(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 197 17 651 B4** 2006.04.13

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **197 17 651.8**
(22) Anmeldetag: **25.04.1997**
(43) Offenlegungstag: **30.10.1997**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **13.04.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***B41M 5/165*** (2006.01)
B41M 5/145 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

8-107173	**26.04.1996**	**JP**
8-319474	**29.11.1996**	**JP**
9-037247	**21.02.1997**	**JP**

(73) Patentinhaber:
Mitsubishi Paper Mills Limited, Tokio/Tokyo, JP

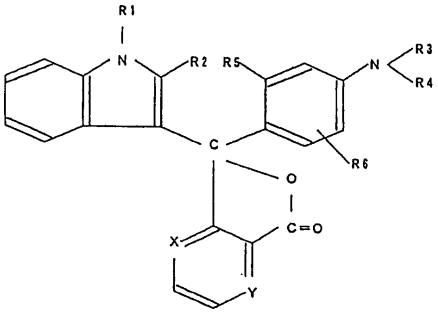
(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert, 80539 München

(72) Erfinder:
Kagota, Nobuhiro, Tokio/Tokyo, JP; Wada, Hironori, Tokio/Tokyo, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
US 48 49 397
EP 06 29 511 A2
JP 63-0 94 877 A

(54) Bezeichnung: **Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier und dessen Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier zum Ausbilden eines farbigen Bildes auf Basis einer farbbildenden Umsetzung zwischen einem Elektronenabgebenden Farbbildner und einem Elektronen-annehmenden Farbentwickler, wobei das Kohlenstoff-freie,
druckempfindliche Kopierpapier ein Trägerblatt umfaßt, das mit einer Mikrokapseln enthaltenden Schicht beschichtet ist, und die Mikrokapseln jeweils eine Lösung einschließen, die einen in einem mittelkettigen Triglycerid, das aus einer gesättigten Fettsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Glycerin gebildet wurde, als Lösungsmittel gelösten Elektronen-abgebenden Farbbildner einschließen, dadurch gekennzeichnet, daß
der Elektronen-abgebende Farbbildner eine Indolylazaphthalid-Verbindung der Formel (1) ist:



(1)

worin R_1 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe, eine Benzylgruppe oder eine Phenylgruppe sind, und R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8...

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier, bei dem man von einer Farbbildungsreaktion zwischen einem Elektronen-abgebenden Farbbildner und einem Elektronen-annehmenden Farbentwickler Gebrauch macht. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier mit einer hohen Umweltfreundlichkeit.

Stand der Technik

[0002] Grundsätzlich erhält man ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier, indem man ein oberes Blatt und ein unteres Blatt aufeinander legt, wobei das obere Blatt hergestellt wurde, indem man einen Elektronen-abgebenden Farbbildner (der nachfolgend als "Farbbildner" bezeichnet wird) in einem Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt auflöst, um ihn in Mikrokapseln einzuschließen, und die Rückseite des Trägerblattes mit der erhaltenen Beschichtungslösung beschichtet, und das untere Blatt hergestellt wird, indem man einen Elektronen-annehmenden Farbentwickler (der nachfolgend als "Farbentwickler" bezeichnet wird) darauf auf der oberen Seite aufträgt. Beim Drucken mit dem Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapier fließt der Farbbildner aus den Mikrokapseln des Deckblattes aus und geht in das untere Blatt über und färbt die Beschichtung mit dem Farbentwickler, und dadurch wird sofort ein Bild erzeugt, wenn man das Drucken unter Druck durchführt.

[0003] Wird eine Mehrzahl von Kopien gefordert, dann stellt man ein Zwischenblatt her, indem man eine Schicht ausbildet, welche den Farbentwickler auf der oberen Oberfläche eines Trägerblattes aufweist, und eine Schicht, welche den Farbbildner in Mikrokapseln eingeschlossen enthält, auf der Rückseite des Trägerblattes ausbildet, und dieses Zwischenblatt, oder die so hergestellten Zwischenblätter, werden in einer Anzahl, wie sie benötigt wird, zwischen dem obersten Blatt und dem untersten Blatt eingelegt. Als eine Ausführungsform für Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier ist auch ein selbst-farbbildendes, druckempfindliches Papier bekannt, bei dem eine Schicht, die den in Mikrokapseln eingeschlossenen Farbbildner enthält, und eine Schicht, die einen Farbentwickler enthält, auf die gleiche Oberfläche eines Trägerblattes laminiert sind, oder als eine Mischschicht ausgebildet sind, und weiterhin ist auch ein auf normalem Papier übertragbares, druckempfindliches Kopierpapier bekannt, das man erhält, indem man einen Überzug, der Mikrokapseln mit einem Farbbildner und Mikrokapseln, die einen Farbentwickler enthalten, sowie ein Wachs auf die Rückseite eines Substratpapiers aufbringt.

[0004] Zur Herstellung von Mikrokapseln, die einen Farbbildner einschließen, sind eine Reihe von Methoden bekannt. Typische Beispiele für diese Methoden schließen die folgenden ein:

- Die Koazervierungsmethode, bei der man einen Polyionenkomplex von Gelatine-Gummiarabikum verwendet.
- Die Grenzflächen-PolYmerisationsmethode, bei welcher ein unlöslicher Überzug an einer Grenzfläche zwischen einer hydrophilen Flüssigkeit als Dispersionsmedium und einer hydrophoben Flüssigkeit, die eingeschlossen werden soll, ausgebildet wird.
- Die in situ-Polymerisationsmethode, bei welcher ein Anfangspolykondensationsprodukt, wie Melamin-Formaldehydharz, oder ein Harnstoff-Formaldehydharz, zu einer hydrophilen Flüssigkeit als Dispersionsmedium gegeben wird, und dann zu einem Harz ausgebildet werden unter Ausbildung von Kapseln.

[0005] Von den nach den obigen Methoden erhaltenen Kapseln werden Kapseln aus synthetischem Harz häufig deshalb verwendet, weil die Rohmaterialien immer zur Verfügung stehen und billig sind, und man eine Dispersion mit einer hohen Konzentration der Mikrokapseln erhalten kann, und weil die Herstellungsstufe einfach ist.

[0006] Als ein in Mikrokapseln eingeschlossener Farbbildner sind Triphenylmethanphthalid-Verbindungen, Fluoranverbindungen, Phenothiazinverbindungen, Indolylphthalid-Verbindungen, Leuco-Auramin-Verbindungen, Rhodamin-Lactam-Verbindungen, Triphenylmethan-Verbindungen und Spiropyranverbindungen bekannt. Etwa 80 % der druckempfindlichen Kopierpapiere bilden blaue Farben, und Kristall-Violett-Lacton (nachfolgend als "CVL" abgekürzt), das in den Triphenylmethanphthalid-Verbindungen eingeschlossen ist, wird im allgemeinen hierfür verwendet, weil es eine scharfe Farbbildung ermöglicht, und die Druckdichte sich leicht erhöhen läßt, und weil es billig ist.

[0007] Das Hauptlösungsmittel zum Auflösen des Farbbildners wird ausgewählt aus alkyliertem Biphenyl, alkyliertem Terphenyl, chloriertem Paraffin, alkyliertem Naphthalin, eine Diarylalkan oder einem Phthalatester. Weil diese jedoch fast alle einen unangenehmen Geruch haben, oder weil einige eine Umwelt unfreundliche

chemische Struktur aufweisen, ist es wünschenswert, eine Verbindung zu verwenden, die sicherer und umweltfreundlicher ist.

[0008] Unter Berücksichtigung der vorerwähnten Überlegungen könnten tierische und pflanzliche Öle wünschenswerte Rohmaterialien sein, aber diese sind nicht ausreichend in der Lage, die vorerwähnten Farbbildner aufzulösen, und insbesondere ist ihre Fähigkeit, CVL zu lösen, niedrig. Weiterhin besteht bei solchen tierischen und pflanzlichen Ölen auch das Problem, daß sie eine erhöhte Viskosität aufweisen und bei Raumtemperatur oder niedrigeren Temperaturen verfestigen, und deshalb sind diese Öle bisher noch nicht verwendet worden.

[0009] Wird CVL verwendet, dann verursachen einige Lösungsmittel die nachfolgende Inhibierung der Farbbildung oder andere Probleme. Es ist schwierig, ein Bild mit einer hohen Farbbildungsdichte zu erzielen, und die Bilddichte einer gebildeten Farbe nimmt allmählich (an Empfindlichkeit) ab, und das Bild aus einer gebildeten Farbe wird beim Belichten mit Sonnenlicht oder durch Wasser entfernt.

[0010] Für Kopierzettel werden auch schwarze Farbbildner verwendet. Diese schwarzen Farbbildner haben jedoch eine niedrige Farbbildung im Vergleich mit CVL, das als Hauptfarbstoff bei blauen Farbbildner verwendet wird, und es ist erforderlich, größere Mengen davon auf ein Trägerblatt aufzubringen als bei einem blauen Farbbildner. Im allgemeinen wird ein schwarzer Farbbildner, der in hoher Konzentration gelöst ist, in Mikrokapseln eingeschlossen, so daß die Gesamtmenge des Überzugs auf dem Trägerblatt nahezu gleich der eines blauen Farbbildners auf dem oberen Blatt ist, und dadurch wird eine extreme Erhöhung der Menge der Beschichtung darauf vermieden.

[0011] Wenn jedoch ein Farbbildner in hoher Konzentration gelöst wird und dann abkühlt, neigt der Farbbildner dazu, in der Lösung auszufallen. Das Problem tritt besonders dann auf, wenn das Lösungsmittel eine niedrige Lösungskraft hat, wie bei einem tierischen oder pflanzlichen Öl, und dann fallen in großem Maße Kristalle aus, und man kann keine guten Mikrokapseln herstellen.

[0012] Außerdem werden schwarze Farbbildner meistens aus Verbindungen mit einer Fluoranstruktur ausgewählt. Dabei tritt das Problem auf, daß die gebildete Farbe beim Aussetzen an das Licht oder durch oxidierendes Gas rötlich wird, und dies wird im steigendem Maße dann festgestellt, wenn man ein tierisches oder pflanzliches Öl verwendet.

[0013] Die EP 0 629 511 A2 beschreibt ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das sowohl eine Farbbildungsschicht, umfassend eine durch Druck brechende Mikrokapsel mit einem elektronenspendenden Farbbildner, aufgelöst in einem Lösungsmittel, als auch eine Entwicklungsschicht, umfassend einen elektronenannehmenden Entwickler aufweist, wobei das Lösungsmittel Glycerid umfasst, und der elektronenabgebende Farbbildner eine Fluoranverbindung der Formel (I) umfasst.

[0014] Die JP 63094877 A beschreibt ein Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Stabilität des farbigen Bildes durch Verwendung eines p-substituierten Aminophenylindolylphthalidderivats und eines p-substituierten Aminophenylindolylazaphthalidderivats als farbloses Färbemittel in einem Aufzeichnungsmaterial, worin die Farbgebung durch Kontakt zwischen dem farblosen Färbemittel und einer Akzeptor-Komponente zustande kommt.

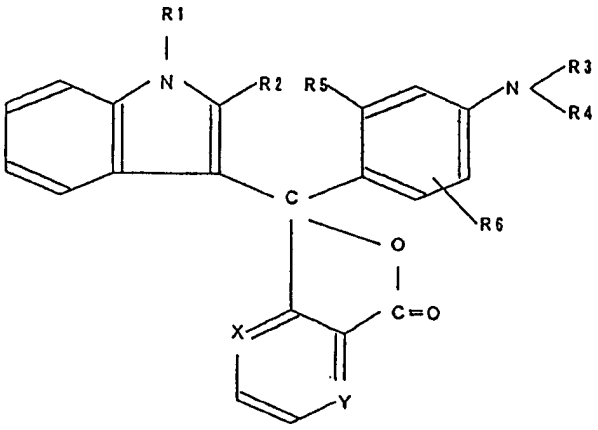
[0015] Die US 4,849,397 beschreibt ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das ein farbiges Bild ergibt unter Verwendung der Reaktion zwischen einer im Wesentlichen farblosen elektronenspendenden Farbstoff-Vorstufe und einem elektronenannehmenden Entwickler. Diese Aufzeichnungsschicht ist dadurch gekennzeichnet, dass die elektronenannehmende Entwicklerschicht ein Metallsalz einer aromatischen Carbonsäure enthält und die elektronenspendende Farbstoff-Vorstufenschicht enthält (a) eine Indolylazaphthalidverbindung und (b) Kristall-Violett-Lacton.

Aufgabenstellung

[0016] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier zur Verfügung zu stellen mit einer ausgezeichneten Farbbildungsfähigkeit und Bildbeibehaltung, wobei man ein Lösungsmittel verwendet, das keinen schlechten Geruch hat und umweltfreundlich ist.

[0017] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier zur Ausbildung eines farbigen Bildes auf Basis einer Farbbildungsreaktion zwischen einem Elektronen-abgebenden Farbbildner und einem Elektronenannehmenden Farbentwickler, wobei das Kohlenstoff-freie, druckempfindli-

che Kopierpapier ein Trägerblatt umfaßt, welches mit einer Mikrokapseln enthaltenden Schicht beschichtet ist, wobei die Mikrokapseln jeweils eine Lösung einschließen, die einen Elektronen-abgebenden Farbbildner, gelöst in einem mittelkettigen Triglycerid, das aus einer gesättigten Fettsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Glycerin gebildet wurde, als Lösungsmittel einschließt, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronen-abgebende Farbbildner eine Indolylazaphthalid-Verbindung der Formel (1) ist:



(1)

worin R_1 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe, eine Benzylgruppe oder eine Phenylgruppe sind, und R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, eines von X und Y -N= ist, und das andere von X und Y -CH= ist.

[0018] Die vorliegenden Erfinder haben gründliche Untersuchungen zur Lösung der vorerwähnten Probleme durchgeführt und haben ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier mit den nachfolgenden Eigenschaften, welches die vorerwähnten Probleme nicht mehr aufweist, entwickelt.

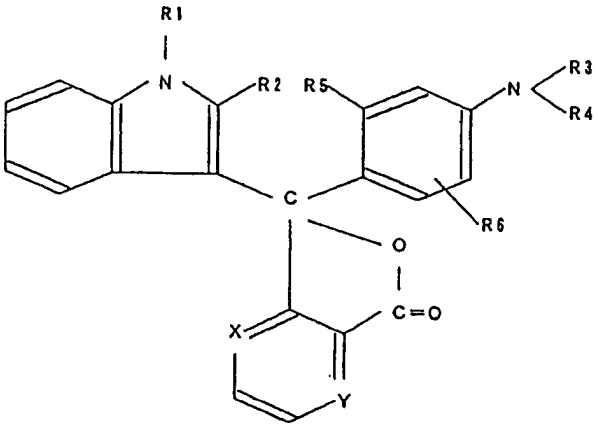
[0019] Verwendet man nämlich ein mittelkettiges Fettsäuretriglycerid (das nachfolgend als "MKT" abgekürzt wird) zum Auflösen eines Elektronen-abgebenden Farbbildners und schließt diese in Mikrokapseln für ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Papier ein, dann erhält man ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier, das keinen unangenehmen Geruch hat, das umweltfreundlich ist und eine ausgezeichnete Farbbildungsfähigkeit und Bildbeibehaltungsfähigkeit aufweist.

[0020] Insbesondere ist das erfindungsgemäß verwendete MKT eine Verbindung mit einer Viskosität, gemessen bei 25°C, von 10 bis 40 Centipoise, die keine ungesättigte Bindung enthält, die bei 25°C in flüssigem Zustand ist, und die ein Zusammensetzung ist, die aus einer Fettsäure mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und Glycerin gebildet wurde.

[0021] Wenn man als Lösungsmittel einen Fettsäureester in Kombination mit MKT als Lösungsmittel zum Auflösen eines Farbbildners verwendet, dann erhält man ein Kohlenstofffreies, druckempfindliches Kopierpapier, welches Bilder mit einer ausgezeichneten Farbbildung ergibt.

[0022] Als Fettsäureester-Lösungsmittel wird vorzugsweise ein Fettsäureester mit 14 bis 20 Kohlenstoffatomen verwendet, den man aus eine Niedrigalkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Fettsäure mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen herstellt. Vorzugsweise ist das Mischverhältnis zwischen MKT und dem Fettsäureester-Lösungsmittel wie folgt: Die Menge an MKT beträgt vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, und die Menge an Fettsäureester-Lösungsmittel 10 bis 80 Gew.-%. Wenn insbesondere ein unteres Blatt unter Verwendung eines organischen Farbentwicklers als Farbentwickler in Kombination mit einem oberen Blatt, das mit einem Farbbildner unter Verwendung von MKT als alleiniges Lösungsmittel beschichtet wurde, verwendet wird, dann neigt das farbige Bild beim Drucken oder Schreiben in einem gewissen Maße zum Ausbluten, und deswegen wird es bevorzugt, MKT und das Fettsäureester-Lösungsmittel in Kombination zu verwenden.

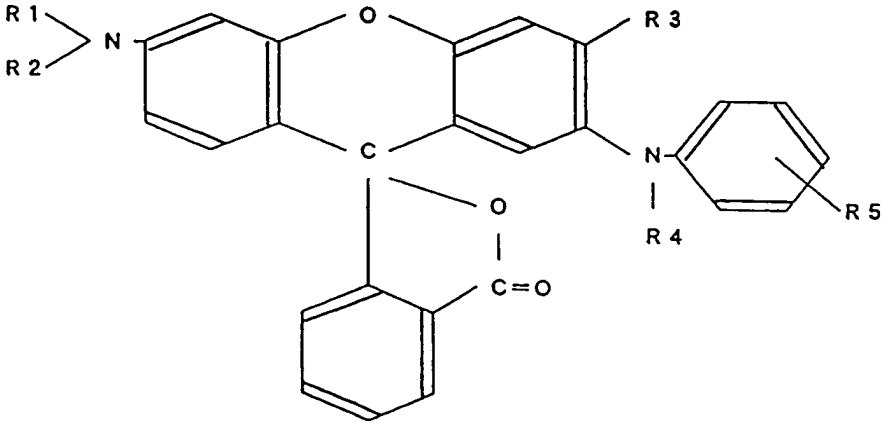
[0023] Bei der vorliegenden Erfindung wird für das Kohlenstofffreie, druckempfindliche Kopierpapier zum Ausbilden einer blauen Farbe ein Indolylazaphthalid-Verbindung der nachfolgenden Formel (1) als Farbbildner verwendet, und es wird bevorzugt, die Indolylazaphthalid-Verbindung der Formel (1) als Hauptfarbbildner zu verwenden:



(1)

[0024] Darin bedeutet R_1 eine substituierte oder nichtsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder nichtsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe, eine Benzylgruppe oder eine Phenylgruppe, und jedes R_5 und R_6 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei X und/oder Y -N= und das andere davon -CH= bedeutet.

[0025] Als Farbbildner kann man Kristall-Violett-Lacton in Kombination mit der Indolylazaphthalid-Verbindung der Formel (1) oder Kristall-Violett-Lacton und eine Fluoranverbindung der nachfolgenden Formel (2) verwenden.

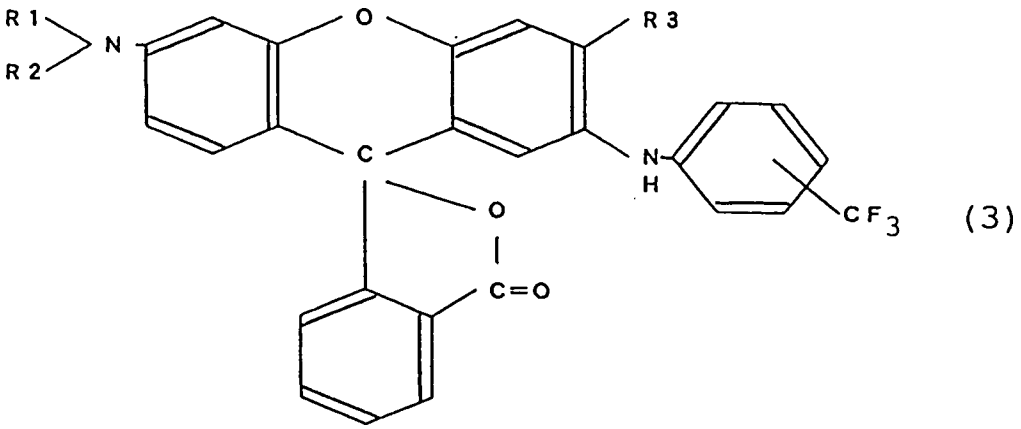


(2)

worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander eine Niedrigalkylgruppe bedeuten, R_3 ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe oder ein Halogenatom ist, R_4 ein Wasserstoffatom oder Niedrigalkylgruppe ist, und R_5 ein Wasserstoffatom oder eine gewünschtenfalls substituierte, Niedrigalkylgruppe ist.

[0026] Als Elektonen abgebender Farbbildner wird weiterhin bevorzugt 40 bis 90 Gew.-% der Indolylazaphthalid-Verbindung der Formel (1), 10 bis 40 Gew.-% Kristall-Violett-Lacton und 0 bis 20 Gew.-% der Fluoranverbindung der Formel (2) verwendet.

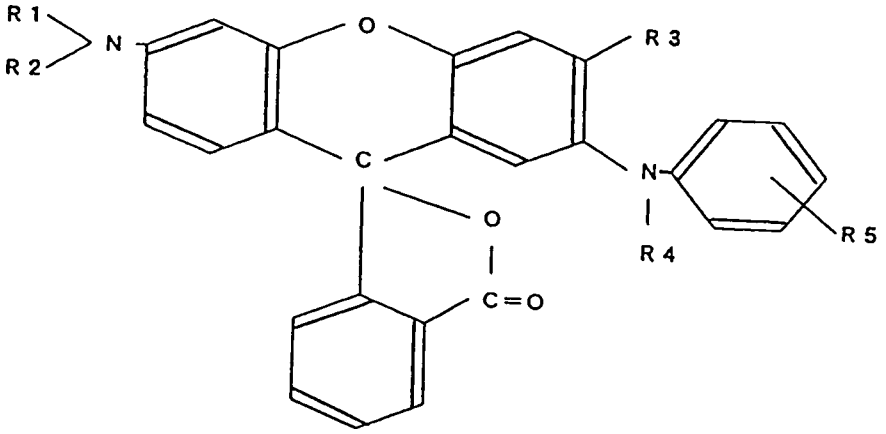
[0027] Bei der vorliegenden Erfindung wird für das Kohlenstofffreie, druckempfindliche Kopierpapier zum Ausbilden einer schwarzen Farbe eine Fluoranverbindung der nachfolgenden Formel (3) als Farbbildner verwendet. Dieser Farbbildner hat die charakteristische Eigenschaft, daß er eine Trifluormethylanilinogruppe hat, und es wird bevorzugt, die Fluoranverbindung der Formel (3) als Hauptfarbbildner zu verwenden.



(3)

[0028] Darin bedeutet R_1 und R_2 unabhängig voneinander eine Niedrigalkylgruppe oder eine Cycloalkylgruppe, und R_3 ist Wasserstoff oder eine Niedrigalkylgruppe.

[0029] Als Farbbildner kann eine Fluoranverbindung der folgenden Formel (4) in Kombination mit der Fluoranverbindung der Formel (3), oder die Fluoranverbindung der Formel (4) und Kristall-Violett-Lacton verwendet werden.



(4)

worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander eine Niedrigalkylgruppe bedeuten, R_3 ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe oder ein Halogenatom bedeutet, R_4 ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeutet, und R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeutet.

[0030] Als Elektronen-abgebender Farbbildner wird vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% der Fluoranverbindung mit einer Trifluormethylanilinogruppe der Formel (3), 10 bis 50 Gew.-% der Fluoranverbindung der Formel (4) verwendet, wobei die Gesamtmenge der Verbindung der Formel (3) und der Verbindung der Formel (4) 60 bis 100 Gew.-% ausmacht, und 0 bis 40 Gew.-% Kristall-Violett-Lacton.

[0031] Als Farbbildner verwendet die vorliegende Erfindung eine Verbindung, die in dem Lösungsmittel eine ausreichende Löslichkeit aufweist. Vorzugsweise ist wenigstens 1 g der Verbindung in 100 g des Lösungsmittels löslich, und es wird besonders bevorzugt, daß wenigstens 5 g der Verbindung in 100 g des Lösungsmittels löslich sind. Wird die Konzentration des in Mikrokapseln verwendeten Farbbildners sehr erhöht, dann wird dadurch die Wirksamkeit des Übergangs auf das untere Blatt nicht erhöht. Infolgedessen werden nur in einigen Fällen 20 g oder mehr des Farbbildners in dem Lösungsmittel gelöst, und es ist nicht erforderlich, einen Farbbildner mit einer Löslichkeit von mehr als 20 g pro 100 g des Lösungsmittels auszuwählen. Vielmehr reicht es aus, einen Farbbildner mit einer Löslichkeit von 1 bis 20 g pro 100 g des Lösungsmittels zu verwenden.

[0032] Hat ein Farbbildner eine zu geringe Löslichkeit, kann eine Kombination des Farbbildners mit einem oder mehreren anderen Farbbildner(n) nach dem Auflösen eine gewisse Stabilität ergeben, und die vorliegende Erfindung schließt auch eine solche Kombination ein.

[0033] Als organischer Farbentwickler kann man einen in einer Farbentwicklerschicht enthaltenen Farbentwickler in Kombination mit einer Schicht verwenden, welche Mikrokapseln enthält, die den vorerwähnten Farbbildner und das Lösungsmittel enthalten. Es wird jedoch bevorzugt, einen anorganischen Farbentwickler, der

aus Tonmineralien als Rohmaterial hergestellt wird, zu verwenden, und es wird besonders bevorzugt, eine halbsynthetische feste Säure zu verwenden, die man durch Behandeln von Tonmineralien mit einer Säure erhält, worauf man dann die säurebehandelten Tonmineralien mit wenigstens einer Aluminiumverbindung und/oder einer Magnesiumverbindung in einem wäßrigen Medium vermischt und neutralisiert, und dadurch wenigstens eine Komponente aus Magnesium und/oder Aluminium in diese säurebehandelten Tonmineralien einführt, worauf man dann die säurebehandelten Tonmineralien trocknet.

[0034] Das mittelkettige Fettsäuretriglycerid und der Fettsäureester, die als Lösungsmittel in den Mikrokapseln erfindungsgemäß verwendet werden, verursachen weniger Geruch und entwickeln auch in der Wärme keinen Geruch. Sie sind deshalb in einem Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapier für anschlaglose Drucker, wie es beim Drucken mit einem anschlaglosen Drucker gemäß einer elektrofotografischen Aufzeichnungsmethode Anwendung findet, und wobei ein Kopierblatt in Kontakt mit einer Heizwalze zum Fixieren eines Pulvertoners gebracht wird, geeignet.

[0035] Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapiers werden nachfolgend beschrieben.

(a) Ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier mit einem Farbbildnerblatt, das erhalten wurde durch Ausbilden einer Schicht, enthaltend Mikrokapseln, welche den Elektronen-abgebenden Farbbildner, gelöst in dem Lösungsmittel, enthalten, auf einem Trägerblatt, und ein Farbentwicklerblatt, das erhalten wurde, indem man eine Schicht, enthaltend einen anorganischen Farbentwickler, der aus Tonmineralien gebildet wurde, als Elektronen-annehmenden Farbentwickler auf einem anderen Trägerblatt aufbringt.

(b) Ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier, das erhalten wurde durch Ausbilden einer Schicht, welche Mikrokapseln enthält, die einen in dem Lösungsmittel gelösten, Elektronen-abgebenden Farbbildner enthalten, auf einer Oberfläche eines Trägerblattes, und Ausbilden einer Schicht, die einen Elektronen-annehmenden Farbentwickler aufweist auf der gleichen Oberfläche oder der anderen Oberfläche des Trägerblattes, wobei der Farbentwickler ein anorganischer Farbentwickler ist, der aus Tonmineralien gebildet wurde.

[0036] Das erfindungsgemäße Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier wird nachfolgend ausführlich erläutert.

[0037] Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete mittelkettige Fettsäuretriglycerid (MKT) ist im allgemeinen ein flüssiges Öl, das man erhält durch Verestern von hochreinen, gemischten Fettsäuren, wie man sie beim Hydrolysieren von natürlichen Ölen und Fetten, wie Kokosnußöl und Glycerin, erhält. In JP-A-6-183139, JP-A-6-340169 und JP-A-7-81217 wird die Verwendung von Pflanzenöl, wie Sojabohnenöl, Salatöl, Baumwollsamenöl, Rapsöl, Olivenöl oder Kokosnußöl als Öl für Mikrokapseln beschrieben. Diese natürlichen Pflanzenöle haben jedoch den Nachteil, daß sie aufgrund der intramolekularen ungesättigten Bindungen durch Oxidation zerstört werden, oder daß sie in festem Zustand vorliegen, und daß sie eine Viskosität von 40 mPa·s oder mehr bei 25°C haben. Deshalb sind sie beispielsweise nicht ausreichend, um in einem Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapier verwendet zu werden, obwohl sie in der Lage sind, eine in den Mikrokapseln enthaltende Substanz auf ein unteres Blatt zu übertragen. Andererseits ist MKT ein flüssiges Öl ohne ungesättigte Bindungen mit einer ausgezeichneten Fluidität und Auflösbarkeit für Farbstoffe, und ohne unangenehmen Geruch, so daß es äußerst sicher auf dem Nahrungsmittelgebiet, bei Kosmetika und für medizinische Zwecke verwendet werden kann.

[0038] Im allgemeinen haben tierische und pflanzliche Öle eine Zusammensetzung, bei der langkettige Fettsäuretriglyceride als Mischung vorliegen, und die Hauptfettsäuren sind gesättigte Fettsäuren, wie Palmitinsäure (16 Kohlenstoffatome) und Stearinsäure (18 Kohlenstoffatome), und ungesättigte Fettsäuren, wie Oleinsäure (18 Kohlenstoffatome). Die zur Bildung des erfindungsgemäß verwendeten MCT verwendete Fettsäure ist eine mittel-langkettige Fettsäure mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und schließt hauptsächlich Caprylsäure (8 Kohlenstoffatome) und Caprinsäure (10 Kohlenstoffatome) ein, die allein oder in Kombination verwendet werden. Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Lösungsmittel kann zum Teil ein Trigylcerid enthalten, das aus einer niedrigen Fettsäure mit 4 Kohlenstoffatomen oder von Fettsäuren mit 12 oder 14 Kohlenstoffatomen gebildet wird, aber das Lösungsmittel ist im wesentlichen aus Triglyceriden aufgebaut, die sich von mittel-langkettigen Fettsäuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Eines oder eine Mischung dieser Triglyceride hat eine niedrige Oberflächenspannung und eine niedrige Viskosität im Vergleich zu den üblichen tierischen und pflanzlichen Ölen und hat eine ausgezeichnete Auflösungsfähigkeit und Stabilität gegen Oxidation und Infiltration. Man nimmt an, daß diese Merkmale dafür verantwortlich sind, daß die vorerwähnten Triglyceride gleiche oder bessere Fähigkeiten aufweisen als die üblichen aromatischen Lösungsmittel und deshalb als Lösungsmittel für Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapiere geeignet sind.

[0039] Bei der vorliegenden Erfindung kann weiterhin ein Fettsäureester-Lösungsmittel in Kombination mit MKT verwendet werden. Das Fettsäureester-Lösungsmittel verursacht weniger unangenehme Gerüche und ist umweltfreundlich im Vergleich zu aromatischen Lösungsmitteln, wie Diarylethan, Alkylbiphenyl, Alkylterphenyl, Alkylnaphthalin, Triarylmethan, Diphenylalkan, Hydroanthracen, Hydrophenanthren und Dibenzyltoluol, die bekannte Lösungsmittel für übliche Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapiere sind.

[0040] Da jedoch die Fettsäureester-Lösungsmittel nur eine geringere Fähigkeit haben, die Farbbildner aufzulösen als MKT, ist es nicht erwünscht, sie alleine zu verwenden. Deshalb verwendet man vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% MKT und 10 bis 80 Gew.-% des Fettsäureester-Lösungsmittels in Kombination. Die Menge des Fettsäureester-Lösungsmittels ist besonders bevorzugt in dem Bereich von 10 bis 40 Gew.-%.

[0041] Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Fettsäureester-Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Fettsäureester mit 14 bis 20 Kohlenstoffatomen und wird synthetisiert aus einem Niedrigalkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Fettsäure mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen. Beispiele für das Fettsäureester-Lösungsmittel sind Ethyllaurat, Isopropyllaurat, Butyllaurat, Methylmyristat, Ethylmyristat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Methylpalmitat, Ethylpalmitat, Isopropylpalmitat und Butylpalmitat.

[0042] Die meisten Fettsäureester-Lösungsmittel mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen liegen bei Raumtemperatur in festem Zustand vor und verursachen bei der Herstellung von Mikrokapseln in einigen Fällen Schwierigkeiten. Wenn weiterhin die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der Fettsäureester-Lösungsmittel weniger als 14 beträgt, dann hat das Lösungsmittel einen Flammpunkt von 100°C oder weniger, und dadurch wird die Feuergefahr erhöht. Deshalb verwendet man in der Technik ein solches Lösungsmittel nicht an. Wenn weiterhin ein Fettsäureester-Lösungsmittel aus einem Alkohol mit einer großen Kohlenstoffanzahl als Ausgangsmaterial verwendet wird, dann neigt das bei der Farbbildung auf einem Farbentwickler ausgebildete Bild dazu, auszubluten, und deshalb ist es bevorzugt, ein Fettsäureester-Lösungsmittel zu verwenden, das aus einem Niedrigalkohol als Ausgangsmaterial hergestellt wurde.

[0043] Das Lösungsmittel für die Farbbildner kann weiterhin solche Bestandteile enthalten, die auch schon bisher für Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapiere verwendet werden, so lange die Eigenschaften der Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapiere und die Sicherheit unter Berücksichtigung der Umwelt nicht beeinträchtigt werden. Spezielle Beispiele hierfür sind:

(a) Mineralöle, wie Kerosin, Paraffin und Naphthen,
(b) Pflanzenöle, wie Baumwollsamenöl, Sojabohnenöl, Maisöl und Kokosnußöl,
(c) Alkohole, wie Oleylalkohol, Tridecylalkohol, Benzylalkohol, 1-Phenylethylalkohol und Glycerin, und
d) Ester, wie Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Di-nbutylphthalat, Dioctylphthalat, Diethyladipat, Propyladipat, Di-n-butyladipat und Dioctyladipat.

[0044] Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Indolylazaphthalid-Verbindung ist eine Verbindung der vorerwähnten Formel (1). Ist R_1 in der Formel eine Alkylgruppe, dann hat eine Verbindung der Formel (1), in welcher die Alkylgruppe eine große Kohlenstoffanzahl hat, eine höhere Löslichkeit in dem Lösungsmittel, wobei die Zahl der Kohlenstoffatome vorzugsweise 6 bis 12 ist.

[0045] Ohne spezielle Begrenzung schließen spezielle Beispiele für die obige Verbindung ein: 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-ethyl-2-methylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-Dibutylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-ethyl-2-methylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-ethyl-2-phenylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-isoamyl-2-methylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-Diethylamino-2-methylphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-Dibutylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-N-Cyclohexyl-N-ethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-N-Ethyl-N-isoamylamino-2-isoamyloxyphenyl)-3-(1-octyl-2-phenylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid, 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-hexyl-2-methylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid und 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-phenylindol-3-yl)-4- oder -7-azaphthalid.

[0046] Die vorerwähnten Indolylazaphthalid-Verbindungen haben eine verhältnismäßig gute Stabilität in MKT-Lösung, wobei eine Mischung mit einer anderen Art eines Farbbildners eine erhöhte Stabilität in Lösung aufweist, und eine Mischung mit zwei oder mehr anderen Arten von Farbbildnern eine noch weiter erhöhte Stabilität in Lösung aufweist. Die Arten und die Mischungsverhältnisse der Farbbildner sind jedoch unter Berücksichtigung der Farbbildung für eine blaue Farbe, der Farbnuance der gebildeten Farbe, der Entfärbung eines

gebildeten Farbbildes durch Licht und oxidierende Gase und die Veränderung des Farbtons begrenzt.

[0047] Die vorliegenden Erfinder haben eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen und festgestellt, daß es vorteilhaft ist, als einen Elektronen-abgebenden Farbbildner 40 bis 90 Gew.-% der Indolylazaphthalid-Verbindung der Formel (1), 10 bis 40 Gew.-% Kristall-Violett-Lacton und 0 bis 20 Gew.-% der Fluroanverbindung der Formel (2) zu verwenden.

[0048] Beispiele für die Fluoranverbindung der Formel (2) schließen ein: 3-Dimethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Methyl-N-isopropylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Ethyl-N-isobutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3N-Methyl-N-cyclohexylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Ethyl-N-isoamylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-p-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-p-tolyl)amino-7-N-methyl-N-anilinofluoran, 3-Diethylamino-7-(o-chlorphenylamino)-fluoran, 3-Dibutylamino-7-(o-chlorphenylamino)fluoran, 3-Diethylamino-6-chlor-7-anilinofluoran und -Diethylamino-7-m-trifluormethylaminofluoran, wobei die Fluoranverbindung der Formel (2) aber nicht auf diese Verbindungen begrenzt ist.

[0049] Zusätzlich zu CVL und der Fluoranverbindung der Formel (2) kann der Farbbildner, der in Kombination mit der Indolylazaphthalid-Verbindung verwendet wird, aus solchen Verbindungen ausgewählt werden, die bekannte Farbbildner für Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapiere sind, wie Triphenylmethanphthalid-Verbindungen, Fluoranverbindungen, Phenothiazinverbindungen, Indolylphthalid-Verbindungen, Leuco-Auramin-Verbindungen, Spiropyranverbindungen, Rhodaminlactam-Verbindungen, Triphenylmethanverbindungen und Azaphthalidverbindungen, so weit diese nicht die Eigenschaften der Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapiere und die Umwelt beeinträchtigen.

[0050] Weiterhin kann man einen Farbbildner verwenden, der ein Farbbild mit einer Absorptionswellenlänge von 600 bis 1.000 nm bildet. Ein solcher Farbbildner schließt verschiedene Verbindungen wie Monovinylverbindungen, Divinylverbindungen und Fluorenverbindungen, wie sie in JP-A-4-212882 offenbart werden, ein.

[0051] Bei der vorliegenden Erfindung sind in die Fluoranverbindung mit einer Trifluormethylanilinogruppe der Formel (3) eingeschlossen: 3-Dimethylamino-7-(m-trifluormethylanilino)-fluoran, 3-Diethylamino-7-(m-trifluormethylanilino)fluoran, 3-Di(n-butyl)amino-7-(m-trifluormethylanilino)fluoran, 3-(N-Ethyl-N-isobutyl)amino-7-(m-trifluormethylanilino)fluoran, 3-(N-Ethyl-N-isoamyl)amino-7-(m-trifluormethyl-anilino)fluoran, 3-(N-Methyl-N-cyclohexyl)amino-7-(m-trifluormethylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(m-trifluormethylanilino)fluoran, 3-Di(n-butyl)amino-6-methyl-7-(m-trifluormethylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(o-trifluormethylanilino)fluoran, 3-(N-Ethyl-N-isobutyl)amino-7-(o-trifluormethylanilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(p-trifluormethylanilino)fluoran und 3-(N-Ethyl-N-isoamyl)amino-7-(p-trifluormethylanilino)fluoran.

[0052] Die vorerwähnten Fluoranverbindungen mit einer Trifluormethylanilinogruppe haben eine verhältnismäßig gute Stabilität in einer MKT-Lösung, und eine Mischung davon mit anderen Arten von Farbbildnern zeigt eine erhöhtere Stabilität in Lösung, während eine Mischung mit zwei oder mehr anderen Arten von Farbbildnern eine erhöhtere Stabilität in Lösung hat. Die Arten und die Mischungsverhältnisse der Farbbildner sind unter Berücksichtigung der Farbbildungsfähigkeit für eine schwarze Farbe, der Farbnuance, der Entfärbung aufgrund von Licht und oxidierenden Gasen und der Veränderung der Farbnuance begrenzt.

[0053] Bei zahlreichen Untersuchungen für schwarze Farbbildung haben die vorliegenden Erfinder festgestellt, daß man ein ausgezeichnetes Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier erhält, wenn man 30 bis 80 Gew.-% der Fluoranverbindung mit einer Trifluormethylanilinogruppe der Formel (3), 10 bis 50 Gew.-% der Verbindung der Formel (4), wobei die Gesamtmenge der Verbindungen von Formel (3) und Formel (4) 60 bis 100 Gew.-% beträgt, und 0 bis 40 Gew.-% CVL verwendet.

[0054] Es ist bekannt, daß die Fluoranverbindung mit einer Trifluormethylanilinogruppe der Formel (3) ein Farbbild ergibt, bei dem eine Entfärbung unter dem Einfluß von Licht und oxidierenden Gasen verhältnismäßig schnell abläuft. Im Hinblick auf die Intensität der Farbbildung und der Farbnuance ist es zweckmäßig, die Fluoranverbindung der Formel (4) in Kombination zu verwenden. Wenn die Farbnuance eines Farbbildes sich unter dem Einfluß von Licht und oxidierenden Gasen extrem aufgrund der Verwendung der Fluoranverbindung der Formel (4) verändert, dann kann man dieser Veränderung entgegensteuern, indem man in Kombination CVL verwendet.

[0055] Die Verwendung einer Mischung der Fluoranverbindung mit Trifluormethylanilinogruppe der Formel (3) mit einem davon verschiedenen Farbbildner kann im vergleich zur alleinigen Verwendung der Fluoranverbin-

dung der Formel (3) im Hinblick auf die Farbbildung und die Stabilität einer Lösung der Farbbildner in der Lösung eine erhebliche Verbesserung ausmachen.

[0056] Die Fluoranverbindung der Formel (4) schließt ein: 3-Dimethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Methyl-N-isopropylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Ethyl-N-isobutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Methyl-N-cyclohexylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Ethyl-N-isoamylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-p-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-p-tolyl)amino-7-N-methyl-N-anilinofluoran, 3-Diethylamino-7-(o-chlorphenylamino)-fluoran, 3-Butylamino-7-(o-chlorphenylamino)fluoran und 3-Diethylamino-6-chlor-7-anilinofluoran, wobei die Fluoranverbindung der Formel (4) nicht auf diese begrenzt ist.

[0057] Weiterhin kann zusätzlich zu der Fluoranverbindung der Formel (4) und CVL der in Kombination mit der Fluoranverbindung mit einer Trifluormethylanilinogruppe verwendete Farbbildner ausgewählt werden aus Verbindungen, die für die Herstellung von Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapieren bekannt sind, wie Triphenylmethan-Phthalid-Verbindungen, Fluoranverbindungen, Phenothiazinverbindungen, Indolylphthalid-Verbindungen, Leuco-Auramin-Verbindungen, Spiropyranverbindungen, Rhodamin-Lactam-Verbindungen, Triphenylmethan-Verbindungen und Azaphthalid-Verbindungen, so lange diese nicht die Eigenschaften der Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapiere und die Sicherheit der Umwelt beeinträchtigen.

[0058] Weiterhin können die vorerwähnten Farbbildner, die ein Farbbild mit einer Absorptionswellenlänge von 600 bis 1.000 nm bilden, verwendet werden.

[0059] Wird der Farbbildner in Mikrokapseln eingeschlossen, dann kann damit zusammen ein Ultraviolett-Absorptionsmittel, ein Lichtstabilisator und ein Antioxidans, gelöst in einem Öl, in den Mikrokapseln, wie dies üblich ist, verwendet werden. Diese Substanzen, die allgemein bei der Herstellung von Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapieren verwendet werden, können ohne Begrenzung verwendet werden.

[0060] Die bei der vorliegenden Erfindung angewendete Mikroverkapselungsmethode ist nicht besonders begrenzt. Wenn man jedoch Mikrokapseln, die durch eine unter Verwendung von Gelatine oder Gummiarabikum durchgeführte Koazervierungsmethode erhalten wurden, mit einem Latex vermischt, dann brechen die Überzüge manchmal auf. Deshalb wendet man vorzugsweise die Grenzflächenpolymerisations-Methode, die in situ-Polymerisationsmethode oder eine Methode, bei der Mikroverkapselung durch Mikroorganismen erfolgt, an. Als Emulgator bei der Verkapselung mittels der in situ-Polymerisationsmethode wird eine polymere, elektrolytische Substanz bevorzugt. Spezielle Beispiele dafür sind eine wäßrige Lösung eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers, eines Styrol-Benzylmethacrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymers, eines α-Alkylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers, eine Copolymers von Styrol, bei dem der Ring Monoalkyl-substituiert ist, und Maleinsäureanhydrid, eines Copolymers aus Styrol, bei dem der Ring Dialkyl-substituiert ist, und Maleinsäureanhydrid, eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Monoalkylester-Copolymers, eines Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymers, von Polystyrolsulfonsäure, Polyacrylsäure oder eines Acrylsäure-Acrylatestercopolymers oder einer Mischung von wenigstens zwei wäßrigen Lösungen davon an.

[0061] Der bei einer Grenzflächenpolymerisations-Methode für die Einkapselung verwendete Emulgator wird ausgewählt aus einer wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder einer modifizierten Stärke (Weizen, Kartoffel, Mais usw.) oder einer Mischung von wenigstens zwei wäßrigen Lösungen davon, und weiterhin werden solche angewendet, wie sie für die vorerwähnte in situ-Polymerisationsmethode verwendet werden. Außerdem können bekannte nicht-ionische, kationische oder amphotere Substanzen mit einer Oberflächenaktivität in Kombination verwendet werden, so lange sie bei der Einkapselungsstufe keine Probleme aufwerfen.

[0062] Die Größe (Durchschnittsdurchmesser) der den Farbbildner einschließenden Mikrokapseln, wie sie bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden, liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 μm, insbesondere in einem Bereich von 2 bis 10 μm. Die Menge des Farbbildners, die eine Schicht bildet, unterscheidet sich in gewissen Ausmaß in Abhängigkeit von der Art des ausgewählten Farbbildners und ist nicht besonder begrenzt. Im Hinblick auf die Farbbildungsfähigkeit liegt die Menge des Farbbildners im allgemeinen in einem Bereich von 5 bis 1.000 mg/m^2, und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 200 mg/m^2.

[0063] Im allgemeinen werden auf Wasser basierende Überzugsflüssigkeiten zum Ausbilden einer Mikrokapseln enthaltenden Schicht verwendet. Die Überzugsflüssigkeit wird hergestellt, indem man verschiedene, auf diesem Gebiet bekannte Hilfen, wie einen Latexbinder, einen wasserlöslichen Binder, ein Kapselschutzmittel, ein Weißpigment, ein oberflächenaktives Mittel, eine Anti-Schaumsubstanz, einen Verdicker, ein Antiseptikum,

einen Farbstoff usw. zu einer Dispersion von Mikrokapseln, welche den Farbbildner einschließen, und die nach der obigen Methode erhalten wurde, in erforderlichem Maße zusetzt. Der Gehalt an Kapseln in der Überzugsflüssigkeit wird im allgemeinen auf 5 bis 80 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile (Feststoffgehalt) der Überzugsflüssigkeit eingestellt.

[0064] Spezielle Beispiele für den Latexbinder schließen einen Styrolbutadien-Copolymerlatex, einen Acrylnitril-Butadien-Copolymerlatex, einen Vinylacetat-Latex, einen Acryllatex und Latizes, die durch Erhöhen der Viskosität mit Alkali hergestellt wurden, ein. Beispiele für wasserlösliche Binder sind natürliche synthetische und halbsynthetische Polymere, wie Gelatine, Albumin, Casein, Stärke, α-Stärke, oxidierte Stärke, veresterte Stärke, veresterte Stärke, Natriumalginat, Gummiarbikum, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polyacrylamid, ein Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, ein Isobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, ein Methylvinylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und Methylcellulose. Die vorerwähnten Binder können allein oder in Kombination verwendet werden. Die Menge des Binders pro 100 Teilen Trockengewicht der Mikrokapseln liegt vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 100 Teilen Feststoffgewicht, und ganz besonders bevorzugt bei 5 bis 50 Teilen Feststoffgewicht.

[0065] Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Kapselschutzmittel wird vorzugsweise aus bekannten Mitteln ausgewählt, wie Weizenstärke, Maisstärke, Erbsenstärke, verschiedenen plastischen Pigmenten und Pulpe-Powder. Die Größe (Durchschnittsdurchmesser) des Kapselschutzmittels liegt vorzugsweise bei 1 bis 100 μm, und ganz besonders bevorzugt bei 4 bis 30 μm. Gibt man ein Weißpigment zu der, die Mikrokapseln enthaltenden Überzugsflüssigkeit, dann wird das Weißpigment beispielsweise aus Calciumcarbonat, Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Titanoxid, Kaolin und Talkum ausgewählt.

[0066] Die Überzugsflüssigkeit wird mit einer bekannten Überzugsvorrichtung aufgetragen und getrocknet. Zum Überziehen kann man ein Luftmesser, eine Klinge, einen Stab, eine Walze, eine Schlichtepresse und einen Vorhangbeschichter verwenden.

[0067] Das Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier mit einer den Farbentwickler enthaltenden Schicht, das in Kombination mit dem vorerwähnten Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapier gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, erhält man, indem man eine auf Wasser oder einem nicht-wäßrigen Lösungsmittel aufgebaute Überzugsflüssigkeit aus dem Farbentwickler herstellt, und die Überzugsflüssigkeit auf ein Trägerblatt aufbringt. Im allgemeinen verwendet man eine auf Wasser basierende Überzugsflüssigkeit. Die Überzugsflüssigkeit wird hergestellt durch Zugabe von verschiedenen Hilfsmitteln, wie Bindemittel und Pigmente zusätzlich zu dem Farbentwickler, und durch Zugabe eines Dispergiermittels, eines oberflächenaktiven Mittels, eines Ultra-Violett-Absorptionsmittels, eines Fluoreszenzaufhellers, eines Verdickungsmittels und eines Antischaummittels, soweit erforderlich, und die Überzugsflüssigkeit wird auf ein Trägerblatt mit irgendeinem der vorerwähnten Beschichtungsvorrichtungen aufgetragen.

[0068] Bei der vorliegenden Erfindung kann als Farbentwickler ein organischer Farbentwickler verwendet werden. Es wird jedoch bevorzugt, einen anorganischen Farbentwickler, der aus Tonmineralien erhalten wurde, zu verwenden, und zwar weil dadurch das Ausbluten des gebildeten Farbbildes vermieden wird, und dabei wird besonders bevorzugt eine halbsynthetische feste Säure, die durch Behandeln von Tonmineralien mit Säure erhalten wurde, zu verwenden, worauf man dann die säurebehandelten Tonmineralien vermischt und neutralisiert mit wenigstens einer Aluminiumverbindung und/oder Magnesiumverbindung in einem wäßrigen Medium, wodurch dann wenigstens eine Komponente aus Magnesium und Aluminium in die säurebehandelten Tonmineralien eingeführt wird, worauf man dann die säurebehandelten Tonmineralien trocknet. Die halbsynthetische feste Säure kann man beispielsweise nach der in JP-B-63-15158 beschriebenen Methode herstellen.

[0069] Beispiele für Elektronen-annehmende organische Farbentwickler sind Phenolharze vom Novolak-Typ oder mehrwertige Metallsalze davon, Salicylsäurederivate oder mehrwertige Metallsalze davon und Salicylsäureharze oder mehrwertige Metallsalze davon, wobei der Farbentwickler nicht auf diese begrenzt ist.

[0070] Das Salicylsäurederivat ist eine Verbindung mit wenigstens einem aromatischen Substituenten. Spezielle Beispiele dafür sind 3-Phenylsalicylsäure, 5-Phenylsalicylsäure, 3-Benzylsalicylsäure, 5-Benzylsalicylsäure, 3(α-Methylbenzyl)-salicylsäure, 5-(α-Methylbenzyl)salicylsäure, 3-(α,α-Dimethylbenzyl)salicylsäure, 5-(α,α-Dimethylbenyzl)-salicylsäure, 3,5-Diphenylsalicylsäure, 3,5-Di(α-methylbenzyl)salicylsäure, 3,5-Dibenzylsalicylsäure, 3,5-Di(α,α-dimethylbenzyl)salicylsäure und 3,5-Di(4-methylbenyzl)salicylsäure. Weiterhin können mehrwertige Metallsalzverbindungen davon ebenfalls verwendet werden.

[0071] Die Salicylsäureharze oder die mehrwertigen Metallsalze davon können ein Produkt sein, das aus einer der vorerwähnten Verbindungen gebildet wird. Beispielsweise erhält man ein Produkt, indem man eines der oben erwähnten Salicylsäurederivate und Styrol oder ein Styrolderivat, wie o-, m- oder p-Methylstyrol, α-Methylstyrol oder β-Methylstyrol einer Friedel-Crafts-Reaktion in einem Molverhältnis von 1:0,5 bis 10 in Gegenwart eines starksauren Katalysators unterwirft, wobei man ein Salicylsäureharz erhält und dieses dann in ein mehrwertiges Metallsalz überführt. Die mehrwertigen Metalle schließen Calcium, Magnesium, Aluminium, Zink und Mangan ein, wobei ein Zinksalz besonders bevorzugt wird. Die vorerwähnten Farbentwickler können allein oder in Kombination verwendet werden.

[0072] Die Menge der Farbentwickler-Überzugsflüssigkeit, die auf ein Trägerblatt aufgebracht wird, und der Gehalt an Farbentwickler in der Farbentwickler-Überzugsflüssigkeit ist nicht besonders begrenzt. Unter Berücksichtigung der Farbbildung und aus wirtschaftlichen Gründen liegt die angewendete Menge der Farbentwicklerflüssigkeit vorzugsweise bei 2 bis 20 g/m^2, und noch bevorzugter bei 3 bis 15 g/m^2. Der Gehalt an Farbentwickler in der Farbentwicklungsschicht beträgt vorzugsweise 2 bis 80 Gew.-%, und noch bevorzugter 5 bis 40 Gew.-%, wenn der Farbentwickler ein organischer Farbentwickler ist, oder 50 bis 80 Gew.-%, wenn er ein anorganischer Farbentwickler ist.

[0073] Beispiele für in Kombination mit dem Farbentwickler zu verwendende Pigmente schließen ganz allgemein anorganische und organische Weißpigmente, wie schweres Calciumcarbonat, leichtes Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Kaolin, calciniertes Kaolin, Talkum, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsilikat, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Magnesiumsulfat, Zinkoxid, aktivierter Ton, feinpulverige Kieselsäure, Titanoxid, Calciumsilicat und Harnstoff-Formaldehydharz ein.

[0074] Das erfindungsgemäße Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier kann als ein übliches Blatt in einem Kopiersatz verwendet werden, und ist ganz besonders geeignet als ein Kopierblatt, auf dem zuvor ein Drucken mit einem elektrofotografischen anschlaglosen Drucker vorgenommen wurde.

[0075] Das in üblichen Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapieren in den Mikrokapseln verwendete Lösungsmittel hat bei Raumtemperatur einen schwachen Geruch, und wenn man das Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier beim Wärmefixieren eines Toners mit einem elektrofotografischen anschlaglosen Drucker erwärmt, dann neigt es dazu, einen strengen Geruch zu entwickeln. MKT oder das Fettsäureester-Lösungsmittel, wie es bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist frei von jeglichem Geruch bei Raumtemperatur und entwickelt auch nahezu keinen Geruch zur Zeit des Hitzefixieren eines Toners bei einem elektrofotografischen anschlaglosen Drucker.

[0076] Ein Geruch, auch wenn er nur gering ist, stört erheblich das Arbeitsverhalten. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier zur Verfügung gestellt, bei dem die Arbeitsumgebung beim Arbeiten mit einem elektrofotografischen anschlaglosen Drucker frei ist von unangenehmen Begleiterscheinungen, wie Gerüchen.

Ausführungsbeispiel

[0077] Die vorliegende Erfindung wird ausführlich in den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben, wird jedoch nicht durch diese Beispiele beschränkt, und die Substanzen und die Herstellungsbedingungen sind nicht auf die in den Beispielen verwendeten begrenzt. In den Beispielen und Vergleichsbeispielen bedeuten "Teile" jeweils "Teile, bezogen auf das Trockenfestgewicht", wenn nicht anders angegeben.

Beispiele 1 – 19 und Vergleichsbeispiele 1 – 7

<Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, die einen Farbbildner enthalten zum Entwickeln einer blauen Farbe>

[0078] 180 Teile einer hydrophoben Farbbildnerlösung, die hergestellt wurde durch Auflösen von 6 Teilen eines Farbbildners in 94 Teilen eines Lösungsmittels wurden allmählich zu 220 Teilen einer 5-%igen wäßrigen Lösung eines Styrol-Maleinsäure-Copolymers unter Rühren gegeben, und die Mischung wurde kontinuierlich gerührt bis ein COULTER-Zähler ein 50 % Volumen Durchschnittsdurchmesser von 6 μm zeigte, wobei man eine Emulsion erhielt. Getrennt davon wurde eine wäßrige Lösung eines Melamin-Formaldehyd-Anfangskondensats, das erhalten wurde durch Auflösen von 11 Teilen Melamin, 21 Teilen einer 37-%igen wäßrigen Formaldehydlösung und 28 Teilen Wasser unter Wärme zu der Emulsion gegeben, und die Mischung wurde zwei Stunden bei 70°C gerührt, wobei man eine Lösung erhielt, die den Farbbildner enthaltende Mikrokapseln ent-

hielt.

[0079] Die Farbstoffe und Lösungsmittel in den Beispielen und Vergleichsbeispielen, die für die den Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln verwendet wurden, waren die folgenden: Als Indolylazaphthalid-Verbindunge wurden ein Farbbildner A: 3-(4-Diethylamino-3-ethoxyphenyl)-3-(1-octyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid, und als Farbbildner B: 3-(4-Diethylamino-2-ethoxyphenyl)-3-(1-ethyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid verwendet. Als ein von Indolylazaphthalid-Verbindungen verschiedener Farbbildner wurde ein Farbbildner C: 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid und als Farbbildner D: 3-N-Ethyl-N-isoamylamino-6-methyl-7-anilinofluor verwendet. Als MKT wurde ein Triglycerid verwendet, das aus Caprylsäure und Caprinsäure erhalten wurde.

<Verfahren zur Herstellung einer Farbbildner-Überzugsflüssigkeit und eines Deckblattes>

[0080] 70 Teile Weizenstärke und 35 Teile eines Styrol-Butadien-Polymerlatex wurden zu 100 Teilen der Flüssigkeit, welche den Farbbildner enthaltende Mikrokapseln enthielt, gegeben, wobei man eine Farbbildner-Überzugsflüssigkeit erhielt. Die Überzugsflüssigkeit wurde auf holzfreies Papier mit einem Basisgewicht von 50 g/m^2 so aufgetragen, daß die Auftragsmenge 5 g/m^2 betrug, und auf diese Weise erhielt man ein Deckblatt für ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier.

[0081] Mikrokapseln, die einen Farbbildner enthielten, und in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet wurden, wurden hergestellt aus Kombinationen des oder der Farbbildner und des oder der Lösungsmittel, wie sie in Tabellen 1 und 2 gezeigt werden, und es wurden Deckblätter in den Beispielen 1 bis 19 und Vergleichsbeispielen 1 bis 7 erhalten.

Tabelle 1

Beisp. o. Vergleichsbeispiel	Farbbildner		Lösungsmittel	
	Art	Mischungs-Verhältnis	Art	Mischungs-Verhältnis
Beisp. 1	A	100	MKT	100
Beisp. 2	B	100	MKT	100
Beisp. 3	A/C	70/30	MKT	100
Beisp. 4	A	100	MKT/Isopropyl-myristat	10/90
Beisp. 5	A	100	MKT/n-Butyl-laurat	20/80
Beisp. 6	A/C	70/30	MKT/Isopropyl-myristat	50/50
Beisp. 7	A/C	70/30	MKT/Ethyllaurat	80/20
Beisp. 8	A/C	70/30	MKT/Methyl-myristat	50/50
Beisp. 9	A/C	50/50	MKT/Isobutyl-palmitat	90/10
Beisp. 10	A/C	70/30	MKT/Methyl-stearat	50/50
Beisp. 11	A/C	70/30	MKT/Isopropyl-caprat	50/50
Beisp. 12	A/C	70/30	MKT/Isoamyl-myristat	50/50
Beisp. 13	A/C	70/30	MKT/2-Ethyl-hexylmyristat	50/50
Beisp. 14	A/C	90/10	MKT	100
Beisp. 15	A/C	60/40	MKT	100
Beisp. 16	A/C	50/50	MKT	100
Beisp. 17	A/C/D	60/30/10	MKT	100
Beisp. 18	A/C/D	40/40/20	MKT	100
Beisp. 19	A/C/D	70/0/30	MKT	100

Tabelle 2

Beisp. o. Vergleichsbeispiel	Farbbildner		Lösungsmittel	
	Art	Mischungs-Verhältnis	Art	Mischungs-Verhältnis
Vergl.-beisp. 1	C	100	MKT	100
Vergl.-beisp. 2	A	100	Kokosnußöl	100
Vergl.-beisp. 3	A	100	Sojabohnenöl	100
Vergl.-beisp. 4	A	100	Phenylxylylethan	100
Vergl.-beisp. 5	A	100	Isopropyl-myristat	100
Vergl.-beisp. 6	C	100	Isopropyl-myristat	100
Vergl.-beisp. 7	D	100	MKT	100

[0082] Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Deckblätter und im Handel erhältliche Unterlegblätter von Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapier (Mitsubishi NCR-Papier Super N40 Bottom) unter Verwendung von einem Zinksalz eines Salicylsäurederivats als Farbentwickler wurden kombiniert und mit einer Schreibmaschine bedruckt. Versuche wurden durchgeführt hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit, des Abriebs, von Ausblühungen des Bildes und von der Lichtbeständigkeit des Bildes, entsprechend den nachfolgenden Bewertungsmethoden. In Tabelle 3 werden die Ergebnisse gezeigt. Weiterhin wurden Versuche auch hinsichtlich der Stabilität, des Farbbildners in Lösung und des Geruchs des Lösungsmittels bei der Herstellung der Mikrokapseln vorgenommen, und die Ergebnisse werden gleichfalls in Tabelle 3 gezeigt.

[0083] Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Lösungsmittel hatten die nachfolgenden Viskositäten bei 25°C. MKT zeigte eine Viskosität on 25 mPa·s, das Kokosnußöl eine Viskosität von 45 mPa·s und das Sojabohnenöl eine Viskosität von 48 mPa·s.

<Farbbildungsfähigkeit>

[0084] Einen Tag nach dem Drucken mit einer Schreibmaschine wurde die Farbbildungsfähigkeit visuell auf Basis von fünf Bewertungen bewertet. Größere Zahlen zeigen eine bessere Farbbildungsfähigkeit und eine Bewertung von 3 oder mehr zeigt, daß die Farbbildungsfähigkeit für praktische Zwecke brauchbar ist.

<Farbton der gebildeten Farbe>

[0085] Einen Tag nach dem Drucken mit der Schreibmaschine wurde der Farbton der gebildeten Farbe visuell bestimmt. Der Farbton einer gebildeten blauen Farbe in der für die blaue Farbbildung bevorzugten Kategorie wurde als ausgezeichnet angesehen.

<Abrieb>

[0086] Ein Deckblatt, das gemäß einem der Beispiele oder Vergleichsbeispiele erhalten wurde, wurde auf ein Unterblatt aus einem Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapier gelegt, und diese beiden Blätter wurden über eine Entfernung von 30 cm unter einer Belastung von 100 g/cm^2 gegeneinander verrieben. Der Abrieb wurde auf Basis von fünf Bewertungen bewertet. Größere Werte zeigen eine bessere Verhinderung des Abriebs und eine Bewertung über 3 oder mehr zeigt, daß der Abrieb auf einem für die Praxis erträglichen Niveau lag.

<Bildausblutung>

[0087] Einen Tag nach dem Drucken mit einer Schreibmaschine wurde der Ausblutungszustand des Bildes

visuell auf Basis von fünf Bewertungen bewertet. Größere Werte zeigen eine bessere Verhinderung des Ausblutens, und eine Bewertung von 3 oder mehr zeigt, daß die Verhinderung des Ausblutens auf einem für die Praxis ausreichenden Niveau lag.

<Lichtbeständigkeit des Bildes>

[0088] Einen Tag nach dem Bedrucken mit der Schreibmaschine wurde das Bild 5 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt, und der Zustand des Bildes wurde dann auf Basis von fünf Bewertungen bewertet. Größere Werte zeigen eine bessere Lichtbeständigkeit, und Bewertungen von 3 oder mehr zeigen, daß die Lichtbeständigkeit für die Praxis brauchbar war.

<Beständigkeit des Bildes gegen Wasser>

[0089] Einen Tag nach dem Drucken mit der Schreibmaschine wurde das Unterblatt eine Stunde in Wasser eingetaucht, und der verbleibende Zustand des Bildes wurde auf Basis von fünf Bewertungen bewertet. Größere Werte zeigen eine hohe Haltbarkeit, und Bewertungen von 3 oder mehr zeigen, daß die Haltbarkeit auf einem für die Praxis ausreichenden Niveau liegt.

<Stabilität des Farbbildners in Lösung>

[0090] Ein Farbbildner wurde in einem Lösungsmittel gelöst, und dann ließ man die Lösung bei Raumtemperatur einen Tag stehen. Die Stabilität des Farbbildners wurde visuell auf Basis von fünf Bewertungen bewertet je nach dem, ob der Farbbildner ausfiel oder nicht, und je nach der Menge des ausgefallenen Farbbildners. Größere Werte zeigen einen höhere Stabilität und eine Bewertung von 3 oder mehr zeigt, daß die Stabilität für die Praxis ausreicht. Getrennt davon wurden 2 g eines Farbbildners in 100 g Lösungsmittel gelöst, und die Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt. Wenn sich die Lösung mit dem Farbbildner nach opak verändert, wurde dies mit 3 oder mehr bewertet, und ein Farbbildner, der in einer Menge von 5 g oder mehr löslich war, wurde mit 4 oder mehr bewertet, und der Ausfällungszustand eines Farbbildners, den man einen Tag stehen ließ, wurde berücksichtigt zur Bestimmung der Bewertungen von 3 bis 5. Wenn ein Farbbildner mit 5 bewertet wurde, dann ließ man die den Farbbildner enthaltende Lösung eine Woche bei Raumtemperatur stehen, und die Stabilität des Farbbildners in Lösung wurde in drei Bewertungen aufgeteilt. A bedeutet keine Ausfällung, B bedeutet eine leichte Ausfällung und C bedeutet Ausfällung. Die höchste Bewertung ist 5A.

<Geruch des Lösungsmittels>

[0091] Die Oberflächenschicht eines Deckblattes, das mit einer Mikrokapseln enthaltenden Schicht beschichtet war, wurde mit sich selbst gerieben, und der Geruch des Lösungsmittels wurde auf Basis von fünf Bewertungen bewertet. Größere Werte zeigen eine Verhinderung des Geruchs, und eine Bewertung von 3 oder mehr zeigt, daß der Geruch ausreichend vermieden wurde für die praktische Anwendung.

Tabelle 3

Beisp. o. Vergl.-beisp.	Farb-bildungs-fähigk.	Abrieb	Bild-ausblutung	Lichtbest. d. Bildes	Stabilität d. Farb-bildners i. Lösung	Lösungs-mittel-geruch
Beisp. 1	4	5	4	4	5C	5
Beisp. 2	4	5	4	4	3	5
Beisp. 3	5	5	4	3	5B	5
Vergl.-beisp. 1	4	4	4	1	2	5
Vergl.-beisp. 2	2	4	4	3	3	2
Vergl.-beisp. 3	2	4	4	3	3	2
Vergl.-beisp. 4	5	5	5	4	5A	1

[0092] Die Farbbildner in den Beispielen 1, 3 und 14 bis 19 und in den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 wurden hinsichtlich ihrer Stabilität in Lösung bewertet. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse. Weiterhin wurden die erhaltenen Deckblätter und im Handel erhältliche Unterblätter von Kohlenstoff-freiem, druckempfindlichem Kopierpapier (Mitsubishi NCR-Papier Super N40 Bottom) unter Verwendung des Zinksalzes eines Salicylsäurederivats als Farbentwickler vereint, und dann wurde mit einer Schreibmaschine gedruckt. Die Druckbilder wurden hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit und der Nuance der gebildeten Farbe bewertet, und Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 4

Beisp. o. Vergleichsbeisp.	Stabilität d. Farbbildners i. Lösung	Farbbildungs-Fähigkeit	Nuance der gebildeten Farbe
Beisp. 1	5C	4	Ausgezeichnet
Beisp. 3	5B	5	Ausgezeichnet
Beisp. 14	5B	4	Ausgezeichnet
Beisp. 15	5C	5	Ausgezeichnet
Beisp. 16	4	5	Ausgezeichnet
Beisp. 17	5A	5	Ausgezeichnet
Beisp. 18	5A	5	Ausgezeichnet
Beisp. 19	5B	3	Ziemlich schwarz
Vergl. 1	2	4	Ausgezeichnet
Vergl. 7	4	3	Schwarz

[0093] Die in den Beispielen 1 und 3 erhaltenen Deckblätter und Unterblätter, bei denen verschiedene Farbentwickler verwendet wurden, wurden kombiniert und bewertet. Als Unterblätter wurden im Handel erhältliche Blätter von Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapieren, bei denen ein anorganischer Farbentwickler, der aus Tonmineralien als Rohmaterial gewonnen wurde, und im Handel erhältliche Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier-Unterblätter (Mitsubishi NCR-Papier HP-N40 Bottom), bei denen eine halbsynthetische, feste Säure als Farbentwickler verwendet wurde, verwendet. Ein Unterblatt und ein Deckblatt wurden kombiniert und dann wurde mit der Schreibmaschine geschrieben, und es wurden Versuche durchgeführt hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit, des Abriebs, der Bildausblutung, der Lichtbeständigkeit des Bildes und der Beständigkeit des Bildes gegen Wasser. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse, bei denen die Ergebnisse bei

der Verwendung eines Entwicklers auf einer Salicylsäure basierenden Farbe die gleichen sind wie in Beispiel 1, gezeigt in Tabelle 3.

Tabelle 5

Beisp.	Farbentwickler, der im Unterblatt verwendet wird	Farbbildungsfähigkeit	Bildausblutung	Lichtbeständigkeit des Bildes	Haltbarkeit des Bildes gegen Wasser
Beisp.1	Farbentwickler auf Salicylsäurebasis	4	4	4	5
Beisp.1	Farbentwickler auf Basis v. Tonmineralien	3	5	4	3
Beisp.1	Halbsynthetische feste Säure	4	5	5	5
Beisp.31	Farbentwickler auf Salicylsäurebasis	5	4	3	5
Beisp.3	Farbentwickler auf Basis v. Tonmineralien	3	5	4	3
Beisp.3	Halbsynthetische feste Säure	4	5	5	5

[0094] Das in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltene Deckblatt und Unterblätter von im Handel erhältlichen Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapieren (Mitsubishi NCR Papier Super N40 Bottom), bei denen ein Zinksalz eines Salicylsäurederivats als Farbentwickler verwendet wird, wurden kombiniert und dann wurde mit einer Schreibmaschine gedruckt. Jedes der Druckbilder wurde hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit, des Abriebs, der Bildausblutung und der Beständigkeit gegen Licht bewertet. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse. Weiterhin wurden Versuche durchgeführt hinsichtlich der Stabilität des Farbbildners in Lösung und des Lösungsmittelgeruchs zur Zeit der Herstellung der Mikrokapseln, und auch diese Ergebnisse werden in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

Beisp. o. Vergl.-beisp.	Farb-bildungs-fähigk.	Abrieb	Bild-ausblutung	Lichtbest. d. Bildes	Stabilität d. Farb-bildners i. Lösung	Lösungs-mittel-geruch
Beisp.1	4	5	4	4	5C	5
Beisp.3	5	5	4	3	5B	5
Beisp.4	4	5	5	5	3	5
Beisp.5	4	4	4	5	3	5
Beisp.6	5	5	5	5	4	5
Beisp.7	5	4	5	5	4	4
Beisp.8	5	4	5	5	4	4
Beisp.9	5	5	4	3	4	5
Beisp.10	5	5	4	5	3	5
Beisp.11	5	3	5	5	4	3
Beisp.12	5	5	4	4	4	5
Beisp.13	5	5	4	3	4	5
Vergl.1	4	4	4	1	2	5
Vergl.5	3	2	4	5	2	5
Vergl.6	5	2	5	3	1	5

[0095] Tabelle 3 zeigt folgendes. Wird MKT verwendet, dann zeigt der Farbbildner eine ausgezeichnete Stabilität in Lösung und erzeugt weniger Geruch als ein Farbbildner, der in Kombination mit einer Mischung aus Fettsäuretriglyceriden mit einem hohen Molekulargewicht, wie Kokosnußöl oder Sojabohnenöl, verwendet wird. Wenn man außerdem die Indolylazaphthalid-Verbindung als Farbbildner verwendet, dann zeigt der Farbbildner eine ausgezeichnete Stabilität in Lösung gegenüber CVL und ergibt ein Bild mit einer ausgezeichneten Lichtbeständigkeit im Vergleich zu einem Bild, das unter Verwendung von CVL erhalten wurde.

[0096] Tabelle 4 zeigt folgendes. Wird als Farbbildner eine Mischung, welche die Indolylazaphthalid-Verbindung und einen weiteren Farbbildner enthält, verwendet, dann wird die Stabilität des Farbbildners in Lösung verbessert. Verwendet man jedoch einen Fluoran-haltigen Farbbildner in einer großen Menge, dann verändert sich die gebildete blaue Farbe nach Schwarz, und insofern ist das Mischungsverhältnis mit den anderen Farbbildnern gegrenzt.

[0097] Tabelle 5 zeigt folgendes. Wird ein anorganischer Farbentwickler, wie ein Farbentwickler, der Tonmineralien enthält, oder eine halbsynthetische, feste Säure verwendet, dann findet nur eine geringe Ausblutung im Vergleich zu der Verwendung eines Farbentwicklers auf Basis von Salicylsäure statt. Insbesondere dann, wenn man eine halbsynthetische, feste Säure verwendet, erhält man ein Bild mit einer ausgezeichneten Beständigkeit gegen Wasser und einer hohen Lichtbeständigkeit im Vergleich zu einem Farbentwickler, der Tonmineralien enthält.

[0098] Tabelle 6 zeigt folgendes. Wird in Kombination MKT und das spezielle Fettsäureester-Lösungsmittel verwendet, dann wird die Stabilität des Farbbildners in Lösung nicht verschlechtert, und die Farbbildungsfähigkeit, das Verhindern des Ausblutens und die Beständigkeit gegen Licht sind im Vergleich zu der alleinigen Verwendung von MCT ausgezeichnet.

Beispiele 20 – 39 und Vergleichsbeispiele 8 – 13

<Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, die einen Farbbildner zur Ausbildung einer schwarzen Farbe enthalten>

[0099] 180 Teile einer hydrophoben Farbbildnerlösung, die hergestellt wurde durch Auflösen von 10 Teilen eines Farbbildners in 90 Teilen eines Lösungsmittels wurden allmählich zu 220 Teilen einer 5-%igen wäßrigen Lösung eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers unter Rühren gegeben, und die Mischung wurde kontinuierlich gerührt, bis ein COULTER®Zähler einen 50-%igen Volumendurchschnittsdurchmesser von 6 µm ergab unter Ausbildung einer Emulsion. Getrennt davon wurde eine wäßrige Lösung eines Melamin-Formaldehyd-Anfangskondensats, erhalten durch Auflösen von 11 Teilen Melamin, 21 Teilen einer 37-%igen wäßrigen Formaldehyldlösung und 28 Teilen Wasser in der Wärme, zu der Emulsion gegeben, und die Mischung wurde 2 Stunden bei 70°C gerührt unter Erhalt einer Lösung von Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln.

[0100] Die Farbstoffe und Lösungsmittel, die für die den Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet wurden, werden wie folgt bezeichnet und abgekürzt. Als Farbbildner wurden verwendet: Ein Farbbildner E: 3-Diethylamino-7-(m-trifluormethylanilino)fluoran, ein Farbbildner F: 3N-Ethyl-N-isoamylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, und einen Farbbildner G: 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid. Als MKT wurde ein Triglycerid, das erhalten wurde aus Caprylsäure und Caprinsäure verwendet.

<Verfahren zur Herstellung einer Überzugsflüssigkeit für den Farbbildner und eines Deckblättes>

[0101] 50 Teile Weizenstärke und 30 Teile eines Styrol-Butadien-Copolymerlatex wurden zu 100 Teilen einer den Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln enthaltenden Lösung gegeben unter Ausbildung einer Beschichtungsflüssigkeit für den Farbbildner. Die Beschichtungsflüssigkeit wurde auf holzfreies Papier mit einem Basisgewicht von 50 g/m^2 aufgetragen, so daß die Auftragsmenge 5 g/m^2 betrug, und auf diese Weise erhielt man ein Deckblatt für ein Kohlenstofffreies, druckempfindliches Kopierpapier.

[0102] In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die, den Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln aus einer Kombination der in den Tabellen 7 und 8 gezeigten Farbbildner und Lösungsmittel hergestellt, und die Deckblätter in den Beispielen 20 bis 39 und den Vergleichsbeispielen 8 bis 13 wurden erhalten.

Tabelle 7

Beisp. o. Vergleichsbeispiel	Farbbildner		Lösungsmittel	
	Art	Mischungs-Verhältnis	Art	Mischungs-Verhältnis
Beisp.20	E	100	MKT	100
Beisp.21	E/F	70/30	MKT	100
Beisp.22	E/F	50/50	MKT	100
Beisp.23	E	100	MKT/Isopropyl-myristat	10/90
Beisp.24	E	100	MKT/n-Butyl-laurat	20/80
Beisp.25	E/F	70/30	MKT/Isopropyl-myristat	50/50
Beisp.26	E/F	70/30	MKT/Ethyllaurat	80/20
Beisp.27	E/F	70/30	MKT/Methyl-myristat	50/50
Beisp.28	E/F	50/50	MKT/Isobutyl-palmitat	90/10
Beisp.29	E/F	70/30	MKT/Methyl-stearat	50/50
Beisp.30	E/F	70/30	MKT/Isopropyl-caprat	50/50
Beisp.31	E/F	70/30	MKT/Isoamyl-myristat	50/50
Beisp.32	E/F	70/30	MKT/2-Ethyl-hexylmyristat	50/50
Beisp.33	E/F	90/10	MKT	100
Beisp.34	E/F	40/60	MKT	100
Beisp.35	E/F/G	80/10/10	MKT	100
Beisp.36	E/F/G	60/20/20	MKT	100
Beisp.37	E/F/G	30/30/40	MKT	100
Beisp.38	E/F/G	70/0/30	MKT	100
Beisp.39	E/F/G	50/0/50	MKT	100

Tabelle 8

Beisp. o. Vergleichsbeispiel	Farbbildner		Lösungsmittel	
	Art	Mischungs-Verhältnis	Art	Mischungs-Verhältnis
Vergl. 8	F	100	MKT	100
Vergl. 9	E	100	Kokosnußöl	100
Vergl. 10	E	100	Sojabohnenöl	100
Vergl. 11	E	100	Phenylxylylethan	100
Vergl. 12	E	100	Isopropyl-myristat	100
Vergl. 13	F	100	Isopropyl-myristat	100

[0103] Nach den Beispielen 20 bis 22 und Vergleichsbeispielen 8 bis 11 erhaltene Deckblätter und im Handel erhältliche Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier-Unterblätter (Mitsubishi NCR Papier Super N40 Bottom), bei den als Farbentwickler das Zinksalz eines Salicylsäurederivats verwendet wurden, wurden kom-

biniert und darauf wurde mit einer Schreibmaschine gedruckt. Versuche wurden durchgeführt hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit, des Abriebs, der Bildausblutung und der Lichtbeständigkeit des Bildes, entsprechend den vorher erwähnten Bewertungsmethoden, oder nachfolgend beschriebenen. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse. Weiterhin wurden auch Versuche durchgeführt hinsichtlich der Stabilität, der Farbbildner in Lösung und des Geruchs der Lösungsmittel bei der Herstellung der Mikrokapseln, und Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse.

<Beständigkeit des Bildes gegen Verfärbung beim Bestrahlen mit Licht>

[0104] Einen Tag nach dem Drucken mit einer Schreibmaschine wurde das Bild zwei Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt, und der Verfärbungszustand des Bildes wurde visuell auf Basis von fünf Bewertungen bewertet. Größere Werte zeigen eine höhere Lichtbeständigkeit, und Bewertungen von 3 oder mehr zeigen, daß die Lichtbeständigkeit für praktische Zwecke ausreicht.

Tabelle 9

Beisp.o. Vergleichs-beisp.	Farb-bildungs-fähigkeit	Licht-beständig-keit des Bildes	Beständigkeit d. Bildes gegen Verfärbung unter d. Einfluß von Licht	Stabilität des Farbbild-ners in Lösung	Geruch des Lösungs-mittels
Beisp.20	4	4	5	4	5
Beisp.21	4	4	4	5C	5
Beisp.22	5	4	3	5A	5
Vergl.8	5	3	1	3	5
Vergl.9	2	3	4	2	2
Vergl.10	2	3	4	2	2
Vergl.11	5	5	5	5A	1

[0105] Die Farbbildner in den Beispielen 20 bis 22 und 33 bis 39 und im Vergleichbeispiel 8 wurden hinsichtlich der Stabilität in Lösung bewertet. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse. Die erhaltenen Deckblätter und im Handel erhältliche Kohlenstofffreie, druckempfindliche Kopierpapier-Unterblätter (Mitsubishi NCR Papier Super N40 Bottom), bei denen das Zinksalz eines Salicylsäurederivats als Farbentwickler verwendet wurde, wurden kombiniert und darauf wurde mit einer Schreibmaschine geschrieben. Die gedruckten Bilder wurden hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit und der Schattierung der Farbe bewertet. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 10

Beisp.o. Vergleichs-beispiel	Stabilität d. Farbbildners in Lösung	Farbbildungs-fähigkeit	Beständigkeit d.Bildes gegen Entfärbung unter Lichteinfluß	Tönung d. gebildeten Bildes
Beisp.20	4	4	5	Ausgezeichnet
Beisp.21	5C	4	4	Ausgezeichnet
Beisp.22	5A	5	3	Ausgezeichnet
Beisp.33	4	4	5	Ausgezeichnet
Beisp.34	5A	5	3	Ausgezeichnet
Beisp.35	5B	5	5	Ausgezeichnet
Beisp.36	5A	5	5	Ausgezeichnet
Beisp.37	5B	5	5	Etwas bläulich
Beisp.38	4	5	5	Ausgezeichnet
Beisp.39	3	5	4	Bläulich
Vergl. 8	4	5	1	Ausgezeichnet

[0106] Die Deckblätter, die gemäß Beispielen 20 und 22 erhalten worden waren, und Unterblätter, bei denen unterschiedliche Farbentwickler verwendet wurden, wurden kombiniert und bewertet. Als Unterblätter wurden im Handel erhältliche Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier-Unterblätter, bei denen ein anorganischer Farbentwickler, der aus Tonmineralien als Rohmaterial gebildet wurde, und im Handel erhältliche Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier-Unterblätter (Mitsubishi NCR Paper HP-N40 Bottom), bei denen eine halbsynthetische, feste Säure als Farbentwickler verwendet wurde, verwendet. Ein Unterblatt und ein Deckblatt wurden kombiniert und darauf wurde mit einer Schreibmaschine geschrieben, und dann wurde hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit, des Abriebs, der Bildausblutung, der Lichtbeständigkeit des Bildes und der Haltbarkeit des Bildes gegen Wasser geprüft. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 11

Beisp.	Farbentwickler, der im Unterblatt verwendet wird	Farbbildungsfähigkeit	Bildausblutung	Lichtbeständigkeit des Bildes	Haltbarkeit des Bildes gegen Wasser
Beisp. 20	Farbentwickler auf Salicylsäurebasis	4	3	4	5
Beisp. 20	Farbentwickler auf Basis v. Tonmineralien	3	5	4	3
Beisp. 20	Halbsynthetische feste Säure	4	5	5	5
Beisp. 22	Farbentwickler auf Salicylsäurebasis	5	3	4	5
Beisp. 22	Farbentwickler auf Basis v. Tonmineralien	3	5	4	3
Beisp. 22	Halbsynthetische feste Säure	4	5	5	5

[0107] Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Deckblätter und im Handel erhältliche Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier-Unterblätter (Mitsubshi NCR Papier Super N40 Bottom), bei denen ein Zinksalz eines Salicylsäurederivats als Farbentwickler verwendet wurde, wurden kombiniert und darauf wurde mit einer Schreibmaschine geschrieben. Jedes Druckbild wurde hinsichtlich der Farbbildungsfähigkeit, des Abriebs, der Bildausblutung und der Lichtbeständigkeit des Bildes bewertet. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse. Weiterhin wurden Versuche hinsichtlich der Stabilität, der Farbbildner in Lösung zur Zeit der Herstellung der Mikrokapseln durchgeführt und Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 12

Beispiel o. Vergleichsbeisp.	Farbbildungsfähigkeit	Abrieb	Bildausblutung	Lichtbeständigkeit d. Bildes	Beständigkeit d. Bildes gegen Verfärbung bei Lichteinwirkung	Stabilität d. Farbbildners in Lösung
Beisp.20	4	5	3	4	5	4
Beisp.21	4	5	3	4	4	5C
Beisp.22	5	5	3	4	3	5A
Beisp.23	4	3	5	5	5	3
Beisp.24	4	3	4	5	5	3
Beisp.25	5	4	4	5	4	4
Beisp.26	5	5	3	4	4	5C
Beisp.27	5	4	4	4	4	4
Beisp.28	5	5	3	4	3	5A
Beisp.29	4	3	4	4	4	3
Beisp.30	5	3	4	4	4	4
Beisp.31	5	4	3	4	4	3
Beisp.32	4	4	3	4	4	3
Vergl.8	5	4	3	3	1	3
Vergl.12	4	2	5	5	1	1
Vergl.13	4	2	5	3	5	1

[0108] Tabelle zeigt folgendes. Verwendet man MKT, dann weist der Farbbildner eine ausgezeichnete Farbbildungsfähigkeit und eine ausgezeichnete Stabilität in Lösung auf, und entwickelt weniger Geruch als ein Farbbildner, bei dem eine Mischung von Fettsäuretriglyceriden mit hohem Molekulargewicht, wie Kokosnußöl oder Sojabohnenöl, verwendet wird. Verwendet man weiterhin die Fluoranverbindung mit einer Trifluormethylanilinogruppe als Farbbildner, dann zeigt der Farbbildner eine ausgezeichnete Stabilität in Lösung gegenüber einer anderen Fluoranverbindung, und ergibt ein Bild mit einer ausgezeichneten Lichtbeständigkeit und ausgezeichneter Beständigkeit gegen Verfärbung bei Einwirkung von Licht im Vergleich zu einem Bild, bei dem irgendeine andere Fluoranverbindung verwendet wurde.

[0109] Tabelle 10 zeigt folgendes. Wird eine Mischung aus der Fluoranverbindung mit einer Trifluoranilinogruppe und einem anderen Farbbildner als Farbbildner verwendet, dann wird die Stabilität des Farbbildners in Lösung verbessert. Dabei ist jedoch das Mischverhältnis von CVL im Hinblick auf die Tönung der gebildeten Farbe begrenzt.

[0110] Tabelle 11 zeigt folgendes. Wird ein anorganischer Farbentwickler, wie ein Farbentwickler der Tonmineralien enthält oder eine halbsynthetische Säure verwendet, dann ist der Grad der Ausblutung klein im Vergleich zu der Verwendung eines Farbentwicklers auf Basis einer Salicylsäure. Insbesondere ist bei Verwendung einer halbsynthetischen Säure das Bild ausgezeichnet hinsichtlich der Wasserbeständigkeit und der Lichtbeständigkeit im Vergleich zu einem Farbentwickler, der Tonmineralien enthält.

[0111] Tabelle 12 zeigt folgendes. Wird MKT und der angegebene Fettsäureester in Kombination verwendet, dann wird die Stabilität des Farbbildners in Lösung nicht verschlechtert, und die Farbbildungsfähigkeit, die Verhinderung der Bildausblutung und die Beständigkeit des Bildes gegen Licht sind im Vergleich zu der Verwendung von MKT alleine ausgezeichnet.

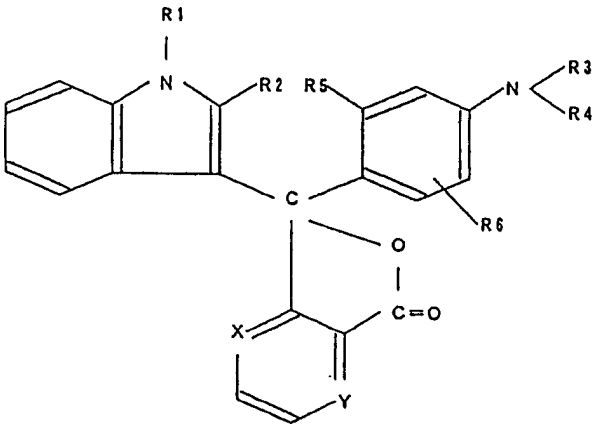
[0112] Jedes der Deckblätter, erhalten in Beispielen 1 und 20 und den Vergleichsbeispielen 4 und 11, wurde in einen elektrofotografischen anschlaglosen Drucker unter Verwendung eines wärmefixierbaren Toners

(IBM-3800) eingesetzt, und die Oberfläche, auf welche keine Mikrokapseln enthaltende Beschichtungslösung aufgebracht worden war, wurde bedruckt. Das Drucken wurde etwa 10 Minuten jeweils durchgeführt, und unmittelbar nach Beendigung des Druckens wurde das Deckblatt hinsichtlich des Geruchs, und der Auspuffteil des Druckers ebenfalls hinsichtlich des Geruchs bewertet. Im Ergebnis ergaben die Deckblätter der Beispiele 1 und 20 nahezu keinen Geruch, wogegen festgestellt wurde, daß die Deckblätter, die in Vergleichsbeispiel 4 und 11 hergestellt wurden, einen erheblich intensiven Geruch aufwiesen.

[0113] Wird ein mittel-langkettiges Triglycerid (MKT) als Lösungsmittel, das in Mikrokapseln eingeschlossen werden soll, verwendet, und wird als Farbbildner eine Indolylazaphthalid-Verbindung oder eine Fluoranverbindung mit einer Trifluormethylanilinogruppe zur Herstellung eines Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapiers verwendet, welches mit einer den Farbbildner enthaltenden Mikrokapselschicht beschichtet ist, dann erhält man ein Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier mit ausgezeichneter Farbbildungsfähigkeit und Bildbeibehaltung, bei dem keine unangenehmen Gerüche auftreten und das umweltfreundlich ist. Verwendet man weiterhin einen anderen Farbbildner in Kombination mit jeweils den vorerwähnten Farbbildnern, dann wird die Stabilität des Farbbildners in Lösung erhöht. Wird MKT und angegebene Fettsäureester-Lösungsmittel in Kombination als Lösungsmittel verwendet, oder wenn ein anorganischer Farbentwickler, vorzugsweise eine halbsynthetische, feste Säure als Farbentwickler verwendet wird, dann erhält man Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapiere mit einer ausgezeichneten Bildbeibehaltung und ohne Ausblutung.

Patentansprüche

1. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier zum Ausbilden eines farbigen Bildes auf Basis einer farbbildenden Umsetzung zwischen einem Elektronenabgebenden Farbbildner und einem Elektronen-annehmenden Farbentwickler, wobei das Kohlenstoff-freie,
druckempfindliche Kopierpapier ein Trägerblatt umfaßt, das mit einer Mikrokapseln enthaltenden Schicht beschichtet ist, und die Mikrokapseln jeweils eine Lösung einschließen, die einen in einem mittelkettigen Triglycerid, das aus einer gesättigten Fettsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und Glycerin gebildet wurde, als Lösungsmittel gelösten Elektronen-abgebenden Farbbildner einschließen, **dadurch gekennzeichnet**, daß
der Elektronen-abgebende Farbbildner eine Indolylazaphthalid-Verbindung der Formel (1) ist:



(1)

worin R_1 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe, eine Benzylgruppe oder eine Phenylgruppe sind, und R_5 und R_6 jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine, Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, eines von X und Y -N= ist, und das andere von X und Y -CH= ist.

2. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mittelkettige Triglycerid eine Viskosität von 10 bis 40 mPa·s bei 25°C hat.

3. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mittelkettige Triglycerid keine ungesättigte Bindung enthält und bei 25°C flüssig ist.

4. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mittelkettige Triglycerid ein solches ist, das aus einer gesättigten Fettsäure mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und Glycerin gebildet wurde.

5. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel einen Fettsäureester in Kombination mit dem mittelkettigen Triglycerid enthält.

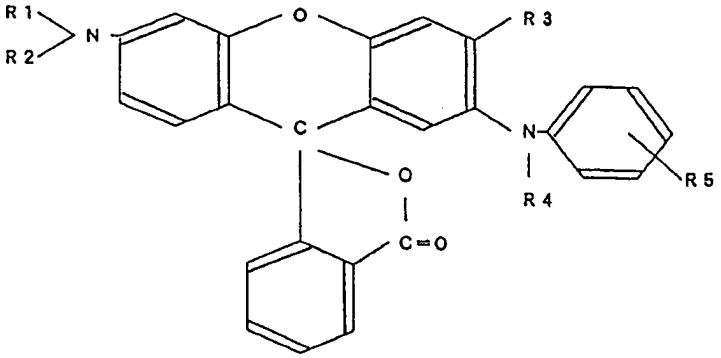
6. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Fettsäureester ein Fettsäureester mit 14 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und hergestellt wurde aus einem Niedrigalkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einer Fettsäure mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen.

7. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel 20 bis 90 Gew.-% des mittelkettigen Triglycerids und 10 bis 80 Gew.-% des Fettsäureesters enthält.

8. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronen-abgebende Farbbildner ein Farbbildner ist, der in dem mittelkettigen Triglycerid in einer Menge von 1 bis 20 g pro 100 g des mittelkettigen Triglycerids löslich ist.

9. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronen-abgebende Farbbildner die Indolylazaphthalid-Verbindung der Formel (1) als Hauptkomponente und weiterhin Kristall-Violett-Lacton enthält.

10. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronen-abgebende Farbbildner die IndolylazaphthalidVerbindung der Formel (1) als Hauptkomponente enthält und weiterhin Kristall-Violett-Lacton und eine Fluoran-Verbindung der Formel (2)

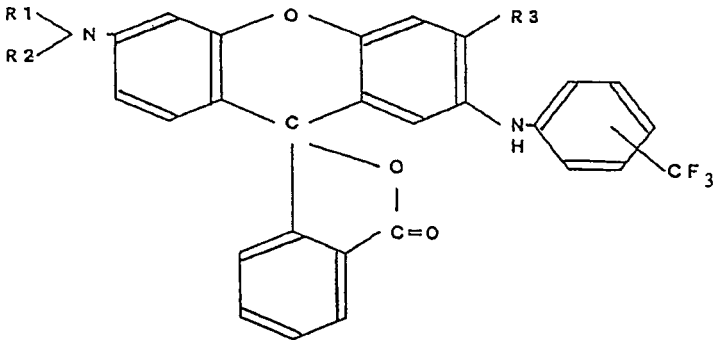


(2)

enthält, in welcher
R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander eine Niedrigalkylgruppe sind, R_3 eine Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe oder ein Halogenatom ist, R_4 ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe ist, und R_5 ein Wasserstoffatom oder eine gewünschtenfalls substituierte Niedrigalkylgruppe ist.

11. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronen-abgebende Farbbildner aus 40 bis 90 Gew.-% der Indolylazaphthalid-Verbindung der Formel (1), 10 bis 40 Gew.-% des Kristall-Violett-Lactons und 0 bis 20 Gew.-% der Fluoranverbindung der Formel (2) zusammengesetzt ist.

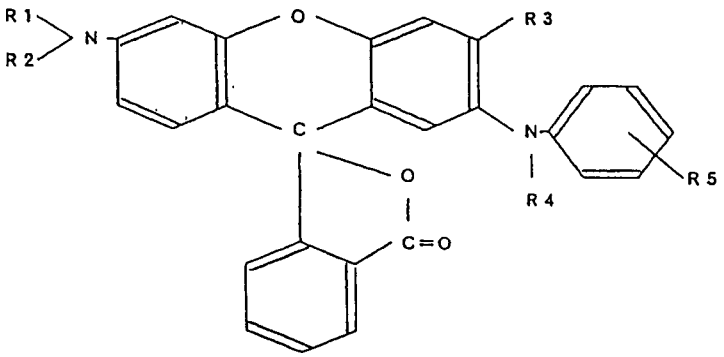
12. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronen-abgebende Farbbildner eine Fluoranverbindung der Formel (3) ist:



(3)

worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander eine Niedrigalkylgruppe oder eine Cycloalkylgruppe sind, und R_3 Wasserstoff oder eine Niedrigalkylgruppe ist.

13. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektronen-abgebende Farbverbindung die Fluoranverbindung der Formel (3) als Hauptkomponente enthält, und weiterhin eine Fluoranverbindung der Formel (4) enthält,



(4)

worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils eine Niedrigalkylgruppe bedeuten, R_3 ein Wasserstoffatom, eine Niedrigalkylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten, R_4 ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe bedeutet, und R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Niedrigalkylgruppe ist.

14. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronen-abgebende Farbbildner die Fluoranverbindung der Formel (3) als Hauptkomponente enthält, und weiterhin die Fluoranverbindung der Formel (4) und Kristall-Violett-Lacton enthält.

15. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Elektronen-abgebende Farbbildner aus der Fluoranverbindung der Formel (3), der Fluoranverbindung der Formel (4) und Kristall-Violett-Lacton zusammensetzt, und der Elektronen-abgebende Farbbildner 30 bis 80 Gew.-% der Fluoranverbindung der Formel (3), 10 bis 50 Gew.-% der Fluoranverbindung der Formel (4) und 0 bis 40 Gew.-% des Kristall-Violett-Lactons enthält, wobei die gesamte Menge der Fluoranverbindung der Formel (3) und der Fluoranverbindung der Formel (4) 60 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Farbbildners beträgt.

16. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoff-freie, druckempfindliche Kopierpapier ein Farbbildnerblatt umfaßt, das erhalten wurde durch Beschichten des Trägerblattes mit der Mikrokapsel enthaltenden Schicht, wobei die Mikrokapseln den Elektronen-abgebenden Farbbildner, gelöst in dem Lösungsmittel, enthält, und ein Farbentwicklerblatt, das erhalten wurde durch Beschichten eines anderen Trägerblattes mit einer Schicht, enthaltend einen anorganischen Farbentwickler, der aus Tonmineralien als Elektronen-annehmender Farbentwickler gebildet wurde.

17. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Mikrokapseln, welche den Elektronen-abgebenden Farbbildner, gelöst in einem Lösungsmittel, enthalten, und eine enthaltende Schicht, welche den Elektronen-annehmenden Farbentwickler enthält, auf einer Oberfläche oder unterschiedlichen Oberflächen des Trägerblattes enthält, wobei der Farbentwickler ein anorganischer Farbentwickler, der aus Tonmineralien gebildet wurde, ist.

18. Kohlenstoff-freies, druckempfindliches Kopierpapier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbentwickler eine halbsynthetische, feste Säure ist, die erhalten wurde durch Behandeln von Tonmineralien mit einer Säure und anschließendem Vermischen und Neutralisieren der säurebehandelten Tonmineralien mit einer Aluminiumverbindung und/oder einer Magnesiumverbindung in einem wäßrigen Medium, wodurch wenigstens eine Magnesium- und/oder Aluminiumkomponente in die säurebehandelten Tonmineralien eingeführt wird, und anschließendem Trocknen der säurebehandelten Tonmineralien.

19. Verwendung des Kohlenstoff-freien, druckempfindlichen Kopierpapiers gemäß Anspruch 1 in anschlaglosen Druckern, vorzugsweise zum Bedrucken in einem elektrofotografischen Drucker unter Verwendung eines wärmefixierbaren Toners.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen