

PATENTSCHRIFT 148 324

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	148 324	(44)	20.05.81	Int. Cl. ³ 3(51) B 41 M 5/16 B 41 M 5/22
(21)	AP B 41 M / 218 170	(22)	27.12.79	
(31)	USSN 365 45768	(32)	29.12.78 05.06.79	(33) US

(71) siehe (73)

(72) Brockett, Bruce W., US

(73) APPLETON PAPERS INC., Appleton, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Blattförmiges Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zu seiner
Herstellung

(57) Blattförmiges Aufzeichnungsmaterial zur Verwendung in druckempfindlichen Kopiersystemen, das eine Beschichtung aus einem wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigment aufweist, auf dem
7-(1-Ethyl-2-methyl-indol-3-yl)-7-(4-diethylamino-2-ethoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro(3,4-b)pyridin-5-on und/oder 5-(1-Ethyl-3-methyl-indol-3-yl)-5-(4-diethylamino-2-ethoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro(3,4-b)pyridin-7-on adsorbiert ist. Das Aufzeichnungsmaterial besitzt verbesserte Beständigkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen und ergibt ein Bild von verbesserter Intensität und Bleichbeständigkeit.

Blattförmiges Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zu seiner Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein blattförmiges Aufzeichnungsmaterial, ein Verfahren zu seiner Herstellung und einen dieses Aufzeichnungsmaterial enthaltenden druckempfindlichen Mehrfachsatz.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendete farbbildende Systeme umfassen üblicherweise ein praktisch farbloses chromogenes Material, einen Farentwickler, der zur Reaktion mit dem chromogenen Material unter Farbbildung befähigt ist, und ein Lösungsmittel, in dem die Farbbildungsreaktion stattfindet. Die reaktiven Komponenten des farbbildenden Systems werden bis zum Anwendungszeitpunkt voneinander getrennt gehalten, normalerweise durch Einschließen einer Lösungsmittellösung einer der Komponenten in Mikrokapseln. Bei der Anwendung bewirkt der ausgeübte Druck einen Bruch derjenigen Mikrokapseln, auf die Druck ausgeübt wird, so daß die Lösung freigesetzt wird. Hierdurch kommen die farbbildenden Komponenten in reaktiven Kontakt und ergeben ein Farbbild, das genau dem Muster des angewandten Drucks entspricht. Auf diese Weise können druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung von Kopien ohne Kohlepapier verwendet werden.

Die reaktiven farbbildenden Komponenten und das Lösungsmittel können in Aufzeichnungsmaterialien auf verschiedene

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 2 -

Weise angeordnet werden. Eine als Übertragungssystem bezeichnete Anordnung besteht darin, daß eine in Mikrokapseln eingeschlossene Lösung einer der farbbildenden Komponenten auf eine Seite eines Blattes (CB-Blatt) und die zweite farbbildende Komponente auf eine Seite eines anderen Blattes (CF-Blatt) aufgetragen werden. Diese beiden Blätter werden dann in einem Mehrfachsatz so angeordnet, daß die beiden Beschichtungen benachbart sind, so daß bei der Druckausübung auf die nicht-beschichtete Seite des CB-Blattes die Lösung freigesetzt und auf das CF-Blatt übertragen wird, wo die Farbbildungsreaktion stattfindet. Der Mehrfachsatz kann außerdem ein oder mehrere Zwischenblätter (CFB-Blätter) aufweisen, die auf einer Seite mit der in Mikrokapseln eingeschlossenen Lösung und auf der anderen Seite mit der zweiten farbbildenden Komponente beschichtet sind. Auf diese Weise können weitere Kopien erhalten werden, wenn man die Blätter so anordnet, daß die Lösung auf die CF- oder CFB-Blätter übertragen werden kann.

In einer anderen Anordnung, die als unabhängiges System bezeichnet wird, werden eine in Mikrokapseln eingeschlossene Lösung einer der farbbildenden Komponenten und die zweite farbbildende Komponente miteinander vermischt und in ein Blatt eingearbeitet oder auf dieselbe Blattseite aufgetragen. Bei der Ausübung von Druck auf das Aufzeichnungsblatt wird die Lösung freigesetzt und kann mit der zweiten farbbildenden Komponente zu einem Farbbild auf dem Blatt reagieren, das dem Muster des angewandten Drucks entspricht.

Sowohl beim unabhängigen als auch beim Übertragungssystem wird normalerweise eine Lösung des chromogenen Materials

218 170

14. 8. 80

B 41 B/218 170

56 780 18

- 3 -

als farbbildende Komponente in Mikrokapseln eingeschlossen, da es den atmosphärischen Einflüssen stärker unterliegt, als der Farentwickler. In der GB-PS 1 337 924 ist jedoch ein Aufzeichnungsmaterial beschrieben, d. h. ein Blatt, auf dem die Farbbildungsreaktion stattfindet, welches eine Beschichtung aus einem wasserunlöslichen, chemisch neutralen Pigment aufweist, auf dem ein praktisch farbloses basisches chromogenes Material adsorbiert ist, das zur Farbbildung bei der Reaktion mit einem Farentwickler befähigt ist. Die Adsorption auf dem Pigment stabilisiert das chromogene Material gegenüber atmosphärischen Einflüssen, so daß das Material als umgekehrtes System eingesetzt werden kann, bei dem der Farentwickler und nicht das chromogene Material als Lösung in Mikrokapseln eingeschlossen ist.

In der GB-PS 1 337 924 sind zwar verschiedene chromogene Materialien genannt, tatsächlich verwendet wird jedoch nur Kristallviolett-lacton (3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid). Diese Verbindung ergibt zwar ein Aufzeichnungsmaterial, das für das umgekehrte System gut geeignet ist, jedoch sind einige Eigenschaften noch verbesserungsbedürftig. Hierzu zählen die Intensität des entwickelten Farbbildes, die Bleichbeständigkeit des Bildes und die Beständigkeit des adsorbierten chromogenen Materials gegenüber Umwelteinflüssen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein blattförmiges Aufzeichnungsmaterial zur Verwendung in einem umgekehrten System bereitzustellen, bei dem die vorstehend genannten Eigenschaften verbessert sind.

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 4 -

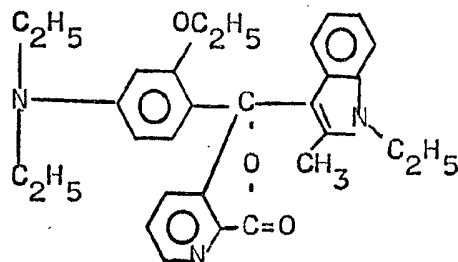
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Eigenschaften des blattförmigen Aufzeichnungsmaterials durch ein neues Material zu verbessern.

Erfindungsgemäß wird ein blattförmiges Aufzeichnungsmaterial bereitgestellt, das auf einer Seite eine Beschichtung aus einem wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigment, auf dem Pyridylblau adsorbiert ist, aufweist.

Die Verwendung von Pyridylblau verleiht dem Aufzeichnungsmaterial erhöhte Beständigkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen und verbesserte Bildintensität sowie Bleichbeständigkeit, während die übrigen Vorteile eines Aufzeichnungsmaterials für das umgekehrte System beibehalten werden.

Pyridylblau ist ein neues, chromogenes Material der folgenden Formel:



und/oder

5-(1-Ethyl-2-methylindol-3-yl)-
5-(4-diethylamino-2-ethoxyphenyl)-
5,7-dihydrofuro(3,4-b)-pyridin-7-on

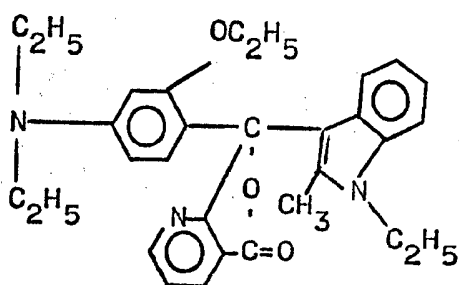
218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 5 -



7-(1-Ethyl-2-methylindol-3-yl)-
7-(4-diethylamino-2-ethoxyphenyl)-
5,7-dihydrofuro(3,4-b)-pyridin-5-on.

Jedes dieser beiden Isomere kann in der chromogenen Zusammensetzung verwendet werden, obwohl das Pyridin-5-on-Isomer bevorzugt ist. Die zur Herstellung von Pyridylblau anwendbaren Verfahren (siehe z. B. GB-PS 1 367 567 und US-PS 3 775 424) ergeben jedoch gewöhnlich ein Isomergemisch, und die Abtrennung der Isomere aus dem Gemisch nach üblichen Methoden (z. B. durch Chromatographieren) ist schwierig, langwierig und kostspielig. Es ist daher zweckmäßig, ein Gemisch zu verwenden und zur Herstellung ein Syntheseverfahren anzuwenden, bei dem die Bedingungen so gewählt werden, daß sie die Bildung des Pyridin-5-on-Isomers begünstigen. Auf diese Weise erhält man ein für das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial geeignetes Gemisch, in dem das wirksamere Pyridin-5-on-Isomer überwiegt. Bei der Reaktion mit einem Farentwickler ergibt Pyridylblau eine blaue Farbe.

Beispiele für wasserunlösliche, im wesentlichen chemisch neutrale Pigmente sind Calciumcarbonat, Zinkoxid, Bariumsulfat, Titandioxid, Bariumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumoxid, Magnesiumtitanat und Zinksulfid. Hierbei ist Calciumcarbonat bevorzugt.

218 170

14. 8. 80

GZ 56 780 18

B 41 M/218 170

- 6 -

Für Übertragungssysteme wird das blattförmige Aufzeichnungsmaterial als solches als CF-Blatt verwendet, oder aber man beschichtet die andere Seite mit einer unter Druck zerbrechlichen, in Mikrokapseln eingeschlossenen Lösung eines Farbentwicklers, um ein CFB-Blatt zu erhalten.

Für unabhängige Systeme wird eine unter Druck zerbrechliche, in Mikrokapseln eingeschlossene Lösung eines Farbentwicklers auf dieselbe Seite aufgetragen oder innerhalb des Blattes, vorzugsweise innerhalb des Überzuges, verteilt.

Das erfindungsgemäße blattförmige Aufzeichnungsmaterial weist einen Kunststoff vorzugsweise auf einem Papierträger auf.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung des blattförmigen Aufzeichnungsmaterials, bei dem man Pyridylblau auf einem wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigment adsorbiert und die erhaltene Formulierung auf ein Blatt aufbringt.

Das Verfahren zum Adsorbieren von Pyridylblau auf dem Pigment ist nicht kritisch, jedoch muß das Pyridylblau in farblosem Zustand auf dem Pigment adsorbiert werden. Anwendbare Verfahren bestehen z. B. darin, daß man eine Lösung von Pyridylblau durch ein Bett des Pigments wie in einem chromatographischen Verfahren leitet oder Pyridylblau aus einer Lösung in Gegenwart des Pigments nach einem herkömmlichen Ausfällungsverfahren ausfällt. Beispiele für derartige Verfahren sind das Verdünnen einer Pyridylblaulösung mit einem Nicht-Lösungsmittel für Pyridylblau, das mit der Lösung mischbar ist, die chemische Neutralisation einer sauren wäßrigen Lö-

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 7 -

sung von Pyridylblau, das Abkühlen einer heißen Lösung von Pyridylblau und das Abdampfen des Lösungsmittels aus einer Pyridylblaulösung. Alle diese Verfahren ergeben ein wasserunlösliches, im wesentlichen chemisch neutrales Pigment, auf dem Pyridylblau adsorbiert ist und das als solches Gegenstand der Erfindung ist.

Eine das Pigment, auf dem Pyridylblau adsorbiert ist, enthaltende Formulierung ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Sie wird nach einem bekannten Beschichtungsverfahren für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien auf das Blatt aufgebracht. Beispielsweise kann man einen Mayer-Stab oder eine Luftrakel verwenden.

Die Formulierung selbst ist normalerweise wäbrig und enthält einen geeigneten Binder, z. B. einen Styrol-Butadien-Latex und/oder Stärke. Außerdem kann sie geringe Mengen herkömmlicher Papierbeschichtungsbestandteile, z. B. Netzmittel und Antischaummittel, enthalten.

Weitere erfindungsgemäß anwendbare Beschichtungsformulierungen und Beschichtungsverfahren sind in den US-PS 3 627 581, 3 775 424 und 3 853 869 beschrieben. Bei der Anwendung der Lehren dieser Patente auf das erfindungsgemäße Verfahren sollte jedoch berücksichtigt werden, daß bei einem in einem Übertragungssystem zu verwendenden Aufzeichnungsmaterial die Formulierung, die ein Pigment mit darauf adsorbiertem Pyridylblau enthält, auf das CF-Blatt oder die CF-Seite eines CFB-Blattes aufgetragen werden sollte. Andererseits sollte die in Mikrokapseln eingeschlossene Lösung des Farbentwicklers auf das CB-Blatt oder die CB-Seite eines CFB-Blattes aufgetragen werden. Wie bereits erwähnt, ist dies die umgekehrte Anord-

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 8 -

nung, als sie normalerweise bei druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien angetroffen wird.

Falls das blattförmige Aufzeichnungsmaterial in einem unabhängigen System verwendet werden soll, bei dem beide farbbildenden Komponenten in der Beschichtung enthalten sind, sollte die Beschichtungsformulierung auch die in Mikrokapseln eingeschlossene Lösung eines Farhentwicklers enthalten.

Als Farhentwickler eignen sich die für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bekannten Substanzen, jedoch müssen sie befähigt sein, sich in einem Lösungsmittel zu lösen und die Farbe von Pyridylblau zu entwickeln. Spezielle Beispiele für Farhentwickler sind saure Novolakharze, wie p-Phenylphenol-Formaldehydharz und p-Octylphenol-Formaldehydharz.

Als Lösungsmittel für den sauren Kunstharz-Farhentwickler eignen sich ebenfalls die für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bekannten Verbindungen. Spezielle Beispiele sind Dibenzylether, Magnaflux-Öl, d. h. ein gesättigtes Kohlenwasserstofföl mit einem Destillationsbereich von 187 bis 260 °C, Benzylbenzoat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentadiol-diisobutytrat (XIB; US-PS 4 027 065), Dibutylphthalat, 1,2,4-Trimethylbenzol, Ethyldiphenylmethan (US-PS 3 996 405), C₁₁-C₁₂-Alkylbenzole und Isopropylbiphenyl (US-PS 3 627 581). Am meisten bevorzugt ist ein Lösungsmittelgemisch aus Dibenzylether und Magnaflux-Öl.

Die für die Lösung des sauren Kunstharz-Farhentwicklers verwendeten Mikrokapseln können z. B. aus Gelatine (US-PS 3 041 289), einem Harnstoff-Formaldehydharz (US-PS 4 001 140), einem mit Resorcin-Formaldehydharz gefüllten Polyvinylalkohol

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 9 -

(US-PS 3 755 190) oder verschiedenen Melamin-Formaldehydharzen (US-PS 4 100 103) hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein druckempfindlicher Mehrfachsatz, der ein vorstehend beschriebenes blattförmiges Aufzeichnungsmaterial enthält.

Ausführungsbeispiel

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

Herstellung von Pyridylblau

Chinolinsäureanhydrid (0,21 Mol) und 1-Ethyl-2-methylindol (0,33 Mol) werden in einem Kolben 3 Stunden bei 65 bis 70 °C vermischt. Das Reaktionsgemisch wird dann abgekühlt und mit Benzol (Chlorbenzol) gewaschen, wobei (1-Ethyl-2-methylindol-3-yl)-(3-carboxypyridin-2-yl)-keton und sein Isomer (0,19 Mol) erhalten werden.

(1-Ethyl-2-methylindol-3-yl)-(3-carboxypyridin-2-yl)-keton und sein Isomer (zusammen 58,0 g; 0,188 Mol) werden 2 Stunden bei 60 bis 65 °C mit N,N-Diethyl-m-phenetidid (35,3 g; 0,188 Mol) und Acetanhydrid (250 ml) gerührt. Hierauf gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser (500 ml) und hydrolysiert das Acetanhydrid durch langsame Zugabe von 29prozentigem Ammoniumhydroxid (450 ml). Nach 2stündigem Rühren wird der erhaltene Feststoff filtriert und mit Wasser, 40 % Methanol/Wasser (200 ml) und Petrolether (Kp. 60 bis 110 °C; 50 ml) gewaschen. Der Feststoff wird dann in einem Ofen bei 75 °C

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 10 -

bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei ein 9:1-Gemisch aus 7-(1-Ethyl-2-methylindol-3-yl)-7-(4-diethylamino-2-ethoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro(3,4)pyridin-5-on und 5-(1-Ethyl-2-methylindol-3-yl)-5-(4-diethylamino-2-ethoxyphenyl)-5,7-dihydro(3,4-b)pyridin-7-on (80,5 g; 9/ %; F. 134 bis 137 °C) erhalten wird.

Beispiel 2

Herstellung eines Pyridylblau-CF-Aufzeichnungsblattes

(a) 1 g Pyridylblau wird in 150 ml Aceton gelöst, worauf man 70 g gefälltes Calciumcarbonat, 20 g Cabolite 100-Harnstoff-Formaldehydharz-Pigment (US-PS 3 988 522) und 10 g Zinkoxid (Green Seal 8 von der New Jersey Zinc Co.) zumischt und die erhaltene Dispersion in einem Abzug trocknet.

(b) Das Produkt aus Stufe (a) wird dann mit den folgenden Bestandteilen zu einer Beschichtungsmasse verarbeitet:

	Gewichtsteile		Trocken-
	naß	trocken	gewicht,
			%
Produkt aus Stufe (a)	84	84	83,4
Penford Gum 260 (modifizierte Maisstärke)	100	10	9,9
Dow Latex 620 (carboxylierter Styrol- Butadien-Latex)	12	6	6,0
Tamol 731 (25prozentige Lösung des Natriumsalzes einer poly- meren Carbonsäure)	3	0,75	0,7
Wasser	<u>250</u>		
	449	<u>100,75</u>	<u>100</u>

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 11 -

(c) Die erhaltene Formulierung wird mit einem Mayer-Stab Nr. 12 auf ein gebundenes 15,42-kg-Papier aufgetragen und anschließend getrocknet. Das Trockenüberzugsgewicht beträgt etwa 2,04 kg pro Ries von 500 Blättern mit einer Größe von 63,5 x 96,5 cm.

Beispiel 3

Herstellung eines CVL-CF-Aufzeichnungsblattes

Das Verfahren der Stufen (a), (b) und (c) von Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch verwendet man Kristallviolett-lacton anstelle von Pyridylblau.

Beispiel 4

Alternative Herstellung eines Pyridylblau-CF-Aufzeichnungsblattes

(a) 300 g Pyridylblau, 600 g Calciumcarbonat, 300 g Penford Gum 230 (modifizierte Maisstärke) mit einem Feststoffgehalt von 10 %, 30 g Tamol 731 mit einem Feststoffgehalt von 25 % und 1200 g Wasser werden zusammen mit einigen Tropfen Octanol als Antischaummittel 45 Minuten in einer Mühle gemahlen.

(b) Das Produkt aus Stufe (a) wird dann mit den folgenden Bestandteilen zu einer Beschichtungsmasse verarbeitet:

	Gewichtsteile		Trockenge-
	naß	trocken	wicht, %
Produkt aus Stufe (a)	6,3	2,0	3,0
Calciumcarbonat	43,4	43,4	65,8
Ansilex-Ton (US-PS 3 586 523)	9,9	9,9	15,0

218 170 . 14.8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 12 -

Penford Gum 230	66,0	6,6	10,0
Dow Latex 620	8,0	4,0	6,0
Calgon T	0,1	0,1	0,1
(gescholzenes Natron-Zink- phosphat-Glaspulver)			
Wasser	110,3		
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	244,0	66,0	99,9

Feststoffgehalt der
Beschichtung

27 %

Viskosität

58 cP

(c) Die erhaltene Formulierung wird mit einer Luftrakel auf ein 15,42-kg-Papier aufgetragen und anschließend getrocknet. Das Trockenüberzugsgewicht beträgt etwa 2,04 kg pro Ries von 500 Blättern mit einer Größe von 63,5 x 96,5 cm.

Beispiel 5

Alternative Herstellung eines CVL-CF-Aufzeichnungsblattes

Das Verfahren der Stufen (a), (b) und (c) von Beispiel 4 wird wiederholt, jedoch verwendet man Kristallviolett-lacton anstelle von Pyridylblau und 300 g Zinkresinat anstelle von 300 g Calciumcarbonat in Stufe (a).

Der Feststoffgehalt der Beschichtung beträgt 27 % und die Viskosität der Formulierung 57 cP.

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 13 -

Beispiel 6

Herstellung von sauren Kunstharz-CB- und CFB-Blättern

(a) 1200 g p-Phenylphenolharz (PPP-Harz) werden in 3200 g Dibenzylether und 1600 g Magnaflux-Öl in der Wärme unter Rühren gelöst. 200 g EMA 31 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat mit einem Molekulargewicht von 75 000 bis 90 000) werden in 1800 g entsalztem Wasser unter Erwärmen und Rühren gelöst. Die erhaltene EMA-Lösung wird mit 6000 g entsalztem Wasser verdünnt und mit 20-prozentiger Natronlauge auf einen pH von 4,0 eingestellt. Die Öllösung des PPP-Harzes wird dann mit einem Cowles-Löser bei 25 °C in der EMA-Lösung emulgiert. Die Emulgierung wird solange fortgeführt, bis eine mittlere Öltropfengröße von etwa 2 µm erreicht ist und die Gesamt-Tropfengrößenverteilung etwa 0,5 bis 15 µm beträgt. Die erhaltene Emulsion wird dann in ein Wasserbad von 55 °C überführt, worauf man unter schnellem Rühren 1000 g 80prozentiges Resloom 714 (verethertes Methylolmelamin), das mit 1000 g entsalztem Wasser verdünnt ist, zugibt. Das erhaltene Gemisch wird 2 Stunden unter konstantem Rühren bei 55 °C gehalten, um eine Kapselbildung zu bewirken. Nach 2 Stunden läßt man die Temperatur langsam auf Raumtemperatur kommen. Das Rühren wird dann weitere 16 Stunden fortgeführt.

(b) Die in Mikrokapseln eingeschlossene Lösung von PPP wird hierauf mit den folgenden Bestandteilen zu einer Beschichtungsmasse verarbeitet:

218 170

14. 8.80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 14 -

	Gewichtsteile naß	Trockenge- trocken	wicht, %
Kapseln aus Stufe (a)	26,60	12,50	71,4
Gerüststärke	3,20	3,12	17,9
Stayco S-Stärke	6,30	0,63	3,6
Dow-Latex 638 (carboxylierter Styrol-Buta- dien-Latex)	2,50	1,25	7,1
Wasser	26,40		
	65,00	17,50	100,00
Feststoffgehalt der Beschichtung		27 %	
Viskosität		68 cP	

(c) Die erhaltene Formulierung wird mit einer Luftrakel auf einen 15,42-kg-Papierträger aufgebracht und anschließend getrocknet. Das Trockenüberzugsgewicht beträgt etwa 1,7 kg pro Ries von 500 Blättern mit einer Größe von 63,5 x 96,5 cm. Außerdem wird die Formulierung auf die Rückseite von Aufzeichnungsblättern aufgetragen, die nach dem Verfahren der Beispiele 4 und 5 erhalten worden sind, um CFB-Blätter herzustellen.

Beispiel 7

Herstellung eines anderen sauren Kunstharz-CB-Blattes

(a) Eine Öllösung von 1400 g p-Octylphenolharz (POP) in 3200 g Dibenzylether und 1600 g Magnaflux-Öl wird unter ausreichendem Erwärmen und Rühren hergestellt. Die Öllösung wird dann gemäß Stufe (a) von Beispiel 6 in Mikrokapseln eingeschlossen. Hierauf wiederholt man das Verfahren der

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 15 -

Stufen (b) und (c) von Beispiel 6, wobei jedoch 27,30 anstelle von 26,60 Gewichtsteilen (naß) der POP-Kapseln aus Stufe (a) verwendet werden. Außerdem werden aus der Formulierung nur CB-Blätter hergestellt.

Beispiel 8

Vergleich von Pyridylblau- und CVL-Aufzeichnungsblättern

Pyridylblau- und Kristallviolett-lacton-Aufzeichnungsblätter werden einem Schreibmaschinen-Intensitätstest unterzogen, bei dem ein Standardmuster auf einen Mehrfachsatz getippt wird, der ein CF- und CB-Blatt sowie gegebenenfalls ein dazwischenliegendes CFB-Blatt umfaßt. Das dem Muster entsprechende gefärbte Druckbild wird somit auf dem CF-Blatt oder der CF-Seite eines CFB-Blattes erzeugt. Die Intensität des Bildes wird mit Hilfe eines Opazimeters bestimmt.

Die Intensität ist ein Maß für die Farbentwicklung und wird als Prozentverhältnis der Reflexion des Druckbildes zu der des nicht-bedruckten Bereiches (I/I_0) ausgedrückt. Ein hoher Wert bedeutet geringe Farbentwicklung, und ein niedriger Wert bedeutet starke Farbentwicklung.

Zum Vergleich der Pyridylblau- und CVL-Aufzeichnungsblätter werden die folgenden Intensitäten bestimmt:

A - Ursprüngliche Intensität; d. h. die Intensität eines Druckbildes 24 Stunden nach seiner erstmaligen Entwicklung;

B - Intensität des Bildes, nachdem es ausgesetzt worden ist

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18.

- 16 -

- (i) dem Licht von Leuchtstoffröhren
- (ii) natürlichem Sonnenlicht
- (iii) normalen Umweltbedingungen oder
- (iv) dem Inneren eines Ofens;

C - Intensität eines auf einem Blatt erzeugten Bildes, das vorher ausgesetzt worden ist

- (i) dem Licht von Leuchtstoffröhren
- (ii) natürlichem Sonnenlicht
- (iii) den Umwelteinflüssen oder
- (iv) dem Inneren eines Ofens.

Die Vorrichtung für die Beleuchtungstests umfaßt eine Lichtkammer, die eine Reihe von 18 Tageslicht-Leuchtstoffröhren (Länge 53,3 cm; 13 Watt) an zentralen 2,5 cm-Trägern senkrecht befestigt enthält. Die bedruckten bzw. nicht-bedruckten Blätter werden 48 Stunden in einem Abstand von 2,5 bis 3,8 cm von den Lampen aufgestellt. Das Bedrucken erfolgt mit einer IBM-Executive-Schreibmaschine unter Verwendung einer Doppelkreuz-Type.

Das Belichten der bedruckten oder nicht-bedruckten Blätter mit natürlichem Sonnenlicht erfolgt dadurch, daß man sie 48 Stunden an ein Südfenster stellt. Das Bedrucken geschieht mit einer IBM Memory-Schreibmaschine unter Verwendung einer X-Type.

Um die bedruckten oder nicht-bedruckten Blätter den Umweltbedingungen auszusetzen, hängt man sie 7 bis 9 Wochen an eine Laborwand, wo sie der Luft, der natürlichen und künstlichen Raumbelichtung, der Lufttemperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt ausgesetzt sind. Das Bedrucken erfolgt mit einer

IBM-Selectric-Schreibmaschine unter Verwendung einer Sperrtaste.

Die Behandlung der Blätter im Ofen wird 3 Wochen bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt. Das Bedrucken erfolgt mit einer IBM-Executive-Schreibmaschine unter Verwendung einer Doppelkreuz-Type.

Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

<u>Saures Kunstharz-</u> <u>blatt</u>	<u>Aufzeichnungs-</u> <u>blatt</u>	<u>A</u>	<u>B(i)</u>	<u>C(i)</u>
Beispiel 6-CB	Beispiel 4-CF	38	48	55
Beispiel 6-CB	Beispiel 5-CF	51	74	78
Beispiel 6 und Beispiel 4-CFB	Beispiel 6 und Beispiel 4-CFB	49	51	56
Beispiel 6 und Beispiel 5-CFB	Beispiel 6 und Beispiel 5-CFB	52	68	75
		<u>A</u>	<u>B(ii)</u>	<u>C(ii)</u>
Beispiel 6-CB	Beispiel 2-CF	40	41	65
Beispiel 7-CB	Beispiel 2-CF	52	53	75
Beispiel 6-CB	Beispiel 3-CF	40	52	88
Beispiel 7-CB	Beispiel 3-CF	56	74	96
		<u>A</u>	<u>B(iii)</u>	<u>C(iii)</u>
Beispiel 6-CB	Beispiel 4-CF	33	38	48
Beispiel 7-CB	Beispiel 4-CF	44	56	54
Beispiel 6-CB	Beispiel 5-CF	34	45	72
Beispiel 7-CB	Beispiel 5-CF	57	73	89

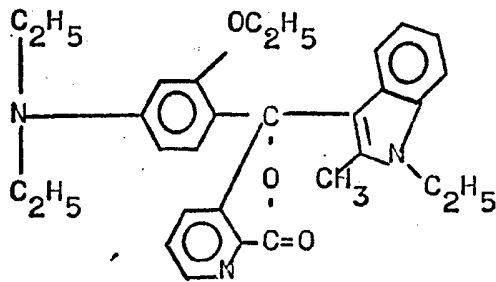
7 Wochen

		A	B(iii)	C(iii)
9 Wochen				
Beispiel 6-CB	Beispiel 4-CF	32	42	44
Beispiel 6-CB	Beispiel 5-CF	34	54	76
Beispiel 6 und Beispiel 4-CFB	Beispiel 6 und Beispiel 4-CFB	33	42	45
Beispiel 6 und Beispiel 5-CFB	Beispiel 6 und Beispiel 5-CFB	35	55	76
		A	B(iv)	C(iv)
Beispiel 6-CB	Beispiel 4-CF	40	49	52
Beispiel 6-CB	Beispiel 5-CF	48	49	75
Beispiel 6 und Beispiel 4-CFB	Beispiel 6 und Beispiel 4-CFB	48	45	51
Beispiel 6 und Beispiel 5-CFB	Beispiel 6 und Beispiel 5-CFB	51	51	68

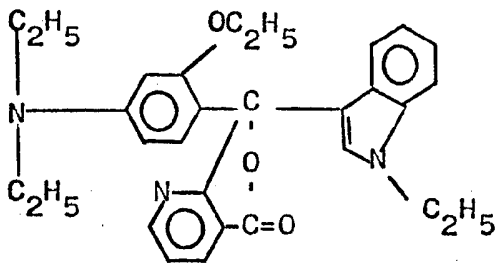
Die Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäße blattförmige Aufzeichnungsmaterial bei derselben Konzentration eine wesentliche Verbesserung gegenüber den bekannten Aufzeichnungsmaterialien ermöglicht, die Kristallviolett-lacton verwenden. Insbesondere die Beständigkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen und die Fähigkeit zur Erzeugung eines Bildes von erhöhter Intensität und Bleichbeständigkeit werden verbessert.

Erfindungsanspruch

1. Blattförmiges Aufzeichnungsmaterial, gekennzeichnet dadurch, daß es auf einer Seite eine Beschichtung aus einem wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigment aufweist, auf dem ein chromogenes Material der Formel



und/oder



adsorbiert.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Pigment Calciumcarbonat ist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die andere Seite des Blattes eine Beschichtung aus einer unter Druck zerbrechlichen, in Mikrokapseln eingeschlossenen Lösung eines Farmentwicklers aufweist.

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 20 -

4. Aufzeichnungsmaterial nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß eine unter Druck zerbrechliche, in Mikrokapseln eingeschlossene Lösung eines Farbentwicklers auf dieselbe Seite des Blattes aufgebracht ist oder in diesem verteilt ist.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Punkt 3 oder 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Farbentwickler ein saures Novolakharz ist.
6. Aufzeichnungsmaterial nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das Harz ein p-Phenylphenol-Formaldehydharz oder ein p-Octylphenol-Formaldehydharz ist.
7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß das Blatt einen Papierträger aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung eines blattförmigen Aufzeichnungsmaterials, gekennzeichnet dadurch, daß man ein chromogenes Material gemäß Punkt 1 auf einem wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigment adsorbiert und dann eine Formulierung, die das erhaltene Pigment enthält, auf ein Blatt aufträgt.
9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Beschichtung mit einem Mayer-Stab oder einer Luftrakel erfolgt.
10. Verfahren nach Punkt 8 oder 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Formulierung ein Bindemittel enthält.

218 170

14. 8. 80

B 41 M/218 170

56 780 18

- 21 -

11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Bindemittel Stärke ist.
12. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Bindemittel ein Styrol-Butadien-Latex ist.
13. Druckempfindlicher Mehrfachsatz, gekennzeichnet dadurch, daß er ein blattförmiges Aufzeichnungsmaterial nach einem der Punkte 1 bis 7 aufweist.
14. Wasserunlösliches, im wesentlichen chemisch neutrales Pigment, gekennzeichnet dadurch, daß auf ihm ein chromogenes Material gemäß Punkt 1 adsorbiert ist.
15. Beschichtungsmasse, gekennzeichnet dadurch, daß sie ein wasserunlösliches, im wesentlichen chemisch neutrales Pigment, auf dem ein chromogenes Material gemäß Punkt 1 adsorbiert ist, enthält.