



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 083 075 B1**

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.08.86

Int. Cl. 4: **B 41 M 5/12**

Anmeldenummer: **82111915.3**

Anmeldetag: **22.12.82**

Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter.

Priorität: **24.12.81 JP 208149/81**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.07.83 Patentblatt 83/27

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.86 Patentblatt 86/33

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

Entgegenhaltungen:
AT-A-309 473
FR-A-2 108 555
GB-A-2 060 017
GB-B-1 416 890
US-A-3 560 229
US-A-4 180 405

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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

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

Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr., Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach und Partner Postfach 780, D-8000 München 43 (DE)**

EP 0 083 075 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft druckempfindliche Aufzeichnungsblätter, insbesondere ein Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter, das ein Aufzeichnungsbild mit erhöhter Bilddichte und überlegener Lichtechtheit ergibt.

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

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

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

Bekannte Farbentwicklungsmittel sind

- (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 in der japanischen Patentpublikation 9309/1965 beschrieben,
- (3) p-subst.-Phenol-Formaldehyd-Polymere (beispielsweise in der japanischen Patentpublikation 20144/1967 beschrieben,
- (4) Metallsalze aromatischer Carbonsäuren (beispielsweise in der japanischen Patentpublikation 10856/1974 beschrieben),
- (5) 2,2'-Bisphenolsulfonverbindungen (beispielsweise in JP—OS 106313/1979 beschrieben) und so weiter.

Von diesen Farbentwicklungsmitteln 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 vergrößert. Eine spezifische Oberfläche von über 200 m²/g ergibt einen bevorzugten Farbentwicklungseffekt.

Aktivierter Ton hat den Vorteil, daß er viel billiger ist als bekannte organische Farbentwicklungsmittel. Als Farbe für das Bild der druckempfindlichen Aufzeichnungsblätter gab es früher nur die blaue Farbe, da Kristallviolett-lacton (CVL), Benzoylleuco-Methylenblau (BLMB) u.s.w. als Farbbildner verwendet wurden.

Derartige Farbbildner werden bei dem Aufzeichnungsblatt gemäß der GB—A—2 060 017 eingesetzt. Die Farbentwicklungsschicht bei diesem bekannten Aufzeichnungsblatt kann unter anderem aktivierten Ton, eine Thioharnstoffverbindung, Zinkoxid und/oder Zinkhydroxyd und ein Novolakharz enthalten.

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 Patentpublikationen 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 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 Aufzeichnungsblätter unter Verwendung von anorganischen festen Säuren, wie aktiviertem Ton, Attapulgit, usw., angewendet worden. Es hat jedoch den Nachteil, daß Farbtonänderungen in der Zeit zwischen Anfangsfarbbildung und dem Maximum der Farbbildung, bei der Einwirkung von Sonnenlicht oder UV-Strahlung oder während der Lagerung über längere Zeit stattfinden, weil je nach den Farbstoffarten die Farbbildungsgeschwindigkeit und die Beständigkeit gegenüber Licht, Temperatur und Feuchtigkeit verschieden sind. Ferner hat es häufig den Nachteil, daß das Mischen der Farbstoffe und die Farbbildung viel Zeit benötigen, und 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 - anilino-fluoran, 3 - Diäthylamino - 6 - methyl - 7 - (ortho,para - dimethylanilino) - fluoran, 3 - (N - Äthyl - p - toluidino) - 6 - methyl - 7 - anilino-fluoran, 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:

5

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

10 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.

Daher hat man das oben genannte Verfahren, bei dem Farbstoffe kombiniert werden, eingesetzt, obwohl aktivierter Ton preisgünstiger war als organische Farbentwicklungsmittel und überlegene 15 Farbentwicklungsfähigkeit besaß.

In der nicht vorveröffentlichten EP—A—81228 (dieses Dokument fällt somit unter Art. 54 (3) EPÜ) ist ein Aufzeichnungsblatt beschrieben, bei dem oben genannte Fluoranfarbstoffe eingesetzt werden. Die Farbentwicklungsschicht enthält aktivierten Ton, Zinkcarbonat und eine Thioharnstoffverbindung.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Farbentwicklungsblatt zu schaffen, das mit einem 20 Obertragungsblatt und einem eine schwarze Farbe bildenden Fluoranfarbstoff ein rein schwarz gefärbtes Bild mit erhöhter Bilddichte, überlegener Lichtechtheit und geringer Farbänderung ergibt. Der Erfindung liegt weiter die Aufgabe zugrunde, ein Farbentwicklungsblatt zu schaffen, das mit einem Obertragungsblatt und einem eine blaue Farbe entwickelnden Farbstoff ein blau gefärbtes Bild mit überlegener Farbentwicklungsfähigkeit, Haltbarkeit und Lichtechtheit ergibt.

25 Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch ein Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter gelöst, das auf einem Träger eine Farbentwicklungsschicht aufweist, die zur Entwicklung von Farbbildern bei der Berührung mit einem Farbbildner befähigt ist, wobei die Farbentwicklungsschicht mindestens aktivierten Ton, Zinkcarbonat, eine Thioharnstoffverbindung und eine Bisphenolverbindung enthält.

30 Das erfindungsgemäße Farbentwicklungsblatt ergibt ein Aufzeichnungsbild mit erhöhter Bilddichte und überlegener Lichtechtheit.

Typische Beispiele für erfindungsgemäße, eine schwarze Farbe entwickelnde Farbstoffe sind 3 - (N - Äthyl - N - isoamyl)amino - 6 - methyl - 7 - anilino-fluoran, 3 - Pyrrolidino - 6 - methyl - 7 - anilino-fluoran, 3 - Pyrrolidino - 6 - methyl - 7 - anilino-fluoran, 3 - (N - Cyclohexyl - N - methylamino) - 6 - methyl - 7 - anilino-fluoran, 3 - Diäthylamino - 7 - (m - trifluoromethylanilino)fluoran, 3 - (N - Äthyl - p - toluidino) - 6 - methyl - 7 - anilino-fluoran, 3 - (N - Äthyl - p - toluidino) - 6 - methyl - 7 - (p - methylanilino)fluoran, 3 - Diäthylamino - 6 - methyl - 7 - anilino-fluoran, 3 - Diäthylamino - 6 - methyl - 7 - (p - n - butylanilino)fluoran, 3 - Diäthylamino - 6 - methyl - 7 - (o,m - dimethylanilino)fluoran, 3 - Diäthylamino - 6 - methyl - 7 - (o,p - dimethylanilino)fluoran, 3 - n - Dibutylamino - 6 - methyl - 7 - (o - chloroanilino)fluoran, 3 - Diäthylamino - 7 - (o - chloranilino) - fluoran, 3 - Diäthylamino - 7 - cyclohexylanilino-fluoran und 3 - Pyrrolidino - 7 - cyclohexylanilino-fluoran.

Typische Beispiele für eine blaue Farbe entwickelnde Farbstoffe sind Triphenylmethanphthalid-Farbstoffe, wie 3,3' - Bis(diäthylaminophenyl) - 6 - dimethylaminophthalid (Kristallviolett-lacton:CVL); Phenothiazinfarbstoffe, wie 3,7 - Bis(dimethylamino) - 10 - benzoylphenothiazin (Benzoylleucomethylenblau:BLMB); Phenoxazinfarbstoffe, wie 3,7 - Bis(dimethylamino) - 10 - benzoylphenoxazin; und dgl. 45

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.

Die Farbstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel gelöst und durch Koazervierungsverfahren(vgl. beispielsweise US-Patentschrift 2800457), Grenzflächen-Polymerisations-Verfahren (vgl. beispielsweise japanische Patentpublikation 19578/1963), "in-situ"-Polymerisationsverfahren (vgl. beispielsweise japanische Patentpublikation 45133/1974) und dgl. eingekapselt. Sie werden dann auf einen Träger aufgetragen, um ein Übertragungsblatt herzustellen. Die Verwendung von Zinkcarbonat, Thioharnstoffverbindungen und Bisphenolverbindungen neben aktiviertem Ton in der Farbentwicklungsschicht 50 führt in Verbindung mit dem Fluoranfarbstoff zu einem rein schwarz gefärbten Bild mit einer erhöhten Bilddichte, und einer verbesserten Lichtechtheit und Farbtonänderung. Diese Vorteile gelten auch für Bilder, die bei Verwendung eines blauen Farbstoffes erhalten werden. Bei dieser Erfindung führt die Zugabe von Thioharnstoffverbindungen zu einem rein schwarzen Farbton, einer verbesserten Lichtechtheit und einer geringen Farbtonänderung.

60 Typische Beispiele für Thioharnstoffverbindungen sind Thioharnstoff, Trimethylthioharnstoff, Diäthylthioharnstoff, Dibutylthioharnstoff, Dilaurylthioharnstoff, Äthylenthioharnstoff, Diphenylthioharnstoff und dgl. Von den zuvor erwähnten Thioharnstoffverbindungen sind Trimethylthioharnstoff, Diäthylthioharnstoff, Dibutylthioharnstoff und Diphenylthioharnstoff erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Zugabe von Zinkcarbonat führt zu erhöhter Bilddichte, überlegener Lichtechtheit und verbessertem 65 Farbton.

Die Zugabe von Bisphenolverbindungen ruft erhöhte Bilddichte und stark verbesserte Lichtechtheit hervor. Diese Effekte sind bei einem blauen Bild besonders ausgezeichnet.

Typische Beispiele für Bisphenolverbindungen sind 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)ethan, 1,1' - Bis(4' - hydroxyphenyl) - 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' - äthyl - 4' - hydroxyphenyl)propan, 2,2' - Bis(3' - isopropyl - 4' - hydroxyphenyl)propan und 2,2' - Bis(3' - cyclohexyl - 4' - hydroxyphenyl)propan. Diese Bisphenolverbindungen können allein oder im Gemisch verwendet werden. Von den zuvor erwähnten Bisphenolverbindungen sind 2,2' - Bis(4' - hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,2' - Bis(4' - hydroxyphenyl)butan erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Verwendung der Zinkcarbonat Thioharnstoffverbindungen und Bisphenolverbindungen führt zu deutlichen Effekten, nämlich zu einem rein schwarzen Bild mit erhöhter Bilddichte, überlegener Lichtechtheit und geringer Farbänderung bei Verwendung eines Übertragungsblatts mit einem eine schwarze Farbe entwickelnden Fluoranfarbstoff und zu einem farbigen Bild mit überlegener Farbentwicklungsfähigkeit, Haltbarkeit und Lichtechtheit bei Verwendung eines Übertragungsblatts mit einem eine blaue, rote oder grüne Farbe entwickelnden Farbstoff.

Die Farbentwicklungsschicht kann auch Bindemittel und anorganische Pigmente enthalten.

Typische Beispiele für Bindemittel sind natürliche oder synthetische Polymere, wie Stärke, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Gelatine, Gummiarabikum, Polyvinylalkohole, Casein, Styrol-Butadien-copolymerlatices und dgl.

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

Bei dem erfindungsgemäßen Farbentwicklungsblatt ist es vorteilhaft, 3 bis 20 Gew.-Teile Zinkcarbonat, 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.

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.

Das erfindungsgemäße Farbentwicklungsblatt hat den Vorteil, daß es unter Verwendung der Beschichtungsfarbe mit einem niedrigen pH-Wert eine überlegene blaue Bilddichte ergibt. Vorteilhafterweise beträgt die Farbmenge in der Farbentwicklungsschicht 3 bis 10 g/m².

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

(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.

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 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 Mikrokapseln erhalten, die einen Farbbildner enthalten. Die Beschichtungsfarbe wurde auf ein Basispapier mit einem Gewicht von 40 g/m² in einer Beschichtungsmenge von 5 g/m² aufgetragen, dies ergab ein Übertragungsblatt.

(Übertragungsblatt für ein schwarzes Bild)

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-anilino-fluoran hergestellt worden war, anstelle des obigen CVL und BLMB enthaltenden Öls verwendete.

1 Gew.-Teile 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. 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 Gemisch wurden 60 Gew.-Teile Styrol-Butadien-Copolymer-Latex (enthaltend 50% Feststoffgehalt) gegeben. Dann wurde eine wäßrige Natriumhydroxidlösung zugefügt, um den pH-Wert des Systems auf 7 einzustellen.

Die erhaltene Beschichtungsfarbe wurde auf ein Basispapier mit einem Gewicht von 40 g/m² in einer Beschichtungsmenge von 7 g/m² aufgetragen, wodurch man ein Farbentwicklungsblatt erhielt.

Beispiele 2—6

(Übertragungsblätter)

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

5

(Farbentwicklungsblätter)

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.

10

Vergleichsversuche 1—15

(Übertragungsblätter)

Es wurden

Übertragungsblätter gemäß Beispiel 1 für ein blaues und schwarzes Bild verwendet.

15

(Farbentwicklungsblätter)

Die aus der Tabelle ersichtlichen Farbentwicklungsblätter, die keine Thioharnstoffverbindung, kein Zinkcarbonat und/oder keine Bisphenolverbindung enthalten, wurden unter den gleichen Bedingungen hergestellt, die im Beispiel 1 beschrieben sind.

20

Die Übertragungsblätter und die Farbentwicklungsblätter, die gemäß den Beispielen 1—6 und den Vergleichsversuchen 1—15 erhalten wurden, wurden hinsichtlich der Bilddichte, des Farbtons, der Lichtechtheit und der Farbtonänderung wie folgt geprüft.

1) Bilddichte:

25

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

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.

30

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:

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

35

(Bilddichte wird als Farbentwicklungsrate ausgedrückt)

Höhere Farbentwicklungsrate ist besser.

40

2) Farbton:

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.

45

3) Lichtechtheit:

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

4) Farbtonänderung:

50

Das Farbentwicklungsblatt, auf dem gemäß dem unter 1) beschriebenen Verfahren ein Bild erzeugt worden ist, wird 2 Stunden mit Sonnenlicht bestrahlt, die Farbtonänderung wird mit dem bloßen Auge bewertet.

Die Prüfungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

55

60

65

TABELLE

	Beispiel Vergleichs- versuch	Aktivierter Ton Gew.-Teile	Thioharnstoff- verbindungen Gew.-Teile	Zinkver- bind. Gew.-Teile	Bisphenol (Bisphenol A) Gew.-Teile	Andere anorgan- ische Pigmente Gew.-Teile	
5	Beispiel	1	100	Diethylthio- harnstoff (15)	ZnCO ₃ (5)	1	—
10	"	2	100	Diethylthio- harnstoff (15)	ZnCO ₃ (5)	4	—
	"	3	100	Trimethylthio- harnstoff (20)	ZnCO ₃ (10)	1	—
15	"	4	100	Diphenylthio- harnstoff (5)	ZnCO ₃ (20)	1	—
	"	5	100	Diphenylthio- harnstoff (15)	ZnCO ₃ (5)	1	—
20	"	6	100	Dibutylthio- harnstoff (10)	ZnCO ₃ (10)	1	—
25	Vergleichs- versuch	1	100	—	—	—	—
	"	2	100	—	—	—	Kaolin (25)
30	"	3	100	—	—	—	Calciumcarbonat (25)
	"	4	100	—	—	—	Magnesiumcarbonat (25)
35	"	5	100	—	ZnCO ₃ (25)	—	—
	"	6	100	—	Zn(OH) ₂ (25)	—	—
40	"	7	100	—	ZnO (25)	1	—
	"	8	100	Diethylthio- harnstoff (25)	—	—	—
45	"	9	100	Trimethylthio- harnstoff (25)	—	—	—
50	"	10	100	Diphenylthio- harnstoff (25)	—	—	—
	"	11	100	Diethylthio- harnstoff (15)	ZnCO ₃ (5)	—	—
55	"	12	100	Trimethylthio- harnstoff (20)	ZnCO ₃ (10)	—	—
	"	13	100	Diphenylthio- harnstoff (5)	ZnCO ₃ (20)	—	—
60	"	14	100	Dibutylthio- harnstoff (10)	ZnCO ₃ (10)	—	—
65	"	15	100	Diethylthio- harnstoff (20)	—	5	—

	Beispiel Vergleichs- versuch		Blaue Farbentwicklung			
			Bilddichte	Farbton	Lichtechtheit	Farbtonänderung
5	Beispiel	1	41	blau	gut	grünlichblau
	"	2	44	blau	gut	grünlichblau
10	"	3	40	blau	gut	grünlichblau
	"	4	43	blau	gut	grünlichblau
	"	5	40	blau	gut	grünlichblau
15	"	6	41	blau	gut	grünlichblau
20	Vergleichs- versuch	1	31	blau	schlecht	bläulichgrün
	"	2	24	blau	schlecht	bläulichgrün
	"	3	23	blau	schlecht	bläulichgrün
25	"	4	28	blau	schlecht	bläulichgrün
	"	5	40	blau	mäßig	blaugrün
30	"	6	38	blau	mäßig	blaugrün
	"	7	36	blau	mäßig	blaugrün
	"	8	20	blau	schlecht	bläulichgrün
35	"	9	12	blau	schlecht	bläulichgrün
	"	10	15	blau	schlecht	bläulichgrün
40	"	11	33	blau	mäßig	blaugrün
	"	12	32	blau	mäßig	bläulichgrün
	"	13	35	blau	mäßig	bläulichgrün
45	"	14	33	blau	mäßig	bläulichgrün
	"	15	31	blau	mäßig	bläulichgrün

50

55

60

65

	Beispiel Vergleichs- versuch	Schwarze Farbentwicklung			
		Bilddichte	Farbton	Lichtechtheit	Farbtonänderung
5	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
20	Vergleichs- versuch 1	46	rötlichschwarz	schlecht	rotbraun
	" 2	42	rötlichschwarz	schlecht	rotbraun
	" 3	39	rötlichschwarz	schlecht	rotbraun
25	" 4	40	rötlichschwarz	schlecht	rotbraun
	" 5	45	rötlichschwarz	mäßig	dunkelbraun
30	" 6	44	rötlichschwarz	mäßig	dunkelbraun
	" 7	43	rötlichschwarz	mäßig	dunkelbraun
	" 8	36	schwarz	gut	schwarz
35	" 9	35	schwarz	gut	schwarz
	" 10	36	schwarz	gut	schwarz
40	" 11	39	schwarz	gut	schwarz
	" 12	38	schwarz	gut	schwarz
	" 13	40	schwarz	gut	schwarz
45	" 14	38	schwarz	gut	schwarz
	" 15	38	schwarz	gut	schwarz

50

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.

55

Die Vergleichsversuche ergeben dagegen Bilder mit ungenügender Lichtechtheit bei blauen Bildern und mit verschlechterter Farbtonänderung. Weiter ergeben die Vergleichsversuche 1—4 Bilder mit einem rötlichschwarzen Farbton bei schwarzen Bildern, ungenügender Lichtechtheit und großer Farbtonänderung. Sie haben daher keine praktische Verwendungsmöglichkeit.

Patentansprüche

60

1. Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter, das auf einem Träger eine Farbentwicklungsschicht aufweist, die zur Entwicklung von Farbbildern bei der Berührung mit einem Farbbildner befähigt ist und die mindestens aktivierten Ton, eine anorganische Zinkverbindung, eine Thioharnstoffverbindung und eine phenolische Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht als anorganische Zinkverbindung Zinkcarbonat und als phenolische Verbindung eine Bisphenolverbindung enthält.

65

2. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Thioharnstoffverbindung mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Trimethylthioharnstoff, Diäthylthioharnstoff, Dibutylthioharnstoff und Diphenylthioharnstoff ist.

3. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht 3 bis 20 Gew.-Teile Zinkcarbonat, 1 bis 30 Gew.-Teile der Thioharnstoffverbindung und 0.1 bis 5 Gew.-Teile Bisphenolverbindung, bezogen auf 100 Gew.-Teile aktivierten Tons, enthält.

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

5. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbmenge in der Farbentwicklungsschicht auf dem Träger 3 bis 10 g/m² beträgt.

6. Druckempfindliches Aufzeichnungsblatt, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbbildner aus Mikrokapseln besteht, die mindestens einen farblosen oder schwachfarbigen, eine schwarze Farbe entwickelnden Fluoranfarbstoff enthalten und daß das Farbentwicklungsblatt ein Farbentwicklungsblatt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 ist.

Revendications

1. Feuille de développement de couleurs pour feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, qui comprend, sur un support, une couche de développement de couleurs qui est apte au développement d'images couleur sous l'effet du contact avec un agent chromogène, et qui contient au moins de l'argile activée, un composé minéral de zinc, un dérivé de thio-urée et un dérivé phénolique, caractérisée en ce que la couche de développement de couleurs contient comme composé minéral de zinc du carbonate de zinc et comme dérivé phénolique un dérivé de bisphénol.

2. Feuille de développement de couleurs selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé de thio-urée est au moins un dérivé appartenant au groupe de la triméthylthio-urée, la diéthylthio-urée, la dibutylthio-urée et la diphenylthio-urée.

3. Feuille de développement de couleurs selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche de développement de couleurs contient 3 à 20 parties en poids de carbonate de zinc, 1 à 30 parties en poids de dérivé de thio-urée et 0,1 à 5 parties en poids de dérivé de bisphénol, ramené à 100 parties en poids de l'argile activée.

4. Feuille de développement de couleurs selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé de bisphénol est au moins un dérivé appartenant au groupe du bis(hydroxy - 4'phényl) - 2,2' propane, du bis(hydroxy - 4' phényl) - 2,2' butane, du bis(méthyl - 3' hydroxy - 4' phényl) - 2,2' propane, du bis(hydroxy - 4' phényl) - 1,1' méthane, du bis(hydroxy - 4' phényl) - 1,1' éthane, du bis(hydroxy - 4' phényl) - 1,1' butane, du bis(hydroxy - 4' phényl) - 1,1' heptane, du bis(phényl - 3' hydroxy - 4' phényl) - 2,2' propane, du bis(éthyl - 3' hydroxy - 4' phényl) - 2,2' propane, du bis(isopropyl - 3' hydroxy - 4' phényl) - 2,2' propane, et du bis(cyclohexyl - 3' hydroxy - 4' phényl) - 2,2' propane.

5. Feuille de développement de couleurs selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de couleurs dans la couche de développement de couleurs située sur le support s'élève à 3 à 10 g/m².

6. Feuille d'enregistrement sensible à la pression, caractérisée en ce que l'agent chromogène est constitué de microcapsules qui contiennent au moins un colorant fluorannique, incolore ou faiblement coloré, développant une couleur noire et en ce que la feuille de développement de couleurs est une feuille de développement de couleurs selon au moins l'une des revendications 1 à 5.

Claims

1. Color-developing sheet for pressure-sensitive recording sheets which contains on a carrier a color-developing layer capable of developing color images when in contact with a color forming agent which color developing layer contains at least activated clay, an inorganic zinc compound, a thiourea compound and a phenolic compound, characterized in that the color-developing layer as inorganic zinc compound contains zinc carbonate and as phenolic compound contains a bisphenol compound.

2. The color developing sheet of claim 1, characterized in that the thiourea compound is at least one compound selected from trimethylthiourea, diethylthiourea, dibutylthiourea and diphenylthiourea.

3. The color-developing sheet of claim 1, characterized in that the color-developing layer contains 3 to 20 parts by weight zinc carbonate, 1 to 30 parts by weight thiourea compound and 0.1 to 5 parts by weight bisphenol compound, based on 100 parts by weight activated clay.

4. The color-developing sheet of claim 1, characterized in that the bisphenol compound is at least one compound selected from 2,2' - bis(4' - hydroxyphenol) - propane 2,2' - bis(4' - hydroxyphenyl)butane, 2,2' - bis(3' - methyl - 4' - hydroxyphenyl)propane, 1,1' - bis(4' - hydroxyphenyl) - methane, 1,1' - bis(4' - hydroxyphenyl)ethane, 1,1' - bis(4' - hydroxyphenyl)butane, 1,1' - bis(4' - hydroxy-

0 083 075

phenyl)heptane, 2,2' - bis(3' - phenyl - 4' - hydroxyphenyl)propane, 2,2' - bis(3' - ethyl - 4' - hydroxyphenyl)propane, 2,2' - bis(3' - isopropyl - 4' - hydroxyphenyl)propane and 2,2' - bis(3' - cyclohexyl - 4' - hydroxyphenyl)propane.

5 5. The color-developing sheet of claim 1, characterized in that the color quantity in the color developing layer on the carrier is 3 to 10 g/m².

6. Pressure sensitive recording sheet, characterized in that the color-forming agent consists of micro capsules which comprise at least one colorless or pale colored, a black color-developing fluorane dye and the color-developing sheet is a color-developing sheet according to at least one of claims 1 to 5.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65