

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 693 029 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**02.07.1997 Patentblatt 1997/27**

(21) Anmeldenummer: **94911122.3**

(22) Anmeldetag: **08.03.1994**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B41M 5/155**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP94/00703**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 94/23953 (27.10.1994 Gazette 1994/24)**

(54) **DRUCKEMPFLINDLICHES AUFZEICHNUNGSPAPIER**

PRESSURE-SENSITIVE RECORDER PAPER

PAPIER D'ENREGISTREMENT SENSIBLE A LA PRESSION

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**SI**

(30) Priorität: **08.04.1993 DE 4311463**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.01.1996 Patentblatt 1996/04**

(73) Patentinhaber: **Stora Publication Paper**  
**Aktiengesellschaft**  
**40545 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **HILTERHAUS, Bodo**  
**D-41065 Mönchengladbach (DE)**  
• **GABEL, Günter**  
**D-41747 Viersen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 120 972**                      **DE-A- 2 943 792**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 693 029 B1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckempfindliches Aufzeichnungspapier vom SC-Typ, bei dem in einer Schicht Mikrokapseln, ein Far Rentwickler für die in den Mikrokapseln enthaltene Farbbildnerlösung, Abstandshalter und ein Bindemittel enthalten sind.

Druckempfindliche Aufzeichnungspapiere vom SC-Typ (self contained) sind bekannt. Man unterscheidet dabei Aufzeichnungsbogen, bei denen Mikrokapseln und Farbakzeptoren in einer Schicht oder in übereinanderliegenden Schichten angeordnet sind.

Die DE-C-10 10 822 beschreibt ein bindemittelfreies SC-Papier, das in einem Beschichtungsvorgang hergestellt wird, wobei der in Wasser suspendierten Kapselmasse der aus Attapulgit bestehende Farbakzeptor zugesetzt und vermengt wird und die gebildete Papierbeschichtungsmasse auf ein Papier aufgebracht und getrocknet wird. Die Kapselwände sind aus hydrophilem Kolloidmaterial gebildet.

Zwar bietet die hier beschriebene bindemittelfreie Arbeitsweise den Vorteil, daß Farbbildner und Farbakzeptor ungehindert in Kontakt treten können, jedoch besteht der Nachteil, daß eine ungewollte vorzeitige Farbreaktion nicht mit ausreichender Sicherheit unterbunden wird.

Die DE-A-16 71 544 betrifft ein SC-Papier, bei dem zur Vermeidung einer ungewollten Farbreaktion der die Kapseln enthaltenden Überzugsmasse ein wasserlösliches Alkydharz, eine wasserdispergierbare Metallseife, ein wasserdispergierbares Paraffin oder eine wäßrige Emulsion eines Paraffinwachses und Naturharzes oder eine Mischung dieser Materialien beigefügt wird. Wahlweise kann der Farbakzeptor der Kapselmasse zugefügt werden oder entweder vor oder nach Auftrag der Kapselmasse auf den Papierbogen aufgetragen werden. Zur Herstellung der Kapseln werden Gelatine und Gummi arabikum eingesetzt.

Die DE-A-24 46 313 betrifft Farbbildner auf Basis von Fluoranverbindungen und deren Einsatz sowohl in druckempfindlichen als auch in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien. Beispielhaft beschrieben sind sowohl CB-Blätter als auch sogenannte SC-Bogen. Als Kapselwandmaterial werden Schweinehautgelatine und Gummi arabikum angegeben. Soweit die Herstellung von SC-Bogen aus einer die Mikrokapseln und den Far Rentwickler enthaltenden Zusammensetzung beschrieben ist, enthält diese Zusammensetzung Polyvinylalkohol.

Ein Reaktionsdurchschreibepapier mit Mikrokapseln, deren Kapselwände durch Polyaddition aus einem Isocyanat und einem Tetra- oder Pentamin gebildet sind, ist in der DE-A-27 53 767 offenbart. Unter den in dieser Schrift angegebenen Forderungen, die ganz allgemein an Mikrokapseln gestellt werden, ist insbesondere auf die Erfordernis der Undurchlässigkeit der Kapseln für den Farbbildner und das verwendete Lösungsmittel zu verweisen. Zum Stand der Technik wird in dieser Schrift auch die Anordnung von Mikrokap-

selschicht bzw. Farbakzeptorschicht übereinander auf ein und derselben Papieroberfläche angegeben.

Ein weiteres Mal ist ein SC-Papier gemäß der DE-A-29 30 408 bekannt, wobei die Mikrokapselwände aus durch Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem Polyamin und Wasser gebildeten Polyharnstoff bestehen und der Far Rentwickler ein bei der Umsetzung des Polyisocyanats und Polyamins in situ gebildetes Polysilikat und/oder Aluminiumoxidhydrat ist, das durch Ausfällung aus Kieselöl und/oder Aluminiumhydrat entstanden ist. Die Art der verwendeten Bindemittel ist nicht angegeben.

Zur Vermeidung ungewollter Farbreaktionen bei SC-Papieren wurde gemäß DE-A-28 20 462, DE-A-29 43 792, EP-A-0 011 367 sowie gemäß der EP-A-0 120 972 auch bereits vorgeschlagen, sowohl Farbbildner als auch organische Farbakzeptoren in Mikrokapseln einzuschließen.

Entsprechend der vorstehend genannten DE-A-29 43 792 ist vorgesehen, daß neben dem eingekapselten Farbbildner auch noch pulverförmiger Farbbildner in der Aufzeichnungsschicht vorliegt. Als Bindemittel werden neben wasserlöslichen natürlichen und synthetischen Bindemitteln, bei denen u. a. oxidierte Stärke und Stärkeester genannt sind, auch Latices, z. B. auf Basis Styrol-Butadien, genannt. Eine Abmischung von wasserlöslichen natürlichen Bindemitteln mit synthetischem Latex ist im Zusammenhang mit einem einschichtigen SC-Papier nicht erwähnt.

Die vorerwähnte EP-A-0 120 972 sieht zur Vermeidung einer unerwünschten Verfärbung, z. B. beim Falten, die Einlagerung eines wachsartigen Materials bei einem einschichtigen SC-Papier vor, bei dem sowohl die Farbbildner als auch die Far Rentwickler mikrokapselt sind. Als Bindemittel wird neben Hydroxyethylzellulose, Polyvinylalkohol und modifizierter Stärke auch Latex genannt, wobei eine Abmischung von Latex mit Stärke oder modifizierter Stärke nicht erwähnt ist.

Die vorstehend erwähnte DE-A-28 20 462 sieht in ihrer allgemeinen Ausführungsform auch den unverkapselten Einsatz von entweder Farbbildnern oder Far Rentwicklern vor, wobei unter einer Vielzahl von Bindemitteln auch modifizierte Stärken und SBR-Latices nicht aber deren gemeinsamer Einsatz offenbart werden.

Aus dem Patents Abstracts of Japan M-1279 vom 14. Juli 1992, Vol. 16/Nr. 321 entsprechend JP 4-90376 A, ist ein druckempfindliches Aufzeichnungspapier vom SC-Typ bekannt, bei dem der Far Rentwicklungsschicht neben Dialdehydstärke als Bindemittel ein wasserlösliches Polymer zugefügt wird. Der ebenfalls eingekapselte Far Rentwickler ist organischer Natur.

Zur Erzielung einer besseren Lagerstabilität von Mikrokapseln enthaltenden Durchschreibepapieren, bei denen die Kapselwände aus einem durch Polyaddition eines Diisocyanats und einem Diamin gebildeten Produkt bestehen, wurde gemäß der DE-A-29 09 950 auch bereits vorgeschlagen, als Lösungsmittel für den Farbbildner ein Gemisch aus Alkyl-naphthalin und Isoparaffin



Mikrokapseln enthaltenen Farbbildners eine ungehemmte Reaktion zwischen den Farbreaktanten erfolgen kann. Ein Intensitätsverlust tritt somit nicht ein.

Erfindungsgemäß werden saure Tone, aktivierte Tone, vorzugsweise solche Tone, deren Hauptbestandteil der Montmorillonit ist, als Farbreaktanten eingesetzt. Bei den einzusetzenden Farbbildnern und den zu ihrer Lösung angewendeten Lösungsmitteln ist die Erfindung nicht beschränkt, eingesetzt werden können alle Elektronen abgebenden und mit mineralischen Farbreaktanten (Elektronenakzeptoren) reagierenden Farbbildner.

Als Abstandshalter werden vorzugsweise ungelöste Stärkekörnchen oder Cellulosefasern verwendet.

In der Schicht bzw. der zu ihrer Herstellung verwendeten Streichmasse können außer den farbreaktiven Tönen auch noch Inertpigmente, wie Kaolin oder Calciumcarbonat, vorliegen.

Vorzugsweise wird die Schicht mit einer Flächenmasse von nicht weniger als 6 und nicht mehr als 11 g/m<sup>2</sup> aufgetragen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Vergleichsbeispiel 1:

Es wird eine wässrige Streichmasse mit der nachfolgenden Zusammensetzung hergestellt:

Mikrokapsel	31,6 Gew.-Teile
Stärkekörner als Abstandshalter	12,6 Gew.-Teile
Butadien-Styrolatex	11,6 Gew.-Teile
saurer Ton	35,4 Gew.-Teile
Kaolin	8,8 Gew.-Teile
	100,0 Gew.-Teile

Der Feststoffgehalt der Streichmasse betrug 35 Gew.%. Bei der eingesetzten Mikrokapsel handelt es sich um eine Polyharnstoffkapsel mit einer ein schwarzes Schriftbild ergebenden Farbbildnerlösung.

Beispiel 1:

Es wurde eine Streichmasse hergestellt, bei der wie im Vergleichsbeispiel verfahren wurde, jedoch wurde als Bindemittel eine Abmischung aus 6,1 Gew.-Teilen einer modifizierten Stärke (mitteldepolymerisiert) - Sobex 222 der Firma Südstärke und 5,1 Gew.-Teilen des auch im Vergleichsbeispiel eingesetzten Butadien-Styrolatex eingesetzt.

Beispiel 2:

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch gelangte als Stärkederivat ein Carboxymethylstär-

keether - Quicksolan CMS der Firma Avebe zum Einsatz.

Mit Hilfe eines Drahttrakels wurden die hergestellten Streichmassen auf ein geleeimtes Streichrohpapier aufgetragen, im Vergleichsbeispiel 10 g/m<sup>2</sup>; in den Beispielen 1 und 2 je 9 g/m<sup>2</sup>.

Eine Messung ergab unmittelbar nach Herstellung der Papiere folgende Helligkeitswerte in %:

Vergleichsbeispiel 1:	82
Beispiel 1:	84
Beispiel 2:	82

Eine nach 18-tägiger Alterung im Klimakasten bei 70 °C und 75 % RF durchgeführte Messung ergab folgenden Helligkeitsabfall:

Vergleichsbeispiel 1:	50 % Punkte
Beispiel 1:	25 % Punkte
Beispiel 2:	30 % Punkte

Beispiel 3:

Es wird eine wässrige Streichmasse mit der nachfolgenden Zusammensetzung hergestellt:

Mikrokapsel	33,6 Gew.-Teile
Stärkekörner als Abstandshalter	12,6 Gew.-Teile
Butadien-Styrolatex	14,0 Gew.-Teile
saurer Ton	37,5 Gew.-Teile
Stärkeether wie in Beispiel 2	2,3 Gew.-Teile
	100,0 Gew.-Teile

Vergleichsbeispiel 2:

Die Zusammensetzung der Mikrokapseldispersion entspricht der in Beispiel 3, wobei jedoch keine Stärke zum Einsatz kommt und statt dessen der Anteil des Butadien-Styrolatex auf 16,3 Gew.-Teile angehoben wird.

Mit Hilfe eines Drahttrakels wurden die auf einen Feststoffgehalt von 35 Gew.-% eingestellten Mikrokapseldispersionen nach Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 2 auf ein geleeimtes Streichrohpapier mit den aus Figur 1 zu entnehmenden Auftragsgewichten aufgetragen.

Die in Figur 1 dargestellten Ergebnisse des Rollentestes zeigen für die nach Beispiel 3 hergestellten erfindungsgemäßen Aufzeichnungspapiere eine geringere Empfindlichkeit gegen mechanische Beanspruchung, während aus Figur 2 zu entnehmen ist, daß die Durchschreibefähigkeit des erfindungsgemäßen Aufzeichnungspapiers im Vergleich zu dem keine modifizierte Stärke enthaltenden Aufzeichnungspapier nach Vergleichsbeispiel 2 sich nicht verschlechtert hat.

## Beschreibung des Rollentestes:

Diese Prüfung wird mit dem Probeandruckgerät der Firma Prüfbau, Dr.-Ing. Dürner, Peißenberg bei München, durchgeführt. Ein 4,5 cm breiter und 24 cm langer Teststreifen des zu untersuchenden Papiers, der mit einem Schutzpapier von 40 g/qm abgedeckt und auf einem Schlitten fixiert ist, wird zwischen zwei Rollen mit einer Geschwindigkeit von 2 m/sek. durchgeführt, die mit definiertem Druck gegeneinander angepreßt werden, wobei die auf dem Schutzpapier angreifende Rolle eine 4 cm breite Aluminiumrolle ist. Nach einer Dunkel-lagerung von 24 h wird auf einem Datacolorgerät die Verfärbung des Teststreifens als Differenz (Intensität) zur unbedruckten Fläche gemessen.

## Beschreibung des Druckertestes:

Bei diesem von der Anmelderin entwickelten Untersuchungsverfahren wird ein mit einem 40 g/qm Schutz-papier abgedeckter Prüfling auf einem Nadeldrucker in einer Größe von 4 x 3,5 cm vollflächig bedruckt. Es kommt dabei zu einer vollflächigen Zerstörung der Kap-seln. Die Messung erfolgt wie vorstehend zum Rollen-test angegeben.

## Patentansprüche

1. Druckempfindliches Aufzeichnungspapier vom SC-Typ, bei dem in einer Schicht enthalten sind:

- Mikrokapseln,
- Abstandshalter,
- ein saurer Ton als Farbentwickler für die in den Mikrokapseln enthaltene Farbbildnerlösung und
- ein Bindemittel, das modifizierte Stärke und/oder ein Stärkederivat sowie einen SyntheselateX enthält.

2. Druckempfindliches Aufzeichnungspapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stärkederivat ein Stärkeester ist.

3. Druckempfindliches Aufzeichnungspapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stärkederivat ein Stärkeäther ist.

4. Druckempfindliches Aufzeichnungspapier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der SyntheselateX aus einem Butadien-Styrolpolymerisat besteht.

5. Druckempfindliches Aufzeichnungspapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Schicht modifizierte Stärke und/oder Stärkederivate in einer Menge von 5 bis 25 Gew.% - bezogen auf die Masse der Mikrokapseln, gerechnet als Trockengewichtsanteile, vorlie-

gen.

6. Druckempfindliches Aufzeichnungspapier nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Schicht modifizierte Stärke und/oder Stärkederivate in einer Menge von mindestens 8 Gew.% - bezogen auf die Masse der Mikrokapseln, gerechnet als Trockengewichtsanteile, vorliegen.

7. Druckempfindliches Aufzeichnungspapier nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in einer Menge von 5 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Flächenmasse der Schicht, vorliegt.

8. Druckempfindliches Aufzeichnungspapier nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in einer Menge bis zu 15 Gew.%, bezogen auf die Flächenmasse der Schicht, vorliegt.

9. Druckempfindliches Aufzeichnungspapier nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wände der Mikrokapseln aus Polyharnstoff bestehen.

## Claims

1. Pressure-sensitive recording paper of the SC type, in which there are contained in one layer:

- microcapsules,
- spacers,
- an acidic clay as colour developer for the colour-forming solution contained in the microcapsules, and
- a binder that contains modified starch and/or a starch derivative and also a synthetic latex.

2. Pressure-sensitive recording paper according to claim 1, characterised in that the starch derivative is a starch ester.

3. Pressure-sensitive recording paper according to claim 1, characterised in that the starch derivative is a starch ether.

4. Pressure-sensitive recording paper according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the synthetic latex consists of a butadiene/styrene polymerisate.

5. Pressure-sensitive recording paper according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the layer contains modified starch and/or starch derivatives in an amount of from 5 to 25 % by weight, based on the mass of the microcapsules, calculated as dry weight proportions.

6. Pressure-sensitive recording paper according to

claim 5, characterised in that the layer contains modified starch and/or starch derivatives in an amount of at least 8 % by weight, based on the mass of the microcapsules, calculated as dry weight proportions.

5

7. Pressure-sensitive recording paper according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the binder is present in an amount of from 5 to 20 % by weight, based on the mass per unit area of the layer.

10

8. Pressure-sensitive recording paper according to claim 7, characterised in that the binder is present in an amount of up to 15 % by weight, based on the mass per unit area of the layer.

15

9. Pressure-sensitive recording paper according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the walls of the microcapsules consist of polyurea.

20

### Revendications

1. Papier d'enregistrement sensible à la pression, du type SC, dans lequel sont contenus dans une couche :

25

- des microcapsules,
- des éléments espaceurs,
- une argile acide comme révélateur de couleur pour la solution de générateur de couleur contenue dans les microcapsules, et
- un agent liant qui renferme de l'amidon modifié et/ou un dérivé de l'amidon, ainsi qu'un latex synthétique.

30

35

2. Papier d'enregistrement sensible à la pression selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que le dérivé de l'amidon est un ester d'amidon.

40

3. Papier d'enregistrement sensible à la pression selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que le dérivé de l'amidon est un éther d'amidon.

4. Papier d'enregistrement sensible à la pression selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé** en ce que le latex synthétique est constitué d'un polymérisat de butadiène et de styrène.

45

50

5. Papier d'enregistrement sensible à la pression selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé** en ce que l'amidon modifié et/ou le dérivé de l'amidon est (sont) présent(s) dans la couche en une quantité qui, exprimée en poids de produit sec, représente 5 à 25 % en poids de la masse des microcapsules.

55

6. Papier d'enregistrement sensible à la pression

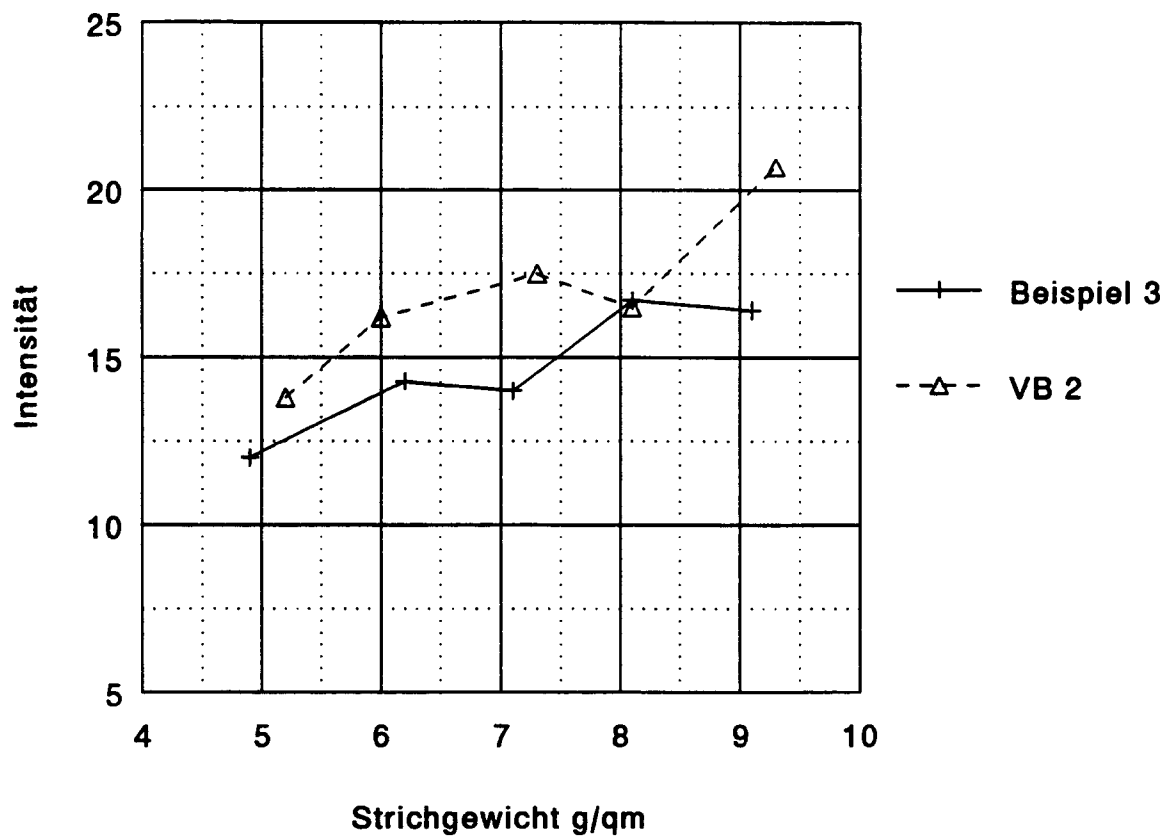
selon la revendication 5, **caractérisé** en ce que l'amidon modifié et/ou le dérivé de l'amidon est (sont) présent(s) dans la couche en une quantité qui, exprimée en poids de produit sec, représente au moins 8 % en poids de la masse des microcapsules.

7. Papier d'enregistrement sensible à la pression selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé** en ce que l'agent liant est présent en une quantité qui représente 5 à 20 % en poids de la masse de la couche par unité de surface.

8. Papier d'enregistrement sensible à la pression selon la revendication 7, **caractérisé** en ce que l'agent liant est présent en une quantité qui représente jusqu'à 15 % en poids de la masse de la couche par unité de surface.

9. Papier d'enregistrement sensible à la pression selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé** en ce que les parois des microcapsules sont constituées de polyurée.

**Figur 1**  
**Rollentest 70Kp**



**Figur 2**  
**Druckertest**

