgültigen Farbentwicklung sind erwünscht.

(Beispiel 1)

Vorbereitung der Farbentwicklungsmittelsuspension

Terphenphenolharz wurde aus α -Pinen und Carbonsäure hergestellt.

60 Teile 3,5-Di (α -methylbenzyl)salicylsäurezinksalz, 40 Teile carboxyliertes Terphenphenolharz, 3,5 Teile Natriumpolyacrylat und 150 Teile Wasser wurden miteinander gemischt und bis zu einer durchschnittlichen Teilchengröße der festen Bestandteile von 3 μ m mittels einer Sandschleifmaschine dispergiert; man erhielt so eine Suspension.

Vorbereitung der Beschichtungsmasse

Eine Beschichtungsmasse der folgenden Rezeptur wurde unter Verwendung der obigen Suspension hergestellt.

Suspension 40 Teile

Calciumcarbonat 100 Teile
 Styrol-Butadienlatex (Konzentration: 40%) 15 Teile
 Oxidierte Stärke 15 Teile
 Wasser 415 Teile

5

Herstellung eines Farbentwicklungsblattes

Die Beschichtungsmasse wurde mit einem Meyerstab auf ein Papier von 50 g/m² Flachengewicht so aufgetragen, daß die Menge der aufgetragenen Beschichtungsmasse nach dem Trocknen 5,5 g/m² betrug.

10 (Beispiel 2)

Man stellte ein Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenolharz (unter Verwendung von Gummi-Terpentinöl und Carbolsäure), Salicylsäure und Zinkchlorid, anstelle des carboxylierten Terpenphenolharzzinksalzes des Beispiels 1 her.

Eine Farbentwicklungsmittelsuspension, eine Beschichtungsmasse und ein Farbentwicklungsblatt wurden aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt wie im Beispiel 1 hergestellt.

20 (Beispiel 3)

Man stellte ein carboxyliertes Terpenphenolharz aus α -Pinen und Carbolsäure her.

40 Teile 3,5-(α -Methylbenzyl)salicylsäurezinksalz, 55 Teile des erhaltenen carboxylierten Terpenphenolharzzinksalzes, 2,5 Teile Natriumhexametaphosphat und 180 Teile Wasser wurden bis zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2,5 μ m mittels einer Sandschleifmaschine dispergiert, um eine Farbentwicklungsmittelsuspension zu bilden.

Eine Beschichtungsmasse und ein Farbentwicklungsblatt wurden aus der erhaltenen Farbentwicklungsmittelsuspension in gleicher Weise wie im Beispiel 1 hergestellt.

25

(Beispiel 4)

Man verwendete 60 Teile 3,5-Di-tert.-Butylsalicylsäurezinksalz und 40 Teile Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenolharz (aus α -Pinen und Carbolsäure hergestellt), 3,5-tert.-Butylsalicylsäure und Benzoesäurezinksalz. Hierzu wurden 40 Teile Natriumpolyacrylat und 150 Teile Wasser gegeben, dann wurde bis zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3,0 μ m mittels einer Sandschleifmaschine dispergiert, um eine Farbentwicklungsmittelsuspension zu bilden.

Ein Farbentwicklungsblatt wurde aus der erhaltenen Farbentwicklungsmittelsuspension in gleicher Weise wie im Beispiel 3 hergestellt.

35 (Vergleichsbeispiel 1)

100 Teile 3,5-Di(α -methylbenzyl)salicylsäurezinksalz, 2,5 Teile Natriumpolyacrylat und 150 Teile Wasser wurden bis zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3,2 μ m mittels einer Sandschleifmaschine dispergiert, um eine Farbentwicklungsmittelsuspension zu bilden.

Ein Farbentwicklungsblatt wurde aus der erhaltenen Farbentwicklungsmittelsuspension in gleicher Weise wie im Beispiel 1 hergestellt.

40

(Vergleichsbeispiel 2)

Ein Farbentwicklungsblatt wurde unter Verwendung von 3,4-Di-tert.-Butylsalicylsäurezinksalz in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel 1 hergestellt.

45

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, weist das Farbentwicklungsblatt, dessen Farbentwicklungsschicht ein Metallsalz einer aromatischen Carbonsäure in Kombination mit einem carboxylierten Terpenphenolharzzinksalz und/oder einem Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer Zinkverbindung enthält, eine überlegene Farbentwicklungsgeschwindigkeit und eine verbesserte Endfarbentwicklungsintensität auf, im Vergleich mit einem Farbentwicklungsblatt, das nur ein mehrwertiges Metallsalz einer aromatischen Carbonsäure enthält.

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiele und Vergleichs- beispiele	Übertrag- ungsblatt	Farbentwickl- ungsrate [J ₁]	Endfarbent- wicklungs intensität [J ₂]
Beispiel 1	A	41.2	54.6
	B	36.5	55.3
Beispiel 2	A	42.3	53.9
Beispiel 3	A	42.5	55.0
Beispiel 4	A	41.0	54.9
	B	37.0	54.4
Vergleichs- beispiel 1	A	39.3	51.8
	B	35.4	52.8
Vergleichs- beispiel 2	A	37.1	48.5

Wie oben erklärt, weist die Erfindung sowohl eine überlegene Farbentwicklungsrate (Farbentwicklungsge-
schwindigkeit) als auch eine verbesserte Endfarbentwicklungsintensität auf, wobei die überlegene Echtheit
des Farbbildes als Vorteil des Farbentwicklungsblattes, das als Farbentwicklungsmittel ein Metallsalz
aromatischer Carbonsäuren enthält, erhalten bleibt.

Patentansprüche

1. Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter, bei dem ein Metallsalz einer
aromatischen Carbonsäure als Farbentwicklungsmittel und ein elektronenabgebender farbloser Farbstoff
als Farbbildungsmittel verwendet werden,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Farbentwicklungsblatt auf einem Träger mindestens eine Farbentwicklungsschicht hat, die das
Metallsalz einer aromatischen Carbonsäure in Kombination mit mindestens einem Zusatz, nämlich einem
mehrwertigen Metallsalz eines carboxylierten Terpenphenolharzes und/oder einem Reaktionsprodukt
von einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer Verbindung
eines mehrwertigen Metalls enthält.

2. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Metall Magnesium, Aluminium und/oder Zink, insbesondere Zink ist.

3. Farbentwicklungsblatt nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Carbonsäure eine aromatische Monocarbonsäure ist.

5 4. Farbentwicklungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Metallsalz der aromatischen Carbonsäure, beträgt.

5. Farbentwicklungsblatt nach dem Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Metallsalz der aromatischen Carbonsäure, beträgt.

10 6. Farbentwicklungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht 10 bis 70 Gew.-Teile Farbentwicklungsmittel, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, enthält.

7. Farbentwicklungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gebrauchsfertige Farbentwicklungsschicht ein Flächengewicht von 1,0 bis 10,0 g/m² hat.

15 8. Farbentwicklungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbentwicklungsmittel in Kombination mit Triphenylmethan-, Fluoran-, Spiropyran-, Phenothiazin-, Phthalid- und/oder Indoleukofarbstoffen verwendet wird.

20 9. Farbentwicklungsmittel für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter auf der Basis eines Metallsalzes einer aromatischen Carbonsäure und üblichen Bestandteilen von Farbentwicklungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusatz ein mehrwertiges Metallsalz eines carboxylierten Terpenphenolharzes und/oder ein Reaktionsprodukt aus einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer mehrwertigen Metallverbindung enthält.

25 10. Farbentwicklungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Metall Magnesium, Aluminium, Zink, Cadmium, Calcium, Titan, Nickel, Kobalt, Mangan und/oder Vanadium, insbesondere Magnesium, Aluminium und/oder Zink, vorzugsweise Zink ist.

30 11. Farbentwicklungsmittel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das phenolische Harz, beträgt.

30

35

40

45

50

55

60

65