



**NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :  
**02.03.94 Patentblatt 94/09**

Int. Cl.<sup>5</sup> : **B41M 5/165**

Anmeldenummer : **87113877.2**

Anmeldetag : **23.09.87**

**Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

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

Priorität : **30.09.86 DE 3633116**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**06.04.88 Patentblatt 88/14**

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung :  
**12.06.91 Patentblatt 91/24**

Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch :  
**02.03.94 Patentblatt 94/09**

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

Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 024 897**  
**EP-A- 0 155 593**

Entgegenhaltungen :

**EP-A- 0 234 394**

**DE-A- 2 450 733**

**FR-A- 2 171 818**

**FR-A- 2 294 055**

**FR-A- 2 408 465**

**US-A- 2 730 457**

**US-A- 3 516 941**

**US-A- 3 968 301**

**US-A- 4 100 103**

**US-A- 4 737 587**

**JOURNAL OF IMAGING TECHNOLOGY**, Band 11, Nr. 5, Oktober 1985, Seiten 224-228, Springfield, Virginia, US; J.E. KASSNER: "Leuco color formers, modern imaging materials"

Patentinhaber : **Stora Feldmühle  
Aktiengesellschaft  
Feldmühleplatz 1  
D-40545 Düsseldorf (DE)**

Erfinder : **Hilterhaus, Bodo, Dr., Dipl.-Chem.  
Carl-Diem-Strasse 106  
D-4050 Mönchengladbach (DE)**  
Erfinder : **Hunger, Günther, Dr., Dipl.-Chem.  
An der Kreuzkapelle 4  
D-4052 Korschenbroich (DE)**

**EP 0 262 569 B2**

## Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einem Gegenstand nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Farbbildner auf Basis von Triphenylmethanleukofarbstoffen wurden in der DE-A-2750283 beschrieben.

5 Diese Farbbildner bewirken bei Kontakt mit sauren Reaktanten eine ausgezeichnete Farbbildung. Um diese Klasse von Farbbildnern in druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien einsetzen zu können, werden diese Substanzen in geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst, von denen die DE-A- 2750283 partiell hydriertes Terphenyl, alkylierte Naphtaline oder Dibuthylphthalat nennt. Anschließend werden die aufgelösten Farbbildner entsprechend bekannten Verfahren in Mikrokapseln eingeschlossen. **Beispielhaft angegebene Mikro-**  
 10 **kapseln enthalten chloriertes Biphenyl und Dimethylnaphthalin, wobei das Wandmaterial aus Schweinehautgelatine besteht.** Die genannten Lösungsmittel sind verschiedentlich in Verdacht geraten, beim Gebrauch der damit hergestellten Durchschreibepapiere Hauteizungen auszulösen. Andererseits bestehen auch Bedenken bei der Entsorgung, insbesondere auch bei der Wiederaufbereitung von Mikrokapseln enthaltendem Ausschluß in der Papierfabrik. Es entstand somit das Bedürfnis, diese Lösungsmittel durch solche Lösungs-  
 15 mittel zu substituieren, die in dieser Beziehung weniger bedenklich sind. Gemäß der EP-A-167900 werden deshalb insbesondere alkylierte Produkte von Diphenylmethanen, z.B. Ethyldiphenylmethan oder alkylierte Produkte von Diphenylethanen, z.B. Ethyldiphenylethan vorgeschlagen. Als typische Farbbildner sieht diese Schrift Kristallviolett-lakton und N-Leukoauramin vor. Die Verfügbarkeit dieser Lösungsmittel ist jedoch nicht in jedem Fall gegeben und es kann auch nicht als gesichert gelten, daß diese Lösungsmittel die in sie gesetzten  
 20 Erwartungen bezügl. einer weitestgehenden Unbedenklichkeit erfüllen.

In den älteren deutschen Offenlegungsschriften 2242910, 2251350, 2306454 und 2726782 wurden zwar bereits weitestgehend als unbedenklich geltende ölartige Substanzen genannt, wie z.B. Paraffinöl, Sojaöl oder Fischöl, jedoch wurden diese Öle bisher lediglich als Verschnittmittel angesehen und wurden gemäß den drei  
 25 letztgenannten Schriften in einer Menge von 0 bis 3 Gewichtsteilen Pro Gewichtsteil eines ausgesprochen gut lösenden Mittels für den Farbbildner eingesetzt. Während die DE-A- 22 42 910 lediglich die Möglichkeit der Einkapselung der Öle anspricht, ohne auf die Lösungsmittelleigenschaften für die bekannten Farbbildner einzugehen, gibt die DE-A- 23 06 454 ausdrücklich an, daß diese als Verdünnungsmittel bezeichneten Öle als Lösungsmittel nur einen geringen praktischen Wert aufweisen und die Farbentwicklung inhibieren. Ihre Funktion wird in der Verbilligung und in der Beeinflussung der Physikalischen Eigenschaften wie Viskosität oder  
 30 Dampfdruck gesehen. Eigene Versuche der Anmelderin haben gezeigt, daß Nachteile für die Farbreaktion entstehen, wenn die Menge des Verschnittmittels höher als 20 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamt-Lösungsmittelgemisch, gewählt wurde.

Die EP-A- 24898 schlägt ein Lösungsmittelgemisch aus aromatischem Kohlenwasserstoff- und Esterkomponenten in bestimmtem Verhältnis vor, wobei das Lösungsmittel für die Farbstoffvorläufermischung vorteilhaft  
 35 erweise mindestens zu 50 Gew.% aus dem Lösungsmittelgemisch besteht und nur in Ausnahmefällen mit höheren Anteilen von inertem Verdünnungsmittel, wie z.B. Mineral- oder pflanzlichen Ölen verschnitten werden kann.

Auch die EP-A- 86636, in der unter einer Vielzahl von hochsiedenden Lösungsmitteln den aromatischen Kohlenwasserstoffen der Vorzug gegenüber Ölen tierischer oder pflanzlicher Herkunft sowie Mineralölen gegeben wird, bringt die allgemein vorherrschende Auffassung zum Ausdruck, daß die natürlich vorkommenden  
 40 Öle auf mineralischer, tierischer oder pflanzlicher Basis weniger gut geeignet sind, weil sie trotz ihrer an sich bekannten physiologischen Unbedenklichkeit als Schlechtlöser für die üblichen Farbbildner bekannt sind und ihre Verwendung in signifikanten Mengen ein geringeres Farbbildungsvermögen, insbesondere eine geringere Farbintensität zur Folge haben würde.

Die unter Artikel 54 (3) EPÜ fallende und für die Vertragsstaaten CH, DE, FR, GB und LI geltende EP-A- 234 394 offenbart als Lösungsmittel für die dort beschriebenen Farbbildner vom Triphenylmethantyp u.a. auch pflanzliche Öle, wie z.B. Sesamöl oder Sonnenblumenöl, lehrt in ihren Beispielen als Lösungsmittel jedoch den Einsatz von pflanzlichen Ölen, Kerosin und Weißöl lediglich zur Verdünnung der Hauptlösungsmittel: Chlorparaffin, Dodecylbenzol und Diisopropylnaphthalin. Zur Einkapselung der erhaltenen Farbbildner-Lösungen  
 50 werden Grenzflächen-Reaktionsverfahren und als bevorzugtes Kapselwandmaterial Polyadditionsprodukte aus Polyisocyanaten und Polyaminen angegeben. Wasserlösliche Wandmaterialien werden ebenfalls offenbart, jedoch nicht zur Einkapselung von Farbbildnerlösungen, die als überwiegende Lösungsmittelkomponente pflanzliche Öle oder Weißöl enthalten.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, bei dem die in Mikrokapseln eingeschlossenen Farbbildner in einem physiologisch weitestgehend unbedenklichen Lösungsmittel gelöst sind.  
 55

Dabei sollen die Vorteile der bekannten Aufzeichnungsmaterialien, wie z.B. schnelle Farbentwicklung und hohe Farbintensität, bei Kontakt des Farbbildners mit einem geeigneten Reaktanten nicht aufgegeben werden.

Diese Aufgabe wird bei einem Gegenstand nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 gelöst, durch dessen Merkmale im kennzeichnenden Teil.

Bisher hat man versucht, die anstehenden Probleme der Unbedenklichkeit des Lösungsmittels für den Farbbildner bzw. die Erzielung einer schnellen Farbreaktion und hohen Farbintensität dadurch zu erreichen, daß immer neue Lösungsmittel für den Farbbildner oder Abmischungen bekannter Lösungsmittel vorgeschlagen wurden. Die vorliegende Erfindung verläßt diese Entwicklungsrichtung und löst die anstehende Aufgabe unter Rückgriff auf die aus dem Stand der Technik bekannten Öle, deren Unbedenklichkeit sich in langen Jahren erwiesen hat, denen aber bisher der Ruf anhaftete, eine schlechte Lösekraft für den Farbbildner zu besitzen und damit zu einem schlechten Farbbildevermögen, genauer: zu einer langsamen Farbreaktion und zu einer geringen Farbintensität zu führen.

Die Überwindung dieses Nachteils der bekannten pflanzlichen und tierischen Öle sowie von Paraffinöl gelingt der vorliegenden Erfindung dadurch, daß ein Farbbildner auf Basis eines Triphenylmethanleukofarbstoffes, wie in den Ansprüchen definiert, eingesetzt wird, der in den vorstehend genannten Lösungsmitteln aufgelöst ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Lösungsmittel für den Farbbildner vollständig aus z.B. pflanzlichen Ölen. Zur Erreichung einer weitestgehenden Unbedenklichkeit hat es sich aber als ausreichend erwiesen, wenn mindestens 80 Gew.% des verwendeten Lösungsmittels aus den erfindungsgemäß vorgeschlagenen Ölen bestehen. Als restliche Lösungsmittel können an sich die für Farbbildner bekannten Lösungsmittel, wie alkylierte Naphtaline, hydrierte Terphenyle, alkylierte Biphenyle, Diphenyläthane, Alkylbenzole, Chlorparaffine, oder Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt werden. Bei einem Zusatz von mehr als 20 Gew.% solcher Lösungsmittel bestehen erhöhte Bedenken bezüglich der Unbedenklichkeit.

Eine erhebliche Bedeutung im Rahmen der vorliegenden Erfindung kommt auch der Auswahl des Kapselwandmaterials zu, das zur Herstellung der Mikrokapseln in gelöstem Zustand vorliegen muß. Zur Einkapselung der aus Lösungsmittel und darin gelöstem Farbbildner bestehenden Tröpfchen haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung wasserlösliche Polymere zur Herstellung von Kapselwandmaterialien als geeignet erwiesen.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind durch die Unteransprüche gekennzeichnet. Insbesondere sieht die Erfindung auch Abmischungen der genannten Farbbildner vor, die zur Erreichung eines bestimmten Farbtones besonders vorteilhaft sind.

Von den Mineralölen haben sich insbesondere Weißöl und Spindelöl und ferner das aus dem medizinischen Bereich bekannte paraffinum liquidum nach DAB 8 (Deutsches Arzneimittelbuch, 8. Auflage) als besonders geeignet erwiesen.

Die Herstellung der Mikrokapseln erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, wie z.B. den in der DE-B-1122495 und der DE-A-2225274 beschriebenen Koazervationverfahren. Dort werden auch die geeigneten wasserlöslichen polymeren Stoffe, wie z.B. Schweinehautgelatine, Gummiarabikum, Celluloseverbindungen und Polyvinylalkohol beschrieben. Die Herstellung von Mikrokapseln aus Harnstoff-Formaldehydharzen ist in der US-PS 3516941 angegeben. Es ist aber hervorzuheben, daß die Erfindung nicht auf die Anwendung der in den vorstehenden Schriften beschriebenen Verkapselungsverfahren und Kapselwandmaterialien beschränkt ist. Vielmehr kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial mit allen Mikrokapseln hergestellt werden, deren Wände sich aus einem zunächst in Wasser gelösten Material bilden, wobei zur Ausbildung einer dichten und beständigen Kapselwand ggf. noch zusätzliche Aushärtungsschritte angewendet, bzw. solche Stoffe zugegeben werden, die eine weitere Aushärtung der Kapselwände bewirken können.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele 1 bis 17:

Entsprechend der nachfolgenden Tabelle wurden bei Temperaturen von 25 bis 40°C Lösungen von Farbbildnern hergestellt und die hergestellten Lösungen in einem Melaminformaldehyd-Vorkondensat verkapselt. Die fertigen Mikrokapseln wurden auf die Rückseite eines holzfreien Papiers aufgetragen. Bei Druckkontakt mit einem mit sauren Farbreaktanten beschichteten Nehmerpapier wurde eine gute Farbreaktion und eine hervorragende Farbintensität beobachtet, insbesondere bei den Beispielen 1 bis 4. Gute Ergebnisse bezüglich der Farbintensität zeigten auch die Beispiele 5 bis 9. Befriedigende Ergebnisse wurden mit den Beispielen 10 bis 17 erzielt.

Tabelle

| Bei-<br>spiele | Farbbildner<br>nach Anspr. | Gew.-<br>Teil | Farbbildner Gew.-<br>nach Anspr. Teil | Lösungsmittel<br>Gew.-<br>Teil | Gew.-<br>Teil      |
|----------------|----------------------------|---------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 1              | 4                          | 7             | 6                                     | Dialkyl-naphthalin 25          | Sonnenblumenöl 165 |
| 2              | 4                          | 7             | 6                                     | "                              | Olivöl 165         |
| 3              | 4                          | 7             | 6                                     | "                              | Weißöl 153         |
| 4              | 4                          | 7             | 6                                     | hydriertes<br>Terphenyl        | " 153              |
| 5              | 4                          | 7             | 6                                     | 3,3                            | Sonnenblumenöl 191 |
| 6              | 4                          | 7             | 6                                     | 3,3                            | Olivöl 191         |
| 7              | 4                          | 7             | 6                                     | 3,3                            | Maisöl 191         |
| 8              | 4                          | 7             | 6                                     | 3,3                            | Rizinusöl 191      |
| 9              | 4                          | 7             | 6                                     | 3,3                            | Weißöl 145         |
| 10             | 3                          | 10            |                                       | "                              | Sonnenblumenöl 165 |
| 11             | 5                          | 8             | 6                                     | 3                              | " 165              |
| 12             | 5                          | 8             | 7                                     | 3                              | " 165              |
| 13             | 4                          | 10            | -                                     | -                              | Weißöl 145         |
| 14             | 6                          | 10            | -                                     | -                              | " 145              |
| 15             | 5                          | 10            | -                                     | Sonnenblumenöl 35,6            | Sonnenblumenöl 165 |
| 16             | 7                          | 10            | -                                     | Dialkyl-naphthalin 25          | " 165              |
| 17             | 8                          | 10            | -                                     | " 25                           | " 165              |

Vergleichsbeispiele:

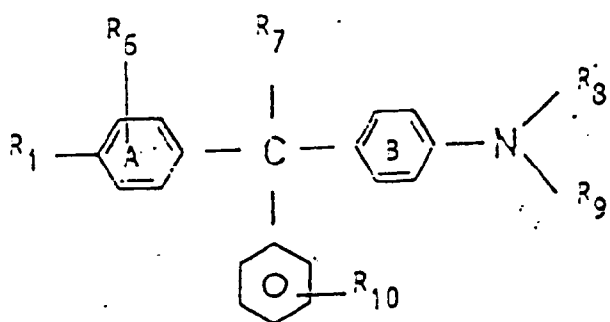
1 Gew.-Teil eines handelsüblichen Farbbildners für eine grüne Farbe 2' [bis (Phenyl Methyl) Amino]-6'-(Diethyl Amino)-4'-Methyl-Spiro-[Isobenzofuran-1-(3h), 9'-[9h] Xanthen]-3-on wird bei 80 bis 90° in 100 Gew.-Teile Sonnenblumenöl eingerührt. Selbst nach mehreren Stunden ging der Farbbildner nicht vollständig in Lösung. Trägt man das Gemisch mittels eines RK-Coaters (Tiefdruckplatte) auf ein Nehmerpapier auf, so beob-

achtet man eine äußerst langsame Farbreaktion, die zu einer unbefriedigenden Farbintensität führt. Wiederholt man diesen Versuch mit einem Gemisch aus 75 Gew.-Teilen Sonnenblumenöl und 25 Gew.-Teilen Diisopropylnaphthalin, so geht zwar augenscheinlich mehr in Lösung, aber die Effekte, langsame Farbbildung und geringe Farbintensität, bleiben.

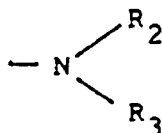
Erst die Lösung in reinem Diisopropylnaphthalin zeigt ein ausreichendes Tempo bei der Farbbildung und hohe Farbintensität.

## 10 Patentansprüche

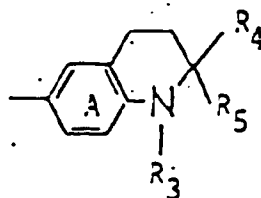
1. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Mikrokapseln, die einen auf Basis eines Triphenylmethanleukofarbstoffes hergestellten und in einem Lösungsmittel gelösten Farbbildner enthalten, wobei der Farbbildner in einem zumindest zu 80 Gew.% aus pflanzlichem, tierischem Öl, Weißöl oder Spindelöl bestehenden Lösungsmittel aufgelöst ist und die Mikrokapseln aus einem Wandmaterial gebildet sind, das vor der Mikropakselbildung wasserlöslich ist und der Farbbildner der Formel



entspricht, worin,  $R_1$  ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder ein Rest der Formel



$R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Aryl bedeuten oder  $R_2$  mit dem Ring A in o-Stellung zum Stickstoff einen Ring schließt mit der Formel

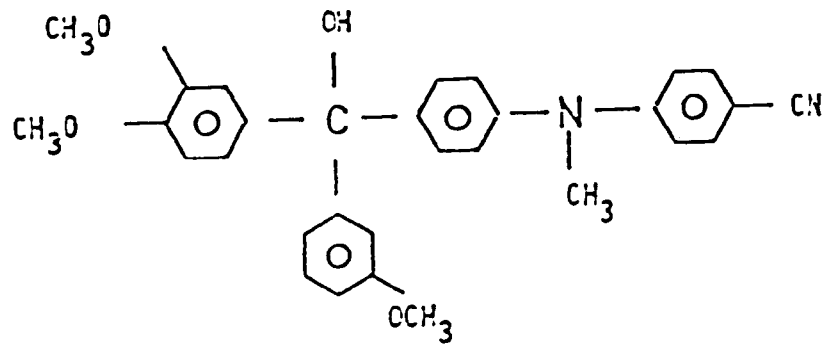


$R_4$  und  $R_5$  ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl  
 $R_6$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy  
 $R_7$  Hydroxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy  
 $R_8$  und  $R_9$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Aryl oder Cyan-substituiertes Aryl und  
 $R_{10}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy bedeuten.

2. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

5

10



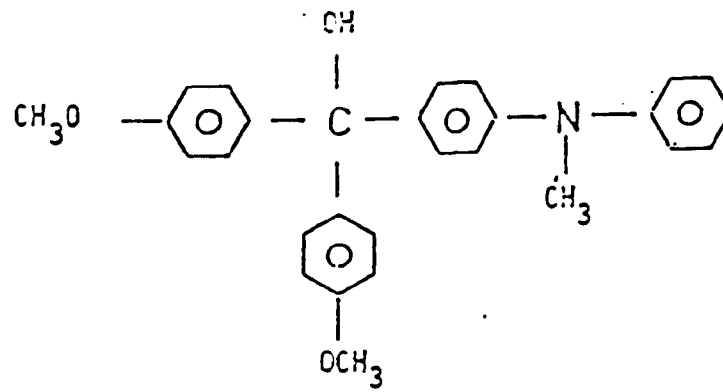
15

3. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

20

25

30

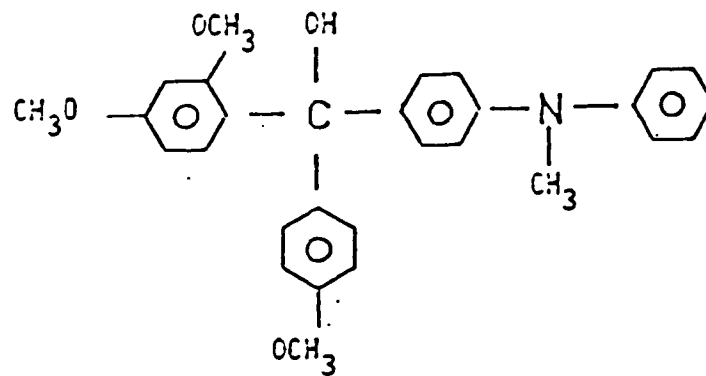


4. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

35

40

45



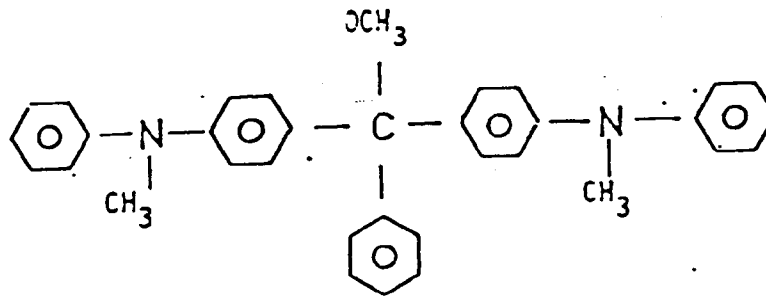
5. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

50

55

5

10

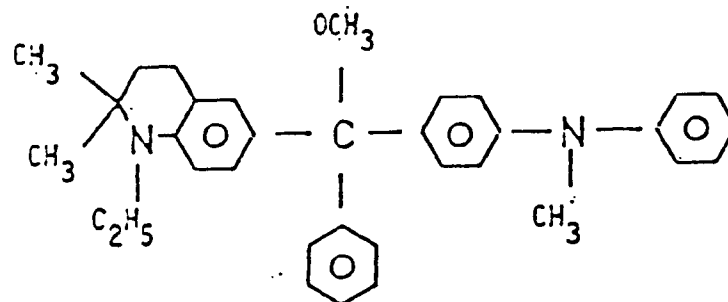


6. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

15

20

25



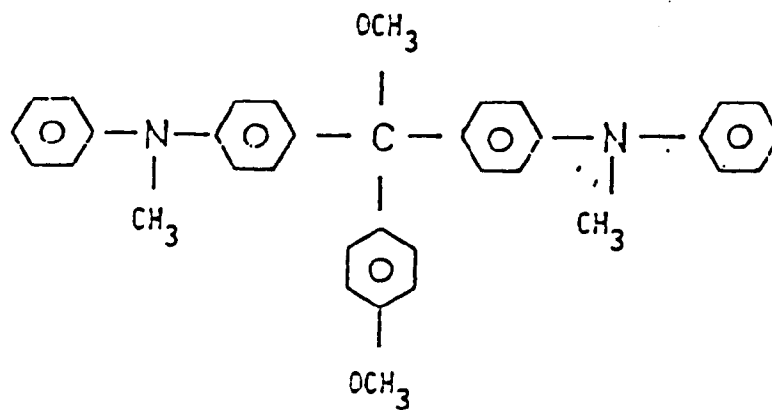
7. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

30

35

40

45



8. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

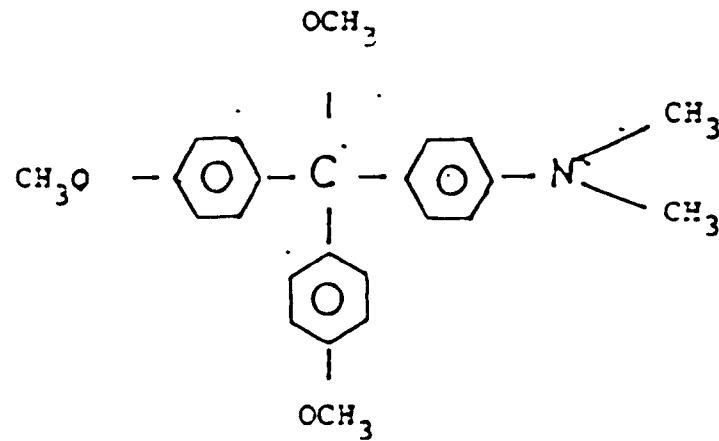
50

55

5

10

15

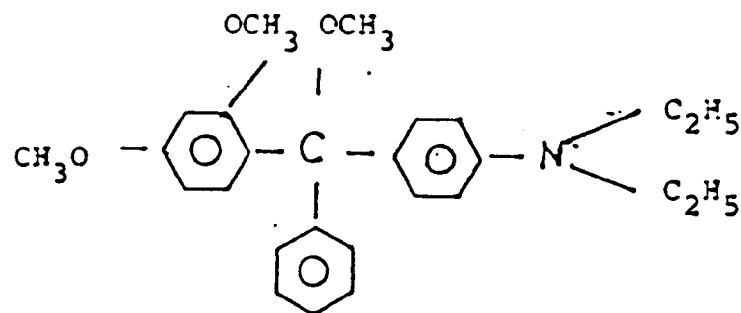


9. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

20

25

30

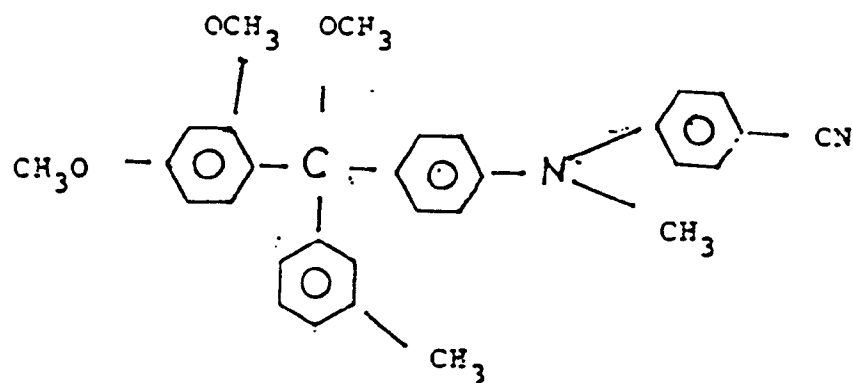


10. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

35

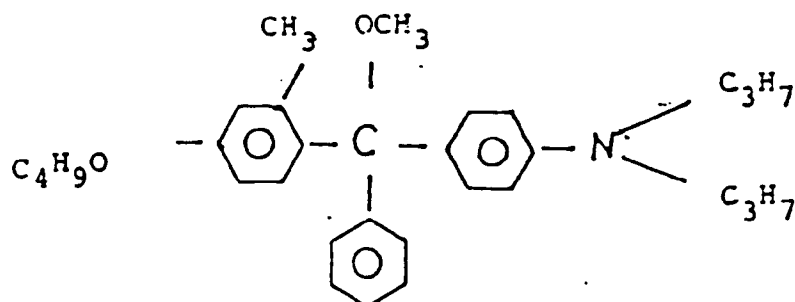
40

45



11. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Farbbildner der Formel

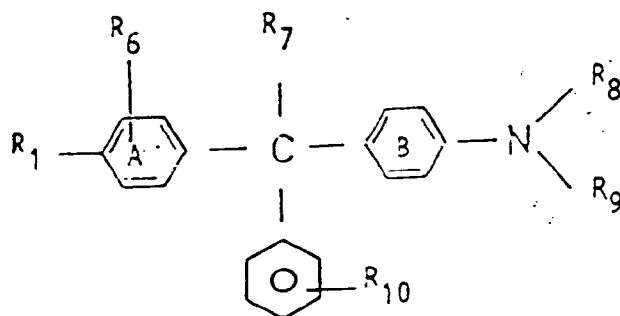
55



12. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das pflanzliche Öl: Olivenöl, Baumwollsaatöl, Maisöl, Sojaöl, Rizinusöl, Distelöl, Erdnußöl, Sonnenblumenöl, Kokosnußöl, Rapsöl, Sesamöl oder eine Mischung dieser Öle ist.
13. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das tierische Öl: Walöl, Spermoil, Fischöl oder eine Mischung dieser Öle ist.
14. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapselwände aus Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd oder Gelatine-Gummiarabikum gebildet sind.

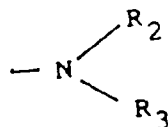
## Claims

1. Pressure-sensitive recording material having microcapsules that contain a colour former that is based on a triphenylmethane leuco dyestuff and is dissolved in a solvent, wherein the colour former is dissolved in a solvent of which at least 80 % by weight consists of vegetable oil, animal oil, white oil or spindle oil, and the microcapsules are formed from a wall material that is water-soluble before the microcapsule formation, and the colour former corresponds to the formula



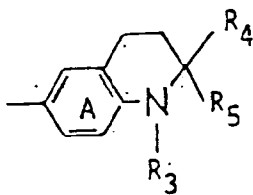
in which  
R<sub>1</sub>

represents a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy radical or a radical of the formula



R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>

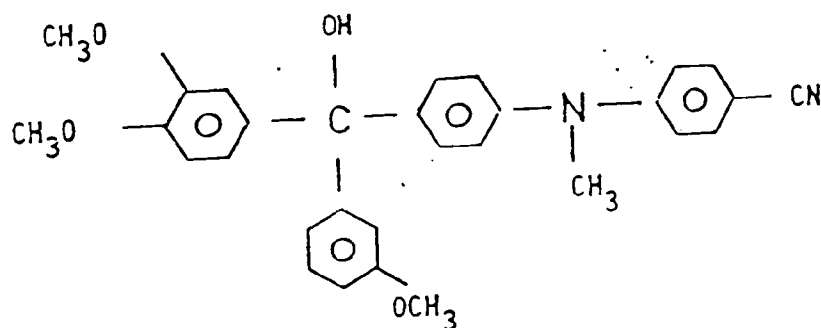
each represents, independently of the other, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl or aryl radical or R<sub>2</sub>, together with the ring A in the o-position to the nitrogen, completes a ring of the formula



5

- 10  $R_4$  and  $R_5$  are each  $C_1$ - $C_4$ -alkyl,  
 $R_6$  represents hydrogen,  $C_1$ - $C_4$ -alkyl or  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy,  
 $R_7$  represents hydroxy or  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy,  
 $R_8$  and  $R_9$  each represents, independently of the other, a  $C_1$ - $C_4$ -alkyl, aryl or cyano-substituted aryl radical and  
 15  $R_{10}$  represents hydrogen,  $C_1$ - $C_4$ -alkyl or  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy.

2. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula

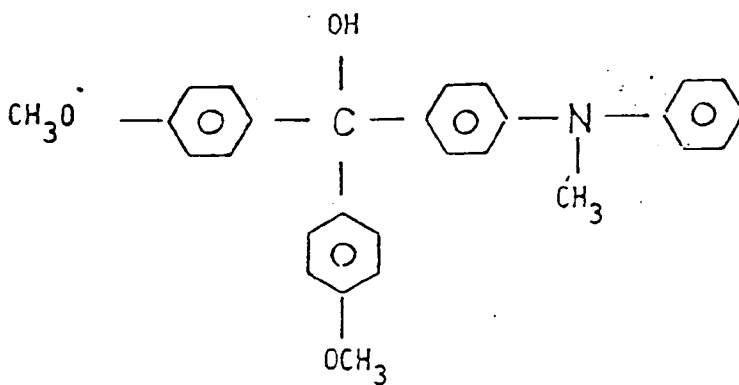


20

25

30

3. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula



35

40

45

4. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula

50

55

5

10

15

5. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula

20

25

30

6. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula

35

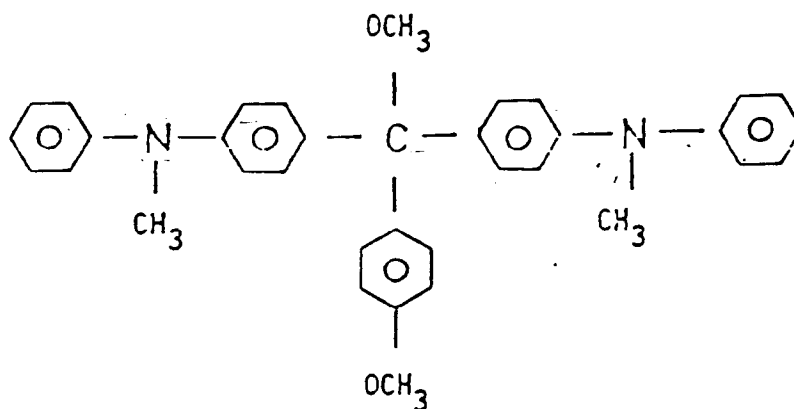
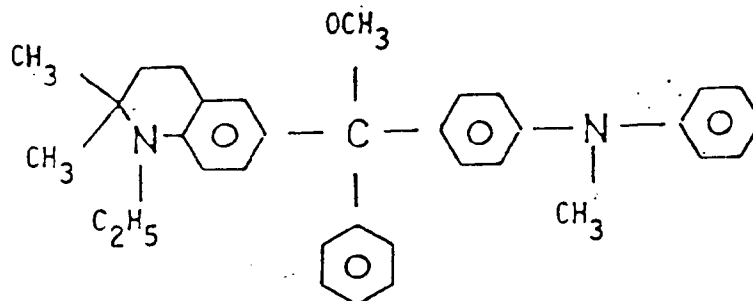
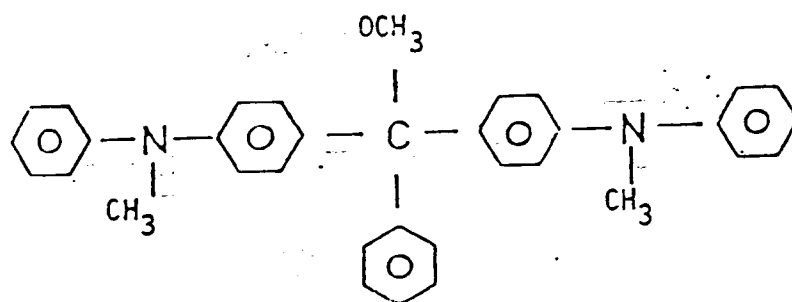
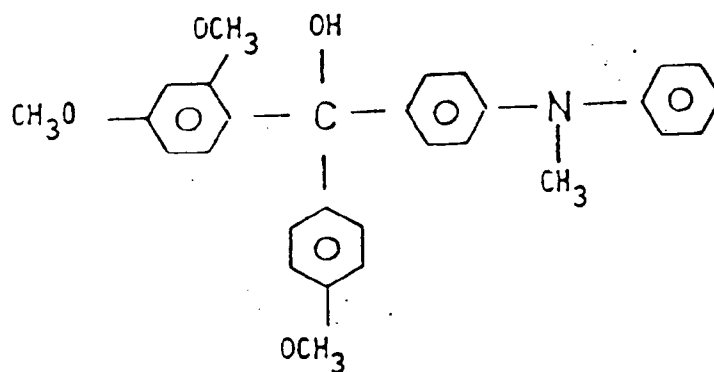
40

7. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula

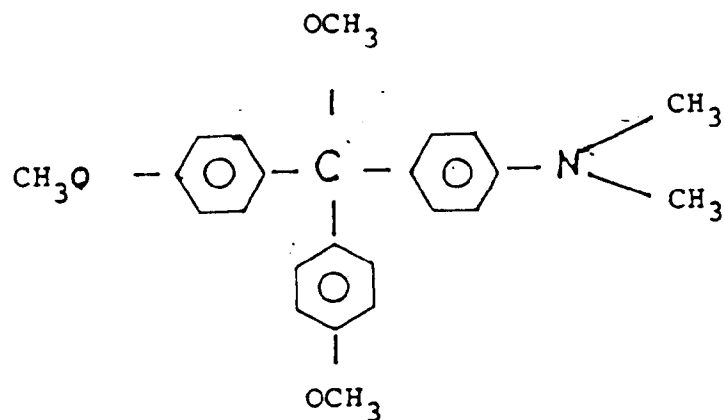
45

50

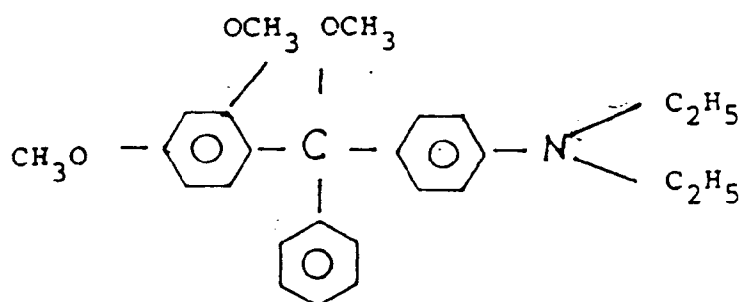
55



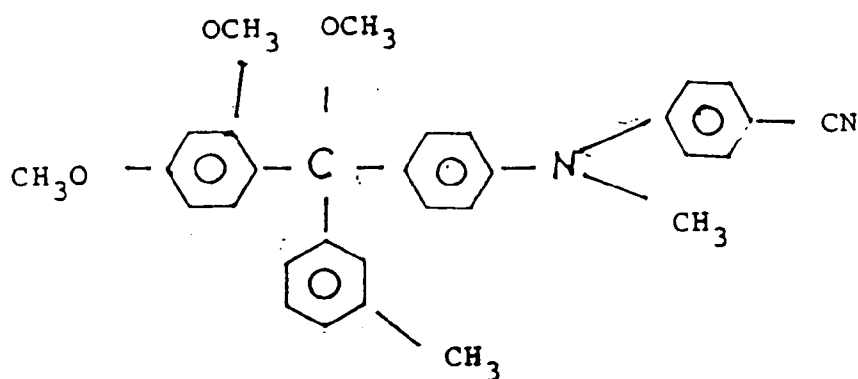
8. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula



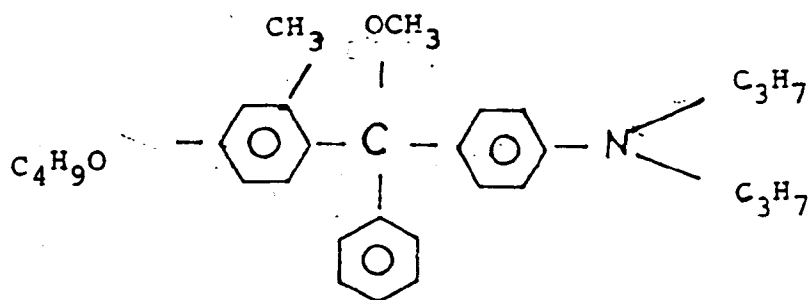
9. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula



10. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula



11. Pressure-sensitive recording material according to claim 1, characterised by a colour former of the formula



12. Pressure-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 11, characterised in that the

vegetable oil is olive oil, cottonseed oil, corn oil, soybean oil, castor oil, thistle oil, peanut oil, sunflower oil, coconut oil, rape oil, sesame oil or a mixture of those oils.

- 5 13. Pressure-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 11, characterised in that the animal oil is whale oil, sperm oil, fish oil or a mixture of those oils.
14. Pressure-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 13, characterised in that the microcapsule walls are formed from urea/formaldehyde, melamine/formaldehyde or gelatin/gum arabic.

10

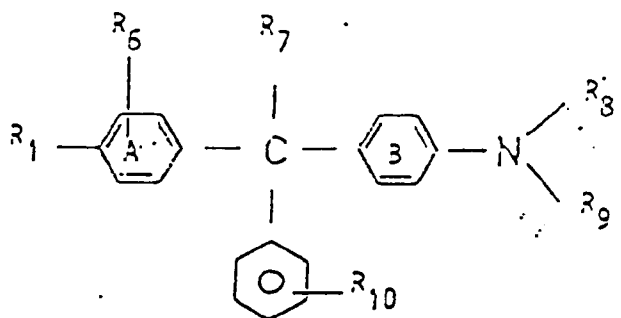
## Revendications

1. Matériau d'enregistrement sensible à la pression comportant des microcapsules qui renferment, dissous dans un solvant, un agent chromogène à base d'un leucodérivé de colorant triphénylméthane, dans lequel l'agent chromogène est dissous dans un solvant constitué au moins à 80 % en poids d'une huile végétale, d'une huile animale, d'huile blanche ou d'huile pour broches, et les microcapsules sont formées à partir d'un matériau enveloppe, qui est hydrosoluble avant la formation des microcapsules, et l'agent chromogène correspond à la formule :

20

25

30

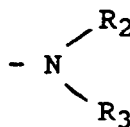


dans laquelle

R<sub>1</sub> représente un alcoxy en C<sub>1-4</sub> ou un reste de formule

35

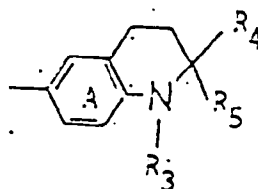
40



R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, indépendamment l'un de l'autre, représentent un alkyle en C<sub>1-4</sub> ou un aryle, ou bien R<sub>2</sub> forme avec le cycle A, par cyclisation en position ortho par rapport à l'azote un système cyclique de formule

45

50



dans laquelle R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont alkyle en C<sub>1-4</sub>,

R<sub>6</sub> est hydrogène, alkyle en C<sub>1-4</sub> ou alcoxy en C<sub>1-4</sub>,

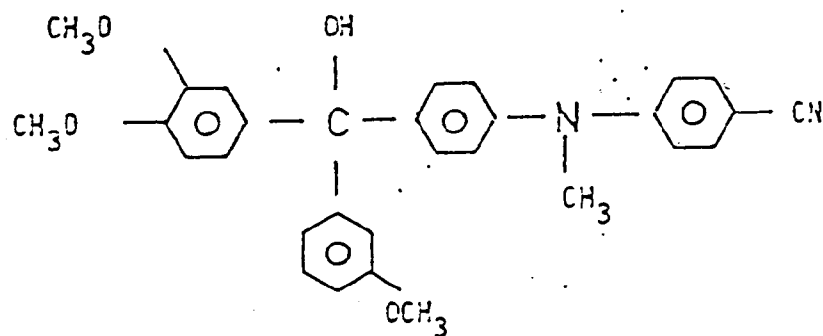
R<sub>7</sub> est hydroxy ou alcoxy en C<sub>1-4</sub>,

- 55 R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, indépendamment l'un de l'autre, représentent un alkyle en C<sub>1-4</sub>, un aryle ou un aryle substitué par cyano, et

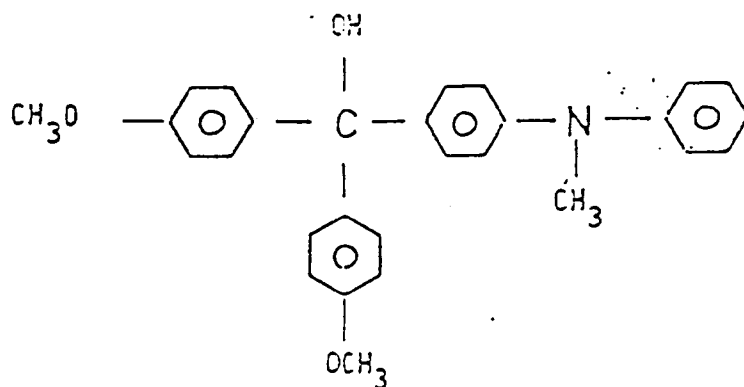
R<sub>10</sub> est hydrogène, alkyle en C<sub>1-4</sub> ou alcoxy en C<sub>1-4</sub>.

2. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, caractérisé par un agent chro-

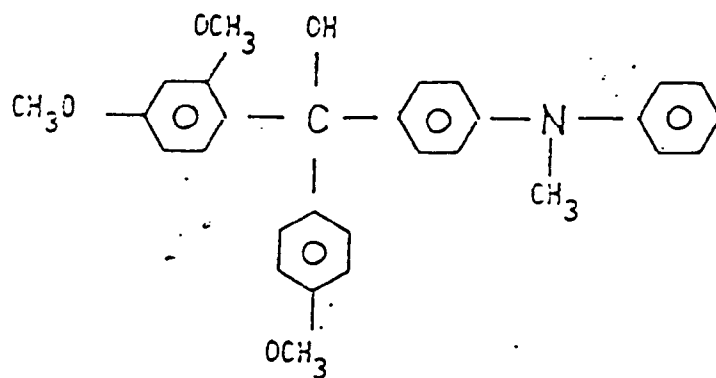
mogène de formule :



3. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, **caractérisé** par un agent chromogène de formule :



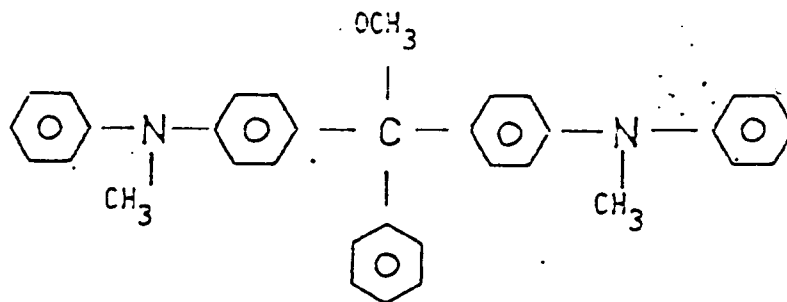
4. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, **caractérisé** par un agent chromogène de formule :



5. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, **caractérisé** par un agent chromogène de formule :

5

10

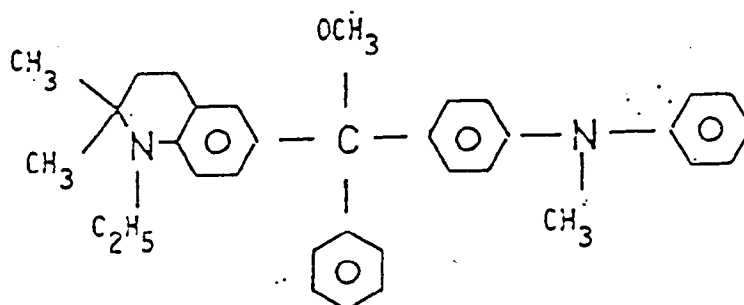


6. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, **caractérisé** par un agent chromogène de formule :

15

20

25

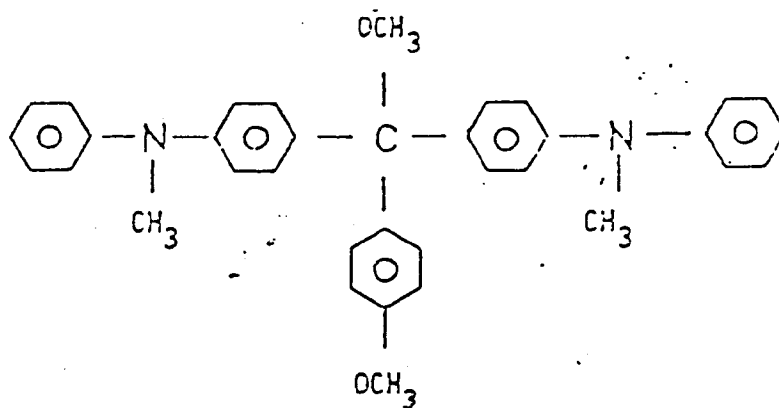


7. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, **caractérisé** par un agent chromogène de formule :

30

35

40

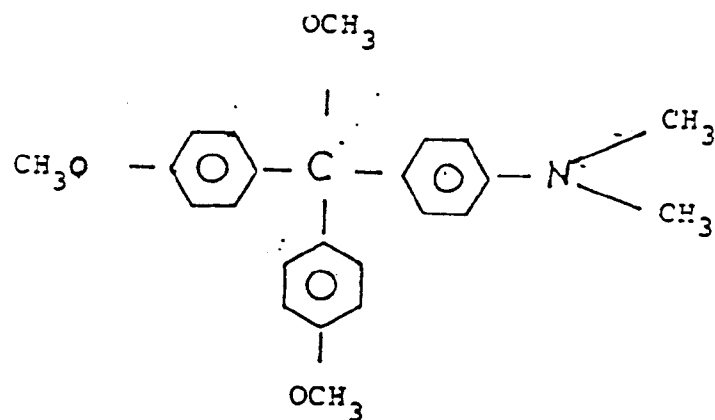


8. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, **caractérisé** par un agent chromogène de formule :

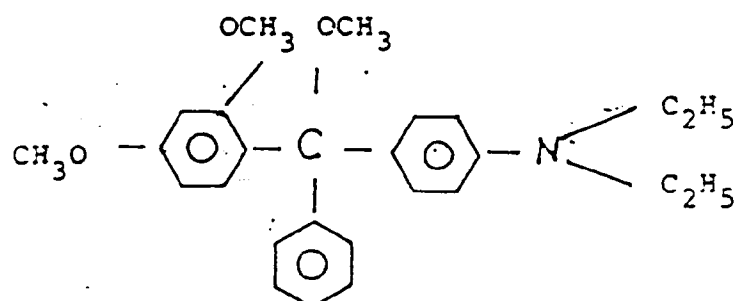
45

50

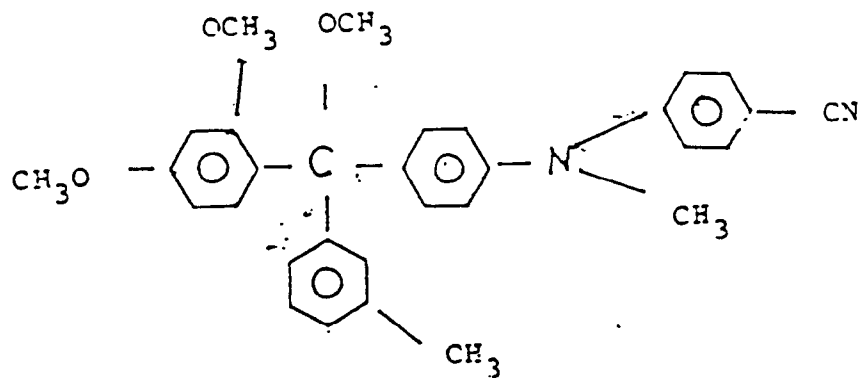
55



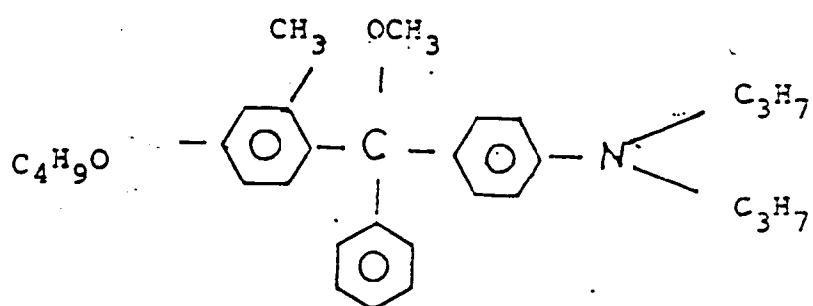
9. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, **caractérisé** par un agent chromogène de formule :



10. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, **caractérisé** par un agent chromogène de formule :



11. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, selon la revendication 1, **caractérisé** par un agent chromogène de formule :



- 5
12. Matériau d'enregistrement sensible à la pression selon une des revendications 1 à 11, **caractérisé** en ce que l'huile végétale est une huile d'olives, de graines de coton, de maïs, de soja, de ricin, de chardon, d'arachides, de tournesol, de coprah, de colza, de sésame, ou un mélange de ces huiles.
- 10
13. Matériau d'enregistrement sensible à la pression selon une des revendications 1 à 11, **caractérisé** en ce que l'huile animale est une huile de baleine, de cachalot, de poisson, ou un mélange de ces huiles.
14. Matériau d'enregistrement sensible à la pression selon une des revendications 1 à 13, **caractérisé** en ce que les parois des microcapsules sont formées d'urée-formaldéhyde, de mélamine-formaldéhyde ou de gélatine-gomme arabique.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55