

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88100466.7**

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

22 Anmeldetag: **14.01.88**

30 Priorität: **14.01.87 JP 7014/87**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.07.88 Patentblatt 88/30**

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)**  
Erfinder: **Suzuki, Mamoru Central Research**  
**Laboratory**  
**JUJO PAPER CO., LTD. No, 21-1, Oji 5-Chome**  
**Kita-ku Tokyo(JP)**  
Erfinder: **Hasagawa, Akira Central Research**  
**Laboratory**  
**JUJO PAPER CO., LTD. No, 21-1, Oji 5-Chome**  
**Kita-ku Tokyo(JP)**  
Erfinder: **Hata, Kunio Central Research**  
**Laboratory**  
**JUJO PAPER CO., LTD. No, 21-1, Oji 5-Chome**  
**Kita-ku Tokyo(JP)**

74 Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al**  
**Patentanwälte Reitstötter, 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 phenolisches Harz in Kombination mit einem mehrwertigen Metallsalz eines carboxylierten Terpenphenolharzes und/oder einem Reaktionsprodukt von carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls enthalten. Diese Farbentwicklungsblätter weisen eine geringere Verschlechterung der Farbentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit und eine überlegene Weichmacherbeständigkeit auf.

**EP 0 275 929 A2**

## FARBENTWICKLUNGSBLATT FÜR DRUCKEMPFFINDLICHE AUFZEICHNUNGEN UND FARBENTWICKLUNGSMITTEL HIERFÜR.

Die Erfindung betrifft ein Farbentwicklungsblatt und Farbentwicklungsmittel, bei denen die Nachteile, die ein phenolisches Harz als Farbentwicklungsmittel 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 Abdruk und erlauben so die gleichzeitige Anfertigung mehrerer Kopien. Dabei wird ein gefärbtes Bild aufgrund der Farbentwicklungsreaktion zwischen einem elektronenabgebenden Farbentwicklungsmittel gebildet.

Bisher sind viele elektronenakzeptierende Farbentwicklungsmittel bekannt. Typische Farbentwicklungsmittel 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-Formaldehydpolymere (in der japanischen Patentpublikation 20144/1967 beschrieben); 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 Farbentwicklungsmitteln werden phenolische Harze üblicherweise verwendet, weil sie billig hergestellt werden können und ein Farbentwicklungsblatt mit überlegenen Farbbildungsfähigkeiten, insbesondere hoher Bildichte und großer Beständigkeit des gefärbten Bildes gegenüber Einwirkungen von Licht, Feuchtigkeit und Hitze ergeben.

Ein Farbentwicklungsblatt, das als Farbentwicklungsmittel ein phenolisches Harz enthält, hat jedoch die Nachteile, daß die Farbentwicklungsgeschwindigkeit und Endfarbentwicklungsintensität bei der Lagerung abnehmen (nachstehend als Verschlechterung der Farbbildungsfähigkeit mit der Zeit bezeichnet), und daß die Stabilität des gefärbten Bildes beim Kontakt mit Ölen, insbesondere mit Weichmachern (nachstehend als Weichmacherbeständigkeit bezeichnet) nicht zufriedenstellend ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Farbentwicklungsmittel für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter zu schaffen, das weitgehend frei ist von den obigen Nachteilen, d.h. eine geringere Verschlechterung der Farbbildungsfähigkeit mit der Zeit und überlegene Weichmacherbeständigkeit hat.

Die Erfinder haben nach vielen Untersuchungen überraschenderweise gefunden, daß obige phenolische Harze 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, eine geringere Verschlechterung der Farbbildungsfähigkeit und eine überlegene Weichmacherbeständigkeit ergeben, und daß die Vorteile des phenolischen Harzes erhalten bleiben.

Als erfindungsgemäße phenolische Harze werden Polymere von Phenolen und Aldehyden, die aus der japanischen Patentpublikation 20144/1967 bekannt sind, insbesondere Harze vom Novolaktyp und mit mehrwertigen Metallsalzen modifizierte Harze vom Novolaktyp verwendet.

Typische Beispiele derartiger phenolischer Harze sind p-Phenylphenol-Formaldehydpolymere, p-Octylphenol-Formaldehydpolymere, p-Cumylphenol-Formaldehydpolymere, p-tert.-Butyl-Formaldehydpolymere, p-Nonylphenol-Formaldehydpolymere, p-Cyclohexylphenol-Formaldehydpolymere, p-Octylphenol-Acetaldehydpolymere, p-Phenylphenol-Acetaldehydpolymere, p-tert.-Butylphenol-Acetaldehydpolymere und dergleichen.

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 Farbentwicklungsmittel. Sie weisen eine bessere Vergilbungsbeständigkeit in Abhängigkeit von der Zeit und eine überlegene Weichmacherbeständigkeit 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, 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  $\alpha$ -Pinen enthält, Dipenten, das als Hauptbestandteil  $\alpha$ -Limonen enthält, und so weiter. Typische Beispiele 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, Trichlor-

methan, 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.

5 Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt ausgewaschen, um 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  
10 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.

15 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  
20 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.

25 Typische Beispiele für die Lösungsmittel sind alkalische wässrige Lösungen, beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat usw.; und organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohol, Aceton usw.; und Gemische 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-  
30 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-  
35 Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Gallussäure, Naphthoesäure, Phthalsäuremonobenzylester, Phthalsäuremonocyclohexylester, Salicylosalicylsäure, 3-tert.-Butyl-5- $\alpha$ -methylbenzylsalicylsäure, 3,5-Di( $\alpha$ -methylbenzyl)salicylsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Diphenylsäure, Naphthalindicarbonsäure, Naphthalsäure, und so weiter.

40 Von diesen Carbonsäuren sind die Monocarbonsäuren bevorzugt. Typische Beispiele für geeignete mehrwertige Metallverbindungen sind Oxide, Halogenide, Carbonate, Sulfate, Nitrate, Azetate, Formate, Oxalate, Benzoate, Acetylaceton-salze 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.

45 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 Phenolharz, ist nicht besonders beschränkt und beträgt vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% und stärker bevorzugt 30 Gew.-%.

Eine Streichmasse für Farbentwicklungsmittel wird wie folgt hergestellt;

50 (1) Jedes der Farbentwicklungsmittel wird mit einem Dispergiermittel zusammengemischt und dispergiert, dann gibt man 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  
55 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 Farbent-

wicklungsmittel 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.

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.

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

Die erfindungsgemäße Streichmasse wird hergestellt, indem man Kaolintonerde, Calciumcarbonat, Behandlungsstärke, 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/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 1,0-10,0 g/m<sup>2</sup>, aufzutragen.

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, Malachitgrün, 3-Dimethylaminotriphenylmethanphthalid usw.;

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-diäthylaminofluoran, 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.;

Farbstoffe der Spiropyranreihe, wie Spiro (3-methylchromen 2,2'-7'-diäthylaminochromen), Spiro (3-methylchromen -2,2'-7'-dibenzylaminochromen), 6',8'-Dichlor-1,3,3-trimethylindolino-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.;

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-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-7-azaphthalid usw., Farbstoffe der Indolreihe, wie 3,3-Bis(1-octyl-2-methyl-indol 3-yl)phthalid usw., und Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, wie N-Butyl-3(bis-(4-(N-methylanilino)phenyl)methyl) carbazol usw.

Die Ursache für sowohl die geringere Verschlechterung der Farbbildung mit der Zeit, als auch die überlegene Weichmacherbeständigkeit 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.

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 gesagt ist.

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

5

#### Herstellung eines Übertragungsblattes

90 Teile Verdünnungswasser wurden mit 90 Teilen einer 10%igen wässrigen Lösung von Äthylen-  
10 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.  
15 hergestellt) im Gewichtsverhältnis 1:1 vorbereitet. Als einzukapselnde Kernsubstanz wurden hergestellt: (a) 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 eine - schwarze Farbe entwickelnden druckempfindlichen Farbstoffs, durch Auflösen von 5 % 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 1 % 3-Diäthyl-amino-6-methyl-7-diphenylmethylaminofluoran und 0,5 % 3-  
20 Diäthylamino-6-methyl-7-Chlorfluoran in obigem Ölgemisch.

180 Teile jedes dieser Öle (a) and (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  
25 zum pH-Wert von 7,5 versetzt. Auf diese Weise erhielt man zwei Kapselschlämme mit druckempfindliche Farbstoffe 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/m<sup>2</sup> auf ein Basispapier von 45 g/m<sup>2</sup> aufgetragen und getrocknet. Auf diese Weise wurden zwei Übertragungsblätter, d.h. (A) ein eine blaue Farbe entwickelndes  
30 Übertragungspapier und (B) ein eine schwarze Farbe entwickelndes Übertragungspapier hergestellt.

#### Bewertung des Farbentwicklungsblattes

35

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 Lichteinheit der Blätter wurden gemessen, die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

40

#### 1) Farbentwicklungsgeschwindigkeit und Endfarbentwicklungsintensität

Ein CB-Blatt, bei dem ein Träger mit einen druckempfindlichen Farbstoff enthaltenden Mikrokapseln be-  
45 schichtet ist, und ein Farbentwicklungsblatt, bei dem ein Träger mit einem Farbentwicklungsmittel be- schichtet 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  
50 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 Bildichte bei 10 Sekunden nach der Farbentwicklung wird nach folgender Gleichung berechnet:

55

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

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.

## 2) Farbbildungsvermögen nach Lagerung:

Ein Farbentwicklungsblatt wird 6 Monate bei 30 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Das Farbentwicklungsblatt und ein Übertragungsblatt werden so gelegt, daß sich die beschichteten Oberflächen der Blätter gegenseitig berühren. Mit dem Rasterplatte-Rollkalandrierapparat wird ein Farbbild erzeugt. Eine Farbentwicklungsgeschwindigkeit  $J_3$  und eine Endfarbentwicklungsintensität  $J_4$  werden in der gleichen Weise wie im Prüfungsverfahren (1) ermittelt.

## 3) Weichmacherbeständigkeit

Eine kleine Menge an Dioctylphthalat wird auf die gefärbte Oberfläche des Bildes 24 Stunden nach der Farbentwicklung nach dem Prüfungsverfahren (1) aufgetragen. Der Reflexionsgrad  $I_5$  nach 1stündiger Einwirkungszeit wird gemessen. Die Farbentwicklungsintensität  $J_5$  wird in der gleichen Weise wie im Prüfungsverfahren (1) berechnet. Der Weichmacherbeständigkeitswert wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\text{Weichmacherbeständigkeitswert} = \frac{J_5}{J_2} \times 100 (\%)$$

Höhere Weichmacherbeständigkeitswerte zeigen eine größere Beständigkeit gegenüber der Einwirkung des Weichmachers.

(Beispiel 1)

### Vorbereitung der Wassersuspension des Farbentwicklungsmittels

60 Teile p-Phenylphenol-Formaldehyd-Novolakharz, 40 Teile Zinksalz eines carboxylierten Terpenphenolharzes, bei dem  $\alpha$ -Pinen und Carbonsäure als Rohmaterialien verwendet worden waren, 3,5 Teile Natriumpolyacrylat und 150 Teile Wasser wurden vermischt und bis zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3  $\mu\text{m}$  mittels einer Sandmahlvorrichtung dispergiert, eine Wassersuspension wurde so erhalten.

### Vorbereitung der Beschichtungsmasse

Unter Verwendung der obigen Wassersuspension wurde eine Beschichtungsmasse der folgenden Rezeptur mit 30 % Feststoffgehalt hergestellt.

Wassersuspension	40 Teile
Calciumcarbonat	100 Teile
Styrol-Butadienlatex (konzentration = 40 %)	15 Teile
Oxidierter Stärke	15 Teile
Wasser	415 Teile

### Herstellung des Farbentwicklungsblattes

Die Beschichtungsmasse wurde auf ein Blatt von 50 g/m<sup>2</sup> aufgetragen, so daß die Menge der aufgetragenen Beschichtungsmasse nach dem Trocknen 5,5 g/m<sup>2</sup> betrug.

(Beispiel 2)

5 Eine Wassersuspension eines Farbentwicklungsmittels, eine Beschichtungsmasse und ein Farbent-  
wicklungsblatt wurden in gleicher Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, wobei aber ein Reaktionsprodukt von  
carboxyliertem Terpenphenolharz (aus Gummi-Terpentinöl und Carbonsäure als Rohmaterialien hergestellt),  
Salicylsäure und Zinkchlorid anstatt des Zinksales des carboxylierten Terpenphenolharzes im Beispiel 1  
verwendet wurde.

10 (Beispiel 3)

40 Teile zinkmodifiziertes p-Octylphenolformaldehyd-Novolakharz, 55 Teile Zinksalz eines carboxylier-  
ten Terpenphenolharzes (aus  $\alpha$ -Pinen und Carbonsäure als Rohmaterialien hergestellt), 2,5 Teile Natriumhe-  
xametaphosphat und 180 Teile Wasser wurden bis zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2,5  $\mu\text{m}$   
15 mittels einer Sandmahlvorrichtung dispergiert, wobei man eine Wassersuspension eines Farbentwicklungsmittels  
erhielt.

Unter Verwendung der obigen Wassersuspension wurden eine Beschichtungsmasse und dann ein Farbent-  
wicklungsblatt in gleicher Weise wie im Beispiel 1 hergestellt.

20

(Beispiel 4)

70 Teile zinkmodifiziertes p-Octylphenolformaldehyd-Novolakharz, 50 Teile eines Reaktionsprodukts von  
carboxyliertem Terpenphenolharz (aus Limonen und Carbonsäure als Rohmaterialien hergestellt), 3,5-Ditert.-  
25 Butylsalicylsäure und Zinkbenzoat, 3,6 Teile Natriumpolyacrylat und 230 Teile Wasser wurden zu einer  
durchschnittlichen Teilchengröße von 3,0  $\mu\text{m}$  mittels einer Sandmahlvorrichtung dispergiert, wobei man ein  
Wassersuspension eines Farbentwicklungsmittels erhielt.

Unter Verwendung der obigen Wassersuspension wurde ein Farbentwicklungsblatt in gleicher Weise wie im  
Beispiel 3 hergestellt.

30

(Vergleichsbeispiel 1)

100 Teile p-Phenylphenol-Formaldehydnovolakharz, 2,5 Teile Natriumpolyacrylat und 150 Teile Wasser  
35 wurden bis zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3,2  $\mu$  mittels einer Sandschleifmaschine disper-  
giert, um eine Farbentwicklungsmittelsuspension zu bilden. Eine Beschichtungsmasse und ein Farbent-  
wicklungsblatt wurden aus der erhaltenen Farbentwicklungsmittelsuspension in gleicher Weise wie im Beispiel  
1 hergestellt.

40

(Vergleichsbeispiel 2)

Ein Farbentwicklungsblatt wurde unter Verwendung von einem zinkmodifizierten p-Octylphenol-Formal-  
dehydonovolakharz anstelle des p-Phenylphenol-Formaldehydonovolakharzes in gleicher Weise wie im  
45 Vergleichsbeispiel 1 hergestellt.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, weist das Farbentwicklungsblatt, dessen Farbentwicklungsschicht ein  
phenolisches Harz in Kombination mit einem carboxylierten Terpenphenolharzzinksalz und/oder einem  
Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer  
Zinkverbindung enthält, eine geringere Verschlechterung der Farbbildung mit der Zeit und eine überlegene  
50 Weichmacherbeständigkeit auf, im Vergleich zu einem Farbentwicklungsblatt, das nur ein phenolisches  
Harz enthält.

55

Tabelle 1

	Übertragungsblatt	Nach der Herstellung		Nach 6-monatiger Lagerung		Weichmacherbeständigkeit nach der Farbbildung (J5)
		Farbentwicklungs-geschwindigkeit (J1)	Endfarbent-wick-lungs-inten-sität (J2)	Farbent-wick-lungs-gesch-windig-keit (J3)	Endfarb-ent-wick-lungs-inten-sität (J4)	
Beispiel 1	A	41.8%	55.3%	39.9%	55.0%	89.0%
"	B	36.9	56.0	37.0	56.0	90.5
Beispiel 2	A	42.5	54.5	41.8	54.1	92.3
Beispiel 3	A	41.0	53.0	40.5	51.9	95.0
Beispiel 4	A	40.0	52.8	38.2	52.2	94.5
"	B	37.7	51.5	37.2	51.3	98.9
Vergleichs-beispiel 1	A	41.0	54.0	27.6	48.2	38.2
"	B	36.5	55.5	20.5	50.0	65.0
Vergleichs-beispiel 2	A	40.5	52.5	30.4	49.1	60.5
"	B	35.6	51.1	18.5	48.5	78.5

Wie oben erklärt, führt diese Erfindung zu einem auf übliche Weise verwendbaren Farbentwicklungsblatt, das im Vergleich zum Stand der Technik eine geringere Verschlechterung der Farbbildung in Abhängigkeit von der Zeit und eine überlegene Weichmacherbeständigkeit aufweist, wobei die Vorteile des phenolischen Harzes, d.h. hohe Bildichte und große Beständigkeit des gefärbten Bildes gegenüber Einwirkungen von Licht, Luftfeuchtigkeit und Hitze erhalten bleiben.

#### Ansprüche

1. Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungen, bei dem ein phenolisches Harz als Farbentwicklungsmittel und eine elektronenabgebende Verbindung als Farbbildungsmittel verwendet werden,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Farbentwicklungsblatt auf einem Träger mindestens eine Farbentwicklungsschicht hat, die das phenoli-



sche Harz in Kombination mit wenigstens 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  
5 Magnesium, Aluminium und/oder Zink, insbesondere Zink ist.

3. Farbentwicklungsblatt nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die für das Reaktionsprodukt aus carboxyliertem Terpenphenolharz, aromatischer Carbonsäure und mehrwertiger Metallverbindung verwendete aromatische Carbonsäure eine aromatische Monocarbonsäure ist.

4. Farbentwicklungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz  
10 mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das phenolische Harz, beträgt.

5. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das phenolische Harz, beträgt.

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.  
15

7. Farbentwicklungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gebrauchsfertige Farbentwicklungsschicht ein Flächengewicht von 1,0 - 10,0 g/m<sup>2</sup> hat.

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

9. Farbentwicklungsmittel für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter auf der Basis von phenolischen Harzen 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  
25 Metallverbindung enthält.

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.

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