



12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90112398.4**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **B41M 5/30**

22 Anmeldetag: **29.06.90**

30 Priorität: **11.07.89 DE 3922766**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.01.91 Patentblatt 91/03**

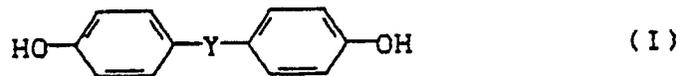
**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

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

72 Erfinder: **Klug, Günter, Dr.**  
**Wiener-Neustädter-Strasse 140**  
**D-4019 Monheim 2(DE)**  
Erfinder: **Psaar, Hubertus, Dr.**  
**Paul-Klee-Strasse 21**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: **Korte, Siegfried, Dr.**  
**Engstenberger Höhe 3**  
**D-5068 Odenthal(DE)**

54 **Thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial.**

57 Thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial, das als Entwickler eine Mischung aus einem sauer modifizierten Polymerisat des (Meth)-Acrylnitrils und/oder Methacrylnitrils und einem Diphenol der Formel



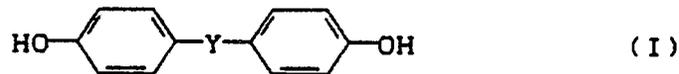
enthält, worin

Y z.B. eine Einfachbindung, einen Alkylen- oder Alkylidenrest bedeutet, zeichnet sich durch eine verringerte Sublimationsneigung des beim Thermodruck gebildeten Farbstoffs aus.

## THERMOREAKTIVES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

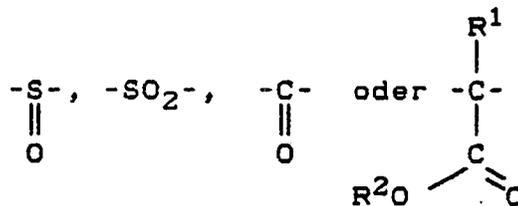
Gegenstand der Erfindung ist ein thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial bestehend im wesentlichen aus einem Trägermaterial, auf dem ein farbloser Farbstoffbildner und ein saurer Entwickler aufgebracht sind.

Das Material ist dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwickler eine Mischung aus einem sauer modifizierten Polymerisat des Acrylnitrils und/oder Methacrylnitrils und einem Diphenol der Formel



enthält, worin

Y eine Einfachbindung, einen Alkyl- oder Alkyldenrest mit 1-7 C-Atomen, einen Cycloalkyl- oder Cycloalkyldenrest mit 5-12 C-Atomen, -O-, -S-,



bedeutet,

wobei

R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup> = Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl sind, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate.

Geeignete Alkylreste (auch in den "Kernen") sind solche mit 1-4 C-Atomen, bevorzugt ist Methyl.

Geeignete Cycloalkylreste sind Cyclohexylreste. Geeignete Aralkylreste sind Benzylreste. Geeignete Arylreste sind gegebenenfalls durch Cl oder CH<sub>3</sub> substituierte Phenylreste.

Unter "Halogen" wird vorzugsweise Chlor verstanden.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:

Dihydroxydiphenyle,

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,

Bis-(hydroxyphenyl)-ether,

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und

α,α'-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate.

Geeignete Polymerisate des Acrylnitrils und/oder Methacrylnitrils sind solche, die zur Entwicklung der Farbstoffvorläufer befähigte saure Gruppen enthalten und sich durch eine hohe Affinität gegenüber den freigesetzten Farbstoffen auszeichnen.

Als Polymerisate kommen Homopolymerisate und Mischpolymerisate des Acrylnitrils und Methacrylnitrils mit anderen Vinylverbindungen in Betracht, wobei diese Mischpolymerisate mindestens 60 mol-% (Meth)Acrylnitrileinheiten aufweisen.

Als Comonomere sind beispielsweise geeignet: Vinylidencyanid, Vinylfluorid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Acrylsäure- und Methacrylsäurealkylester und -amide, Carbonsäure-vinylester, olefinisch ungesättigte Mono- und Di-carbonsäuren, olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren und deren Salze und Ester.

Die Polymerisate enthalten saure Gruppen, vorzugsweise Sulfonat- und Sulfat-Gruppen.

Derartige Polymere sind beispielsweise ausführlich in DE-A 3 715 724 beschrieben worden.

Derartige Polymerisate werden erhalten durch Polymerisation von

60 - 95, insbesondere 70 - 90, Mol-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,  
 4 - 25 Mol Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure(cyclo)alkylestern und/oder Carbonsäurevinylestern,  
 0 - 10, insbesondere 1,5 - 7, Mol-% olefinisch ungesättigter Carbonsäure und  
 0,5 - 10, insbesondere 0,5 - 3, Mol-% Sulfonat-, Sulfonsäure und/oder Sulfonsäureestergruppen enthalten-  
 5 den Comonomeren.

Der Gesamtanteil der Säuregruppen im bevorzugten Polymerisat beträgt mindestens 200, bevorzugt  
 mindestens 400 m Äquivalent/kg Polymerisat.

Die Lösungsviskosität  $\mu_{rel}$  (0,5 % in DMF) beträgt vorzugsweise 1,0 - 6,0. Dies entspricht K-Werten  
 von 10 -150.

10 Außerdem sind geeignet übliche Polyacrylnitrile, wie sie für die Textilfaserproduktion Verwendung  
 finden. Diese Polymerisate enthalten nur etwa 0,1-1 %, vorzugsweise 0,3-0,6 % an sauren Gruppen (% =  
 Mol-%).

Die zugesetzte Menge an Diphenolen beträgt 10-50 Gew.-% bezogen auf eingesetztes Acrylnitrilpoly-  
 merisat.

15 Als Farbstoffvorläufer sind die üblicherweise für Druck-und Thermokopierzwecke verwendbaren Farb-  
 stoffbildner zu verwenden mit Ausnahme derjenigen die nur durch Luftoxidation in Farbstoffe überführt  
 werden können.

Beispiele für solche Verbindungen sind Carbinolbasen bzw. Carbinolbasenderivate von Diaryl- und  
 Triarylmethanfarbstoffen und Fluorane.

20 Zur Herstellung der wärmeempfindlichen Materialien, z. B. Papier, werden die sauer modifizierten  
 Acrylnitrilpolymerisate zusammen mit einem Diphenol der Formel (I) und zusammen oder getrennt mit  
 einem Bindemittel, z. B. Polyvinylalkohol, Hydroxyethylcellulose, Gummiarabicum, Polyvinylpyrrolidon oder  
 Casein vermahlen.

Das Polymerisat und das Diphenol können auch getrennt vermahlen und die Dispersionen später  
 25 vermischt werden.

Zur besseren Farbstoffbildung ist es zweckmäßig, den Polymerisaten sogenannte Sensibilisatoren, wie  
 aromatische Sulfonamide, Carbonamide, Anilide, p-Hydroxybenzoesäureester, p-Hydroxyterephthalsäurees-  
 ter, Diphenylsulfone, p-Benzoldiphenyle, Phenylsalicylsäureester, Terephthalsäuredibenzylester, Isophth-  
 alsäuredibenzylester, in Mengen von 0,1 bis 200 %, bezogen auf das Polymerisat, zuzusetzen.

30 Solche Sensibilisatoren sind z.B. beschrieben in JP-A 57-191089, 58-98285, 58-205793, 58-205795, 58-  
 209591, 58-209592, 58-211493, 58-211494, 59-9092.

Das Polymerisat kann auch vorher mit den Zusätzen behandelt, z.B. vermahlen werden. Die Farbgeber  
 werden getrennt mit den Bindemitteln vermahlen. Die Dispersionen des Akzeptors werden mit den  
 Dispersionen des Farbgebers vermischt und mittels einer Rakel auf das Trägermaterial, vorzugsweise  
 35 Cellulosepapier, so aufgetragen und getrocknet, daß dabei ein Auftragsgewicht von 5 bis 8 g pro m<sup>2</sup>  
 resultiert. Je nach Reaktivität des Farbgebers ist es auch möglich, Polymerisat und Farbgeber zusammen  
 mit dem Bindemittel zu vermahlen und wie beschrieben aufzutragen. Außerdem können zur Stabilisierung  
 der Farbbildner Basen, beispielsweise aliphatische Amine oder Carbonate, zugesetzt werden.

40 In einer anderen Verfahrensweise ist es auch möglich das thermoreaktive Papier aus einer Mischung  
 eines Acrylnitrilpolymerisat mit Diphenol und den oben beschriebenen Zusätzen mit Zellstoff, Leimungsmit-  
 tel und Aluminiumsulfat in einem Blattbildner zu erzeugen und mit dem Farbbildner zu beschichten.

Überraschenderweise wird im übrigen durch die erfindungsgemäße Kombination von Diphenolen und  
 Acrylnitrilpolymeren die Sublimationsneigung des gebildeten Farbstoffs verringert.

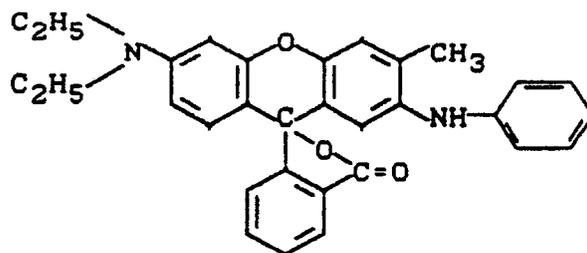
Bei den in dem Beispiel angegebenen Prozentangaben handelt es sich um Gewichtsprozent.

45

#### Beispiel

50 In einer Kugelmühle werden 35 g eines feinpulvrigen Polyacrylnitrilpolymerisats, hergestellt aus 94 %  
 Acrylnitril, 0,5 % Methallylsulfonsäure und 5,5 % Acrylsäuremethylester, mit 14 g Bisphenol A, 41  
 g Benzolsulfonanilid, 3,5 g CaCl<sub>2</sub> und 275 g einer 2 %igen wäßrigen Polyvinylalkohollösung und unter  
 Zusatz von 1,3 g Distearylphosphorsäureester vermahlen. Eine zweite Dispersion wird aus 50 g eines  
 Farbbildners der Formel

55



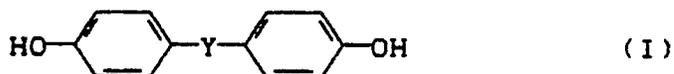
10 und 250 g einer 8 %igen wäßrigen Polyvinylalkohollösung hergestellt. Man mischt die Dispersion des Farbbildners mit der des Entwicklers im Verhältnis 7 zu 72, stellt einen pH-Wert von 9 ein und trägt die Mischung auf Cellulosepapier so mittels einer Rakel auf und trocknet sie, daß man ein Auftragsgewicht von 6 -7 g/m<sup>2</sup> erhält. Mit einem beheizten Stift erhält man auf dem Papierblatt eine farbstärke schwarze Schrift, die sich durch eine hohe Stabilität gegen Fette und Weichmacher auszeichnet.

15

**Ansprüche**

20 1. Thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial bestehend im wesentlichen aus einem Trägermaterial, auf dem ein farbloser Farbstoffbildner und ein saurer Entwickler aufgebracht sind, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwickler eine Mischung aus einem sauer modifizierten Polymerisat des Acrylnitrils und/oder Methacrylnitrils und einem Diphenol der Formel

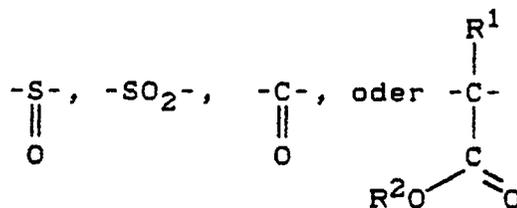
25



enthält, worin

30 Y eine Einfachbindung, einen Alkylen- oder Alkyldenrest mit 1-7 C-Atomen, einen Cycloalkylen- oder Cycloalkylidenrest mit 5-12 C-Atomen, -O-, -S-,

35



40

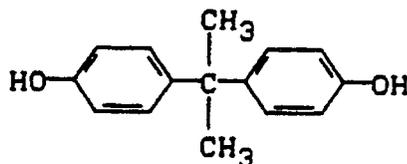
bedeutet, wobei

R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup> Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl sind, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate.

45

2. Thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Diphenol die Verbindung der Formel

50



55

enthält.