



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 477 140 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.12.95**

Int. Cl.⁶: **B41M 5/132, B41M 5/40**

Anmeldenummer: **91810724.4**

Anmeldetag: **11.09.91**

Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Priorität: **17.09.90 CH 3003/90**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.03.92 Patentblatt 92/13

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.12.95 Patentblatt 95/50

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 150 505

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no.
261 (M-422)(1984) 18. Oktober 1985 & JP-A-60
107 388.**

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

Erfinder: **Laver, Hugh Stephen, Dr.**
Route de Schiffenen 12
CH-1700 Fribourg (CH)
Erfinder: **Slongo, Mario, Dr.**
Sägetrainweg 6
CH-1712 Tafers (CH)

EP 0 477 140 B1

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 vorliegende Erfindung betrifft druck- oder wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien.

Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien werden im allgemeinen hergestellt, indem man auf die Oberfläche eines Trägers wie Papier eine Beschichtungsmasse aufbringt, die aus einem Gemisch einer Dispersion einem farblosen chromogenen Stoffes (Farbbildner) und einer Dispersion eines Farentwicklers als Elektronenakzeptor besteht. Andere Hilfsmittel, wie z.B. Füllstoffe und thermische Sensibilisatoren werden üblicherweise auch beigemischt. Bei Hitzeeinwirkung erfolgt in der Beschichtung eine chemische Umsetzung der chromogenen Verbindung mit dem Farentwickler unter Farbbildung.

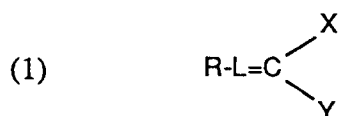
Bei den druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien entstehen die Farbbilder auch durch eine Farbreaktion zwischen dem Chromogen und dem Akzeptor. Im Gegensatz zu den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien werden bei den druckempfindlichen Materialien die Farbbildner in einem Öl gelöst und mikrokapsuliert. Die Mikrokapseln dispergiert man in einer geeigneten Bindemittellösung. Dann wird die so erhaltene Dispersion auf einen Träger aufgetragen. Auf einen zweiten Träger wird der Farentwickler ebenfalls in Form einer Dispersion vergossen. Man bringt dann beide Träger so miteinander in Kontakt, dass bei Ausüben von Druck auf dieses Material der aus den Mikrokapseln freigesetzte Farbbildner mit dem Farentwickler zu einem Farbstoff entwickelt werden kann.

Es ist bekannt, dass Licht, wenn es auf druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien einwirkt, die Farbbildner sehr leicht unter Bildung rotbrauner Zersetzungsprodukte abbauen kann. Die auf diese Weise verursachte Verfärbung der Aufzeichnungsmaterialien ist natürlich sehr unerwünscht. Des weiteren können solche Materialien bei einer späteren Verwendung keine bzw. nur ungenügende Farbdichten entwickeln.

Diese Erscheinungen treten auch bei wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien auf, wenn auch in geringerem Ausmass.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, druck- oder wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien vorzuschlagen, die gegen Lichteinwirkung weitgehend geschützt sind. Erfindungsgemäss wird dieses Ziel durch Verwendung einer gewissen Klasse von UV-Absorbern erreicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem Träger (a) einen Farbbildner und (b) einen Farentwickler enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als UV-Absorber (c) mindestens eine Verbindung der Formel

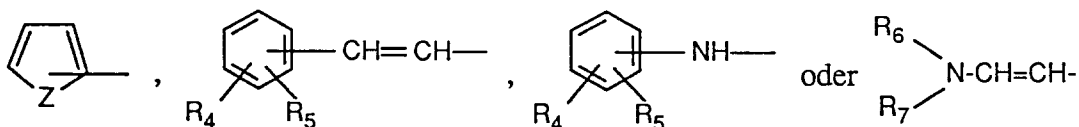


enthält, worin

X und Y unabhängig voneinander Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiertes Phenyl, $-\text{COR}_1$, $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ oder Cyano sind oder zusammen eine Gruppe der Formel $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$ bilden,

L eine Gruppe der Formel $-\text{CH}=\text{}$ oder $-\text{N}=\text{}$ und

R eine Gruppe der Formel



ist, worin

R_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, n eine ganze Zahl von 1 bis 5,

R_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl,

R_3 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Z -NH-, -O- oder -S- ist,

R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Hydroxyl oder Halogen und

R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind oder

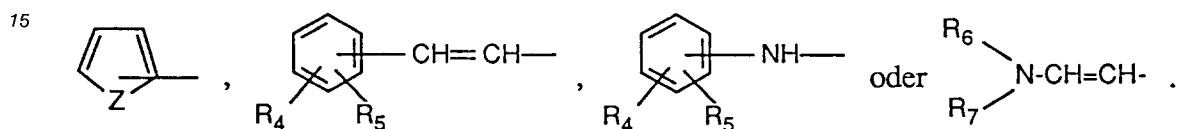
zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin-, Piperidin- oder Piperazinrest bilden.

In der oben angegebenen Formel (1) bedeuten die Substituenten X und Y unabhängig voneinander Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methoxy, Aethoxy, Propoxy und Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Octoxy und Dodecyloxy sowie entsprechende verzweigte Isomere; ferner Phenyl, das gegebenenfalls mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiert ist. Beispiele geeigneter Phenylsubstituenten sind Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl und Dodecyl sowie entsprechende verzweigte Isomere, die genannten Alkoxyreste sowie Chlor und Brom.

Des weiteren bedeuten X und Y unabhängig voneinander einen Rest der Formel $-\text{COR}_1$, $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ oder Cyano. X und Y können auch zusammen einen Rest der Formel $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$ bilden.

L ist eine zweiwertige Gruppe der Formel $-\text{CH}=\text{}$ oder $-\text{N}=\text{}$.

Der Substituent R steht für eine Gruppe der Formel



In den angegebenen Definitionen bedeutet R_1 neben Wasserstoff Alkyl bzw. Alkenyl mit 1 bzw. 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Aethenyl, Butenyl, Heptenyl, Octenyl, Decenyl, Undecenyl sowie entsprechende verzweigte Isomere bzw. entsprechende verzweigte und gegebenenfalls mehrfach ungesättigte Alkenylreste. Ferner kann R_1 Phenyl bedeuten.

Index n ist eine ganze Zahl von 1 bis 5.

R_2 bedeutet neben Wasserstoff Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkylreste sind in der Definition von R_1 aufgezählt. R_2 kann auch Phenyl bedeuten.

R_3 ist Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind in den Definitionen von X und Y aufgeführt.

Z bedeutet neben $-\text{NH}-$ auch $-\text{O}-$ oder $-\text{S}-$.

Die Substituenten R_4 und R_5 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkylreste sind bereits in der Definition von R_1 aufgezählt, und Alkoxyreste, die in Frage kommen können, sind von diesen Alkylresten ableitbar. R_4 und R_5 können auch Alkoxy-carbonyl bedeuten, wobei der Alkoxyteil dann 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, wie z.B. - zusätzlich zu den schon angegebenen Alkoxyresten R_1 - Tridecyloxy, Pentadecyloxy, Heptadecyloxy und Octadecyloxy sowie entsprechende verzweigte Isomere. Ferner sind R_4 und R_5 unabhängig voneinander auch Hydroxyl oder Halogen, wie Chlor und Brom.

Die Substituenten R_6 und R_7 sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispiele für solche Alkylreste sind in der Definition von R_1 aufgezählt. R_6 und R_7 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin-, Piperidin- oder Piperazinrest bilden.

In den erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen der Formel (1) bedeuten X und Y vorzugsweise unabhängig voneinander Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl, mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiertes Phenyl, $-\text{COR}_1$, $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$, oder Cyano oder X und Y bilden eine Gruppe der Formel $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$, wobei R_1 , R_2 , R_3 und n die angegebene Bedeutung haben. Der Substituent R_3 ist vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Besonders geeignete Reste R_6 und R_7 sind Wasserstoff oder Alkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie der durch diese Reste zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, gebildete Morpholinrest.

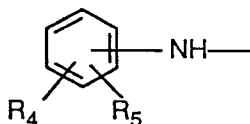
Besonders bevorzugt sind X und Y unabhängig voneinander $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ oder Cyano, oder sie bilden eine Gruppe der Formel $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$, wobei R_1 , R_2 und n die angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl oder Halogen und R_6 und R_7 unabhängig voneinander Alkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Ein besonders geeignetes Aufzeichnungsmaterial erhält man, wenn X und Y unabhängig voneinander $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ oder Cyano sind, oder eine Gruppe der Formel $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$ bilden, R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl oder

Chlor und R_6 und R_7 unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, und Z -O- oder -S- ist, worin R_1 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und R_2 Phenyl ist, und L die angegebene Bedeutung hat.

Hervorragende Ergebnisse werden erzielt, wenn X und Y unabhängig voneinander $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder Cyano sind, L eine Gruppe der Formel $-\text{N}=\text{}$ und R eine Gruppe der Formel



ist, worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methoxy oder Chlor sind.

Komponenten (a) und (b) 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 (b) 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.

Für die Verwendung der Verbindungen der Formel (1) in einem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial werden Komponente (a) und Komponente (c) (Verbindungen der Formel (1)) gemeinsam in einem organischen Lösungsmittel gelöst und die erhaltenen Lösungen eingekapselt nach Verfahren, wie sie z.B. in den U.S. Patentschriften 2 712 507, 2 800 457, 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 sind. Neben der Verwendung von Gelatine als Kapselmateriale eignen sich auch Mikrokapseln, welche durch Grenzflächenpolymerisation gebildet werden, wie z.B. Kapseln aus Polyester, Polycarbonat, Polysulfonamid, Polysulfonat oder Polyamid oder insbesondere aus Polyurethan.

Letzteres kann auch erzielt werden, indem man Komponenten (a) und (c) zusammen 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_1 - C_3 -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 (c) enthaltenden Mikrokapseln können zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten bekannten Arten verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen durch die Anordnung der Kapseln, der Farbreaktanden und durch das Trägermaterial voneinander.

Vorteilhaft ist eine Anordnung, bei der die Komponenten (a) und (c) eingekapselt in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Übertragungsblattes und die Komponenten (b) 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 (c) enthaltenden Mikrokapseln und der Entwickler (Komponente (b)) in oder auf dem gleichen Blatt in Form einer oder mehrerer Einzelschichten oder in der Papierpulpe vorliegen.

Zur Erzielung der gewünschten Farbe, kann die Kapselmasse, welche die Komponenten (a) und (c) enthält, mit weiteren Kapseln, welche konventionelle Farbbildner enthalten, vermischt werden. Ähnliche Resultate werden erzielt, wenn man die Komponenten (a) und (c) gemeinsam mit einem oder mehreren der konventionellen Farbbildner enkapsuliert. Häufig werden auch mehrere Farbbildner in derselben Kapsel verwendet.

Die Kapseln werden vorzugsweise mittels eines geeigneten Bindemittels 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, Methylcellu-

lose, Dextrin, Stärke, Stärkederivate oder Polymerlatices. Letztere sind beispielsweise Butadien-Styrolcopolymerisate oder Acrylhomopolymerisate 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.

Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial kann auch so aufgebaut sein, dass es eine kapselfreie, die Komponenten (a) und (c) enthaltende Schicht und eine farbentwickelnde Schicht, die als Farbentwickler (Komponente (b)) mindestens ein anorganisches Metallsalz vor allem Halogenide oder Nitrate, wie z.B. Zinkchlorid, Zinnchlorid, Zinknitrat oder deren Gemische enthält, aufweist.

Im allgemeinen enthalten druckempfindliche Papiere 1 bis 50, insbesondere 2 bis 10 Gew.% des Kapselinhalts eines oder mehrerer Farbbildner. 0,1 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.% bezogen auf den Kapselinhalt eines UV-Absorbers der Formel (1) reichen üblicherweise aus, um das Aufzeichnungsmaterial genügend vor Licht zu schützen.

Die UV-Absorber der Formel (1) müssen nicht notwendigerweise in den Kapseln enthalten sein, um einen ausreichenden Lichtschutz zu gewährleisten. Beispielsweise können die UV-Absorber auch in das Bindemittel, das die Kapseln umgibt, oder in eine zusätzliche, getrennte Protektionsschicht eingearbeitet werden. Ferner ist es auch möglich, die UV-Absorber in den Träger oder die Farbentwicklerschicht einzubringen. Stets sollten sie jedoch zwischen der Lichtquelle und dem zu schützenden Farbbildner angeordnet sein. Für die genannten Anwendungen haben sich UV-Absorberkonzentrationen von 1 bis 200 mg/m², vorzugsweise 10 bis 400 mg/m², und insbesondere 50 bis 400 mg/m² als geeignet erwiesen.

Die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen der Formel (1) eignen sich auch gut zur Verwendung in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien für die Thermodruck, wobei die Komponenten (a), (c) und (b) 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), (c) und (b) und gegebenenfalls auch ein Bindemittel. Gewünschtenfalls können auch Aktivatoren oder Sensibilisatoren 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, 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 (c) in einer Bindemittelschicht gelöst oder dispergiert sind und in einer zweiten Schicht der Entwickler (Komponente (b)) 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 oder verschmolzen, wobei an den Punkten, an denen Wärme angewendet wird, die Komponenten (a), (c) und (b) untereinander in Kontakt kommen und sich sofort ein Farbstoff entwickelt.

Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann die Komponente (a) und (c) auch enkapsuliert enthalten.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während Komponenten (a), (c) und (b) 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), (c) und (b) 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, Äthylcellulose, 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 Harzen, herkömmlichen Polymermaterialien oder wässrigen Emulsionen von diesen Polymermaterialien.

Spezielle Beispiele für wasserlösliche Polymermaterialien sind Polyvinylalkohol, Stärke, Stärkederivate, Cellulosederivate, wie Methoxycellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Aethylcellulose, 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. Ferner kann die Schutzschicht auch UV-Absorber enthalten.

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, erfindungsgemässe UV-Absorber sowie solche vom Benzophenon- oder Hydroxybenzotriazoltyp und Mischungen davon, Lösungshilfen, Talk, Silika, Titandioxyd, Zinkoxyd, Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat (z.B. Kreide), 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 wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs, Kondensate höherer Fettsäureamide und Formaldehyd oder Kondensate höherer Fettsäuren und Ethylendiamin.

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

Die Verbindungen der Formel (1) lassen sich in Kombination mit praktisch allen in druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendeten Farbbildnern verwenden. Beispiele solcher Farbbildner sind 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthalide wie CVL, 3-Indolyl-3-aminophenylaza- oder -diazaphthalide, (3,3-Bis-indolyl)-phthalide, 3,3-Bis-(1'-octyl-2'-methylindol-3'-yl)-phthalid, 3,3-bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid, 3-Aminofluorane, 6-Dialkylamino-2-dibenzylaminofluoroane, 6-Dialkylamino-3-methyl-2-arylaminofluoroane, 3,6-Bisalkoxyfluoroane, 3,6-Bis-diarylaminofluoroane, 2-tert.-Butyl-6-diäthylaminofluoroan, Leukoauramine, Spiropyran, Spirodipyrane, Benzoxazine, Chromenopyrazole, Chromenoindole, Phenoxazine, Phenothiazine, Chinazoline, Rhodaminlaktame, Carbazolymethane, Bis-(4-N-methyl-N-phenylamino-phenyl)-(1-n-butylcarbazol-3-yl)-methan und weiteren Triarylmethanleukofarbstoffen sowie insbesondere 2-N,N-dibenzylamino-5-diäthylaminofluoran und 2-N,N-Dibenzylamino-6-diäthylaminofluoran.

In den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien können alle anorganischen oder organischen, für Aufzeichnungsmaterialien bekannten Farbentwickler, die fähig sind Elektronen anzuziehen (Elektronenakzeptoren), verwendet werden.

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

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

Als organische Farbentwickler 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 hydrolisiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether verwendet werden.

Als organische Farbentwickler 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.

Spezifische Beispiele für als Komponente (b) geeignete Phenole sind 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, Methylen-bis-(p-phenylphenol), 4-Hydroxydiphenylether, α -Naphthol, β -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäure-methylester 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, 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, 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 (b) sind auch organische Komplexe von Zinkthiocyanat und insbesondere ein Antipyrinkomplex von Zinkthiocyanat oder ein Pyridinkomplex von Zinkthiocyanat, wie sie in EP-A-97620 beschrieben sind.

Die Entwickler können zusätzlich auch im Gemisch mit an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten oder weiteren Hilfsstoffen wie Kieselgel oder weiteren UV-Absorbern, wie z.B. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen, Benzophenonen, Cyanoacrylaten, Salicylsäurephenylestern eingesetzt werden. Beispiele für 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 (b) zu den Komponenten (a) und (c) hängt von der Art der drei Komponenten, der Art des Farbumschlags, von der Farbreaktionstemperatur und selbstverständlich auch von der gewünschten Farbkonzentration ab.

Die Erfindung wird im nachstehenden Beispiel weiter erläutert. Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1: Man stellt die folgende Farbbildnermischung her:

18 Teile 2-tert.-Butyl-6-diäthylaminofluoran

3 Teile 3,3-Bis-(1'-octyl-2'-methylindol-3'-yl)-phthalid

16 Teile 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid

13 Teile Bis-(4-N-methyl-N-phenylamino-phenyl)-(1-n-butylcarbazol-3-yl)-methan

50 Teile 2-N,N-dibenzylamino-6-diäthylaminofluoran

100 Teile

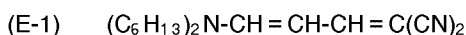
Diese Mischung ergibt in druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit phenolischen Farbentwicklern ein neutrales Schwarz. 5 g der Mischung werden bei 100 °C in 75 g Diisopropylnaphthalin und 20 g Kerosin gelöst. Man stellt eine zweite Lösung her aus 50 g Gelatine, 15 g Natriumdioctylsulphosuccinat, 1,5 g Octylphenylpoly(ethylenoxid3EO)äther und Wasser zu einem Gesamtgewicht von 1000 g.

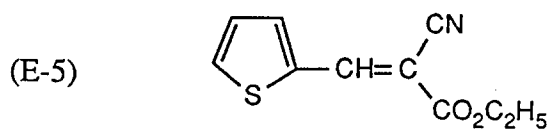
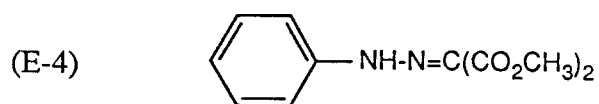
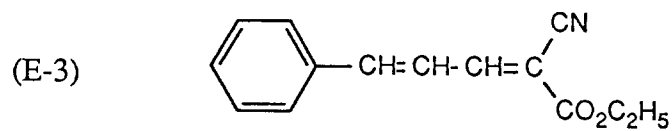
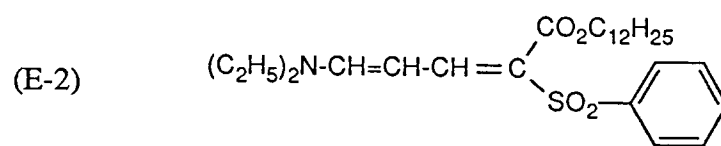
0,1 g Verbindung der Formel (1) werden jeweils in 4,9 g Farbbildnerlösung gelöst. 1 g dieser Lösung wird jeweils mit 15 g der Gelatinelösung gemischt und bei 40 °C mit Ultraschall emulgiert.

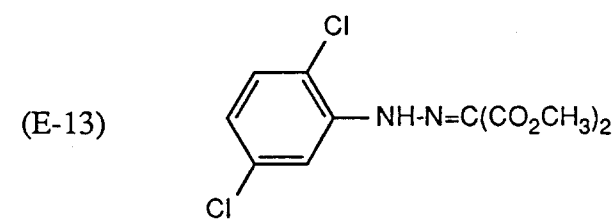
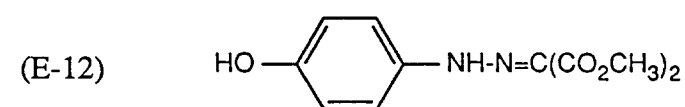
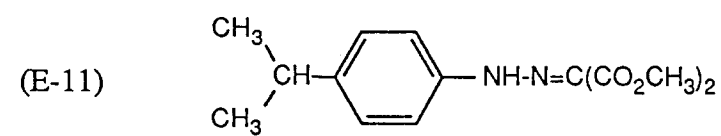
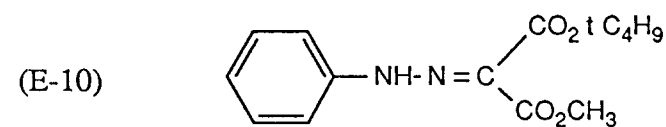
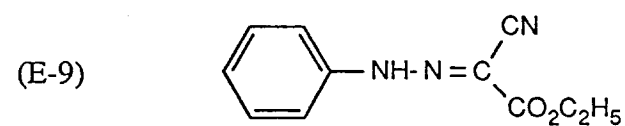
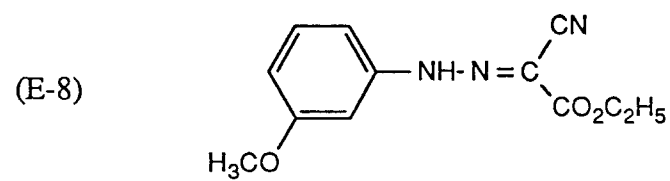
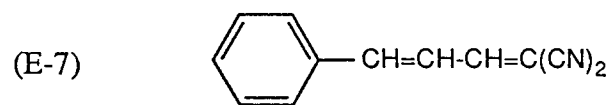
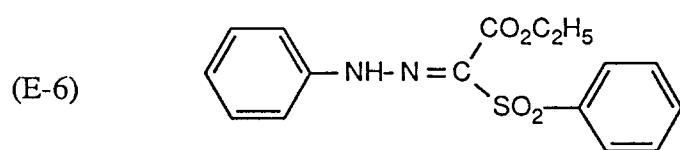
Die Emulsion wird auf einem polyäthylenbeschichteten Papierträger zu einer 100 nm dicken Schicht vergossen und an der Luft getrocknet.

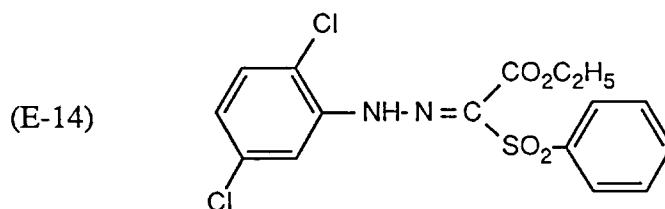
Die Materialien werden täglich 6 Stunden lang dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 3 Tagen misst man die Rotfärbung, indem vor und nach der Bestrahlung die optische Dichte mit einem Macbeth Densitometer unter Verwendung eines Status-A-Blaufilters gemessen wird. Die ermittelte Zunahme der Blaudichte ist proportional dem Ausmass der Rotfärbung in den betreffenden Materialien.

Die folgenden Verbindungen der Formel (1) werden geprüft:









Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

UV-Absorber	100x Zunahme der Blaudichte nach Belichtungszeiten von		
	6 Stunden	12 Stunden	18 Stunden
-	11	17	20
E-1	2	7	8
E-2	3	9	11
E-3	4	10	13
E-4	4	8	10
E-5	3	9	12
E-6	2	7	10
E-7	4	10	13
E-8	0	3	3
E-9	0	3	5
E-10	5	7	10
E-11	4	8	10
E-12	4	8	8
E-13	1	6	9
E-14	4	10	12

Durch Verwendung dieser UV-Absorber in druckempfindlichem Material wird offensichtlich das Ausmass der Rotfärbung stark reduziert.

Die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen der Formel (1), welche z.B. in DE-A-2816226, US-A-4,045,229 und US-A-3,615,533 beschrieben sind, können beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Verbindungen vom Typ E-1:

20,1 g (0,085 Mol) N-(4,4-dicyano-1,3-butadienyl)-N-phenyl-acetamid und 34,1 g (0,18 Mol) frisch destilliertes Di-n-hexylamin werden in 100 ml abs. Aethanol auf Rückfluss erwärmt. Die anfangs gelbliche Suspension geht sofort klar dunkelrot in Lösung. Nach 1 Stunde Reaktionszeit am Rückfluss wird abgekühlt, eingedampft und der Rückstand am Hochvakuum destilliert. Man erhält ein gelboranges festes Produkt, das nach der vorreinigenden Destillation noch aus Toluol umkristallisiert werden kann. Man erhält 9,4 g (38,5 % Ausbeute) des [3-(Dihexylamino)-2-propenyliden]-propandinitril (E-1) als hellgelbes Kristallinat Smp.: 112-113 °C.

Verbindungen vom Typ E-4:

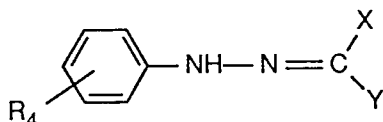
36,8 ml (0,4 Mol) Anilin werden in 100 ml Wasser suspendiert und mit 120 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 0-5 °C mit Eis/Wasser abgekühlt. Zur grauen Suspension gibt man innert 30 Minuten tropfenweise eine Lösung von 27,6 g Natriumnitrit in 100 ml Wasser. Es bildet sich eine dunkelgelbe Diazoniumsalzlösung. Diese wird mit Aktivkohle versetzt und über Hyflo filtriert und als hellgelbe kalte Lösung tel quel weiterverwendet.

Zu einer Lösung von 131,2 g Na-acetat in 250 ml Wasser und 194,5 ml Eisessig gibt man bei 0-5 °C 46,7 ml (0,408 Mol) Malonsäuredimethylester. Dann tropft man innert 80 Minuten die frische Diazoniumsalzlösung des Anilins hinzu. Sofort wird die Lösung gelb gefärbt. Man lässt nach dem Zutropfen noch 4

Stunden ausrühren. Danach extrahiert man das entstandene Phenylhydrazon (E-4) mit 400 ml Toluol und wäscht die organische Phase mit H₂O nach. Man dampft ein und erhält einen dunkelgelben öligen Rückstand, der sich aus Hexan kristallisieren und umkristallisieren lässt. Man erhält 40,0 g (44 % Ausbeute) von E-4 vom Schmelzpunkt 61-63 °C.

- 5 Verfährt man bei den in Tabelle I angeführten Verbindungen gleich wie am Beispiel vom Typ E-4 beschrieben und verwendet bei der Diazotierung anstelle von Anilin verschiedene substituierte Anilinderivate oder anstelle des Malonsäuredimethylester bei der Kupplung andere Malonsäure- oder Essigsäurederivate, so erhält man folgende Phenylhydrazonderivate:

10 Tabelle 2:



Verbindung	X	Y	R ₄	Charakterisierung
E-6	-COOC ₂ H ₅	—SO ₂ —	-H	Fp.: 136-138°C
E-8	-CN	-COOC ₂ H ₅	m-O-CH ₃	Fp.: 87-88°C
E-9	-CN	-COOC ₂ H ₅	-H	Fp.: 109-111°C
E-10	-CO-C(CH ₃) ₃	-COOCH ₃	-H	Fp.: 88-90°C
E-11	-COOCH ₃	-COOCH ₃	-i-C ₃ H ₇	orangefarbenes Oel Elementaranalyse: Gef.: Ber.: C = 60,68 % C = 60,42 % H = 6,53 % H = 6,52 % N = 9,78 % N = 10,08 %
E-12	-COOCH ₃	-COOCH ₃	p-OH	Fp.: 169-171°C
E-13	-COOCH ₃	-COOCH ₃	o-Cl m-Cl	Fp.: 159-161°C
E-14	-COOC ₂ H ₅	—SO ₂ —	o-Cl m-Cl	Fp.: 166-168°C

Verbindungen vom Typ E-5:

- 50 23 ml (0,25 Mol) Thiophen-2-carbaldehyd, sowie 26,6 ml (0,25 Mol) Cyanessigsäureäthylester und 0,45 g β-Alanin werden mit 2,9 ml Eisessig in 200 ml Toluol gelöst und am Wasserabscheider unter Stickstoffatmosphäre auf Rückfluss erhitzt. Es setzt eine spontane Wasserabscheidung ein, und dabei entsteht ein klares gelbes Reaktionsgemisch. Nach 3 Stunden ist die theoretische Menge Wasser (4,5 ml) abgeschieden. Das Reaktionsgemisch wird heiss über Tonsil AC filtriert. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt E-5 spontan aus. Die hellgelben Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Man erhält 28,5 g (55 % Ausbeute) Produkt vom Schmelzpunkt 92-94 °C.

Beispiel 2: Das Beispiel zeigt, wie erfindungsgemässe UV-Absorber die rötliche Verfärbung einer mikroenkapsulierten Farbbildnermischung durch Licht verhindern.

Man löst die unten angegebenen Farbbildner in 95 g einer 2:1 Mischung aus Diisopropyl-naphthalin und Kerosen (Exxsol® D-100S):

- 5 0,55 g Pergascript® Orange I-5R
 0,75 g Pergascript® Rot I-6B
 0,35 g Pergascript® Blau I-2R
 0,75 g Pergascript® Blau S-RB
 2,60 g Pergascript® Grün I-2GN

- 10 Die Farbbildnerlösung wird nach US-A-2 800 457 in Gelatine durch Koazervierung mikroenkapsuliert. Die Mikrokapseln werden anschliessend in einer Stärkelösung dispergiert und auf Durchschreibepapier mit einem Auftrag von 5 g/m² aufgebracht.

- 15 In ähnlicher Weise werden auch Mikrokapseln, die UV-Absorber enthalten, hergestellt und auf Papier aufgetragen. Hier werden jedoch zusätzlich 2,0 g UV-Absorber in 93 g des oben angegebenen Diisopropyl-naphthalin/Kerosen-Gemisches zusammen mit dem Farbbildner gelöst.

- 20 Nach Messung der optischen Dichte (Status A, Grünfilter) mit einem Densitometer wird das Papier auf der Seite mit den Mikrokapseln bestrahlt. Als Lichtquelle dienen 6 Tageslicht-Fluoreszenzröhren (Osram L 40 W/10S) in einem Abstand von 10 cm von Röhrenzentrum zu Röhrenzentrum. Der Abstand zwischen Probe und Lichtquelle beträgt ebenfalls 10 cm. Nach Bestrahlungsintervallen von 2, 5, 10 und 20 Stunden wird die optische Dichte der Probe wieder gemessen. Eine Zunahme der Gründichte wird festgestellt. Dies nimmt, proportional der rötlichen Verfärbung, zu.

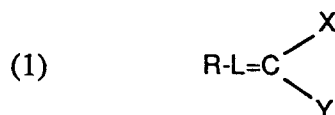
Die Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

UV-Absorber	100x Zunahme der Gründichte nach Belichtungszeiten von			
	2 Stunden	5 Stunden	10 Stunden	20 Stunden
-	3	5	7	7
E-1	2	2	4	5
E-4	0	0	2	4

35 Patentansprüche

1. Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem Träger (a) einen Farbbildner und (b) einen Far Rentwickler enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich als UV-Absorber (c) mindestens eine Verbindung der Formel

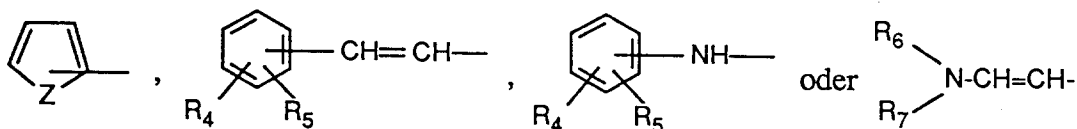


enthält, worin

X und Y unabhängig voneinander Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiertes Phenyl, -COR₁, -CO₂R₁, -SO₂R₂, -P(O)(OR₃)₂ oder Cyano sind oder zusammen eine Gruppe der Formel -CO-O-C_nH_{2n}-O-CO- bilden,

L eine Gruppe der Formel -CH= oder -N= und

R eine Gruppe der Formel



ist, worin

R_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl,

n eine ganze Zahl von 1 bis 5,

R_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl,

R_3 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Z -NH-, -O- oder -S- ist,

R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Hydroxyl oder Halogen und

R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholin-, Piperidin- oder Piperazinrest bilden.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X und Y unabhängig voneinander Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl, mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiertes Phenyl, $-\text{COR}_1$, $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ oder Cyano sind oder eine Gruppe der Formel $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$ bilden, wobei R_1 , R_2 , R_3 und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinrest bilden.

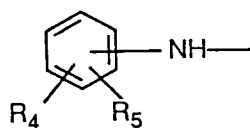
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X und Y unabhängig voneinander $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ oder Cyano sind oder eine Gruppe der Formel $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$ bilden, wobei R_1 , R_2 und n die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl oder Halogen sind.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_6 und R_7 unabhängig voneinander Alkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X und Y unabhängig voneinander $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$ oder Cyano sind, oder eine Gruppe der Formel $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$ bilden, R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl oder Chlor und R_6 und R_7 unabhängig voneinander Alkyl mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, und Z -O- oder -S- ist, worin R_1 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und R_2 Phenyl ist, und L die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass X und Y unabhängig voneinander $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder Cyano sind, L eine Gruppe der Formel $-\text{N}=\text{}$ und R eine Gruppe der Formel



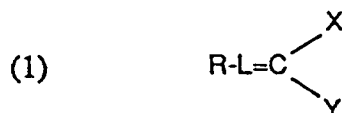
ist, worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methoxy oder Chlor sind.

10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es druckempfindlich ist.

11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponenten (a) und (c) in Mikrokapseln enthält.
12. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem Uebertragungsblatt und einem Empfangsblatt besteht, wobei das Uebertragungsblatt auf der Rückseite die Komponenten (a) und (c) und das Empfangsblatt auf der Vorderseite die Komponente (b) enthält.
13. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es wärmeempfindlich ist.
14. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Schicht mit den Komponenten (a) und (c) sowie eine Schicht mit der Komponente (b) enthält.
15. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Schicht mit den Komponenten (a), (c) und (b) enthält.
16. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (a) 2-N,N-Dibenzylamino-6-diäthylaminofluoran ist.
17. Verwendung von Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 als Lichtschutzmittel in druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.
18. Verfahren zum Schützen von druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vor dem schädigenden Einfluss von Licht, dadurch gekennzeichnet, dass man in diese mindestens eine Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 einarbeitet.

Claims

1. A pressure-sensitive or heat-sensitive recording material containing on a support (a) a colour former and (b) a colour developer, which comprises additionally, as UV absorber (c), at least one compound of formula

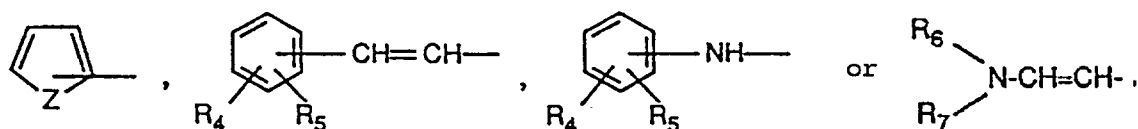


wherein

X and Y are each independently of the other alkoxy of 1 to 12 carbon atoms, phenyl, phenyl which is substituted by alkyl or alkoxy, each of 1 to 12 carbon atoms, or by halogen, or are -COR₁, -CO₂R₁, -SO₂R₂, -P(O)(OR₃)₂ or cyano, or together form a group of formula -CO-O-C_nH_{2n}-O-CO-,

L is a group of formula -CH= or -N=, and

R is a group of formula



wherein

R₁ is hydrogen, alkyl of 1 to 12 carbon atoms, alkenyl of 2 to 12 carbon atoms or phenyl,

n is an integer from 1 to 5,

R₂ is hydrogen, alkyl of 1 to 12 carbon atoms or phenyl,

R₃ is alkyl of 1 to 12 carbon atoms,

Z is -NH-, -O- or -S-,

R₄ and R₅ are each independently of the other hydrogen, alkyl or alkoxy,

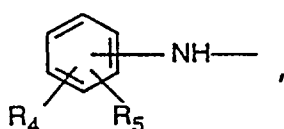
each of 1 to 12 carbon atoms, alkoxycarbonyl containing 1 to 18 carbon atoms in the alkoxy moiety,

hydroxyl or halogen, and

R₆ and R₇ are each independently of the other hydrogen, alkyl of 1 to 12 carbon atoms or, together with the nitrogen atom to which they are attached, form a morpholine, piperidine or piperazine radical.

- 5 2. A recording material according to claim 1, wherein X and Y are each independently of the other alkoxy of 1 to 4 carbon atoms, phenyl, phenyl which is substituted by alkyl or alkoxy, each of 1 to 4 carbon atoms, or by halogen, or are -COR₁, -CO₂R₁, -SO₂R₂, -P(O)(OR₃)₂ or cyano, or form a radical of formula -CO-O-C_nH_{2n}-O-CO-, and R₁, R₂, R₃ and n are as defined in claim 1.
- 10 3. A recording material according to claim 1, wherein R₃ is alkyl of 1 to 4 carbon atoms.
4. A recording material according to claim 1, wherein R₆ and R₇ are each independently of the other hydrogen or alkyl of 1 to 12 carbon atoms or, together with the nitrogen atom to which they are attached, form a morpholine radical.
- 15 5. A recording material according to claim 2, wherein X and Y are each independently of the other -CO₂R₁, -SO₂R₂ or cyano, or form a group of formula -CO-O-C_nH_{2n}-O-CO-, where R₁, R₂ and n are as defined in claim 2.
- 20 6. A recording material according to claim 1, wherein R₄ and R₅ are each independently of the other hydrogen, alkyl or alkoxy, each of 1 to 12 carbon atoms, hydroxyl or halogen.
7. A recording material according to claim 4, wherein R₆ and R₇ are each independently of the other alkyl of 1 to 12 carbon atoms.
- 25 8. A recording material according to claim 1, wherein X and Y are each independently of the other -CO₂R₁, -SO₂R₂ or cyano, or form a group of formula -CO-O-C_nH_{2n}-O-CO-, R₄ and R₅ are each independently of the other hydrogen, alkyl or alkoxy, each of 1 to 4 carbon atoms, hydroxyl or chlorine, and R₆ and R₇ are each independently of the other alkyl of 1 to 6 carbon atoms, and Z-O- or -S-,
30 wherein R₁ is alkyl of 1 to 12 carbon atoms, n is an integer from 1 to 3, and R₂ is phenyl, and L is as defined in claim 1.
9. A recording material according to claim 8, wherein X and Y are each independently of the other -CO₂CH₃, -CO₂C₂H₅ or cyano, L is a group of formula -N=, and R is a group of formula

35



40

wherein R₄ and R₅ are each independently of the other hydrogen, methoxy or chlorine.

10. A recording material according to claim 1, which is pressure-sensitive.
- 45 11. A recording material according to claim 10, wherein components (a) and (c) are in microcapsules.
12. A recording material according to claim 10, comprising a transfer sheet, the back of which contains components (a) and (c), and a receiving sheet, the face of which contains component (b).
- 50 13. A recording material according to claim 1, which is heat-sensitive.
14. A recording material according to claim 13, which comprises a layer containing components (a) and (c) and a layer containing component (b).
- 55 15. A recording material according to claim 13, which comprises a layer containing components (a), (c) and (b).

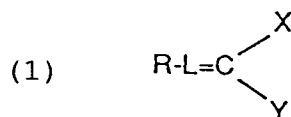
16. A recording material according to claim 1, wherein component (a) is 2-N,N-dibenzylamino-6-diethylaminofluoran.

17. Use of a compound of formula (1) according to claim 1 as light stabilizer in pressure-sensitive or heat-sensitive recording materials.

18. A method of protecting pressure-sensitive or heat-sensitive recording materials against the damaging effect of light, which comprises incorporating therein at least one compound of formula (1) according to claim 1.

Revendications

1. Matériau pour enregistrement sensible à la pression ou à la chaleur qui contient sur un support (a) un chromogène et (b) un révélateur de couleurs, caractérisé en ce qu'il contient de plus en tant qu'absorbant UV (c) au moins un composé de formule :

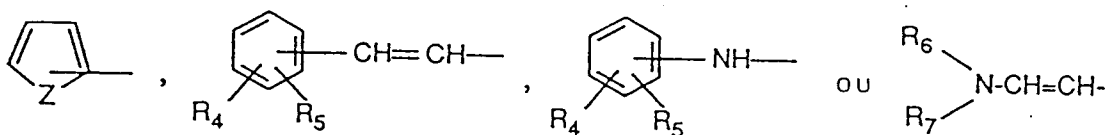


dans laquelle

X et Y sont, indépendamment l'un de l'autre, un alcoxy avec à chaque fois de 1 à 12 atomes de carbone, un phényle, un phényle substitué par des alkyles ou des alcoxy ayant à chaque fois de 1 à 12 atomes de carbone ou des halogènes, $-\text{COR}_1$, $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ ou un cyano ou bien forment ensemble un groupe de formule $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$,

L est un groupe de formule $-\text{CH}=\text{}$ ou $-\text{N}=\text{}$ et

R est un groupe de formule :



dans lesquelles

R_1 est un hydrogène, un alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un alcényle ayant de 2 à 12 atomes de carbone ou un phényle,

n est un nombre entier allant de 1 à 5,

R_2 est un hydrogène, un alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone ou un phényle,

R_3 est un alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone,

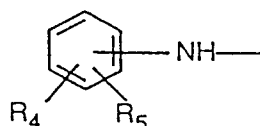
Z est $-\text{NH}-$, $-\text{O}-$ ou $-\text{S}-$,

R_4 et R_5 sont, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy avec de 1 à 12 atomes de carbone, un alcoxycarbonyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la partie alcoxy, un hydroxyle ou un halogène et

R_6 et R_7 sont, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène ou un alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone ou bien forment ensemble avec l'atome d'azote sur lequel ils sont liés un reste morpholine, pipéridine ou pipérazine.

2. Matériau pour enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que X et Y sont, indépendamment l'un de l'autre, un alcoxy ayant à chaque fois de 1 à 4 atomes de carbone, un phényle, un phényle substitué par des alkyles ou alcoxy ayant à chaque fois de 1 à 4 atomes de carbone ou halogène, $-\text{COR}_1$, $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{R}_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ ou un cyano ou bien forment un groupe de formule $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-\text{CO}-$, R_1 , R_2 , R_3 et n ayant la signification donnée dans la revendication 1.

3. Matériau pour enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_3 est un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.
- 5 4. Matériau pour enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_6 et R_7 sont, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène ou un alkyle ayant à chaque fois de 1 à 12 atomes de carbone ou bien forment ensemble avec l'atome d'azote sur lequel ils sont liés un reste morpholine.
- 10 5. Matériau pour enregistrement selon la revendication 2, caractérisé en ce que X et Y sont, indépendamment l'un de l'autre, $-CO_2R_1$, $-SO_2R_2$ ou un cyano ou bien forment un groupe de formule $-CO-O-C_nH_{2n}-O-CO-$, R_1 , R_2 et n ayant la signification donnée dans la revendication 2.
- 15 6. Matériau pour enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_4 et R_5 sont, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un hydroxyle ou un halogène.
- 20 7. Matériau pour enregistrement selon la revendication 4, caractérisé en ce que R_6 et R_7 sont, indépendamment l'un de l'autre, un alkyle ayant à chaque fois de 1 à 12 atomes de carbone.
- 25 8. Matériau pour enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que X et Y sont, indépendamment l'un de l'autre, $-CO_2R_1$, $-SO_2R_2$ ou un cyano ou bien forment un groupe de formule $-CO-O-C_nH_{2n}-O-CO-$, R_4 et R_5 sont, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy ayant à chaque fois de 1 à 4 atomes de carbone, un hydroxyle ou un chlore, et R_6 et R_7 sont, indépendamment l'un de l'autre, un alkyle ayant à chaque fois de 1 à 6 atomes de carbone et Z est $-O-$ ou $-S-$, dans lesquels R_1 est un alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, n est un nombre entier allant de 1 à 3 et R_2 est un phényle, et L a la signification donnée dans la revendication 1.
- 30 9. Matériau pour enregistrement selon la revendication 8, caractérisé en ce que X et Y sont, indépendamment l'un de l'autre, $-CO_2CH_3$, $-CO_2C_2H_5$ ou un cyano, L est un groupe de formule $-N=$ et R est un groupe de formule



- 35 10. Matériau pour enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est sensible à la pression.
- 40 11. Matériau pour enregistrement selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il contient les composants (a) et (c) dans des microcapsules.
- 45 12. Matériau pour enregistrement selon la revendication 10, caractérisé en qu'il consiste en une feuille support et une feuille réceptrice, la feuille support contenant sur la face arrière les composants (a) et (c) et la feuille réceptrice contenant sur la face avant le composant (b).
- 50 13. Matériau pour enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est sensible à la chaleur.
- 55 14. Matériau pour enregistrement selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il contient une couche ayant les composants (a) et (c) ainsi qu'une couche ayant le composant (b).
15. Matériau pour enregistrement selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il contient une couche ayant les composants (a), (c) et (b).
16. Matériau pour enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant (a) est le 2-N,N-dibenzylamino-6-diéthylaminofluorane.

17. Utilisation des composés de formule (1) selon la revendication 1 en tant qu'agents photoprotecteurs dans des matériaux pour enregistrement sensibles à la chaleur ou à la pression.

5 **18.** Procédé pour protéger des matériaux pour enregistrement sensibles à la chaleur ou à la pression avant l'action nuisible de la lumière, caractérisé en ce qu'on incorpore à ceux-ci au moins un composé de formule (1) selon la revendication 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55