(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 375 847 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **14.09.94**

(51) Int. Cl.[5]: **B41M 5/165**

(21) Anmeldenummer: **89117982.2**

(22) Anmeldetag: **28.09.89**

(54) **Beschichtungsmasse für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter und ein damit erhältliches druckempfindliches Aufzeichnungsblatt.**

(30) Priorität: **24.12.88 JP 326935/88**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.07.90 Patentblatt 90/27

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.09.94 Patentblatt 94/37

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 204 460
DE-A- 3 030 478
FR-A- 2 022 860
FR-A- 2 028 367

(73) Patentinhaber: **NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.**
4-1, Oji 1-chome
Kita-ku, Tokyo 100 (JP)

(72) Erfinder: **Nishiyama, Fumio OISO BRANCH FACTORY**
No. 11-1, Koma 1-chome
Oiso-machi
Naka-gun Kanagawa (JP)

(74) Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al**
Patentanwälte
Reitstötter, Kinzebach und Partner
Postfach 86 06 49
D-81633 München (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 375 847 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Mikrokapseln enthaltende Beschichtungsmasse für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt.

Ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt ist ein Kopierpapier, das die Herstellung einer Durchschrift ohne Kohlepapier erlaubt. Im allgemeinen bestehen druckempfindliche Aufzeichnungsblätter aus einem oberen Blatt, einem mittleren Blatt und einem unteren Blatt. Die Unterseite eines oberen Blattes (CB = beschichtete Unterseite) ist mit Mikrokapseln beschichtet, die als Kernsubstanz eine Lösung eines Leuko-Farbstoffes enthalten. Die Oberfläche des mittleren Blattes (CFB) ist mit einer Schicht beschichtet, die ein aus einer sauren Substanz bestehendes Farbentwicklungsmittel umfaßt, und die Unterseite des mittleren Blattes ist mit Mikrokapseln beschichtet, die eine Lösung eines Leuko-Farbstoffes enthalten. Die Oberfläche des unteren Blattes (CF = beschichtete Oberseite) ist mit einer Schicht beschichtet, die ein Farbentwicklungsmittel umfaßt. Druckempfindliche Aufzeichnungsblätter ergeben beim Schreiben oder Anschlagen mit einer Schreibmaschine, oder bei der Anwendung von mechanischem Druck einen farbigen Abdruck und erlauben die gleichzeitige Anfertigung mehrerer Kopien.

Die druckempfindlichen Aufzeichnungsblätter haben als einen Nachteil eine unerwünschte Farbentwicklung in den Fällen, in denen die Aufzeichnung unnötig ist, beispielsweise beim Kopieren oder Drucken. Es ist bekannt, daß diese unerwünschte Farbentwicklung die durch thermische Einwirkungen der Umwelt hervorgerufen wird, wie sie oft bei der Lagerung in einem Raum oder Lagerhaus, beim Transport oder beim Drucken für die Heftherstellung entstehen, die Lesbarkeit verschlechtert (eine Untergrundverschmutzung hervorruft), und den Warenwert als druckempfindliche Aufzeichnungsblätter verringert. Zur Verhinderung dieser Farbentwicklung (Untergrundverschmutzung) wurde vorgeschlagen, die Wand der Mikrokapseln dick auszuführen, die Mikrokapseln durch Zugabe von wasserlöslichen Polymeren, Latex usw. zu dem in den Mikrokapseln enthaltenen Farbstoff zu schützen, und dergleichen. Aber eine dicke Mikrokapselwand benötigt eine größere Menge an Wandmaterial, was zu einer Steigerung der Kosten für die Mikrokapseln führt. Die Zugabe von wasserlöslichen Polymeren, Latex usw. ist nicht wünschenswert, weil ebenfalls die Kosten gesteigert, die Farbentwicklungsfähigkeit erniedrigt und die Funktion eines druckempfindlichen Blattes nachteilig beeinflußt werden.

Die JP-OL 62-267184 und die japanische Patentpublikation 53-21328 beschreiben ein druckempfindliches Aufzeichnungsbaltt, auf das folgende Mischung aufgetragen ist: Mikrokapseln (1), die ein einen farblosen Farbstoff für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt auflösendes Aufzeichnungslösungsmittel enthalten, und Mikrokapseln (2), die größer sind als die Mikrokapseln (1) und ein den Farbstoff nicht-auflösendes Lösungsmittel enthalten.

Die Aufgabe der obigen JP-OL und japanischen Patentpublikation liegt darin, ein Mittel zu schaffen, das die Verschmutzung des Papiers durch das Aufzeichnungslösungsmittel verhindert, das aus zerbrochenen Mikrokapseln ausgelaufen ist, d.h. aus den durch Reiben, einen zufällig ausgeübten, geringen Druck usw. zerbrochenen Mikrokapseln (2).

Das Lösungsmittel, das in den größeren Mikrokapseln (2) enthalten ist, ist unabhängig von dem den Farbstoff auflösenden Aufzeichnungslösungsmittel in den Mikrokapseln (1), und es ist ein Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt und einem geringen Geruch, das die Farbentwicklung des Leuko-Farbstoffes nicht verhindert.

In der Praxis scheint es wünschenswert zu sein, daß das Lösungsmittel in den Mikrokapseln (2) das gleiche wie das Aufzeichnungslösungsmittel in den Mikrokapseln (1) ist.

Die japanische Patentpublikation 53-21328 beschreibt, daß die Mikrokapseln (1) eine Lösung enthalten, bei der ein farbloser Farbstoff (Leukofarbstoff) in einem Lösungsmittel mit einer schwachen Affinität für das Farbentwicklungsmittel aufgelöst wird, und daß die Mikrokapseln (2) ein Lösungsmittel mit einer starken Affinität für das Farbentwicklungsmittel enthalten. Das Lösungsmittel mit einer starken Affinität für das Farbentwicklungsmittel ist das gleiche wie das erfindungsgemäße in den Mikrokapseln A verwendete Lösungsmittel. Die Aufgabe der obigen japanischen Patentpublikation liegt darin, eine Verschmutzung des Papiers durch Zerbrechen der Mikrokapseln zu verhindern.

In den erwähnten japanischen Publikationen ist nicht die Rede von einer thermischen Verschmutzung. Die Aufzeichnungsblätter sind hinsichtlich einer thermischen Verschmutzung auch nicht oder nur ungenügend verbessert, wie unten noch gezeigt wird.

Die EP-A-204 460 beschreibt ein kohlefreies Kopiersystem mit zwei Typen von Mikrokapseln. Der erste Mikrokapseltyp enthält eine Lösung oder Suspension von einem von zwei farbstoffbildenden Komponenten des Systems. Der erste Mikrokapseltyp enthält somit einen Farbstoffvorläufer oder einen reaktiven Ton oder ein reaktives Harz in Lösung oder Suspension. Der zweite Mikrokapseltyp enthält nur ein Lösungsmittel, das in der Lage ist, eine oder beide farbstoffbildenden Komponenten zu lösen oder zu suspendieren. Das

Kopiersystem ergibt ein verbessertes Bild ohne die Verwendung eines zusätzlichen Farbstoffvorläufers.

Der Erfindung liegt die erste Aufgabe zugrunde, ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt zu schaffen, bei dem eine unerwünschte Farbentwicklung, d.h. eine durch thermische Einwirkungen hervorgerufene Verschmutzung vermieden wird, ohne die Bilddichte zu erniedrigen und ohne eine Steigerung der Kosten zu verursachen. Der Erfindung liegt die zweite Aufgabe zugrunde, eine Beschichtungsmasse für das obige druckempfindliche Aufzeichnungsblatt zu schaffen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine Beschichtungsmasse mit Mikrokapseln A, die eine Lösung eines farblosen Farbstoffes (Leukofarbstoff) für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt in einem Lösungsmittel S_1 enthalten, hergestellt wird und eine andere Beschichtungsmasse mit Mikrokapseln B hergestellt wird, die ein farbstoffreies Lösungsmittel S_2 enthalten, das den Farbstoff nicht löst und das einen niedrigeren Siedepunkt als das Lösungsmittel S_1 aufweist, und daß die Beschichtungsmasse mit den Mikrokapseln A und diejenige mit den Mikrokapseln B getrennt oder in Mischung auf ein Substrat für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt aufgetragen oder gedruckt werden.

Die Beschichtungsmasse für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt kann mit einer Streichvorrichtung oder mit einer Druckmaschine auf ein Substrat aufgetragen werden. Als Substrat kann man ein Papier, einen Film oder ein Blatt verwenden. Soweit Mikrokapseln A und B verwendet werden, unterliegen druckempfindliche Aufzeichnungsblätter keinen besonderen Einschränkungen. Man kann z.B. folgende verwenden: ein oberes Blatt, bei dem eine Beschichtungsmasse aus einem Gemisch der Mikrokapseln A und B auf eine Seite eines hochwertigen Substrates aufgetragen wird; ein oberes Blatt, bei dem eine Beschichtungsmasse mit den Mikrokapseln A und eine mit den Mikrokapseln B nacheinander auf eine Seite eines hochwertigen Substrates aufgetragen werden; ein Einzel-Aufzeichnungsblatt, bei dem eine Beschichtungsmasse mit einem Farbentwicklungsmittel auf das obere Blatt aufgetragen wird; ein mittleres Blatt, bei dem eine Beschichtungsmasse mit den Mikrokapseln A und B getrennt oder in Mischung auf die Rückseite eines unteren Blattes aufgetragen wird; ein Blatt, bei dem eine Beschichtungsmasse mit den Mikrokapseln A und B getrennt oder in Mischung auf beide Seiten eines hochwertigen Blattes aufgetragen wird; ein Blatt, bei dem eine Beschichtungsmasse mit den Mikrokapseln A und B getrennt oder in Mischung auf eine Rückseite eines Einzel-Aufzeichnungsblattes aufgetragen wird; und dergleichen.

Beim Einzel-Aufzeichnungsblatt kann sowohl eine Beschichtungsmasse aus einem Gemisch der Mikrokapseln A und B als auch eine Schutzschicht eines Harzfilms auf ein mit einem Farbentwicklungsmittel beschichtetes Blatt aufgetragen werden, oder eine Beschichtungsmasse aus einem Gemisch der Mikrokapseln A und B und anderen Mikrokapseln, die ein Farbentwicklungsmittel enthalten, kann aufgetragen werden.

Das Lösungsmittel S_1 für den in den Mikrokapseln A enthaltenen Farbstoff ist ein Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt, geringem Geruch und geringer Giftigkeit, in dem der farblose Farbstoff gelöst werden kann. Typische Beispiele für dieses Lösungsmittel S_1 sind beispielsweise Diarylalkane, wie Phenylxylylethan, Phenylxylylmethan, Ethylphenyl-phenylethan und Butylphenyl-phenylmethan; Alkylnaphthaline, wie Mono- und Diisopropylnaphthalin; Alkylbiphenyle, wie Isopropylbiphenyl und Butylbiphenyl; teilweise hydriertes Terphenyl; und dergleichen.

Das in den Mikrokapseln B enthaltene Lösungsmittel S_2 ist ein farbstoffreies Lösungsmittel, das keinen farblosen Farbstoff enthält, eine andere chemische Konstitution als das in den Mikrokapseln A enthaltene Lösungsmittel S_1 hat und einen niedrigeren Siedepunkt als das Lösungsmittel S_1 aufweist. Typische Beispiele für dieses Lösungsmittel S_2 sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe und der Naphthenreihe, Alkylbenzole und dergleichen. Bei einem zu niedrigen Siedepunkt ist die Einkapselung schwierig, und die Kapselwand ist zerbrechlich. Daher ist der Siedepunkt bevorzugt höher als 100 °C, insbesondere bevorzugt höher als 150 °C. Die obere Grenze des Siedepunktes wird je nach dem in den Mikrokapseln A enthaltenen Lösungsmittel S_1 bestimmt; das Lösungsmittel S_2 weist im allgemeinen einen um wenigstens 10 °C niedrigeren Siedepunkt, vorzugsweise einen um wenigstens 30 °C niedrigeren Siedepunkt, als das Lösungsmittel S_1 auf.

Als farblosen Farbstoff, der in den Mikrokapseln A enthalten ist, können bekannte Farbstoffe, wie sie in vielen Patentpublikationen über druckempfindliche Aufzeichnungsblätter beschrieben sind, verwendet werden. Typische Beispiele für diese Farbstoffe sind: 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid (Kristallviolett-Lacton), 3,3'-Bis-(p-dimethylaminophenyl)phthalid, 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-ethyl-2-methylindol-3-yl)-5-azaphthalid, Di-(N-methyl-N-phenylanilino)-carbazolylmethan, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-o-phenyldimethylanilinofluoran, und dergleichen

Die Materialien für die Kapselwand der erfindungsgemäßen Mikrokapseln A und B und das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln sind nicht besonders beschränkt. Typische Chemikalien für die erfindungsgemäße Kapselwand sind beispielsweise Gelatine, Melamin-Formaldehydvorkondensat, Melamin-Harnstoff-Formaldehydvorkondensat, Kondensat aus einem Harnstoff-Formaldehydgemisch

unter Verwendung eines sauren Katalysators, Isocyanataminharz, Isocyanat-Polyolharz, Epoxidharz und dergleichen.

Typische Beispiele für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln sind beispielsweise Koazervierungsverfahren, in-situ-Polymerisationsverfahren, Grenzflächen-Polymerisationsverfahren, und dergleichen.

Die Teilchengröße der Mikrokapseln übt einen großen Einfluß auf die Farbentwicklung und den Verschmutzungsgrad aus. Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln A haben eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 3 bis 15 µm, und die erfindungsgemäßen Mikrokapseln B haben eine durchschnittliche Teilchengröße von 2 bis 10 µm, vorzugsweise 3 bis 8 µm.

Erfindungsgemäß ist es wünschenswert, 1 bis 90 Gew.-Teile, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teile von den nur ein Lösungsmittel enthaltenden Mikrokapseln B, pro 100 Gewichtsteile der die Farbstofflösung enthaltenden Mikrokapseln A, zu verwenden. Bei Verwendung einer zu geringen Menge an Mikrokapseln B, ist der erfindungsgemäße Effekt geringt. Bei Verwendung einer zu großen Menge an Mikrokapseln B wird die Farbentwicklung, eine für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt entscheidende Funktion verschlechtert.

Kennzeichnend für die Erfindung ist, daß das den Farbstoff lösende Lösungsmittel S_1 und das keinen Farbstoff enthaltende (farbstoffreie) und den Farbstoff nicht-lösende Lösungsmittel S_2 einzeln eingekapselt werden, und daß die erhaltenen Kapseln getrennt vorhanden sind. Die Ursache für die Verbesserung der thermischen Verschmutzung durch diese Erfindung ist unklar, man vermutet jedoch folgendes.

Wenn das mit den zwei Arten von Mikrokapseln beschichtete druckempfindliche Aufzeichnungsblatt höheren Temperaturen ausgesetzt wird, verdampft zuerst das Lösungsmittel S_2 aus den Mikrokapseln B, weil es einen niedrigeren Siedepunkt als das Lösungsmittel S_1 hat. Dabei führt das Lösungsmittel S_2 zu keiner Farbentwicklung auf der Oberfläche der Schicht mit dem Farbentwicklungsmittel, weil es keinen Farbstoff enthält. Das Farbentwicklungsmittel wiederum ist durch das Lösungsmittel S_2 umgeben, das den Farbstoff im wesentlichen nicht lösen kann. Daher ist eine Farbentwicklung schwierig, auch wenn die Farbstofflösung in den Mikrokapseln A durch die Kapselwand austritt. Dadurch wird die durch thermische Einwirkungen hervorgerufene Verschmutzung durch den Farbstoff verbessert oder verhindert. Wenn die zwei Arten von Lösungsmitteln gleichmäßig gemischt und eingekapselt werden, ist das erfindungsgemäße Ziel nicht erreichbar, und es tritt leicht die Kristallisation des Farbstoffes ein, was einen Nachteil bedeutet.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert. Teile und Prozent sind Gewichtsteile und Gewichtsprozent.

Beispiel 1

(1) Herstellung der ein farbstoffreies

Lösungsmittel enthaltenden Mikrokapseln B

10 Teile Harnstoff und 1,2 Teile Resorcin wurden in 180 Teilen einer 5%-igen wäßrigen Lösung eines Acrylsäure-Styrolsulfonsäure-Äthylacrylatcopolymerisat es (Monomerenverhältnis von 85:8:7, Molekulargewicht von etwa 240000) aufgelöst. Eine 20%-ige wäßrige Lösung von Natriumhydroxid wurde dazu gegeben, um eine hydrophile Lösung mit einem pH-Wert von 3,4 herzustellen. 105 Teile Kohlenwasserstoff der Isoparaffinreihe (Siedepunkt: 206-260 °) wurden zu der hydrophilen Lösung unter starkem Umrühren gegeben, um eine Emulsion des O/W-Typs mit 5 µm durchschnittlicher Teilehengröße zu erhalten. 27 Teile Formalin wurden zur Emulsion unter kontinuierlichem Umrühren hinzugefügt, auf 55 °C erhitzt und 3 Stunden lang bei 55 °C gehalten, um die kapselwandbildende Reaktion fortzusetzen. Nach der Abkühlung auf 40 °C wurde das System mit einer 28%-igen wäßrigen Ammoniaklösung bis zu pH 7,5 versetzt. Man erhält so Mikrokapseln B.

(2) Herstellung der eine Farbstofflösung enthaltenden Mikrokapseln A

10 Teile Harnstoff und 1,2 Teile Resorcin wurden in 180 Teilen einer 5%-igen wäßrigen Lösung eines Acrylsäure-Styrolsulfonsäure-Äthylacrylatcopolymerisat (Monomerverhältnis von 85:8:7, Molekulargewicht von etwa 240000) aufgelöst. Eine 20%-ige wäßrige Lösung von Natriumhydroxid wurde dazu gegeben, um eine hydrophile Losung mit einem pH-Wert von 3,4 herzustellen. 125 Teile einer 3,53%-igen Losung von Kristallviolettlacton, das in Hisol SAS-296 (hergestellt von Nisseki Kagaku Co., Siedepunkt von 290-310 °C) aufgelöst worden war, wurden zu der hydrophilen Lösung unter starkem Rühren gegeben, um eine Emulsion mit 5,0 µm durchschnittlicher Teilchengröße zu erhalten. 27 Teile Formalin wurden zur Emulsion

unter kontinuierlichem Rühren hinzugefügt, auf 55 °C erhitzt und 3 Stunden lang bei 55 °C gehalten, um die kapselbildende Reaktion fortzusetzen. Nach der Abkühlung auf 40 °C wurde das System mit einer 28%-igen wäßrigen Ammoniaklösung bis zu pH-7,5 versetzt. Man erhält so Mikrokapseln A.

(3) Herstellung der Beschichtungsmasse

Die Dispersion der gemäß (1) erhaltenen Mikrokapseln B und die Dispersion der gemäß (2) erhaltenen Mikrokapseln A wurden in einem Mischungsverhältnis von 15 zu 85 (Feststoffbasis) gemischt, um eine Dispersion von Mikrokapseln herzustellen. 20 Teile Stärketeilchen wurden zu 150 Teilen dieser Dispersion gegeben. Die resultierende Dispersion wurde mit Wasser auf eine Konzentration von 12% eingestellt. Man erhält so eine Beschichtungsmasse für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt.

(4) Herstellung des oberen Blattes (CB-beschichtete Unterseite)

Die gemäß (3) erhaltene Beschichtungsmasse wurde mittels eines Meyerstabs (#14) in einer Beschichtungsmenge von 3,5 g/m^2 (Feststoffgehalt) auf ein Basispapier von 40 g/m^2 aufgetragen, um ein oberes Blatt herzustellen.

Das erhaltene obere Blatt und die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen oberen Blätter wurden wie folgt bewertet.

Bewertung

Das obige obere Blatt und ein unteres Blatt (NW-40B, hergestellt von JUJO PAPER CO., LTD.) werden so aufeinandergelegt, daß sich die beschichteten Oberflächen der Blätter gegenseitig berühren. Die gestapelten Blätter werden 16 Stunden lang bei 105 °C unter einem Druck von 80 g/cm^2 thermisch behandelt. Der thermische Verschmutzungsgrad wird aus der Verschmutzung des unteren Blattes bewertet. Die Reflexionsgrade eines unteren Blattes vor und nach der thermischen Behandlung werden mittels eines Color-Difference-Meters (Modell TC-1500 MC, hergestellt von Tokyo Denshoku Co.) gemessen. Der thermische Verschmutzungsgrad ist der Unterschied zwischen den Reflexionsgraden vor und nach der thermischen Behandlung.

Die Bilddichte wird wie folgt bestimmt. Die obigen gestapelten Blätter werden mittels einer Schreibmaschine gefärbt. Die Bilddichte des Blattes 1 Stunde nach der Farbentwicklung wird mittels eines Color-Difference-Meter gemessen.

Beispiel 2

Ein oberes Blatt wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, wobei man jedoch eine 4,29%-igen Lösung von Kristallviolettlacton bei der Herstellung der Mikrokapseln A und die Mikrokapseln B und A in einem Mischungsverhältnis von 30 zu 70 bei der Herstellung der Beschichtungsmasse verwendet.

Beispiel 3

Eine Beschichtungsmasse aus 40 Teilen eines mehrwertigen Metallsalzes eines carboxylierten Terpenphenols, 100 Teilen Calciumcarbonat, 10 Teilen Styrol-Butadienlatex (40%) und 10 Teilen oxidierter Stärke wurde mittels eines Meyerstabes (#14) in einer Beschichtungsmenge von 4,0 g/m^2 (Feststoffgehalt) auf eine kapselbeschichtete Oberfläche des gemäß (4) des Beispiels 1 erhaltenen oberen Blattes aufgetragen. Man erhielt ein druckempfindliches Einzel-Aufzeichnungsblatt.

Beispiele 4 bis 7

Obere Blätter werden in gleicher Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, wobei man jedoch die Lösungsmittel für die Mikrokapseln A und B und das Mischungsverhältnis der Mikrokapseln wie in Tabelle 1 beschrieben variierte. Dabei wurde die Konzentration an Kristallviolettlactons nach der Mischung auf 3,00 % eingestellt.

Vergleichsbeispiel 1

10 Teile Harnstoff und 12 Teile Resorcin wurden in 180 Teilen einer 5%-igen wäßrigen Lösung eines Acrylsäure-Styrolsulfonsäure-Ethylacrylatocopolymerisates (Monomerverhältnis von 85:8:7, Molekulargewicht von etwa 240 000) aufgelöst. eine 20%-ige wäßrige Natriumhydroxidlösung wurde dazugegeben, um eine hydrophile Lösung mit einem pH-Wert von 3,4 herzustellen. 125 Teile einer 3,00%-igen Lösung von Kristallviolettlacton, das in Hisol SAS-296 aufgelöst worden war, wurden zu der hydrophilen Lösung unter starkem Rühren gegeben, um eine Emulsion mit 5,0 µm durchschnittlicher Teilchengröße zu erhalten. 27 Teile Formalin wurden zur Emulsion unter kontinuierlichem Rühren hinzugefügt, auf 55 °C erhitzt und 3 h lang bei 55 °C gehalten, um die kapselbildende Reaktion fortzusetzen. Nach der Abkühlung auf 40 °C wurde das System mit einer 28%-igen wäßrigen Ammoniaklösung bis zu pH 7,5 versetzt. Man erhielt so Mikrokapseln.

20 Teile Stärketeilchen wurden zu 150 Teilen der Dispersion der erhaltenen Mikrokapseln gegeben. Die resultierende Dispersion wurde mit Wasser auf eine Konzentration von 12 % verdünnt, um eine Beschichtungsmasse für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt herzustellen.

Es wurde ein oberes Blatt in gleicher Weise wie im Beispiel 1 unter Verwendung dieser Beschichtungsmasse hergestellt.

Vergleichsbeispiele 2 bis 5

Man erhielt obere Blätter in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel 1, wobei man jedoch die in der Tabelle 1 angegebenen Lösungsmittelgemische anstatt des Hisols SAS-296 verwendete. Die Farbstofflösung der Vergleichsbeispiele 2 bis 5 war nicht stabil; es war Kristallbildung am Boden des Bechers zu beobachten. Die kapselbildende Reaktion setzte sich trotzdem fort.

Vergleichsbeispiele 6 bis 7

Man erhielt obere Blätter in gleicher Weise wie im Beispiel 4, wobei man jedoch als Lösungsmittel S_1 und S_2 für die Mikrokapseln A und B bei dem jeweiligen Versuch nur ein Lösungsmittel, wie in der Tabelle 1 angegeben, verwendete.

Die nach den Vergleichsbeispielen 6 bis 7 erhaltenen Blätter weisen eine starke thermische Verschmutzung auf.

Beispiel 8

Man erhielt ein oberes Blatt in gleicher Weise wie im Beispiel 1, wobei man jedoch zur Herstellung der Mikrokapseln A eine 6,5%-ige Lösung des 3-Diethylamino-6-methylanilinofluorans anstatt der 3,53%-igen Lösung des Kristallviolettlactons verwendete.

Vergleichsbeispiel 8

Man erhielt ein obiges Blatt in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel 1, wobei man jedoch den Farbstoff gemäß Beispiel 8 und in der dort angegebenen Konzentration verwendete.

Tabelle 1

	Lösungsmittel S_1 der Mikrokapseln A (Siedepunkt)	Lösungsmittel S_2 der Mikrokapseln B (Siedepunkt)	Mischverhältnis (*)	Thermischer Verschmutzungsgrad	Bilddichte
Beispiel 1	Eysol SAS-296 (290-310°C)	Isoparaffin (206-260°C)	85/15	6.9	62.9
Beispiel 2	Eysol SAS-296 (290-310°C)	Isoparaffin (206-260°C)	70/30	5.4	62.9
Beispiel 3	Eysol SAS-296 (290-310°C)	Isoparaffin (206-260°C)	85/15	7.2	64.0
Beispiel 4	Eysol SAS-296 (290-310°C)	Normalparaffin (223-244°C)	70/30	7.1	62.4
Beispiel 5	KMC-R (287-305°C)	Normalparaffin (185-214°C)	70/30	7.3	63.1
Beispiel 6	Eysol SAS-296 (290-310°C)	Naphthenreihe (214-232°C)	70/30	6.9	62.6
Beispiel 7	KMC-R (287-305°C)	Naphthenreihe (177-200°C)	70/30	7.3	62.5
Vergleichs-beispiel 1	Eysol SAS (290-310°C)	-	-	10.8	62.5
Vergleichs-beispiel 2	Eysol SAS/ Isoparaffin=70/30	-	-	10.0	62.6
Vergleichs-beispiel 3	Eysol SAS/ Normalparaffin=85/15	-	-	10.5	62.0
Vergleichs-beispiel 4	Eysol SAS/ Naphthenreihe=70/30	-	-	10.2	62.7
Vergleichs-beispiel 5	KMC-R/ Normalparaffin=70/30	-	-	10.8	62.8
Vergleichs-beispiel 6	Eysol SAS-296	Eysol SAS-296	70/30	11.4	62.5
Vergleichs-beispiel 7	KMC-R	KMC-R	70/30	10.9	62.7
Beispiel 8	Eysol SAS-296	Isoparaffin	85/15	6.9	64.9
Vergleichs-beispiel 8	Eysol SAS-296	-	-	10.4	64.3

(*) Mischverhältnis von Mikrokapseln A zu Mikrokapseln B

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, weist ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt, bei dem eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse mit den Mikrokapseln A und B auf ein Substrat aufgetragen wird, einen verbesserten thermischen Verschmutzungsgrad ohne Erniedrigung der Bilddichte auf, wobei die Mikrokapseln A ein einen farblosen Farbstoff für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt auflösendes Lösungsmittel S_1 enthalten, und die Mikrokapseln B ein farbstoffreies, den Farbstoff nicht lösendes

Lösungsmittel S_2 enthalten.

Patentansprüche

1. Beschichtungsmasse für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination von Mikrokapseln A und B enthält, wobei die Mikrokapseln A eine Lösung eines farblosen Farbstoffes für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt in einem Lösungsmittel S_1 enthalten, und die Mikrokapseln B ein Lösungsmittel S_2, das den Farbstoff nicht löst und das einen niedrigeren Siedepunkt als das Lösungsmittel S_1 aufweist, und keinen Farbstoff enthalten.

2. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel S_2 einen um wenigstens 10 °C niedrigeren Siedepunkt als das Lösungsmittel S_1 hat.

3. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel S_2 einen um wenigstens 30 °C niedrigeren Siedepunkt als das Lösungsmittel S_1 hat.

4. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln A eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 3 bis 15 µm aufweisen, und die Mikrokapseln B eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 2 bis 10 µm aufweisen.

5. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 bis 90 Gew.-Teile Mikrokapseln B pro 100 Gewichtsteile der Mikrokapseln A verwendet.

6. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man 20 bis 70 Gew.-Teile Mikrokapseln B pro 100 Gew.-Teile der Mikrokapseln A verwendet.

7. Druckempfindliches Aufzeichnungsblatt, dadurch gekennzeichnet, daß es mit den Mikrokapseln A und B beschichtet ist, wobei die Mikrokapseln A eine Lösung eines farblosen Farbstoffes für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt in einem Lösungsmittel S_1 enthalten und die Mikrokapseln B ein Lösungsmittel S_2, das den Farbstoff nicht löst und das einen niedrigeren Siedepunkt als das Lösungsmittel S_1 aufweist, und keinen Farbstoff enthalten.

8. Verfahren zur Herstellung des druckempfindlichen Aufzeichnungsblattes nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die wie in Anspruch 7 definierten Mikrokapseln A und B in Mischung oder voneinander getrennt auf ein Substrat für ein druckempfindliches Aufzeichnungsblatt aufträgt.

Claims

1. Coating composition for a pressure sensitive recording sheet characterised in that it contains a combination of microcapsules A and B, wherein the microcapsules A contain a solution of a colourless dyestuff for a pressure sensitive recording sheet in a solvent S_1, and the microcapsules B contain a solvent S_2 which does not dissolve the dyestuff, and which has a lower boiling point than the solvent S_1 and contain no dyestuff.

2. Coating composition according to Claim 1 characterised in that the solvent S_2 has a boiling point lower by at least 10 °C than the solvent S_1.

3. Coating composition according to Claim 1 or 2 characterised in that the solvent S_2 has a boiling point lower by at least 30 °C than the solvent S_1.

4. Coating composition according to one of Claims 1 to 3 characterised in that the microcapsules A have an average particle size of around 3 to 15 µm and the microcapsules B have an average particle size of around 2 to 10 µm.

5. Coating composition according to one of Claims 1 to 4 characterised in that one uses 1 to 90 weight parts microcapsules B per 100 parts by weight of microcapsules A.

6. Coating composition according to one of Claims 1 to 5 characterised in that one uses 20 to 70 weight parts microcapsules B per 100 weight parts of microcapsules A.

7. Pressure sensitive recording sheet characterised in that it is coated with the microcapsules A and B, wherein the microcapsules A contain a solution of a colourless dyestuff for a pressure sensitive recording sheet in a solvent S_1 and the microcapsules B contain the solvent S_2 which does not dissolve the dyestuff and which has a lower boiling point than the solvent S_1, and no dyestuff.

8. Process for the manufacture of the pressure sensitive recording sheet according to Claim 7 characterised in that one applies the microcapsules A and B defined as in Claim 7 in admixture or separate from one another on to a substrate for a pressure sensitive recording sheet.

Revendications

1. Masse de revêtement pour une feuille d'enregistrement sensible à la pression, caractérisée par le fait qu'elle contient une combinaison de microcapsules A et B, les microcapsules A contenant une solution, dans un solvant S1, d'un colorant incolore pour une feuille d'enregistrement sensible à la pression, et les microcapsules B contenant un solvant S2, qui ne dissout pas le colorant et présente un point d'ébullition inférieur à celui du solvant S1, et ne contient pas de colorant.

2. Masse de revêtement selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le solvant S2 a un point d'ébullition inférieur d'au moins 10 °C à celui du solvant S1.

3. Masse de revêtement selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le solvant S2 a un point d'ébullition inférieur d'au moins 30 °C à celui du solvant S1.

4. Masse de revêtement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les microcapsules A présentent une granulométrie moyenne d'environ 3 à 15 µm et que les microcapsules B présentent une granulométrie moyenne d'environ 2 à 10 µm.

5. Masse de revêtement selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que l'on emploie 1 à 90 parties en poids de microcapsules B pour 100 parties en poids de microcapsules A.

6. Masse de revêtement selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'on emploie 20 à 70 parties en poids de microcapsules B pour 100 parties en poids de microcapsules A.

7. Feuille d'enregistrement sensible à la pression, caractérisée par le fait qu'elle est revêtue des microcapsules A et B, les microcapsules A contenant une solution, dans un solvant S1, d'un colorant incolore pour une feuille d'enregistrement sensible à la pression et les microcapsules B contenant un solvant S2 qui ne dissout pas le colorant et présente un point d'ébullition inférieur à celui du solvant S1, et ne contient pas de colorant.

8. Procédé de fabrication de la feuille d'enregistrement sensible à la pression de la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on dépose les microcapsules A et B telles que définies dans la revendication 7, en mélange ou séparément l'une de l'autre, sur un substrat pour une feuille d'enregistrement sensible à la pression.