

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 657 300 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94118477.2**

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/124, B41M 5/155**

(22) Anmeldetag: **24.11.94**

(30) Priorität: **10.12.93 DE 4342140**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.06.95 Patentblatt 95/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT LU NL

(71) Anmelder: **ZANDERS Feinpapiere AG**
An der Gohrsmühle
D-51465 Bergisch Gladbach (DE)

(72) Erfinder: **Bosenick, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.**
Robert Koch Strasse 42
D-52351 Düren (DE)
Erfinder: **Spangenberg, Manfred, Dr.**
Dipl.-Chem.
Oberforstbacherstrasse 241
D-52076 Aachen (DE)

(54) **Akzeptorschicht für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter.**

(57) Die Verwendung von speziellem CaCO₃ mit einer mittleren Teilchengröße von 0,8 bis 1,2 µm und einer BET-Oberfläche von 8-12 m²/g als Pigment in Aufzeichnungsschichten mit organischem Akzeptor verbessert die Aufzeichnungsintensität ohne Beeinträchtigung der Bedruckbarkeit der Oberfläche des Aufzeichnungsblattes.

EP 0 657 300 A1

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines speziellen CaCO_3 in den Akzeptorschichten selbstdurchschreibender druckempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien.

Druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind seit vielen Jahren bekannt. Beim Aufzeichnungsvorgang wird von der Rückseite des auf der Vorderseite im Druck beaufschlagten Blattes (CB-Blatt) ein in einem Lösemittel enthaltener, als Reaktionspartner dienender, Farbbildner auf ein darunter angeordnetes (CF-Blatt) mit einer Empfangs- oder Akzeptorschicht übertragen und durch Reaktion mit einem sogenannten Akzeptor eine farbige Aufzeichnung ausgebildet.

Beim sogenannten Einblatt-Typ sind beide Reaktionspartner voneinander getrennt in einer Schicht angeordnet und werden durch den aufgetragenen Kontakt miteinander in Kontakt gebracht.

In den Akzeptorschichten werden als organische Akzeptoren Phenolharze, deren Derivate, Salicylsäurederivate und deren Polymere verwendet.

Aus DE-C-28 54 318 ist eine Far Rentwicklerzubereitung für die Herstellung von aufnehmenden Blättern druckempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien bekannt, die ein p-Alkylphenolharz, ggf. CaCO_3 und Calciumoxid, Calciumhydroxid und/oder Magnesiumoxid und übliche Bindemittel enthält.

In DE-B-22 29 354 werden Hydroybenzoesäure- und Hydroxynaphtholsäurederivate und deren Metallsalze als organische Akzeptoren in Kombination mit Bindemitteln und Pigmenten, u.a. CaCO_3 in Akzeptorschichten druckempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien verwendet.

Aus EP-A-051 846 ist ein Far Rentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bekannt mit einer Far Rentwicklungsschicht, die einen organischen Akzeptor CaCO_3 und Polyvinylalkohol-Acrylamidcopolymer enthält.

Das CaCO_3 hat eine mittlere Teilchengröße kleiner $0,6 \mu\text{m}$ und ist mit einem Anteil von mindestens 30 Gew.% der trockenen Bestandteile in der Schicht vorhanden. Die Kombination von PVA-Acrylamidcopolymer und CaCO_3 verbessert das Aufzeichnungsvermögen und die Bedruckbarkeit des Blattes.

In EP-A-60 386 ist die Kombination von CaCO_3 , Styrolbutadienlatex und organischem Akzeptor in Far Rentwicklungsblättern für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien beschrieben.

Das gefällte CaCO_3 hat eine mittlere Teilchengröße kleiner $0,6 \mu\text{m}$ und wird in 5-20fachem Überschuß, bezogen auf organischen Akzeptor, eingesetzt. Das feinteilige CaCO_3 mit großer spezifischer Oberfläche nimmt die Trägerflüssigkeit mit dem Farbbildner besonders gut auf, verursacht jedoch einen hohen Bindemittelbedarf, so daß ein modifizierter Styrol-Butadiencopolymerlatex mit einer Teilchengröße kleiner $0,08 \mu\text{m}$ als Bindemittelanteil verwendet werden muß, um eine ausreichende Festigkeit der Aufnahmeschicht zu erreichen, ohne die Bedruckbarkeit wesentlich zu verschlechtern.

Alle diese bekannten CF-Schichten genügen jedoch den gestiegenen Anforderungen an die Durchschreibeleistung nicht mehr, so daß auch die in den europäischen Anmeldungen erreichten Qualitätsverbesserungen nicht mehr ausreichend sind.

Der Anteil des organischen Akzeptors in den aufnehmenden Schichten beträgt üblicherweise 5-20 Gew.-% bezogen auf Gewicht der Beschichtung.

Die übrigen Bestandteile sind Bindemittel und Pigmente oder Füllstoffe. Die Intensität der Farbbildung hängt wesentlich von der gleichmäßigen Verteilung des organischen Akzeptors in der Schicht ab.

Diese Verteilung wird durch die Mitverwendung von Pigmenten unterstützt, die auch das Adsorptionsvermögen der Schicht gegenüber der Trägerflüssigkeit für den Farbbildner beeinflussen.

Die Grundanforderung für ein selbstdurchschreibendes System ist das Erreichen einer befriedigenden Durchschreibeleistung unter Verwendung der heute üblichen Druck- und Schreibsysteme.

Da hier die Entwicklung in Richtung von Maschinen mit hohen Geschwindigkeiten und damit geringster Anschlagstärke geht, werden zwangsläufig auch an das SD-System in Bezug auf die Intensität der Durchschrift immer höhere Anforderungen gestellt.

Gleichzeitig muß das Papier aber auch eine problemlose Bedruckbarkeit im Offsetdruck gewährleisten, d.h. es darf kein Strichrupfen, Ablegen oder Druckfarbenaufbauen etc. aufweisen.

Die Erhöhung der Durchschreibeleistung bei gleichbleibend guter Bedruckbarkeit sind aber Kriterien, die sich im Grunde widersprechen, da eine gute Bedruckbarkeit nur dann gegeben ist, wenn der Strich über eine genügende Bindung zum Rohpapier hin verfügt. Diese Bindung erreicht man durch Verwendung von Bindemitteln (natürliche oder synthetische), die in genügend hoher Konzentration im Strich vorhanden sein müssen.

Je höher aber die Konzentration an Bindemitteln in einem CF-Strich, umso geringer ist die Durchschreibeleistung des Systems.

Die möglichen Ursachen für diesen Effekt sind die Belegung der aktiven Zentren des Akzeptors durch Bindemittel und die Abdichtung der CF-Schicht gegenüber der Trägerflüssigkeit des Farbbildners, d.h. die zu geringe Porosität der Schicht.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Durchschreibeleistung von druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit organischem Akzeptor in der CF-Schicht gegenüber den bekannten Aufzeichnungsmaterialien weiter zu verbessern.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein aufnehmendes Blatt für druckempfindliche Aufzeichnungssysteme mit einer auf der Oberseite des Papierblattes angeordneten Aufzeichnungsschicht, die organischen Akzeptor, Bindemittel, Pigmente/Füllstoffe und CaCO_3 enthält, gekennzeichnet durch die Verwendung von CaCO_3 mit einer mittleren Teilchengröße von 0,8 bis 1,2 μm und einer BET-Oberfläche von 8-12 m^2/g .

Es wurde gefunden, daß insbesondere gefälltes CaCO_3 mit einem bestimmten Verhältnis von spezifischer Oberfläche, Teilchengröße und Adsorptionsvermögen gegenüber der Trägerflüssigkeit des Farbbildners bei gleichbleibend guter Bedruckbarkeit der Aufzeichnungsschicht die Aufzeichnungsleistung des organischen Akzeptorsystems erheblich verbessert. Die Ölzahl des CaCO_3 wird üblicherweise nach DIN 53 199 ermittelt und angegeben. Sie beträgt 40-60 g/100 g Pigment und ist bezogen auf den vergleichsweise niedrigen BET-Wert von 8-12 m^2/g relativ hoch. Zu noch höheren Adsorptionswerten gelangt man, wenn statt des für die DIN-Methode üblicherweise verwendeten Leinöls das Farbbildnerlösemittel eingesetzt wird. Eine, beispielsweise mit Diisopropylnaphthalin (KMC 113, Rütgerswerke, Duisburg) ermittelte 'Ölzahl' für das spezielle erfindungsgemäß zu verwendende CaCO_3 beträgt 80-95 g/100 g Pigment.

Die besondere Wirkung des speziellen gefällten CaCO_3 , das eine, für feinteilige Pigmente relativ niedrige spezifische Oberfläche aufweist, hängt offensichtlich mit seiner Struktur zusammen. Wird diese Struktur z.B. durch intensive Dispergierung in einem flüssigen Medium zerstört, geht die Wirkung der Steigerung der Aufzeichnungsintensität des CaCO_3 in der Aufzeichnungsschicht verloren.

Die Figur 1 zeigt die Abnahme der das Adsorptionsvermögen bestimmenden Ölzahl mit steigender Scherdauer.

Bei diesen Versuchen wurde das erfindungsgemäß zu verwendende CaCO_3 in Wasser mit einem handelsüblichen Dispergiermittel (Polyacrylat) dispergiert (150 g CaCO_3 in 120 g Wasser in einem 1000 ml Becherglas und 3500 UpM) und bis zu 90 Minuten der Scherbelastung ausgesetzt. Anschließend wurde das CaCO_3 von der Dispergierflüssigkeit abgetrennt, getrocknet und die Ölzahl mit KMC-Öl bestimmt. Es zeigt sich, daß das Adsorptionsvermögen des CaCO_3 deutlich abnimmt, wenn es intensiver längerer Scherbelastung ausgesetzt ist.

Um zu prüfen, inwiefern das Adsorptionsvermögen des CaCO_3 die Intensität der Aufzeichnung beeinflusst, wurden CaCO_3 -Proben nach Scherbelastung in eine Beschichtungszusammensetzung für eine Aufzeichnungsschicht eingearbeitet und eine Aufzeichnungsblatt erstellt. Unter Verwendung eines handelsüblichen CB-Blattes (54 g/m^2) wurde mit einer Schreibmaschine der Type AEG Olympia Standard 200i eine Aufzeichnung auf dem Aufzeichnungsblatt erzeugt.

Die Intensität der Aufzeichnung wird ermittelt als Differenz der Helligkeit der Aufzeichnung und Hintergrund bzw. Blatt ohne Aufzeichnung. Die Helligkeitsmessung erfolgt mit einem ELREPHO-Gerät Typ 2000 bei 550 nm (Filter Y).

Die in Prozent ermittelten Helligkeitsdifferenzen werden durch Verhältnisbildung in dimensionslose Werte umgerechnet:

40

45

Helligkeitsdifferenz	Verhältniswert
24,3	≈ 1
26,3	$\approx 1,5$
28,3	≈ 2
30,3	$\approx 2,5$
32,3	≈ 3

Abbildung 2 zeigt, daß die Intensität der Aufzeichnung bei zunehmender Scherbelastung des CaCO_3 abnimmt.

Anders ausgedrückt, die Ölzahl des CaCO_3 ist zusätzlich zur mittleren Teilchengröße und der spezifischen Oberfläche nach BET ein Merkmal, mit dem sich ein geeignetes CaCO_3 von weniger geeignetem CaCO_3 unterscheiden läßt. Besonders vorteilhaft ist, bei der Ermittlung der Ölzahl von der DIN-Vorschrift abzuweichen und an Stelle des Leinöls das als Farbbildnerlösemittel bekannte Diisopropylnaphthalin zu verwenden und eine modifizierte Ölzahl zu bestimmen.

In den Aufzeichnungsschichten können als organische Akzeptoren die bekannten Verbindungen verwendet werden, beispielsweise phenolische Verbindungen wie Phenolharz, Zink-modifizierte Phenolharze, organische aromatische Säuren und deren Metallsalze, Salicylsäurederivate, Naphtholsäurederivate, die jeweils allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Der Anteil an organischem Akzeptor in

der Aufzeichnungsschicht kann von 3-10 Gew.-%, vorzugsweise 5-8 Gew.-%, bezogen auf Gewicht der trockenen Schicht, betragen.

Als Bindemittel für die Aufzeichnungsschicht können für pigmentierte Papierbeschichtungen übliche Bindemittel verwendet werden. Dazu gehören wasserlösliche Bindemittel wie Polyvinylalkohol und dessen Derivate, Stärke und Stärkederivate, Maleinsäureanhydridcopolymere, Celluloseether, wie Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, CMC, aber auch wäßrige Dispersionen von synthetischen Polymeren, sogenannte Latices wie Acrylpolymere und Copolymere, Styrolcopolymere, Polyvinylacetat und Copolymere desselben.

Der Bindemittelanteil in der Aufzeichnungsschicht kann 5-15 Gew.-%, bezogen auf Gewicht der trockenen Schicht, betragen.

Neben dem speziellen CaCO_3 können noch weitere für derartige Aufzeichnungsschichten übliche Pigmente und Füllstoffe mitverwendet werden, beispielsweise Clay, Titandioxid, ZnO , Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, andere Calciumcarbonate oder Siliciumdioxid.

Der Anteil an speziellen erfindungsgemäß zu verwendendem CaCO_3 soll 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der trockenen Schicht betragen. Der Anteil an zusätzlichen weiteren Pigmenten kann 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der trockenen Schicht, betragen.

Das Verhältnis von organischem Akzeptor zu speziellem CaCO_3 in der Aufzeichnungsschicht kann 1:4 bis 1:10 betragen.

Das Verhältnis von speziellem CaCO_3 zu anderen mitverwendeten Pigmenten und Füllstoffen in der Aufzeichnungsschicht kann 1:3 bis 1:1 betragen.

Die Aufzeichnungsschicht kann zusätzlich übliche Hilfsstoffe zum Herstellen und Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung, wie Dispergierhilfsmittel, Entschäumer, Rheologie steuernde Mittel, aber auch Antioxidantien, UV-Stabilisatoren und dergleichen in üblichen Mengen enthalten.

Die Bestandteile der Aufzeichnungsschicht werden in Form einer wäßrigen Beschichtungszusammensetzung, in der die Bestandteile gelöst oder dispergiert sind, auf ein übliches Rohpapier mit einem Flächengewicht von 30 g/m² bis 100 g/m² mit einer üblichen Beschichtungseinrichtung aufgebracht und getrocknet. Das Strichgewicht der getrockneten Schicht beträgt von 2-10 g/m², vorzugsweise von 3-6 g/m².

Um die Auswirkungen von Pigmenten im Vergleich zu dem erfindungsgemäß benutzten speziellen CaCO_3 auf die Aufzeichnungsintensität und die Bedruckbarkeit des aufnehmenden Blattes zu ermitteln, wurde eine Beschichtungszusammensetzung mit folgenden Bestandteilen (Trockenbestandteile) hergestellt:

Bestandteil	Gew.-Teile
Prüfpigment	26,6
$\text{Al}(\text{OH})_3$	40,0
China Clay	17,4
ZnO	2,7
TiO_2	13,3
Dispergierhilfsmittel (handelsüblich)	0,3
CMC	1,2
Stärke	8,5
Polyvinylalkohol	1,0
Styrol-Butadiencopolymerlatex	8,6
Organischer Akzeptor (Salicylsäurederivat)	11,0

Die wäßrige Beschichtungszusammensetzung wurde mit einem Trockensubstanzgehalt von ca. 40 Gew.-% formuliert und auf ein Strichroh papier mit einem Strichgewicht von etwa 5 g/m² (getrocknet) aufgebracht und getrocknet.

Es wurde eine Aufzeichnung unter Verwendung eines handelsüblichen CB-Blattes (54 g/m²) mit einer Schreibmaschine Type AEG Olympia 200i erzeugt.

Die Intensität der Aufzeichnung wurde jeweils, wie bereits beschrieben, als Helligkeitsdifferenz ermittelt und durch Verhältnisbildung in dimensionslose Werte umgerechnet.

Dies Umrechnung ist sinnvoll, weil dadurch ein direkter Vergleich mit der Bedruckbarkeit der Oberfläche, die sich mit Rupfwerten nach der Tappi-Methode T 459 om-88 beschreiben läßt, möglich ist, nachdem auch hier der erhaltene Rupfwert als Verhältniszahl ausgedrückt worden ist.

Die Vorgehensweise ist der folgenden Umrechnungstabelle zu entnehmen:

EP 0 657 300 A1

Rupfwert nach T 459	Verhältniswert
14	$\pm 2,0$
13	$\pm 1,6$
12	$\pm 1,2$
11	$\pm 0,8$
10	$\pm 0,4$

5

10

Die BET-Werte, Ölzahl DIN 53 199 und die Teilchengröße entsprechend Herstellerangaben oder nach Lückert-Pigment- und Füllstofftabellen (4. Auflage) von handelsüblichen Pigmenten, insbesondere CaCO_3 , sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Pigment	Typ	Hersteller	BET (m ² /g)	Ölzahl DIN 53 199 g Öl / 100 g Pigment	Ölzahl modifiz. g KMC-Öl / 100 g Pigment	mittl. Teilch.- größe µm
Almical P	CaCO ₃ gefällt	Alpha Calcit	8	30	43	1,6
Alphatex	Al-Silikat	ECC	15	100	114	1,5
Ansilex	Al-Silikat	Engelhard	18	80	125	< 1
CaCO ₃ S	CaCO ₃ gefällt	Schaefer	7	35	78	1,8
CaCO ₃ AL	CaCO ₃ gefällt	Schaefer	10	38	-	0,4
China Clay SPS	Al-Silikat	ECC	13	10	33	< 2
Claycote	Al-Silikat	China Clay	10	47	62	< 2
Cyprusperse	MgAl-Silikat	Cyprus	11	33	50	2,5
Hydrocarb	CaCO ₃ nat.	Omya	7	16	34	0,75
Malusil	MgAl-Silikat	Naintsch	10	50	70	3,5
Martifin	Al(OH) ₃	Martinswerk	5 - 6,5	35	59	1,3 - 1,5
Pasilex	Al-Silikat	Degussa	110	170	160	0,015
Socal E 2	CaCO ₃ gefällt	Solvay	8 - 11	45	65	0,25
Socal P 2	CaCO ₃ gefällt	Solvay	7	26	58	0,28
Socal N 2	CaCO ₃ gefällt	Solvay	6	38	72	0,35
Socal N 4	CaCO ₃ gefällt	Solvay	9	40	87	0,25
Socal N 6	CaCO ₃ gefällt	Solvay	11	45	94	0,2
Socal U 3	CaCO ₃ gefällt	Solvay	100	56	124	0,02
Xonit M 792	Ca-Silikat Hydrat	Quarzwirke	25	110	121	2,5
XC 1300-F	Al-Silikat	ECC	15	75	120	< 2
CaCO ₃	erfindungsgemäß		11	47	90	1

Die an den erstellten Aufzeichnungsmaterialien ermittelten Werte für Intensität der Aufzeichnung und Bedruckbarkeit (Rupfwerte) sind in Figur 3 wiedergegeben.

Der Standardwert für Durchschriftintensität und Bedruckbarkeit (Rupfwert) beträgt 2. Werte unterhalb von 2 dokumentieren schlechtere, Werte oberhalb zeigen höhere Durchschriftintensitäten.

Rupfwerte unterhalb des Wertes 2 dokumentieren eine nicht akzeptable Bedruckbarkeit des Aufzeichnungs-

materials, daß CaCO_3 dieser handelsüblichen Typen nicht erfindungsgemäß verwendet werden kann.

Aus der Figur 3 ergibt sich, daß es sich bei der Auswahl des CaCO_3 um eine spezielle Auswahl handelt, bei der die Intensität der Aufzeichnung gegenüber anderem CaCO_3 deutlich verbessert ist, ohne daß gleichzeitig die Bedruckbarkeit der Oberfläche der Beschichtung auf ein unbrauchbares Niveau absinkt.

5 Dieses Ergebnis ist völlig überraschend und war nicht zu erwarten.

Patentansprüche

- 10 1. Aufzeichnendes Blatt für druckempfindliche Aufzeichnungssysteme mit einer auf der Oberseite des Papierblattes angeordneten Aufzeichnungsschicht, die organischen Akzeptor, Bindemittel, Pigmente/Füllstoffe und CaCO_3 mit einer mittleren Teilchengröße von 0,8 bis 1,2 μm , einer BET-Oberfläche von 8-12 m^2/g .
- 15 2. Aufzeichnendes Blatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufzeichnungsschicht 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% organischen Akzeptor, 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% des speziellen CaCO_3 und als Rest bis 100 Gew.-% Bindemittel, weitere Pigmente und übliche Hilfsstoffe enthält, wobei sich die Prozentangaben auf das Gewicht der Aufzeichnungsschicht beziehen.
- 20 3. Aufzeichnendes Blatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das CaCO_3 gefälltes CaCO_3 ist.

25

30

35

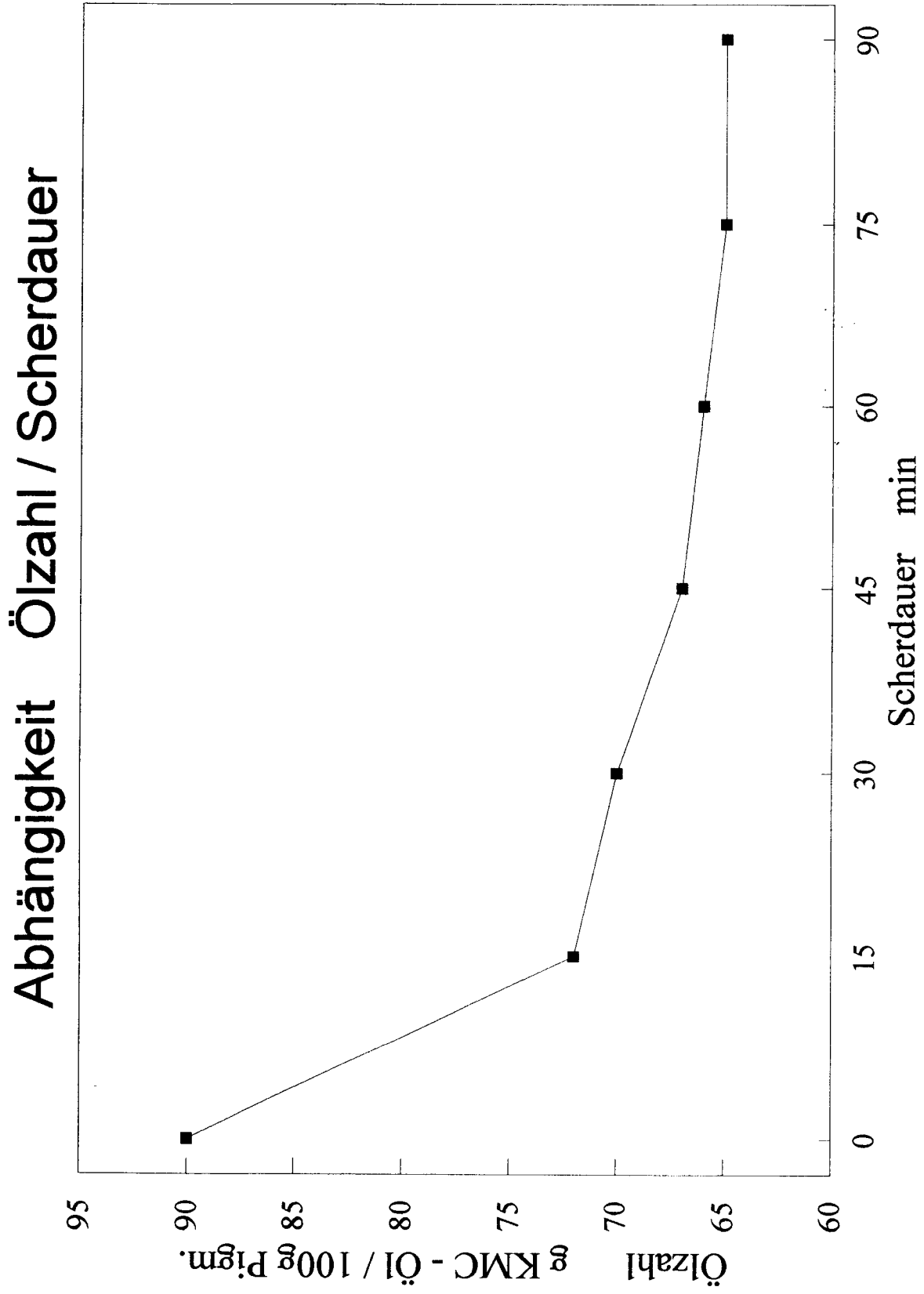
40

45

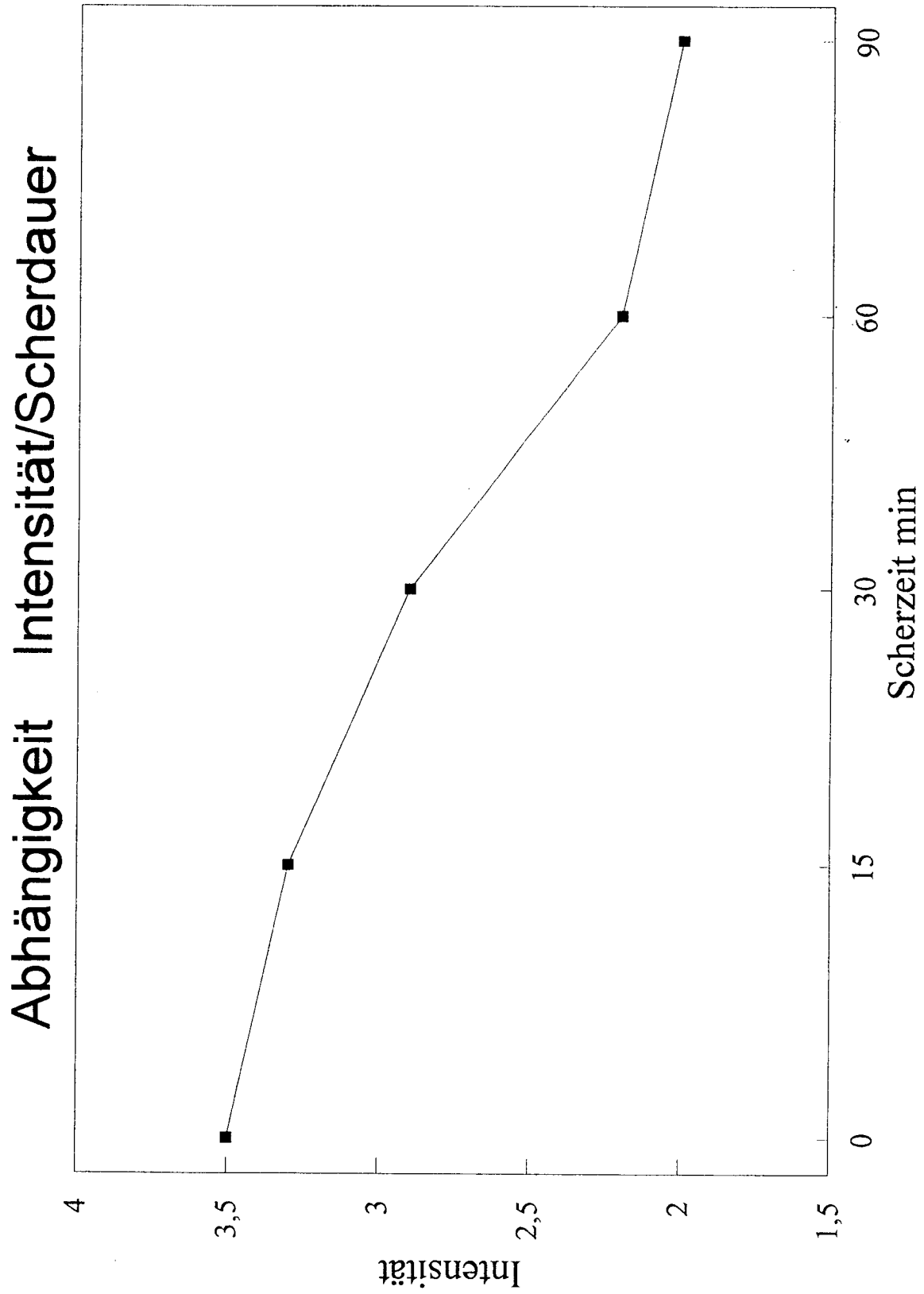
50

55

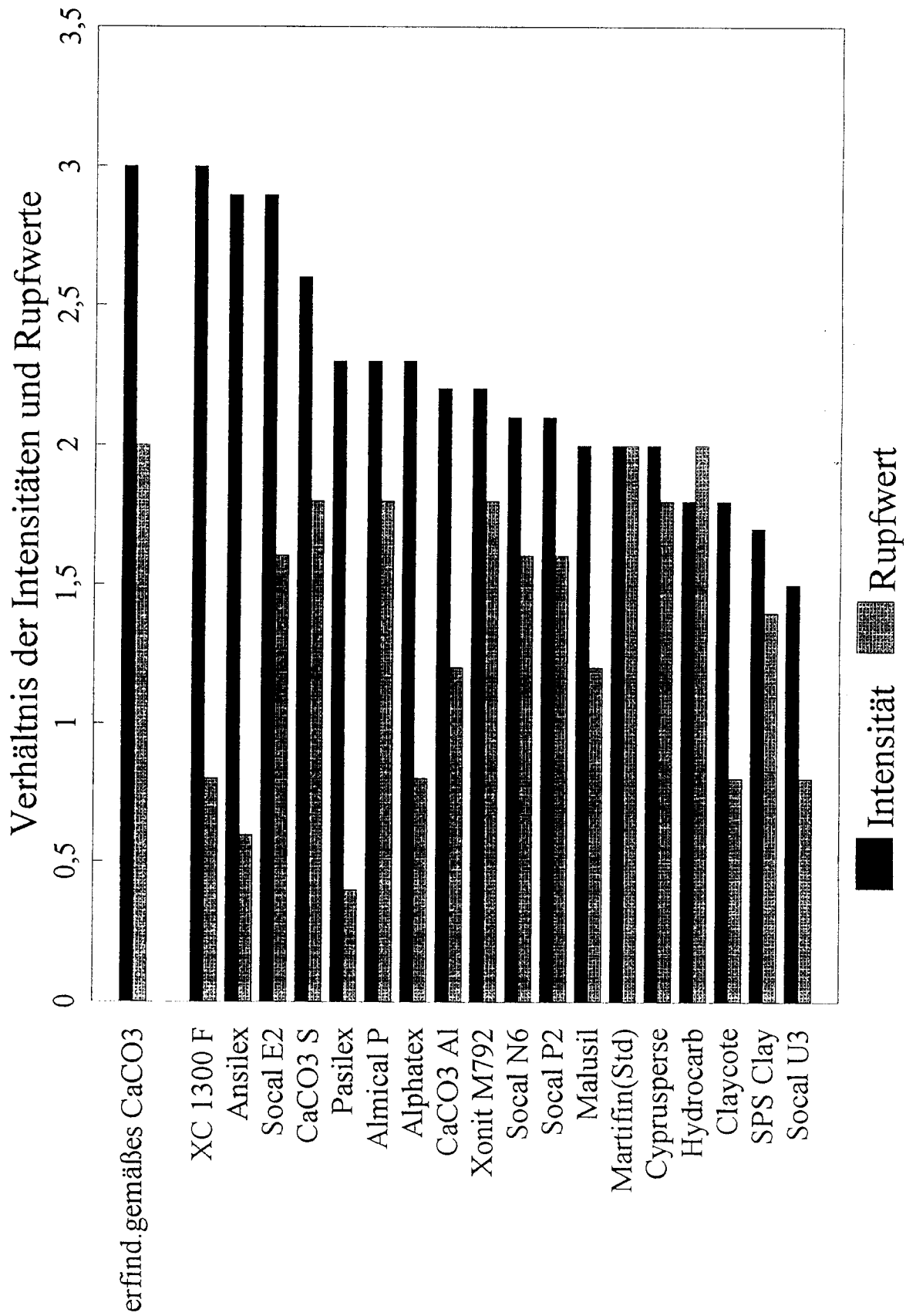
FIGUR 1



FIGUR 2



FIGUR 3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 8477

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	GB-A-2 028 888 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) * Seite 1, Zeile 40 - Zeile 53; Anspruch 1; Beispiele 1-3 * ---	1-3	B41M5/124 B41M5/155
A	US-A-3 573 085 (G.A.HEMSTOCK) * Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 13; Ansprüche 1,5 * ---	1-3	
A	GB-A-2 022 166 (FUJI PHOTO FILM COMPANY LIMITED) * Seite 3, Zeile 10 - Zeile 33 * * Ansprüche 1,7,11; Beispiel 1; Tabelle 2 * -----	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. Februar 1995	Prüfer Bacon, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			