

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 582 202 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93112096.8**

51 Int. Cl.⁵: **B41M 5/30**

22 Anmeldetag: **29.07.93**

30 Priorität: **05.08.92 DE 4225863**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.02.94 Patentblatt 94/06

72 Erfinder: **Hoffmann, Dietrich**
Am Hag 6
D-6701 Roedersheim-Gronau(DE)
Erfinder: **Schuler, Bernhard, Dr.**
Brunhildestrasse 7a
D-6800 Mannheim 24(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

54 **Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit polymerumhülltem Entwicklungshilfsmittel.**

57 Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, enthaltend mindestens einen gegebenenfalls polymerumhüllten Farbbildner, einen gegebenenfalls polymerumhüllten Farentwickler und ein polymerumhülltes Entwicklungshilfsmittel.

EP 0 582 202 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, welche mindestens einen gegebenenfalls polymerumhüllten Farbbildner, einen gegebenenfalls polymerumhüllten Farbentwickler und ein polymerumhülltes Entwicklungshilfsmittel enthalten.

Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, auch kurz Thermopapiere genannt, werden verbreitet zum Drucken und Reproduzieren genutzt. Dazu werden schnell reagierende Systeme benötigt, die sich neben klarem, kontrastreichem Schriftbild auch durch die Lagerstabilität des erhaltenen Bildes auszeichnen. Ein Vergrauen des fertigen Papiers muß dabei vermieden werden. Gegenüber anderen Aufzeichnungstechniken sind als Vorteile u.a. das Wegfallen eines Entwicklungsprozesses, der günstige Preis, die geringe Geräuschentwicklung der Reproduktionsgeräte und die große Farbtintensität des Druckes zu nennen.

Thermopapiere enthalten als thermoreaktive Komponenten einen farblosen oder nur schwach gefärbten Farbbildner und einen Farbentwickler, die beide bei Raumtemperatur Feststoffe sind. Als Farbbildner eignen sich sowohl Leukofarbstoffe, die durch Oxidation in die farbige Form überführt werden können, als auch Diazokomponenten als Vorstufen von Azofarbstoffen. Im ersten Fall handelt es sich bei dem Entwickler um einen Elektronenakzeptor, im zweiten Fall um eine Kupplungskomponente und erforderlichenfalls um eine basische, die Kupplungsreaktion beschleunigende Substanz. Zur Herstellung der Thermopapiere werden Farbbildner und Farbentwickler in einem ein- oder mehrstufigen Beschichtungsverfahren zusammen mit Bindemitteln und gewünschtenfalls auch Pigmenten auf ein Streichrohpapier aufgebracht. Die Farbentwicklung erfolgt durch kurzzeitiges punktuell Erhitzen mit einem Thermodruckkopf (Thermoimpuls). Dabei schmelzen die Reaktionskomponenten zumindest teilweise und reagieren unter Farbentwicklung. Um die hierfür erforderliche Temperatur bzw. die Länge des Thermoimpulses herabzusetzen und damit die Druckgeschwindigkeit zu erhöhen, werden üblicherweise Entwicklungshilfsmittel, sog. Sensitizer, zugesetzt, die selbst ebenfalls bei Raumtemperatur fest sind, jedoch die Schmelzpunkte der farbaktiven Komponenten erniedrigen. Voraussetzung für den Einsatz dieser Sensitizer ist, daß sie weder bei der Herstellung noch bei der Lagerung der Papierbeschichtungsmassen zu einer Vorabentwicklung führen.

In der US-A-4 520 376 ist die Umhüllung von Farbbildner, Entwickler und wachsartigem Entwicklungshilfsmittel mit einer temperaturstabilen Mikrokapsel beschrieben, innerhalb derer beim Erwärmen die Farbentwicklung erfolgt. Dabei werden Farbbildner und Entwickler jeweils zunächst mit dem Entwicklungshilfsmittel verschmolzen, emulgiert und unter weiterem Zusatz von Entwicklungshilfsmittel zusammen verkapselt. Bei einer Variante dieses Verfahrens werden die beiden Mischungen zunächst jeweils mit einer extrem dünnen, nicht hitzebeständigen Pseudomikrokapsel versehen und erst dann gemeinsam mit weiterem Entwicklungshilfsmittel normal verkapselt. Die erhaltenen Mikrokapseln werden dann mit einem Bindemittel auf das Papier aufgebracht.

In der US-A-4 749 679 ist die Verkapselung des Farbbildners beschrieben. Dazu muß der Farbbildner zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden und anschließend in wäßriger Phase verkapselt werden. Der Farbentwickler, gegebenenfalls eine die farbgebende Reaktion beschleunigende Substanz und die als Sensitizer eingesetzten aromatischen Alkohole, Carbamate und Sulfonamide werden jeweils in wäßrig-organischer Phase durch Mahlen dispergiert. Die erhaltenen Dispersionen und der mikroverkapselte Farbbildner werden zusammen auf das Papier aufgestrichen.

Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß man zum einen in der Auswahl der Sensitizer auf nicht direkt eine Vorabentwicklung bewirkende und zum Teil teure Substanzen beschränkt ist und/oder zum anderen eine Vielzahl von Arbeitsschritten erforderlich ist.

Aus der DE-A-35 12 565 ist die Verkapselung wachsartiger Substanzen zur Herstellung von Abstandhaltern für Reaktionsdurchschreibepapiere bekannt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bereitzustellen, die gute Anwendungseigenschaften haben und kostengünstig herzustellen sind.

Demgemäß wurden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gefunden, welche mindestens einen gegebenenfalls polymerumhüllten Farbbildner, einen gegebenenfalls polymerumhüllten Entwickler und ein polymerumhülltes Entwicklungshilfsmittel enthalten.

Die in den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien eingesetzten Entwicklungshilfsmittel sind eher hydrophobe, in Wasser nur in geringem Maße lösliche, bei Raumtemperatur feste Substanzen, die einen Schmelzpunkt von in der Regel 35 bis 150 °C, bevorzugt 50 bis 100 °C haben und im Gemisch mit Farbbildner und/oder Entwickler deren Schmelzpunkte erniedrigen.

Geeignet sind beispielsweise die in der US-A-4 520 376 als Sensitizer genannten, wachsartigen Substanzen, z.B. Pflanzenwaxse, die weitgehend frei von höhermolekularen Fettsäuren sind, wie Candelilla- oder Carnuba-Wachs, Kohlenwasserstoffwaxse wie Paraffine, Ozokerit oder mikrokristalline Waxse, auch wachsartige Polymere wie Polyethylen- oder Polyvinyletherwaxse bzw. deren Mischungen.

Die in der US-A-4 749 679 aufgeführten Sensitizer auf Basis aromatischer, insbesondere phenolischer, Verbindungen können ebenfalls eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Entwicklungshilfsmittel sind jedoch ein- oder mehrwertige, in der Regel ein- bis dreiwertige, bevorzugt ein- oder zweiwertige, aliphatische C₆-C₃₄-Alkohole wie Hexandiol, Octandiol, Decandiol, Myristylalkohol, Tetradecandiol, Eicosanol, Myricylalkohol und vor allem Cetyl- und Stearylalkohol sowie auch Mischungen der genannten Alkohole.

5 Die besonders bevorzugten alkoholischen Entwicklungshilfsmittel stellen kostengünstige und gleichzeitig hochwirksame Substanzen dar, die bereits bei Raumtemperatur eine lösende (aufschmelzende) Wirkung auf den Farbbildner und/oder Entwickler haben.

Bei den erfindungsgemäßen Thermopapieren wird der Sensitizer in polymerumhüllter Form eingesetzt. Daher ist man in der Auswahl der geeigneten Verbindungen nicht eingeschränkt, und die vorteilhaften aliphatischen Alkohole können problemlos eingesetzt werden.

10 Als polymeres Hüllmaterial für die Sensitizer können sowohl thermoplastische als auch duroplastische Polymere verwendet werden. Beim Erhitzen schmilzt der eingeschlossene Sensitizer und zerstört so auch eine temperaturstabile Hülle.

Geeignet sind die für Verkapselungen üblichen und beispielsweise in der DE-A-35 12 565 genannten Polymere wie Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyester, Polycarbonate, Polystyrole, Styrol/Acrylat-Copolymere, Styrol/Methacrylat-Copolymere, Polyacrylate, Polymethacrylate, Formaldehyd-Harze wie Harnstoff/Formaldehyd-, Harnstoff/Melamin/Formaldehyd- und Melamin/Formaldehyd-Harze und Gelatine sowie auch deren Kombinationen.

15 Besonders geeignet sind neben Polyacrylaten und Polymethacrylaten Harnstoff/Melamin/Formaldehyd-Harze, Harnstoff /Formaldehyd-Harze und vor allem Melamin/Formaldehyd-Harze.

Die erfindungsgemäße Umhüllung des Entwicklungshilfsmittels kann nach den allgemein bekannten Verfahren vorgenommen werden. Üblicherweise wird bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen Sensitizers gearbeitet. Erforderlichenfalls muß man hierbei in einem Druckbehälter arbeiten.

25 Als Verfahren kommen z.B. in Betracht: Die Gelatine-Koazervation, die Grenzflächenpolykondensation zu Polyestern oder Polyamiden, die Grenzflächenpolyaddition zu Polyharnstoffen oder Polyurethanen, die radikalische Grenzflächenpolymerisation zu Polyacrylaten oder -methacrylaten, die Abscheidung von Polymerfilmen durch Fällung aus Polymerlösungen, insbesondere von Polyacrylaten oder -methacrylaten, oder vor allem die Homo- und Mischkondensation von Harnstoff und/oder Melamin mit Formaldehyd.

30 Besonders bevorzugt ist die Umhüllung durch Polykondensation von Melamin mit Formaldehyd oder von Vorkondensaten auf der Basis Melamin/Formaldehyd, insbesondere methylierten und teilveretherten, vor allem methanolveretherten Vorkondensaten.

Die Umhüllung wird vorteilhaft in Gegenwart von Schutzkolloiden, d.h. wasserlöslichen Polymeren, die die entstehenden Kapseldispersionen stabilisieren, durchgeführt.

35 Geeignet sind die bekanntermaßen für diesen Zweck eingesetzten Polymere, z.B. Polyvinylalkohol, Salze der Polyacrylsäure, Copolymerisate von polymerisierbaren Di- oder Polycarbonsäuren mit Vinylisobutylether, Ethylen und/oder (Meth)Acrylestern, Cellulosederivate und insbesondere Homo- oder Copolymere von Sulfonsäuregruppen tragenden Monomeren.

40 Beispiele für die letztgenannten bevorzugten Polymere sind die aus der EP-A-26 914 bekannten Homopolymere aus Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat, Maleinimid-N-ethansulfonsäure und besonders 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie auch die Copolymerisate dieser Monomere. Besonders bevorzugt ist Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

Weiterhin bevorzugt sind die ebenfalls in der EP-A-26 914 genannten Copolymere der oben aufgeführten Monomere mit C₁-C₃-Alkylacrylaten, Hydroxy-C₂-C₄-alkylacrylaten und/oder N-Vinylpyrrolidon.

45 Besonders bevorzugte Copolymere sind die in der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 09 632.4 beschriebenen Copolymere aus

- a) 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 75 Gew.-%, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Sulfoethyl- oder Sulfopropyl(meth)acrylat oder Vinylsulfonsäure bzw. deren Salzen,
- b) 0 bis 50 Gew.-% einer vinylich ungesättigten Säure, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% (Meth)Acrylsäure,
- c) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, Methyl- oder Ethyl(meth)acrylat, C₂-C₄-Hydroxyalkylacrylat oder N-Vinylpyrrolidon und
- d) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, Styrol oder C₄-C₁₈-Alkyl(meth)acrylat.

50 Diese Copolymere werden bevorzugt durch an sich übliche, radikalische Polymerisation in wässriger Phase hergestellt.

Die Viskositäten der erfindungsgemäßen Polymeren bei Raumtemperatur und einer Schergeschwindigkeit von 489 s⁻¹ in 20 gew.-%iger wässriger Lösung bzw. Dispersion betragen in der Regel 5 bis 5000 mPa·s, bevorzugt 100 bis 2000 mPa·s, besonders bevorzugt 250 bis 1500 mPa·s.

Beispielsweise geht man bei der Umhüllung des Entwicklungshilfsmittels mit Melamin/Formaldehyd-Harz in der Regel so vor, daß man das Entwicklungshilfsmittel in wässriger Phase über seinen Schmelzpunkt

erhitzt und mit einem Hochleistungsdispergiergerät in Anwesenheit eines der genannten Schutzkolloide fein (Teilchengröße 1 bis 100 μm) dispergiert. Bei einer Temperatur von im allgemeinen 35 bis 150 °C, bevorzugt 35 bis 90 °C, und einem pH-Wert von üblicherweise 3,0 bis 7,0, insbesondere 3,5 bis 5,5, der durch Zusatz einer anorganischen oder organischen Säure (z.B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure) eingestellt wird, wird dann in 1 bis 240 min die wäßrige Lösung eines Melamin/Formaldehyd-Vorkondensats zugegeben. Nach weiterem Erhitzen auf 35 bis 100 °C für 0,5 bis 5 h wird die Dispersion abgekühlt und durch Zugabe einer anorganischen oder organischen Base (Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Alkoholamine wie Di- und Triethanolamin) neutralisiert.

Die so erhaltene Dispersion von polymerumhüllten Entwicklungshilfsmittel kann vorteilhaft direkt in einer Beschichtungsmasse für Thermopapiere eingesetzt werden.

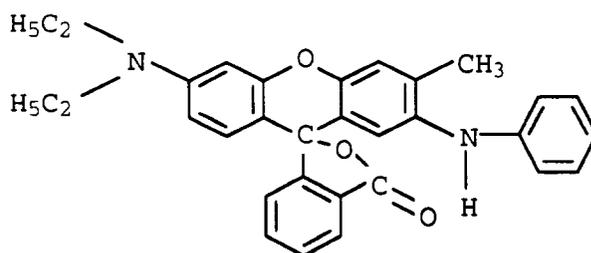
Die Teilchengröße des polymerumhüllten Entwicklungshilfsmittel liegt überwiegend, d.h. zu etwa 70 bis 100 %, unter 20 μm , bevorzugt unter 10 μm .

Als Farbbildner kommen für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien insbesondere diejenigen in Frage, die in Kontakt mit einem Elektronenakzeptor durch Abgabe eines Elektrons oder Aufnahme eines Protons ihre Farbe entwickeln.

Bevorzugte Farbbildner sind beispielsweise die Lactone wie besonders Kristallviolettlacton und die Rhodamin- und Diazarhodaminlactone, die Phthalide, die Spirodipyrane wie besonders die Spirodibenzopyrane und vor allem die Fluorane.

Da für viele Verwendungszwecke, u.a. für das Telefax-Verfahren, Farbbildner erwünscht sind, die eine schwarze Farbe ergeben, sind z.B. 2-N-Phenylamino-3-methyl-6-dialkyl- oder -diarylaminofluorane besonders bevorzugt.

Unter diesen zeichnet sich das 2-N-Phenylamino-3-methyl-6-di-ethylaminofluoran (kurz Diethylaminofluoran)



durch seine hohe Reaktivität ganz besonders aus.

Selbstverständlich können auch Farbbildner-Mischungen, die Farbbildner aus gleichen oder verschiedenen der genannten Verbindungsklassen enthalten können, eingesetzt werden, um die gewünschte Farbe, z.B. Schwarz, zu liefern.

In der Regel müssen in den erfindungsgemäßen Thermopapieren eingesetzte Farbbildner, die weniger reaktiv sind und bei der für die Herstellung einer Dispersion erforderlichen, extrem feinen Anreibung in wäßrigem Medium nicht vorab entwickelt werden, nicht mit einer Schutzhülle versehen sein. Werden zudem nicht wasserlösliche Entwickler verwendet, reicht der Schutz durch die Umhüllung des Farbentwicklungshilfsmittels im allgemeinen aus, um auch Verfärbungen beim Aufstreichen der gemischten Farbbildner-, Entwickler- und Entwicklungshilfsmittel-Dispersionen auf das Streichrohpapier zu verhindern.

Will man jedoch, nicht zuletzt aus Kostengründen, Farbbildner und Entwickler einsetzen, die die oben genannten Kriterien nicht erfüllen, so empfiehlt es sich, den Farbbildner, wie in der DE-A-41 03 966 beschrieben, zunächst durch Anreiben in wäßriger Dispersion mit einer ersten Hülle aus einem wasserlöslichen, nicht-ionogenen Polymeren, insbesondere Polyvinylpyrrolidon (K-Werte nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, S. 48-64 und 71-74 (1932) in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 25 °C von i.a. 10 bis 100, bevorzugt 30 bis 90) zu versehen und anschließend durch Polykondensation mit einer zweiten Hülle aus einem vernetzten Polymeren, insbesondere einem Melamin/Formaldehyd-Harz, zu umschließen. Dabei kann man nach den Angaben in der DE-A-41 03 966 vorgehen.

Als Farbentwickler kommen für die erfindungsgemäßen Thermopapiere die üblicherweise für diesen Zweck eingesetzten Elektronenakzeptoren in Betracht. Das sind beispielsweise

- solche auf der Basis von Silikaten wie aktiviertem und saurem Ton, Attapulgit, Bentonit, kolloidalem Siliciumdioxid und Aluminium-, Magnesium- und Zink-Silikaten,

- Carbonsäuren wie Oxal-, Malein-, Bernstein-, Wein-, Zitronen-, Stearinsäure, Benzoe- und p-tert.-Butylbenzoesäure, Phthalsäure, Gallussäure und Salicyl- und substituierte Salicylsäure wie 3-Isopropyl-, 3-Cyclohexyl-, 3,5-Di-tert.-butyl- und 3,5-Di(2-methylbenzyl)salicylsäure,
- Phenolderivate wie 4,4'-Isopropyliden-diphenol, -bis(2-chlorphenol), -bis(2,6-dichlorphenol), -bis(2,6-dibromphenol), -bis(2,6-dimethylphenol) und -bis(2-tert.-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4-chlorphenol) und -bis(4-methyl-6-butylphenol), 4,4'-sec.-Butylidendiphenol, 4,4'-Cyclohexyliden-diphenol und -bis(2-methylphenol), 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4-tert.-Butyl- und 4-Phenyl-phenol, Phenolharze, α - und β -Naphthol und
- Methyl-4-hydroxy-benzoat sowie
- Salze dieser organischen Akzeptoren.

Entwickler auf der Basis von Phenol sind für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien bevorzugt. Darunter ist 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A) besonders bevorzugt.

Es ist möglich, auch die Oberfläche des Farbentwicklers mit Polymeren zu belegen. In der Regel ist dies jedoch auch bei zumindest teilweise wasserlöslichen Verbindungen nicht erforderlich, wenn der Farbbildner von einer Polymerhülle umgeben ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien kann in bekannter Weise erfolgen. Dabei werden üblicherweise eine etwa 20 bis 70 gew.-%ige wäßrige Dispersion des (gegebenenfalls belegten) Farbbildners, eine etwa 20 bis 70 gew.-%ige wäßrige Dispersion des (gegebenenfalls) belegten Farbentwicklers und eine etwa 20 bis 70 gew.-%ige wäßrige Dispersion des polymerumhüllten Entwicklungshilfsmittels im Gewichtsverhältnis von etwa 1:4:4 bis 1:15:15 entweder zunächst gemischt oder direkt in eine wäßrige Lösung oder Dispersion eines Bindemittels gegeben. Als Bindemittel eignen sich z.B. Lösungen von Polyvinylalkohol und/oder Bindemitteldispersionen auf Styrol/ Acrylat- oder Styrol/Butadien-Basis, die zusätzlich ein Pigment oder einen Füllstoff wie Calciumcarbonat, Titandioxid, Kaolin, ein synthetisches Silikat oder hydratisiertes Aluminiumoxid enthalten können. Die erhaltenen Thermosdispersionen werden mit einer Schichtdicke von etwa 4 bis 7 g/m² auf den Träger, meist Papier, dessen Oberfläche in der Regel geglättet worden ist, aufgetragen. Das so beschichtete Papier wird anschließend getrocknet.

Die erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien weisen keine sichtbaren Hintergrundanfärbungen auf. Die Schwärzungen bzw. die Färbungen allgemein, die beim Drucken erzielt werden, liegen über denjenigen der nach der DE-A-41 03 966 hergestellten Thermopapiere ohne polymerumhüllte Entwicklungshilfsmittel. Bei der Auswahl von Farbbildner, Entwickler und Entwicklungshilfsmittel ist man nicht wie bei den US-A-4 520 376 und 4 749 679 auf bestimmte Substanzen beschränkt, so daß insbesondere auch kostengünstige Thermopapiere mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften erhalten werden können.

Beispiele

a) Herstellung der polymerumhüllten Entwicklungshilfsmittel

Beispiele 1 bis 6

In einem zylindrisch geformten 4 l-Rührgefäß mit eingebautem Hochleistungsdispergieraggregat (Pendraulik-Labormischer, Typ LD 50, versehen mit schräg gezahnter Scheibe; Fa. Pendraulik) wurde eine Mischung aus 600 g Wasser, 520 g des Entwicklungshilfsmittels (Sensitizers) X und 106 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Schutzkolloids

A: Copolymer, das aus 236 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, die mit 305 g 20 gew.-%iger Natronlauge neutralisiert worden war, 80 g Methylacrylat und 4 g Styrol mit 0,5 g Kaliumperoxodisulfat als Starter in wäßriger Phase bei 85 °C hergestellt wurde (Viskosität in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei Raumtemperatur und einer Schergeschwindigkeit von 489 s⁻¹: 1100 mPa·s);
oder

B: Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (K-Wert 140) bei 3000 Upm auf 60 °C erhitzt und mit 10 gew.-%iger Ameisensäure auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt.

Dann wurden bei 6000 Upm y g einer 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines methylolierten, teilveretherten Melamin/Formaldehyd (M/F)-Vorkondensats (s. Beispiel 1, DE-A-35 12 565) bei der Temperatur T °C in 52 min zulaufen gelassen, wobei der pH-Wert durch Säurezugabe bei 4,5 gehalten wurde.

Anschließend wurde die Dispersion in ein Rührgefäß mit Propellerrührer umgefüllt und unter geringer Scherung 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Dispersion mit Triethanolamin neutralisiert.

Es wurden jeweils milchigweiße Dispersionen erhalten, die praktisch rückstandsfrei über einen 40 µm-Filter filtrierbar waren.

Die mit dem Mikroskop bestimmten Teilchengrößen der polymerumhüllten Sensitizer sowie weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 1

Bsp.	Sensitizer X	Y g M/F-Vorkondensatlösung	Schutzkolloid	T [°C]	Teilchengrößen des polymerumhüllten Sensitizers [µm]
1	Cetylalkohol	115	A	60	1 - 7, maximal 12
2	Cetylalkohol	86	A	60	1 - 7, maximal 12
3	Cetylalkohol	58	A	60	1 - 7, maximal 12
4	Cetylalkohol/ Stearylalkohol (Gew. 1:1)	115	A	70	1 - 8, maximal 12
5	Stearylalkohol	86	B	65	1 - 8, maximal 10
6	Cetylalkohol	86	B	60	1 - 10

b) Herstellung der umhüllten Farbbildners

10 g des Farbbildners 2-N-Phenylamino-3-methyl-6-diethylaminofluoran wurden unter Zugabe von 15 g Wasser mit 1,5 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen Dispersion von Polyvinylpyrrolidon (K 30) in einer Perlmühle angerieben, bis eine mittlere Teilchengröße von 1 µm erreicht war.

Anschließend wurde die auf diese Weise vorbehandelte Farbbildner-Dispersion unter Rühren zunächst mit 1,9 g einer Mischung aus einer 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Melamin-Formaldehyd-Harz (Molverhältnis Melamin:Formaldehyd = 1:5,6 bis 1:6,2) und einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Poly-2-acrylamido-2-methylenpropansulfosäure (K-Wert 140) im Gewichtsverhältnis 1:1 und dann mit 0,22 g Natriumdihydrogenphosphat versetzt. Danach wurde mit Ameisensäure ein pH-Wert von 4,2 eingestellt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur unter Zugabe von 2,5 g Wasser wurde das Gemisch zur vollständigen Aushärtung weitere 2 h bei 70 °C gerührt.

Es wurde eine etwa 35 gew.-%ige wäßrige Dispersion von 2-N-Phenylamino-3-methyl-6-diethylaminofluoran erhalten, die keine sichtbare Verfärbung aufwies. Die photometrische Messung ergab einen Intensitätswert von 0,1 K/S • 100.

c) Herstellung von erfindungsgemäßen Thermopapieren

5 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Dispersion des unter a) erhaltenen polymerumhüllten Sensitizers (Beispiel 2a: 7,5 g), 1,5 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen Dispersion des unter b) erhaltenen Farbbildners und 4 g einer 50 gew.-%igen wäßrigen Dispersion von Bisphenol A als Entwickler wurden zu 3 g einer 5 gew.-%igen klaren wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Rhodoviol® 4/20, Rhône-Poulenc), die 30 Gew.-% Calciumcarbonat dispergiert enthielt, gegeben.

Die erhaltenen Thermodispersionen blieben über längere Zeit stabil, d.h. sie zeigten keine Graufärbung.

Eine zum Vergleich mit unverkapseltem Sensitizer hergestellte Thermodispersion wurde schnell entwickelt (Graufärbung) und ließ sich zudem nur unter erheblichen Schwierigkeiten feinverteilen.

Die Thermodispersionen wurden dann mit dem Beschichtungsgerät KCC 202 (Fa. Gockel, München) mit einer Schichtstärke von 7 g/cm² auf Streichrohpapier aufgetragen.

Nach Trocknen mit Warmluft von maximal 50 °C wurde das Thermopapier unter Verwendung einer Glättpresse mit einer Hochglanz-Metallplatte geglättet. Das Thermopapier wurde dabei mit der beschichteten Seite bei Raumtemperatur mit 100 bar 1 min gegen die Metallplatte gepreßt.

Die Entwicklung dieser wärmeempfindlichen Schichten wurde jeweils mit dem Thermodrucker Electronic Systems (Neckarsteinach GmbH) mit Wärmeimpulsen von 1, 2, 3 und 4 msec durchgeführt.

Die erzielten Schwärzungen wurden mit dem Photometer Datacolor 200 (Fa. Leitz) als Intensitäten nach Kubelka-Munk in K/S • 100 (Kunststoff-Rundschau 17, S. 282-291 (1970)) ausgewertet. Der Remissionsgrad des unbeschichteten Papiers wurde als Standard genommen.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Den erfindungsgemäß hergestellten Thermopapieren mit polymerumhülltem Sensitizer (Beispiele 1 bis 4) ist dort zum Vergleich ein analog, jedoch ohne Sensitizer hergestelltes Thermopapier (Vergleichsbeispiel V) gegenübergestellt, das deutlich schlechtere Intensitätswerte zeigt.

45

50

55

Tabelle 2

Bsp.	Farbstärke bei der Entwicklung in K/S•100 bei einem Wärmeimpuls von			
	1 ms	2 ms	3 ms	4 ms
1	1,0	4,7	14,8	22,2
2	1,1	5,6	13,9	21,8
2a	1,5	7,3	16,5	22,5
3	0,9	6,2	15,2	24,1
4	0,7	4,6	13,4	20,4
5	1,5	7,8	15,6	23,1
6	2,9	11,6	21,7	29,3
V	0,3	2,4	10,1	18,0

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, enthaltend mindestens einen gegebenenfalls polymerumhüllten Farbbildner, einen gegebenenfalls polymerumhüllten Farbreaktivist und ein polymerumhülltes Entwicklungshilfsmittel.
2. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien nach Anspruch 1, die als Entwicklungshilfsmittel ein- oder mehrwertige, aliphatische C₆-C₃₄-Alkohole oder deren Mischungen enthalten.
3. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Polymerhülle des Entwicklungshilfsmittels im wesentlichen aus einem Harnstoff/Formaldehyd-Harz, Harnstoff/Melamin/Formaldehyd-Harz, Melamin/Formaldehyd-Harz, Polyurethan, Polyharnstoff, Polyamid, Polyester, Polycarbonat, Polystyrol, Styrol/Acrylat-Copolymeren, Styrol/Methacrylat-Copolymeren, Polyacrylat, Polymethacrylat, Gelatine oder deren Kombinationen besteht.
4. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Polymerhülle des Entwicklungshilfsmittels im wesentlichen aus einem Melamin/Formaldehyd-Harz, Harnstoff/Melamin-Formaldehydharz, Harnstoff/Formaldehyd-Harz, Polyacrylat und/oder Polymethacrylat besteht.
5. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die Polymerhülle des Entwicklungshilfsmittels in Gegenwart von 2-Acrylamidopropansulfonsäure-Homo- oder -Copolymeren als Schutzkolloiden hergestellt wurde.
6. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen der Farbbildner mit einer ersten Hülle aus einem wasserlöslichen, nicht-ionogenen Polymeren und einer zweiten Hülle aus einem vernetzten Polymeren versehen ist.
7. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei denen der Farbreaktivist mit einer ersten Hülle aus einem wasserlöslichen, nicht-ionogenen Polymeren und einer zweiten Hülle aus einem vernetzten Polymeren versehen ist.