



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 112 291  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83810570.8

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

(22) Anmeldetag: 05.12.83

(30) Priorität: 10.12.82 CH 7215/82

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.06.84 Patentblatt 84/26

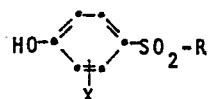
(72) Erfinder: Nachbur, Hermann  
Mischelistrasse 21  
CH-4153 Reinach(CH)

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

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

(54) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

(57) Warmempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches in seinem Farbreaktantensystem als Farbentwickler für den Farbbildner mindestens ein Aluminium- oder Zinkphenat einer Phenolsulfonylverbindung der Formel



(1)

enthält, worin

R Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Nitro oder Methylendioxy substituiertes Phenyl und X Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeuten.

EP 0 112 291 A2

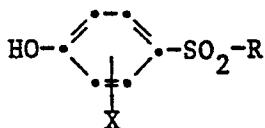
CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

1-14221/+

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches in seinem Farbreaktantensystem als Farbentwickler für den Farbbildner mindestens ein Aluminiumphenat oder vorzugsweise ein Zinkphenat einer Phenolsulfonylverbindung der Formel

(1)



enthält, worin

R Alkyl mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Nitro oder Methylendioxy substituiertes Phenyl und  
X Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeuten.

Sowohl bei den Zinkphenaten als auch bei den Aluminiumphenaten können die zweifach bzw. dreifach vorkommenden Substituenten R und X gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise sind sie jeweils identisch.

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

X ist vorzugsweise Halogen, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder vor allem Wasserstoff.

Stellt R eine Alkylgruppe dar, so kann diese geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, Hexyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl oder Dodecyl.

Als Cycloalkyl bedeutet R beispielsweise Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

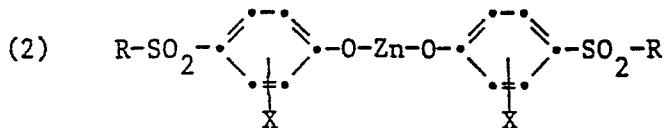
Bevorzugte Substituenten in der Phenylgruppe des R-Restes sind Chlor, Methyl oder Methoxy. R ist vorzugsweise Phenyl oder durch Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl, wie z.B. Chlorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl oder Methoxyphenyl.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

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

Die erfindungsgemäss eingesetzten Aluminium- und Zinkphenate der Phenolsulfonylverbindungen der Formel (1) stellen eine neue Klasse von Farbentwicklern oder Elektronenakzeptoren für Farbbildner dar.

Die Herstellung der Zinkphenate erfolgt vorzugsweise dadurch, dass man 2 Mol einer Phenolsulfonylverbindung der Formel (1) mit 1 Mol des Zinksalzes einer anorganischen Säure oder einer niederen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure umsetzt. Die damit erhaltenen Zinkphenate entsprechen der Formel



worin R und X die angegebene Bedeutung haben. Dabei können jeweils die für R und X definierten Substituenten gleich oder verschieden sein.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhafterweise in einer Schmelze oder in einer alkalischen Lösung der verwendeten Phenolsulfonylverbindung, zweckmä-

sigerweise bei 60 bis 90°C und vorzugsweise in Gegenwart einer Alkali-  
verbindung, wie z.B. Alkalimetallhydroxide, -carbonate oder -bicarbo-  
nate oder Ammoniumhydroxid, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogen-  
carbonat.

Typische Vertreter der zur Umsetzung gelangenden Phenolsulfonyl-  
verbindungen sind

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

Im Vordergrund des Interesses steht 4-Hydroxy-diphenylsulfon und ins-  
besondere 4'-Methyl-4-hydroxy-diphenylsulfon.

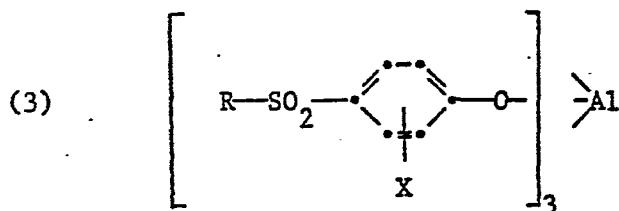
Als Beispiele für anorganische Zinksalze seien Zinkchlorid, Zink-  
sulfat oder Zinknitrat genannt. Organische Zinksalze sind z.B. Zink-  
diacetat, Zinkoxalat, Zinkhydrogenbenzoat oder vor allem Zinkdibenzoat.

Anstelle der genannten Zinksalze können auch Zinkoxid oder Zink-  
carbonat verwendet werden, wobei in diesem Falle die Umsetzung mit  
der Phenolsulfonylverbindung, vorzugsweise in Gegenwart von Ammonium-  
formiat durchgeführt wird.

- 4 -

Die Aluminiumphenate erhält man durch Kondensation von 3 Mol einer Phenolsulfonylverbindung der Formel (1) oder deren Alkalimetallsalze mit einem wasserlöslichen Aluminiumsalz einer anorganischen oder organischen Säure.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung dadurch, dass man 3 Mol einer Phenolsulfonylverbindung der Formel (1) mit dem Aluminiumsalz eines niederen, vorzugsweise sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohols, insbesondere mit Aluminiumtriisopropylat, Aluminium-sek.butylat oder Aluminiumcyclohexylat umsetzt. Die damit erhaltenen Aluminiumphenate entsprechen der Formel

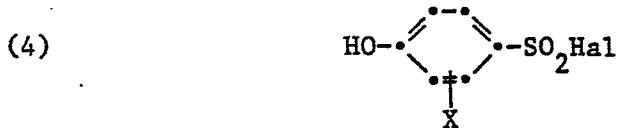


worin R und X die angegebene Bedeutung haben.

Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig unter Erhitzen der Reaktionspartner bei einer Temperatur von 80 bis 200° C, worauf der freigesetzte niedere aliphatische oder cycloaliphatische Alkohol durch Destillation entfernt wird.

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

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Phenolsulfonylverbindungen der Formel (1) besteht darin, dass man eine Verbindung der Formel



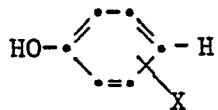
mit einer Verbindung RH umsetzt oder dass man eine Verbindung der Formel



- 5 -

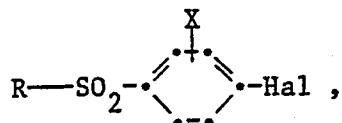
mit einer Phenolverbindung der Formel

(6)



umsetzt. Dabei haben X und R die angegebene Bedeutung und Hal bedeutet Halogen, wie z.B. Chlor, Brom oder Fluor. Die Umsetzung erfolgt in wasserfreiem Medium in Gegenwart von Lewis-Säuren, wie z.B.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  oder  $\text{BF}_3$  und vorteilhafterweise bei einer Temperatur von 50 bis 200°C, vorzugsweise 80 bis 130°C. Ein weiteres Verfahren besteht darin, dass man eine Verbindung der Formel

(7)



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

Die erfindungsgemäss eingesetzten Aluminium- und Zinkphenate der Phenolsulfonylverbindungen der Formel (1) sind praktisch farb- und geruchlos und mit den üblichen Farbbildnern sehr reaktiv, so dass damit spontane, beständige und nicht verblassende Aufzeichnungen oder Kopien erhalten werden.

Die verwendeten Aluminium- und Zinkphenate zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass die damit erhaltenen Aufzeichnungen oder Kopien eine ausgezeichnete Lagerstabilität bis zu 60°C aufweisen.

Die im erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial oder Kopiermaterial in Betracht kommenden Farbbildner sind bekannte farblose oder schwach gefärbte chromogene Stoffe, die, sofern sie mit den Zinkphenaten der Formel (2) oder mit den Aluminiumphenaten der Formel (3) in Kontakt kommen, farbig werden oder die Farbe ändern. Farbbildner oder deren Mischungen können verwendet werden, welche z.B. den Klassen der Azomethine, Fluor-

rane, Benzofluorane, Phthalide, Azaphthalide, Spiropyrane, Spirodipyrane, Leukoauramine, Triarylmethanleukofarbstoffe, Carbazolylmethane, Chromenoindole, Chromenopyrazole, Phenoxyazine, Phenothiazine sowie der Chromeno- oder Chromanofarbbildner angehören. Als Beispiele solcher geeigneter Farbbildner seien genannt:

Kristallviolettlacon, 3,3-(Bisaminophenyl)-phthalide, 3,3-(Bis-substituierte-Indolyl)-phthalide, 3-(Aminophenyl)-3-Indolyl-phthalide, 3-(Aminophenyl)-3-indolyl-azaphthalide, 6-Dialkylamino-2-n-octylamino-fluorane, 6-Dialkylamino-2-arylamino-fluorane, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylamino-fluorane, 6-Dialkylamino-2- oder -3-niederalkyl-fluorane, 6-Dialkylamino-2-dibenzylamino-fluorane, 6-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, Benzoylealkylamino-phenothiazine oder -phenoxyazine.

Aluminium- und Zinkphenate der Phenolsulfonylverbindungen der Formel (1) eignen sich als Farbentwickler für wärmeempfindliches oder thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Träger, einen Farbbildner, einen Entwickler und gegebenenfalls auch ein Bindemittel und/oder Wachs.

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. Elektrocardiographen. Die Bilderzeugung (Markierung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung zur 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 erwärmt 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 Aluminium- und Zinkphenate der Phenolsulfonylverbindungen der Formel (1) können in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien für sich allein, als Mischungen oder in Mischung mit bekannten Entwicklern eingesetzt werden.

Typische Beispiele für bekannte Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapulgus-Ton, Säureton, Bentonit, Montmorillonit; aktivierter Ton, z.B. säureaktiviertes Bentonit oder Montmorillonit; ferner Halloysit, Zeolith, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, Zinknitrat, Kaolin oder irgendein beliebiger Ton oder sauer reagierende, organische Verbindungen, wie z.B. gegebenenfalls ringsubstituierte Salicylsäure oder Salicylsäureester und deren Metallsalze; ferner ein sauer reagierendes, polymeres Material, wie z.B. ein phenolisches Polymerisat, ein Alkylphenol-acetylenharz, ein Maleinsäure-Kolophonium-Harz oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether, oder Carboxypolymethylen.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Aluminium- und Zinkphenate können vorteilhafterweise auch in Kombination mit metallfreien phenolischen Verbindungen, wie z.B. 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, Methylen-bis-(p-phenylphenol), 4-Hydroxydiphenylether,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol,

4-Hydroxybenzoësäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl- oder insbesondere -benzylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4-Hydroxy-diphenylsulfon, 4,4'-Isopropylidenphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4,4'-Bis-(hydroxyphenyl)valeriansäure, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, p-, m-, o-Hydroxybenzoësäure, Gallussäure, 1-Hydroxy-2-naphthoësäure sowie mit Borsäure oder organischen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z.B. Weinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Citraconsäure oder Bernsteinsäure eingesetzt werden.

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

Die thermoreaktiven Schichten können weitere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung des Weissgrades, zur Erleichterung des Bedruckens der Papiere und zur Verhinderung des Festklebens der erhitzten Feder können diese Schichten, z.B. Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Aluminiumhydroxid, 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. Gegebenenfalls 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 Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die angegebenen Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht und Teile sind Gewichtsteile.

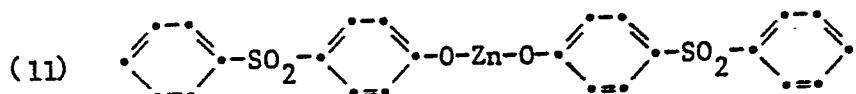
#### Herstellungsvorschriften

##### Vorschrift A

23,4 g 4-Hydroxydiphenylsulfon werden unter Rühren auf 145°C erwärmt. Zu der gebildeten Schmelze wird im Verlaufe von 50 Minuten, portionenweise, eine Mischung von 15,4 g Zink-dibenzoat und 7,9 g Ammoniumhydrogencarbonat eingetragen. Hierauf wird die Reaktionsmischung unter Rühren während 3 1/2 Stunden bei 150°C gehalten, worauf keine Kohlendioxid-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Die warme Schmelze wird in eine Porzellanschale gegossen, erkalten gelassen, zerkleinert und mittels eines Mixers in 200 g deionisiertem Wasser suspendiert, abfiltriert,

- 10 -

hierauf mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum-schrank getrocknet. Man erhält 25 g eines hellbeigen Rohproduktes, welches dem Zinkphenat der Formel

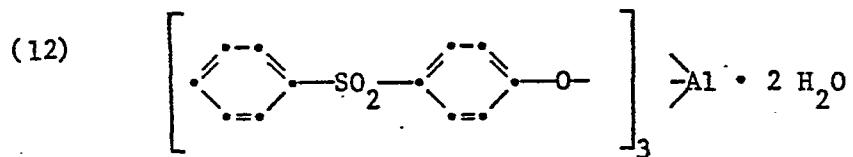


entspricht. Das Rohprodukt hat einen Schmelzpunkt von 160-225° C.

Elementaranalyse: 9,6 % S                    8,46 % Zn.

Vorschrift B:

35,2 g 4-Hydroxydiphenylsulfon und 10,4 g Aluminiumtriisopropylat werden unter Rühren auf 150° C erhitzt. Hierauf wird das freigesetzte Isopropanol im Verlaufe von 30 Minuten abdestilliert, wobei die letzten Reste Isopropanol durch eine Vakuumbehandlung bei 22 mbar entfernt werden. Die verbleibende Schmelze wird in eine Porzellanschale gegossen, erkalten gelassen und pulverisiert. Man erhält 34,6 g (95 % der Theorie) eines hellbeigen Rohproduktes, welches dem Aluminiumtriphenat der Formel



entspricht. Dieses Produkt schmilzt bei 115 bis 118° C.

Elementaranalyse:

ber. C = 56,7 %   H = 4,05 %   Al = 3,54 %   S = 12,6 %  
gef. C = 56,4 %   H = 4,35 %   Al = 3,61 %   S = 12,1 %

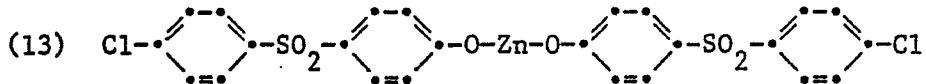
Vorschrift C:

Zu einer Lösung von 2 g Natriumhydroxid in 150 ml Wasser werden 11,7 g 4-Hydroxydiphenylsulfon bei 70°C im Verlaufe von 5 Minuten unter Rühren zugegeben. Hierauf lässt man zu der farblosen Lösung bei der

gleichen Temperatur (70°C) eine Lösung von 7,19 g  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (Zink-sulfat • 7 Hydrat) in 50 ml Wasser im Verlaufe von 15 Minuten zutropfen. Die entstandene Suspension wird auf 20°C abgekühlt und filtriert, worauf der Niederschlag mit Wasser bis kein Natriumsulfat mehr nachgewiesen wird, gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 13,6 g eines weissen Produktes, welches dem Zinkphenat der Formel (11) entspricht. Dieses Produkt schmilzt bei > 250°C. Elementaranalyse: 11,7% S 12,2% Zn.

Vorschrift D:

Zu 40 ml einer wässerigen 1-n-Natriumhydroxid-Lösung und 150 ml Wasser werden 10,75 g 4-Hydroxy-4'-chlor-diphenylsulfon bei 70°C im Verlaufe von 5 Minuten unter Röhren zugegeben. Hierauf lässt man eine Lösung von 5,75 g  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  in 40 ml Wasser im Verlaufe von 15 Minuten zutropfen. Es entsteht eine Suspension, aus der nach dem Filtrieren 12 g einer weissen Substanz der Formel



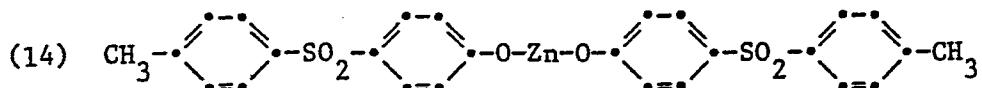
mit einem Smp. von > 250°C erhalten wird.

Elementaranalyse: 11% Cl 10,4% S 10,8% Zn.

Vorschrift E:

Zu 40 ml einer wässerigen 1-n-Natriumhydroxid-Lösung und 150 ml Wasser werden 9,92 g 4-Hydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon bei 70°C im Verlaufe von 5 Minuten unter Röhren zugegeben. Hierauf lässt man eine Lösung von 5,75 g  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  in 40 ml Wasser zutropfen. Es entsteht eine Suspension, aus der 11,3 g einer hellbraunen Substanz der Formel

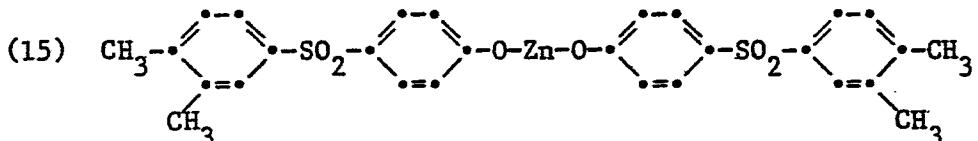
- 12 -



abfiltriert werden. Dieses Zinkphenat weist einen Smp. von  $> 250^\circ\text{C}$  auf.  
Elementaranalyse: 10,9% S 11,4% Zn.

Vorschrift F:

Zu 40 ml 1-n-Natriumhydroxid-Lösung und 150 ml Wasser werden 10,5 g 4-Hydroxy-3',4'-dimethyl-diphenylsulfon bei  $70^\circ\text{C}$  im Verlaufe von 5 Minuten unter Rühren zugegeben. Hierauf lässt man bei  $80^\circ\text{C}$  eine Lösung von 5,8 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 40 ml Wasser in Verlaufe von 15 Minuten zu-tropfen. Aus der entstehenden Suspension werden durch Filtrieren 11,9 g einer hellbeigen Substanz der Formel

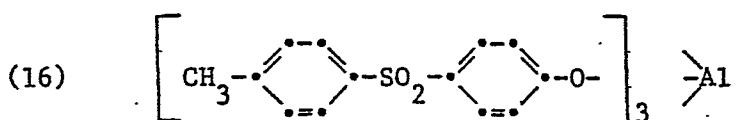


mit einem Schmelzpunkt von  $> 250^\circ\text{C}$  erhalten.

Elementaranalyse: 10,4% S 10,5% Zn.

Vorschrift G:

12,4 g 4-Hydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon und 3,5 g Aluminiumtriisopropylat werden unter Rühren auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, worauf Isopropyl-alkohol langsam abdestilliert wird. Nach 40 Minuten wird das restliche freigesetzte Isopropanol bei reduziertem Druck (23 mbar) entfernt. Der Rückstand wird noch warm in eine Reibschale ausgegossen und nach dem Erkalten pulverisiert. Man erhält 13,8 g eines hellbeigen Rohproduktes, welches dem Aluminiumtriphenat der Formel



entspricht. Dieses Produkt schmilzt bei  $131-133^\circ\text{C}$ .

Elementaranalyse: 3,1% Al 10,3% S.

Beispiel 1: Es werden zunächst zwei Dispersionen (A und B) hergestellt.

Zur Herstellung der Dispersion A werden

8 g des gemäss Vorschrift A hergestellten Zinkphenates von 4-Hydroxy-diphenylsulfon,

32 g einer 10 %igen wässerigen Lösung von Polyvinylalkohol 25/140 und  
20 g Wasser

in einer Kugelmühle bis zu einer Korngrösse von 2-4  $\mu\text{m}$  gemahlen.

Zur Herstellung der Dispersion B werden

1 g Kristallviolettlacton,  
4 g einer 10 %igen wässerigen Lösung von Polyvinylalkohol 25/140 und  
2,5 g Wasser

in einer Kugelmühle bis zu einer Korngrösse von 2-4  $\mu\text{m}$  gemahlen.

Anschliessend werden die beiden Dispersionen vermischt.

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

Das so hergestellte thermographische Aufzeichnungspapier besitzt eine farblose Oberfläche. Bei 80°C entwickelt sich rasch ein blauer Farbton, dessen Sättigung bereits bei zirka 150°C erfolgt.

Beim Lagern dieses bei 150°C vollentwickelten Farbmusters bei 58°C und während einer Stunde ist praktisch keine Farbabnahme sichtbar.

Intensive, lichtechte und lagerbeständige blaue Farben können auch bei Verwendung jeder der anderen Farbentwickler gemäss Vorschriften B bis G erhalten werden.

Beispiel 2: Es werden zunächst zwei Dispersionen (A und B) hergestellt.

Zur Herstellung der Dispersion A werden

8 g des gemäss Vorschrift B hergestellten Aluminiumphenates von  
4-Hydroxydiphenylsulfon,

32 g einer 10 %igen wässerigen Lösung von Polyvinylalkohol 25/140 und  
20 g Wasser

in einer Kugelmühle bis zu einer Korngrösse von 2-4  $\mu\text{m}$  gemahlen.

Zur Herstellung der Dispersion B werden

1 g 2-Phenylamino-3-methyl-6-N-cyclohexyl-N-methylamino-fluoran  
4 g einer 10 %igen wässerigen Lösung von Polyvinylalkohol 25/140  
und  
2,5 g Wasser

in einer Kugelmühle bis zu einer Korngrösse von 2-4  $\mu\text{m}$  gemahlen.

Anschliessend werden die beiden Dispersionen vermischt.

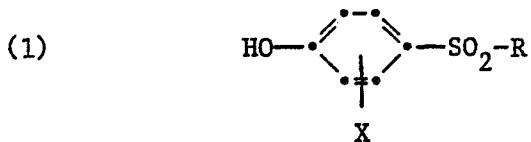
Das farblose Gemisch wird auf ein Papier mit einem Flächengewicht von  
50  $\text{g}/\text{m}^2$  mit einem Rakel aufgetragen. Der Anteil des aufgebrachten Ge-  
misches beträgt 3  $\text{g}/\text{m}^2$  (Trockengewicht).

Das so hergestellte thermographische Aufzeichnungspapier besitzt eine  
farblose Oberfläche. Bei 80° C entwickelt sich rasch eine schwarze  
Farbe, deren Sättigung bei 175-200° C erfolgt.

Eine intensive und lagerbeständige schwarze Farbe kann auch bei Ver-  
wendung jeder der anderen Farbentwickler gemäss Vorschriften A und C  
bis G erhalten werden.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in seinem Farbreaktantensystem als Farbentwickler für den Farbbildner mindestens ein Aluminium- oder Zinkphenat einer Phenolsulfonylverbindung der Formel



enthält, worin

R Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Nitro oder Methylendioxy substituiertes Phenyl und

X Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy bedeuten.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler das Aluminium- oder Zinkphenat einer Phenolsulfonylverbindung der Formel (1) ist, worin X Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeutet.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler das Aluminium- oder Zinkphenat einer Phenolsulfonyl-Verbindung der Formel (1) ist, worin R Phenyl oder durch Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Phenyl bedeutet.

4. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler das Aluminium- oder Zinkphenat einer Phenolsulfonyl-Verbindung der Formel (1) ist, worin R Phenyl, Chlorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl oder Methoxyphenyl und X Wasserstoff bedeuten.

5. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler das Zinkphenat von 4-Hydroxy-diphenylsulfon ist.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler das Zinkphenat von 4-Hydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon ist.

7. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler das Aluminiumphenat von 4-Hydroxydiphenylsulfon oder 4-Hydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon ist.

8. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, welches einen Träger enthält, auf dem mindestens ein Farbbildner, mindestens ein Farbentwickler für den Farbbildner und gegebenenfalls mindestens ein Bindemittel in mindestens einer Schicht vorhanden sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler ein Aluminium- oder Zinkphenat einer Phenolsulfonylverbindung der in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebenen Formel ist.

9. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler das Zinkphenat von 4-Hydroxydiphenylsulfon oder 4-Hydroxy-4'-methyl-diphenylsulfon ist.

10. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbentwickler das Aluminiumphenat von 4-Hydroxydiphenylsulfon oder 4-Hydroxy-4'-methyldiphenylsulfon ist.