



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 453 395 A1**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer : **91810189.0**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **B41M 5/30, B41M 5/136**

㉔ Anmeldetag : **21.03.91**

③① Priorität : **29.03.90 CH 1035/90**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**23.10.91 Patentblatt 91/43**

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

⑦① Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

⑦② Erfinder : **Zink, Rudolf**  
**Alemannenstrasse 2**  
**CH-4106 Therwil (CH)**  
Erfinder : **Möckli, Peter, Dr.**  
**Sandgrubenstrasse 13**  
**CH-4124 Schönenbuch (CH)**  
Erfinder : **Rohringer, Peter**  
**Sechsjuchartenstrasse 1**  
**CH-4124 Schönenbuch (CH)**

⑤④ **Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

- ⑤⑦ Druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, in dem das Farbreaktantensystem als wesentliche Bestandteile
- (A) eine aromatische oder stickstoffhaltige heterocyclische Aldehydverbindung,
  - (B) eine organische Kondensationskomponente mit einer aktivierten Methylengruppe oder einem primären oder sekundären Stickstoffatom und
  - (C) eine elektronenanziehende und farbentwickelnde Komponente aufweist.

**EP 0 453 395 A1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, in dem das Farbreaktantensystem als wesentliche Bestandteile

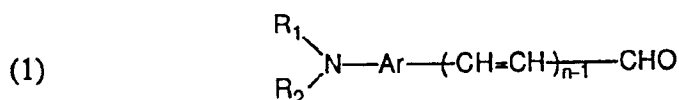
(A) eine aromatische oder stickstoffhaltige heterocyclische Aldehydverbindung,

(B) eine organische Kondensationskomponente mit einer aktivierten Methylengruppe oder einem primären oder sekundären Stickstoffatom, insbesondere einer primären Aminogruppe und

(C) eine elektronenanziehende und farbentwickelnde Komponente aufweist.

Komponenten (A), (B) und (C) kommen je nach Aufzeichnungsmaterial durch Druck oder Erhitzen miteinander in Berührung und hinterlassen Aufzeichnungen auf dem Trägermaterial. Die Farbe wird dabei nach Massgabe der Art der Komponenten (A) und (B), die den Elektronendonator darstellen und den chromogenen Teil bilden, erzeugt. Die Farbbildung wird durch die Komponente (C) verursacht. Durch eine entsprechende Kombination der einzelnen Komponenten können somit die gewünschten Farben, wie z.B. gelb, orange, rot, violett, blau, grün, grau, schwarz oder Mischfarben erzeugt werden. Eine weitere Kombinationsmöglichkeit besteht darin, dass man Komponenten (A) und (B) zusammen mit einem oder mehreren konventionellen Farbbildnern z.B. 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthaliden wie CVL, 3-Indolyl-3-aminophenylaza- oder -diazaphthaliden, (3,3-Bis-indolyl)-phthaliden, 3-Aminofluoranen, 6-Dialkylamino-2-dibenzylaminofluoranen, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylamino-2-fluoranen, 3,6-Bisalkoxyfluoranen, 3,6-Bisdiarylaminofluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen, Spirodiopyranen, Benzoxazine, Chromenopyrazolen, Chromenoindolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Chinazolininen, Rhodaminlaktamen, Carbazolymethanen oder Triarylmethane einsetzt.

Die aromatischen Aldehydverbindungen, welche als Komponente (A) eingesetzt werden können, entsprechen zweckmässigerweise der Formel



worin

$R_1$  und  $R_2$ , unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxy-carbonyl ringsubstituiertes Phen-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl oder Phenyl und  $R_2$  auch Wasserstoff oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, vorzugsweise gesättigten, heterocyclischen Rest darstellen,

Ar Naphthylen oder Phenylen, welches durch Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro, Trihalogenmethyl, Niederalkyl, Methylsulfonyl, Niederalkoxy, Acyloxy, Niederalkylamino, Diniederalkylamino, Acylamino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy oder Phenoxy substituiert sein kann und  $n$  1 oder 2 bedeuten.

Stellen die Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  Alkylgruppen dar, so können sie geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele solcher Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Isoamyl, n-Hexyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Isooctyl, n-Nonyl, Isononyl oder n-Dodecyl.

Sind die Alkylreste in  $R_1$  und  $R_2$  substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl jeweils vorzugsweise mit insgesamt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 2-Cyanoethyl, 2-Chlorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxy-3-chlorpropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl oder 4-Propoxybutyl.

Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung von  $R_1$  und  $R_2$  sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Wenn das Substituentenpaar ( $R_1$  und  $R_2$ ) zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellt, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipicolino, Morpholino, Thiomorpholino, Piperazino, N-Alkylpiperazino, wie z.B. N-Methylpiperazino, N-Phenylpiperazino oder N-Alkylimidazolino. Bevorzugte gesättigte heterocyclische Reste für  $-NR_1R_2$  sind Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino.

$R_1$  und  $R_2$  in der Bedeutung von Phenalkyl weisen vorteilhafterweise insgesamt 7 bis 9 Kohlenstoffatome auf und stehen in der Regel für  $\alpha$ -Methylbenzyl, Phenethyl, Phenisopropyl oder in erster Linie für Benzyl, das bevorzugterweise auch ringsubstituiert sein kann.

Bevorzugte Substituenten in der Benzylgruppe und der Phenylgruppe von  $R_1$  und  $R_2$  sind z.B. Halogen, Methyl oder Methoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind p-Methylbenzyl, o- oder p-Chlorbenzyl, 2,5-Dimethylbenzyl, o- oder p-Tolyl, Xylol, 2,6-Dimethylphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o- oder p-Methoxyphenyl, o- oder p-Chlorbenzyloxy oder o- oder p-Methylbenzyloxy.

Die Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  sind vorzugsweise Cyclohexyl, Benzyl, Toly, Phenethyl, Niederalkoxyniederalkyl, Cyano-Niederalkyl z.B.  $\beta$ -Cyanoethyl oder in erster Linie Niederalkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl oder n-Butyl.  $-NR_1R_2$  ist bevorzugt auch Pyrrolidinyl.

Unter den Verbindungen der Formel (1) sind vor allem diejenigen bevorzugt, bei denen  $R_1$  und  $R_2$  je Niederalkyl, Chlorniederalkyl, Cyanoniederalkyl, Benzyl, Phenyl oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino darstellen, Ar Naphthylen oder Phenylen, welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen, Trifluormethyl, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist und n 1 oder 2 bedeuten.

Als aromatische Aldehydverbindungen kommen zweckmässigerweise auch Aromaten, die vorzugsweise der Formel



entsprechen, in der A einen einkernigen oder mehrkernigen Arylrest darstellt, der durch Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sein kann, in Frage. Der Arylrest leitet sich beispielsweise aus Benzol, Diphenyl, Naphthalin, Anthracen, Acenaphthen, Acenaphthylen oder Pyren ab.

Die für Komponente (A) benötigten stickstoffhaltigen heterocyclischen Aldehydverbindungen entsprechen vorteilhafterweise der Formel



worin Z einen gegebenenfalls substituierten Pyrrolyl-, Antipyrinyl-, Triazinyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Indolinyl-, Iminodibenzyl-, Dihydrochinolinyl- oder Tetrahydrochinolinylrest bedeutet.

Der ein- oder mehrkernige heterocyclische Rest Z kann einfach oder mehrfach ringsubstituiert sein. Als C-Substituenten kommen dabei z.B. Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylthio, Niederalkoxycarbonyl, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Niederalkylcarbonyl, Niederalkylamino, Niederalkylcarbonylamino oder Diniederalkylamino,  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl in Frage, während N-Substituenten beispielsweise  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Acyl, Phenyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenisopropyl sind, die jeweils z.B. durch Cyano, Halogen, Nitro, Hydroxy, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylamino oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sein können.

Die Alkyl- und Akenylreste können geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele hierfür sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 1-Methylbutyl, t-Butyl, sek. Butyl, Amyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl, Isononyl, 3-Ethylheptyl, Decyl oder n-Dodecyl bzw. Vinyl, Allyl, 2-Methylallyl, 2-Ethylallyl, 2-Butenyl oder Octenyl.

Bevorzugte heterocyclische Reste Z sind unsubstituierte oder substituierte 2- oder 3-Pyrrolylreste, 3-Indolylreste oder Indolinylreste wie z.B. 2-Pyrrolyl-, N- $C_1$ - $C_8$ -Alkylpyrrol-2-yl-, N-Phenylpyrrol-3-yl-, 3-Indolyl-, N- $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-2-methylindol-3-yl-, N- $C_2$ - $C_4$ -Akanoyl-2-methylindol-3-yl, 2-Phenylindol-3-yl-, N- $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-2-phenylindol-3-yl-, N- $C_1$ - $C_8$ -Alkylcarbazol-3-yl- oder 1,3,3-Trimethyl-2-methenyl-indolinylreste.

"Acyl" ist besonders Formyl, Niederalkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl oder Propionyl, oder Benzoyl. Weitere Acylreste können Niederalkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl sowie Phenylsulfonyl sein. Benzoyl und Phenylsulfonyl können durch Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert sein.

Niederalkyl, Niederalkoxy und Niederalkylthio stellen solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für derartige Gruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, Amyl, Isoamyl oder Hexyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Isobutoxy, tert. Butoxy oder Amyloxy bzw. Methylthio, Ethylthio, Propylthio oder Butylthio.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Zu spezifischen Beispielen für die als Komponente (A) in Betracht kommenden Aldehydverbindungen der Formeln (1), (2) und (3) gehören

4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-N-Methyl-N- $\beta$ -cyanoethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-(Di- $\beta$ -cyanoethylamino)-benzaldehyd, 4-Di-n-propylaminobenzaldehyd, 4-Dibenzylaminobenzaldehyd, 4-(Di- $\beta$ -hydroxyethylamino)-benzaldehyd, 4-N-Ethyl-N-benzylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylsulfonylbenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 4-(N- $\beta$ -Chloretethyl-N-ethylamino)-benzaldehyd, 4-Diallylaminobenzaldehyd, 4-(N-Phenyl-N-methylamino)-benzaldehyd, 4-(N- $\beta$ -Hydroxyethyl-N-

ethylamino)-2-methylbenzaldehyd, 4-Dimethylaminosalicylaldehyd, 4-Di-n-propylaminosalicylaldehyd, 4-Dimethylamino-2-cyanobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-carbomethoxy-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 4-Diethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-3-chlorbenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2,6-dimethylbenzaldehyd, 4-Diethylamino-2-methylbenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-nitrobenzaldehyd, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 4-Diethylaminozimtaldehyd, Indol-3-aldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 2-Methylindol-3-aldehyd, 4-Phenylaminobenzaldehyd, 2-Diethylamino-thiazol-5-aldehyd, Pyrrol-2-aldehyd, N-Methyl-pyrrol-2-aldehyd, 1-Methylindol-3-aldehyd, 1-Methyl-2-phenylindol-3-aldehyd, 1-Ethyl-2-methylindol-3-aldehyd, 1-n-Octyl-2-methylindol-3-aldehyd, 1- $\beta$ -Cyanoethyl-2-phenylindol-3-aldehyd, Julolidinaldehyd, 3,3-Dimethyl-2-methylenindolin- $\omega$ -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin- $\omega$ -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-5-cyano-2-methylenindolin- $\omega$ -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-5-acetylamino-2-methylenindolin- $\omega$ -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-5-carbomethoxy-2-methylenindolin- $\omega$ -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-5-chlor-2-methylenindolin- $\omega$ -aldehyd, Antipyrinaldehyd, Iminodibenzylaldehyd, Salicylaldehyd, 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, Acenaphthaldehyd, Anthraaldehyd, Pyrenaldehyd, 6-Chlor-2-hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxysalicylaldehyd, 8-Methoxycarbonyl-2-hydroxy-1-naphthaldehyd.

Bevorzugte spezifische Komponenten (A) sind 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminozimtaldehyd und Indol-3-aldehyd.

Die erfindungsgemäss verwendeten Komponenten (B), die mit Komponente (A) chromogene Verbindungen bilden, sind vorzugsweise mono- oder polycyclische aromatische oder heterocyclische Verbindungen, die ein System konjugierter Doppelbindungen ergänzen und nötigenfalls zusätzlich zur kondensierbaren Methylengruppe oder primären oder sekundären Aminogruppe auxochrome Substituenten, wie z.B. disubstituierte Aminogruppen, wie Diniederalkylamino, Hydroxylgruppen, Ethergruppen wie Alkoxy, Thiolgruppen oder Merkapto-Gruppe, wie Alkylthio aufweisen.

Derartige Verbindungen entstammen zweckmässigerweise aus aromatischen Aminen oder aus Stickstoffheterocyclen wie z.B. aus der Reihe der Aniline, Naphthylamine, Aminoaniline, Anilinsulfonsäureanilide, Aminophenylethylenverbindungen, Aminophenylstyrolverbindungen, Acylacetarylamine, 3-Aminophenolether, Aminopyrazole, Amino-thiazole, Pyrazolone, Barbitursäuren, Pyrrolidine, Piperidine, Piperazine, Morpholine, Benzomorpholine, Indoline, Cyanomethylbenzimidazole, -benzoxazole oder benzothiazole.

Bevorzugte Kondensationskomponenten (B) sind Aniline, wie Kresidine oder Phenetidine sowie Amino-Diphenylamine und Toluidinsulfonsäureanilide.

Am bevorzugtesten sind Anilinverbindungen der Formel



worin

V Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Trifluormethyl, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Niederalkanoxyloxy, Benzyloxy oder Phenoxy und m 1 oder 2 bedeuten.

Ein V befindet sich vorzugsweise in Ortho-Stellung zur Aminogruppe.

Spezifische Beispiele für Kondensationskomponenten (B) sind Anilin, 2-Amino-4-methoxytoluol, 2-Amino-4-hydroxy-toluol, 3-Amino-4-methoxytoluol, 4-Methoxyanilin, Malonsäuredinitril, 4-Ethoxyanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 4-Methylanilin, 4-Ethylanilin, 4-n-Butylanilin, 2-Methylanilin, 3-Methylanilin, 4-Isopropylanilin, 2-Phenoxy-3-chloranilin, 4-(4'-Chlorphenoxy)-anilin, 4-Acetylaminoanilin, 4-Benzoylaminoanilin, 3-Acetylamino-4-methylanilin, 4-Aminotoluol-2-sulfonsäureanilid, 4-Aminotoluol-2-sulfonsäure-N-ethylanilid, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, 4-Aminodiphenylamin, 1-(2'-Chlorphenyl)-5-methyl-3-pyrazolon, Naphthylamin, 1-Amino-7-naphthol, 3-Methyl-5-amino-pyrazol, 1-(4'-Tolyl)-3-methyl-5-aminopyrazol, 2-(4'-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol, 2-Cyanomethylbenzothiazol, 3-Phenyl-4-methylindolizin, 2,3-Diphenylindolizin.

Bevorzugte Komponenten (B) sind auch Phthalid- und vor allem Fluoranverbindungen, welche mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisen. Diese Phthalid- und Fluoranverbindungen sind beispielsweise in FR-A-1 553 291, GB-A-1 211 393, DE-A-2 138 179, DE-A-2 422 899 und EP-A-138 177 beschrieben.

Spezifische Beispiele für solche Komponenten (B) sind:

2-Amino-6-diethylaminofluoran,

2-Amino-6-dimethylamino-fluoran,  
 2-Amino-6-di-n-butylamino-fluoran,  
 2-Amino-3-chlor-6-diethylamino-fluoran,  
 3-Chlor-6-amino-fluoran,  
 2-Amino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran,  
 3,3-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-6-aminophthalid,  
 3,3-Bis-(4'-aminophenyl)-6-dimethylamino-phthalid,  
 3,3-Bis-(4'-diethylaminophenyl)-6-amino-phthalid.

Die Mengenverhältnisse, in denen Komponenten (A) und (B) verwendet werden, sind nicht kritisch, jedoch verwendet man sie vorzugsweise in äquimolaren Mengen.

Sowohl Komponenten (A) als auch die Kondensationskomponenten (B) können für sich allein oder als Mischungen in Form einer Kombination von zwei oder mehrerer derselben in dem Aufzeichnungsmaterial eingesetzt werden.

Als Komponente (C) können anorganische oder organische, für Aufzeichnungsmaterialien bekannte Far-  
 bentwickler, die fähig sind Elektronen anzuziehen (Elektronenakzeptoren), verwendet werden.

Typische Beispiele für anorganische Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapul-gus-Ton, Säureton, Bentonit, Montmorillonit; aktivierter Ton z.B. säureaktiviertes Bentonit oder Montmorillonit sowie Halloysit, Kao-  
 lin, Zeolith, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat oder Zinknitrat.

Bevorzugte anorganische Farentwickler sind Lewis-Säuren, wie z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumbro-  
 mid, Zinkchlorid, Eisen(III)chlorid, Zinntetrachlorid, Zinndichlorid, Zinntetrabromid, Titan-tetrachlorid Wismuttri-  
 chlorid, Tellurdichlorid oder Antimonpentachlorid.

Als organische Farentwickler können feste Carbonsäuren, vorteilhafterweise aliphatische Dicarbonsäu-  
 ren, wie z.B. Weinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Citraconsäure oder Bernsteinsäure sowie  
 Alkylphenolacetylenharz, Maleinsäure-Kolophonium-Harz, Carboxypolymethylen oder ein teilweise oder voll-  
 ständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether verwen-  
 det werden.

Als organische Farentwickler eignen sich insbesondere Verbindungen mit einer phenolischen Hydroxyl-  
 gruppe. Diese können sowohl einwertige als auch mehrwertige Phenole sein. Diese Phenole können durch  
 Halogenatome, Carboxylgruppen, Alkylreste, Aralkylreste, wie  $\alpha$ -Methylbenzyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, Arylreste,  
 Acylreste, wie Arylsulfonyl, oder Alkoxy-carbonylreste oder Aralkoxy-carbonylreste, wie Benzyloxy-carbonyl sub-  
 stituiert sein.

Spezielle Beispiele für als Komponente (C) geeignete Phenole sind 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol,  
 Methylen-bis-(p-phenylphenol), 4-Hydroxydiphenylether,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäureme-  
 thylester oder -benzylester, 2,4-Dihydroxybenzoesäuremethylester, 4-Hydroxydiphenylsulfon, 4'-Hydroxy-4-  
 methyldiphenylsulfon, 4'-Hydroxy-4-isopropoxydiphenylsulfon, 4-Hydroxy-acetophenon, 2,4-Dihydroxyben-  
 zophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 2,4-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Cyclohexylidendiphenol, 4,4'-Isopropyl-  
 idendiphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure, Resorcin,  
 Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, p-, m-, o-Hydroxybenzoesäure, 3,5-Di-( $\alpha$ -methylbenzyl)-salicylsäure,  
 3,5-Di-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-salicylsäure, Salicylosalicylsäure, Gallussäurealkylester, Gallussäure, Hydro-  
 xyphtalsäure, 4-Hydroxyphtalsäuredimethylester, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure oder Phenol-Formaldehyde-  
 Vorpolymerisate, die auch mit Zink modifiziert sein können. Von den aufgezählten Carbonsäuren sind die  
 Salicylsäurederivate bevorzugt, die vorzugsweise als Zinksalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugte  
 Zinksalicylate sind in EP-A-181 283 oder DE-A-2 242 250 beschrieben.

Gut geeignet als Komponente (C) sind auch organische Komplexe von Zinkthiocyanat und insbesondere  
 ein Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat, ein Pyridinkomplex von Zinkthiocyanat oder ein Kresidinkomplex von  
 Zinkthiocyanat, wie sie in EP-A-97620 beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Komponenten (C) sind Aktivton, Zinksalicylate, metallfreie Phenole, Phenolharze  
 (Novolakharze) oder zinkmodifizierte Phenolharze.

Die Entwickler können zusätzlich auch im Gemisch mit an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten  
 oder weiteren Hilfsstoffen wie Kieselgel oder UV-Absorbern, wie z.B. 2-(2'-Hydroxyphenyl-)benzotriazolen, Ben-  
 zophenonen, Cyanoacrylaten, Salicylsäurephenylestern eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente  
 sind: Talk, Titandioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Kreide, Tone wie Kaolin, sowie organi-  
 sche Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehydkondensate (BET-Oberfläche 2-75 m<sup>2</sup>/g) oder Melamin-Formalde-  
 hyd-Kondensationsprodukte.

Das Mischungsverhältnis der Komponente (C) zu den Komponenten (A) und (B) hängt von der Art der drei  
 Komponenten, der Art des Farbumschlags, von der Farbreaktionstemperatur und selbstverständlich auch von  
 der gewünschten Farbkonzentration ab. Es werden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt, wenn die far-  
 bewirkende Komponente (C) in Mengen von 0,1 bis 100 Gew. Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gew. Teilen pro

Teil der Komponenten (A) und (B) zusammen eingesetzt werden.

Für das druckempfindliche Aufzeichnungsmaterial werden sowohl Komponente (A) als auch Komponente (B) vorzugsweise gemeinsam oder auch getrennt in einem organischen Lösungsmittel gelöst und die erhaltenen Lösungen werden zweckmässigerweise eingekapselt nach Verfahren, wie z.B. in den U.S. Patentschriften 2 712 507, 2 800 457, 4 100 103, 3 016 308, 3 429 827 und 3 578 605 oder in den britischen Patentschriften 989 264, 1 156 725, 1 301 052 oder 1 355 124 beschrieben werden. Ebenfalls geeignet sind Mikrokapseln, welche durch Grenzflächenpolymerisation gebildet werden, wie z.B. Kapseln aus Polyester, Polycarbonat, Polysulfonamid, Polysulfonat, besonders aber aus Polyamid, Polyharnstoff oder Polyurethan. In manchen Fällen genügt, dass lediglich Komponente (A) eingekapselt wird. Die Einkapselung ist in der Regel erforderlich, um Komponenten (A) und (B) von Komponente (C) zu trennen und somit eine frühzeitige Farbbildung zu verhindern. Letzteres kann auch erzielt werden, indem man Komponenten (A) und (B) in schaum-, schwamm- oder bienenwabenartigen Strukturen einarbeitet.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise nichtflüchtige Lösungsmittel z.B. halogeniertes Benzol, Diphenyle oder Paraffin, wie z.B. Chlorparaffin, Trichlorbenzol, Monochlordiphenyl, Dichlordiphenyl oder Trichlordiphenyl; Ester, wie z.B. Dibutyladipat, Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Butylbenzyladipat, Trichlorethylphosphat, Trioctylphosphat, Tricresylphosphat; aromatische Ether wie Benzylphenylether, Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl oder Kerosin, z.B. mit Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl alkylierte Derivate von Diphenyl, Naphthalin oder Terphenyl, Dibenzyltoluol, partiell hydriertes Terphenyl, mono- bis tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylierte Diphenylalkane, Dodecylbenzol, benzylierte Xylole oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe. Oft werden Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen aus Paraffinölen oder Kerosin und Diisopropylnaphthalin oder partiell hydriertem Terphenyl, eingesetzt, um eine optimale Löslichkeit für die Farbbildung, eine rasche und intensive Färbung und eine für die Mikroverkapselung günstige Viskosität zu erreichen.

Die Komponenten (A) und (B) enthaltenden Mikrokapseln können zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten bekannten Arten verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen voneinander durch die Anordnung der Kapseln, der Farbreaktanten und durch das Trägermaterial.

Vorteilhaft ist eine Anordnung, bei der eingekapselte Komponenten (A) und (B) in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes und der Elektronenakzeptor (Komponente (C)) in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind. Die Anordnung kann aber auch umgekehrt sein. Eine andere Anordnung der Bestandteile besteht darin, dass die Komponenten (A) und (B) enthaltenden Mikrokapseln und der Entwickler (Komponente (C)) in oder auf dem gleichen Blatt in Form einer oder mehrerer Einzelschichten vorliegen oder der Entwickler im Trägermaterial eingebaut ist.

Zur Erzielung der gewünschten Farbe, kann die Kapselmasse, welche die Komponenten (A) und (B) enthält, mit weiteren Kapseln, welche konventionelle Farbbildner enthalten, vermischt werden. Ähnliche Resultate werden erzielt, wenn man die Komponenten (A) und (B) gemeinsam mit einem oder mehreren der konventionellen Farbbildner eingekapselt.

Die Kapseln werden vorzugsweise mittels eines geeigneten Binders auf dem Träger befestigt. Da Papier das bevorzugte Trägermaterial ist, handelt es sich bei diesem Binder hauptsächlich um Papierbeschichtungsmittel, wie z.B. Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Hydroxymethylcellulose, Casein, Methylcellulose, Dextrin, Stärke, Stärkederivate oder Polymerlatices. Letztere sind beispielsweise Butadien-Styrolcopolymerisate oder Acrylhomo- oder -copolymere.

Als Papier werden nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere, in denen die Cellulosefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind, verwendet. Schichtträger kann auch eine Kunststoffolie sein.

Vorzugsweise besteht das Durchschreibematerial auch darin, dass es eine kapselfreie, Komponenten (A) und (B) enthaltende Schicht und eine farbentwickelnde Schicht, die als Farbentwickler (Komponente (C)) mindestens ein anorganisches Metallsalz vor allem Halogenide oder Nitrate, wie z.B. Zinkchlorid, Zinnchlorid, Zinnnitrat oder deren Gemische enthält, aufweist.

Das erfindungsgemäss verwendete ternäre Farbbildungssystem aus Komponenten (A), (B) und (C) eignet sich auch zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials für die Thermographie, wobei die Komponenten (A), (B) und (C) beim Erhitzen miteinander unter Farbbildung in Berührung kommen und Aufzeichnungen auf dem Trägermaterial hinterlassen.

Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial enthält in der Regel mindestens einen Schichtträger, Komponenten (A), (B) und (C) und gegebenenfalls auch ein Bindemittel und/oder Wachs. Gewünschtenfalls können auch Aktivoren oder Sensibilisatoren, z.B. Benzylidiphenyl im Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein.

Thermoreaktive Aufzeichnungssysteme umfassen, z.B. wärmeempfindliche Aufzeichnungs- und Kopiermaterialien und -papiere. Diese Systeme werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z.B. in

elektronischen Rechenmaschinen, Druckern, Faksimile- oder Kopiermaschinen oder in medizinischen und technischen Aufzeichnungsgeräten und Messinstrumenten, wie z.B. Elektrokardiographen oder zur Herstellung von Etiketten oder Bar Codes, verwendet. 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 Komponenten (A) und (B) in einer Bindemittelschicht gelöst oder dispergiert sind und in einer zweiten Schicht der Entwickler (Komponente (C)) in dem Bindemittel gelöst oder dispergiert ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass alle drei Komponenten in derselben Schicht dispergiert sind. Die Schicht bzw. Schichten werden in spezifischen Bezirken mittels Wärme erweicht, wobei an den Teilen, an denen Wärme angewendet wird, die Komponenten (A), (B) und (C) untereinander in Kontakt kommen und sich sofort die erwünschte Farbe entwickelt.

Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann die Komponente (A) und/oder (B) auch eingekapselt enthalten.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während Komponenten (A), (B) und (C) in Wasser unlöslich sind. Das Bindemittel soll in der Lage sein, die drei Komponenten bei Raumtemperatur zu dispergieren und auf dem Schichtträger zu fixieren.

Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Alkalimetall-Polyacrylate, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, carboxylierte Butadien-Styrolcopolymerisate, Gelatine, Stärke oder veresterte Maisstärke.

Wenn die Komponenten (A), (B) und (C) in zwei oder drei 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, Polystyrol, Styrol/Butadien-Mischpolymerisate, Polymethylacrylate, Ethylcellulose, Nitrocellulose und Polyvinylcarbazol verwendet werden. Die bevorzugte Anordnung ist jedoch diejenige, bei der alle drei Komponenten in einer Schicht in einem wasserlöslichen Bindemittel enthalten sind.

Um die Stabilität des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials oder die Bilddichte des entwickelten Bildes zu gewährleisten, kann das Material mit einer zusätzlichen Schutzschicht versehen sein. Derartige Schutzschichten bestehen in der Regel aus wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Harzen, die herkömmliche Polymermaterialien oder wässrige Emulsionen von diesen Polymermaterialien sind.

Spezielle Beispiele für wasserlösliche Polymermaterialien sind Polyvinylalkohol, Stärke, Stärkederivate, Cellulosederivate, wie Methoxycellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Ethylcellulose, Natriumpolyacrylat, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid/Acrylsäureester-Copolymere, Acrylamid/Acrylsäureester/Methacrylsäure-Copolymere, Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Alkalisalze, Isobuten/Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Alkalisalze, Polyacrylamid, Natriumalginat, Gelatine, Casein, wasserlösliche Polyester oder Carboxyl-modifizierter Polyvinylalkohol.

Gegebenenfalls können in der Schutzschicht in Kombination mit den genannten wasserlöslichen Polymerharzen z.B. die folgenden wasserunlöslichen Harze angewandt werden: Polyvinylacetat, Polyurethane, Styrol/Butadien-Copolymere, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere, Polybutylmethacrylat, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und Styrol/Butadien/Acrylderivat-Copolymere.

Sowohl die thermoreaktiven Schichten als auch die Harzschichten können weitere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung des Weissgrades oder der Thermokopfeignung des Aufzeichnungsmaterials und zur Verhinderung des Festklebens der erhitzten Feder oder Platte können diese Schichten, z.B. Antioxidantien, UV-Absorber, Lösungshilfen, Talk, Titandioxyd, Zinkoxyd, Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat (z.B. Kreide), Magnesiumcarbonat, Tone oder auch organische Pigmente, wie z.B. Harnstoff-Formaldehydpolymerisate, enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches die Farbe gebildet wird, können Substanzen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Acetamid, Acetanilid, Benzolsulfanilid, Bis-stearoylethylendiamid, Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Benzyloxybenzoesäurebenzylester, Metallstearate, wie z.B. Zinkstearat, Phthalsäurenitril, Dimethylterephthalat, Dibenzylterephthalat, Dibenzylisophthalat, Benzyldiphenyl oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen der Farbbildnerkomponenten und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden.

Bevorzugt enthalten thermographische Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs, Mikrowachs, Kondensate höherer Fettsäureamide und Formaldehyd oder Kondensate höherer Fettsäuren und Ethylendiamin.

Zur Verbesserung der Verwendbarkeit der thermochromatischen Materialien können die drei Komponenten (A), (B) und (C) in Mikrokapseln eingeschlossen sein. Dazu können beliebige, obengenannte an sich bekannte Verfahren zum Einschliessen von Farbbildnern oder anderen Wirkstoffen in Mikrokapseln verwendet

werden.

In den folgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich die angegebenen Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Teile sind Gewichtsteile.

**Beispiel 1:** 2,2 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 100 g Diisopropyl-naphthalin gelöst und mit einer Lösung aus 2 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 100 g Diisopropyl-naphthalin vermischt. Die Mischung wird mit einem Rakel (10 µm) auf ein Blatt Papier gestrichen, dessen Oberfläche mit säuremodifiziertem Bentonit beschichtet ist (CF-Blatt). Es entwickelt sich eine intensive, lichtechte gelbe Farbe.

**Beispiel 2:** Wird die in Beispiel 1 erhaltene Mischung auf ein Blatt Papier appliziert, welches mit Zinksalicylat gemäss EP-A- 181 283, Beispiel 1 beschichtet ist, so erhält man ebenfalls eine intensive, lichtechte, gelbe Farbe.

**Beispiel 3:** Wird die in Beispiel 1 erhaltene Mischung auf ein Papier appliziert, welches mit einem Phenolharz als Koreaktant gestrichen ist, so erhält man eine lichtechte, gelbe Farbe, mit einem  $\lambda$ -Maximum von 460 nm.

**Beispiel 4:** 1,2 g 4-Dimethylaminozimaldehyd werden in 100 g Diisopropyl-naphthalin gelöst und mit einer Lösung von 0,94 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 100 g Diisopropyl-naphthalin vermischt. Die Mischung wird mit Hilfe einer 15 µm Tiefdruckplatte auf ein CF-Blatt gedruckt, welches säuremodifiziertes Bentonit enthält. Es entwickelt sich eine intensive, lichtechte, violette Farbe.

**Beispiel 5:** Wird die in Beispiel 4 erhaltene Mischung auf ein Blatt Papier appliziert, welches ein Zinksalicylat als Koreaktanten enthält, so erhält man ebenfalls eine lichtechte violette Farbe ( $\lambda_{\max}$  560 nm).

**Beispiel 6:** Zur Herstellung einer Dispersion A werden 0,97 g Indol-3-aldehyd, 3,5 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/140) und 2 g Wasser mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion B werden 1,17 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 3,5 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/140) und 2 g Wasser mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Zur Herstellung einer Dispersion C werden 6 g des Zinksalicylates gemäss EP-A-181283, Beispiel 1, 21 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/140) und 12 g Wasser mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2-4 µm gemahlen.

Anschliessend werden die Dispersionen A, B und C vermischt und mit Hilfe einer 15 µm Tiefdruckplatte so auf ein Papier aufgetragen, dass das aufgebrachte Material 4 g/m<sup>2</sup> Trockengewicht entspricht. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Metallstift entwickelt sich eine lichtechte, gelbe Farbe.

**Beispiel 7:** 1,4 g 3,3-Bis-(4'-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid, 1,0 g N-Butylcarbazol-3-yl-bis-(4'-N-methyl-N-phenylaminophenyl)-methan, 0,5 g 3,3-Bis-(N-n-octyl-2'-methylindol-3'-yl)-phthalid, 0,66 g 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 0,6 g 3-Amino-4-methoxytoluol werden in 96 g Diisopropyl-naphthalin gelöst und mit Druck mit Hilfe einer 15 µm Tiefdruckplatte auf ein CF-Blatt appliziert, dessen Oberfläche mit säuremodifiziertem Bentonit gestrichen ist. Es entwickelt sich eine intensive, lichtechte, schwarze Farbe.

**Beispiel 8:** 0,51 g 4-Dimethylaminozimaldehyd werden in 50 g Diisopropyl-naphthalin gelöst und mit einer Lösung von 0,54 g 4-Aminodiphenylamin in 50 g Diisopropyl-naphthalin vermischt. Mit Hilfe einer 15 µm Tiefdruckplatte wird die Mischung auf ein CF-Blatt, welches mit Aktivton beschichtet ist, gestrichen. Es entwickelt sich sofort eine intensive, lichtechte blauviolette Farbe mit  $\lambda_{\max}$  560 nm.

**Beispiel 9:** Ersetzt man im Beispiel 8 4-Dimethylaminozimaldehyd durch gleiche Menge 4-Diethylaminobenzaldehyd und verfährt ansonst wie im Beispiel beschrieben, erhält man eine intensive lichtechte, orangebraune Farbe mit  $\lambda_{\max}$  490 nm.

**Beispiel 10:** 0,56 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd und 0,51 g 4-Isopropylanilin werden zusammen in Diisopropyl-naphthalin so gelöst, dass eine 1%ige Lösung entsteht. Die Lösung wird auf bekannte Weise mit Gelatine und Carboxymethylcellulose und Glutaraldehyd durch Koazervation mikroverkapselt. Die erhaltene Kapseldispersion wird mit 5 g einer 20%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung und Stärkelösung und 11 g Stärkekörner vermischt, auf Rohpapier von 50 g/m<sup>2</sup> gestrichen und 10 Minuten bei 30°C getrocknet. Das Auftragsgewicht beträgt 8 g/m<sup>2</sup>. Das erhaltene CB-Blatt wird auf ein CF-Blatt, welches Aktivton enthält, gelegt. Wird Druck auf das Aufzeichnungsmaterial ausgeübt, dann entsteht sofort eine gelbe Färbung, die eine optische Dichte von 0,56 und  $\lambda_{\max}$  460 nm aufweist.

**Beispiel 11:** 0,6 g 4-Dimethylaminozimaldehyd und 0,46 g 4-Isopropylanilin werden zusammen in Diisopropyl-naphthalin so gelöst, dass eine 1%ige Lösung entsteht. Die Lösung wird auf bekannte Weise mit Gelatine und Carboxymethylcellulose und Glutaraldehyd durch Koazervation mikroverkapselt. Die erhaltene Kapseldispersion wird mit 5 g einer 20%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung und Stärkelösung und 11 g Stärkekörner vermischt, auf Streichrohpapier von 50 g/m<sup>2</sup> gestrichen und 10 Minuten bei 30°C getrocknet. Das Auftragsgewicht beträgt 8 g/m<sup>2</sup>. Das erhaltene CB-Blatt wird auf ein CF-Blatt, welches Aktivton enthält, gelegt. Wird Druck auf das Aufzeichnungsmaterial ausgeübt, dann entsteht sofort eine magenta Färbung, die eine optische



Dichte von 0,76 und  $\lambda_{\max}$  540 nm aufweist.

**Beispiel 12:** 0,51 g 4-Dimethylaminozimtaldehyd und 0,54 g 4-Aminodiphenylamin werden zusammen in Diisopropylnaphthalin so gelöst, dass eine 1%ige Lösung entsteht. Die Lösung wird auf bekannte Weise mit Gelatine und Carboxymethylcellulose und Glutaraldehyd durch Koazervation mikroverkapselt. Die erhaltene Kapseldispersion wird mit 5 g einer 20%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung und Stärkelösung und 11 g Stärkekörner vermischt, auf Streichrohpapier von 50 g/m<sup>2</sup> gestrichen und 10 Minuten bei 30°C getrocknet. Das Auftragsgewicht atro beträgt 8 g/m<sup>2</sup>. Das erhaltene CB-Blatt wird auf ein CF-Blatt, welches Aktivton enthält, gelegt. Wird Druck auf das Aufzeichnungsmaterial ausgeübt, dann entsteht sofort eine blauviolette Färbung, die eine optische Dichte von 0,78 und  $\lambda_{\max}$  560 nm aufweist.

## Patentansprüche

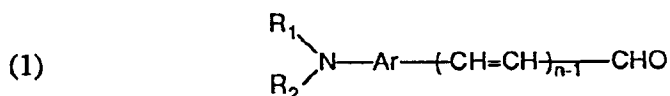
1. Druckempfindliches oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, in dem das Farbreaktantensystem als wesentliche Bestandteile

(A) eine aromatische oder stickstoffhaltige heterocyclische Aldehydverbindung

(B) eine organische Kondensationskomponente mit einer aktivierten Methylengruppe oder einem primären oder sekundären Stickstoffatom und

(C) eine elektronenanziehende und farbentwickelnde Komponente aufweist.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (A) eine aromatische Aldehydverbindung der Formel



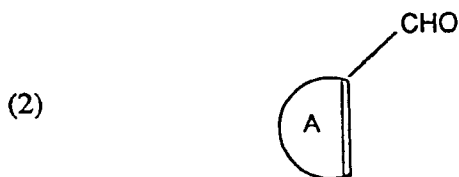
worin

$R_1$  und  $R_2$ , unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl ringsubstituiertes Phen-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl oder Phenyl und  $R_2$  auch Wasserstoff oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest darstellen,

Ar Naphthylen oder Phenylen, welches durch Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro, Trihalogenmethyl, Niederalkyl, Methylsulfonyl, Niederalkoxy, Acyloxy oder Acylamino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Niederalkylamino, Diniederalkylamino, Benzyloxy oder Phenoxy substituiert sein kann und n 1 oder 2 bedeuten, enthält.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1)  $R_1$  und  $R_2$  je Niederalkyl, Chlorniederalkyl, Cyanoniederalkyl, Benzyl, Phenyl oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino darstellen, Ar Naphthylen oder Phenylen, welches gegebenenfalls durch Halogen, Trifluomethyl, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist und n 1 oder 2 bedeuten.

4. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (A) eine aromatische Verbindung der Formel



in der A einen einkernigen oder mehrkernigen Arylrest darstellt, der unsubstituiert oder durch Hydroxy,

Halogen, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert ist, enthält.

5. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (A) eine stickstoffhaltige heterocyclische Aldehydverbindung der Formel

(3)  $Z-CHO$

worin Z einen gegebenenfalls substituierten Pyrrolyl-, Antipyrinyl-, Triazinyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Indolinyl-, Iminodibenzyl-, Dihydrochinolinyl- oder Tetrahydrochinolinylrest bedeutet, enthält.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (3) Z einen 2-Pyrrolyl-, N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-pyrrol-2-yl-, N-Phenylpyrrol-3-yl-, 3-Indolyl-, N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-2-methylindol-3-yl-, N-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyl-2-methylindol-3-yl-, 2-Phenylindol-3-yl-, N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-2-phenylindol-3-yl-, N-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbazol-3-yl- oder 1,3,3-Trimethyl-2-methenyl-indolinylrest bedeutet.

7. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationskomponente (B) eine Anilin-, Naphthylamin-, Aminoanilin-, Anilinsulfonsäureanilid-, Aminophenylethylen-, Aminophenylstyrol-, Acylacetarylamid-, 3-Aminophenoether-, Aminopyrazol-, Aminothiazol-, Pyrazolon-, Barbitursäure-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin-, Benzomorpholin-, Indolinverbindung, Cyanomethylbenzimidazol-, Cyanomethylbenzoxazol- oder Cyanomethylbenzothiazolverbindung ist.

8. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) eine Anilin-, Kresidin-, Phenetidin-, Aminodiphenylamin- oder Toluidinsulfonsäureanilidverbindung ist.

9. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) eine Anilinverbindung der Formel



worin

- V Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Trifluormethyl, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Niederalkanoyloxy, Benzyloxy oder Phenoxy und m 1 oder 2 bedeuten.

10. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationskomponente (B) eine Aminodiphenylaminverbindung ist.

11. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationskomponente (B) eine Fluoran- oder Phthalidverbindung ist, welche eine unsubstituierte Aminogruppe aufweist.

12. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die farbentwickelnde Komponente (C) eine Lewis-Säure, ein Aktivton, eine feste Carbonsäure oder eine Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe ist.

13. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die farbentwickelnde Komponente (C) ein Aktivton, ein Zinksalicylat, eine metallfreie Phenolverbindung, ein Phenolformaldehydharz, ein zinkmodifiziertes Phenol-formaldehydharz oder ein Zinkthiocyanatkomplex ist.

14. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es druckempfindlich ist.

15. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A) und (B) in einem organischen Lösungsmittel gelöst sind.

16. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A) und (B) in Mikrokapseln eingekapselt sind.
- 5 17. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A) und (B) in Form einer oder zwei Schichten auf der Rückseite eines Uebertragungsblattes und Komponente (C) in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind.
18. Druckempfindliches Material gemäss einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (C) ein Aktivton oder ein Zinksalicylat ist.
- 10 19. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es wärmeempfindlich ist.
- 15 20. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 4 Schichten aufweist, in denen Komponenten (A), (B) und (C) und gegebenenfalls ein Bindemittel und/oder Wachs vorhanden sind.
- 20 21. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A) und (B) zusammen mit einem oder mehreren konventionellen Farbbildnern vorhanden sind.
- 25 22. Material gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass als konventionelle Farbbildner 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthalide, 3-Indolyl-3-aminophenylaza- oder -diazaphthalide, (3,3-Bis-indolyl)-phthalide, 3-Aminofluorane, 6-Dialkylamino-2-dibenzylaminofluorane, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylaminofluorane, 3,6-Bisalkoxyfluorane, 3,6-Bis-diarylaminofluorane, Leukoauramine, Spiropyrane, Spirodipyrane, Chromenopyrazole, Chromenoindole, Benzoxazine, Phenoxazine, Phenothiazine, Chinazoline, Rhodaminlaktame, Carbazolymethane oder Triarylmethane vorhanden sind.

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0189

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                          |                                            |                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                      | Betrifft Anspruch                          | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US-A-3174038 (H.L. BRIGGS ET AL)<br>* Ansprüche 1, 2 *<br>* Spalte 2, Zeile 18 - Spalte 3, Zeile 27 *<br>---             | 1-22                                       | B41M5/30<br>B41M5/136                                |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | FR-A-2243829 (AGFA-GEVAERT)<br>* Ansprüche 1-12 *<br>* Seite 2, Zeile 14 - Seite 6, Zeile 29 *<br>---                    | 1-22                                       |                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US-A-3162763 (G.C. HUETT ET AL)<br>* Anspruch 2 *<br>* Spalte 2, Zeilen 14 - 40 *<br>* Spalte 2, Zeilen 66 - 69 *<br>--- | 1                                          |                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | CH-A-603370 (CIBA-GEIGY AG)<br>* das ganze Dokument *<br>---                                                             | 1                                          |                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | DE-A-2718225 (CIBA-GEIGY AG)<br>* Ansprüche 1-7 *<br>* Beispiele *                                                       | 1                                          |                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US-A-4870050 (W.M. HUNG)<br>* Zusammenfassung *                                                                          | 2                                          | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.5)<br><br>B41M |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                          |                                            |                                                      |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                          | Abschlußdatum der Recherche<br>21 MAI 1991 | Prüfer<br>MARKHAM R.                                 |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                                                          |                                            |                                                      |

EPO FORM 1503 (12.82) (P0402)