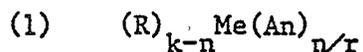


CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-13981/1+2/+

Druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches in seinem Farbreaktanten-system als Farentwickler für den Farbbildner mindestens eine Metallkomplexverbindung der Formel



enthält,

in der Me ein n-wertiges Metallion ist,

R einen einzähnigen oder vielzähnigen, farblosen, organischen Liganden darstellt, der über Heteroatome mit dem Metallion komplex gebunden ist, und

An ein r-wertiges Anion,

k je nach dem Metall die Koordinationszahl 4 oder 6 des Metallions,

n 1, 2, 3 oder 4 und

r 1 oder 2 bedeuten.

Die erfindungsgemäss verwendeten Metallkomplexverbindungen leiten sich vorteilhafterweise von 2-, 3- oder 4-wertigen Metallen mit einem Atomgewicht von 24 bis 210, vorzugsweise 40 bis 140 und insbesondere 50 bis 120 ab. Beispiele derartiger Metalle sind Aluminium, Barium, Blei, Cadmium, Calcium, Chrom, Eisen, Gallium, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Silber, Strontium, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn und Zirkonium. Dabei sind Barium, Cadmium, Calcium, Mangan, Strontium, Titan, Vanadium, Zinn und insbesondere Zink bevorzugt.

Der farblose organische Ligand der definitionsgemässen komplexen Me-

tallverbindungen kann je nach der Bedeutung von R und (k-n) über 1, 2 oder 3 Heteroatome mit dem Metallion Me komplex gebunden sein. Als Heteroatome kommen beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Phosphor in Betracht. Stickstoff ist bevorzugt.

In der als Farbtwickler verwendbaren komplexen Metallverbindung der Formel (1) können die (k-n) Liganden R gleich oder verschieden sein; vorzugsweise sind sie gleich und stellen einbindige (einzähnige) Liganden dar. Die Differenz von k minus n darf nicht gleich Null sein. k ist vorzugsweise 4 und n ist vorzugsweise 2. r ist in der Regel 1.

Der farblose Ligand der definitionsgemässen komplexen Metallverbindungen ist vorzugsweise über Stickstoffatome mit dem Metallatom komplex gebunden, wobei die metallbindenden Stickstoffatome sich in einbindigen, zweibindigen oder dreibindigen Molekülen befinden und jeweils beispielsweise in primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen, unsubstituierten oder substituierten Iminogruppen, Nitrilgruppen, Oximidogruppen, Hydrazingruppen oder Hydrazongruppen vorkommen.

Als stickstoffhaltige einbindige (monofunktionelle) Liganden können beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, araliphatische oder heterocyclische Amine sowie sekundäre oder tertiäre, gesättigte oder ungesättigte Stickstoffheterocyclen, deren N-Atome Bestandteile eines oder mehrerer Ringe sind, in Betracht kommen.

Als Beispiele aliphatischer, cycloaliphatischer und araliphatischer stickstoffhaltiger Liganden seien genannt:

Alkylamine mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, Isooctylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin oder Octadecylamin (Stearylamin); Cycloalkylamine wie Cyclopentylamin und Cyclohexylamin; Benzylamin, 4-Methylbenzylamin und α - oder β -Phenylethylamin. Besonders bevorzugt ist α -Phenyl-ethylamin.

Geeignete sekundäre Stickstoffheterocyclen sind beispielsweise Pyrrolidin, Piperidin, Pilocolin, Morpholin, Thiomorpholin, Indoline, Benzo-

morpholin, Tetrahydrochinolin oder 2,2,4-Trimethyltetrahydrochinolin.

Vorzugsweise stellen die farblosen organischen Liganden der erfindungsgemäss verwendeten Metallkomplexverbindungen einbindige aromatische Amine oder insbesondere aromatische Stickstoffheterocyclen dar.

Als aromatische Amine kommen beispielsweise Anilin, ringssubstituier-tes Anilin, wie z.B. 2-, 3- oder 4-Methylanilin, Chloranilin, Methoxyanilin, Dichloranilin sowie N-alkyliertes oder N,N-dialkyliertes Anilin, wie z.B. N-Methylanilin, N-Ethylanilin, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylanilin, ferner Diphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon oder 4,4'-Diaminodiphenylalkane, wie z.B. 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder -ethan sowie auch 4,4'-Diaminoazobenzol in Betracht.

Besonders bevorzugte in Frage kommende organische Liganden sind fünf- oder sechsgliedrige aromatische Stickstoffheterocyclen, die gegebenenfalls durch C₁-C₁₈-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Hydroxyl, Vinyl, Phenyl, C₁-C₄-Acyl oder Aminogruppen substituiert und/oder mit gegebenenfalls z.B. durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten Benzolringen ankondensiert sind.

Beispiel für derartige Liganden sind Pyrrol, 2,4-Dimethylpyrrol, Pyrrolidon, Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 1-Vinylimidazol, 2-Phenylimidazol, Pyrazol, 3,4-Dimethyl-5-pyrazolon, Triazole, Pyridin, α -, β - oder γ -Picoline, Lutidine, Collidine, Parvoline, Conyryne, Methoxypyridine, Aminopyridine, wie z.B. 3-Aminopyridin, 2,3-Diaminopyridin, 2,6-Diaminopyridin, 4-Formylpyridin, 4-Cyanopyridin, Pyrimidin, Pyrazine, Triazin, Melamin, Guanamine, Ammelin, Chinolin, 2-Ethylchinolin, Isochinolin, Chinaldin, Chinazolin, Chinoxalin, Phthalazin, Cinnolin, Indolizin, Indole, wie z.B. 2-Methylindol oder 2-Phenylindol, Benzimidazol, 2-Methylbenzimidazol, 1,2-Dimethylbenzimidazol, 2-Stearylbenzimidazol,

2-Aminobenzimidazol, Benzoxazol, Benzthiazol, 2-Aminobenzthiazol, 2-Thiol-benzothiazol, Benztriazol, Carbazol, Acridin, Phenazin, Antipyrin, Diguanamine, Guanidine, Bipyridyl, 2,6-(Di-2-pyridyl)-pyridin (Terpyridyl), Phenanthridin, Phenanthrolin oder Dipyridylketon.

Besonders bevorzugte komplexe Metallverbindungen weisen als farblose heterocyclische Liganden R Pyridine, Picoline, Imidazole, Benzimidazole, Benzothiazole, oder Chinoline auf.

R kann auch stickstoffhaltige Liganden darstellen, die mindestens zweibindig (bifunktionell/zweizählig) sind. Die metallbindenden Stickstoffatome im Ligandenmolekül sind vorteilhafterweise voneinander durch zwei- oder dreigliedrige gesättigte oder ungesättigte aus Kohlenstoffatomen oder aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen bestehenden Ketten getrennt. Beispiele für derartige Liganden sind Alkyldiamine, wie z.B. Ethylendiamine oder Propylendiamine, und Phenylendiamine sowie auch Dialkylentriamine und die Triaminoalkane. Beispiele für Dialkylentriamine sind Diethylentriamin, Monoethylmonopropylentriamin, Dipropylentriamin sowie deren N-alkylierte Produkte. Beispiele für Triaminoalkane sind α, β, γ -Triaminopropan, α, β, δ -Triaminobutan oder α, γ -Diamino- β -(aminomethyl)-propan. Hierbei können die metallbindenden Stickstoffatome und diese verbindenden Kohlenstoffatome, vorzugsweise auch Bestandteile eines heterocyclischen Ringes oder Ringsystems sein. Als derartige zweibindige stickstoffhaltige Liganden seien Piperazin, Imidazolidin und Diaza-bicyclo[2,2,2]-oktan genannt.

Als weitere stickstoffhaltige Liganden seien Hydrazine, wie z.B. Hydrazin, C_1 - C_5 -Alkylhydrazine, Arylhydrazine, wie z.B. Phenylhydrazin, Hydrazone, wie z.B. Acetonhydrazon, Acetophenonhydrazon, Hydrazide, wie z.B. Acethydrazid oder Benzhydrazid, Hydroxylamin, Amidine, wie z.B. Formamidin, Amide, wie z.B. Formamid, Dimethylformamid, Diethylformamid, Tetramethylharnstoff, Acetamid oder Benzamid sowie auch Oxime, wie z.B. Acetaldoxim oder Acetoxim genannt.

Die in den erfindungsgemäss verwendeten Metallkomplexverbindungen vorhandenen Liganden R können auch via Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor koordinieren.

Geeignete organische Liganden, welche via Sauerstoff oder Schwefel koordinieren sind beispielsweise Carbonylverbindungen, wie z.B. Benzophenon, Pyron, Aminoxide, Phosphinoxide, z.B. Triphenylphosphinoxid und Harnstoff- bzw. Thiocarbonylverbindungen, z.B. Thioharnstoff und die entsprechenden Substitutionsprodukte, z.B. 4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon ("Michler's Keton"). Als weitere S-haltige Liganden seien beispielsweise auch Mercaptane, wie z.B. 2-Mercapto-benzthiazol oder Thione, wie z.B. 1,3-Dimethylimidazolin-2-thion genannt. Organische Liganden, die via Phosphor an den Metallkomplex gebunden sind, sind z.B. Phosphine wie Triphenylphosphin.

Als anionische Reste An kommen sowohl anorganische als auch organische Anionen in Betracht. Die Anionen können je nach der Bedeutung von r einwertig oder zweiwertig sein.

Anorganische Anionen sind beispielsweise Halogenide, wie z.B. Chloride, Bromide, Fluoride oder Jodide;

Reste von schwefelhaltigen Säuren, wie z.B. Hydrogensulfat, Sulfat, Disulfat oder Aminosulfat;

Reste von Sauerstoffsäuren des Phosphors, wie z.B. Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat oder Metaphosphat;

Reste von Stickstoff-Sauerstoff-Säuren, wie z.B. Nitrat;

Reste der Kohlensäure, wie z.B. Hydrogencarbonat oder Carbonat;

Anionen von Sauerstoffsäuren und Komplexsäuren, wie z.B. Methosulfat, Ethosulfat, Hexafluorosilikat, Cyanat, Thiocyanat, Hexacyanoferrat-(II), Hexacyanoferrat-(III), Tri- und Tetrachlorozinkat, Tri-

und Tetrabromozinkat, Stannat, Borat, Divanadat, Tetravanadat, Molybdat, Wolframat, Chromat, Bichromat oder Tetrafluoroborat; sowie

Anionen von Estern der Borsäure, wie z.B. des Glycerinesters der Borsäure und von Estern der Phosphorsäure wie des Methylphosphats.

Organische Anionen sind beispielsweise Anionen gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer, araliphatischer oder heterocyclischer Carbonsäuren oder Sulfonsäuren.

Geeignete aliphatische Anionen sind z.B. Reste der Essigsäure, Halogenessigsäure, Aminoessigsäure, Cyanessigsäure, Thioessigsäure, Propionsäure, Hydroxypropionsäure, Buttersäure, Halogenbuttersäure, Thioglykolsäure, Glycerinsäure, Apfelsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Ricinolsäure, Kokosfettsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Propargylsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Aminoethylsulfonsäure, Nitrilosulfonsäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure oder Paraffinsulfonsäure (Mersolat).

Geeignete cycloaliphatische Anionen sind z.B. Anionen der Cyclohexancarbonsäure oder Cyclohexen-3-carbonsäure.

Geeignete aromatische Anionen sind beispielsweise Anionen der Benzoesäure, Methylenbenzoesäuren, tert.-Butylbenzoesäure, Chlorbenzoesäuren, Nitrobenzoesäuren, Hydroxybenzoesäuren, Methoxybenzoesäuren, Aminobenzenoesäuren, Phthalsäure, Halogenphthalsäure, Isophthalsäure, Sulfobenzenoesäure, Benzoltetracarbonsäure, Abietinsäure, Hydroxynaphthoesäure, Diphenylcarbonsäure, Naphthalintetracarbonsäure, Benzoldisulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder Naphtholsulfonsäure.

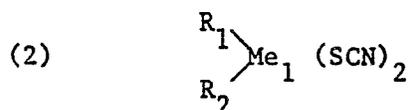
Geeignete araliphatische Anionen sind z.B. Anionen der Phenylelessigsäure, Methylphenylelessigsäure oder Mandelsäure.

Geeignete heterocyclische Anionen sind z.B. Anionen der Brenzschleimsäure, Dehydroschleimsäure, Indolyl-3-essigsäure oder Chinolinsulfonsäure-(5).

Bevorzugte Anionen An sind die Halogenide, wie z.B. Chloride, Bromide oder Jodide, Pseudohalogenide wie Rhodanide, ferner Nitrate, Sulfate, Phosphate oder Borate sowie auch Formiate, Acetate, Propionate, Citrate, Stearate, Benzoate, Oxalate oder Phthalate.

Dabei bedeutet An vor allem ein Rhodanidanion (Thiocyanat).

Praktisch wichtige Farbentwickler entsprechen der Formel



worin Me_1 ein Ion eines n-wertigen Metalles mit einem Atomgewicht von 40 bis 140 und R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, einen einbindigen fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffheterocyclus vom aromatischen Charakter darstellen, welcher über das Stickstoffatom mit dem Metallion komplex gebunden ist und gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Cyano, Vinyl, Formyl, Phenyl, C_1-C_{18} -Alkyl oder vor allem durch Methoxy, C_1-C_4 -Alkyl oder Aminogruppen substituiert ist oder einen ankondensierten Benzolring aufweist. n ist vorzugsweise 2, 3 oder 4.

Dabei bedeutet Me_1 insbesondere Cadmiumionen oder vor allem Zinkionen und R_1 und R_2 sind gleich und bedeuten in erster Linie je einen an den Stickstoff komplex gebundenen Pyridin-, Chinolin-, Benzthiazol-, Imidazol- oder Benzimidazoliganden, in dem der Stickstoffheteroring unsubstituiert oder durch Methyl, Methoxy, Cyano, Vinyl, Formyl,

Phenyl oder Amino substituiert ist. Besonders bevorzugte Liganden R_1 und R_2 sind Pyridin, Picolin, 2-Methoxypyridin, Chinolin, Imidazol, Benzimidazol und vor allem 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, Benzthiazol oder α -Phenylethylamin.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Verbindungen der Formeln (1) und (2) sind als Stoffe zum Teil bekannt, stellen jedoch eine Klasse von neuen Farbentwicklern oder Elektronen-akzeptoren für Farbbildner dar. Sie können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann die Herstellung so erfolgen, dass man je nach der Bedeutung der Liganden 1 Mol eines anorganischen oder organischen Metallsalzes, welches je Atom Metall n/r Mole des anorganischen bzw. organischen Bestandteiles enthält, z.B. Zinkrhodanid oder Zinkacetat, mit $k-n$ Molekülen des entsprechenden einzähniigen oder vielzähniigen Liganden umsetzt.

Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in einem polaren Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen von Katalysatoren.

Als polares Lösungsmittel kommt beispielsweise Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel in Betracht. Beispiele von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln sind aliphatische C_1-C_4 -Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, die Propanole oder Isobutanol; Alkylenglykole, wie z.B. Ethylenglykol oder Propylenglykol; Monoalkylether von Glykolen, wie z.B. Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, oder -butylether oder Diethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether; Ketone, wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon oder Diacetonalkohol; Ether und Acetale, wie z.B. Diisopropylether, Diphenyloxid, Dioxan, Tetrahydrofuran, ferner Tetrahydrofurfurylalkohol, Pyridin, Acetonitril, γ -Butyrolacton, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff oder Tetramethylensulfon.

Die Umsetzung kann schon bei Raumtemperatur (20 bis 25°C) vorgenommen werden. In gewissen Fällen ist es nötig, bei höheren Temperaturen, vorzugsweise 40 bis 150°C zu arbeiten.

Man kann die Reaktionspartner aber auch in der Schmelze umsetzen. Als Schmelzmittel eignen sich z.B. Salze niederer Fettsäuren, wie z.B. Natriumacetat, Amide niederer Fettsäuren, wie z.B. Acetamid, ferner Harnstoff oder Thioharnstoff oder deren N-Substitutionsprodukte.

Zu Metallrhodanidkomplexen gelangt man vorzugsweise durch Mischen von Lösungen eines metallabgebenden Mittels und eines Alkalimetallrhodanids oder Ammoniumrhodanid, vorzugsweise Kaliumrhodanid in einem der oben erwähnten polaren Lösungsmittel und anschliessende Versetzung mit dem erwünschten Liganden.

Als metallabgebende Mittel verwendet man zweckmässig die Metallsalze von Mineralsäuren oder starken organischen Säuren, insbesondere Sulfate, Halogenide (Chloride), Nitrate, Formiate oder Acetate.

Bekannte Metallkomplexverbindungen der Formeln (1) und (2) und deren Herstellung werden z.B. in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 32, Seite 271 (Zink) und Ergänzungsband (1956) Zink, Seiten 986-987, sowie in I.S. AHUJA und A. Garg, J. inorg. nucl. Chem. 34, 1929-19235 (1972) 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 (lagerstabile) und nicht verblässende Aufzeichnungen oder Kopien erhalten werden.

Die im erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial oder Kopiermaterial in Betracht kommenden Farbbildner sind bekannte farblose oder schwach

gefärbt chromogene Stoffe, die, sofern sie mit den Metallkomplex-Verbindungen der Formel (1) in Kontakt kommen, farbig werden oder die Farbe ändern. Es können Farbbildner oder deren Mischungen verwendet werden, welche z.B. den Klassen der Azomethine, Fluorane, Benzofluorane, Phthalide, Spiropyrane, Spirodipyrane, Leukoauramine, Triarylmethanleukofarbstoffe, Carbazolylmethane, Chromenoindole, Chromenopyrazole, Phenoxazine, Phenothiazine sowie der Chromen- 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, z.B. 6-Diethylamino-2-(2'-chlorophenylamino)-fluoran, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylamino-fluorane, 6-Dialkylamino-2- oder 3-niederalkyl-fluorane, 6-Dialkylamino-2-dibenzylamino-fluorane, 6-N-Cyclohexyl-N-niederalkyl-3-methyl-2-arylamino-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 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 Attapulgas-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 Salicylsäure-ester 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 aus Maleinsäureanhydrid und Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether, oder Carboxypolymethylen.

Die Entwickler können zusätzlich auch mit an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten oder weiteren Hilfsstoffen wie Kieselgel oder UV-Adsorbieren, wie z.B. 2-(2-Hydroxyphenyl-)benzotriazolen gemischt eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente sind:

Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide; Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate (BET-Oberfläche $2-75 \text{ m}^2/\text{g}$) 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 Kerösin, alkylierte Derivate, (z.B. mit Isopropyl oder Isobutyl) von Diphenyl, Diphenylalkane, Naphthalin oder Triphenyl, Dibenzyltoluol, Terphenyl, partiell hydriertes Terphenyl, benzyliertes Xylol 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 Farbentwicklern 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 Metallkomplexverbindungen der Formel (1) können auch als Entwickler in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Träger, einen Farbbildner,

einen Entwickler und gegebenenfalls auch ein Bindemittel und/oder Wachse.

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. Elektrocadiographen. 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, Methylen-bis-(p-phenylphenol), 4-Hydroxydiphenyläther, 2-Naphthol, β -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäuremethyl-, -ethyl-, n-butyl- oder -benzylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol),

4-Hydroxydiphenylsulfon, 2,4-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Bis-(hydroxyphenyl)valeriansäure, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 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 oder 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, Stärke oder veretherte Maisstärke.

Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d.h. in nicht-polaren 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, Calciumcarbonat (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 oder Kondensate höherer Fettsäureamide und Formaldehyd oder Kondensate höherer Fettsäuren und Ethylendiamin.

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

Beispiel 1: (Thermographisches System)

Es werden zunächst zwei Dispersionen A und B hergestellt.

Zur Herstellung der Dispersion A werden

8 g Imidazol-Komplex des Zinkthiocyanats,
32 g einer 10%-igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol 25/140
und
20 g Wasser

mit Kugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 μ m innerhalb 3-6 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 μm gemahlen.

Anschliessend werden die beiden Dispersionen vermischt.

Das farblose Gemisch wird auf ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 50 g/m^2 mit einem Rakel aufgetragen. Der Anteil des aufgetragenen Materials beträgt 3 g/m^2 (Trockengewicht).

Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist farblos. Bei 125°C entwickelt sich rasch ein blauer Farbton, dessen volle Farbstärke bei 220°C erreicht ist.

Der im Beispiel 1 verwendete Imidazol-Komplex des Zinkthiocyanates wird folgendermassen hergestellt:

14,4 g Zinksulfat mit 7 Kristallwassermolekülen und 29,2 g Kaliumthiocyanat werden zusammen in 250 ml gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 6,8 g Imidazol in 200 ml Wasser gegeben. Es bildet sich sofort ein weisser Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet wird. Das erhaltene Reaktionsprodukt hat einen Schmelzpunkt von 143-145°C.

Beispiel 2: Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gemäss dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, jedoch unter Verwendung von 8 g eines Picolin-Komplexes des Zinkthiocyanats in Dispersion A anstelle des Imidazol-Komplexes.

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

Farbstärke bei 220°C erreicht ist.

Der im Beispiel 2 verwendete Picolin-Komplex des Zinkthiocyanats wird folgendermassen hergestellt:

14,4 g Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) und 29,2 g Kaliumrhodanid werden zusammen in 500 ml Wasser gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 9,3 g 2-Picolin in 150 ml Ethanol zugegeben. Das Reaktionsprodukt fällt sofort als weisse kristalline Substanz aus. Diese wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 50°C getrocknet. Die erhaltene Picolinmetallkomplexverbindung hat einen Schmelzpunkt von 148° bis 152° C.

Beispiel 3: Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gemäss dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, jedoch unter Verwendung von 8 g eines Pyridin-Komplexes des Cadmiumthiocyanats in Dispersion A anstelle des Imidazol-Komplexes.

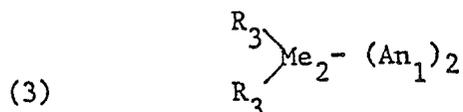
Die Grundfarbe des so erhaltenen Aufzeichnungspapiers ist farblos. Bei 125°C entwickelt sich rasch ein blauer Farbton.

Der im Beispiel 3 verwendete Pyridin-Komplex des Cadmiumthiocyanats wird folgendermassen hergestellt:

10 g Cadmiumchlorid ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und 29,2 g Kaliumrhodanid werden zusammen in 500 ml Wasser gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 7,9 g Pyridin in 50 ml Ethanol zugegeben. Das Reaktionsprodukt fällt sofort als weisse kristalline Substanz aus. Diese wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet. Die erhaltene Pyridin-cadmiumkomplexverbindung hat einen Schmelzpunkt von 208-210°C.

Auf gleiche Weise wie in den Nachsätzen der Beispiele 1 bis 3 beschrieben, erhält man unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsstoffe und gemäss den in der folgenden Tabelle angegebenen Reaktions-

bedingungen, die in der Tabelle aufgeführten Metallkomplexverbindungen der Formel



Tabelle

Beispiel Nr.	R ₃	Me ₂	An ₁	Reaktionsmedium/ Reaktionstemperatur RT = Raumtemperatur	Smp./°C
4	Pyridin	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	190-192
5	3-Picolin	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	161-163
6	2-Methoxypyridin	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	117-119
7	1-Methylimidazol	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	98-99
8	2-Methylimidazol	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	162-164
9	3-Picolin	Cd	SCN	Wasser/Ethanol RT	157-158
10	3-Picolin	Co	SCN	Wasser/Ethanol RT	134-135
11	4-Methylbenzylamin	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	142-143
12	Benzthiazol	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	190-191
13	3-Picolin	Zn	Cl	Wasser RT	153-157
14	Anilin	Zn	Cl	Wasser/Ethanol RT	250-252
15	Anilin	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	176-178
16	3-Picolin	Zn	Benzoat	Isopropanol RT	
17	2-Mercaptobenzthiazol	Zn	Cl	Ethanol 70°C	225-229
18	Triphenylphosphinoxid	Zn	SCN	n-Butanol 110-115°C	215-217
19	Benztriazol	Zn	SCN	Wasser 60°C	> 250
20	Octadecylamin	Zn	SCN	Isopropanol 75°C	
21	Antipyrin	Zn	SCN	Wasser RT	112-113

Tabelle (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	R ₃	Me ₂	An ₁	Reaktionsmedium/ Reaktionstemperatur RT = Raumtemperatur	Smp. /°C
22	Benzimidazol	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	160-162
23	1-Methylimidazol	Zn	Cl	Ethanol RT	199-200
24	Benzimidazol	Zn	Cl	Wasser/Ethanol RT	221-223
25	2-Methylbenzimidazol	Zn	Acetat	Methanol 64°C	> 240
26	1-Vinylimidazol	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	104-105
27	2-Aminobenzimidazol	Zn	SCN	Ethanol 78°C	> 240
28	2-Phenylimidazol	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	198-199
29	1,2-Dimethylbenzimidazol	Zn	SCN	Ethanol 78°C	> 240
30	2-Stearylbenzimidazol	Zn	SCN	Ethanol 78°C	84-85
31	4-Cyanopyridin	Zn	SCN	Ethanol 78°C	180-181
32	Pyridin-4-aldehyd	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	190-191
33	Chinolin	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	203-204
34	2,2-Bipyridyl	Zn	SCN	Ethanol 78°C	231-232
35	o-Phenanthrolin	Zn	SCN	Ethanol 78°C	> 240
36	2-Aminobenzthiazol	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	191-193
37	α-Phenylethylamin	Zn	SCN	Wasser/Ethanol RT	174-178
38	Diethylformamid	Zn	Cl	100°C	101-102
39	1,3-Dimethylimidazolin-2-thion	Zn	SCN	Ethanol 78°C	143-144
40	Tetramethylharnstoff	Zn	SCN	50°C	80-81

Bei Verwendung jeder der gemäss den Beispielen 4 bis 40 hergestellten Metallkomplexe als Farbentwickler bei der gleichen Arbeitsweise wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, erhält man in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gute bis hervorragende Farbbildungen, die lichtecht und lagerstabil sind.

Beispiel 41: (druckempfindliches System)

10 Teile des gemäss Beispiel 22 hergestellten Benzimidazol Komplexes
des Zinkthiocyanats,

30 Teile China-Clay

1 Teil eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und
Formaldehyd (z.B. Belloid SFD)

10 Teile eines Styrol/Butadiencopolymerisates (50 %) und

70 Teile Wasser

werden mit Kugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

Die Dispersion wird auf ein Rohpapier mit einem Flächengewicht
von 48 g/m^2 mit einem Rakel aufgetragen. Auftragsgewicht 6 g/m^2 .

Die so hergestellte Nehmerschicht wird mit der Geberschicht (CB-Blatt)
eines handelsüblichen Durchschreibepapiers (z.B. Zanders), benach-
bart aufeinander gelegt. Die Geberschicht enthält in Mikrokapseln
gelöst den Farbbildner, z.B. Kristallviolett-lacton. Nach Durch-
schrift mit der Hand oder der Schreibmaschine entsteht eine inten-
siv blaue Kopie.

Beispiel 42:

10 Teile des unter Beispiel 6 erwähnten Methoxy-pyridinkomplexes des
Zinkthiocyanats

40 Teile China-Clay

1 Teil eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure
und Formaldehyd

8 Teile Polyvinylalkohol

12 Teile Wasser

werden, wie unter Beispiel 41 beschrieben, gemahlen und appliziert;
Auftragsgewicht 6 g/m^2 . Mit der Geberschicht eines handelsüblichen

Durchschreibepapiers entsteht eine intensiv farbige Kopie.

Beispiel 43:

- 1 Teil des als Beispiel 37 beschriebenen α -Phenylethylamino-
komplexes des Zinkthiocyanats
- 2 Teile China-Clay
- 0,1 Teil eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und
Formaldehyd
- 0,7 Teile eines Styrol/Butadiencopolymerisats (50 %)
- 18 Teile Wasser

werden, wie unter Beispiel 41 beschrieben, gemahlen und appliziert;
Auftragsgewicht 3 g/m^2 .

Mit dem unter Beispiel 41 erwähnten CB-Blatt entsteht eine intensiv
blaue Kopie.

Beispiel 44:

1 Teil des im Beispiel 12 beschriebenen Benzothiazolkomplexes des
Zinkthiocyanats wird in 60 Teilen Aceton gelöst und mit 5 Teilen
China-Clay während 30 Minuten gerührt; anschliessend wird das
Aceton vollständig abgedampft.

- 8 Teile dieses Gemisches
- 0,8 Teile eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und
Formaldehyd,
- 3 Teile 10 % Polyvinylalkohol z.B. Polyviol V03/140
- 1,2 Teile eines Styrol/Butadiencopolymerisates (50 %)
- 12 Teile Wasser

werden, wie in Beispiel 41 beschrieben, gemahlen und appliziert;
Auftragsgewicht $6,5 \text{ g/m}^2$.

Mit einem handelsüblichen CB-Blatt entsteht eine intensiv blaue Kopie.

Beispiel 45: (druckempfindliches System)

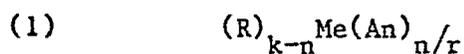
10 Teile des gemäss Beispiel 2 hergestellten Picolin-Komplexes des
Zinkthiocyanats,
10 Teile China-Clay
5 Teile eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und
Formaldehyd
20 Teile eines Styrol/Butadiencopolymerisates (50%) und
300 Teile Wasser
werden mit Kugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 μm gemahlen.

Die Dispersion wird auf ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von
48 g/m^2 mit einem Rakel aufgetragen. Auftragsgewicht 6 g/m^2 .

Die so hergestellte Nehmerschicht wird mit der Geberschicht eines
handelsüblichen Durchschreibepapiers (z.B. Zanders), benachbart auf-
einander gelegt. Die Geberschicht enthält in Mikrokapseln gelöst den
Farbbildner, z.B. Kristallviolett-lacton. Nach Durchschrift mit der
Hand oder der Schreibmaschine entsteht eine intensiv blaue Kopie.

Patentansprüche

1. Druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in seinem Farbreaktantensystem als Farhentwickler für den Farbbildner mindestens eine Metallkomplexverbindung der Formel



enthält,

in der Me ein n-wertiges Metallion ist,

R einen einzähnigen oder vielzähnigen, farblosen organischen Liganden darstellt, der über Heteroatome mit dem Metallion komplex gebunden ist, und

An ein r-wertiges Anion,

k je nach dem Metall die Koordinationszahl 4 oder 6 des Metallions,

n 1, 2, 3 oder 4 und

r 1 oder 2

bedeuten.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farhentwickler der Formel (1) entspricht, worin Me ein Ion eines 2-, 3- oder 4-wertigen Metalles mit einem Atomgewicht von 24 bis 210, vorzugsweise 40 bis 140 darstellt.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farhentwickler der Formel (1) entspricht, worin das Metall ein Atomgewicht von 50 bis 120 hat und insbesondere Zink ist.

4. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Farhentwickler der Formel (1) entspricht, worin R einen einzähnigen oder vielzähnigen Liganden darstellt, der über Stickstoffatome mit dem Metallion komplex gebunden ist.

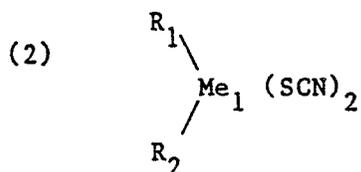
5. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Farhentwickler der Formel (1) entspricht, worin R einen fünf- oder sechsgliedrigen aromatischen Stickstoffheterocyclus

darstellt, der über das Stickstoffatom mit dem Metallion komplex gebunden ist und gegebenenfalls durch Hydroxyl, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Vinyl, Phenyl, C₁-C₄-Acyl oder Aminogruppen substituiert und/oder mit gegebenenfalls substituierten Benzolringen ankondensiert ist.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbwickler der Formel (1) entspricht, worin An ein Halogenid, Rhodanid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Borat, Formiat, Acetat, Propionat, Stearat, Benzoat, Oxalat, Citrat oder Phthalat bedeutet.

7. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbwickler der Formel (1) entspricht, worin An Rhodanid bedeutet.

8. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbwickler der Formel



entspricht, worin Me₁ Ion eines 2-, 3- oder 4-wertigen Metalles mit einem Atomgewicht von 40 bis 140 und R₁ und R₂ unabhängig voneinander einen einzähnigen fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffheterocyclus vom aromatischen Charakter darstellen, welcher über das Stickstoffatom mit dem Metallion komplex gebunden ist und gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Methoxy, C₁-C₄-Alkyl, Cyano, Vinyl, Formyl, Phenyl oder Aminogruppen substituiert ist oder einen ankondensierten Benzolring aufweist.

9. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbwickler der Formel (2) entspricht, worin Me₁ das zweiwertige Zinkion oder Cadmiumion ist und R₁ und R₂ je einen an den Stickstoff komplex gebundenen Pyridin-, Imidazol-, Chinolin-,

Benzothiazol- oder Benzimidazolliganden, in dem der Stickstoffheteroring unsubstituiert oder durch Methyl, Methoxy, Cyano, Vinyl, Formyl, Phenyl oder Amino substituiert ist, bedeuten.

10. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler der Formel (2) entspricht, worin Me_1 das zweiwertige Zinkion ist und R_1 und R_2 je einen an den Stickstoff komplex gebundenen Pyridin-, 2-Methoxypyridin-, Picolin-, Imidazol-, Benzthiazol-, Chinolin- oder Benzimidazolliganden bedeuten.

11. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler der Formel (2) entspricht, worin Me_1 das zweiwertige Zinkion ist und R_1 und R_2 je einen an den Stickstoff komplex gebundenen 1-Methyl-imidazol- oder 2-Methyl-imidazolliganden darstellen.

12. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler der Formel (2) entspricht, worin Me_1 das zweiwertige Zinkion ist und R_1 und R_2 je einen an den Stickstoff komplex gebundenen Benzthiazolliganden darstellen.

13. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler der Formel (1) entspricht, worin Me das zweiwertige Zinkion und R einen an den Stickstoff komplex gebundenen α -Phenyl-ethylaminliganden darstellen.

14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es in mindestens einer Schicht mindestens einen Farbbildner, mindestens einen Farbentwickler und gegebenenfalls mindestens ein Bindemittel und/oder ein Wachs enthält, worin der Farbentwickler die in einem der Ansprüche 1 bis 13 angegebene Formel hat.

15. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es den Farbbildner gelöst in einem organischen Lösungsmittel enthält.

16. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbbildner in Mikrokapseln eingekapselt ist.

17. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der eingekapselte Farbbildner in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes und der Farbentwickler der Formel (1) oder (2) in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind.

18. Druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) oder (2) gemeinsam mit einem oder mehreren anderen Farbentwicklern vorhanden ist.