

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89100748.6**

51 Int. Cl.4: **B41M 5/12 , B01J 13/02**

22 Anmeldetag: **18.01.89**

30 Priorität: **27.01.88 DE 3802271**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.08.89 Patentblatt 89/31**

72 Erfinder: **Riedel, Guenther, Dr.**  
**Gerbodoweg 15**  
**D-6900 Heidelberg(DE)**  
Erfinder: **Hoffman, Dietrich**  
**6 Am Hag**  
**D-6701 Roedersheim-Gronau(DE)**  
Erfinder: **Eisermann, Herbert**  
**Kolmarer Strasse 70**  
**D-6800 Mannheim 71(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB**

54 **Farbbildner enthaltende Mikrokapseln.**

57 Die neuen Mikrokapseln enthalten als Kernmaterial eine Lösung von Farbbildnern in mindestens einem bei Raumtemperatur flüssigen C<sub>8</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkanol.

Die Farbbildner sind in den Alkanolen gut löslich und die Lösungen sind stabil. Mit den Mikrokapseln hergestellte Durchschreibesysteme liefern farbstarke und klare Durchschriften.

**EP 0 325 996 A1**

### Farbbildner enthaltende Mikrokapseln

Die Herstellung und die Anwendung von Mikrokapseln enthaltenden chemischen Durchschreibesystemen ist bekannt. Solche Systeme mit Papier als Trägermaterial werden im großen Umfang technisch hergestellt. Als Kernflüssigkeit enthalten die Mikrokapseln des Standes der Technik hochsiedende in der Regel aromatische Flüssigkeiten oder polychlorierte Alkane. Zur Verbilligung werden den Aromaten häufig Aliphaten zugegeben, dabei dient die aromatische Flüssigkeit als Lösemittel für die Farbbildner. Aliphaten allein sind nicht geeignet, da diese für die Farbbildner des Standes der Technik kein für die Anwendung in Durchschreibesystemen ausreichendes Lösevermögen haben.

Weiterhin ist bekannt, daß sich die bekannten Farbbildner in niederen Alkoholen gut lösen. Solche Lösungen lassen sich - wegen der Wasserlöslichkeit der niederen Alkohole - nicht nach den bekannten Verfahren in Mikrokapseln einschließen.

Aufgabe der Erfindung war es, weitere als Kernflüssigkeit für Mikrokapseln geeignete Flüssigkeiten bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung sind Farbbildner enthaltende Mikrokapseln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß diese als Kernmaterial eine Lösung der Farbbildner in mindestens einem bei Raumtemperatur flüssigen C<sub>8</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkanol (Kernflüssigkeit) enthalten.

Die erfindungsgemäß anzuwendenden Alkanole haben im Vergleich zu den Kernlösungsmitteln des Standes der Technik deutliche Vorteile in den Lösungseigenschaften. Die Alkanole erlauben die Herstellung von stabilen Lösungen auch von in der Löslichkeit sonst kritischen Farbbildnern, so daß für die Verkapselung verbesserte Gemische hergestellt werden können.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkanole lösen die bekannten Farbbildner rasch bei Temperaturen bis 95 °C und geben nach dem Abkühlen stabile Lösungen, aus denen die Farbbildner nicht auskristallisieren. Mit diesen Mikrokapseln hergestellte Durchschreibesysteme liefern farbstarke, klare Durchschriften.

Als Kernflüssigkeit kommen bei Raumtemperatur flüssige C<sub>8</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkanole oder Gemische dieser Alkanole in Betracht. Der Siedepunkt sollte >180 °C sein. Die Alkanole weisen in der Regel primäre Hydroxylgruppen auf. Der Alkylrest der Alkanole kann linear oder verzweigt sein.

Die bevorzugten Alkanole sind solche, die durch Hydrierung von Oxoreaktionsprodukten von Δ-1-C<sub>7</sub>- bis C<sub>13</sub>-Olefinen erhalten werden.

Die Alkanole können allein oder auch im Gemisch mit den als Kernflüssigkeit bekannten organischen Flüssigkeiten z.B. aromatischen Kohlen-

wasserstoffe aus der Gruppe der Alkylnaphthalene, der Terphenyle und/oder der Alkylbenzole und polychlorierten Paraffinen verwendet werden.

Als Farbbildner kommen die bekannten in Betracht, z.B. solche aus der Gruppe der Lactone, wie Kristallviolett-lacton, der Fluorane wie Fluoranlactone, Rhodaminlactone, Diazarhodaminlactone, Phthalide, Spirodipyrane wie Dibenzodipyrane oder Gemische dieser Verbindungen in Betracht. Hinsichtlich der Farbbildner sei auf die folgende Literatur hingewiesen:

DE-A 16 71 545, 20 24 859, 21 30 845, 21 30 846, 21 55 987, 24 22 899, 22 43 483, 23 23 803, 24 24 935, 22 62 127, 22 02 315, 21 22 997, 22 02 315, 21 55 997, 24 30 568, 25 09 793, 26 11 600, 31 14 968 und 33 37 387, JP-OS 273/1977; GB-A-20 97 013 und EP-A-10 740.

Die Alkanole, deren Gemische mit den bekannten Kernflüssigkeiten, die die Farbbildner gelöst enthalten, können nach bekannten Verfahren in Mikrokapseln eingeschlossen werden, z.B. nach den Verfahren der EP-A 26 914, EP-A 82 635, EP-A 133 295 und US-A 2 800 457.

Als Wandmaterialien kommen z.B. Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose, Gelatine, Gummiprubicum und Melamin-Formaldehyd-Vorkondensationsprodukte in Betracht.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele weiter erläutert werden. Die im folgenden angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

a) 5,5 Teile Farbbildnergemisch aus 0,5 Teilen Kristallviolett-lacton, 0,8 Teilen N-Benzoylleukomethylenblau, 0,5 Teilen Farbbildner der DE-A-23 23 803, Beispiel 1, 1,25 Teilen Farbbildner der DE-A-22 27 597, Beispiel 2, 0,5 Teilen Farbbildner der DE-A-22 43 483, Beispiel 5 und 2,0 Teilen Farbbildner der DE-A 24 22 899, Beispiel 2, werden in 94,5 Teilen Isotridecanol bei 95 °C gelöst. Dabei wird eine klare Lösung erhalten, die auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (20 °C) klar bleibt.

Das verwendete Isotridecanol ist ein Gemisch, das durch Oxoreaktion des aus Buten-1 und Buten-2 erhältlichen Olefins und Hydrierung des bei der Oxoreaktion entstandenen Reaktionsprodukts erhalten wurde.

b) 380 Teile der nach a) erhaltenen Lösung (Kernflüssigkeit) werden unter Rühren mit einem Dissoolver (n = 2000 Upm) in 80 Teilen einer 20 %igen wäßrigen Lösung von Poly-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure/Natriumsalz und 62 Teil-

len eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats (aus 1 Mol Melamin und 5,25 Mol Formaldehyd und 560 Teilen Wasser) bei 28-29 °C emulgiert. Anschließend wird die Umdrehungszahl der Dissolvenscheibe auf 6000 Upm erhöht und mit 10 %iger Ameisensäure auf pH 3,6 gestellt.

Nach etwa 30 Minuten kann unter dem Mikroskop die Bildung von Mikrokapseln beobachtet werden. Die Dispersion wird noch 0,5 Stunden weitergerührt, dann mit 2000 Upm noch 1 Stunde bei 60 gerührt. Danach erhöht man die Temperatur auf 75 °C und rührt bei 500 Upm 2 Stunden nach. Nach Abkühlen wird die Dispersion mit Triethanolamin auf pH 7 eingestellt.

Die fertige Mikrokapseldispersion enthält nach Teilchengrößenmessung im Coulter-Counter TF Mikrokapseln eines mittleren Durchmessers von 5-6 µm. Der Feststoffgehalt beträgt etwa 40 %.

#### c) Prüfung der Durchschreibeigenschaften:

32 Teile der nach b) erhaltenen Mikrokapseldispersion werden durch langsames Rühren mit 5,1 Teilen Zellulosemehl (Arbocel 600/50 der Fa. Rettenmayer, Holzmühle, BRD), 5,1 Teilen Acrylsäureester Copolymerisat (50 %ige Dispersion in Wasser) und 57,8 Teilen Wasser gemischt.

Diese Streichfarbe wurde man mit einer 30 µm-Spiralraketel auf Streichroh papier von 50 g/m<sup>2</sup> aufgetragen; Auftragsgewicht 8 g/m<sup>2</sup>.

Das erhaltene Geberblatt (CB) wurde zusammen mit CF-Blättern (aktivierter Clay) (CB) in einer Schreibmaschine (Olympia, Standard 200) beschrieben. Die Intensität der Durchschrift wird auf der 3. Kopie bestimmt.

Hierzu wird der Durchschreibesatz auf einer Fläche von ca. 5 x 5 cm mit kleinen Buchstaben nebeneinander und übereinander dicht an dicht beschrieben.

Die Remission der unbeschriebenen Papiere wurde mit 88 % gemessen und die der 3. Durchschrift mit 37 %. D.h. die Durchschrift weist einen Intensität von 51 % auf und entspricht damit der Intensität von Durchschriften, welche mit Mikrokapseln erhalten werden, die Farbbildnerlösungen in Diisopropyl-naphthalen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen enthalten.

#### Beispiel 2

In 47,5 Teilen Isotridecanolgemisch und 47 Teilen Isodecanol werden 5,55 g des in Beispiel 1

angegebenen Farbbildnergemisches bei 95 °C gelöst. Die erhaltene klare Lösung bleibt auch nach dem Abkühlen auf 20 °C klar.

Das Isotridecanolgemisch wurde aus Tetramerpropylen durch Oxosynthese und Hydrierung des Oxoproduktes erhalten.

Die erhaltene Lösung wurde nach Beispiel 1 b) in Mikrokapseln eingekapselt.

Mit den erhaltenen Mikrokapseln hergestellte Aufzeichnungspapiere liefern gut lesbare Durchschriften.

#### Beispiel 3

In 75,0 Teilen des in Beispiel 1 verwendeten Isotridecanolgemisches und 19,5 Teilen Di-Isopropyl-naphthalin (KMC 113 des Handels) werden 5,5 Teile des im Beispiel 1 angegebenen Farbbildnergemisches bei 95 °C gelöst. Die Lösung bleibt auch nach dem Abkühlen klar. Diese Lösung wurde nach dem in Beispiel 1 b) beschriebenen Verfahren verkapselt. Die mit diesen Mikrokapseln beschichteten CB-Papiere geben mit CF-Papieren gut lesbare Durchschriften.

#### Ansprüche

1. Farbbildner enthaltende Mikrokapseln, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Kernmaterial eine Lösung der Farbbildner in mindestens einem bei Raumtemperatur flüssigen C<sub>8</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkanol (Kernflüssigkeit) enthalten.

2. Farbbildner enthaltende Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kernflüssigkeit ein Gemisch aus C<sub>8</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkanolen und den als Lösemittel bekannten aromatischen Kohlenwasserstoffen und/oder Polychlorparaffinen ist.

3. Farbbildner enthaltende Mikrokapseln gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kernflüssigkeit zu 10 bis 100 Gew.%, bezogen auf die Kernflüssigkeit, aus C<sub>8</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkanolen besteht.

4. Farbbildner enthaltende Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Alkanol Isotridecanol enthalten.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	DE-A-2 856 331 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD) * Seite 4, Absatz 4; Seite 7, Absätze 1,2; Seite 10; Seite 11, Absätze 2,3,4; Seite 15, Absatz 2; Seite 1, Absätze 1,3 * -----	1-3	B 41 M 5/12 B 01 J 13/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 41 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-04-1989	
		Prüfer KERRES P.M.G.	
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>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</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  .....  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			