

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145888 B

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

- (21) Ansøgning nr. 3775/78 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> B 41 M 5/12
- (22) Indleveringsdag 25. aug. 1978
- (24) Løbedag 25. aug. 1978
- (41) Alm. tilgængelig 27. feb. 1979
- (44) Fremlagt 5. apr. 1983
- (86) International ansøgning nr. -
- (86) International indleveringsdag -
- (85) Videreførelsesdag -
- (62) Stamansøgning nr. -
- (30) Prioritet 26. aug. 1977, 2738509, DE
- (71) Ansøger BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, 5090 Leverkusen, DE.
- (72) Opfinder Guenther Baatz, DE: Walter Schaefer, DE: Kurt Fin= deisen, DE: Manfred Dahm, DE.
- (74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.
- 
- (54) Reaktionsgennemslagspapir samt mikrokapsler til anvendelse deri.

Den foreliggende opfindelse angår et reaktionsgennemslagspapir, hvis farvegivende lag indeholder mikrokapsler, der som kernemateriale indeholder en opløsning af aktiverbare farvestof-precursors og som udvendigt hylster har et polyadditionsprodukt af et diisocyanat med oxadiazintron-struktur og en diamin, og opfindelsen angår tillige de omhandlede mikrokapsler til anvendelse i reaktionsgennemslagspapir.

Reaktionsgennemslagspapir er kendt, f.eks. fra M. Gutcho, Capsule Technology and Microencapsulation, Noyes Data Corporation 1972, side 242-277, og G. Baxter, Microencapsulation, Process and Applications, udgivet af J.E. Vandegaer, Plenum Press, New York, London, side 127-143.

D  
O  
O  
O  
O  
145888  
B

Reaktionsgennemslagspapir er også kendt fra USA-patentskrift nr. 3.432.327, og der forstås derved papir, hvor to lag er i berøring med hinanden, og hvoraf hvert indeholder en farvedannelseskomponent, som reagerer med komponenten i det andet lag under dannelse af et farvestof. I det mindste den ene af farvedannelseskomponenterne foreligger i form af mikrokapsler, der ved trykket fra et skriveværktøj går i stykker og frigiver den indkapslede komponent til reaktion med den anden komponent. De to farvedannelseslag kan være påført oven på hinanden på en enkelt papiroverflade eller hver for sig på to med hinanden i berøring værende papiroverflader.

Til fremstilling af mikrokapslerne anvendes ifølge USA-patentskrift nr. 3.432.327 en grænsefladepolymerisation, dvs. en polyreaktion på fasegrænsefladen mellem en hydrofil og en hydrofob væske. Det angives, at reaktionen til dannelse af farvestoffet skal foregå i det hydrofile medium. Derfor opløses den ene farvedannelseskomponent først i en hydrofil væske, f.eks. vand, hvorefter der til denne opløsning sættes den første komponent af kapselvægmaterialet. Den anden komponent for kapselvægmaterialet opløses i en hydrofob væske, f.eks. olie, paraffin eller et aromatisk opløsningsmiddel, hvorefter den hydrofile opløsning dispergeres i den hydrofobe. Ved fasegrænsefladerne af de dispergerede hydrofile smådråber dannes da mikrokapslen af de to kapselvægkomponenter.

Den anden farvedannelseskomponent kan ligeledes være indkapslet, men i reglen er den ikke indkapslet.

I det ovennævnte USA-patentskrift er der angivet et stort antal par af egnede farvedannelseskomponenter, der bl.a. kan være uorganiske salte (f.eks. kaliumhexacyanoferrat(II)/ammoniumjern(III)-sulfat), farvede metalkomplekser (f.eks. diacetyldioxim/nikkelacetat) og organiske farvestoffer (f.eks. bromcresolpurpur/natriumhydroxid).

Kapselvægdannelseskomponenter er ligeledes angivet i stort antal, f.eks. kombinationen af bestemte udvalgte diisocyanater og vand, diol eller diamin.

Den arbejdsmåde, der angives i USA patentskrift nr. 3.432.327, går ud på at indkapsle en opløsning af en farvedanner

i et hydrofilt opløsningsmiddel, fortrinsvis vand, men dette er behæftet med en afgørende ulempe, da det hidtil ikke har været praktisk muligt at fremstille for vand uigennemtrængelige kapselfilm. Desuden er disse kapsler ikke oplagringsstabile, da de udtørres i løbet af ret kort tid, og dermed fremstillede gennemslagspapirer mister derfor hurtigt deres gennemskrivningsevne.

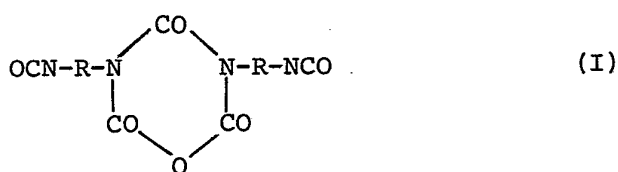
Fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.311.712 er det endvidere kendt at anvende omsætningsprodukter af di- eller polyoler med molekyelvægte på 400-10.000 og di- eller polyisocyanater som isocyanatkomponenter ved mikroindkapsling. Man kan derved indkapsle opløsninger af farvestof-precursors til gennemslagspapir, men disse kapsler er ikke uigennemtrængelige for de til metoden nødvendige, for det meste aromatiske og alkylaromatiske opløsningsmidler, hvilket er ubetinget nødvendigt for reaktiongennemslagspapirs virkning. De er også meget stærkt tilbøjelige til agglomerering, og en kapsel-agglomerering virker i høj grad forstyrrende, fordi enkelte kapsler allerede går i stykker ved fremstillingen af papiret og derved giver et plettet papir. Under ugunstige betingelser bliver endda papirets gennemskrivningsevne betydelig nedsat. Der er derfor behov for særskilte kapsler, der ikke er tilbøjelige til agglomerering, til gennemslagspapir.

For mikrokapsler til fremstilling af gennemslagspapir gælder følgende:

- (1) De skal være uigennemtrængelige for farvedanneren og dens opløsningsmiddel, idet gennemtrængelighed for farvedanneren fører til misfarvning, og gennemtrængelighed for opløsningsmidlet fører til indtørring af kapselindholdet og dermed til tab af virkningen.
- (2) De må først gå i stykker under trykket fra et skriveredskab, hvilket vil sige, at kapselvæggen må kunne tåle andre belastninger.
- (3) De skal såvidt muligt foreligge som særskilte partikler og ikke som større agglomerater.
- (4) De skal let lade sig anbringe på papiroverfladen og straks fikseres der, og de skal være så temperaturstabile, at de ved tørring uskadet tåler temperaturer på op til 100°C.

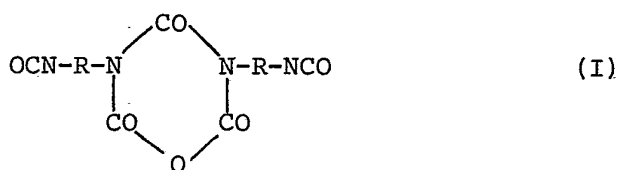
Endvidere er det fordelagtigt, at der anvendes mindst muligt omhylningsmateriale, og at kapselvæggene er så tætte som muligt over for ydre påvirkninger, især mod oxygen, lysindvirkning og syrer eller baser.

Nærværende opfindelse er baseret på den erkendelse, at vægge til farvedanneropløsningsholdige mikrokapsler til reaktionsgennemslagspapir kan opnås ud fra på den ene side diisocyanater af formelen



hvor R betegner en alkylengruppe med 2-10 carbonatomer, der også kan være afbrudt af oxygen, og på den anden side en diamin. Et sådant reaktionsprodukt giver kapselmembraner, som på fremragende måde opfylder de ovenfor nævnte fordringer, især ved indkapsling af hydrofobe organiske opløsninger af farvedanneren.

I overensstemmelse hermed angår opfindelsen et reaktionsgennemslagspapir, som indeholder en opløsning af en farvestofdanner i mikroindkapslet form, og som ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at farvestofdanneren er indkapslet som en opløsning i et hydrofobt organisk opløsningsmiddel, og at kapselvæggene består af et polyadditionsprodukt af et diisocyanat af formelen



hvor R betegner en alkylengruppe med 2-10 carbonatomer, der også kan være afbrudt af oxygen, og en diamin.

Opfindelsen angår tillige mikrokapsler til anvendelse i reaktionsgennemslagspapir og indeholdende en opløsning af en farvestofdanner i et hydrofobt organisk opløsningsmiddel, og disse kapsler er ejendommelige ved, at deres vægge består af polyadditionsprodukter af et diisocyanat med den ovenfor angivne formel (I), og en diamin.

Foruden de ovenfor nævnte fordele frembyder anvendelsen af de nævnte isocyanater den yderligere fordel, som beror på deres fremragende opløselighed i mange opløsningsmidler, som kan komme på tale til opløsningen af de anvendte farvestof-precursors, og dermed opnår man en frihedsgrad med hensyn til valg af opløsningsmiddel, der især med henblik på omgivelsesbelastningen er af stor betydning. Man kan således ved kombination optimalt udvælge det til opløsning af farvestoffet bedst egnede og samtidig det for omgivelserne mindst belastende opløsningsmiddel.

Diisocyanaterne af formlen I er derivater af 2,4,6-triketo-1,3,5-oxadiazin med to frie isocyanatgrupper. Særlig velegnede er de forbindelser, hvori gruppen R er afledt af butan, hexan, octan og dodecan, og særlig at foretrække er n-hexanresten. Selve disse produkter og deres fremstilling er kendt fra tysk fremlæggelses-skrift nr. 1.670.666.

Egnede diaminer er aliphatiske primære eller sekundære aminer som f.eks. ethylendiamin-(1,2), bis(3-aminopropyl)-amin, hydrazin, hydrazinethanol-(2), bis-(2-methylaminoethyl)-methylamin, 1,4-diaminobenzen, 4,4'-diaminodiphenyl-methan, 1,4-diaminocyclohexan, 3-amino-1-methyl-aminopropan, N-hydroxyethylethylen-diamin, N-methyl-bis(3-aminopropyl)-amin, 1,4-diamino-n-butan, 1,6-diamino-n-hexan, ethylen-(1,2)-diamin-N-ethan-sulfonsyre (som alkalimetalsalt), 1-aminoethylethylen-diamin-(1,2) og bis-(N,N'-aminoethyl)-ethylendiamin-(1,2).

Farvedannere er i det væsentlige farveløse, basiske produkter indeholdende forskellige chromophore grupper, og som eksempler herpå kan nævnes bis-(p-aminoaryl)-phthalider, leukoauraminer, acylauraminer,  $\alpha,\beta$ -umættede arylketoner, basiske monoazofarvestoffer, rhodamin-B-lactamer såsom N-(p-nitrophenyl)-rhodamin-B-lactam, og med aminogrupper substituerede polyarylcabinoler og deres omsætningsprodukter, f.eks. deres estere eller ethere, og forskellige heterocycliske spiraner. Foretrukne forbindelser er 3,3-bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid (krystalviolet-lacton), benzoylleukomethylenblåt og derivater af Michlerhydrol, især p-toluensulfinatet.

Opløsningsmidler for de basiske farvedannelseskomponenter (farvestof-precursors) og for diisocyanaterne er generelt aromatiske carbonhydrider, eventuelt substitueret med alkyl eller

halogen. Eksempler på disse opløsningsmidler er chlorerede diphenyler, dodecylbenzen, blandinger af partielt hydrerede og ikke-hydrerede terphenyler, isopropyldiphenyl, diisopropylbenzen, benzoesyre-ethylester, blandinger af diphenyl og diphenylether, phthalsyre-butylester, aralkyl- eller diarylethere, de i handelen værende xylener, samt de blandinger af aromatiske forbindelser, der fås fra aromatiseringsanlæg i petro- og jordoliekemien.

Opløsningsmidlet for diaminen er almindeligvis vand.

Når der skrives på reaktionsgennemslagspapiret, træffer det udløbende kernemateriale på modtagerlaget, som er forsynet med en belægning, på hvilken der af de farveløse farvestof-precursors dannes farvestoffer, der da lader gennemskriften komme til syne. Belægningsmaterialerne er naturlige og syntetiske produkter såsom kaolin, attapulgit, montmorillonit, bentonit, sur blegejord eller phenolharpikser. Der kan f.eks. i afgiverlaget, dvs. mikrokapsel-laget, anvendes syre-aktiverbare farvestoffer og i modtagerlaget surt reagerende komponenter.

Fremstillingen af mikrokapslerne kan ske på forskellige måder. Således kan man først opløse diisocyanatet og farvestof-precursoren i et egnet opløsningsmiddel og emulgere denne organiske fase i en vandig diamin-opløsning, der eventuelt også kan indeholde beskyttelseskolloider, men det er også muligt først at emulgere den organiske fase, med eller uden tensider og beskyttelseskolloider, i vand til en ønsket partikelstørrelse og først derefter at tilsætte den vandige fase den til kapselvægdannelsen nødvendige diamin.

Til emulgering og stabilisering af den dannede emulsion tilsættes den vandige fase emulgeringsstoffer, og eksemper på sådanne, som beskyttelseskolloider virkende produkter er carboxymethylcellulose, gelatine og polyvinylalkohol, medens eksempler på emulgatorer er oxetyleret 3-benzylhydroxybiphenyl og omsætningsprodukter af nonylphenyl med forskellige mængder ethylenoxid, samt sobitanfedtsyreestere.

Forløbet af den kapselvægdannende polyaddition kan følges gennem aminforbruget. Efter fuldstændig omsætning af de frie isocyanatgrupper kan man ved temperaturforøgelse åbne oxadiazin-rin-

gen i isocyanatet, hvorved der dannes nye isocyanatgrupper, som kan reagere med den allerede anvendte eller en anden amin under netstrukturdannelse og hærkning af polyadditionsproduktet.

Mikrokapslerne kan fremstilles kontinuerligt eller diskontinuerligt. Almindeligvis anvendes dispergeringsapparat, som frembringer en forskydningsgradient, og eksempler herpå er hurtigomrørere med blade eller kurve, kolloidmøller, homogenisatorer, ultralyddispergatorer, dyser, stråledyser og supraton-maskiner. Kraftigheden af turbulensen ved sammenblandingen er i første række bestemmende for diameteren af de opnåede mikrokapsler, og der kan fremstilles kapsler med en størrelse fra 1 til 2000  $\mu\text{m}$ , idet foretrukne er kapsler med diametre på 2-20  $\mu\text{m}$ . Kapslerne agglomererer ikke og har en snæver partikelstørrelsesfordeling. Vægtforholdet mellem kernemateriale og hylstermateriale er (50-90):(50-10).

Det trykfølsomme gennemslagspapir fremstilles på kendt måde, se f.eks. M.Gutcho, Capsule Technology and Microencapsulation, Noyes Data Corporation, 1972, side 242-277. De primært opnåede mikrokapselsuspensioner indeholder almindeligvis 10-35 vægt% kapsler, og de er noget tilbøjelige til, at mikrokapslerne lægger sig ovenpå, så længe suspensionen ikke indeholder noget bindemiddel, hvilket lader sig udnytte til en koncentrering. Den foretrukne kapselstørrelse ligger omkring 10  $\mu\text{m}$ . De homogeniserede kapselsuspensioner, der er tilsat bindemiddel og eventuelt indifferente fyldstoffer som talkum eller kaolin, kan påføres på råpapir (f.eks. af 40-100  $\text{g}/\text{m}^2$ ) manuelt med en "blomstertrådsraket" eller maskinelt med en "luftbørste" i mængder på 4-8  $\text{g}/\text{m}^2$ . Belægningen af råpapir findes beskrevet i de tyske offentliggørelsesskrifter nr. 1.934.457 og 1.955.542. Det således overtrukne papir indeholder den første farvedannelseskomponent og betegnes som afgiverkomponenten.

Afgiverkomponenten er almindeligvis ved gennemskrivning bagsiden af det øverste ark, og forsiden af det næste ark er overtrukket med den anden farvegiverkomponent, og dette lag betegnes som modtagerkomponenten. Ved gennemskrivning er modtagerkomponenten oversiden af det andet papirark. Ved flere ganges gennemskrivning må de følgende afgiver-ark på den modsatte side være forsynet med en modtagerbelægning. Fremstilling af sådanne modtagerlag er kendt og ligeledes beskrevet i de tyske offentliggørelsesskrifter nr. 1.934.457 og 1.955.542.

De følgende eksempler skal tjene til nærmere illustrering af opfindelsen.

Eksempel 1

(a) Fremstilling af det vægdannende materiale.

I en autoklav på 2,7 liter blandes 2000 g n-hexan-1,6-diisocyanat med 1 g tri-p-tolylarsinoxid, og der omrøres i 8 timer ved et CO<sub>2</sub>-tryk på 3 ato ved 50°C. Herved optages der 17,5 liter carbondioxid. Reaktionen afbrydes ved tilsætning af 2 g phosphor-trichlorid, og reaktionsproduktet skilles fra ikke-omsat udgangsprodukt i en tyndtlagsfordamper (to gennemgange, opvarmetemperatur 180°C ved 1 torr).

Der fås herved 1957 g oxadiazinon med en NCO-værdi på 19,0% og en viskositet på 2480 cp/50°C. IR-spektret viser de karakteristiske carbonylabsorptionsbånd ved 5,5-5,71 og 5,82 µm.

(b) Indkapsling.

I 25 g solventnaphtha (en blanding af aromatiske forbindelser fra BV Aral bestående af xylen, cumen, toluen og yderligere naphthenolier) opløses under omrøring og opvarmning til 70°C 0,75 g krystalviolet-lacton og 0,25 g N-benzoylleukomethylenblåt, og efter afkøling af opløsningen tilsættes og opløses 5 g af den i trin a beskrevne oxadiazinon. Den homogene organiske fase emulgeres derefter i 300 g vand, der indeholder 1,5 g "Mowiol"® 56-98" (polyvinylalkohol fra Hoechst AG) som emulgeringsmiddel, idet der til emulgeringen anvendes en Kotthoff-blandingssirene (8900 rpm, bægerglas på 1 liter). Efter en emulgeringstid på ca. 1 minut erstattes blandingssirenen med en laboratorieomrører af typen Lenart-Rapid (500 rpm), og samtidig tilsættes der en opløsning af 0,7 g 1-aminoethylethylendiamin-1,2 (diethylentriamin) i 70 g vand. Under stadig omrøring opvarmes chargen hurtigt til 70°C og holdes ca. 1 time på denne temperatur. Denne opvarmningsfase tjener udelukkende til dannelse af et mest muligt stabilt hylster. Diameteren for de opnåede mikrokapsler er af størrelsesordenen 3-25 µm.

Eksempel 2

Den organiske fase fremstilles som beskrevet i eksempel 1b med den ændring, at der som opløsningsmiddel anvendes 25 g "Solvesso 200" (en blanding af aromatiske forbindelser fra Esso AG).

Indkapslingen og efterbehandlingen udføres ligeledes som beskrevet i eksempel 1b, dog med den ændring, at den ydre fase til-

sættes 0,7 g ethylendiamin i 70 g vand som aminkomponent.

De herved opnåede mikrokapsler er af størrelsesordenen 3-25  $\mu\text{m}$ .

#### Eksempel 3

I 25 g phthalsyre-di-n-butylester opløses 0,75 g p-toluen-sulfinat af Michlers hydrol som farvegivende komponent under omrøring og opvarmning til 80°C, og efter afkøling af opløsningen tilsættes og opløses 5 g af den i eksempel 1a beskrevne oxadiazinon.

Den fremkomne organiske fase indkapsles og efterbehandles som beskrevet i eksempel 1b, idet der som aminkomponent anvendes 0,7 g diethylentriamin i 70 g vand.

De herved opnåede mikrokapsler har en diameter på 2-20  $\mu\text{m}$ .

#### Eksempel 4

(a) Fremstilling af det vægdannende materiale.

280 g 1,4-Tetramethyldiisocyanat mættes ved tilledning med CO<sub>2</sub>-gas og blandes under omrøring og yderligere tilledning af carbondioxid ved 60°C med 0,7 g tri-n-butylphosphin (0,25%). Efter 2 timers forløb er NCO-værdien faldet til 53,8%, og reaktionsblandingen adskilles i en tyndtlagsfordamper (opvarmningstemperatur 180°C ved 1 torr), hvorved der genvindes 219 g 1,4-tetramethyldiisocyanat og fås 54 g af en tyktflydende olie. Denne olie udviser de for isocyanatgruppelholdige oxadiazinotriener karakteristiske bånd i IR-spektret (4,4, 5,48, 5,71, 5,83, 6,93, 7,06  $\mu\text{m}$ ), en NCO-værdi på 20,2% og en molekylvægt på 375.

(b) Indkapsling.

I 25 g af en blanding af 70 dele "Santosol<sup>®</sup> 340" (partielt hydreret terphenyl fra Monsanto) og 30 dele "Solvesso 200" opløses 1,1 g krystalviolet-lacton ved en temperatur på 80°C under omrøring.

Efter afkøling af opløsningen tilsættes og opløses 5 g af den ovenfor beskrevne oxadiazinon, hvorefter opløsningen, som udgør den organiske fase, emulgeres i 150 g vand, der indeholder 0,75% "Mowiol 26-88" (polyvinylalkohol fra Hoechst AG) som emulgeringsmiddel, idet der til emulgeringen anvendes en Kotthoff-blandesirene (8900 rpm, 500 ml bægerglas, omrøringstid ca. 1 minut). Efter emul-

geringen tilsættes der en opløsning af 0,9 g 1-aminoethyl-ethylen-diamin-1,2 (diethylentriamin) i 50 g vand, og derpå erstattes blandesirenen med en laboratorieomrører af typen Lennart-Rapid (500 rpm), og der efteromrøres i ca. 1 time ved 60°C.

Der fås herved mikrokapsler med en diameter på 1-35 µm.

#### Eksempel 5

En mikrokapsel-dispersion med et kapselindhold på ca. 30% kan også fremstilles ved hjælp af en ultralydshomogenisator (af typen "Minisonic" fra Fa. Ultrasonics) med en opløsning af 4,5 vægtdele krystalviolet-lacton og 17 vægtdele af den i eksempel 1b beskrevne oxadiazinon i 75 vægtdele "Santosol 340" og 25 vægtdele "Solvesso 100" som organisk fase.

Til emulgeringen anvendes 150 vægtdele af den organiske fase til 250 vægtdele af den vandige fase, hvoraf den sidste indeholder 0,5% "Mowiol 26-88" og 0,1% "Tween<sup>®</sup> 80" som emulgeringsmiddel.

I alt ledes de to faser eller den deraf dannede emulsion fem gange gennem ultralydshomogenisatoren, og umiddelbart derefter overføres den fremkomne emulsion til et bægerglas, hvor den under omrøring med en laboratorieomrører (af typen Lennart-Rapid, 500 rpm) hurtigt tilsættes den til NCO-værdien for den anvendte oxadiazinon støkiometrisk svarende mængde ethylendiamin (som en vandig 4%'s opløsning).

Den dannede mikrokapsel-dispersion efteromrøres ved stuetemperatur i ca. 1 time, hvorefter der fås mikrokapsler med en diameter i området 1-30 µm.

#### Eksempel 6

I 25 g benzoesyreethylester opløses under omrøring og opvarmning til 80°C 0,75 g p-toluensulfinat af Michlers hydrol, og efter afkøling af opløsningen tilsættes 5 g af oxadiazinonen fra eksempel 1a. Den fremkomne organiske fase emulgeres ved hjælp af en Kotthoff-blandesirene med 8900 rpm i 300 g vand indeholdende 0,5% "Mowiol 56-98" som emulgeringsmiddel. Efter en blandetid på ca. 40 sekunder tilsættes der en opløsning af 0,7 g diethylentriamin i 70 g vand, og efter en emulgeringstid på ca. 1 minut erstattes blandesirenen med en laboratorieomrører (af typen Lennart-Rapid, 500 rpm, og mikrokapsel-dispersionen holdes i 1 time under omrøring på 70°C. De opnåede mikrokapsler har en diameter på 3-25 µm.

Ved efterarbejdning af eksempel 1(b), men under erstatning af oxadiazintrion-diisocyanatet med andre, i den efterfølgende tabel angivne polyisocyanater, er der fremkommet de i tabellen angivne og nedenfor kommenterede resultater.

I tabellens kolonne 2 er arten af det anvendte vægdannende isocyanat angivet.

I kolonne 3 er det angivet, som isocyanatet har filmdannende egenskaber. Filmdannelsen måles ved påstrygning af isocyanatet på en glasplade og påfølgende tørring. Det anvendte isocyanats funktionalitet fremgår af kolonne 4. I kolonne 5 er det for farvegiverne krystalvioletocton og N-benzoylleucomethylenblåt anvendte opløsningsmiddel angivet.

Solventnaphtha er en aromatblanding fra BV Aral af xylen, cumen og yderligere naphthenolier. Dette opløsningsmiddel anvendes eventuelt i kombination med C<sub>12</sub>- eller C<sub>16</sub>-isoparaffiner. Koncentrationen af farvegiveren i opløsningsmidlet svarer til den i eksempel 1(b) angivne koncentration.

Mængden af det vægdannende isocyanat, der sættes til farvegiveropløsningen, er anført i kolonne 6. De angivne procenter er vægt-% og beregnet på mængden af farvegiveropløsning.

Opløseligheden af det vægdannende isocyanat er angivet i kolonne 7. Såfremt det anvendte isocyanat er uopløseligt i farvegiveropløsningsmidlet, anvendes der acetone eller methylenchlorid som opløsningsformidler. Disse hjælpeopløsningsmidler må dog efter kapseldannelsen i vid udstrækning fordampes, da farveudviklingen hindres stærkt af polære stoffer.

De til polyadditionen til isocyanatet i den organiske fase anvendte polyaminer er anført i kolonne 8.

Med alle mikrokapselsuspensionerne fremstilles der carbonfri gennemskrivningspapirer, der underkastes en ældningstest ved 70°C og 75%'s relativ fugtighed i 0, 3, 6 og 12 dage. Der gås således frem:

De fremstillede mikrokapseldispersioner udstryges med en trådrakel (30 µm) på et bærerpapir, og der fremstilles på denne måde et dækblad af et carbonfrit gennemskrivningspapir.

Til afprøvning af kapslernes ældningsstabilitet (kolonne 9) udføres følgende forsøg:

En prøve af det fremstillede papir lægges med den belagte side på et optagepapir, og der pålægges 7 yderligere papirer. Med en skrivemaskine beskrives ved konstant anslagskraft en flade på ca. 4 x 4 cm så tæt som muligt med bogstavet "w". Den nu på det underste optagepapir synlige gennemskrift fra papirprøven undersøges for skriftintensitet, idet man måler tabet af refleksion i forhold til ikke-beskrevet papir ved hjælp af et remissionsapparat (Elrephomat fra firmaet Zeiss).

Tre yderligere prøver af det belagte papir behandles i et klimakammer i 3, 6 og 12 dage ved 70°C og 75%'s relativ fugtighed. For hvert af disse således behandlede papirer gentages målingen af gennemskrivningsintensiteten som beskrevet. Intensiteten af det 8. gennemslag bør ikke falde til under 35%.

Til afprøvning af tætheden (kolonne 10) gås der således frem:

Til 6,6 g kapseldispersion sættes der 7,5 g destilleret vand og 13,3 g kiselol (39%) som udviklingsreagens. Med denne blanding fremstilles der et énkomponent-reaktionspapir ved raskelpåføring med en 30 µm-blomstertrådsrakel på et råpapir og tørring. Utætte kapsler giver sig til kende ved en intensiv blåfarvning af papiret.

Kan der ikke ses nogen blåfarvning, måles remissionsværdien, og testbladet behandles derpå i et klimaskab i 2 timer ved 70°C og 75%'s relativ fugtighed. Derpå måles remissionsværdien igen. En tæt, kvalitativt til gennemskrivningspapir egnet mikrokapsel skal herved have en remissionsværdi på under 2,0%.

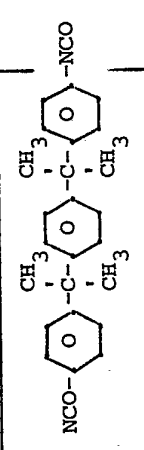
I kolonne 11 er det bemærket, på hvilke punkter de anvendte isocyanater ikke har bestået kvalitetsprøvningen.

Oxadiazintron-diisocyanatets særlige egnethed til mikrokapseldannelse er hermed dokumenteret.

Tabeloversigt over vægdannende isocyanater

1 For- søg nr.	2 Art	3 Filmdan- nende egenska- ber af isocya- natet	4 Funk- tiona- litet af iso- cyana- tet	5 Farvegi- vende middel	6 % iso- cya- nat	7 Oplø- selig- hed	8 Forlan- ger	9 Ældning (dage) Remissionsværdi i %					10 Tæthed	11 Bemærkninger
								0	3	6	12			
1	Forpolymer af hexamethylendiisocyanat og polyether (trimethylolpropan + prolylenoxid)			Solvent-naphtha	50	God	Ethylendiamin	-	-	-	-	-	Sammenblanding: ingen kapsel-dispersionsdannelse	
2	Allophanat af hexamethylendiisocyanat + emulgator W			Solvent-naphtha	2-25	God	Diethylentriamin	-	-	-	-	-	Ingen kapseldannelse	
3	$\text{NCO}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ hexamethylendiisocyanat	Ja	2	Solvent-naphtha og $\text{C}_{12}$ -isoparafin 80:20	15	God	Diethylentriamin/ethylen-diamin	-	-	-	-	-	Sammenblanding: ingen kapsel-dispersionsdannelse	
4	$\text{NCO}(\text{CH}_2)_6\text{-N-C-NH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ Biuret af hexa- metylen- diisocyanat	Ja	3	"	15	Uopløselig + 10% acetone	Hydratinhydrat	-	-	-	3,8/15,4	Ældningsstabil; ringe intensitet af gennemskrift		
5	"	Ja	3	"	15	"	Diethylentriamin/ethylen-diamin	18,7	13,2	11,3	11	2,1/3,9	"	
6	"	Ja	3	Solvent-naphtha	15	"	Hydratinhydrat	-	-	-	-	3,8/16,7	"	

Tabelloversigt over vægdannende isocyanater (fortsat)

1 For- søg nr.	2 Art	3 Filmdan- nende egenska- ber af isocya- natet	4 Funk- tiona- litet af iso- cya- natet	5 Farvegi- vende middel	6 & iso- cya- nat	7 Oplø- selig- hed	8 Forlæn- ger	9 Eldning (dage) Remissionsværdi i %					10 Tæthed	11 Bemærkninger
								0	3	6	12	19,6		
7	$\text{NCO}(\text{CH}_2)_6\text{-N-C-NH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ Biuret af hexa- methylen- diisocyanat	Ja	3	Solvent- naphtha og $\text{C}_{12}$ - isoparaf- fin	15	Uoplø- selig + 10% aceto- ne	Dime- thyl- tri- amin	26	20,7	20,2	19,6	0/0,6	Eldningsstabil; ringe intensi- tet af gennem- skrift	
9	Isophorondiisocyanat	Nej	2	Solvent- naphtha	15	God	Hydrazin- hydrat						Utæt	
10	Uretion-diisocyanat af hexamethylen-diiso- cyanat	Nej	3	Solvent- naphtha og $\text{C}_{12}$ - isoparaf- fin	15	God	Hydrazin- hydrat						Utæt	
11	Toluylendiisocyanat	Nej	2	Solvent- naphtha	15	God	Ethylen- diamin	-	-	-	-		Ingen kapsel- dannelse	
12			2	"	15	God	"						Ustabile mem- braner; indtør- rende	
13	Diisocyanotadiphenyl- ether		2	"	15	God							"	
14	Delvis carbodiimid- seret diphenylmethan- diisocyanat		2	"	15	God	"						"	
15	Diphenylmethan- diisocyanat		2	"	15	God	"						"	

Tabelloversigt over vægdannende isocyanater (fortsat)

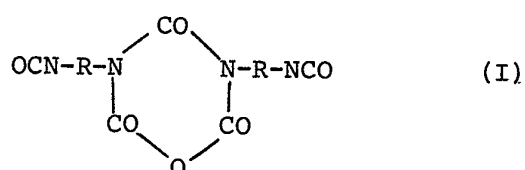
1 For- søg nr.	2 Art	3 Filmdan- nende egenska- ber af iso- cyanatet	4 Funk- tiona- litet af iso- cyanatet	5 Farvegi- vende middel	6 % iso- cya- nat	7 Oplø- selig- hed	8 Forløn- ger	9 Ældning (dage) Remissionsværdi i %				10 Tæthed	11 Bemærkninger
								0	3	6	12		
16	Diphenylmethandiiso- cyanat med få carbidi- imidgrupper		2	"	15	God	"	0					Dårlig kapsel- dannelse; me- get ustabile membraner
17	Kernehydrogeneret diphe- nylmethandiisocyanat		2		15	God	"						Utæt
18	Triphenylmethan-4,4,4- triisocyanat	Ja	3	Solvent- naphtha + methy- lenchloro- rid 80:20	Som op- løs- ning	Meget be- græn- set	"						Ustabile kap- sler
19	Thiophosphorsyretris- -Cp-isocyanatophenyl- ester	Nej	3	"	"	"	"						Ingen kapsler
20	Addukt af 1 mol tri- methylolpropan og 3 mol toluylendiisocyanat	Ja	3	Chlore- ret di- phenyl	2 Cl <sub>2</sub> som opløs- ning	"	Hexadi- ethyl- entri- amin	26,9	21	22	20,8	0,5/1,7	Ældningsinsta- bil misfarv- ning ved æld- ning
21	Addukt af 1 mol tri- methylolpropan og 3 mol hexamethylen- diisocyanat	Ja	3	Diisopro- pylnaph- thalen	"	"	Diethyl- lenti- amin/ ethyl- endiamin	33,6	26,4	23,5	20,8	0,4/1,2	Ældningsinsta- bil

Tabelloversigt over vægdannende isocyanater. (fortsat)

1	2	3	4	5	6	7	8	9			10	11	
For- søg nr.	Art	Filmdan- nende egenska- ber af isocya- natet	Funk- tiona- litet af iso- cyana- tet	Farvegi- vende middel	% iso- cya- nat	Opfø- relse- hed	Forlæn- ger	Ældning (dage) Remissionsværdi i %			Tæthed	Bemærkninger	
								0	3	6	12		
22	Oxadiazintron af hexame- thylendiisocyanat	Ja	2	Diiso- propyl- naphtha- len og C <sub>16</sub> -iso- paraffin 80:20	15	God	Die- thyl- tri- ethyl- diamin	39,2	39,5	39,9	39,9	0,0/1,1	

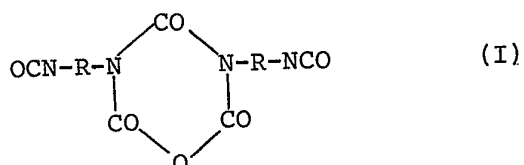
P a t e n t k r a v.

1. Reaktionsgennemslagspapir, som indeholder en opløsning af en farvestofdanner i mikroindkapslet form, k e n d e t e g n e t ved, at farvestofdanneren er indkapslet som en opløsning i et hydrofobt organisk opløsningsmiddel, og at kapselvæggene består af et polyadditionsprodukt af et diisocyanat med formlen



hvor R betegner en alkylengruppe med 2-10 C-atomer, der også kan være afbrudt af oxygen, og en diamin.

2. Mikrokapsler til anvendelse i reaktionsgennemslagspapir og indeholdende en opløsning af en farvestofdanner i et hydrofobt organisk opløsningsmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at deres vægge består af polyadditionsprodukter af et diisocyanat med formlen



hvor R betegner en alkylengruppe med 2-10 C-atomer, der også kan være afbrudt af oxygen, og en diamin.

Fremdragne publikationer:

DK ansøgning nr. 2045/76  
 DE offentliggørelsesskrifter nr. 2242910, 2251381  
 DE fremlæggelsesskrift nr. 1519853.