

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 271 081
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87118246.5

51

Int. Cl.4: **B41M 5/12**

22

Anmeldetag: 09.12.87

30

Priorität: 10.12.86 JP 294509/86

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.88 Patentblatt 88/24

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI SE

71

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

72

Erfinder: **Umeda, Hiroaki Central Research
Laboratory**
**JUJO PAPER CO., LTD. No. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)**
Erfinder: **Suzuki, Mamoru Central Research
Laboratory**
**JUJO PAPER CO., LTD. No. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)**
Erfinder: **Hasegawa, Akira Central Research
Laboratory**
**JUJO PAPER CO., LTD. No. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)**
Erfinder: **Hata, Kunio Central Research
Laboratory**
**JUJO PAPER CO., LTD. No. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)**

74

Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al**
**Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach &
Partner Sternwartstrasse 4 Postfach 86 06 49
D-8000 München 86(DE)**

54

Farbentwicklungsmittel für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter und Aufzeichnungsblätter, die dieses Mittel enthalten.

57

Es wird ein Farbentwicklungsmittel für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter beschrieben, das ein Reaktionsprodukt aus einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls enthält.

Das Farbentwicklungsblatt, das dieses Farbentwicklungsmittel enthält, weist sowohl eine überlegene Farbentwicklungsgeschwindigkeit, als auch eine verbesserte Lichtechtheit auf, unter Beibehaltung einer überlegenen Beständigkeit gegenüber Licht, Gasen usw. und der Chemikalienbeständigkeit des Bildes.

EP 0 271 081 A2

Farbentwicklungsmittel für druckempfindliche
Aufzeichnungsblätter und Aufzeichnungsblätter,
die dieses Mittel enthalten.

Die Erfindung betrifft ein Farbentwicklungsmittel für
druckempfindliche Aufzeichnungsblätter mit verbesserter
Farbentwicklungsfähigkeit und Lichteinheit und Aufzeichnungs-
blätter, die dieses Mittel enthalten.

Elektronenakzeptierende Farbentwicklungsmittel
sind bekannt. Typische Farbentwicklungsmittel sind
anorganische feste Säuren, wie aktivierter Ton, Attapulgit
usw. (in USP 2712507 beschrieben); substituierte Phenole und
Diphenole (in der japanischen Patentpublikation 9309/1965
beschrieben); p-subst.-Phenol-Formaldehydpolymere (in der
japanischen Patentpublikation 20144/1967 beschrieben);
Metallsalze aromatischer Carbonsäuren (in den japanischen
Patentpublikationen 10856/1974 und 1327/1977 usw.
beschrieben); 2,2'-bis-Phenolsulfonverbindungen (in JP-OS 10
6313/1979 usw. beschrieben).

Diese bekannten Farbentwicklungsmittel haben sowohl Vorteile als auch Nachteile. Beispielsweise haben anorganische feste Säuren den Vorteil, daß sie kostengünstig und von schneller Farbentwicklung sind, aber den Nachteil, daß die Farbentwicklungsfähigkeit beim Lagern leidet, z.B. wegen der Aufnahme von Gasen und Feuchtigkeit aus der Atmosphäre, und daß das Bild verblaßt und eine Farbänderung beim Einwirken von Sonnen- und Fluoreszenzlicht erfolgt. Die substituierten Phenole weisen ungenügende Farbentwicklung und schlechte Bilddichte auf. Die p-subst.-Phenolformaldehydpolymere (beispielsweise p-Phenylphenolnovolakharz) ergeben gute Farbentwicklung, haben aber den Nachteil, daß das Blatt bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht oder beim Lagern vergilbt, wegen der Einwirkung der Gase der Atmosphäre. Die Metallsalze aromatischer Carbonsäuren weisen als Vorteile gute Beständigkeit des gefärbten Bildes und überlegene Vergilbungsbeständigkeit gegenüber Licht, Gasen usw., aber als Nachteil unzureichende Farbentwicklungsfähigkeit und ungenügende Beständigkeit des gefärbten Bildes gegenüber Wasser oder Weichmacher auf. Diese Eigenschaften treten bei den Farbentwicklungsblättern oft auf.

Die Erfinder haben in der japanischen Patentanmeldung Nr. 159540/1985 ein Farbentwicklungsblatt, das als ein neues

Farbentwicklungsmittel ein mehrwertiges Metallsalz eines carboxylierten Terpenphenolharzes enthält, vorgeschlagen, damit die Vergilbungsbeständigkeit gegenüber Gasen der Atmosphäre und Licht, und die Farbtonänderung und Verblassung des gefärbten Bildes durch Chemikalien, wie Weichmacher usw., verbessert werden.

Aber sowohl das Farbentwicklungsmittel als auch das Farbentwicklungsblatt, das unter Verwendung des mehrwertigen Metallsalzes eines carboxylierten Terpenphenolharzes erhalten wurde, sind nicht völlig befriedigend in der Lichteinheit und der Farbentwicklungsfähigkeit, insbesondere der Farbentwicklungsgeschwindigkeit.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Farbentwicklungsmittel für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter und eine Farbentwicklungsschicht zu schaffen, die in der Lichteinheitsbeständigkeit und der Farbentwicklungsfähigkeit überlegen sind.

Die Erfinder haben viele Untersuchungen angestellt und schließlich folgendes gefunden. Das Farbentwicklungsmittel für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter, bei dem ein Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenolharz,

einer aromatischen Carbonsäure und einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls verwendet wird, weist eine überlegene Farbentwicklungsfähigkeit, insbesondere eine bessere Farbentwicklungsgeschwindigkeit, und eine erheblich verbesserte Lichtechtheit des Bildes auf.

Nähere Beschreibung der Erfindung:

Im allgemeinen wird das carboxylierte Terpenphenolharz, wie in der japanischen Patentanmeldung Nr. 159540/1985 beschrieben wurde, nach folgendem Verfahren hergestellt.

Die Additionsreaktion von zyklischem Monoterpen und Phenol wird in einem Erdölkohlenwasserstoff-Lösungsmittel in Gegenwart von einem sauren Katalysator, beispielsweise Aluminiumtrichlorid, Bortrifluorid, Schwefelsäure, Polyphosphorsäure usw., durchgeführt, wobei man ein Kondensationsprodukt erhält. Typische Beispiele für das zyklische Monoterpen sind Pinen, Limonen, Terpinolen, Menthadien, Gummi-Terpentinöl, das als Hauptbestandteil α -Limonen enthält, Dipenten, das als Hauptbestandteil α -Limonen enthält, und so weiter. Typische Beispiele für das Phenol sind Monophenole, beispielsweise Carbonsäure, Alkylphenol, Alkoxyphenol, ("Alk" vorzugsweise C_1-C_4) halogeniertes Phenol usw.; und mehrwertige Phenole, beispielsweise Resorcin, Brenzcatechin usw. Typische

Beispiele für Erdölkohlenwasserstoff-Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Xylol, n-Hexan, n-Heptan, halogenierte Lösungsmittel, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Trichloräthan, Brombenzol und dergleichen. Das Kondensationsprodukt wird durch Zugabe von Alkalimetall, Alkalimetallhydroxid oder -carbonat — alkalisch gemacht und wird unter Einleitung von Kohlendioxidgas bei 140-180 °C und 5-30 atm. in einem Autoklav behandelt (Kolbe-Schmitt-Reaktion), wobei die Carboxygruppe in das Kondensationsprodukt eingeführt wird.

Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt ausgewaschen, um das nicht umgesetzte Material zu beseitigen. Dann wird das Produkt mit einer verdünnten alkalischen wässrigen Lösung extrahiert und dann neutralisiert, wobei das carboxylierte Terpenphenolharz ausgeschieden wird. Das erhaltene Harz wird filtriert und ausgewaschen, um das gereinigte carboxylierte Terpenphenolharz zu gewinnen. Die aromatische Carbonsäure (monozyklisch oder polyzyklisch) ist diejenige, bei der die Carboxygruppe direkt an den Ring gebunden ist.

Typische Beispiele für die aromatische Carbonsäure sind:

Benzoessäure, p-Hydroxybenzoessäure, Chlorbenzoessäure, Brombenzoessäure, Nitrobenzoessäure, Methoxybenzoessäure, Athoxybenzoessäure, Toluylsäure, Äthylbenzoessäure, p-n-Propylbenzoessäure, p-Isopropylbenzoessäure, 3-Methyl-4-hydroxybenzoessäure, 3-Äthyl-4-hydroxybenzoessäure, 3-Methoxy-4-hydroxybenzoessäure, p-tert.-Butylbenzoessäure, o-Benzoylbenzoessäure, p-Cyclohexylbenzoessäure, Salicylsäure, 3-Methyl-5-tert.-butylsalicylsäure, 3,5-Ditertiär-butylsalicylsäure, 5-Nonylsalicylsäure, 5-Cyclohexylsalicylsäure, 3-Cyclohexylsalicylsäure, 3,5-Diamylsalicylsäure, Kresotinsäure, 5-Nonylsalicylsäure, 5-Cumylsalicylsäure, 3-Phenylsalicylsäure, 3-5-sek.-Butylsalicylsäure, 2,4-Dihydroxybenzoessäure, 2,5-Dihydroxybenzoessäure, Gallussäure, Naphthoesäure, Phthalsäuremonobenzylester, Phthalsäuremonocyclohexylester, Salicylo-salicylsäure, 3-tert.-Butyl-5- α -methylbenzylsalicylsäure, 3,5-Di(α -methylbenzyl)salicylsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Diphensäure, Naphthalindicarbonsäure, Naphthalsäure und so weiter.

Von diesen Carbonsäuren sind die Monocarbonsäuren bevorzugt.

Das Verhältnis von Terpenphenolharz zu aromatischer Carbonsäure ist nicht besonders beschränkt. Die aromatische Carbonsäure liegt meistens in vergleichbarer Äquivalenz vor,

vorzugsweise sind es 5-50 Äquivalent-%, bezogen auf das carboxylierte Terpenphenolharz. Mit weniger als 5 Äquivalent-% nimmt der Verbesserungseffekt der Farbentwicklungsgeschwindigkeit ab, und mit mehr als 50 Äquivalent-% besteht eine Neigung, daß die Wasserdispersion schlechter wird.

Typische Beispiele für die Verbindung des mehrwertigen Metalls sind Oxide, Halogenide, Carbonate, Sulfate, Nitrate, Azetate, Formate, Oxalate, Benzoate, Acetylacetate und Salicylate von Magnesium, Aluminium, Cadmium, Calcium, Titanium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Vanadium usw.; Magnesium-, Aluminium- und Zinkverbindungen sind bevorzugt; Zinkverbindungen sind am stärksten bevorzugt.

Das Reaktionsprodukt aus dem obigen carboxylierten Terpenphenolharz, der aromatischen Carbonsäure und der Verbindung des mehrwertigen Metalls (es wird als kombiniertes mehrwertiges Metallsalz bezeichnet) wird hergestellt, indem man das carboxylierte Terpenphenolharz, die aromatische Carbonsäure und die Verbindung des mehrwertigen Metalls gleichmäßig vermischt und dann miteinander reagieren läßt, oder indem man zwei von drei der obigen Bestandteile vermischt und dann mit dem anderen

Bestandteil reagieren läßt.

Die gleichmäßige Vermischung wird dadurch erreicht, daß diese Bestandteile unter Umrühren in einem Lösungsmittel gelöst werden oder unter Erhitzen geschmolzen werden oder nach anderen Verfahren behandelt werden.

Typische Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind alkalische wässrige Lösungen, beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat usw.; und organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohol, Aceton usw.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen kombinierten mehrwertigen Metallsalzes kann man z.B. wie folgt vorgehen: Die benötigte Menge von dem carboxylierten Terpenphenolharz und der aromatischen Carbonsäure wird zu einer Natriumhydroxid enthaltenden Methanollösung hinzugefügt, dann wird sie unter Umrühren gleichmäßig in dieser Lösung aufgelöst, und die erhaltene Lösung wird bis auf etwa 50 °C erhitzt.

Anschließend wird die wässrige Lösung oder die Methanollösung der mehrwertigen Metallverbindung beispielsweise Zinkchloridverbindung, langsam unter Umrühren zu der erhitzten Lösung zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt,

und das Reaktionsprodukt wird gegebenenfalls ausgewaschen, neutralisiert und extrahiert, um das kombinierte mehrwertige Metallsalz zu erhalten.

Die Herstellung des kombinierten mehrwertigen Metallsalzes durch Verschmelzen wird wie folgt gemacht. Die gewünschte Menge von dem carboxylierten Terpenphenolharz und der aromatischen Carbonsäure wird unter Umrühren in einem Glasgefäß bei 100-200 °C geschmolzen und eine gleichmäßige Schmelze gebildet. Zu der Schmelze gibt man Ammoniumsalz, beispielsweise Ammoniumcarbonat, und eine mehrwertige Metallverbindung, beispielsweise Zinkoxid, Aluminiumchlorid usw., allmählich hinzu und läßt unter Umrühren ausreagieren. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das erzielte kombinierte mehrwertige Metallsalz gewonnen.

Das erhaltene kombinierte mehrwertige Metallsalz ist ein neues Farbentwicklungsmittel, das unter Beibehaltung der Vorteile des carboxylierten Terpenphenolharzes, d.h. unter Beibehaltung der besseren Vergilbungsbeständigkeit gegenüber Gasen der Atmosphäre und der überlegenen Weichmachbeständigkeit des Bildes, eine verbesserte Farbentwicklungsgeschwindigkeit und eine bessere Lichtechtheit aufweist. Das

erfindungsgemäße kombinierte mehrwertige Metallsalz weist als Farbentwicklungsmittel allein ausreichend überlegene Eigenschaften auf. Es kann in Mischung mit einem anderen Farbentwicklungsmittel, beispielsweise einer anorganischen festen Säure wie aktiviertem Ton, Phenolformaldehyd-novolakharz, substituiertem Phenolharz, einem Metallsalz davon oder einem Metallsalz einer aromatischen Carbonsäure usw. verwendet werden.

Das erfindungsgemäße kombinierte mehrwertige Metallsalz findet Verwendung auf allen Gebieten im Zusammenhang mit druckempfindlichen Aufzeichnungsblättern. Derartige Beispiele sind: druckempfindliche Aufzeichnungsblätter, wie mittleres Blatt, unteres Blatt, Einzel-Aufzeichnungsblatt usw., bei denen das erfindungsgemäße kombinierte mehrwertige Metallsalz auf das Trägermaterial als Schicht aufgetragen oder in das Trägermaterial gemischt wird; Prüfungsmittel für den Leukofarbstoff nach dem Lösen in einem organischen Lösungsmittel; Spot-Druckfarben in Mischung mit einem Wachs; druckempfindliche Farbe, bei der das Farbentwicklungsmittel und/oder den Leukofarbstoff enthaltende Mikrokapseln verwendet werden.

Das Farbentwicklungsblatt, das das erfindungsgemäße

Farbentwicklungsmittel enthält, wird in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch:

- (a) Auftragen der wäßrigen Streichmasse auf das Trägermaterial, wobei eine wäßrige Suspension des Farbentwicklungsmittels verwendet wird.
- (b) Zugabe des Farbentwicklungsmittels zu dem Stoff bei der Papierherstellung.
- (c) Auftragen des Farbentwicklungsmittels, das in einem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert ist, auf das Trägermaterial.

Die erfindungsgemäße Streichmasse wird hergestellt, indem man Kaolintonerde, Calciumcarbonat, Behandlungsstärke, Polyvinylalkohol, synthetischen oder natürlichen Latex usw. mischt und der Mischung geeignete Viskosität und Streichfähigkeit verleiht. Es ist vorteilhaft, 10-70 Gew.-% Farbentwicklungsmittel, bezogen auf den Gesamtfeststoff in der Streichmasse, zu verwenden. Mit weniger als 10 Gew.-% Farbentwicklungsmittel ist die Farbentwicklungsfähigkeit ungenügend, mit mehr als 70 Gew.-% Farbentwicklungsmittel verschlechtern sich dagegen die Oberflächeneigenschaften des Farbentwicklungsblattes.

Weiter ist es vorteilhaft, die Farbentwicklungsschicht auf einen Träger in einer Streichmassemenge von mindestens 0,5 g/m², vorzugsweise 1,0-10,0 g/m², aufzutragen.

Das erfindungsgemäße Farbentwicklungsmittel ist geeignet für viele bekannte Farbstoffe, die bei druckempfindlichen Aufzeichnungsblättern verwendet werden.

Beispiele für typische druckempfindliche Farbstoffe sind:

Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, wie Kristallviolett-lacton, Malachitgrünlacton, 3-Dimethylaminotriphenylmethan-phthalid usw.;

Farbstoffe der Fluoranreihe, wie 3,6-Dimethoxyfluoran, 3-N-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran, 3-Diäthylamino-6-methyl-7-chlorfluoran, 1,2-Benzo-6-dimethylaminofluoran, 1,2-Benzo-(2'-diäthylamino)-6-diäthylamino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-dibenzylamino-fluoran, 3-Diäthylamino-6-methyl-7-dibenzylamino-fluoran, 3-Diäthylamino-5-methyl-7-dibenzylamino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-anilino-fluoran, 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-(o-acethyl)anilino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-piperidino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-pyrrolidino-fluoran usw.;

Farbstoffe der Spiropyranreihe, wie Spiro (3-methylchromen-

2,2'-7'-diäthylaminochromen), Spiro (3-methylchromen-2,2'-7'-dibenzylaminochromen), 6',8'-Dichlor-1,3,3-trimethyl-indolino-benzospiropyran, 1,3,3-Trimethyl-6'-nitro-spiro(indolin)-2,2'-2'H chromen, Spiro (1,3,3-trimethylindolin-2,3'-8'-bromonaphtho (2,1-b) pyran, Spiro (3-methyl-benzo (5,6-a) chromen-2,2'-7'-diäthylaminochromen usw.;

Farbstoffe der Phenothiazinreihe, wie 3-Diäthylamino-7 (N-methylanilino)-10-benzoylphenoxazin, 3,7-Bis- (dimethylamino)-10-benzoylphenolthiazin, 10-(3', 4', 5'-Trimethoxy-benzoyl)-3,7-bis(dimethylamino)-phenothiazin usw.;

Farbstoffe der Azaphthalidreihe, wie 3-(4-diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)7-azaphthalid usw., Farbstoffe der Indolreihe, wie 3,3-Bis(1-octyl-2-methyl-indol 3-yl)phthalid usw., und Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, wie N-Butyl-3(bis-(4-(N-methylanilino)phenyl)methyl) carbazol usw.

Die Ursache für sowohl die überlegene Farbentwicklungsfähigkeit, besonders die verbesserte Farbentwicklungsgeschwindigkeit, als auch die überlegene Lichtechtheit des Bildes bei Verwendung des erfindungsgemäßen kombinierten mehrwertigen Metallsalzes eines carboxylierten Terpenphen-

olharzes ist unklar. Man vermutet jedoch, das das bekannte carboxylierte Terpenphenolharz die

Struktur einer monobasischen oder einer dibasischen Säure hat, und daß bei der Umsetzung mit einer mehrwertigen Metallverbindung die Carboxylgruppen nur schwer vollständig an das mehrwertige Metallsalz gelangen und ein Teil der Carboxylgruppen frei vorhanden ist.

Daher wird die Löslichkeit des Produkts im Kapselöl ein bißchen erniedrigt, so daß die Farbentwicklungsgeschwindigkeit geringer und die Lichtechtheit des Bildes wegen der Bildung einer instabilen Verbindung bei der Umsetzung mit dem Leukofarbstoff ein bißchen erniedrigt wird.

Dagegen führt die Umsetzung des Gemisches von dem erfindungsgemäßen carboxylierten Terpenphenolharz und der aromatischen Carbonsäure mit einer mehrwertigen Metallverbindung zu der Bildung des kombinierten mehrwertigen Salzes, wobei eine starke Bindung durch ein Metall zwischen zwei Carboxylgruppen von verschiedenen Carbonsäuren gebildet wird.

Weiter bilden die endständigen Carboxylgruppen im Harz bei der Umsetzung leicht die mehrwertigen Metallsalze, und die Zahl der freien Carbo-

xylgruppen wird erheblich erniedrigt. Daher wird das obige Problem vermutlich gelöst.

(Beispiele)

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiel näher erläutert, sie sollen die Erfindung nicht einschränken. "Teile" und "Prozent" sind Gewichtsteile und Gewicht %, solange nichts anderes angegeben ist.

(Beispiel 1)

Synthese des carboxylierten Terpenphenolharzes

1-(1): 980 g (10 Mol) Carbolsäure (Phenol) wurden in 2000 ml Toluol gelöst und 56,8 g des Äthylätherkomplexes von Bortrifluorid wurden zugegeben. Die Temperatur wurde auf unter 20 °C eingestellt. α -Pinen, von Arakawa Chemical Co. hergestellt, wurde etwa 2 Stunden bei einer Temperatur tiefer als 20 °C zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die resultierende Lösung erwärmt und 8 Stunden bei 35 - 40 °C gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde die organische Schicht durch Dekantieren abgetrennt, und

die verbleibende Schicht mit Wasser behandelt, um den Katalysator zu zersetzen. Das darin noch enthaltene Reaktionsprodukt wurde mit Isopropyläther extrahiert und mit der organischen Schicht vereinigt. Das vereinigte Produkt wurde mit Wasser ausgewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel und nicht umgesetzte Produkte wurden durch Destillation unter Vakuum bei 180 - 200 °C entfernt. Der nicht umgesetzte Teil der Carbonsäure und des Terpenöls wurde durch Wasserdampfdestillation entfernt, wobei man 1400 g Terpenphenolharz erhielt. Das Terpenphenolharz wurde in 2000 ml Xylol gelöst und in einen Autoklaven von 500 ml Inhalt gegeben. 77 g metallisches Natrium wurden zu dieser Lösung gegeben, auf 150 °C erhitzt und eine Stunde umgerührt. Danach wurde Kohlendioxydgas in den Autoklaven bis auf einen Druck von 40 kg/m² eingeführt. Die Reaktion wurde 2 Stunden lang fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Schicht entfernt, und die Wasserschicht mit Salzsäure neutralisiert, mit Isopropyläther extrahiert, weiter mit Wasser ausgewaschen und mit Natriumsulfatanhydrid entwässert. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt, wobei man 1300 g festes car-

boxyliertes Terpenphenolharz erhielt. Die Säurezahl des Terpenphenolharzes war 230, sie wurde nach dem japanischen Standardverfahren JIS-K0070 in Lösung in einem Gemisch von Toluol und Äthanol bestimmt.

Synthese des kombinierten mehrwertigen Metallsalzes:

100 Teile des erhaltenen carboxylierten Terpenphenolharzes, 20 Teile Benzoesäure und 15 Teile pulverisiertes Natriumhydroxid wurden in ein Glasgefäß gegeben und in 500 ml Methanol gelöst.

Diese Lösung wurde auf 50 - 55 °C erwärmt. 100 ml Methanollösung, die 7,5 Teile Zinkchlorid enthielt, wurden dann langsam zugetropft.

Die Reaktion wurde eine Stunde lang bei 50 °C unter Umrühren fortgesetzt, und das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt, wobei man einen blaßgelben schaumförmigen Festkörper erhielt. Nach genügender Trocknung und Pulverisierung des Festkörpers erhielt man das kombinierte Zinksalz mit einem Schmelzpunkt von 145 - 150 °C (es wurde als Verbindung Nr. 1 bezeichnet).

Herstellung eines Farbentwicklungsblattes:

Unter Verwendung der Verbindung Nr. 1 wurde eine

Suspension aus einem Farbentwicklungsmittel der folgenden Rezeptur mit Hilfe einer Sandmühle hergestellt.

Farbentwicklungsmittel	24,5 Gew.-Teile
Natriumpolyacrylat	2,5 Gew.-Teile
Wasser	43,0 Gew.-Teile

Eine Beschichtungszusammensetzung der folgenden Rezeptur wurde unter Verwendung der obigen Suspension hergestellt.

Suspension	40 Gew.-Teile
Calciumcarbonat	100 Gew.-Teile
Styrol-Butadienlatex	
(Konzentration: 40 %)	15 Gew.-Teile
Oxidierter Stärke	15 Gew.-Teile

Die Beschichtungszusammensetzung wurde auf ein Blatt feines Papier aufgetragen und so getrocknet, daß die Menge der aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung nach dem Trocknen 6 g/m² betrug. Man erhielt ein Farbentwicklungsblatt.

Herstellung eines Übertragungsblattes

Ein Übertragungsblatt, bei dem die den druckempfindlichen Farbstoff enthaltenden Mikrokapseln auf ein Blatt feines Papier aufgetragen wurden, wurde wie unten beschrieben hergestellt.

Zunächst wurde ein Ölgemisch von Alkyldiphenyläthan (Handelsname: Hisol SAS 296, von Nisseki Kogaku Co. hergestellt) und Diisopropylnaphthalin (Handelsname KMC-113, von Kureka Kogaku Co. hergestellt) im Gewichtsverhältnis von 1:1 vorbereitet. Als einzukapselnde Kernsubstanz wurde (a) ein Öl eines eine blaue Farbe entwickelnden druckempfindlichen Farbstoffs hergestellt, indem man 3 % Kristallviolett-lacton und 1 % Benzoylleucomethylenblau in dem Ölgemisch auflöste, und (b) ein Öl eines eine schwarze Farbe entwickelnden druckempfindlichen Farbstoffs wurde hergestellt, indem man 5 % 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 1 % 3-Diäthylamino-6-methyl-7-diphenylmethylaminofluoran und 0,5 % 3-Diäthylamino-6-methyl-7-Chlorfluoran in dem Ölgemisch auflöste.

180 Teile jedes dieser Öle (a) und (b) druckempfindlicher Farbstoffe wurden zu der obigen wässrigen Lösung gegeben und bis zur durchschnittlichen Teilchengröße von 4 Mikron emulgiert. Anschließend wurden

27 Teile einer 37%igen wässrigen Formaldehydlösung auf 55 °C erhitzt, 2 Stunden lang bei 55 °C unter Bildung der Kapselwand umgesetzt und mit einer 28%igen wässrigen Ammoniaklösung bis zum pH-Wert von 7,5 versetzt. Auf diese Weise erhielt man zwei Kapselschlämme mit druckempfindliche Farbstoffe enthaltenden Mikrokapseln.

180 Teile Kapselschlamm, 35 Teile Weizenstärke und 85 Teile einer 8%igen wässrigen oxidierten Stärkelösung wurden vermischt, um eine Beschichtungsmasse herzustellen. Die Beschichtungsmasse wurde in einer Beschichtungsmenge von 4,5 g/m² auf ein Basispapier von 45 g/m² aufgetragen und getrocknet. Auf diese Weise wurden zwei Übertragungsblätter, d.h. (A) ein eine blaue Farbe entwickelndes Übertragungspapier und (B) ein eine schwarze Farbe entwickelndes Übertragungspapier hergestellt.

Bewertung des Farbentwicklungsblattes :

Jedes der zwei Übertragungsblätter und ein Farbentwicklungsblatt, bei dem die durch das oben beschriebene Verfahren hergestellte Verbindung Nr. 1 verwendet wurde, werden aufeinander gelegt, so daß sich eine

Farbe bildet.

Die Farbentwicklungsgeschwindigkeit, Farbentwicklungsintensität und Lichtechtheit der Blätter wurden gemessen, und die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

1) Farbentwicklungsgeschwindigkeit und Endfarbentwicklungsintensität

Ein CB-Blatt, bei dem ein Träger mit einen druckempfindlichen Farbstoff enthaltenden Mikrokapseln beschichtet ist, und ein Farbentwicklungsblatt, bei dem ein Träger mit einem Farbentwicklungsmittel beschichtet ist, werden so gelegt, daß sich die beschichteten Oberflächen der Blätter gegenseitig berühren. Mit dem Rasterplatte-Rollkalandrierapparat wird ein Farbbild erzeugt. Der Reflexionsgrad des Blattes wird mit einem Hunter-Reflektometer (D-Typ; von Toyo Seiki Co.) unter Verwendung eines bernsteinfarbenen Filters gemessen. Aus dem Reflexionsgrad I_0 vor der Farbentwicklung, dem Reflexionsgrad I_1 von 10 Sekunden nach der Farbentwicklung bzw. dem Reflexionsgrad I_2 von 24 Stunden nach der Farbentwicklung wird die Farbentwicklungsgeschwindigkeit (J_1 bzw. J_2) berechnet. Die Bilddichte bei 10

Sekunden nach der Farbentwicklung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$J_1 = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \times 100 (\%)$$

Und die Farbentwicklungsgeschwindigkeit nach 24 Stunden bzw. die Intensität der endgültigen Farbentwicklung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$J_2 = \frac{I_0 - I_2}{I_0} \times 100 (\%)$$

Höhere Farbentwicklungsgeschwindigkeit und Intensität der endgültigen Farbentwicklung sind erwünscht.

4) Lichtechtheit

Die gefärbte Oberfläche des Bildes von 24 Stunden nach der Farbentwicklung, die gemäß dem in (1) beschriebenen Verfahren erzeugt wurde, wird mit einem Fade-O-Meter 6 Stunden bestrahlt. Der Reflexionsgrad I_3 nach der Bestrahlung wird in der gleichen Weise wie in dem Prüfungsverfahren (1) gemessen. Die Farbentwicklungintensität J_3 nach der Bestrahlung wird nach der folgen-

den Gleichung berechnet

$$J_2 = \frac{I_0 - I_2}{I_0} \times 100 (\%)$$

Aus der Farbentwicklungsintensität J_2 vor der Bestrahlung und der Farbentwicklungsintensität J_3 nach der Bestrahlung wird die Lichtechtheit H_1 wie folgt berechnet.

$$H_1 = \frac{J_3}{J_2} \times 100 (\%)$$

Höhere Lichtechtheit ist erwünscht.

(Beispiel 2)

Man erhielt das carboxylierte Terpenphenolharz mit einer Säurezahl von 253 in gleicher Weise wie im Beispiel 1, wobei als Rohmaterialien Limonen und Carbonsäure verwendet wurden.

140 Teile des carboxylierten Terpenphenolharzes und 15 Teile Salicylsäure wurden gemischt und dann in einer 50%igen wässrigen Methanollösung, die 20 Teile Natriumhydroxid enthält, aufgelöst. Die resultierende

Lösung wurde eine Stunde lang bei 50 °C gehalten und etwa eine Stunde tropfenweise mit einer 50%igen wässrigen Zinksulfatlösung versetzt. Die Reaktion wurde ——— eine Stunde lang bei 50 - 55 °C fortgesetzt. Die Lösung wurde unter Vakuum konzentriert, wobei sich ein milchweißer Festkörper ausschied. Der ausgeschiedene Festkörper wurde bei Raumtemperatur mit Wasser versetzt, dann filtriert und getrocknet, wobei man weiße Kristalle erhielt ——— (als Verbindung Nr. 2 bezeichnet).

Man erhielt eine Wassersuspension und ein Farbentwicklungsblatt in gleicher Weise wie im Beispiel 1. Das erhaltene Farbentwicklungsblatt wurde wie oben angegeben geprüft, und die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

(Beispiel 3)

Man erhielt ein carboxyliertes Terpenphenolharz mit einer Säurezahl von 207 in gleicher Weise wie im Beispiel 1, wobei als Rohmaterialien Gummi-Terpentinöl und O-Kresol verwendet wurden. 100 Teile des carboxylierten Terpenphenolharzes, 45 Teile 3,5-Di-tert.-Butylsalicylsäure und 25 Teile Natriumhydroxid wurden in 1000 ml

Methanol aufgelöst. Man erhielt die Verbindung Nr. 3 in gleicher Weise wie im Beispiel 1 und auch ein Farbentwicklungsblatt in gleicher Weise wie im Beispiel 1. Das erhaltene Farbentwicklungsblatt wurde geprüft, und die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

(Beispiel 4)

Man erhielt das carboxylierte Terpenphenolharz mit einer Säurezahl von 234 in gleicher Weise wie im Beispiel 1, wobei als Rohmaterialien Gummi-Terpentinöl und Carbolsäure verwendet wurden. Man erhielt die Verbindung Nr. 4 in gleicher Weise wie im Beispiel 2, wobei 120 Teile des carboxylierten Terpenphenolharzes und 10 Teile Naphthoesäure verwendet wurden. Dann erhielt man ein Farbentwicklungsblatt in gleicher Weise wie im Beispiel 1. Das erhaltene Farbentwicklungsblatt wurde geprüft, und die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

(Beispiel 5)

100 Teile des im Beispiel 2 erhaltenen carboxylierten Terpenphenolharzes, bei dem Limonen und Carbolsäure als Rohmaterialien verwendet worden waren, und 45 Teile

Benzoessäure wurden in ein Glasgefäß gegeben und im Ölbad bei 140 - 150 °C zum Schmelzen erhitzt. 8,5 Teile Ammoniumbicarbonat und 4,7 Teile Zinkoxid wurden unter Umrühren allmählich zugegeben und dann abgekühlt, wobei man eine gelbblaue tafelartige Verbindung Nr. 5 erhielt.

Ein Farbentwicklungsblatt wurde aus der Verbindung Nr. 5 in gleicher Weise wie im Beispiel 1 vorbereitet und geprüft, und die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

(Beispiel 6)

120 Teile des in Beispiel 2 erhaltenen carboxylierten Terpenphenolharzes, bei dem Limonen und Carbonsäure als Rohmaterialien verwendet worden waren, und 3 Teile Salicylsäure wurden gemischt und in gleicher Weise wie im Beispiel 2 mit einem Zinksalz behandelt, wobei man eine Verbindung Nr. 6 erhielt. Ein Farbentwicklungsblatt wurde aus der Verbindung Nr. 6 als Farbentwicklungsmittel in gleicher Weise wie im Beispiel 1 vorbereitet und geprüft, und die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

(Beispiel 7)

70 Teile des im Beispiel 1 erhaltenen carboxylierten Terpenphenolharzes, bei dem α -Pinen und Carbolsäure als Rohmaterialien verwendet worden waren, und 80 Teile Kresotinsäure wurden mit Zinksalz in gleicher Weise wie im Beispiel 5 behandelt, wobei man eine Verbindung Nr. 7 erhielt. Ein Farbentwicklungsblatt wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 1 vorbereitet und geprüft, und die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

(Vergleichsbeispiel 1)

400 Teile des im Beispiel 1 erhaltenen carboxylierten Terpenphenolharzes, bei dem α -Pinen und Carbolsäure als Rohmaterialien verwendet worden waren, und 48 Teile Natriumhydroxid wurden in 2000 ml Methanol aufgelöst. Die resultierende Lösung wurde auf 50 °C erhitzt und tropfenweise mit 400 ml Methanol, das 28 Teile Zinkchlorid enthielt, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang bei 55 °C gehalten, dann wurde das Lösungsmittel entfernt, wobei man ein blaßgelbes Zinksalz des carboxylierten Terpenphenols erhielt (es wurde als Verbindung Nr. 8 bezeichnet).

Ein Farbentwicklungsblatt wurde unter Verwendung der

Verbindung Nr. 8 als Farbentwicklungsmittel in gleicher Weise wie im Beispiel 1 vorbereitet und geprüft, und die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle gezeigt.

Wie aus der Tabelle 1. ersichtlich ist, ist das erfindungsgemäße kombinierte mehrwertige Metallsalz besser in Farbentwicklungsgeschwindigkeit, Endfarbentwicklungsintensität und Lichtechtheit als das mehrwertige Metallsalz des carboxylierten Terpenphenols vom Vergleichsbeispiel.

(Vorteile der Erfindung)

Wie oben erklärt, weist das erfindungsgemäße Reaktionsprodukt von einem carboxylierten Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer mehrwertigen Metallverbindung sowohl eine überlegene Farbentwicklungsgeschwindigkeit als auch eine verbesserte Lichtechtheit auf, unter Beibehaltung der überlegenen Beständigkeit gegenüber Licht, Gasen usw. und der Chemikalienbeständigkeit des Bildes. Hingegen ist das mehrwertige Metallsalz des carboxylierten Terpenphenols etwas unterlegen in Farbentwicklungsgeschwindigkeit und Lichtechtheit des Bildes.

Die erfindungsgemäße Verbindung kann aus leicht und billig im Handel erhältlichem Rohmaterial industriell einfach hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Farbentwicklungsmittel ist für druckempfindliche Aufzeichnungsblätter in der Herstellung, der Farbentwicklungsfähigkeit und der Haltbarkeit vor und nach der Verwendung überlegen und industriell vorteilhaft.

Tabelle 1. Prüfungsergebnisse des Farbenentwicklungsmittels

	Aromatische Carbonsäure (B) und ihr Mengenverhältnis bezogen auf carboxyliertes Terphenylnolharz (A)			Mehrwertiges Metall	Übertragungsblatt	Farbentwicklungsfähigkeit (%)		Lichtechtheit (J3/J2) x 100%	Wassersuspension des Farbenentwicklungsmittels
	Aromatische Carbonsäure (B)	(B) Gewicht %	(B) Äquivalent %			Farbentwicklungsgeschwindigkeit J1	Farbentwicklungsfähigkeit J2		
Beispiel 1	Benzoesäure	16.7	28.6	Zink	A (Blau) B (Schwarz)	43.7 40.5	55.5 53.8	53.0 92.6	sehr gut
Beispiel 2	Salicylsäure	9.7	14.7	"	A B	44.0 39.5	55.1 52.2	51.5 91.8	sehr gut
Beispiel 3	3,5-Di-tert.-butylsalicylsäure	31.0	32.7	"	A B	45.0 42.2	57.3 53.9	58.2 94.9	sehr gut
Beispiel 4	Napththoesäure	7.7	9.6	"	A B	42.0 39.7	54.6 52.1	48.3 91.0	sehr gut
Beispiel 5	Benzoesäure	31.0	45.0	"	A B	44.8 41.9	56.0 53.8	55.4 93.5	gut
Beispiel 6	Salicylsäure	2.4	3.8	"	A B	40.3 38.3	54.0 51.2	45.0 90.1	sehr gut
Beispiel 7	Kresotinsäure	53.3	64.6	"	A B	41.8 38.8	52.5 50.8	33.3 88.8	mässig
Vergleichsbeispiel 1	-	0	0	"	A B	39.9 37.2	52.7 50.0	42.5 87.7	sehr gut

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Farbentwicklungsmittel für druckempfindliche
Aufzeichnungsblätter,

10

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß
es ein Reaktionsprodukt von einem carboxylierten
Terpenphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und
einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls enthält.

15

2. Farbentwicklungsmittel nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß 5- 50 Äquivalent-% der aromatischen
Carbonsäure, bezogen auf das carboxylierte Terpenphenol-
harz, verwendet werden.

20

3. Farbentwicklungsmittel nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Carbon-
säure eine Monocarbonsäure ist.

25

4. Farbentwicklungsmittel nach einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige
Metall mindestens ein Metall aus der Gruppe Magnesium,
Aluminium und Zink ist.

30

5. Farbentwicklungsmittel nach einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige
Metall Zink ist.

35

1

- 5 6. Farbentwicklungsblatt für druckempfindliche Aufzeichnungen, gekennzeichnet durch eine Farbentwicklungsschicht, die in einem üblichen Träger oder Verdünnungsmittel ein Reaktionsprodukt aus einem carboxylierten Terphenolharz, einer aromatischen Carbonsäure und einer Verbindung eines mehrwertigen Metalls enthält.
- 10 7. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß 10 - 70 Gew.-% Farbentwicklungsmittel, bezogen auf den Gesamtstoff der Farbentwicklungsschicht, verwendet werden.
- 15 8. Farbentwicklungsblatt nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht 1.0 - 10.0 g/m² ausmacht.
- 20 9. Farbentwicklungsblatt nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbentwicklungsmittel in Kombination mit mindestens einem Farbstoff aus der Gruppe der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, der Fluoranreihe, der Spiropyranreihe, der Azaphthalidreihe, der Indolreihe und der Triphenylmethanreihe verwendet
- 25 wird.

30

35