



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
 Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

643 782

(21) Gesuchsnummer: 11532/79

(22) Anmeldungsdatum: 28.12.1979

 (30) Priorität(en): 29.12.1978 US 000365
 05.06.1979 US 045768

(24) Patent erteilt: 29.06.1984

 (45) Patentschrift
 veröffentlicht: 29.06.1984

 (73) Inhaber:
 Appleton Papers Inc., Appleton/WI (US)

 (72) Erfinder:
 Bruce Wilford Brockett, Appleton/WI (US)

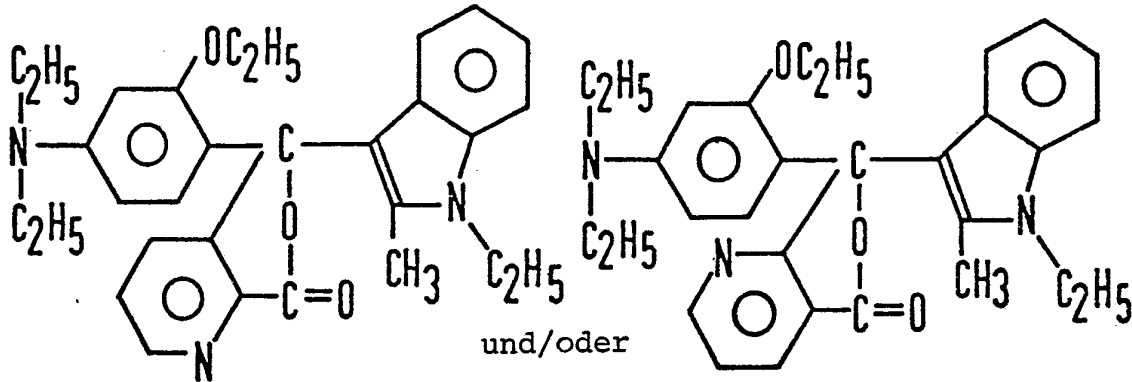
 (74) Vertreter:
 Andrew Kerr, Arlesheim

(54) Druckempfindliches Umdruckblatt.

(57) Ein Bedruckung empfangendes Blatt für die Verwendung bei druckempfindlichen Kopiersystemen, wobei dieses Blatt eine Beschichtung aus einem wasserunlöslichen im wesentlichen chemisch neutralen Pigment aufweist, an welchem 7-(1-Äthyl-2-methylindol-3-yl)-7-(4-diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro-(3,4-b)-pyridin-5-on und/oder 5-(1-Äthyl-2-methylindol-3-yl)-5-(4-diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro-(3,4-b)-pyridin-7-on adsorbiert ist. Das Blatt zeigt eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber atmosphärischen schlechten Einflüssen und ergibt ein Bild mit verbesserter Intensität und Ausbleichungswiderstandsfähigkeit.

PATENTANSPRÜCHE

1. Druckempfindliches, Bedruckung annehmendes Blatt, dadurch gekennzeichnet, dass es auf einer Seite eine Be-



trägt.

2. Druckempfindliches Umdruckblatt gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment Calciumcarbonat ist.

3. Druckempfindliches Umdruckblatt gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die andere Seite dieses Blattes eine Beschichtung mit mikroverkapselten Lösungen, welche sich in durch Druck zerreisbaren Mikrokapiteln befinden und welche einen Farbtwickler enthalten, aufweist.

4. Ein druckempfindliches Umdruckblatt gemäss einem der Patentansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine mikroverkapselte Lösung, die sich in durch Druck zerreisbaren Mikrokapiteln befindet und welche einen Farbtwickler enthält, auf die gleiche Seite aufgebracht ist oder im Blatt verteilt ist.

5. Ein druckempfindliches Umdruckblatt gemäss einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbtwickler ein saures Novolackharz ist.

6. Ein druckempfindliches Umdruckblatt gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz ein p-Phenylphenolformaldehydharz oder ein p-Octylphenolformaldehydharz ist.

schichtung mit einem wasserunlöslichen und im wesentlichen chemisch neutralen Pigment aufweist und adsorbiert auf diesem Pigment ein chromogenes Material der Formel

7. Druckempfindliches Umdruckblatt gemäss einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Blatt um ein Blatt auf Papierbasis handelt.

8. Verfahren zur Herstellung eines durch Druckeinwirkung zu bedruckenden Blattes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein chromogenes Material, wie es in Anspruch 1 definiert ist, auf einem wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigment adsorbiert und sodann eine Formulierung, welche das so erhaltene Pigment enthält, in Form einer Beschichtung auf einer Seite eines Blattes aufbringt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit einem Beschichtungsstab oder mittels einer Luftpaltdüse erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung ein Bindemittel enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel Stärke ist.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel Styrol-butadienlatex ist.

13. Druckempfindliche Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein zu bedruckendes Blatt enthält, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert wurde.

Die vorliegende Erfindung betrifft Bedruckung aufnehmende Blätter und Verfahren zu deren Herstellung und ebenso eine druckempfindliche Zusammensetzung, welche dieses Blatt enthält.

Die farbbildenden Systeme, die bei druckempfindlichen Umdruckmaterialien angewandt werden, verwenden im allgemeinen ein im wesentlichen farbloses chromogenes Material, einen Farbtwickler, der mit dem chromogenen Material reagieren kann, um eine Farbe zu bilden, und ebenso ein Lösungsmittel, in welchem die Farbbildungsreaktion stattfinden kann. Die reaktiven Komponenten des farbbildenden Systems werden voneinander getrennt gehalten bis zu deren Verwendungszeitpunkt, und dies wird normalerweise erreicht, indem man eine Lösungsmittellösung einer der beiden Materialien durch Mikroverkapselung isoliert. Bei Benutzung dieser Mikrokapiteln, die einem derartigen Druck ausgesetzt werden, und dementsprechend führt dies zur Freisetzung der Lösungsmittellösung. Dies erlaubt sodann, dass beide farbbildenden Komponenten miteinander in reaktiven Kontakt

gebracht werden und ein gefärbtes Bild ergeben, welches exakt dem Muster des angewandten Druckes entspricht. In dieser Weise können druckempfindliche Umdruckmaterialien angewandt werden, um Kopien zur Verfügung zu stellen, ohne dass irgendwelches Kohlepapier notwendig ist.

Die reaktiven farbbildenden Komponenten und das Lösungsmittel können auf dem Umdruckmaterial in einer Anzahl von Wegen angeordnet werden. Bei einer Ausführungsform, die als Übertragungssystem bezeichnet wird, wird eine mikroverkapselte Lösung einer der beiden farbbildenden Komponenten auf eine Seite eines Blattes (das CB-Blatt) aufgetragen und die zweite der farbbildenden Komponenten wird auf eine Seite eines anderen Blattes (das CF-Blatt) aufgetragen. Das Paar der Blätter wird sodann in einer Zusammensetzung derart angeordnet, dass ihre Beschichtungen in druckgebendem Kontakt miteinander stehen, so dass bei Anwendung von Druck auf die unbeschichtete Seite des CB-Blattes die Lösung freigesetzt wird und auf die bedruckungsempfangende Seite des CF-Blattes übertragen wird und so zur farbbildenden Reaktion führt, die darauf stattfindet.

det. Die Zusammensetzung kann gegebenenfalls ein oder mehrere Zwischenblätter (CFB-Blätter) enthalten, welche die Beschichtung mit der mikroverkapselten Lösung auf der einen Seite und eine Beschichtung der zweiten farbbildenden Komponente auf der anderen Seite tragen. Auf diese Weise können weitere Kopien erhalten werden, sobald die Blätter in geeigneter Weise angeordnet sind, so dass die Lösung auf die zu bedruckenden CF- oder CFB-Blätter übertragen wird.

In einer anderen Ausführungsform, welche als in sich geschlossenes System bezeichnet wird, wird eine mikroverkapselte Lösung einer der farbbildenden Komponenten und die zweite farbbildende Komponente miteinander vermischt und in ein gleiches Blatt oder gemeinsam auf die gleiche Seite eines Blattes aufgebracht. Bei Anwendung von Druck auf das die Bedruckung empfangende Blatt wird die Lösung freigesetzt, und sie reagiert mit der zweiten farbbildenden Komponente, so dass ein gefärbtes Bild auf dem Blatt erhalten wird, welches dem Muster des angewandten Druckes entspricht.

In beiden, nämlich dem Übertragungs- und dem in sich geschlossenen System, ist die farbbildende Komponente, welche in Form einer Lösung mikroverkapselt ist, üblicherweise das chromogene Material, weil dieses üblicherweise stärker der atmosphärischen Zersetzung unterliegt als der Farmentwickler. Es wurde jedoch in letzter Zeit in der britischen Patentschrift Nr. 1 337 924 ein zu bedruckendes Blatt beschrieben, d. h. ein Blatt, auf welchem die Farbbildungsreaktion stattfindet, welches eine Beschichtung mit einem wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigment aufweist, auf welchem ein im wesentlichen farbloses basisches chromogenes Material adsorbiert ist, welches fähig ist eine Farbe zu bilden, wenn es mit einem Farmentwickler reagiert. Die Adsorption auf dem Pigment stabilisiert im wesentlichen das chromogene Material gegenüber atmosphärischen Zersetzungen, und dementsprechend erlaubt es, dass dieses Blatt in einem umgekehrten System angewandt wird, bei welchem der Farmentwickler und nicht das chromogene

Material in einer mikroverkapselten Lösungsmittellösung vorliegt.

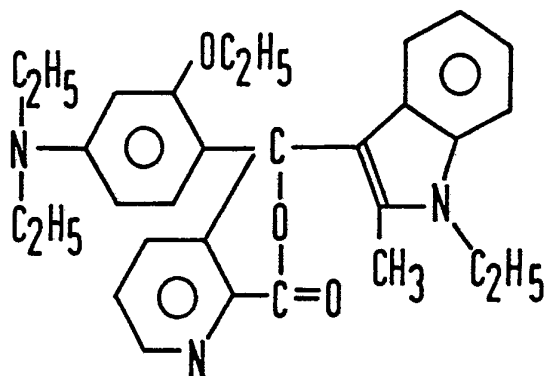
Obwohl andere Materialien erwähnt werden, ist das einzige chromogene Material, welches effektiv bei den Bedruckung empfangenden Blättern der britischen Patentschrift Nr. 1 337 924 verwendet wird, Kristallviolett-lacton (3,3-bis-p-Dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid). Die Anwendung dieses Materials führt zu einem Blatt, welches ausserordentlich gut geeignet ist für die Verwendung in inversen Systemen, welches jedoch eine Anzahl von Eigenschaften aufweist, die noch immer eine Verbesserung erfordern. Derartige Eigenschaften sind die Intensität des gebildeten gefärbten Bildes (Bildintensität), die Fähigkeit des Bildes zur Widerstandsfähigkeit gegen Ausbleichung (Ausbleich-Widerstandsfähigkeit) und die Fähigkeit des adsorbierten chromogenen Materiales, der atmosphärischen Zusammensetzung zu widerstehen.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Bedruckung empfangendes Blatt zur Verfügung zu stellen, welches geeignet ist zur Anwendung in einem inversen System und welches Verbesserungen aufweist gegenüber den oben erwähnten Eigenschaften.

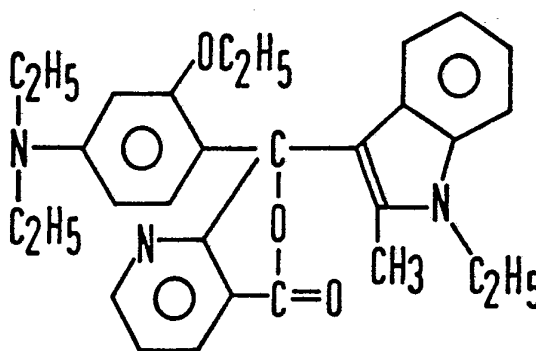
Gemäss der vorliegenden Erfindung wird ein Bedruckung empfangendes Blatt zur Verfügung gestellt, welches auf einer Seite eine Beschichtung mit einem wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigment aufweist, welches Pyridylblau darauf adsorbiert enthält.

Die Verwendung von Pyridylblau verleiht dem die Bedruckung empfangenden Blatt der vorliegenden Erfindung eine Verbesserung bezüglich seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber negativen atmosphärischen Einflüssen und eine Fähigkeit zur Herstellung eines Bildes von besserer Intensität und Ausbleichungswiderstandsfähigkeit, während alle Vorteile eines Bedruckung empfangendes Blattes für die Verwendung in einem inversen System erhalten bleiben.

Pyridylblau selbst ist ein neuartiges chromogenes Material, welches die folgende Formel aufweist:



und/oder



5-(1-Äthyl-2-methylindol-3-yl)-5-(4-diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro-(3,4-b)-pyridin-7-on
7-(1-Äthyl-2-methylindol-3-yl)-7-(4-diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro-(3,4-b)-pyridin-5-on.

Jedes der beiden Isomere kann bei der chromogenen Zusammensetzung angewandt werden, jedoch ist das Pyridin-5-on-Isomer wirksamer. Das Verfahren, welches zur Synthese von Pyridylblau (siehe beispielsweise die britische Patentschrift Nr. 1 367 567 und die US-Patentschrift Nr. 3 775 424) liefert jedoch üblicherweise eine Mischung von Isomeren, und die Abtrennung eines Isomeren aus der Mischung mit-

tels konventioneller Techniken (beispielsweise durch Chromatographie) ist schwierig und zeitraubend und auf kommerzieller Basis kostspielig. Es ist dementsprechend günstiger eine Mischung anzuwenden und für die Herstellung ein synthetisches Verfahren anzuwenden, bei welchem die Bedingungen derartig ausgewählt werden, um die Bildung des Pyridin-5-on-Isomeren zu begünstigen. In dieser Weise kann eine Mischung zur Anwendung bei einem Bedruckung empfangenden Blatt erhalten werden, bei welchem das wirksamere Pyridin-5-on-Isomer überwiegt. Wenn es mit einem Farmentwickler umgesetzt wird, erzeugt Pyridylblau eine blaue Farbe.

Beispiele von wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigmenten schliessen Calciumcarbonat, Zinkoxid, Bariumsulfat, Titanoxid, Bariumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumoxid, Magnesiumtitanat und Zinksulfid ein. Calciumcarbonat ist jedoch bevorzugt.

Für ein Übertragungssystem wird das Bedruckung empfangende Blatt als solches als CF-Blatt angewandt oder es wird auf der anderen Seite mit einer Lösung, welche mikroverkapselt ist und wobei diese Mikro kapseln durch Druck zerreibbar sind und einen Farmentwickler enthalten, beschichtet, wodurch man ein CFB-Blatt erhält.

Für ein in sich selbst geschlossenes System wird eine mikroverkapselte Lösung, welche in durch Druck zerreibbaren Mikro kapseln angeordnet ist und welche einen Farmentwickler enthält, auf die gleiche Seite des Blattes aufgetragen oder in diesem Blatt verteilt, und zwar vorzugsweise in seiner Beschichtung.

Das Bedruckung empfangende erfindungsgemässe Blatt weist eine Kunststoffbasis oder vorzugsweise eine Papierbasis auf.

Gemäss der vorliegenden Erfindung wird ebenso ein Verfahren zur Herstellung von Bedruckung empfangenden Blättern zur Verfügung gestellt, welches Pyridylblau adsorbiert auf einem wasserunlöslichen, im wesentlichen chemisch neutralen Pigment enthält und wobei eine Beschichtung mit einer Formulierung des so erhaltenen Pigmentes auf einem Blatt erfolgt.

Methoden, welche angewandt werden können, schliessen diejenigen ein, dass man eine Lösung von Pyridylblau durch ein Bett des Pigmentes hindurchtreten lässt wie in einem chromatographischen Prozess und auch die Niederschlagung von Pyridylblau aus Lösung in Gegenwart des Pigmentes durch irgendeine der vielen Niederschlagung einleitenden Techniken nach dem Stand der chemischen Technik bekannt sind. Beispiele für derartige Techniken sind beispielsweise die Verdünnung von Pyridylblaulösungen mit einem lösungsmischbaren Lösungsmittel freien Pyridylblau, chemische Neutralisation einer sauren wässrigen Lösung von Pyridylblau, Kühlung einer heissen Lösung von Pyridylblau und Abdampfung des Lösungsmittels aus einer Lösung von Pyridylblau. Alle diese Verfahrensweisen stellen ein wasserunlösliches, im wesentlichen chemisch neutrales Pigment zur Verfügung, welches Pyridylblau darauf adsorbiert, trägt.

Eine Formulierung, welche das Pigment mit Pyridylblau darauf adsorbiert enthält, wird auf das Blatt durch Beschichtung aufgebracht, und zwar nach irgendeinem der gut bekannten Beschichtungsverfahren, die bei der Herstellung von druckempfindlichen Umdruckmaterialien angewandt werden. Beispielsweise wird ein Drahtbeschichtungsstab (Mayer rod) oder eine Luftspaltdüse (air-knife) angewandt.

Die Formulierung selbst ist üblicherweise wässrig und enthält ein geeignetes Bindemittel, wie z. B. einen Styrol-butadien-Latex und/oder Stärke. Zusätzlich kann die Formulierung kleine Mengen üblicher Papierbeschichtungsbestandteile, wie z. B. Netzmittel und Schaumhemmungsmittel, enthalten.

Weitere Informationen bezüglich der Beschichtungsformulierungen und Beschichtungstechniken, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren angewandt werden, können aus den US-PS Nrn. 3 627 581, 3 775 424 und 3 853 869 erhalten werden. Jedoch sollte bei Anwendung der Erkenntnisse der genannten Patentschriften auf das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Vorsicht walten gelassen werden bezüglich der Tatsache, dass bei Anwendung des bedruckungsempfangenden Blattes in einem Übertragungssystem die Formulierung, welche das Pigment enthält, auf welchem Pyridylblau adsorbiert ist, auf das CF-Blatt oder auf die CF-Seite eines CFB-Blattes aufgebracht werden soll. Dementsprechend soll

auch die mikroverkapselte Lösungsmittellösung des Farmentwicklers auf das CB-Blatt oder die CB-Seite des CFB-Blattes aufgebracht werden. Wie bereits vorher festgestellt, ist dies eine inverse Anordnung gegenüber derjenigen, welche üblicherweise bei druckempfindlichen Umdruckmaterialien nach dem Stand der Technik angewandt wird.

Wenn das bedruckungsempfangende Blatt in einem in sich selbst geschlossenen System angewandt werden soll, bei welchem beide farbbildenden Komponenten in der Beschichtung enthalten sind, dann soll die Beschichtungsformulierung ebenso die mikroverkapselte Lösungsmittellösung eines Farmentwicklers enthalten.

Der Farmentwickler kann irgendeiner der nach dem Stand der Technik bei druckempfindlichen Umdruckmaterialien bekannten sein, aber er muss selbstverständlich in einem Lösungsmittel löslich sein und fähig sein, die Farbe von Pyridylblau zu entwickeln. Geeignete Beispiele für derartige Farmentwickler sind beispielsweise saure Novolackharze, wie z. B. p-Phenylphenolformaldehydharz oder p-Octylphenolformaldehydharz.

Das Lösungsmittel für die sauren Harzfarmentwickler kann wiederum eines derjenigen sein, welche bei der Herstellung von druckempfindlichen Umdruckmaterialien nach dem Stand der Technik bekannt sind. Bevorzugte Beispiele sind unter anderen Dibenzyläther; Magnafluxöl (Magnaflux oil), es handelt sich dabei um ein gesättigtes Kohlenwasserstofföl mit einem Destillationsbereich von 370 bis 500° F; Benzylbenzoat; 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-di-iso-butyrat (TX1B; US-PS Nr. 4 027 065); Dibutylphthalat; 1,2,4-Trimethylbenzol; Äthylidiphenylmethan (US-PS Nr. 3 996 504); C₁₁-C₁₂-Alkylbenzole; und Isopropylbiphenyl (US-PS Nr. 3 627 581). Das insbesondere bevorzugte Lösungsmittel ist jedoch eine Mischung aus Dibenzyläther und «Magnafluxöl».

Die Mikro kapseln für die Lösungsmittellösung eines sauren Harzfarmentwicklers können aus Gelatine hergestellt werden, wie dies in der US-PS Nr. 3 041 289 beschrieben wird, aus einem Harnstoff-Formaldehydpolymer, wie dies in der US-PS Nr. 4 001 140 beschrieben wird, oder aus Resorzin-Formaldehyd gefüllten Polyvinylalkohol-Absolventen, wie es in der US-PS Nr. 3 755 190 beschrieben ist, oder aus verschiedenen Melamin-Formaldehydpolymeren, wie dies in der US-PS Nr. 4 100 103 beschrieben ist.

Gemäss der vorliegenden Erfindung wird eine druckempfindliche Farbzusammensetzung zur Verfügung gestellt, welche ein bedruckungsempfangendes Blatt enthält, wie dies weiter oben beschrieben worden ist.

Es werden nun anhand der Beispiele einige ausgewählte bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung näher beschrieben.

Beispiel 1

Herstellung von Pyridylblau

Chinolinanhydrid (0,21 Mol) und 1-Äthyl-2-methylindol (0,33 Mol) werden miteinander in einem Reaktionskolben bei 65–70° C während 3 Stunden vermischt. Die Reaktionsmischung wird gekühlt und mit Benzol (oder Chlorbenzol) gewaschen, wodurch man (1-Äthyl-2-methylindol-3-yl)-(3-carboxypyridin-2-yl)keton und sein Isomer (0,19 Mol) erhält.

(1-Äthyl-2-methylindol-3-yl)-(3-carboxypyridin-2-yl)keton und sein Isomer (zusammen 58,0 g; 0,188 Mol) wurden während 2 Stunden bei 60–65° C zusammen mit N,N-Diäthyl-m-phenetidin (35,3 g; 0,188 Mol) in Essigsäureanhydrid (250 ml) gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser (500 ml) eingegossen, und das Essigsäureanhydrid wurde durch langsame Zugabe von 29%igem Ammoniumhydroxid (450 ml) hydrolysiert. Nach Rühren während 2

Stunden wurde der so erhaltene Feststoff abfiltriert und mit Wasser 40% Methanol/Wasser (200 ml) und Petroläther (Siedepunkt 60–110 °C; 50 ml) gewaschen. Der Feststoff wurde sodann bis zu konstantem Gewicht in einem Ofen bei 75 °C getrocknet, wodurch man eine Mischung (9 : 1 jeweils) an 7-(1-Äthyl-2-methylindol-3-yl)-7-(4-diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro-(3,4-b)-pyridin-5-on und 5-(1-Äthyl-2-methylindol-3-yl)-5-(4-diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-5,7-dihydrofuro-(3,4-b)-pyridin-7-on (80,5 g 90%, Smp. ~ 134–137 °C) erhielt.

Beispiel 2

Herstellung von Pyridylblau CF bedruckungs-empfangendem Blatt

(a) Pyridylblau (1 g) wurde in Aceton (150 ml) gelöst. Gefälltes Calciumcarbonat (80 g), Cabolite 100 Harnstoff-Formaldehydharzpigment (20 g; US-PS Nr. 3 988 522) und Zinkoxid (10 g; Grünband 8 von der New Jersey Zind Co., USA) wurden sodann in die obige Lösung eingemischt, und die so erhaltene Dispersion wurde in einem Abzug trocken gelassen.

(b) Das Produkt aus Schritt (a) wurde zu einer Beschichtungsformulierung verarbeitet, indem man die folgenden Bestandteile und Mengen anwandte:

	Gewichtsteile		Trockenge- wicht %
	Nass	Trocken	
Produkte aus Schritt (a)	84	84	83,4
Penford Gummen 260 (modifizierte Maisstärke)	100	10	9,9
Dow Latex 620 (carboxyliertes Styrol- Butadienlatex)	12	6	6,0
Tamol 731 (25%ige Lösung des Natriumsalzes einer polymeren Carbonsäure geliefert von Rohm & Haas)	3	0,75	0,7
Wasser	250		
	449	100,75	100

(c) Die so erhaltene Formulierung wurde auf 34 Pfund (15,42 kg) gebundene Papierblätter mit einem Drahtbeschichtungsstab (N° 12 Mayer rod) durch Beschichtung aufgebracht und schliesslich getrocknet. Das trockene Beschichtungsgewicht betrug etwa 4,5 Pfund (2,04 kg) pro Stoss von 500 Blatt mit einer Abmessung von 25 zu 38 Inch (63,5 × 96,5 cm).

Beispiel 3

Herstellung von CVL-CF bedruckungs-empfangenden Blättern

Die Verfahrensweisen der Schritte (a), (b) und (c) von Beispiel 2 wurden wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, dass anstelle von Pyridylblau Kristallviolett-lacton angewandt wurde.

Beispiel 4

Alternative Verfahrensweise zur Herstellung von Pyridylblau CF bedruckungs-empfangenden Blättern

(a) Pyridylblau (300 g), Calciumcarbonat (600 g), 10% Feststoffe von Penford Gummen 230 (modifizierte Maisstärke; 300 g), 25% Feststoffe Tamol 731 (30 g) und Wasser (1200 g) wurden in einer Schleifmühle während 45 Minuten

zusammen mit einigen Tropfen Octanol zermahlen, um das Schäumen zu vermindern.

(b) Das Produkt aus Schritt (a) wurde zu einer Beschichtungsformulierung verarbeitet unter Anwendung der folgenden Bestandteile und Anteile:

	Gewichtsteile		Trockenge- wicht %
	Nass	Trocken	
10 Produkte aus Schritt (a)	6,3	2,0	3,0
Calciumcarbonat	43,4	43,4	65,8
Ansilex Ton (US-Patent Nr. 3 586 523)	9,9	9,9	15,0
15 Penford Gum 230	66,0	6,6	10,0
Dow Latex 620	8,0	4,0	6,0
Calgon T (sublimierte Natrium-Zink- phosphatglaspulver- Zusammensetzung)	0,1	0,1	0,1
20 Wasser	110,3		
	244,0	66,0	99,0
Beschichtungsfeststoffe	27%		
25 Viskosität	58 cps		

(c) Die so erhaltene Formulierung wurde auf 34 Pfund (15,43 kg) Papierblattbasis mittels eines Luftspaltdüsenbeschichters (air knife coater) aufgebracht und anschliessend getrocknet. Das trockene Beschichtungsgewicht betrug etwa 4,5 Pfund (2,04 kg) pro Stoss von 500 Blättern mit einer Abmessung von 25 × 38 Inch (63,5 × 96,5 cm).

Beispiel 5

Alternative Herstellung von CVL-CF bedruckungs-empfangendem Blatt

Die Verfahrensweisen der Schritte (a), (b) und (c) aus Beispiel 4 wurden wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, dass man Pyridylblau durch Kristallviolett-lacton ersetzte und ebenso, indem man 300 g Calciumcarbonat im Schritt (a) durch 300 g Zinkharz (zink resinate) ersetzte.

Die Menge an Beschichtungsfeststoffen der Formulierung betrug 27% und die Viskosität 57 cps.

Beispiel 6

Herstellung von CB- und CFB-Blättern mit saurem Harz.

(a) p-Phenylphenolharz (1200 g; PPP-Harz) wurde in Dibenzyläther (3200 g) und «Magnafluxöl» (1600 g) gelöst, indem man erhitzte und rührte. EMA 31 (Äthylenmaleinsäureanhydrid-copolymer mit einem Molekulargewichtsbereich von 75 000 bis 90 000; 200 g) wurde in deionisiertem Wasser (1800 g) unter Erwärmen und Rühren gelöst. Die so erhaltene EMA-Lösung wurde mit deionisiertem Wasser (6000 g) verdünnt, und der pH wurde auf 4,0 mit 20%iger Natriumhydroxidlösung eingestellt. Die Öllösung von PPP-Harz wurde sodann in der EMA-Lösung bei 25 °C emulgiert, indem man einen «Cowles Dissolver» anwandte. Die Emulgierung wurde solange fortgeführt, bis eine durchschnittliche Öltropfengrösse von etwa 2 Mikron erhalten wurde und mit einer totalen Tropfengrößenverteilung von etwa 0,5 bis 15 Mikron. Die so erhaltene Emulsion wurde sodann in ein Wasserbad übergeführt, welches bei 55 °C gehalten wurde, und unter heftigem Rühren wurden 80% «Resloom 714» (veräthertes Methylolmelamin; 1000 g), verdünnt mit deionisiertem Wasser (100 g), zugefügt. Die so erhaltene Mischung wurde bei 55 °C während 2 Stunden unter ständigem Rühren belassen, um die Kapselbildung zu bewir-

ken. Nach 2 Stunden wurde die Temperatur langsam auf Zimmertemperatur abgesenkt. Es wurde während 16 Stunden weiter gerührt.

(b) Die mikroverkapselte Lösungsmittellösung von PPP wurde sodann zu einer Beschichtungsformulierung verarbeitet, indem man die folgenden Bestandteile und Mengen verwendete:

	Gewichtsteile		Trockenge- wicht %
	Nass	Trocken	
Kapseln aus Schritt (a)	26,60	12,50	71,4
(synthetische Stärke)	3,20	3,12	17,9
Stayco S Stärke	6,30	0,63	3,6
Dow Latex 638	2,50	1,25	7,1
carboxyliertes Styrol- Butadien-Latex)			
Wasser	26,40		
	65,00	17,50	100,0
Beschichtungsfeststoffe		27%	
Viskosität		68 cps	

(c) Mit der so erhaltenen Formulierung wurden 34 Pfund (15,42 kg) Basispapierblätter beschichtet, indem man einen Luftschichtdüsenbeschichter (air knife coater) anwandte, und anschliessend wurde getrocknet. Das trockene Beschichtungsgewicht war etwa 3,75 Pfund (1,7 kg) pro Stoss von 500 Blättern, welche Abmessungen von 25 x 38 Inch (63,5 x 96,5 cm) aufwiesen. Zusätzlich wurde die Formulierung auf die Rückseite des die Bedruckung empfangenden Papiere aufgebracht, welches gemäss den Beispielen 4 und 5 hergestellt wurde, um CFB-Blätter herzustellen.

Beispiel 7

Alternative Herstellung von CB-Blättern mit saurem Harz

(a) Eine Öllösung von p-Octylphenolharz (1400 g; POP) in Dibenzyläther (3200 g) und «Magnafloxöl» (1600 g) wurde hergestellt, indem man ausreichend erwärmte und rührte, um die Lösung zu bewirken. Die Öllösung wurde sodann mikroverkapselt, indem man die Verfahrensweise anwandte, wie sie in Schritt (a) von Beispiel 6 angewandt wurde.

(b) und (c) Die Verfahren gemäss den Schritten (b) und (c) von Beispiel 6 wurden wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, dass 27, 30 (anstelle von 26, 60) Gewichtsteilen (nass) der POP-Kapseln aus Schritt (a) angewandt wurden und dass die Formulierung nur zur Herstellung von CB-Blättern verwendet wurde.

Beispiel 8

Vergleich von Pyridylblau und CVI bedruckungsempfangenden Blättern

Pyridylblau und Kristallviolettflacton bedruckungsempfangenden Blättern wurden im Schreibmaschinen-Intensitätstest unterworfen, wobei ein Standardmuster auf eine Farbzusammensetzung getippt wurde, welche aus CF- und CB-Blatt bestand und gegebenenfalls auch noch ein zwischengelegtes CF-Blatt aufwies. Es wird ein gefärbtes Druckbild entsprechend dem aufgedruckten Muster auf dem CF-Blatt hergestellt oder auch auf der CF-Seite eines CF-Blattes, und die Intensität des Bildes wird mittels eines Opacimeters bestimmt.

Die Intensität ist ein Mass für die Farbentwicklung und das Verhältnis der Reflexion des gedruckten Bildes zu der-

jenigen von unbedruckten Flächen (I/I_0) ausgedrückt als Prozentsatz. Ein hoher Wert zeigt eine schwache Farbentwicklung an, und ein niedriger Wert zeigt eine starke Farbentwicklung an.

5 Für den Vergleich von Pyridylblau und CVI bedruckungsempfangenden Blättern wurden die folgenden Intensitäten bestimmt:

– A: anfängliche Intensität, d. h. die Intensität eines Druckbildes 24 Stunden nach anfänglicher Entwicklung,

10 – B: Intensität des Bildes nach Exposition gegenüber:
(I) Fluoreszenzlicht,
(II) natürlichem Sonnenlicht,
(iii) Umgebungsbedingungen oder
(iv) in einem Ofen.

15 – C: Intensität eines Bildes, das auf einem Blatt gebildet wird, welches vorgängig gegenüber den folgenden Bedingungen exponiert war:

(i) Fluoreszenzlicht,
(ii) natürliches Sonnenlicht,
20 (iii) Umgebungsbedingungen oder
(iv) in einem Ofen.

Die Vorrichtung für den Fluoreszenzlichttest bestand aus einem Lichtkasten, der eine Bank von 18 Tageslicht-Fluoreszenzlampen (21 Inch (53,3 cm) lang, 13 nominelle Watt pro

25 Lampe enthielt, welche vertikal auf einen 1 Inch Zentralträger montiert waren. Die Blätter mit oder ohne Bild wurden in einer Entfernung von 1 bis 1,5 Inch (2,5 bis 3,8 cm) von den Lampen während 48 Stunden exponiert. Die Bilderzeugung wurde mit einer IBM Executive Schreibmaschine

30 durchgeführt, indem man das Zeichen «≠» verwendete. Die Exposition der Blätter mit oder ohne Bild gegenüber natürlichem Sonnenlicht wurde ausgeführt, indem man sie während 48 Stunden in ein nach Süden liegendes Fenster stellte. Die Bilderzeugung wurde mit einer IBM Memory

35 Schreibmaschine ausgeführt, indem man den Buchstaben «X» verwendete.

Die Exposition der Blätter mit oder ohne Bild gegenüber Umgebungsbedingungen wurde ausgeführt, indem man sie auf einer Laboratoriumswand während 7 und 9 Wochen auf

40 hängte, während welcher Zeit die Blätter gegenüber Luft, natürlichem Fluoreszenzraumlicht, Lufttemperatur und Feuchtigkeitsgehalt exponiert wurden. Die Bilderzeugung erfolgte mit einer IBM Selectric Schreibmaschine, indem man einen Grossbuchstaben ohne Zwischenräume verwendete.

45 Die Exposition der Blätter in einem Ofen wurde ausgeführt während 3 Wochen, bei einer Temperatur von 140°F (60°C). Die Bilderzeugung wurde mit einer IBM Executive Schreibmaschine ausgeführt, indem man das Zeichen

50 «≠» verwendete. Die so erhaltenen Resultate waren die folgenden:

Blatt mit saurem Harz	Bildaufnehmendes Blatt	A	B(i)	C(i)
		55 Beispiel 6-CB	Beispiel 4-CF	38
Beispiel 6-CB	Beispiel 5-CF	51	74	78
Beispiel 6 und 4-CFB	Beispiel 6 und 4-CFB	49	51	56
60 Beispiel 6 und 5-CFB	Beispiel 6 und Beispiel 5-CFB	52	68	75
		A	B(ii)	C(ii)
65 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

Blatt mit saurem Harz	Bildaufnehmendes Blatt	A	B(iii)	C(iii)	
					7 Wochen
Beispiel 6-CB	Beispiel 4-CF	33	38	48	5
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	
		A	B(iii)	C(iii)	10
					9 Wochen
Beispiel 6-CB	Beispiel 4-CF	32	42	44	15
Beispiel 6-CB	Beispiel 5-CF	34	54	76	
Beispiel 6 und	Beispiel 6 und				
		A	B(iii)	C(iii)	
					9 Wochen
Beispiel 4-CFB	Beispiel 4-CFB	33	42	45	20
Beispiel 6 und	Beispiel 6 und				
Beispiel 5-CFB	Beispiel 5-CFB	35	55	76	

Blatt mit saurem Harz	Bildaufnehmendes Blatt	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 6 und			
Beispiel 4-CFB	Beispiel 4-CFB	48	45	51
Beispiel 6 und	Beispiel 6 und			
Beispiel 5-CFB	Beispiel 5-CFB	51	51	68

Aus den obigen Resultaten kann klar ersehen werden, dass die erfindungsgemässen Bedruckung empfangenden Blätter eine deutliche Verbesserung gegenüber den bekannten Bedruckung empfangenden Blättern, bei welchen Kristallviolett-lacton in der gleichen Konzentration angewandt wurde, darstellen. Insbesondere ist eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber Verschlechterung einschliesslich Verschlechterung infolge von atmosphärischen Einflüssen und eine Fähigkeit zur Herstellung eines Bildes von verbesserter Intensität und Ausbleichungswiderstandsfähigkeit zu beachten.

643 782

I Blatt

