

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 89115142.5

① Int. Cl.<sup>5</sup>: **B41M 5/26**

⑱ Anmeldetag: 17.08.89

⑳ Priorität: 16.09.88 DE 3831591

⑦ Anmelder: **DRESCHER GESCHÄFTSDRUCKE**  
**GMBH**  
**Drescherstrasse**  
**D-7255 Rutesheim(DE)**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.03.90 Patentblatt 90/12

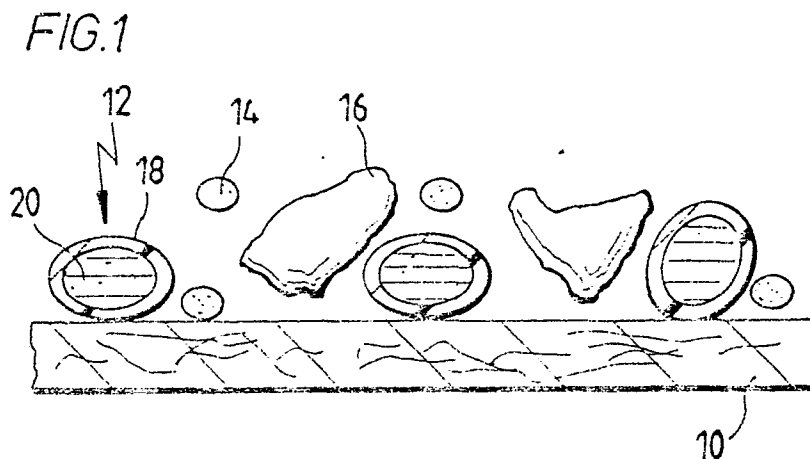
⑧ Erfinder: **Uhlemayr, Reinhold**  
**Hermann-Hesse-Weg 4**  
**D-7255 Rutesheim(DE)**

③ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE**

④ Vertreter: **Hoeger, Stellrecht & Partner**  
**Uhlandstrasse 14 c**  
**D-7000 Stuttgart 1(DE)**

⑤ **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

⑦ Um bei einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial eine Farbreaktion während der Produktionsphase des Materials, insbesondere bei der Trocknung, zu verhindern, wird vorgeschlagen, daß von mehreren, zusammen ein bei Wärmeeinwirkung eine Farbveränderung zeigendes Gemisch ergebenden Komponenten zumindest eine in gebrochenen Mikrokapseln zusammen mit den anderen Gemischkomponenten auf einem Träger des Aufzeichnungsmaterials vorliegt.



EP 0 358 968 A2

### Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, insbesondere ein durch Wärmeeinwirkung lokal verfärbbares Papier, wie es in sogenannten Thermodruckern als Druckpapier zum Einsatz kommt, und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufzeichnungsmaterials.

Stand der Technik ist bisher, daß ein Farbstoffvorläufer in Kugel- oder Perlmühlen fein vermahlen und gemeinsam mit Pigmenten, einem Bindemittel und einer Farbwirkstoffsubstanzen vermischt wird. Die chemische Reaktion der Farbwirkstoffsubstanzen mit dem Farbstoffvorläufer bildet dann in nennenswertem Umfang erst bei einer Temperaturerhöhung den eigentlichen Farbstoff, der dann beim Druckverfahren als kontrastierende Schreibspur auf dem Aufzeichnungsmaterial sichtbar wird.

Die bisherige Art der Herstellung des Aufzeichnungsmaterials hat folgende Nachteile:

1. Man benötigt einen sehr hohen Farbstoffvorläuferanteil, da der Farbstoffvorläufer "trocken" in der Beschichtung liegt, so daß die Reaktion im wesentlichen als eine Festkörperreaktion abläuft.

2. Die Mischungen reagieren schon bei relativ kleinen Temperaturerhöhungen zumindest langsam und verändern so die Eigenschaften der Beschichtungsmasse.

3. Beim Beschichten und dem anschließenden Trocknen darf nie die eigentliche Reaktionstemperatur, die beispielsweise bei 60° C liegt, überschritten werden, da sonst eine Verfärbung des gesamten Papiers sofort erfolgt.

Dies führt dazu, daß die Beschichtungsmaschine für die Herstellung des Aufzeichnungsmaterials einen hohen technischen Aufwand in bezug auf Leistung und Temperaturkontrolle aufweisen muß. Insbesondere ist der Trocknungsprozeß des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sehr schwierig, da bei relativ kleinen Temperaturen mit großem Luftumsatz die Trocknung durchgeführt werden muß.

Aufgabe der Erfindung ist es, die eine Farbreaktion eingehenden Komponenten so auf das Trägermaterial aufzubringen, daß mit konventionellen Beschichtungsmaschinen gearbeitet werden und eine besondere Temperaturkontrolle beim Trocknungsprozeß entfallen kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß von mehreren, zusammen ein bei Wärmeeinwirkung eine Farbveränderung zeigendes Gemisch ergebenden Komponenten zumindest eine in gebrochenen Mikrokapseln zusammen mit den anderen Gemischkomponenten auf einem Träger des Aufzeichnungsmaterials vorliegt.

Der Grundgedanke der Erfindung besteht darin, eine der die Farbreaktion hervorrufenden Kompo-

ponenten in einer Mikrokapsel in dem Gemisch vorzulegen, wobei die Kapselwandung den Farbstoffvorläufer und die Farbstoffentwicklersubstanzen trennt und so eine Reaktion auch bei höheren Temperaturen sicher verhindert. Damit können Beschichtung und Trocknung in weiten Temperaturbereichen erfolgen, so daß herkömmliche Beschichtungsmaschinen, wie sie von der Beschichtung von Selbstdurchschreibepapieren beispielsweise bekannt sind, in gleicher Weise auch für die Herstellung von Thermopapieren verwendet werden können. Die so hergestellten Aufzeichnungsmaterialien müssen lediglich noch einem Folgeschritt unterzogen werden, bei dem nach erfolgter Abkühlung des Aufzeichnungsmaterials die Kapseln gezielt gebrochen werden, so daß der Farbstoffvorläufer und die Entwicklersubstanzen miteinander in Kontakt kommen und bei einer Temperaturerhöhung die Farbreaktion eingehen können.

Der große Vorteil bei diesem Aufzeichnungsmaterial bzw. bei dessen Herstellungsverfahren liegt darin, daß mit üblichen Beschichtungsverfahren, unabhängig von den Trocknungstemperaturen, die entsprechenden Beschichtungen kostengünstig hergestellt werden können und die Probleme der Reaktionen zwischen Farbstoffvorläufer und Farbwirkstoff in der Beschichtungsmasse ausgeschlossen sind.

Zudem liegt im Endprodukt der Farbstoffvorläufer fein verteilt, gegebenenfalls mit einem entsprechenden Lösungsmittel, in voll aktiver Form vor. Damit läßt sich eine optimale Farbausbeute der in der Regel sehr teuren Farbstoffvorläufer erzielen.

Vorzugsweise wird die in den Mikrokapseln enthaltene Komponente in einem, zumindest bei der Wärmeeinwirkung, flüssig vorliegenden Medium enthalten sein. Hierbei steht dann für die eigentliche Farbreaktion ein Lösungsmittel zur Verfügung, so daß die Farbreaktion keine Festkörperreaktion mehr ist, sondern eine Reaktion in Lösung, die wesentlich schneller und damit mit größerer Ausbeute ablaufen kann und/oder eine geringere Aktivierungsenergie benötigt.

Vorzugsweise wird der Farbstoffvorläufer in die Mikrokapseln eingebracht, weil sich hierdurch der Anteil des Farbstoffvorläufers reduzieren läßt, ohne daß die Farbentwicklung bei sonst unveränderten Bedingungen geringer ausfällt.

Die Wärmeempfindlichkeit des Papiers, das heißt die beim Bedrucken des Papiers erforderliche Reaktionstemperatur, läßt sich durch die Auswahl des Mediums, in dem der Farbstoffvorläufer in den Kapseln vorgelegt wird, beeinflussen. Bevorzugte Medien enthalten als relativ viskoses Lösungs-

oder Trägermittel Vaseline.

In Kombination hiermit oder alternativ hierzu ist auch die Verwendung von auf der Basis von Rohmontanwachs gewonnenen Wachsen möglich. Besonders bevorzugte Wachse dieses Typs sind Ester-und/oder Säurewaxse.

Über die Säure- und die Verseifungszahl läßt sich bei diesen Wachsen ihr Lösevermögen für den Farbstoffvorläufer beeinflussen, so daß beispielsweise in den Kapseln eine feste Lösung des Farbstoffvorläufers bereitgehalten werden kann.

Die Schmelzpunkte dieser Wachse liegen dann auch so niedrig, daß sie zumindest in Kombination mit weiteren Lösungsmittelkomponenten bei den üblichen Aufzeichnungstemperaturen von Thermodruckern eine ausreichend niedrige Viskosität aufweisen, um zu guten Farbreaktionsausbeuten zu führen.

Die Entwicklersubstanz, die üblicherweise in dem Gemisch außerhalb der Mikrokapseln vorgelegt wird, richtet sich nach dem Typ des Farbstoffvorläufers.

Häufig vorkommende Entwicklersubstanz-Farbstoffvorläuferkombinationen enthalten auf seiten der Entwicklersubstanz Phenolgruppen.

Eine der die bevorzugten Phenolgruppen enthaltenden Entwicklersubstanzen ist Bisphenol A. Mit dieser Entwicklersubstanz ist eine sehr niedrige Aufzeichnungstemperatur, das heißt eine sehr niedrige Reaktionstemperatur, für die Farbstoffentwicklung erzielbar. Allerdings ergeben sich hieraus Probleme, wie zum Beispiel die Bildung von Grauschleiern auf dem Papier, die auf eine schleichende Farbentwicklungsreaktion bereits bei Raumtemperatur, das heißt der üblichen Lagertemperatur für die Aufzeichnungsmaterialien, zurückzuführen ist.

Daneben können für dieselben Farbstoffvorläufer anstelle der phenolischen Entwicklersubstanzen sogenannte Säurekatalysatoren eingesetzt werden, bei denen die Säurefunktion bei der Lagertemperatur des Papiers, das heißt bei Raumtemperatur, blockiert ist und welche erst bei Wärmeeinwirkung eine aktive Säurefunktion bildet. Problematisch bei diesen Entwicklersubstanzen ist die relativ hohe Temperatur, die erforderlich ist, um die Säurefunktionen freizusetzen.

Abgeholfen werden kann den hohen Aktivierungstemperaturen durch den Zusatz von Sulfonamiden in dem Beschichtungsgemisch, die eine deutliche Herabsetzung der Reaktionstemperatur insbesondere bei den Entwicklersubstanzen mit blockierter Säurefunktion erlauben.

Dem Problem der schleichenden Farbreaktion kann durch eine Zugabe von Polyvinylalkoholen zu dem Gemisch als weitere Komponente abgeholfen werden. Hier erhält man selbst im Falle der Verwendung von höchst aktiven und nur niedrige Temperaturen erfordernden Entwicklersubstanzen ein

bei Raumtemperatur stabiles Aufzeichnungsmaterial, welches sich ohne Bildung von Grauschleiern für längere Zeiten auf Vorrat lagern läßt.

Ein ganz anderes Farbbildnersystem sind farbige Metallchelatkomplexe, wobei als Farbstoffvorläufer ein Metallsalz und als Entwicklersubstanz die Chelatbildner angesehen werden können. Da bei diesen Systemen wirtschaftliche Überlegungen, wie sie bei den Farbstoffvorläufern angestellt wurden, entfallen, -keine der Komponenten ist besonders teuer -, kann entweder das Metallsalz oder aber der Chelatbildner verkapselt auf das Papier aufgebracht werden.

Eines der bevorzugten Metallsalze ist die Zink-Hydroxysäure, die in sehr guter Ausbeute mit den geeigneten Chelatbildnern Farbreaktionen eingeht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden somit die Aufzeichnungsmaterialien dadurch erhalten, daß von mehreren, zusammen ein bei Wärmeeinwirkung eine Farbveränderung zeigendes Gemisch ergebenden Komponenten mindestens eine in Mikrokapseln eingekapselt wird, daß ein Träger des Aufzeichnungsmaterials mit dem Gemisch beschichtet wird, und daß dann die Mikrokapseln aufgebrochen werden. Zum Aufbrechen der Mikrokapseln eignet sich insbesondere ein Kalandrierwerk oder ein Klettwerk.

Bei den zuvor beschriebenen Farbstoffvorläufer-/Entwicklersystemen wird bevorzugt der Farbstoffvorläufer in Mikrokapseln verkapselt, die Kapseln werden gemeinsam mit Pigmenten und Bindemitteln vermischt und der so erhaltenen Mischung werden Entwicklersubstanzen zugegeben, die bei einer Temperaturerhöhung die Fähigkeit besitzen, den Farbstoffvorläufer in seine Farbform zu überführen. Nach erfolgter Beschichtung sowie gegebenenfalls einer Trocknung und Abkühlung des Trägers des Aufzeichnungsmaterials, der insbesondere durch Papier gebildet wird, werden die Mikrokapseln gezielt zerbrochen. Da erst durch das Zerbrechen der Kapseln ein voll gebrauchsfähiges Aufzeichnungsmaterial erhalten wird und bei intakten Mikrokapselwandungen die Farbreaktion nicht stattfinden kann, läßt sich das Aufzeichnungsmaterial vor dem letzten Verfahrensschritt beschichten wie jedes andere Papier auch, insbesondere wie Selbstdurchschreibepapiere, ohne daß eine vorzeitige Farbstoffreaktion befürchtet werden muß. Dies erspart bei der Herstellung besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Temperaturkontrolle während der Beschichtung und Trocknung der Trägermaterialien.

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung und anhand der Beispiele noch näher erläutert. Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1 einen Träger mit einer Beschichtung mit intakten Mikrokapseln

und

Fig. 2 ein gebrauchsfertiges Aufzeichnungsmaterial.

In Fig. 1 ist schematisch ein Schnitt durch ein erfindungsgemäßes Aufzeichnungsmaterial gezeigt, wobei allerdings die zwischen den einzelnen Gemischkomponenten vorhandenen Bindemittel nicht gezeigt sind.

Der insgesamt mit dem Bezugszeichen 10 gekennzeichnete Träger 10 wird häufig eine Papierschicht sein.

Auf dieser Papierschicht sind aufs Ganze gesehen regelmäßig verteilt die Komponenten des Beschichtungsgemisches angeordnet, die als wesentliche Bestandteile Mikrokapseln 12, Entwicklersubstanzen 14 und Pigmente 16 enthalten. Die Kapseln bestehen aus einer Kapselwandung 18, die beispielsweise aus Melaminharzen gebildet ist, und welche das sogenannte Kernmedium oder Kernlösungsmittel 20 umschließt, in dem der Farbstoffvorläufer vorzugsweise gelöst vorliegt.

Die einzelnen Komponenten des Gemisches, nämlich die Mikrokapseln 12, die Entwicklereilchen 14 sowie die Pigmentpartikel 16 werden auf dem Träger 10 durch ein Bindemittel (nicht dargestellt) gehalten.

Nach dem Aufbringen der Beschichtung wird die Papierlage in üblicher Form getrocknet, wobei hier Trocknungstemperaturen zulässig sind, die über dem Temperaturwert liegen, der bei der Verwendung des Aufzeichnungsmaterials den Schreibe-  
effekt bzw. die Farbentwicklung auslöst.

Nachdem das Produkt abgekühlt wurde, werden die Mikrokapseln gezielt zerstört und aufgebrochen, beispielsweise durch Kalandrieren, und das dann erhaltene Papiermaterial ist in Fig. 2 in der Schnittansicht schematisch dargestellt. Das in der Regel viskos bis fest vorliegende Kernlösungsmittel enthält nach wie vor den Farbstoffvorläufer in gelöster Form, während die Entwicklereilchen 14 in direktem Kontakt mit den Kernlösungsmittelbereichen stehen können. Eine Reaktion findet bei Raumtemperatur zunächst nicht statt, da als Kernlösungsmittel zum einen ein relativ hoch viskoses bis festes Medium gewählt werden kann und da die Farbreaktion selbst eine gewisse Aktivierungstemperatur benötigt.

Da die Entwicklersubstanzen in der Regel relativ kostengünstig sind, werden diese in großer Zahl fein verteilt in dem Gemisch vorgelegt und der die Farbentwicklung limitierende Vorgang ist dann lediglich die Diffusion des Farbstoffes in dem Kernlösungsmittel zu den Entwicklersubstanzen hin.

Da der Farbstoff gemäß der Erfindung in dem Kernlösungsmittel fein verteilt oder gelöst vorliegt, kann hier mit wesentlich geringeren Farbstoffvorläufermengen gearbeitet werden als nach dem Stand der Technik, bei dem lediglich eine

Feststoff-Feststoff-Reaktion für die Farbentwicklung nutzbar ist.

Im folgenden wird ein Beispiel angegeben, das anhand von typischen Farbstoffvorläufer-  
Entwicklersubstanzen die Herstellung von Thermo-  
papier gemäß der Erfindung zeigt.

#### Beispiel

#### Lösung A

In 50 Teilen Wasser werden 5 Teile Calciumcarbonat durch starkes Aufrühren aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 10 Teilen Styrolbutadienlatex werden 20 Teile Mikrokapseldispersion BASF-Mikronal S40 (Melaminharzkapsel) 40 %ig zugegeben und durch sanftes Rühren gut miteinander vermischt.

#### Lösung B

2 Teile eines nichtionogen-blockierten Säurekatalysators Vesturit-Katalysator 1203 (Firma Hüls) 50 %ig in einem organischen Lösungsmittel werden mit 10 Teilen Wasser und 0,5 Teilen Lutensol (Emulgator) durch einen Homogenisator zu einer Emulsion gemischt.

Die Lösungen A und B werden miteinander unter Rühren vermischt. Man erhält eine beständige Beschichtungs-  
lösung. Mit dieser Mischung wird ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m<sup>2</sup> mit einer Streich rakel beschichtet. Das Beschichtungsgewicht beträgt 8 g/m<sup>2</sup> trocken. Nach der Trocknung bei 90° C im Umluftofen wird dieses Papier durch Kalandrierung behandelt. Bei diesem Vorgang muß sichergestellt sein, daß die Kapseln zerstört werden.

#### **Ansprüche**

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch **gekennzeichnet**, daß von mehreren, zusammen ein bei Wärmeeinwirkung eine Farbveränderung zeigendes Gemisch ergebenden Komponenten zumindest eine in gebrochenen Mikrokapseln zusammen mit den anderen Gemischkomponenten auf einem Träger des Aufzeichnungsmaterials vorliegt.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Mikrokapseln vorliegende Komponente in einem, zumindest bei Wärmeeinwirkung, flüssig vorliegenden Medium enthalten ist.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine in den Mikrokapseln vorliegende Komponente ein Farbstoffvorläufer ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Medium Vaseline enthält.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Medium auf der Basis von Rohmontanwachs gewonnene Wachse umfaßt.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse Ester- und/oder Säurewachse sind.

7. Aufzeichnungsmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Komponenten des Gemisches eine Phenolgruppen enthaltende Entwickler-substanz enthält.

8. Aufzeichnungsmaterial nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanz eine blockierte Säurefunktion umfaßt, welche bei Wärmeeinwirkung aktivierbar ist.

9. Aufzeichnungsmaterial nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Komponenten des Gemisches ein Sulfonamid ist.

10. Aufzeichnungsmaterial nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch einen Polyvinylalkohol als Komponente enthält.

11. Aufzeichnungsmaterial nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Farbveränderung ergebenden Komponenten Zink-Hydroxysäure und Chelatbildner umfassen.

12. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß von mehreren, zusammen ein bei Wärmeeinwirkung eine Farbveränderung zeigendes Gemisch ergebenden Komponenten mindestens eine in Mikrokapseln eingekapselt wird, daß ein Träger des Aufzeichnungsmaterials mit dem Gemisch beschichtet wird, und daß dann die Mikrokapseln aufgebrochen werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln in einem Kalandrierwerk oder einem Klettwerk aufgebrochen werden.

14. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß ein Farbstoffvorläufer in Mikrokapseln verkapselt wird, daß diese Kapseln gemeinsam mit Pigmenten und Bindemitteln vermischt werden, daß der so erhaltenen Mischung Entwicklersubstanzen zugegeben werden, die bei einer Temperaturerhöhung die Fähigkeit besitzen, den Farbstoffvorläufer in seine Farbform zu über-

führen, und daß nach erfolgter Beschichtung sowie gegebenenfalls Trocknung und Abkühlung eines Trägers des Aufzeichnungsmaterials, insbesondere von Papier, die Mikrokapseln gezielt zerbrochen werden.

FIG.1

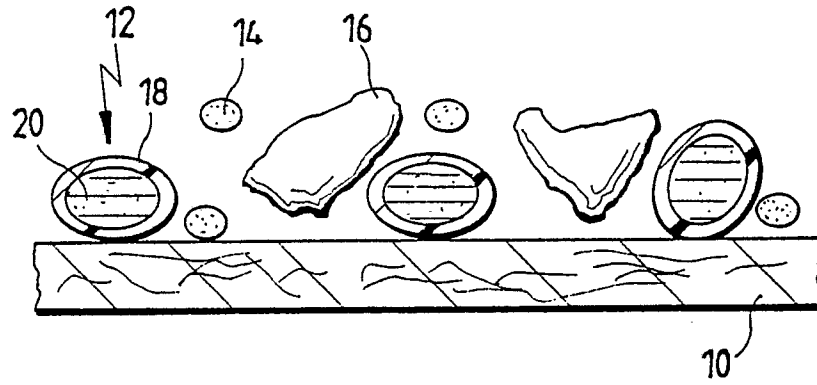


FIG.2

