

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 678 399 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95104149.0**

51 Int. Cl.⁸: **B41M 5/155**

22 Anmeldetag: **21.03.95**

30 Priorität: **20.04.94 DE 4413672**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.10.95 Patentblatt 95/43

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB

71 Anmelder: **SÜD-CHEMIE AG**
Lenbachplatz 6
D-80333 München (DE)

72 Erfinder: **Ruf, Friedrich, Dr.**
Schlossberg 9
D-84184 Ast (DE)
Erfinder: **Weigl, Josef**
Riederstrasse 31
D-80999 München (DE)
Erfinder: **Koch, Hans-Günther**
Ligsalzstrasse 4
D-85221 Dachau (DE)
Erfinder: **Halbwirth, Walter**
Ascherbachweg 7
D-85221 Dachau (DE)

74 Vertreter: **Reitzner, Bruno, Dr. et al**
Patentanwälte Dipl.-Ing. R. Splanemann
Dr. B. Reitzner, Dipl.-Ing. K. Baronetzky
Tal 13
D-80331 München (DE)

54 **Farbentwickler für Selbstdurchschreibepapiere.**

57 Beschrieben wird ein Farbentwickler für Selbstdurchschreibepapiere auf der Basis eines quellfähigen Schichtsilicats, der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Anteil des quellfähigen Schichtsilicats 50 bis 100 Gew.-% beträgt, und daß das Schichtsilicat ein Quellvolumen von 5 bis 30 ml, bezogen auf eine Suspension von 2 g in 100 ml Wasser, und eine spezifische Oberfläche von < 140 m²/g aufweist.

EP 0 678 399 A1

Die Erfindung betrifft Farbentwickler für Selbstdurchschreibepapiere, die ohne oder mit sehr geringem Bindemittelzusatz auf dem Papierträger (Basispapier) haften.

Kohlefreie Selbstdurchschreibepapiere oder Reaktionsdurchschreibepapiere sind seit den frühen 50er Jahren bekannt. Sie kommen heute in großen Mengen in Bank- und Frachtformularen, Lieferscheinen, 5 Rechnungen usw. zum Einsatz. Gewöhnlich bestehen sie aus zwei oder mehreren aufeinanderliegenden Papierblättern, wobei das jeweils obere auf der Rückseite eine Farbgeberschicht (CB = coated back), das jeweils untere auf der Vorderseite eine Farbnehmerschicht (CF = coated front) aufweist. Hauptbestandteil der Farbgeberschicht sind dichtwandige Mikrokapseln aus Gelatine, Polyurethan, Melamin-Formaldehyd und ähnlichen Substanzen, die Lösungen von Farbstoffen in der sogenannten Leukoform enthalten. Diese nur 10 schwach gefärbten Farbstoffvorläufer, überwiegend aus der Klasse der Di- oder Triphenylmethane, der Thiazine, der Spiropyrane oder der Fluorane, wirken als Elektronendonatoren (Lewis-Basen) und können mit Elektronenakzeptoren (Lewis-Säuren) in einer chemischen Reaktion in die Farbstoffform überführt werden. Derartige Lewis-Säuren befinden sich in der Farbnehmerschicht in Form von sauren Phenolharzen, Zinksalicylaten oder sauer aktivierten Tonmineralien, z.B. sauer aktivierten smektitischen Schichtsilicaten. 15 Werden nun beim Beschreiben eines Selbstdurchschreibesatzes durch den Schreiberdruck die Wände der betroffenen Mikrokapseln zerstört, so wird der Kapselinhalt - die Farbstofflösung - freigesetzt und auf der lewissauren Nehmerschicht entwickelt, wobei eine Kopie entsteht. Besonders geeignete Farbentwicklerpigmente lassen sich durch saure Aktivierung von Tonmineralien, wie Attpulgiten oder vorzugsweise smektitischen Schichtsilicaten, wie Bentoniten, herstellen.

Vorzugsweise geht man von Calciumbentonit aus, also einem Schichtsilicat, dessen negative Schichtladungen durch Calciumionen auf Zwischenschichtplätzen kompensiert werden. Beim Aktivierungsprozeß, der durch Kochung mit Mineralsäuren, gewöhnlich Salzsäure oder Schwefelsäure, erfolgt, wird der Bentonit chemisch verändert: zum ersten wird das interlamellar gebundene Ca^{2+} in einem Ionenaustauschschritt durch 2H^+ ersetzt, zum zweiten wird die Schichtlamelle von den Kanten her angegriffen und die zentralen, 25 oktaedrisch koordinierten Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} und /oder Mg^{2+} -Ionen werden je nach Aktivierbedingungen mehr oder weniger aufgelöst und ausgewaschen.

Das entstehende Produkt kann als eine Kombination von Restschichtsilicat mit an den Kanten gebundener voluminöser, amorpher Kieselsäure beschrieben werden. Es zeichnet sich durch sehr hohe spezifische Oberflächen von etwa $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (gemessen nach der BET-Methode), ein hohes Adsorptionsvermögen und 30 Porenvolumen, durch die Anwesenheit von vielen sauren Zentren (Brönstedt- und Lewis-Säuren), an denen die Entwicklung der Farbstoffe katalytisch abläuft, sowie durch fehlendes Quellvermögen aus.

Zur Fixierung dieser hochoberflächigen Pigmente auf dem Basispapier sind ungewöhnlich hohe Bindemittelsätze von bis zu 25 Teilen auf 100 Teile Pigment erforderlich. Ein Teil des Bindemittels wird auf der Oberfläche und in den Poren des aktivierten Bentonits adsorbiert und dient somit nicht der Pigment- 35 Faserfixierung. Dieser Binderanteil beeinflusst sogar sehr negativ das Farbentwicklerpotential des Bentonits, da er teilweise die aktiven, katalytischen Zentren blockiert und passiviert. Der hohe Bindemittelbedarf dieser Pigmente ist somit ökonomisch und technologisch (problematisches Recycling der Altpapiere und des Ausschusses) nachteilig.

Weiterhin entstehen beim Aktivierungsprozeß große Mengen niedrig konzentrierter Abfallsäuren mit erheblichen Anteilen an gelösten Metallionen, wie Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} usw. Diese müssen aufwendig, 40 z.B. durch Neutralisation gefällt und auf Deponien entsorgt werden. Dies ist als ökologisch nachteilig anzusehen.

Aus der EP-A-0 572 037 ist ein Streichpigment zur Beschichtung von Druckträgern, insbesondere Papier und Karton bekannt, das mindestens ein quellfähiges Schichtsilicat enthält, welches im wesentlichen 45 ohne Bindemittel auf dem Druckträger fixierbar ist, wobei der Anteil des quellfähigen Schichtsilicats mindestens 30 Gew.-%, und das Quellvolumen des Streichpigment 5 bis 30 ml, bezogen auf eine Suspension von 2 g Streichpigment in 100 ml Wasser, beträgt. Aus derartigem Streichpigment kann eine wäßrige Streichfarbe hergestellt werden, mit der ein Druckträger ein- oder beidseitig beschichtet werden kann.

Diese Druckschrift enthält jedoch keine Hinweise darüber, daß das beschriebene Streichpigment als 50 Farbentwickler für Selbstdurchschreibepapiere geeignet sein könnte, da die bekannten Farbentwickler auf Schichtsilicatbasis, wie vorstehend ausgeführt, durchwegs sauer aktivierte Schichtsilicate darstellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß auf Basis von quellfähigen Schichtsilicaten Farbent- 55 wickler für Selbstdurchschreibepapiere entwickelt werden können, die aufgrund ihrer Eigenadhäsion ohne - oder mit nur sehr geringem Bindemittelsatz - auf dem Papierträger fixiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Farbentwickler für Selbstdurchschreibepapiere auf der Basis eines quellfähigen Schichtsilicats, der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Anteil des quellfähigen Schichtsilicats 50 bis 100 Gew.-% beträgt, und daß das Schichtsilicat ein Quellvolumen von 5 bis 30 ml,

bezogen auf eine Suspension von 2 g in 100 ml Wasser, und eine spezifische Oberfläche von < 140 m²/g aufweist.

Das angegebene Quellvolumen ist sehr wichtig. Bei einem geringeren Quellvolumen, also bei < 5 ml/2 g reicht die Ahäsionskraft für eine bindemittelfreie Fixierung des Streichpigments auf dem Rohpapier nicht mehr aus. Höhere Quellvolumina von > 30 ml/2 g bewirken ein sehr schlechtes rheologisches Verhalten bei sehr geringen Streichfarbenfestgehalten. Als weitere kritische Meßgröße für die erfindungsgemäßen Farbentwickler stellt sich die spezifische Oberfläche von < 140 m²/g heraus, da sich Farbentwickler mit höheren Oberflächen nicht mehr ohne Bindemittel verarbeiten lassen.

Die mit den erfindungsgemäßen Farbentwicklern erhaltenen CF-Striche lassen sich weiterhin wesentlich besser recyceln als die bisher bekannten konventionellen Striche. Des weiteren entsteht keine oder nur eine sehr geringe Menge von Abfallsäure, so daß auch die ökologische Bilanz deutlich verbessert werden kann.

Vorzugsweise beträgt der Anteil des quellfähigen Schichtsilicats etwa 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere etwa 70 bis 90 Gew.-%

Der Rest besteht aus nicht quellfähigen Verunreinigungen, wie Feldspat, Glimmer, Kaolin, Dolomit, usw. in sehr feinteiliger Form. Diese Verunreinigungen lassen sich im allgemeinen nicht mehr mit den grobteiligen Verunreinigungen (Grit) entfernen. Sie stören nicht, sondern tragen vielmehr dazu bei, das Quellvolumen des Schichtsilicats auf den beanspruchten Bereich herabzusetzen, da bestimmte Schichtsilicate in reiner Form ein höheres Quellvolumen als 30 ml haben.

Das Schichtsilicat stellt vorzugsweise Bentonit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hektorit oder ein Gemisch davon dar. Diese Schichtsilicate lassen sich in wäßriger Suspension unter Schereinwirkung weitgehend in den Einzellamellen dispergieren. Diese weisen aufgrund ihrer Fähigkeit zur Ausbildung zahlreicher Wasserstoffbrückenbindungen und aufgrund ihrer plättchenförmigen Struktur eine hohe Adhäsion zu Papierfasern auf, so daß sie in Auftragsmengen von etwa 0,5 bis 3 g/m² ohne Bindemittel auf einem Papierträger, wie Streichrohpapier, fixiert werden können. Aufgrund der plättchenförmigen Struktur bilden sie weiterhin auf der Oberfläche eine Barriere, die das Eindringen des Leukofarbstoffes in das Papier weitgehend verhindert. Besonders bevorzugt geht man hierbei von Calciumbentoniten aus, deren Quellfähigkeit durch Behandlung mit Alkaliverbindungen, insbesondere mit Natriumverbindungen verbessert worden ist (Ionenaustausch $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$).

Der Ionenaustausch kann in üblicher Weise mit Soda durchgeführt werden. Vorzugsweise führt man die Aktivierung jedoch mit einem Gemisch aus Soda und Magnesiumhydroxid, mit Natriumaluminat und/oder mit Wasserglas durch. Mit Hilfe dieser Substanzen wird überraschenderweise das Farbentwicklungsvermögen erhöht.

Weiterhin wirkt sich eine Dotierung bei der Aktivierung mit Lewis-Säuren in Mengen von etwa 5 bis 100 mMol/100 g sehr positiv auf die Farbreaktivität aus. Als Lewis-Säuren verwendet man im allgemeinen Salze der Erdalkalien, des Zinks, Cadmiums, Aluminiums, Zirkons, Titans und des Siliciums (z.B. als SiCl₄). Die bevorzugten Lewis-Säuren sind Salze mit den Kationen Mg²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Zr⁴⁺ und deren Gemische.

Als weitere Möglichkeit zur Steigerung der Farbreaktivität ergab sich der Verschnitt mit gewissen Substanzen. Nach einer Ausführungsform wird der erfindungsgemäße Farbentwickler vorzugsweise in Verhältnissen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%, mit amorpher Kieselsäure und/oder amorphen Silicaten, wie Calciumsilicat, Calciumhydrosilicat, Magnesiumsilicat oder Natriumaluminiumsilicat, verschnitten.

In diesem Fall kann es angezeigt sein, geringe Mengen an Bindemitteln, wie Styrol-Butadien-Latex in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 Gew.-% zuzusetzen. Es kann also mit deutlich weniger Bindemittel gearbeitet werden als bei konventionellen Farbentwicklerpigmenten, die etwa 22 bis 25 Gew.-% Bindemittel benötigen.

Sollen höhere Strichgewichte erzielt werden als die genannten 0,1 bis 3 g/m², z.B. 4 bis 8 g/m² - dem normalen Strichgewichtsbereich für CF-Papiere - empfiehlt sich Einsatz der vorstehend genannten Bindemittelmenge.

Ferner ergab sich, daß die Laufeigenschaften und die Dispergierbarkeit des erfindungsgemäßen Farbentwicklers noch weiter verbessert werden können, wenn er Hydrokolloide, z.B. von Polyvinylalkohol oder Guar, in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.-%, enthält.

Weiterhin kann der erfindungsgemäße Farbentwickler in einem Verhältnis von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-%, mit konventionellen, sauer aktivierten Schichtsilicaten verschnitten sein. Auch bei verhältnismäßig hoch sauer aktivierten Schichtsilicaten kann der Bindemittelgehalt der Farbentwickler stark herabgesetzt werden. Ferner können die erfindungsgemäßen Farbentwickler auch mit an sich bekannten Streichpigmenten, wie Kaolin oder CaCO₃, verschnitten werden. Diese Verschnitte können aus wäßrigen Suspensionen mit Feststoffgehalten von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%, an Streichaggregaten, wie dem Gravourcoater oder an Filmpressen, appliziert werden. Selbstver-

ständig ist auch der Auftrag an Bladecoatern möglich. Auch die Sprühtechnik kann angewendet werden. Hierbei werden die erstgenannten Streichaggregate bei niedriggrammigen Strichen von 1 bis 3 g/m² bevorzugt, während der Bladecoater bei höheren Aufträgen von 4 bis 8 g/m² eingesetzt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Farbentwickler können durch Umsetzen mit einem Kationisierungsmittel ganz oder teilweise kationisch umgeladen sein. Das Kationisierungsmittel stellt vorzugsweise eine quaternäre, momomere, oligomere oder polymere organische Ammoniumverbindung, wie ein Dicyandiamidformaldehyd-Kondensat oder Polydatmac (Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid) dar.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine wäßrige Streichfarbe, enthaltend den vorstehend definierten Farbentwickler, wobei der Feststoffgehalt, zwischen etwa 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 15 und 35 Gew.-% liegt.

Vorzugsweise liegt der pH-Wert der wäßrigen Streichfarbe bei etwa 6,5 bis 9,5, insbesondere bei 7 bis 8.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Papier, das mit einem Farbentwickler bzw. einer Streichfarbe, wie sie vorstehend definiert sind, beschichtet ist. Das Auftragsgewicht des Farbentwicklers beträgt vorzugsweise 0,5 bis 3 g/m². Hierbei ist der Farbentwickler vorzugsweise mit einem Auftragsgewicht von 1 bis 3 g/m² auf holzfreies, holzhaltiges oder altpapierhaltiges Streichroh papier aufgetragen.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele in nicht einschränkender Weise erläutert.

Beispiel 1 (a - d)

Weißer Calciumbentonit türkischen Ursprungs wurde 15 gew.-%ig in Wasser suspendiert und durch Ausreinigung über einen Hydrozyklon von gröbereren Verunreinigungen ("Grit") befreit. Das gritfreie Feingut mit einem Montmorillonitgehalt von rund 90 % (der Rest der feinteiligen Verunreinigungen konnte mit Hilfe des Hydrocyclons nicht mehr ausgereinigt werden) wurde durch Vakuumfiltration auf einen Wassergehalt von etwa 30 bis 50 % eingedickt und mit

- a) 4 Gew.-% Natriumaluminat
- b) 6,5 Gew.-% Wasserglas 37/40
- c) 3 Gew.-% Soda / 0,4 Gew.-% Mg(OH)₂
- d) 3 Gew.-% Soda

in einem Doppelwellenknetter 5 Minuten aktiviert. Das Produkt wurde nach schonender Trocknung bei 90 °C in einem Umlufttrockenschrank auf einen Wassergehalt von etwa 10 % getrocknet und in einer Schlagrotmühle langsam vermahlen.

Die relevanten Daten der Produkte sind in Tabelle I zusammengefaßt. Sie wurden wie folgt ermittelt:

- Quellvolumen:
Ein kalibrierter 100 ml-Meßzylinder wird mit 100 ml destilliertem Wasser gefüllt. 2,0 g der zu messenden Substanz werden in Portionen von 0,1 bis 0,2 g langsam auf die Wasseroberfläche gegeben. Nach dem Absinken des Materials wird das nächste Quantum aufgegeben. Nach Beendigung der Zugabe wartet man eine Stunde und liest dann das Volumen der aufgequollenen Substanz in 1 ml/2g ab.
- Spezifische Oberfläche:
Die Messung wurde nach der BET-Methode durchgeführt. Es wurde nach der DIN 66132 gearbeitet.
- pH-Wert:
Der pH-Wert wird mittels einer Glaselektrode nach DIN ISO 7879 ermittelt.
- Streichfarbe:
Die aktivierten Bentonite wurden durch 5-minütige Scherung am "Ultra Turrax" zu Suspensionen mit Feststoffgehalten von 7,5 bis 35 % in Wasser verarbeitet und bei pH-Werten von 7 bis 8 auf holzfreies Streichroh papier (45 g/m²) bei Strichgewichten von etwa 3 g/m² gerakelt. Die Bestimmungen des Strichgewichtes erfolgte durch Rückwägung.
- Strichhaftung:
Das gestrichene und bei 50 % rel. Luftfeuchte äquilibrierte Papier wurde auf einer Länge von 15 cm mit einem 20 mm breiten Klebstreifen ("Tesa"-Streifen) beklebt, der durch Auflegen eines Gewichtes mit einem Druck von 50 kg/cm² für 30 sec. fixiert wurde. Nach zügigem Abziehen des Klebestreifens wurden die Menge und Verteilung der herausgerissenen Strichpartikel visuell beurteilt. In der Tabelle bedeutet
+ + + völlige Fixierung des Striches; keine Strichpartikel werden abgelöst;
--- keinerlei Haftung des Striches, vollständige Ablösung.
- Farbreaktivität (Kontrast) Das mit aktiviertem Bentonit gestrichene und bei 50 % rel. Luftfeuchte äquilibrierte CF-Blatt wurde zusammen mit einem auf dem Markt erhältlichen schwarzschreibenden

CB (enthaltend Kristallviolett-lacton als basischen kationischen Farbstoff) in einem Laborkalender entwickelt; am Ry-Filter eines Elrepho-Gerätes (Fa. Zeiss/Datacolor), wurde der Farbkontrast als Differenz des Ry-Wertes von CF-Strich und Kopie ermittelt:

5 Kontrast = $Ry/CF - Ry/Kopie$

Beispiel 2 (a bis c)

10 (Vergleich)

Ein bekannter, mit 40 % Salzsäure voll aktivierter Farbentwickler für Selbstdurchschreibepapier auf Bentonitbasis ("Copisil Standard"®, Fa. Süd-Chemie AG) wurde aus einer 35 Gew.-%igen Streichfarbe mit folgenden Bindemittelanteilen (DL 950, Fa. Dow Chemicals)

- 15 a) 0 Teile auf 100 Teile Pigment
b) 10 "
c) 25 "

bei Auftragsgewichten von 3 g/m² auf ein 48 g/m² holzfreies Rohpapier gerakelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Man erkennt, daß der bekannte Farbentwickler nach
20 Beispiel 2 erst bei sehr hohem Bindemittelleinsatz am Papier haftet. Die erfindungsgemäßen Farbentwickler können hingegen ohne Bindemittel verarbeitet werden, so daß der von den Pigmenten erzeugte Kontrast nicht durch den filmbildenden Binder beeinträchtigt wird.

Beispiel 3 (a bis c)

25

Der nur mit Soda aktivierte erfindungsgemäße Farbentwickler nach Beispiel 1 d wurde bei der Aktivierung zusätzlich mit je 50 mMol/100g der Chloride von Zn²⁺, Al³⁺ und Zr⁴⁺ versetzt und wie oben aktiviert und aufgearbeitet.

Die Tabelle I zeigt, daß die dotierten Produkte ein erhöhte Farbreaktivität aufweisen.

30

Beispiel 4 (a bis f)

Der erfindungsgemäße Farbentwickler nach Beispiel 1 c, der mit Soda und Mg(OH)₂ aktiviert wurde, wurde vor der Vermahlung in der Schlagrotormühle mit folgenden Silicaten verschnitten und wie gehabt
35 aufgearbeitet:

- a) 10 % Zeolex 123®
b) 30 % Zeolex 123®
c) 50 % Zeolex 123®
d) 30 % Durosil®
40 e) 30 % Silio CA®
f) 30 % Copisil Standard®

Bei Zeolex 123® handelt es sich um ein amorphes Natriumaluminiumsilicat der Fa. Zeofinn OY, Durosil® ist eine gefällte Kieselsäure (Degussa), Silico CA® ist ein Calciumsilicat (van Baerle) und Copisil® Standard ist der in Beispiel 2 beschriebene Farbentwickler der Süd-Chemie AG.

45 Alle Verschnitte hafteten mit nur geringem Binderzusatz (5 Teile DL 950 auf 100 Teile Pigment) gut auf dem Rohpapier und ergaben gute Kontrastwerte.

Beispiel 5 (a bis c)

50 Der erfindungsgemäße Farbentwickler nach Beispiel 4 c, d.h. der mit Soda und Mg(OH)₂ aktivierte Bentonit im 50/50-Verschnitt mit Zeolex 123® wurde in Streichfarben eingearbeitet, die die folgenden Hydrokolloide als Mittel zur Verbesserung der Laufeigenschaften enthielten:

- a) 3 Teile Mowiol 4-88® (Polyvinylalkohol der Fa. Hoechst)
b) 3 Teile Meyprocoat 30® (Guar-Gum von Meyhall)
55 c) 3 Teile Finfix® FF10 (CMC von Metsä-Serla)

Die Hydrokolloide wurden hierbei im Anmachwasser gelöst vorgelegt. Wie die Tabelle III zeigt, genügen bereits 3 Teile der Hydrokolloide zur vollständigen Fixierung der Farbentwickler. Die Hydrokolloide wirken auch als Dispergiermittel. Auch bei längerem Stehenlassen der Farbentwicklerdispersion findet keine

Agglomeratbildung und keine Sedimentation statt. Deshalb haften die Primärteilchen besser an dem Papierträger.

Beispiel 6

5

Weißer Calciumbentonit wurde, wie in Beispiel 1a beschrieben, ausgereinigt und mit 4 Gew.-% Natriumaluminate aktiviert. Nur wurden während der Aktivierung

- a) 6 Gew.-% (auf Bentonit) Polymin SK® (Polyethylenimin von BASF)
- b) 4,5 Gew.-% Melflock 113® (Dicyandiamid-Formaldehydkondensat von SKW)
- c) 9% Dimethyldistearylammoniumchlorid (Hoechst)

10

langsam in wässriger Lösung bzw. Suspension zugesetzt. Das Produkt wurde wie in Beispiel 1a aufgearbeitet und vermahlen.

15

Nach Tabelle IV erhielten die Pigmente durch die Behandlung ein positives Zetapotential (gemessen in 0,1-%iger wässriger Suspension bei pH 8 am 501 Lazer Zee Meter der Fa. Pankem). Die kationisierten Pigmente 6a-c wurden unter Zusatz von 3 Tlen HICAT 115® (einer kationischen Kartoffelstärke von Roquette) bei einem Auftragsgewicht von ca. 3 g/m² gestrichen.

20

Da am Markt keine geeigneten anionischen, sauren Leukofarbstoffe zur Verfügung stehen, wurden die Papiere mit einem sauren, anionischen Permanentfarbstoff abgeprüft. Dazu wurden die Papiere an einem Labortiefdruckgerät (Näpfchentiefe 1,2 µm) mit einer 0,2 %igen wässrigen Lösung von Pigmosol schwarz X58®, einem anionischen Farbstoff der BASF bedruckt. Die Kontraste betragen:

25

Beispiel	Kontrast %
1 a	68,5
6 a	74,5
6 b	78
6 c	78

30

Dies zeigt die besondere Affinität der kationisierten Pigmente zu sauren Farbstoffen.

35

40

45

50

55

Tab. I. Beispiele 1 bis 3

Bsp.	Aktivierung mit	%	Quellvol. ml/2g	spez. Ob. m ² /g	Festst. %	pH	Binder	Auftrag g/m ²	Strich- haftung	Farbreaktionsverm. (Kontrast)
Tle										
1a	NaAlO ₂	4	8	62	25	8	0	2,8	+++	24
1b	Wassergl.	6,5	8	68	20	8	0	3,1	+++	23
1c	Soda/Mg(OH) ₂	3/0,4	18	54	7,5	8	0	3,0	+++	22,5
1d	Soda	3	16	50	10	8	0	2,8	+++	17,5
2a	HCl	40	2	305	35	8	0	3,2	---	*
2b	HCl	40	2	305	35	8	10	3,0	-	26,5
2c	HCl	40	2	305	35	8	25	3,3	+++	23,5
3a	Soda	3	14	54	14	8	0	3,0	+++	22,5
	Zn ²⁺ 50 mMol/100g									
3b	Soda	3	12	58	18	8	0	2,8	+++	23
	Al ³⁺ 50 mMol/100g									
3c	Soda	3	8	62	22	8	0	3,1	+++	25
	Zr ⁴⁺ 50 mMol/100g									

* nicht feststellbar, da der Strich abgeblättert war.

Tabelle II, Beispiel 4

Bsp.	Zusatz	Streichfarbe	Binder	Auftrag	Strich-	Kontrast
Art	%	Feststoff	Tle	g/m ²	haftung	%
		%				
4a	Zeolex 123	10	5	3,2	+++	23
4b	Zeolex 123	30	5	3,4	+++	26
4c	Zeolex 123	50	5	3,0	++	24,5
4d	Durosil	30	5	2,9	+++	24
4e	Silio CA	30	5	3,2	+++	25
4f	Copisil	30	5	3,4	+++	25,5
	Standard					

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle III, Beispiel 5

Beispiel	Pigment	Streichfarbe	Binder	Auftrag	Strich-	Kontrast		
		Festst. pH	Art	g/m ²	haftung	%		
			Tle					
5a	Bsp. 4c	20	8,2	Mowiol 4-88	3	3.2	+++	24
5b	"	20	8,0	Meyprocoat	3	3.0	+++	25
5c	"	19,5	8,0	Finnfix FF10	3	3.3	+++	24

Tabelle IV, Beispiel 6

Beispiel	Aktivierung	Zetapotential mV	Streichfarbe Feststoff & Binder	pH	Auftrag g/m ²	Strichhaftung
1a	NaAlO ₂ 4 %	- 42	25	8	2,8	+++
6a	NaAlO ₂ 4 % Polymin SK 6 %	+ 16	22	8,5	3,2	+++
6b	NaAlO ₂ 4 % Melflock 113 4,5 %	+ 12	27	8	2,9	+++
6c	NaAlO ₂ 4 % Dimethyldistearyl- ammoniumchlorid 9 %	+ 9	28,5	8	3,2	+++

55 Patentansprüche

1. Farbentwickler für Selbstdurchschreibepapiere auf der Basis eines quellfähigen Schichtsilicats, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des quellfähigen Schichtsilicats 50 bis 100 Gew.-% beträgt, und daß

EP 0 678 399 A1

- das Schichtsilicat ein Quellvolumen von 5 bis 30 ml, bezogen auf eine Suspension von 2 g in 100 ml Wasser, und eine spezifische Oberfläche von $< 140 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
- 5 **2.** Farbentwickler, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des quellfähigen Schichtsilicats 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% beträgt.
 - 3.** Farbentwickler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilicat Bentonit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hektorit oder ein Gemisch davon darstellt.
 - 10 **4.** Farbentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer Lewissäure in Mengen von 5 bis 100 mMol/100g dotiert ist.
 - 5.** Farbentwickler nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewissäure ein Salz mit den Kationen Zn^{2+} , Al^{3+} oder Zr^{4+} darstellt.
 - 15 **6.** Farbentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er in einem Verhältnis von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, mit amorpher Kieselsäure und/oder amorphen Silicaten, wie Calciumsilicat, Calciumhydroxilicat, Magnesiumsilicat oder Natriumaluminiumsilicat verschnitten ist.
 - 20 **7.** Farbentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er in einem Verhältnis von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-%, mit konventionellen, sauer aktivierten Schichtsilicaten verschnitten ist.
 - 25 **8.** Farbentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er Hydrokolloide von Polrvinylalkohol oder Guar in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 3 Gew.-%, enthält.
 - 9.** Farbentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Umsetzen mit einem Kationisierungsmittel ganz oder teilweise kationisch umgeladen ist.
 - 30 **10.** Farbentwickler nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Kationisierungsmittel eine quaternäre, momomere, oligomere oder polymere organische Ammoniumverbindung, ein Dicyandiamidformaldehyd-Kondensat oder Polydatmac ist.
 - 35 **11.** Wäßrige Streichfarbe, enthaltend den Farbentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Feststoffgehalt, zwischen etwa 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 15 und 35 Gew.-% liegt.
 - 40 **12.** Wäßrige Streichfarbe nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ihr pH-Wert bei etwa 6,5 bis 9,5, vorzugsweise bei etwa 7 bis 8 liegt.
 - 13.** Papier, dadurch gekennzeichnet, daß das mit einem Farbentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 10 bzw. mit einer wäßrigen Streichfarbe nach Anspruch 11 oder 12 beschichtet ist.
 - 45 **14.** Papier nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragsgewicht des Farbentwicklers etwa $0,5 \text{ bis } 3 \text{ g/m}^2$ beträgt.
 - 15.** Papier nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbentwickler mit einem Auftragsgewicht von $1 \text{ bis } 3 \text{ g/m}^2$ auf holzfreies, holzhaltiges oder altpapierhaltiges Streichrohrpapier aufgetragen ist.
 - 50 **16.** Papier nach einem der Ansprüche 13 bis 15 in Form eines mit dem Farbentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 10 gestrichenen CF-Blattes.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 4149

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB-A-1 271 304 (WIGGINS TEAPE RESEARCH AND DEVELOPMENT LIMITED) * Seite 1, Zeile 67 - Seite 2, Zeile 35 * * Anspruch 1; Beispiele 1-7 * ---	1-16	B41M5/155
X	GB-A-2 051 847 (THE WIGGINS TEAPE GROUP LIMITED) * Seite 1, Zeile 79 - Zeile 91 * * Seite 1, Zeile 107 - Zeile 113 * * Anspruch 1 * ---	1-16	
X	EP-A-0 076 342 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) * Seite 3, Zeile 22 - Seite 6, Zeile 22 * * Ansprüche 1-7; Beispiel 1 * -----	1-16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13. Juni 1995	Prüfer Bacon, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	