



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 453 395 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **02.11.95**

Int. Cl.⁸: **B41M 5/30**, B41M 5/136

Anmeldenummer: **91810189.0**

Anmeldetag: **21.03.91**

Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

Priorität: **29.03.90 CH 1035/90**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.10.91 Patentblatt 91/43

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
02.11.95 Patentblatt 95/44

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

Entgegenhaltungen:
CH-A- 603 370 DE-A- 2 718 225
FR-A- 2 243 829 US-A- 3 162 763
US-A- 3 174 038 US-A- 4 870 050

**Hauptmann's " Organische Chemie" VEB
Deutscher Verlag für Grundstoffindu-
strie,1985**

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

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)

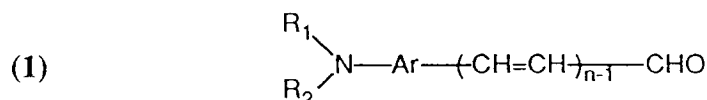
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die US-A-3,174,038 beschreibt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das (A) eine aromatische Aldehydverbindung, (B) eine organische Kondensationskomponente mit einem primären Stickstoffatom und (C) eine elektronenanziehende und farbentwickelnde Komponente aufweist.

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

(A) eine aromatische Aldehydverbindung der Formel



worin

R_1 und R_2 , unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy-carbonyl ringsubstituiertes Phen- C_1 - C_3 -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 Phenyl, welches durch Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro, Trihalogenmethyl, C_1 - C_6 -Alkyl, Methylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Acyloxy oder Acylamino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -Alkylamino, Benzyloxy oder Phenoxy substituiert sein kann und

n 1 oder 2 bedeuten, oder

eine stickstoffhaltige heterocyclische Aldehydverbindung der Formel

(3) $Z-CHO$

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

(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 oder Fluoran- oder Phthalidverbindung ist, welche eine unsubstituierte Aminogruppe aufweist, und

(C) eine elektronenanziehende und farbentwickelnde Komponente

aufweist.

Komponenten (A), (B) und (C) kommen je nach Aufzeichnungsmaterial durch Druck 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-arylaminofluoranen, 3,6-Bisalkoxyfluoranen, 3,6-Bisdiarylaminofluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen, Spirodipyranen, Benzoxazine, Chromenopyrazolen, Chromenoindolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Chinazolin, Rhodaminlaktamen, Carbazolymethanen oder Triarylmethanen einsetzt.

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 R₁ und R₂ sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

5 Wenn das Substituentenpaar (R₁ und R₂) zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellt, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomorpholino, Piperazino, N-Alkylpiperazino, wie z.B. N-Methylpiperazino, N-Phenylpiperazino oder N-Alkylimidazolino. Bevorzugte gesättigte heterocyclische Reste für -NR₁R₂ sind Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino.

10 R₁ und R₂ in der Bedeutung von Phenalkyl weisen vorteilhafterweise insgesamt 7 bis 9 Kohlenstoffatome auf und stehen in der Regel für α -Methylbenzyl, Phenethyl, Phenisopropyl oder in erster Linie für Benzyl, das bevorzugterweise auch ringsubstituiert sein kann.

Bevorzugte Substituenten in der Benzylgruppe und der Phenylgruppe von R₁ und R₂ 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, Xyl, 2,6-Dimethylphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o- oder p-Methoxyphenyl, o- oder p-Chlorbenzyloxy oder o- oder p-Methylbenzyloxy.

Die Substituenten R₁ und R₂ sind vorzugsweise Cyclohexyl, Benzyl, Tolyl, Phenethyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-Alkyl, Cyano-C₁-C₆-Alkyl z.B. β -Cyanoethyl oder in erster Linie C₁-C₆-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl oder n-Butyl. -NR₁R₂ ist bevorzugt auch Pyrrolidinyl.

20 Unter den Verbindungen der Formel (1) sind vor allem diejenigen bevorzugt, bei denen R₁ und R₂ je C₁-C₆-Alkyl, Chlor-C₁-C₆-Alkyl, Cyano-C₁-C₆-Alkyl, Benzyl, Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino darstellen, Ar Naphthylen oder Phenylen, welches gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist und n 1 oder 2 bedeuten.

25 Der ein- oder mehrkernige heterocyclische Rest Z in Formel (3) kann einfach oder mehrfach ringsubstituiert sein. Als C-Substituenten kommen dabei z.B. Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkylamino, C₁-C₆-Alkylcarbonylamino oder Di-C₁-C₆-Alkylamino, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl oder Phenyl in Frage, während N-Substituenten beispielsweise C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Acyl, Phenyl, Benzyl, Phenethyl oder Phenisopropyl sind, die jeweils z.B. durch Cyano, Halogen, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl substituiert sein können.

Die Alkyl- und Alkenylreste 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 Indolylreste wie z.B. 2-Pyrrolyl-, N-C₁-C₈-Alkylpyrrol-2-yl-, N-Phenylpyrrol-3-yl-, 3-Indolyl-, N-C₁-C₈-Alkyl-2-methylindol-3-yl-, N-C₂-C₄-Alkanoyl-2-methylindol-3-yl-, 2-Phenylindol-3-yl-, N-C₁-C₈-Alkyl-2-phenylindol-3-yl-, N-C₁-C₈-Alkylcarbazol-3-yl- oder 1,3,3-Trimethyl-2-methenyl-indolylreste.

"Acyl" ist besonders Formyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl oder Propionyl, oder Benzoyl. Weitere Acylreste können C₁-C₆-Alkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl sowie Phenylsulfonyl sein. Benzoyl und Phenylsulfonyl können durch Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert sein.

Beispiele für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkylthio 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) und (3) gehören

50 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-N-Methyl-N- β -cyanoethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-(Di- β -cyanoethylamino)-benzaldehyd, 4-Di-n-propylaminobenzaldehyd, 4-Dibenzylaminobenzaldehyd, 4-(Di- β -hydroxyethylamino)-benzaldehyd, 4-N-Ethyl-N-benzylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylsulfonylbenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 4-(N- β -Chlorethyl-N-ethylamino)-benzaldehyd, 4-Diallylaminobenzaldehyd, 4-(N-Phenyl-N-methylamino)-benzaldehyd, 4-(N- β -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-methylben-

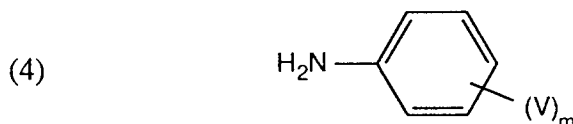
zaldehyd, 4-Dimethylamino-2-nitrobenzaldehyd, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 4-Diethylaminozimtaldehyd, Indol-3-aldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 2-Methylindol-3-aldehyd, 4-Phenylaminobenzaldehyd, 2-Diethylamino-thiazol-5-aldehyd, Pyrrol-2-aldehyd, N-Methyl-pyrrol-2-aldehyd, 1-Methylindol-3-aldehyd, 1-Methyl-2-phenylindol-3-aldehyd, 1-Ethyl-2-methylindol-3-aldehyd, 1-n-Octyl-2-methylindol-3-aldehyd, 1- β -Cyanoethyl-2-phenylindol-3-aldehyd, Julolidinaldehyd, 3,3-Dimethyl-2-methylenindolin- ω -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin- ω -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-5-cyano-2-methylenindolin- ω -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-5-acetylamino-2-methylenindolin- ω -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-5-carbomethoxy-2-methylenindolin- ω -aldehyd, 1,3,3-Trimethyl-5-chlor-2-methylenindolin- ω -aldehyd, Antipyrinaldehyd, Iminodibenzylaldehyd,

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, entstammen aus der Reihe der Aniline, Naphthylamine, Aminoaniline, Anilinsulfonsäureanilide, Aminophenylethylenverbindungen, Aminophenylstyrolverbindungen, Acylacetarylamine, 3-Aminophenolether, Aminopyrazole, Amino-thiazole, Pyrazolone, Barbitursäuren, Pyrrolidine, Piperidine, Piperazine, Morpoline, Benzomorphine, Indoline, Cyanmethylbenzimidazole oder Fluoran- oder Phthalidverbindungen, welche eine unsubstituierte Aminogruppe aufweisen.

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, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkanoyloxy, 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, 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-dimethylaminofluoran,

2-Amino-6-di-n-butylaminofluoran,

2-Amino-3-chlor-6-diethylaminofluoran,

3-Chlor-6-aminofluoran,

2-Amino-3-methyl-6-diethylaminofluoran,

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 Farentwickler, die fähig sind Elektronen anzuziehen (Elektronenakzeptoren), verwendet werden.

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

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

10 Als organische Farentwickler können feste Carbonsäuren, vorteilhafterweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie z.B. Weinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Citraconsäure oder Bernsteinsäure sowie Alkylphenolacetylenharz, Maleinsäure-Kolophonium-Harz, Carboxypolymethylen oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether verwendet werden.

15 Als organische Farentwickler eignen sich insbesondere Verbindungen mit einer phenolischen Hydroxylgruppe. Diese können sowohl einwertige als auch mehrwertige Phenole sein. Diese Phenole können durch Halogenatome, Carboxylgruppen, Alkylreste, Aralkylreste, wie α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl, Arylreste, Acylreste, wie Arylsulfonyl, oder Alkoxy-carbonylreste oder Aralkoxy-carbonylreste, wie Benzoyloxycarbonyl substituiert sein.

20 Spezielle Beispiele für als Komponente (C) geeignete Phenole sind 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, Methylen-bis-(p-phenylphenol), 4-Hydroxydiphenylether, α -Naphthol, β -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester oder -benzylester, 2,4-Dihydroxybenzoesäuremethylester, 4-Hydroxydiphenylsulfon, 4'-Hydroxy-4-methyldiphenylsulfon, 4'-Hydroxy-4-isopropoxydiphenylsulfon, 4-Hydroxy-acetophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 2,4-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Cyclohexylidendiphenol,
 25 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)valeriansäure, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, p-, m-, o-Hydroxybenzoesäure, 3,5-Di-(α -methylbenzyl)-salicylsäure, 3,5-Di-(α,α -dimethylbenzyl)-salicylsäure, Salicylosalicylsäure, Gallussäurealkylester, Gallussäure, Hydroxyphthalsäure, 4-Hydroxyphthalsäuredimethylester, 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.

35 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, Benzophenonen, Cyanoacrylaten, Salicylsäurephenylestern eingesetzt werden. Beispiele für
 40 solche Pigmente sind: Talk, Titandioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Kreide, Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehydkondensate (BET-Oberfläche 2-75 m²/g) oder Melamin-Formaldehyd-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
 45 auch von der gewünschten Farbkonzentration ab. Es werden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt, wenn die farbentwickelnde 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 Komponenten (B) vorzugsweise gemeinsam oder auch getrennt in einem organischen Lösungsmittel gelöst und die
 50 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
 55 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, Triacrylphosphat, 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-C₁-C₃-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 einkapselt.

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, Zinknitrat oder deren Gemische enthält, aufweist.

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 Diisopropylnaphthalin gelöst und mit einer Lösung aus 2 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 100 g Diisopropylnaphthalin vermischt. Die Mischung wird mit einem Rakel (10 μ m) 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 λ -Maximum von 460 nm.

Beispiel 4: 1,2 g 4-Dimethylanilinozimtaldehyd werden in 100 g Diisopropylnaphthalin gelöst und mit einer Lösung von 0,94 g 3-Amino-4-methoxytoluol in 100 g Diisopropylnaphthalin vermischt. Die Mischung wird mit Hilfe einer 15 μ m 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).

Vergleichsbeispiel 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 μ m 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^2 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 Diisopropylnaphthalin 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-Dimethylaminozimtaldehyd werden in 50 g Diisopropylnaphthalin gelöst und mit einer Lösung von 0,54 g 4-Aminodiphenylamin in 50 g Diisopropylnaphthalin 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 λ_{max} 560 nm.

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

Beispiel 10: 0,56 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd und 0,51 g 4-Isopropylanilin 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 Rohpapier von 50 g/m^2 gestrichen und 10 Minuten bei 30 °C getrocknet. Das Auftragsgewicht atro beträgt 8 g/m^2 . 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 λ_{max} 460 nm aufweist.

Beispiel 11: 0,6 g 4-Dimethylaminozimtaldehyd und 0,46 g 4-Isopropylanilin 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^2 gestrichen und 10 Minuten bei 30 °C getrocknet. Das Auftragsgewicht atro beträgt 8 g/m^2 . 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 λ_{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^2 gestrichen und 10 Minuten bei 30 °C getrocknet. Das Auftragsgewicht atro beträgt 8 g/m^2 . 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 λ_{max} 560 nm aufweist.

Patentansprüche

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

(A) eine aromatische Aldehydverbindung der Formel



worin

R₁ und R₂, unabhängig voneinander, je unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl ringsubstituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder Phenyl und R₂ auch Wasserstoff oder R₁ und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest darstellen,

Ar Naphthylen oder Phenylen, welches durch Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro, Trihalogenmethyl, C₁-C₆-Alkyl, Methylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy, Acyloxy oder Acylamino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-Alkylamino, Benzyloxy oder Phenoxy substituiert sein kann und

n 1 oder 2 bedeuten, oder

eine stickstoffhaltige heterocyclische Aldehydverbindung der Formel

(3) Z-CHO

worin Z einen gegebenenfalls substituierten Pyrrolyl-, Antipyrinyl-, Triazinyl-, Indolyl-, Carbazolyl-, Julolidinyl-, Kairolinyl-, Indolinyl-, Iminodibenzyl-, Dihydrochinoliny- oder Tetrahydrochinolinyrest bedeutet,

(B) eine Anilin-, Naphthylamin-, Aminoanilin-, Anilinsulfonsäureanilid-, Aminophenylethylen-, Amino-phenylstyrol-, Acylacetarylamid-, 3-Aminophenoether-, Aminopyrazol-, Aminothiazol-, Pyrazolon-, Barbitursäure-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morpholin-, Benzomorpholin-, Indolinverbindung, Cyanomethylbenzimidazol-, Cyanomethylbenzoxazol- oder Cyanomethylbenzothiazolverbindung oder Fluoran- oder Phthalidverbindung ist, welche eine unsubstituierte Aminogruppe aufweist, und

(C) eine elektronenanziehende und farbentwickelnde Komponente aufweist.

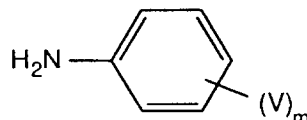
2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) R₁ und R₂ je C₁-C₆-Alkyl, Chlor-C₁-C₆-Alkyl, Cyano-C₁-C₆-Alkyl, Benzyl, Phenyl oder R₁ und R₂ zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino darstellen, Ar Naphthylen oder Phenylen, welches gegebenenfalls durch Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist und n 1 oder 2 bedeuten.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (3) Z einen 2-Pyrrolyl-, N-C₁-C₈-Alkyl-pyrrol-2-yl-, N-Phenylpyrrol-3-yl-, 3-Indolyl-, N-C₁-C₈-Alkyl-2-methylindol-3-yl-, N-C₂-C₄-Alkanoyl-2-methylindol-3-yl-, 2-Phenylindol-3-yl-, N-C₁-C₈-Alkyl-2-phenylindol-3-yl-, N-C₁-C₈-Alkylcarbazol-3-yl- oder 1,3,3-Trimethyl-2-methenyl-indolinyrest bedeutet.

4. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) eine Anilin-, Kresidin-, Phenetidin-, Aminodiphenylamin- oder Toluidinsulfonsäureanilidverbindung ist.

5. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) eine Anilinverbindung der Formel

(4)



worin

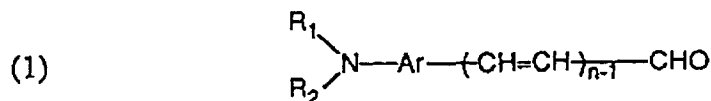
V Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkanoyloxy, Benzyloxy oder Phenoxy und m 1 oder 2 bedeuten.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationskomponente (B) eine Aminodiphenylaminverbindung ist.

7. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die farbentwickelnde Komponente (C) eine Lewis-Säure, ein Aktivton, eine feste Carbonsäure oder eine Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe ist.
- 5 8. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die farbentwickelnde Komponente (C) ein Aktivton, ein Zinksalicylat, eine metallfreie Phenolverbindung, ein Phenol-formaldehydharz, ein zinkmodifiziertes Phenolformaldehydharz oder ein Zinkthiocyanatkomplex ist.
- 10 9. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A) und (B) in einem organischen Lösungsmittel gelöst sind.
10. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A) und (B) in Mikrokapseln eingekapselt sind.
- 15 11. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, 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.
- 20 12. Druckempfindliches Material gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (C) ein Aktivton oder ein Zinksalicylat ist.
13. Aufzeichnungsmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten (A) und (B) zusammen mit einem oder mehreren konventionellen Farbbildnern aus der Klasse der 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-dibenzylaminofluoranen, 3,6-Bisalkoxyfluoranen, 3,6-Bisdiarylamino-2-dibenzylaminofluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen, Spirodipyranen, Benzoxazine, Chromenopyrazolen, Chromenoindolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Chinazolen, Rhodaminlaktamen, Carbazolymethanen und Triarylmethanen vorhanden sind.
- 25 14. Material gemäss Anspruch 13, 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-arylamino-2-dibenzylaminofluorane, 3,6-Bisalkoxyfluorane, 3,6-Bis-diarylamino-2-dibenzylaminofluorane, Leukoauramine, Spiropyrane, Spirodipyrane, Chromenopyrazole, Chromenoindole, Benzoxazine, Phenoxazine, Phenothiazine, Chinazoline, Rhodaminlaktame, Carbazolymethane oder Triarylmethane vorhanden sind.
- 30 35

Claims

- 40 1. A pressure-sensitive recording material in which the colour reactant system comprises as essential components
(A) an aromatic aldehyde compound of the formula



50 wherein

R_1 and R_2 are each independently of the other alkyl of not more than 12 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by halogen, hydroxy, cyano or C_1 - C_6 alkoxy, acyl of 1 to 8 carbon atoms, cycloalkyl of 5 to 10 carbon atoms, or phenyl- C_1 - C_3 alkyl or phenyl, each unsubstituted or ring-substituted by halogen, cyano, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 alkoxy or C_1 - C_6 alkoxycarbonyl, and R_2 is also hydrogen, or R_1 and R_2 , together with the nitrogen atom linking them, are a five- or six-membered heterocyclic radical,

Ar is naphthylene or phenylene which may be substituted by hydroxy, halogen, cyano, nitro, trihalomethyl, C_1 - C_6 alkyl, methylsulfonyl, C_1 - C_6 alkoxy, acyloxy or acylamino containing 1 to 8

carbon atoms, C₁-C₆ alkylamino, di-C₁-C₆ alkylamino, benzyloxy or phenoxy, and n is 1 or 2, or a nitrogen-containing heterocyclic aldehyde compound of the formula

(3) Z-CHO

wherein Z is an unsubstituted or substituted pyrrolyl, antipyrinyl, triazinyl, indolyl, carbazoyl, julolidinyl, kairolinyl, indolinyl, iminodibenzyl, dihydroquinolinyl or tetrahydroquinolinyl radical,

(B) an aniline, naphthylamine, aminoaniline, anilinesulfoanilide, aminophenylethylene, aminophenylstyrene, acylacetarylamine, 3-aminophenol ether, aminopyrazole, aminothiazole, pyrazolone, barbituric acid, pyrrolidine, piperidine, piperazine, morpholine, benzomorpholine, indoline, cyanomethylbenzimidazole, cyanomethylbenzoxazole or cyanomethylbenzothiazole compound or a fluoran or phthalide compound which has an unsubstituted amino group, and

(C) an electron-withdrawing and colour-developing component.

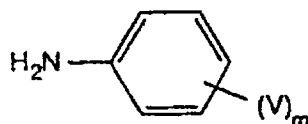
2. A recording material according to claim 1, wherein in formula (1) R₁ and R₂ are each C₁-C₆ alkyl, chloro-C₁-C₆ alkyl, cyano-C₁-C₆ alkyl, benzyl or phenyl, or R₁ and R₂, together with the nitrogen atom they have in common, are pyrrolidino, piperidino or morpholino, Ar is naphthylene or phenylene which may be substituted by halogen, trifluoromethyl, C₁-C₆ alkyl or C₁-C₆ alkoxy, and n is 1 or 2.

3. A recording material according to claim 1, wherein in formula (3) Z is a 2-pyrrolyl, N-C₁-C₈ alkyl-pyrrol-2-yl, N-phenylpyrrol-3-yl, 3-indolyl, N-C₁-C₈ alkyl-2-methylindol-3-yl, N-C₂-C₄ alkanoyl-2-methylindol-3-yl, 2-phenylindol-3-yl, N-C₁-C₈ alkyl-2-phenylindol-3-yl, N-C₁-C₈ alkylcarbazol-3-yl or 1,3,3-trimethyl-2-methenylindolinyl radical.

4. A recording material according to claim 1, wherein component (B) is an aniline, cresidine, phenetidine, aminodiphenylamine or toluidinesulfoanilide compound.

5. A recording material according to claim 1, wherein component (B) is an aniline compound of the formula

(4)



wherein

V is hydrogen, hydroxyl, halogen, trifluoromethyl, C₁-C₆ alkyl,

C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ alkoxycarbonyl, C₁-C₆ alkanoyloxy, benzyloxy or phenoxy, and

m is 1 or 2.

6. A recording material according to claim 5, wherein the condensation component (B) is an aminodiphenylamine compound.

7. A recording material according to one of claims 1 to 6, wherein the colour-developing component (C) is a Lewis acid, an activated clay, a solid carboxylic acid or a compound containing a phenolic hydroxyl group.

8. A recording material according to one of claims 1 to 7, wherein the colour-developing component (C) is an activated clay, a zinc salicylate, a metal-free phenol compound, a phenol-formaldehyde, a zinc-modified phenol-formaldehyde phenolic resin or a zinc thiocyanate complex.

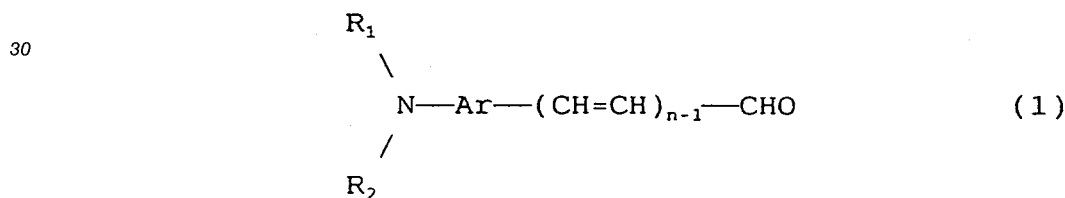
9. A recording material according to one of claims 1 to 8, wherein components (A) and (B) are dissolved in an organic solvent.

10. A recording material according to one of claims 1 to 8, wherein components (A) and (B) are encapsulated in microcapsules.

11. A recording material according to one of claims 1 to 10, wherein components (A) and (B) are present in the form of one or two layers on the back of a transfer sheet and component (C) is present in the form of a layer on the front of a receiver sheet.
- 5 12. A pressure-sensitive recording material according to one of claims 1 to 11, wherein component (C) is an activated clay or a zinc salicylate.
- 10 13. A recording material according to one of claims 1 to 12, wherein components (A) and (B) are present together with one or more conventional colour formers from the class of 3,3-(bisaminophenyl)-phthalides such as CVL, 3-indolyl-3-aminophenylaza- or diazaphthalides, (3,3-bisindolyl)-phthalides, 3-aminofluorans, 6-dialkylamino-2-dibenzylaminofluorans, 6-dialkylamino-3-methyl-2-arylaminofluorans, 3,6 bisalkoxyfluorans, 3,6-bisdiarylaminofluorans, leucoauramines, spiropyrans, spirodipyrans, benzoxazines, chromenopyrazoles, chromenoindoles, phenoxazines, phenothiazines, quinazolines, rhodamine lactams, carbazolylmethanes and triarylmethanes.
- 15 14. A material according to claim 13, wherein the conventional colour formers present are 3,3-(bisaminophenyl)phthalides, 3-indolyl-3-aminophenylaza- or diazaphthalides, (3,3-bisindolyl)-phthalides, 3-aminofluorans, 6-dialkylamino-2-dibenzylaminofluorans, 6-dialkylamino-3-methyl-2-arylaminofluorans, 3,6-bisalkoxyfluorans, 3,6-bisdiarylaminofluorans, leucoauramines, spiropyrans, spirodipyrans, 20 chromenopyrazoles, chromenoindoles, benzoxazines, phenoxazines, phenothiazines, quinazolines, rhodamine lactams, carbazolylmethanes or triarylmethanes.

Revendications

- 25 1. Matériau d'enregistrement sensible à la pression, dans lequel le système de réactifs formant une couleur contient, en tant que constituants principaux :
- (A) un aldéhyde aromatique de formule



dans laquelle

35 R_1 et R_2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle comportant au plus 12 atomes de carbone, portant ou non des substituants halogéno, hydroxy, cyano ou alcoxy en C_1 - C_6 , un groupe acyle comportant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle comportant de 5 à 10 atomes de carbone ou un groupe phényle ou phényl-(alkyle en C_1 - C_3) dont le cycle porte ou non des substituants halogéno, cyano, alkyle en C_1 - C_6 , alcoxy en C_1 - C_6 ou (alcoxy en C_1 - C_6)-carbonyle, R_2 pouvant également représenter un atome d'hydrogène, ou bien R_1 et R_2 représentent ensemble, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un groupe hétérocyclique à cinq ou six chaînons,

45 Ar représente un groupe naphtylène ou phénylène, qui peut porter des substituants hydroxy, halogéno, cyano, nitro, trihalogénométhyle, alkyle en C_1 - C_6 , méthylsulfonyl, alcoxy en C_1 - C_6 , acyloxy ou acylamino comportant de 1 à 8 atomes de carbone, (alkyl en C_1 - C_6)-amino, di-(alkyl en C_1 - C_6)-amino, benzyloxy ou phénoxy, et

50 n vaut 1 ou 2, ou bien

un aldéhyde hétérocyclique azoté, de formule



55 dans laquelle Z représente un reste pyrrolyle, antipyrinyle, triazinyle, indolyle, carbazolyne, julolidinyle, kairolinyle, indolinyle, iminodibenzyle, dihydroquinolinyle ou tétrahydroquinolinyle, éventuellement substitué,

(B) un dérivé d'aniline, de naphtylamine, d'aminobenzidine, d'anilide d'acide sulfanilique, d'aminophényl-éthylène, d'aminophénylstyrène, d'acétylacétamide, d'éther de 3-aminophénol, d'aminopyrazole, d'aminothiazole, de pyrazolone, d'acide barbiturique, de pyrrolidine, de pipéridine, de pipérazine, de morpholine, de benzomorpholine, d'indoline, de cyanométhylbenzoimidazole, de cyanométhylbenzoxazole ou de cyanométhylbenzothiazole, ou encore de fluoranne ou de phthalide, qui comporte un groupe amino nonsubstitué, et

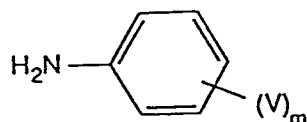
(C) un composant électro-attracteur servant à faire apparaître une couleur.

2. Matériau d'enregistrement conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule (1), R₁ et R₂ représentent chacun un groupe alkyle en C₁-C₆, chloroalkyle en C₁-C₆, cyano-alkyle en C₁-C₆, benzyle ou phényle, ou R₁ et R₂ représentent, conjointement avec l'atome d'azote qui les relie, un groupe pyrrolidino, pipéridino ou morpholino, Ar représente un groupe naphtylène ou phénylène portant éventuellement des substituants hydroxy, halogéno, trifluorométhyle, alkyle en C₁-C₆ ou alcoxy en C₁-C₆, et n vaut 1 ou 2.

3. Matériau d'enregistrement conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule (3), Z représente un groupe 2-pyrrolyle, N-(alkyl en C₁-C₈)-pyrrole-2-yle, N-phényl-pyrrole-3-yle, 3-indolyle, N-(alkyl en C₁-C₈)-2-méthyl-indole-3-yle, N-(alcanoyl en C₂-C₄)-2-méthyl-indole-3-yle, 2-phényl-indole-3-yle, N-(alkyl en C₁-C₈)-2-phényl-indole-3-yle, N-(alkyl en C₁-C₈)-carbazole-3-yle ou 1,3,3-triméthyl-2-méthényl-indolinyle.

4. Matériau d'enregistrement conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le composant (B) est un dérivé de l'aniline, de la crésidine, de la phénétidine, d'une aminodiphénylamine ou d'un toluidine-sulfanilide.

5. Matériau d'enregistrement conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le composant (B) est un dérivé d'aniline de formule :



(4)

dans laquelle V représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe hydroxy, trifluorométhyle, alkyle en C₁-C₆, alcoxy en C₁-C₆, (alcoxy en C₁-C₆)-carbonyle, alcanoyloxy en C₁-C₆, benzyloxy ou phénoxy, et m vaut 1 ou 2.

6. Matériau d'enregistrement conforme à la revendication 5, caractérisé en ce que le composant de condensation (B) est un dérivé d'une aminodiphénylamine.

7. Matériau d'enregistrement conforme à l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composant (C) de développement de couleur est un acide de Lewis, une argile active, un acide carboxylique solide ou un composé comportant un groupe hydroxy phénolique.

8. Matériau d'enregistrement conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composant (C) de développement de couleur est une argile active, un salicylate de zinc, un composé phénolique non-métallé, une résine phénol-formaldéhyde, une résine phénolformaldéhyde modifiée par du zinc, ou un complexe de thiocyanate de zinc.

9. Matériau d'enregistrement conforme à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les composants (A) et (B) sont dissous dans un solvant organique.

10. Matériau d'enregistrement conforme à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les composants (A) et (B) sont enfermés dans des microcapsules.

11. Matériau d'enregistrement conforme à l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les composants (A) et (B) se trouvent dans une ou deux couches déposées au verso d'une feuille de

transfert, et le composant (C) se trouve dans une couche déposée au recto d'une feuille réceptrice.

- 12.** Matériau sensible à la pression, conforme à l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composant (C) est une argile active ou un salicylate de zinc.

5

- 13.** Matériau d'enregistrement conforme à l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les composants (A) et (B) sont présents conjointement avec un ou plusieurs agents chromogènes classiques, appartenant à l'ensemble constitué par les 3,3-bis(aminophényl)-phtalides comme le CVL, les 3-indolyl-3-aminophénylazaou -diazaphtalides, les 3,3-bis-indolylphtalides, les 3-aminofluorannes, les 6-dialkylamino-2-dibenzylaminofluorannes, les 6-dialkylamino-3-méthyl-2-arylamino-2-dibenzylaminofluorannes, les 3,6-bis(alcoxy)fluorannes, les 3,6-bis(diarylamino)fluorannes, les leuco-auramines, les spiropyranes, les spirodipyranes, les benzoxazines, les chroménopyrazoles, les chroménoindoles, les phénoxazines, les phénothiazines, les quinazolines, les lactames de rhodamine, les carbazolylméthanes et les triarylméthanes.

10

15

- 14.** Matériau conforme à la revendication 13, caractérisé en ce que l'on y trouve, comme agents chromogènes classiques, des 3,3-bis(aminophényl)phtalides, des 3-indolyl-3-aminophénylaza- ou diazaphtalides, des 3,3-bis-indolylphtalides, des 3-aminofluorannes, des 6-dialkylamino-2-dibenzylaminofluorannes, des 6-dialkylamino-3-méthyl-2-arylamino-fluorannes, des 3,6-bis(alcoxy)fluorannes, des leuco-auramines, des spilopyranes, des spirodipyranes, des benzoxazines, des chroménopyrazoles, des chroménoindoles, des phénoxazines, des phénothiazines, des quinazolines, des lactames de rhodamine, des carbazolyl-méthanes ou des triarylméthanes.

20

25

30

35

40

45

50

55