

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82810246.7

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 41 M 5/12**  
**B 41 M 5/26**

(22) Anmeldetag: 09.06.82

(30) Priorität: 15.06.81 CH 3930/81

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.12.82 Patentblatt 82/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI

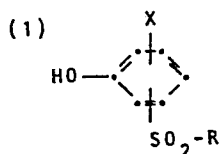
(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Patentabteilung Postfach**  
**CH-4002 Basel(CH)**

(72) Erfinder: **Würmli, Albert, Dr.**  
**Im Finstern Boden 7**  
**CH-4125 Riehen(CH)**

(72) Erfinder: **Tempel, Christel**  
**Kilchgrundstrasse 45**  
**CH-4125 Riehen(CH)**

(54) **Druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches in seinem Farbreaktantensystem als Farentwickler für den Farbbildner mindestens eine metallfreie Verbindung der Formel



enthält, worin

R Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Methylendioxy substituiertes Phenyl bedeutet, und

X Wasserstoff, Halogen, Carboxyl, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeuten.

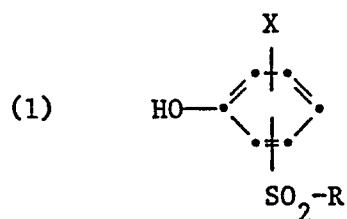
**EP 0 067 793 A2**

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

1-13434/+

Druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches in seinem Farbreaktantesystem als Farbreaktanten-System als Farbreaktanten-System für den Farbreaktanten-System mindestens eine metallfreie Verbindung der Formel



enthält, worin

R Alkyl mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Nitro oder Methylendioxy substituiertes Phenyl bedeutet, und

X Wasserstoff, Halogen, Carboxyl, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeuten.

X ist vorteilhafterweise Halogen, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Carboxyl und vorzugsweise vor allem Wasserstoff.

Die R-SO<sub>2</sub>-Gruppe befindet sich vorteilhafterweise in o- oder vorzugsweise in p-Stellung zur Hydroxylgruppe.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen in der Regel Gruppen dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen wie z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl bzw. Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy.

Stellt R eine Alkylgruppe dar, so kann sie geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, Hexyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl oder Dodecyl. Als Cycloalkyl bedeutet R beispielsweise Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl. Bevorzugte Substituenten in der Phenylgruppe des R-Restes sind Methyl oder Methoxy. Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Unter den Verbindungen der Formel (1) sind diejenigen, in denen R Methylphenyl, Methoxyphenyl oder insbesondere Phenyl und X Wasserstoff bedeuten, bevorzugt.

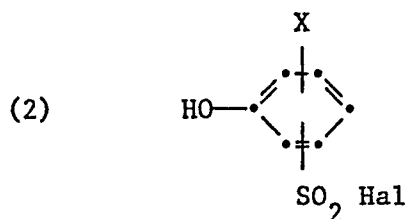
Typische Vertreter der erfindungsgemäss zur Anwendung gelangenden Phenolsulfonylverbindungen sind

4-Hydroxy-1-methylsulfon-benzol,  
4-Hydroxy-1-ethylsulfon-benzol,  
4-Hydroxy-1-cyclohexylsulfon-benzol,  
4-Hydroxy-1-benzylsulfon-benzol,  
2-Hydroxydiphenylsulfon,  
4-Hydroxydiphenylsulfon,  
4'-Nitro-4-hydroxydiphenylsulfon,  
2'-Nitro-4-hydroxydiphenylsulfon,  
4'-Chlor-4-hydroxydiphenylsulfon,  
4'-Fluor-4-hydroxydiphenylsulfon,  
4'-Methyl-4-hydroxydiphenylsulfon,  
3',4'-Dimethyl-4-hydroxy-diphenylsulfon oder  
4'-Methoxy-4-hydroxy-diphenylsulfon.

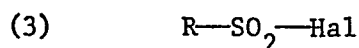
Im Vordergrund des Interesses steht als Farbentwickler 4-Hydroxydiphenylsulfon.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Verbindungen der Formel (1) sind als Stoffe bekannt, stellen jedoch eine neue Klasse von Farbentwicklern oder Elektronenakzeptoren für Farbbildner dar. Beispielsweise kann die Herstellung dadurch erfolgen, dass man eine Verbindung der Formel

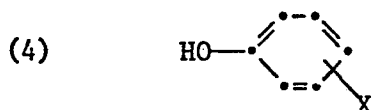
- 3 -



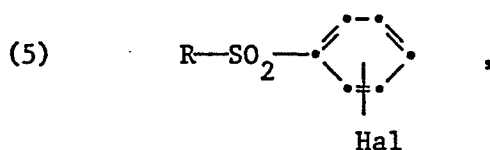
mit einer Verbindung RH umgesetzt oder dass man eine Verbindung der Formel



mit einer Phenolverbindung der Formel



umsetzt. Dabei haben X und R die angegebene Bedeutung und Hal bedeutet Halogen wie z.B. Chlor, Brom oder Fluor. Die Umsetzung erfolgt in wasserfreiem Medium in Gegenwart von Lewis-Säuren, wie z.B.  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$  oder  $BF_3$  und vorteilhafterweise bei einer Temperatur von 50 bis 200° C, vorzugsweise 80 bis 130° C. Ein weiteres Verfahren besteht darin, dass man eine Verbindung der Formel



worin R und Hal die angegebene Bedeutung haben, mit wässriger Kaliumhydroxidlösung auf 200 bis 220° C erhitzt.

Verbindungen der Formel (1) und deren Herstellung werden z.B. in Beilstein, E II, 6, S. 852-855 und EIII, 6, S. 4445-55 beschrieben.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Verbindungen der Formel (1) sind praktisch farb- und geruchlos und mit den üblichen Farbbildnern sehr

reaktiv, so dass damit spontane, beständige und nicht verblassende Aufzeichnungen oder Kopien erhalten werden.

Die im erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial oder Kopiermaterial in Betracht kommenden Farbbildner sind bekannte farblose oder schwach gefärbte chromogene Stoffe, die, sofern sie mit den Verbindungen der Formel (1) in Kontakt kommen, farbig werden oder die Farbe ändern. Farbbildner oder deren Mischungen können verwendet werden, welche z.B. den Klassen der Azomethine, Fluorane, Benzofluorane, Phthalide, Spiropyrane, Spirodipyrane, Leukoauramine, Triarylmethanleukofarbstoffe, Carbazolylmethane, Chromenoindole, Chromenopyrazole, Phenoxazine, Phenothiazine sowie der Chromeno- oder Chromanofarbbildner angehören. Als Beispiele solcher geeigneter Farbbildner seien genannt:

Kristallviolett-lacton, 3,3-(Bisaminophenyl)-phthalide, 3,3-(Bis-substituierte-Indolyl)-phthalide, 3-(Aminophenyl)-3-Indolyl-phthalide, 6-Dialkylamino-2-n-octylamino-fluorane, 6-Dialkylamino-2-arylamino-fluorane, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylamino-fluorane, 6-Dialkylamino-2- oder 3-niederalkyl-fluorane, 6-Dialkylamino-2-dibenzylamino-fluorane, 6-Pyrrolidino-2-arylamino-fluorane, Bis-(aminophenyl)-furyl- oder -phenyl- oder -carbazolyl-methane, 3'-Phenyl-7-dialkylamino-2,2'-spirodibenzopyrane, Bisdialkylamino-benzhydrol-alkyl- oder -arylsulfinate, Benzoyldialkylamino-phenothiazine oder -phenoxazine.

Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich als Farbentwickler für druckempfindliches oder insbesondere für wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das sowohl Kopier- als auch Registriermaterial sein kann.

Ein druckempfindliches Material besteht beispielsweise aus mindestens einem Paar von Blättern, die mindestens einen Farbbildner, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, und einen Entwickler der Formel

(1) enthalten.

Die Entwickler werden vorzugsweise in Form einer Schicht auf die Vorderseite des Empfangsblattes aufgebracht.

Die Entwickler der Formel (1) können für sich allein, als Mischungen oder in Mischung mit bekannten Entwicklern eingesetzt werden. Typische Beispiele für bekannte Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapulgus-Ton, Säureton, Bentonit, Montmorillonit; aktivierter Ton, z.B. säureaktiviertes Bentonit oder Montmorillonit; ferner Halloysit, Zeolith, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, Zinknitrat, Kaolin oder irgendein beliebiger Ton oder sauer reagierende, organische Verbindungen, wie z.B. gegebenenfalls ringsubstituierte Phenole, Salicylsäure oder Salicylsäureester und deren Metallsalze; ferner ein sauer reagierendes, polymeres Material, wie z.B. ein phenolisches Polymerisat, ein Alkylphenolacetylenharz, ein Maleinsäure-Kolophonium-Harz oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether, oder Carboxypolymethylen.

Die Entwickler können zusätzlich auch mit an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten oder weiteren Hilfsstoffen wie Kieselgel gemischt eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente sind: Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide; Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Der Farbbildner liefert an den Punkten, an denen er mit dem Entwickler in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung. Um zu verhindern, dass die Farbbildner, die in dem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial enthalten sind, frühzeitig aktiv werden, werden sie in der Regel von dem Entwickler getrennt. Dies kann zweckmässig erzielt werden, indem man die Farbbildner in schaum-,

schwamm- oder bienenwabenartige Strukturen einarbeitet. Vorzugsweise sind die Farbbildner in Mikrokapseln eingeschlossen, die sich in der Regel durch Druck zerbrechen lassen.

Wenn die Kapseln durch Druck, beispielsweise mittels eines Bleistiftes zerbrochen werden und wenn die Farbbildnerlösung auf diese Weise auf ein benachbartes Blatt übertragen wird, das mit dem Entwickler der Formel (1) beschichtet ist, wird eine farbige Stelle erzeugt. Diese Farbe resultiert aus dem dabei gebildeten Farbstoff, der im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.

Die Farbbildner werden vorzugsweise in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingekapselt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise nichtflüchtige Lösungsmittel, z.B. polyhalogeniertes Paraffin oder Diphenyl, wie Chlorparaffin, Monochlordiphenyl oder Trichlordiphenyl, ferner Tricresylphosphat, Di-n-butylphthalat; aromatische Ether, wie Benzylphenylether; Kohlenwasserstofföle, wie Paraffin oder Kerosin, alkylierte Derivate, (z.B. mit Isopropyl oder Isobutyl) von Diphenyl, Diphenylalkane, Naphthalin oder Triphenyl, Dibenzyltoluol, Terphenyl, partiell hydriertes Terphenyl, benzylierte Xylole oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe. Oft werden Mischungen verschiedener Lösungsmittel eingesetzt, um eine optimale Löslichkeit für die Farbbildung, eine rasche und intensive Färbung und eine für die Mikroverkapselung günstige Viskosität zu erreichen.

Die Kapselwände können durch Koazervationskräfte gleichmässig um die Tröpfchen der Farbbildnerlösung herum gebildet werden, wobei das Einkapselungsmaterial, z.B. aus Gelatine und Gummiarabikum bestehen kann, wie dies z.B. in der US-Patentschrift 2 800 457 beschrieben ist. Die Kapseln können vorzugsweise auch aus einem Aminoplast oder aus modifizierten Aminoplasten durch Polykondensation gebildet werden, wie es in den britischen Patentschriften 989 264, 1 156 725, 1 301 052 und 1 355 127 beschrieben ist. Ebenfalls geeignet sind

Mikrokapseln, welche durch Grenzflächenpolymerisation gebildet werden, wie z.B. Kapseln aus Polyester, Polycarbonat, Polysulfonamid, Polysulfonat, besonders aber aus Polyamid oder Polyurethan.

Die Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln können kombiniert mit den Farentwicklern zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten bekannten Arten verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen voneinander durch die Anordnung der Kapseln, der Farbreaktanten, d.h. der Entwickler und durch das Trägermaterial. Bevorzugt wird eine Anordnung, bei der der eingekapselte Farbbildner in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes und der erfindungsgemäss zu verwendende Entwickler in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind.

Eine andere Anordnung der Bestandteile besteht darin, dass die Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln und der Entwickler in oder auf dem gleichen Blatt in Form einer oder mehrerer Einzelschichten oder in der Papierpulpe vorliegen.

Die Kapseln werden vorzugsweise mittels eines geeigneten Binders auf dem Träger befestigt. Da Papier das bevorzugte Trägermaterial ist, handelt es sich bei diesem Binder hauptsächlich um Papierbeschichtungsmittel, wie Gummiarabikum, Polyvinylalkohol, Hydroxymethylcellulose, Casein, Methylcellulose, Dextrin, Stärke, Stärkederivate oder Polymerlatices. Letztere sind beispielsweise Butadien-Styrolcopolymerisate oder Acrylmono- oder -copolymere.

Als Papier werden nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere, in denen die Cellulosefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind, verwendet.

Die Verbindungen der Formel (1) werden insbesondere als Entwickler



in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Träger, einen Farbbildner, einen Entwickler und gegebenenfalls auch ein Bindemittel.

Thermoreaktive Aufzeichnungssysteme umfassen z.B. wärmeempfindliche Aufzeichnungs- und Kopiermaterialien und -papiere. Diese Systeme werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z.B. in elektronischen Rechnern, Ferndruckern, Fernschreibern oder in Aufzeichnungsgeräten und Messinstrumenten verwendet wie z.B. Elektrokardiographen. Die Bilderzeugung (Markierung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung der Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann so aufgebaut sein, dass der Farbbildner in einer Bindemittelschicht gelöst oder dispergiert ist und in einer zweiten Schicht der Entwickler in dem Bindemittel gelöst oder dispergiert ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass sowohl der Farbbildner als auch der Entwickler in einer Schicht dispergiert sind. Das Bindemittel wird in spezifischen Bezirken mittels Wärme erweicht und an diesen Punkten, an denen Wärme angewendet wird, kommt der Farbbildner mit dem Entwickler in Kontakt und es entwickelt sich sofort die erwünschte Farbe.

Die Entwickler der Formel (1) können auch in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien für sich allein, als Mischungen oder in Mischung mit bekannten Entwicklern eingesetzt werden.

Bekannt sind für diesen Zweck die gleichen Entwickler, wie sie in druckempfindlichen Papieren verwendet werden, sowie auch phenolische Verbindungen, wie z.B. 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, 4-Hydroxydiphenylether,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4,4'-Bis-(hydroxyphenyl)valeriansäure, Hydrochinon, Pyrogallol,

Phloroglucin, p-, m-, o-Hydroxybenzoesäure, Gallussäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure sowie Borsäure und organische, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie z.B. Weinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Citraconsäure und Bernsteinsäure.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während die Farbbildner und der Entwickler in Wasser unlöslich sind. Das Bindemittel sollte in der Lage sein, den Farbbildner und den Entwickler bei Raumtemperatur zu dispergieren und zu fixieren.

Bei Einwirkung von Wärme erweicht oder schmilzt das Bindemittel, so dass der Farbbildner mit dem Entwickler in Kontakt kommt und sich eine Farbe bilden kann. Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine und Stärke.

Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d.h. in nichtpolaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Alkydharze, Polystyrol, Styrol/Butadien-Mischpolymerisate, Polymethylacrylate, Ethylcellulose, Nitrocellulose und Polyvinylcarbazol verwendet werden. Die bevorzugte Anordnung ist jedoch diejenige, bei der der Farbbildner und der Entwickler in einer Schicht in einem wasserlöslichen Bindemittel enthalten sind.

Die thermoreaktiven Schichten können weitere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung des Weissgrades, zur Erleichterung des Bedruckens der Papiere und zur Verhinderung des Festklebens der erhitzten Feder können diese Schichten, z.B. Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Calcium-

carbonat (z.B. Kreide), Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, wie z.B. Harnstoffformaldehyd- oder Melaminformaldehydpolymerisate enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches die Farbe gebildet wird, können Substanzen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Acetamid, Acetanilid, Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Metallchloride, Metallstearate z.B. Zinkstearat, Phthalsäurenitril oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden. Bevorzugt enthalten thermographische Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Montanawachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die angegebenen Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht und Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

Es werden zunächst zwei Dispersionen (A und B) hergestellt.

Zur Herstellung der Dispersion A werden

5 g 4-Hydroxydiphenylsulfon,

20 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol  
25/140, und

10 g Wasser mit Kugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4  $\mu\text{m}$   
innerhalb 2-4 Stunden

gemahlen.

Zur Herstellung der Dispersion B werden

1 g Kristallviolett-lacton,

4 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol  
25/140, und

2 g Wasser mit Kugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4  $\mu\text{m}$

gemahlen.

Anschliessend werden die beiden Dispersionen vermischt.

Das farblose Gemisch wird auf ein Papier mit einem Flächengewicht von  
50  $\text{g}/\text{m}^2$  mit einem Rakel aufgetragen. Der Anteil des aufgetragenen Ge-  
misches beträgt 3  $\text{g}/\text{m}^2$  (Trockengewicht).

Das so hergestellte thermographische Aufzeichnungspapier besitzt eine  
farblose Oberfläche und ist bei Raumtemperatur stabil. Bei 90° C entwik-  
kelt sich rasch ein blauer Farbton, dessen Sättigung bereits bei zirka  
125°C erfolgt.

Beispiel 2

Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers gemäss dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, wobei die folgenden Dispersionen C und D verwendet wurden:

Dispersion C

8,0 g 4-Hydroxydiphenylsulfon,  
3,3 g Kaolin,  
0,35 g Zinkstearat  
0,35 g Paraffinwachs  
48,0 g 10%ige wässrige Polyvinylalkohol-Lösung und  
24,0 g Wasser.

Dispersion D

1,0 g Kristallviolett-lacton  
4,0 g 10%ige wässrige Polyvinylalkohol-Lösung und  
2,0 g Wasser.

Auftragsgewicht: ca.  $4 \text{ g/m}^2$  (Trockengewicht).

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist farblos. Bei 90°C entwickelt sich rasch ein blauer Farbton, dessen volle Farbstärke bereits bei 125°C erreicht ist.

Beispiel 3

Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier unter Verwendung der folgenden beiden Dispersionen E und F gemäss dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren.

Dispersion E

- 4 g 4-Hydroxydiphenylsulfon
- 4 g Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat (BET-Oberfläche  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- 1 g Zinkchlorid
- 36 g 10%ige wässrige Polyvinylalkohol-Lösung
- 18 g Wasser.

Dispersion F

- 1 g Kristallviolett-lacton
- 4 g 10%ige wässrige Polyvinylalkohol-Lösung
- 2 g Wasser.

Auftragsgewicht: ca.  $4 \text{ g/m}^2$  (Trockengewicht).

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist weiss. Bei  $90^\circ\text{C}$  entwickelt sich rasch ein blauer Farbton, dessen volle Farbstärke bereits bei  $125^\circ\text{C}$  erreicht ist.

Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle von Kristallviolett-lacton 1 g 2-Phenylamino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran für die Dispersion B.

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist praktisch farblos. Bei  $90^\circ\text{C}$  entwickelt sich rasch ein schwarzer Farbton, dessen volle Farbstärke bereits bei  $125^\circ\text{C}$  erreicht ist.

Beispiel 5: Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier unter Verwendung der folgenden beiden Dispersionen G und H gemäss dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren.

Dispersion G

6,0 g 4-Hydroxydiphenylsulfon  
1,3 g Zinkstearat  
31,8 g 4%-ige wässrige Polyvinylalkohollösung

Dispersion H

0,8 g Kieselgel,  
0,9 g Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat (BET-Oberfläche  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ )  
1,0 g 2-Anilino-3-methyl-6-N-cyclohexyl-N-methyl-aminofluoran  
16,0 g 4%-ige wässrige Polyvinylalkohollösung.

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist farblos. Bei  $90^\circ \text{ C}$  entwickelt sich rasch ein schwarzer Farbton, dessen volle Farbstärke bereits bei  $125^\circ \text{ C}$  erreicht ist.

Beispiel 6: Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier unter Verwendung nur einer Dispersion K, das gemäss dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt wird.

Dispersion K

4 g 4-Hydroxydiphenylsulfon  
1 g Kristallviolett-lacton  
1 g Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat (BET-Oberfläche  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ )  
24 g 10%-ige wässrige Polyvinylalkohollösung  
10 g Wasser

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist praktisch farblos. Bei  $90^\circ \text{ C}$  entwickelt sich rasch ein blauer Farbton, dessen volle Farbstärke bereits bei  $125^\circ \text{ C}$  erreicht ist.

Beispiel 7: Eine Lösung von 3 g Kristallviolett-lacton in 97 g partiell hydriertem Terphenyl wird in einer Lösung von 12 g Schweinehaut-gelatine in 88 g Wasser von 50° C emulgiert. Sodann wird eine Lösung von 12 g Gummiarabikum in 88 g Wasser von 50° C zugegeben und hierauf 200 ml Wasser von 50° C zugefügt. Die erhaltene Emulsion wird in 600 g Eiswasser eingegossen und gekühlt, wobei die Koazervation bewirkt wird. Mit der dabei erhaltenen Suspension der Mikrokapseln wird ein Blatt Papier beschichtet und getrocknet.

Ein zweites Blatt Papier wird mit einer wässrigen Dispersion P beschichtet, welche einen 35%igen Feststoffgehalt bestehend aus

- 11 Teilen 4-Hydroxydiphenylsulfon,
- 75 Teilen Kaolin
- 25 Teilen Kieselgel,
- 8 Teilen Kreide,
- 7 Teilen eines Styrol/Butadiencopolymerisates und
- 11 Teilen Stärke

aufweist. Auftragsgewicht  $6 \text{ g/m}^2$  auf  $48 \text{ g/m}^2$  Basispapier.

Das erste Blatt und das mit 4-Hydroxydiphenylsulfon beschichtete Papier wird mit den Beschichtungen benachbart aufeinander gelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Entwickler beschichteten Blatt eine intensive blaue Kopie.

Anstelle der Dispersion P kann in Beispiel 7 auch eine wässrige Dispersion Q eingesetzt werden, welche aus



- 16 -

25 Teilen 4-Hydroxydiphenylsulfon,  
110 Teilen Kaolin,  
40 Teilen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat (BET-Oberfläche  
20 m<sup>2</sup>/g)  
20 Teilen Titandioxid,  
20 Teilen Kreide  
35 Teilen Styrol/Butadiencopolymerisat (50 %) und  
300 Teilen Wasser

besteht.

Auftragsgewicht 5,5 g/m<sup>2</sup> auf 52 g/m<sup>2</sup> Basispapier.

Beispiel 8: Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier unter Verwendung der folgenden beiden Dispersionen R und S gemäss dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren.

Dispersion R

8 g 2-Hydroxydiphenylsulfon  
1 g ZnCl<sub>2</sub>  
27 g 10%-ige wässrige Polyvinylalkohollösung  
18 g Wasser

Dispersion S

1 g Kristallviolett-lacton  
3 g 10%-ige wässrige Polyvinylalkohollösung  
2 g Wasser

Auftragsgewicht: ca. 3,5 g/m<sup>2</sup> (Trockengewicht)

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist weiss.  
Bei 110°C entwickelt sich rasch ein blauer Farbton, dessen volle Farbstärke bei 150°C erreicht ist.

Beispiel 9: Man verfährt wie in Beispiel 8 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 4-Hydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon anstelle von 2-Hydroxydiphenylsulfon.

Auftragsgewicht: ca.  $3,5 \text{ g/m}^2$  (Trockengewicht).

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist farblos. Bei  $110^\circ\text{C}$  entwickelt sich rasch ein blauer Farbton, dessen volle Farbstärke bei  $150^\circ\text{C}$  erreicht ist.

Beispiel 10: Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier unter Verwendung der folgenden beiden Dispersionen T und U gemäss dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren.

Dispersion T

6 g 4-Hydroxy-4'-chlor-diphenylsulfon  
3 g China-Clay  
0,3 g Zinkstearat  
0,3 g Paraffinwachs  
27 g 10%-ige wässrige Polyvinylalkohollösung  
20 g Wasser

Dispersion U

1 g Kristallviolett-lacton  
3 g 10%-ige wässrige Polyvinylalkohollösung  
2 g Wasser

Auftragsgewicht: ca.  $3,6 \text{ g/m}^2$  (Trockengewicht)

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist weiss. Bei  $175^\circ\text{C}$  entwickelt sich ein blauer Farbton, dessen volle Farbstärke bei  $225^\circ\text{C}$  erreicht ist.

Beispiel 11: Man verfährt wie in Beispiel 10 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 4-Hydroxyphenyl-methylsulfon, anstelle von 4-Hydroxy-4'-chlor-diphenylsulfon. Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist farblos. Bei 100°C entwickelt sich ein blauer Farbton, dessen volle Farbstärke bei 150°C erreicht ist.

Beispiel 12: Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier unter Verwendung von 4-Hydroxydiphenylsulfon in Kombination mit bekannten Farbewicklern.

#### Dispersion V

2 g Bisphenol A  
6 g 4-Hydroxydiphenylsulfon  
2 g Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat (BET-Oberfläche 20 m<sup>2</sup>/g)  
1 g China Clay  
0,3 g Zinkstearat  
40 g 10%-ige wässrige PVA-Lösung  
25 g Wasser

#### Dispersion W

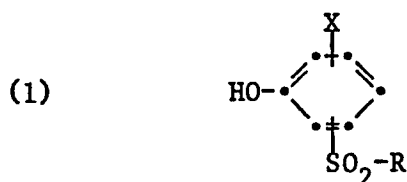
1 g Kristallviolett-lacton  
3 g 10%-ige wässrige Polyvinylalkohollösung  
3 g Wasser

Auftragsgewicht: ca. 4 g/m<sup>2</sup> (Trockengewicht)

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist praktisch farblos. Bei 80°C entwickelt sich ein blauer Farbton, dessen volle Farbstärke bei 160°C erreicht ist.

Patentansprüche

1. Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in seinem Farbreaktantensystem als Farbewickler für den Farbbildner mindestens eine metallfreie Verbindung der Formel



enthält, worin

R Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Methylendioxy substituiertes Phenyl und

X Wasserstoff, Halogen, Carboxyl, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeuten.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbewickler der Formel (1) entspricht, worin X Wasserstoff, Halogen, Carboxyl, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeutet.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbewickler der Formel (1) entspricht, worin R Phenyl, Methylphenyl oder Methoxyphenyl und X Wasserstoff bedeuten.

4. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbewickler der Formel (1) entspricht, worin R Phenyl bedeutet.

5. Druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die

Verbindung der Formel (1) gemeinsam mit einem oder mehreren anderen Farbentwicklern vorhanden ist.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es wärmeempfindlich ist.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es in mindestens einer Schicht mindestens einen Farbbildner, einen Farbentwickler und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, worin der Farbentwickler die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Formel hat.

8. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es den Farbbildner gelöst in einem organischen Lösungsmittel enthält.

9. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbbildner in Mikrokapseln eingekapselt ist.

10. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der eingekapselte Farbbildner in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes und der Farbentwickler der Formel (1) in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind.