

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88111115.7**

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

Anmeldetag: **12.07.88**

Priorität: **23.10.87 DE 3735976**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.04.89 Patentblatt 89/17

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB LI SE

Anmelder: **Verkaufsgesellschaft für
Teererzeugnisse (VfT) mbH
Varziner Strasse 49
D-4100 Duisburg 12(DE)**

Erfinder: **Zellerhoff, Robert Dr.
Möllenkampweg 7
D-4236 Hamminkeln 4(DE)
Erfinder: Gürtler, Margit
Jahnstrasse 17
D-4173 Kerken 2(DE)**

Lösungen von Farbbildnern, ihre Herstellung und Verwendung.

Stabile hochkonzentrierte Lösungen von Farbbildnern in alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen lassen sich herstellen, indem der Farbbildner oder das Farbbildnergemisch bis zur gewünschten Konzentration im alkylaromatischen Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur im Bereich zwischen 65 °C und der Siedetemperatur des alkylaromatischen Kohlenwasserstoffs, bzw. sofern sie niedriger ist, der Zersetzungstemperatur des Farbbildners, gelöst und die Lösung auf Umgebungstemperatur abgekühlt wird.

EP 0 312 707 A1

Lösungen von Farbbildnern, ihre Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft Lösungen von Farbbildnern in alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen.

Entsprechende Lösungen mit einem Gehalt an Farbbildnern von 3 - 8 % werden bei der Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendet.

Aus transport- und produktionstechnischen Gründen besteht ein Bedarf an entsprechenden Konzentraten mit möglichst hohem Gehalt an Farbbildnern. Dies scheiterte jedoch bislang daran, daß bei den meisten Farbbildnern die Löslichkeitsgrenze bei etwa 2 - 10 Gew.-% Farbbildnern erreicht ist.

Aus DE-A-36 05 552 ist ein Verfahren bekannt, hochkonzentrierte Lösungen von Farbbildnern auf Triphenylmethanbasis in verschiedenen unterschiedlichen Lösemitteln herzustellen, indem die Farbbildner nach ihrer Herstellung in wäßrigem Milieu in das wasserunlösliche Lösemittel eingebracht werden. Dabei lassen sich hochkonzentrierte Lösungen mit einem Gehalt von 10 - 50 Gew.-% bevorzugt 10 - 35 Gew.-% an Farbbildnern herstellen.

Die entsprechenden Lösungen sind einerseits auf Farbbildner auf Basis von Triphenylmethanderivaten und auf die Lösung von jeweils nur einem Farbbildner beschränkt. Andererseits ist das Verfahren an die Herstellung des Farbbildners gekoppelt, d. h., die Herstellung der Lösungen ist für ein Unternehmen, das die fertigen, trocknen Farbbildner bezieht, nicht möglich. Zudem ist das Verfahren aufwendig, da zumindest Restwasser, oft aber auch noch zusätzliche Hilfslösungsmittel aus der Farbbildnerlösung entfernt werden müssen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Lösungen von gegebenenfalls mehreren Farbbildnern in alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen bereitzustellen, die auch mehr als 50 % Farbbildner enthalten können, die nicht auf nur eine Gruppe von Farbbildnern beschränkt sind und die in einfacher Weise auch mit trockenen, als Handelsware bezogenen, Farbbildnern hergestellt werden können, ohne daß weitere Hilfslösungsmittel oder Wasser zusätzlich verwendet und abgetrennt werden müssen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Bereitstellen von Lösungen von Farbbildnern gemäß der Ansprüche 1 bis 4 und durch ein Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß der Ansprüche 5 bis 7. Die erfindungsgemäßen Lösungen sind Konzentrate und werden zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendet.

Es ist bekannt, daß sich die meisten Stoffe umso besser in einem Lösemittel lösen, je höher dessen Temperatur ist. Beim Abkühlen dieser, bei

höherer Temperatur hergestellten Lösungen, kristallisiert der gelöste Stoff aus, bis das jeweilige Lösungsgleichgewicht erreicht ist. Entsprechendes gilt auch für Lösungen von Farbbildnern in alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen: Stellt man z. B. 20 %ige Lösungen der Farbbildner her, indem diese bei 100 °C in alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen gelöst werden, so bilden sich beim Abkühlen gesättigte Lösungen. Die über den Sättigungsgrad liegende Menge an eingebrachtem Farbbildner kristallisiert aus. Bei handelsüblichen Farbbildnern liegt der Sättigungsgrad in alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur bei etwa 2 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Überraschenderweise aber tritt dieser Effekt nicht mehr auf, wenn in den alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen mehr als 40 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, Farbbildner gelöst werden. Beim Abkühlen derartiger hochübersättigter Lösungen kristallisieren keine Farbbildner aus. Es verbleibt vielmehr eine homogene, hochviskose Lösung, die bei Raumtemperatur mehrere Wochen stabil bleibt. Die Lösung kann durch Hinzufügen entsprechenden weiteren Lösemittels auf einen Gehalt von 3 - 10 Gew.-% verdünnt werden. Sie kann somit als Konzentrat eines Farbbildners dienen.

Alkylaromatische Kohlenwasserstoffe sind aromatische Verbindungen, die Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 - 18 Kohlenstoffatomen enthalten, wie Alkylbiphenyle, insbesondere iso-Propyl-biphenyl, tert.-Butylbiphenyl, Dialkyl-biphenyl, insbesondere Di-isopropylbiphenyl und Di-tert.-butyl-biphenyl, Alkylbenzole, hydrierte und teilhydrierte Terphenyle, insbesondere Cyclohexyldiphenyl und Alkyl-naphthaline wie Mono-, Di- und Trialkyl-naphthaline mit Alkylgruppen die 1 bis 4 C-Atome enthalten können.

Die bevorzugten alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe sind Dialkyl-naphthaline, wobei die Alkylketten gleich oder verschieden sind und jeweils 1 bis 4 C-Atome enthalten können.

Beispiele hierfür sind Dimethyl-, Diethyl-, Diisopropyl-, Di-tert.-butyl-, Methyl-ethyl-, Methyl-propyl-, Methyl-isopropyl-, Methyl-butyl-, Methyl-tert.-butyl- oder Isopropyl-tert.-butyl-naphthaline, wobei die Position der Alkylgruppen am Naphthalinring beliebig ist. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen bevorzugt sind Gemische verschiedener Alkyl-naphthaline sowie Gemische von an verschiedenen Stellen substituierten Naphthalinen (Isomerengemisch).

Erfindungsgemäß verwendbare Farbbildner sind die in druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien üblicherweise eingesetzten Farbbildner der verschiedenen Gruppen wie z. B. 3,3-Bis-

(aminophenyl)-phthalide, 3,3-Bis-(indolyl)-phthalide, 3-Amino-fluorane, Spirodipyrane, Chromenoindole, Phenoxazine, Carbazolyl-methane, oder Triaryl-methane. Diese Farbbildner können einzeln oder im Gemisch mit einem oder mehreren, auch der verschiedenen Gruppen in den erfindungsgemäßen Lösungen enthalten sein. Gerade die Gemische von Farbbildnern spielen eine große Rolle, um gezielte Farben und Farbtönungen zu erzielen. Obwohl sich generell alle diese Farbbildner in allen erfindungsgemäßen alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen lösen, sind nicht alle Farbbildner in ihrem Löseverhalten gleich. Es unterscheidet sich je nach Aromatizitätsgrad des Farbbildners. Da sich aber auch die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe in ihrem Aromatizitätsgrad unterscheiden, besteht für den Fachmann die Möglichkeit, die eingesetzten Farbbildner und Lösemittel entsprechend ihrem Aromatizitätsgrad aufeinander abzustimmen, d. h. er kann z. B. bei Verwendung von Farbbildnern mit einem Anteil an langkettigen aliphatischen Gruppen als alkylaromatische Kohlenwasserstoffe solche bevorzugt einsetzen, die einen Anteil an langkettigen aliphatischen Substituenten haben, um eine möglichst gute Löslichkeit zu erzielen. Hierzu kann es auch zweckmäßig sein, ein Gemisch verschiedener alkylaromatischer Kohlenwasserstoffe einzusetzen.

Die Herstellung von hochkonzentrierten Lösungen von Farbbildnern in alkylaromatischen Lösemitteln, die auch die beanspruchten Lösungen umfassen, aber nicht auf sie beschränkt sind, erfolgt dadurch, daß die Farbbildner in der gewünschten Konzentration, die im Bereich von 40 bis 75 % liegen kann, in an sich bekannter Weise bei erhöhter Temperatur, in den alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen gelöst, und diese Lösungen auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden. Dieser Lösevorgang erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 65 °C bis zur Siedetemperatur des Lösemittels. Ist allerdings der Zersetzungspunkt des Farbbildners niedriger als der Siedepunkt des Lösemittels so bildet die Zersetzungstemperatur den oberen Grenzwert. Im allgemeinen erfolgt der Lösevorgang bei einer Temperatur im Bereich von 65 - 160 °C, bevorzugt im Bereich von 80 - 120 °C.

Erhalten werden hochviskose Lösungen aus denen auch bei mehrwöchiger Lagerung sowie auch beim Abkühlen auf Temperaturen bis zu - 10 °C keine Farbbildner auskristallisieren. Andererseits können diese hochkonzentrierten Lösungen durch Vermischen mit entsprechenden Mengen an alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur, bevorzugt aber bei leicht erhöhter Temperatur bis etwa 50 °C auf eine Konzentration von 3 - 10 % verdünnt werden. Diese Lösungen werden als Farbbildnerlösungen mikrokapselt in druckempfindlichen Durchschreibepapieren eingesetzt.

Beispiele

Beispiel 1

40 g eines handelsüblichen Farbbildnergemisches für schwarze Durchschriften druckempfindlicher Durchschreibepapiere werden mit 60 g Dimethylnaphthalin (Isomerengemisch) angeteigt und unter Rühren auf 65 °C erwärmt. Dabei löst sich der Farbbildner im Dimethylnaphthalin zu einer klaren Lösung. Diese Lösung ist auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur nach 2 Wochen noch stabil.

Beispiel 2

300 g Diisopropylnaphthalin (Isomerengemisch) werden auf 160 °C erhitzt. Unter Rühren werden 700 g eines Farbbildnergemisches entsprechend Beispiel 1 zugegeben und so lange gerührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur entsteht eine hochviskose, homogene Lösung in der auch nach 2 Wochen Lagerung keine Ausfällung zu erkennen ist.

Eine Probe der Lösung wird 2 d bei - 10 °C gelagert. Auch hier ist keine Ausfällung zu beobachten.

100 g der Lösung werden mit 900 g Diisopropylnaphthalin versetzt und unter Rühren auf 40 °C erwärmt. Es entsteht eine klare Lösung mit einem Gehalt an 7 % Farbbildner.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

30 g eines Farbbildnergemisches entsprechend aus Beispiel 1 werden bei 65 °C in Dimethylnaphthalin gelöst und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach einem d hat sich am Boden des Gefäßes ein Belag an auskristallisiertem Farbbildner abgesetzt.

Ansprüche

1. Lösungen von Farbbildnern in alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mehr als 50 und weniger als 75 Gew.-% Farbbildner enthalten.

2. Lösungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 55 - 65 Gew.-% Farbbildner enthalten.

3. Lösungen nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe Alkylnaphthaline sind.

4. Lösungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe Dialkyl-naphthaline sind, wobei die Alkylketten gleich oder verschieden sind und jeweils 1 bis 4 C-Atome enthalten können. 5

5. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Lösungen von Farbbildnern in alkylaromatischen Lösemitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Temperatur im Bereich zwischen 65 °C und der Siedetemperatur des alkylaromatischen Kohlenwasserstoffs bzw., sofern sie niedriger ist, der Zersetzungstemperatur des Farbbildners, der Farbbildner oder das Farbbildnergemisch bis zur gewünschten Konzentration im alkylaromatischen Kohlenwasserstoff gelöst und die Lösung auf Umgebungstemperatur abgekühlt wird. 10 15

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Herstellung der Lösung in einem Temperaturbereich von 65 - 160 °C erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Herstellung der Lösung in einem Temperaturbereich von 80 - 120 °C erfolgt. 20

8. Verwendung der Lösungen nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien. 25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 1115

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A,D	EP-A-0 234 394 (BAYER A.G.) * Seite 11, Zeilen 12-14; Ansprüche; Seite 15, Zeilen 10-14 *& DE-A-3 605 552 ---	1-8	B 41 M 5/12
A	GB-A-2 075 539 (CIBA-GEIGY A.G.) * Seite 1, Zeilen 15-21; Seite 2, Zeilen 12-19; Ansprüche * -----	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 41 M 5/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-11-1988	Prüfer BACON, A. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			