

19



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 083 075**  
**A2**

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21

Anmeldenummer: 82111915.3

51

Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 41 M 5/12**

22

Anmeldetag: 22.12.82

30

Priorität: 24.12.81 JP 208149/81

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 06.07.83 Patentblatt 83/27

84

Benannte Vertragsstaaten:  
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71

Anmelder: **JUJO PAPER CO., LTD.**  
 No. 4-1, Oji 1-chome  
 Kita-ku Tokyo(JP)

72

Erfinder: **Yamato, Noboru Central Research Lab.**  
 Jujo Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-chome  
 Kita-ku Tokyo(JP)

72

Erfinder: **Umeda, Hiroaki Central Research Lab.**  
 Jujo Paper Co., Ltd. 21-1 Oji 5-chome  
 Kita-ku Tokyo(JP)

72

Erfinder: **Hasegawa, Akira Central Research Lab.**  
 Jujo Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-chome  
 Kita-ku Tokyo(JP)

72

Erfinder: **Suzuki, Mamoru Central Research Lab.**  
 Jujo Paper Co. Ltd. 21-1, Oji 5-chome  
 Kita-ku Tokyo(JP)

74

Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. Patentanwälte**  
**Reitstötter J. Prof.Dr.Dr. Kinzebach W. Dr. & Partner**  
 Bauerstrasse 22 Postfach 780  
 D-8000 München 43(DE)

54

**Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter.**

57

Es wird ein Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter beschrieben, dessen Farbentwicklungsschicht mindestens aktivierten Ton, eine Zinkverbindung, eine Thioharnstoffverbindung und eine Bisphenolverbindung enthält. Das erfindungsgemäße Farbentwicklungsblatt ergibt in Kombination mit einem Übertragungsblatt bei Verwendung eines eine schwarze Farbe entwickelnden Fluoranfarbstoffs ein rein schwarz gefärbtes Bild mit erhöhter Bildichte, überlegener Lichtechtheit und geringer Farbänderung sowie in Kombination mit einem Übertragungsblatt bei Verwendung eines eine blaue Farbe entwickelnden Fluoranfarbstoffs ein blau gefärbtes Bild, das in Bezug auf Farbentwicklungsfähigkeit, Haltbarkeit und Lichtechtheit überlegen ist.

**EP 0 083 075 A2**

1 M/23 299

5

Die Erfindung betrifft druckempfindliche Aufzeichnungs-  
blätter, insbesondere ein Far Rentwicklungsblatt für  
druckempfindliche Aufzeichnungsblätter, das ein Auf-  
10 zeichnungsbild mit erhöhter Bilddichte und überlegener  
Lichtechtheit ergibt.

Im allgemeinen bestehen die druckempfindlichen Auf-  
zeichnungsblätter aus einem oberen Blatt (CB-beschichtete  
15 Unterseite) und einem unteren Blatt (CF-beschichtete  
Oberseite).

Die Unterseite des oberen Blattes wird mit Mikrokapseln  
beschichtet, die einen elektronenabgebenden, farblosen  
20 oder schwachfarbigen chromogenen Farbstoff enthalten,  
der in einem organischen Lösungsmittel (Kapselöl)  
gelöst ist. Die Oberfläche des unteren Blattes wird mit  
einer Far Rentwicklungsschicht beschichtet, die ein  
elektronenaufnehmendes Far Rentwicklungsmittel enthält.  
25 Wenn die mit Mikrokapseln beschichtete Oberfläche auf  
die mit einer Far Rentwicklungsschicht beschichtete  
Oberfläche gelegt und ein lokalisierter Druck, z.B.  
durch einen Kugelschreiber, eine Schreibmaschine usw.,  
auf die druckempfindlichen Aufzeichnungsblätter ausgeübt  
30 wird, so zerbrechen die Mikrokapseln unter dem angewende-  
ten Druck, und das den chromogenen Farbstoff enthaltende  
Kapselöl gelangt in die das Far Rentwicklungsmittel  
enthaltende Schicht. Der chromogene Farbstoff reagiert  
mit dem Far Rentwicklungsmittel unter Bildung eines  
35 Bildes in dem gewünschten Aufzeichnungsmuster.

1

Die Oberfläche des mittleren Blatts (CFB-beschichtete  
5 Ober- und Unterseite) wird mit einer Schicht beschichtet,  
die ein Farbwirkungsmittel umfaßt, und die Unter-  
seite des mittleren Blatts wird mit Mikrokapseln be-  
schichtet, die den chromogenen Farbstoff enthalten.  
Wenn man ein oder mehrere CFB-Blätter zwischen das  
10 CB- und CF-Blatt legt, kann man eine oder mehrere  
Kopien erhalten.

Bekannte Farbwirkungsmittel sind

- 15 (1) anorganische feste Säuren, wie aktivierter Ton  
(beispielsweise in der japanischen Patentpublikation  
7622/1966 beschrieben), Attapulgit (beispielsweise  
in der US-PS 271 2507 beschrieben) u.s.w.,
- (2) substituierte Phenole und Diphenole (beispielsweise  
20 in der japanischen Patentpublikation 9309/1965 be-  
schrieben,
- (3) p-subst.-Phenol-Formaldehyd-Polymere (beispielsweise  
in der japanischen Patentpublikation 20144/1967  
beschrieben,
- (4) Metallsalze aromatischer Carbonsäuren (beispiels-  
25 weise in der japanischen Patentpublikation  
10856/1974 beschrieben),
- (5) 2,2'-Bisphenolsulfonverbindungen (beispielsweise in  
JP-OS 106313/1979 beschrieben) und so weiter.

30 Von diesen Farbwirkungsmitteln wird der aktivierte  
Ton hergestellt, indem man zum Zweck des Auflösens von  
Aluminium, Eisen und anderen basischen Bestandteilen den  
sauren Ton oder dergleichen mit einer Mineralsäure  
behandelt und dadurch seine spezifische Oberfläche  
35 vergrößert. Eine spezifische Oberfläche von über  
200 m<sup>2</sup>/g ergibt einen bevorzugten Farbwirkungseffekt.

1

Aktivierter Ton hat den Vorteil, daß er viel billiger  
5 ist als bekannte organische Farbentwicklungsmittel.  
Als Farbe für das Bild der druckempfindlichen Auf-  
zeichnungsblätter gab es früher nur die blaue Farbe,  
da Kristallviolett-lacton (CVL), Benzoylleuco-  
Methylenblau (BLMB) u.s.w. als Farbbildner verwendet  
10 wurden. Der Markt verlangte jedoch druckempfindliche  
Aufzeichnungsblätter, die ein schwarzes Bild liefern.  
Für diesen Zweck wurden Mischungen von zwei oder mehr  
verschiedenen Farbstoffen, die mehrere Farbtöne haben,  
vorgeschlagen, man vergleiche die japanischen Patent-  
15 publikationen 4698/1970, 4614/1971, usw.

Beispielsweise kann der eine schwarze Farbe entwickelnde  
Farbstoff durch die Kombination von Blau- und Gelb-  
orange-Farbstoff, von Blau- und Gelb- und Gelborange- und  
20 Rotfarbstoff, von drei Grundfarbstoffen, wie Blau-Grün-  
Rotfarbstoffen, u.s.w., oder von zwei Farbstoffen, die  
miteinander Gegenfarben bilden, hergestellt werden.

Dieses Verfahren ist jetzt auf druckempfindliche Auf-  
25 zeichnungsblätter unter Verwendung von anorganischen  
festen Säuren, wie aktiviertem Ton, Attapulgit, usw.,  
angewendet worden. Es hat jedoch den Nachteil, daß  
Farbtonänderungen in der Zeit zwischen Anfangsfarb-  
bildung und dem Maximum der Farbbildung, bei der  
30 Einwirkung von Sonnenlicht oder UV-Strahlung oder  
während der Lagerung über längere Zeit stattfinden,  
weil je nach den Farbstoffarten die Farbbildungs-  
geschwindigkeit und die Beständigkeit gegenüber Licht,  
Temperatur und Feuchtigkeit verschieden sind. Ferner  
35 hat es häufig den Nachteil, daß das Mischen der  
Farbstoffe und die Farbbildung viel Zeit benötigen, und

M/23 299

1

daß wegen der Verwendung von vielen Farbstoffarten in großer Menge die Aufzeichnungsblätter teuer sind und die Löslichkeit der Farbstoffe in einem Lösungsmittel (Kapselöl) schwierig ist.

Zur Überwindung der vorstehend angegebenen Nachteile sind Fluoranfarbstoffe, die selbst eine schwarze Farbe bilden, entwickelt worden. Beispiele für Farbstoffe dieses Typs sind 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diäthylamino-6-methyl-7-(ortho, para-dimethylanilino)-fluoran, 3-(N-Äthyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilinofluoran, usw.

Besonders bei der Verwendung von organischen Farbentwicklungsmitteln, wie p-subst.-Phenol-Formaldehyd-polymeren, Metallsalzen aromatischer Carbonsäuren, Metallsalzen der 2,2'-Bisphenolsulfonverbindungen, weisen solche Fluoranfarbstoffe allein oder in Mischung mit ein wenig Farbstoff aus der Reihe der blauen oder roten Farbstoffe oder dergleichen, der als eine Gegenfarbe wirkt, folgende Eigenschaften auf:

- (1) Man erhält ein schwarzes Bild und
- (2) die Farbtonänderung in Abhängigkeit von der Zeit ist gering.

Solche Fluoranfarbstoffe haben bei Verwendung mit anorganischen Farbentwicklungsmitteln, wie aktiviertem Ton, die Nachteile, daß sie ein rötlich-schwarzes oder grünlich-schwarzes Bild ergeben, das erhaltene Bild einer Farbtonänderung oder Verblässung unterliegt, wobei es rotbraun wird, und daß ein Bild mit einem beständigen Farbton nicht erhalten werden kann.

1       Daher mußte das oben angegebene Verfahren, bei dem Farbstoffe  
kombiniert wurden, verwendet werden, obwohl der aktivierte  
Ton gegenüber organischen Farbentwicklungsmitteln preisgünstig  
5       war und überlegene Farbentwicklungsfähigkeit hatte.  
Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein  
Farbentwicklungsblatt zu schaffen, das mit einem  
Übertragungsblatt und einem eine schwarze Farbe  
bildenden Fluoranfarbstoffs ein rein schwarz ge-  
färbtes Bild mit erhöhter Bilddichte, überlegener  
10       Lichtechtheit und geringer Farbänderung ergibt.  
Der Erfindung liegt weiter die Aufgabe zugrunde, ein  
Farbentwicklungsblatt zu schaffen, das mit einem  
Übertragungsblatt und einem eine blaue Farbe ent-  
wickelnden Fluoranfarbstoffs ein blau gefärbtes Bild  
15       mit überlegener Farbentwicklungsfähigkeit, Halt-  
barkeit und Lichtechtheit ergibt.

20       Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß mit einem Farb-  
entwicklungsblatt, das in Kombination mit einem Über-  
tragungsblatt verwendet wird und das aus einem Träger  
und einer auf dem Träger befindlichen Farbentwicklungsschicht  
besteht, gelöst. Die Farbentwicklungsschicht  
enthält mindestens aktivierten Ton, eine Zinkver-  
25       bindung, eine Thioharnstoffverbindung und eine  
Bisphenolverbindung.

Typische Beispiele für erfindungsgemäße, eine schwarze  
Farbe entwickelnde Farbstoffe sind 3-(N-Äthyl-N-isoamyl)  
amino-6-methyl-7-anilinofluoran,  
30       3-(N-Äthyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran,  
3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Pyrrolidino-  
6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Cyclohexyl-N-methyl-  
amino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diäthylamino-7-  
35       (m-trifluoromethylanilino)fluoran, 3-(N-Äthyl-p-  
toluidino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Äthyl-p-  
toluidino)-6-methyl-7-(p-methylanilino)fluoran, 3-  
Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diäthylamino  
6-methyl-7-(p-n-butylanilino)fluoran, 3-Diäthylamino

1 M/23 299

5 6-methyl-7-(o,m-dimethylanilino)fluoran,  
3-Diäthylamino-6-methyl-7-(o,p-dimethylanilino)  
fluoran, 3-n-Dibutylamino-6-methyl-7-(o-chloranilino)  
fluoran, 3-Diäthylamino-7-(o-chloranilino)-fluoran,  
3-Diäthylamino-7-cyclohexylanilinofluoran und  
3-Pyrrolidino-7-cyclohexylanilinofluoran.

10 Typische Beispiele für eine blaue Farbe entwickelnde  
Farbstoffe sind Triphenylmethanphthalid-Farbstoffe,  
wie 3,3'-Bis(diäthylaminophenyl)-6-dimethylamino-  
phthalid (Kristallviolett-lacton : CVL); Phenothiazin-  
15 farbstoffe, wie 3,7-Bis(dimethylamino)-10-benzoyl-  
phenothiazin (Benzoylleucomethylenblau : BLMB);  
Phenoxazinfarbstoffe, wie 3,7-Bis(dimethylamino)-10-  
benzoylphenoxazin; und dgl.

20 Diese Farbstoffe können allein oder in Mischung mit  
anderen Farbstoffen verwendet werden. Ferner können  
bei dieser Erfindung auch Farbstoffe verwendet werden,  
die zur Bildung einer roten, grünen oder dgl. Farbe  
führen.

25 Die Farbstoffe werden in einem organischen Lösungs-  
mittel gelöst und durch Koazervierungsverfahren (vgl.  
beispielsweise US-Patentschrift 2800457), Grenz-  
flächen-Polymerisations-Verfahren (vgl. beispiels-  
weise japanische Patentpublikation 19578/1963),  
30 "in-situ"-Polymerisationsverfahren (vgl. beispiels-  
weise japanische Patentpublikation 45133/1974) und  
dgl. eingekapselt. Sie werden dann auf einen Träger  
aufgetragen, um ein Übertragungsblatt herzustellen.  
Die Verwendung von Zinkverbindungen, Thioharnstoff-  
35 verbindungen und Bisphenolverbindungen neben  
aktiviertem Ton in der Farbentwicklungsschicht führt  
in Verbindung mit dem Fluoranfarbstoff zu einem rein  
schwarz gefärbten Bild mit einer erhöhten Bilddichte,

M/23 299

1

und einer verbesserten Lichtecktheit und Farbton-  
änderung. Diese Vorteile gelten auch für Bilder, die  
bei Verwendung eines blauen Farbstoffes erhalten werden.  
Bei dieser Erfindung führt die Zugabe von Thioharn-  
stoffverbindungen zu einem rein schwarzen Farbton,  
einer verbesserten Lichtecktheit und einer geringen  
Farbtonänderung.

5

10

Typische Beispiele für Thioharnstoffverbindungen sind  
Thioharnstoff, Trimethylthioharnstoff, Diäthylthioharn-  
stoff, Dibutylthioharnstoff, Dilaurylthioharnstoff,  
Äthylenthioharnstoff, Diphenylthioharnstoff und dgl.

15

Von den zuvor erwähnten Thioharnstoffverbindungen sind  
Trimethylthioharnstoff, Diäthylthioharnstoff, Di-  
butylthioharnstoff und Diphenylthioharnstoff erfindungs-  
gemäß bevorzugt.

20

Die Zugabe der Zinkverbindungen führt zu erhöhter Bild-  
dichte, überlegener Lichtecktheit und verbessertem  
Farbton. Typische Beispiele für Zinkverbindungen sind  
Zinkcarbonat, Zinkhydroxyd, Zinkoxyd und dgl.

25

Von den zuvor erwähnten Zinkverbindungen ist Zink-  
carbonat erfindungsgemäß bevorzugt.

30

Die Zugabe von Bisphenolverbindungen ruft erhöhte Bild-  
dichte und stark verbesserte Lichtecktheit hervor. Diese  
Effekte sind bei einem blauen Bild besonders ausge-  
zeichnet.

35

Typische Beispiele für Bisphenolverbindungen sind  
2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2'-Bis(4'-hydroxy-  
phenyl)butan, 2,2'-bis(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan,  
1,1'-Bis(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1'-Bis(4'-hydroxy-  
phenyl)-äthan, 1,1'-Bis(4'-hydroxyphenyl)butan, 1,1'-  
Bis(4'-hydroxyphenyl)heptan, 2,2'-Bis(3'-phenyl-4'-  
hydroxyphenyl)propan, 2,2'-Bis(3'-diäthyl-4'-hydroxy-  
phenyl).

M/23 299

1

propan, 2,2'-Bis(3'-isopropyl-4-hydroxyphenyl)propan und  
2,2'-Bis(3'-cyclohexyl-4'-hydroxyphenyl)propan.

5

Diese Bisphenolverbindungen können allein oder im Ge-  
misch verwendet werden. Von den zuvor erwähnten Bisphenol-  
verbindungen sind 2,2'-Bis(4'-hydroxyphenyl)propan  
(Bisphenol A), 2,2'-Bis(4'-hydroxyphenyl)butan erfindungs-  
gemäß bevorzugt.

10

Die Verwendung der Zinkverbindungen, Thioharnstoffver-  
bindungen und Bisphenolverbindungen führt zu deutlichen  
Effekten, nämlich zu einem rein schwarzen Bild mit er-  
höhter Bilddichte, überlegener Lichtecktheit und  
geringer Farbänderung bei Verwendung eines Über-  
tragungsblatts mit einem eine schwarze Farbe ent-  
wickelnden Fluoranfarbstoff und zu einem farbigen  
Bild mit überlegener Farbentwicklungsfähigkeit, Halt-  
barkeit und Lichtecktheit bei Verwendung eines Über-  
tragungsblatts mit einem eine blaue, rote oder grüne  
Farbe entwickelnden Farbstoff.

15

20

Die Farbentwicklungsschicht kann auch Bindemittel und  
anorganische Pigmente enthalten.

25

Typische Beispiele für Bindemittel sind natürliche oder  
synthetische Polymere, wie Stärke, Carboxymethyl-  
cellulose, Methylcellulose, Gelatine, Gummiarabikum,  
Polyvinylalkohole, Casein, Styrol-Butadiencopolymerlatices  
und dgl.

30

Typische Beispiele für anorganische Pigmente sind  
natürliche oder synthetische anorganische Pigmente wie  
Ton, Talk, Kaolin, Calciumcarbonat, basisches Magnesium-  
carbonat, Bariumsulfat, Bariumcarbonat, Aluminiumhydroxid,  
Zinkweiß und dgl.

35

1

M/23 299

5

Bei dem erfindungsgemäßen Farbentwicklungsblatt ist es vorteilhaft, 3 bis 20 Gew.-Teile Zinkverbindung, 1 bis 30 Gew.-Teile Thioharnstoffverbindung und 0,1 bis 5 Gew.-Teile Bisphenolverbindung pro 100 Gew.-Teile des aktivierten Tones, und 10 bis 40 Gew.-Teile Bindemittel, bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtfeststoffgehalt, zu verwenden.

10

Der pH-Wert der Beschichtung ist üblicherweise etwa 7 bis 10, aber es ist wünschenswert, zur Erzielung einer günstigeren Fluidität und Beschichtungsfunktion einen niedrigen pH-Wert zu verwenden.

15

Das erfindungsgemäße Farbentwicklungsblatt hat den Vorteil, daß es unter Verwendung der Beschichtungsfarbe mit einem niedrigen pH-Wert eine überlegene blaue Bild-dichte ergibt. Vorteilhafterweise beträgt die Farbmenge in der Farbentwicklungsschicht 3 bis 10 g/m<sup>2</sup>.

20

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

#### Beispiel 1

25

(Übertragungsblatt für ein blaues Bild)  
20 Gew.-Teile Gelatine mit einem isoelektrischen Punkt-pH-Wert von 8 wurden in 160 Gew.-Teilen Wasser aufgelöst. Dazu wurden 80 Gew.-Teile des Öls, das durch Auflösen von 3 Gew.-% Kristallviolett-lacton (CVL) und 1 Gew.-% Benzoyl-leuco-methylenblau (BLMB) in alkyliertem Naphthalin hergestellt worden war, zugegeben und emulgiert und dispergiert, um eine Dispersion zu erhalten.

30

35

Zur Dispersion wurde eine Lösung von 20 Gew.-Teilen Gummiarabikum in 160 Gew.-Teilen Wasser gegeben, und 550 Gew.-Teile Wasser wurden unter weiterem Rühren zugegeben. Dann wurde eine 10%ige wäßrige

1 M/23 299

5 Essigsäurelösung zugefügt, um den pH-Wert der Lösung auf 4,4 einzustellen, wobei die Komplex-Koazervierung durchgeführt wurde. Alle obigen Prozesse wurden bei einer Lösungstemperatur von über 50°C durchgeführt. Nach Abkühlung der Lösung auf 10°C wurden dazu 3,8 Gew.-Teile einer 37%igen wäßrigen Formalinlösung als Versteifungsmittel zugegeben. Nach dem Umrühren wurde der pH-Wert des Systems mit einer 20%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung auf 9 eingestellt. Auf diese Weise wurde eine Beschichtungsfarbe aus Mikrokapselfarben erhalten, die einen Farbbildner enthalten. Die Beschichtungsfarbe wurde auf ein Basispapier mit einem Gewicht von 40 g/m<sup>2</sup> in einer Beschichtungsmenge von 5 g/m<sup>2</sup> aufgetragen, dies ergab ein Übertragungsblatt.

(Übertragungsblatt für ein schwarzes Bild)

20 Ein Übertragungsblatt für ein schwarzes Bild wurde in der gleichen Weise hergestellt, wobei man jedoch 80 Gew.-Teile des Öls, das durch Auflösen von 4 Gew.-% 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran hergestellt worden war, anstelle des obigen CVL und BLMB enthaltenden Öls verwendete.

25 1 Gew.-Teil Natriumpyrophosphat als Dispergiermittel wurde in 300 Gew.-Teilen Wasser aufgelöst. Zu der Lösung wurden 100 Gew.-Teile des aktivierten Tons gegeben, um eine Dispersion zu erhalten. Zu der Dispersion wurden 5 Gew.-Teile Zinkcarbonat gegeben. 30 Dazu wurden 15 Gew.-Teile Diäthylthioharnstoff, 1 Gew.-Teil 2,2'-Bis(4'-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) gegeben und dann gerührt, wobei Diäthylthioharnstoff und Bisphenol A mittels einer Reibmühle, Sandschleifmaschine, usw. fein zermahlen wurde. Zu dem erhaltenen 35 Gemisch wurden 60 Gew.-Teile Styrol-Butadien-Copolymer-Latex (enthaltend 50 % Feststoffgehalt) gegeben. Dann wurde eine wäßrige Natriumhydroxidlösung zuge-

1 M/23 299

fügt, um den pH-Wert des Systems auf 7 einzustellen.

5

Die erhaltene Beschichtungsfarbe wurde auf ein Basispapier mit einem Gewicht von  $40 \text{ g/m}^2$  in einer Beschichtungsmenge von  $7 \text{ g/m}^2$  aufgetragen, wodurch man ein Farbentwicklungsblatt erhielt.

10

### Beispiele 2 - 6

(Obertragungsblätter)

15

Die Obertragungsblätter gemäß Beispiel 1 für ein blaues und ein schwarzes Bild wurden als solche verwendet.

(Farbentwicklungsblätter)

20

Verschiedene Thioharnstoffverbindungen, Zinkcarbonat und Bisphenol A wurden mit aktiviertem Ton in in Tabelle 1 angegebenen Mischverhältnissen unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 verwendet, um die Farbentwicklungsblätter herzustellen.

25

### Vergleichsversuche 1 - 15

(Obertragungsblätter)

30

Es wurden Obertragungsblätter gemäß Beispiel 1 für ein blaues und schwarzes Bild verwendet.

(Farbentwicklungsblätter)

35

Die aus der Tabelle ersichtlichen Farbentwicklungsblätter, die mindestens eine Verbindung der Gruppe Thioharnstoff-, Zink- und Bisphenolverbindung nicht enthalten, wurden unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hergestellt.

M/23 299

1

5

Die Übertragungsblätter und die Farbentwicklungsblätter, die gemäß den Beispielen 1 -6 und den Vergleichsversuchen 1 - 16 erhalten wurden, wurden hinsichtlich der Bilddichte, des Farbtons, der Lichtechtheit und der Farbtonänderung wie folgt geprüft.

1) Bilddichte:

10

Ein Übertragungsblatt und ein Farbentwicklungsblatt werden so aufeinander gelegt, daß sich die beschichteten Oberflächen der Blätter gegenseitig berühren.

15

Die gestapelten Blätter beschreibt man mit einer Schreibmaschine, so daß sich eine Farbe bildet. Der Reflexionsgrad des Blattes 24 Stunden nach der Farbentwicklung wird unter Verwendung eines Hunter-Reflektometers (von Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd. hergestellt) unter Verwendung eines bernsteinfarbenen Filters gemessen.

20

Die Farbentwicklungsrate wird aus dem Reflexionsgrad  $I_0$  des Blattes vor der Farbentwicklung und dem Reflexionsgrad  $I_1$  des Blattes 24 Stunden nach der Farbentwicklung wie folgt berechnet:

25

$$\text{Farbentwicklungsrate} = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \times 100 (\%)$$

30

(Bilddichte wird als Farbentwicklungsrate ausgedrückt)

Höhere Farbentwicklungsrate ist besser.

2) Farbton:

35

Der Farbton des Farbentwicklungsblattes auf dem gemäß dem unter 1) beschriebenen Verfahren ein Bild erzeugt worden ist, wird mit dem bloßen Auge 24 Stunden nach der Farbentwicklung bewertet.

M/23 299

1

3) Lichteinheit:

Das Farbwicklungsblatt auf dem gemäß dem unter  
1) beschriebenen Verfahren ein Bild erzeugt worden  
ist, wird 2 Stunden mit Sonnenlicht bestrahlt,  
5 worauf die Lichteinheit bewertet wird.

5

4) Farbtonänderung:

Das Farbwicklungsblatt, auf dem gemäß dem  
unter 1) beschriebenen Verfahren ein Bild erzeugt  
worden ist, wird 2 Stunden mit Sonnenlicht bestrahlt,  
10 die Farbtonänderung wird mit dem bloßen Auge be-  
wertet.

10

15

Die Prüfungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle  
zusammengestellt.

20

25

30

35

I

TABELLE

	Beispiel Vergleichs- versuch	Aktivator Ton Gew.-Teile	Thioharnstoff- verbindungen Gew.-Teile	Zink- verbind. Gew.Teile	Bisphenolverbind. (Bisphenol A) Gew.-Teile
5	Beispiel 1	100	Diäthylthio- harnstoff	Zink- carbonat	1
	" 2	100	Diäthylthio- harnstoff	Zink- carbonat	4
	" 3	100	Trimethylthio- harnstoff	Zink- carbonat	1
10	" 4	100	Diphenylthio- harnstoff	Zink- carbonat	1
	" 5	100	Diphenylthio- harnstoff	Zink- carbonat	1
	" 6	100	Dibutylthio- harnstoff	Zink- carbonat	1
15	Vergleichs- versuch 1	100	-	-	-
	" 2	100	-	-	-
	" 3	100	-	-	-
	" 4	100	-	-	-
20	" 5	100	-	Zink- carbonat	-
	" 6	100	-	Zink- hydroxyd	-
	" 7	100	-	Zink- oxyd	-
	" 8	100	Diäthylthio- harnstoff	-	-
25	" 9	100	Trimethylthio- harnstoff	-	-
	" 10	100	Diphenylthio- harnstoff	-	-
	" 11	100	Diäthylthio- harnstoff	Zink- carbonat	-
30	" 12	100	Trimethylthio- harnstoff	Zink- carbonat	-
	" 13	100	Diphenylthio- harnstoff	Zink- carbonat	-
	" 14	100	Dibutylthio- harnstoff	Zink- carbonat	-
	" 15	100	Diäthylthio- harnstoff	-	5

35

M/23 299

1	Beispiel Vergleichs- versuch	Blaue Farbentwicklung			
		Bild- dichte	Farbton	Lichteicht- heit	Farbton- änderung
	Beispiel 1	41	blau	gut	grünlichblau
5	" 2	44	blau	gut	grünlichblau
	" 3	40	blau	gut	grünlichblau
	" 4	43	blau	gut	grünlichblau
	" 5	40	blau	gut	grünlichblau
10	" 6	41	blau	gut	grünlichblau
	Vergleichs- versuch 1	31	blau	schlecht	bläulichgrün
15	" 2	24	blau	schlecht	bläulichgrün
	" 3	23	blau	schlecht	bläulichgrün
	" 4	28	blau	schlecht	bläulichgrün
	" 5	40	blau	mäßig	blaugrün
20	" 6	38	blau	mäßig	blaugrün
	" 7	36	blau	mäßig	blaugrün
	" 8	20	blau	schlecht	bläulichgrün
	" 9	12	blau	schlecht	bläulichgrün
25	" 10	15	blau	schlecht	bläulichgrün
	" 11	33	blau	mäßig	blaugrün
	" 12	32	blau	mäßig	bläulichgrün
30	" 13	35	blau	mäßig	bläulichgrün
	" 14	33	blau	mäßig	bläulichgrün
	" 15	31	blau	mäßig	bläulichgrün

1 M/23 299

5	Beispiel Vergleichs- versuch	Schwarze Farbentwicklung			
		Bild- dichte	Farbton	Lichteicht- heit	Farbton- änderung
	Beispiel 1	42	schwarz	gut	schwarz
	" 2	45	schwarz	gut	schwarz
10	" 3	41	schwarz	gut	schwarz
	" 4	43	schwarz	gut	schwarz
	" 5	40	schwarz	gut	schwarz
15	" 6	41	schwarz	gut	schwarz
	Vergleichs- versuch 1	46	rötlich- schwarz	schlecht	rotbraun
	" 2	42	rötlich- schwarz	schlecht	rotbraun
20	" 3	39	rötlich- schwarz	schlecht	rotbraun
	" 4	40	rötlich- schwarz	schlecht	rotbraun
	" 5	45	rötlich- schwarz	mäßig	dunkelbraun
25	" 6	44	rötlich- schwarz	mäßig	dunkelbraun
	" 7	43	rötlich- schwarz	mäßig	dunkelbraun
	" 8	36	schwarz	gut	schwarz
	" 9	35	schwarz	gut	schwarz
30	" 10	36	schwarz	gut	schwarz
	" 11	39	schwarz	gut	schwarz
	" 12	38	schwarz	gut	schwarz
	" 13	40	schwarz	gut	schwarz
35	" 14	38	schwarz	gut	schwarz
	" 15	38	schwarz	gut	schwarz

1 M/23 299

5 Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ergeben die Beispiele  
1 - 6 ein blaues und schwarzes Bild mit hoher Bilddichte  
überlegenem Bildfarbton und ausgezeichneter Lichtechtheit  
sowie verbesserter Farbtonänderung.

10 Die Vergleichsversuche ergeben dagegen Bilder mit ungenügender  
Lichtecktheit bei blauen Bildern und mit verschlechterter  
Farbtonänderung. Weiter ergeben die Vergleichsversuche 1 - 8  
Bilder mit einem rötlich-schwarzen Farbton bei schwarzen Bildern,  
ungenügender Lichtecktheit und großer Farbtonänderung. Sie haben  
15 daher keine praktische Verwendungsmöglichkeit.

20

25

30

35

1M/23 299

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 10 1. Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Auf-  
zeichnungsbätter, das auf einem Träger eine Farb-  
entwicklungsschicht aufweist, die zur Entwicklung von  
Farbbildern bei der Berührung mit einem Farbbildner  
befähigt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Farb-  
15 entwicklungsschicht mindestens aktivierten Ton, eine  
Zinkverbindung, eine Thioharnstoffverbindung und  
eine Bisphenolverbindung enthält.
- 20 2. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß  
die Zinkverbindung Zinkcarbonat ist.
- 25 3. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet,  
daß die Thioharnstoffverbindung mindestens eine Ver-  
bindung aus der Gruppe Trimethylthioharnstoff, Diäthyl-  
thioharnstoff, Dibutylthioharnstoff und Diphenylharn-  
stoff ist.
- 30 4. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet,  
daß die Farbentwicklungsschicht 3 bis 20 Gew.-Teile der  
Zinkverbindung, 1 bis 30 Gew.-Teile der Thioharnstoff-  
verbindung und 0.1 bis 5 Gew.-Teile Bisphenolverbin-  
35 dung, bezogen auf 100 Gew.-Teile aktivierten Tons,  
enthält.

M/23 299

1

5. Farrentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bisphenolverbindung mindestens eine Verbindung aus der Gruppe 2,2'-Bis(4'-hydroxyphenyl)-propan, 2,2'-Bis(4'-hydroxyphenyl)butan, 2,2'-Bis(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan, 1,1'-Bis(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1'-Bis(4'-hydroxyphenyl)-  
10 äthan, 1,1'-Bis(4'-hydroxyphenyl)butan, 1,1'-Bis(4'-hydroxyphenyl)heptan, 2,2'-Bis(3'-phenyl-4'-hydroxyphenyl)propan, 2,2'-Bis(3'-diäthyl-4'-hydroxyphenyl)propan, 2,2'-Bis(3'-isopropyl-4'-hydroxyphenyl)propan und 2,2'-Bis(3'-cyclohexyl-4'-hydroxyphenyl)propan ist.
- 15 P
6. Farrentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß die Farbmenge in der Farrentwicklungsschicht auf dem Träger 3 bis 10 g/m<sup>2</sup> beträgt.
7. Farrentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
25 daß der Farbbildner aus Mikrokapseln besteht, die mindestens einen farblosen oder schwachfarbigen, eine schwarze Farbe entwickelnden Fluoranfarbstoff enthalten.
- 30
- 35