

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 525 535 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92112199.2**

51 Int. Cl.⁵: **B41M 5/30**

22 Anmeldetag: **17.07.92**

30 Priorität: **30.07.91 DE 4125118**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.02.93 Patentblatt 93/05

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

72 Erfinder: **Klug, Günter, Dr.**
Wiener-Neustädter-Strasse 140
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: **Schrage, Heinrich, Dr.**
Dörperhofstrasse 31
W-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Ooms, Pieter, Dr.**
Dörperhofstrasse 16
W-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Buysch, Hans-Josef, Dr.**
Brandenburger Strasse 28
W-4150 Krefeld(DE)

54 **Thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial mit besonderer Stabilität.**

57 Neue thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien enthalten wenigstens ein Salz einer speziellen modifizierten Bisphenolcarbonsäure und zeichnen sich durch eine gute Stabilisierung der Farbe auch bei längerer Lagerzeit, gute Lichtstabilitäten und ausgezeichnete Stabilitäten gegenüber Wasser, Weichmachern, Fetten und Inhaltsstoffen von Textmarkierungsstiften aus.

EP 0 525 535 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial enthaltend Trägermaterial, Farbstoffbildner, Salze von Carbonsäuren und gegebenenfalls saure Entwickler.

Es ist bekannt thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien herzustellen, indem man zunächst folgende wäßrige Dispersionen herstellt:

- 5 a) eine Dispersion, die mindestens einen farblosen oder schwach gefärbten Farbstoffbildner enthält,
 - b) eine Dispersion, die mindestens einen sauren Entwickler enthält und gegebenenfalls
 - c) eine Dispersion, die mindestens einen Sensibilisator und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält,
- diese Dispersionen mischt, das Dispersionsgemisch auf ein Trägermaterial aufträgt, z.B. auf Papier oder Kunststoffolie und trocknet.

10 Die Dispersionen b) und c) können gegebenenfalls als eine gemeinsame Dispersion hergestellt werden. Man kann diese einzelnen Dispersionen auch nicht mischen, sondern nacheinander auf ein Trägermaterial auftragen.

Das Trägermaterial kann als solches oder in vorbehandelter, z.B. vorbeschichteter Form zum Einsatz gelangen. Eine solche Vorbeschichtung kann das Trägermaterial in beliebiger Weise konditionieren, z.B. hinsichtlich Glätte, Saugfähigkeit und/oder Reflexionsvermögen.

15 In der thermoaktiven Schicht werden mit Hilfe thermischer Energie, beispielsweise durch einen Thermokopf, Bilder oder Informationen durch Farbbildung erzeugt. Solche Systeme sind u.a. beschrieben in den JP-OS'en 57-191 089, 58-205 793, 58-205 795, 58-209 592, 58-211 494, 58-098 285, 58-289 591, 58-211 493 und 59-9092, sowie DE-OS 3 242 262, EP-OS 173 232 und US-PS 4 713 364.

20 Solche wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien können z.B. als Thermopapiere in Druckern von Computern, in Fahrkartenautomaten, in Etikettendruckern, in Schreibern von beispielsweise medizinischen Meßinstrumenten und in Fernkopierern (Thermofaxgeräte) angewendet werden.

Ein großer Nachteil der bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien ist die mangelnde Stabilität der erzeugten Bilder gegen Fette und Weichmacher.

25 Die Stabilität gegen solche Einflüsse ist besonders wichtig bei Etiketten für Lebensmittel, beim Aufbewahren medizinischer Informationen und bei Informationen, die über einen Fernkopierer empfangen worden sind. Beispielsweise bei Kontakt mit Fetten oder Weichmachern, wie sie in Kunststoffhüllen enthalten sein können, in denen entsprechende Ausdrücke sortiert und gelagert werden, verblassen die Bilder und Informationen in der thermosensitiven Schicht oder verschwinden im Lauf der Zeit nahezu ganz.

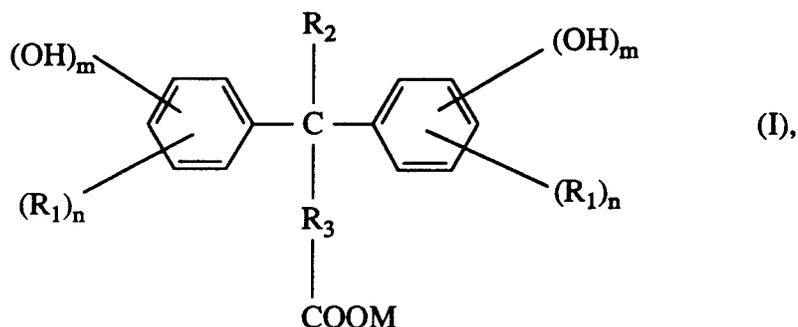
30 Zwar kann durch Beschichten der thermosensitiven Schicht mit bestimmten Materialien (siehe z.B. DE-OS 3 828 731 und GB-OS 2 122 363) das Verblassen oder Verschwinden der Bilder und Informationen verzögert oder verhindert werden, jedoch wird durch diese Übersichtung die Sensitivität des thermosensitiven Aufzeichnungsmaterials so stark gesenkt, daß sie in schnell laufenden Fernkopierern die Thermopapiere mit höherer Sensitivität benötigen, nicht mehr oder nur unter hohem Intensitätsverlust der Bilder und Informationen verwendet werden können. Außerdem ist eine nachträgliche Beschichtung ein kostenintensiver Prozeß.

35 In JP-OS 58-005 288, JP-OS 59-209 192 und JP-OS 57-045 093 werden Bisphenolcarbonsäuren und deren Ester als Entwickler beschrieben, die zur Verbesserung der Fett- und Weichmacherstabilität von thermosensitivem Aufzeichnungsmaterial beitragen sollen. Deren Wirkung ist jedoch entweder schwach oder verbunden mit einer mangelhaften Lagerstabilität, die zu einer starken Vergrauung der sonst meist weißen thermosensitiven Aufzeichnungsmaterialien führt.

40 In der US-PS 3 565 848 sind Salze modifizierter Bisphenolcarbonsäuren beschrieben, die dazu dienen, die Stabilität von Phenolharzen zu verbessern, die in Formmassen, Gußformen und abrasiven Materialien (z.B. Schleifsteinen) eingesetzt werden. Die EP-OS 0 218 810, die EP-OS 0 271 081 und DE-OS 2 724 107 beschreiben die Verwendung von Metallsalzen substituierter Salicylsäuren in Aufzeichnungsmaterialien. Nachteilig hierbei ist, daß bei deren Verwendung in thermosensitiven Schichten der Weißgrad mangelhaft ist, verbunden mit einer sehr schlechten Lagerstabilität.

45 Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial mit hoher thermischer Sensitivität und guter Stabilität gegen Fette und Weichmacher bei gleichzeitig hohem Weißgrad und guter Lagerstabilität.

50 Es wurden nun thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie wenigstens ein Salz einer modifizierten Bisphenolcarbonsäure der Formel (I) enthalten



in der

15 R₁ jeweils unabhängig voneinander für C₁- bis C₅-Alkoxy, C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

R₂ für Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl oder Phenyl steht,

R₃ für C₁- bis C₅-Alkylen oder eine direkte Bindung steht,

m jeweils unabhängig voneinander für eins oder zwei steht,

n jeweils unabhängig voneinander für null, eins oder zwei steht und

20 M für ein Äquivalent eines mehrwertigen Metallions steht, beispielsweise für ein Äquivalent von Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, B³⁺, Pb²⁺ oder Ti⁴⁺.

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind solche, bei denen

25 R₁ jeweils unabhängig voneinander für Ethoxy, Methoxy, i-Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, i-Propyl, Pentyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,

R₂ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2-Propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 1-Hexyl, i-Butyl oder Phenyl steht,

30 R₃ für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 2,2-Propylen, 1,1-Butylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 2,2-Butylen, 2,3-Butylen oder eine direkte Bindung steht und

m, n und M die oben angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen

35 R₁ jeweils unabhängig voneinander für Ethoxy, Methoxy, i-Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, i-Propyl, Pentyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,

R₂ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2-Propyl, Pentyl, Hexyl, i-Butyl oder Phenyl steht,

R₃ für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,1-Butylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 2,2-Butylen, 2,3-Butylen oder eine direkte Bindung steht, und

M für ein Äquivalent von Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, B³⁺ oder Pb²⁺ steht und

m und n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

40 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen

R₁ jeweils unabhängig voneinander für Ethoxy, Methoxy, i-Propoxy, Butoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, i-Propyl, Pentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,

R₂ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2-Propyl, Pentyl, Hexyl oder Phenyl steht,

45 R₃ für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,1-Butylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 2,2-Butylen, oder eine direkte Bindung steht,

m für eins steht,

M für ein Äquivalent von Mg²⁺, Zn²⁺ oder Ca²⁺ steht und

n die oben angegebene Bedeutung hat.

50 Bevorzugt sind symmetrisch aufgebaute Salze von modifizierten Bisphenolcarbonsäuren der Formel (I), d.h. solche Verbindungen der Formel (I), bei denen beide Reste R₁ gleich sind, beide Zahlen m gleich sind, beide Zahlen n gleich sind und die OH- und R₁-Gruppen sich an den beiden aromatischen Ringen in den gleichen Positionen befinden.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welchen

55 R₁ für Wasserstoff, Methyl oder tert.-Butyl steht,

R₂ für Wasserstoff oder Methyl steht,

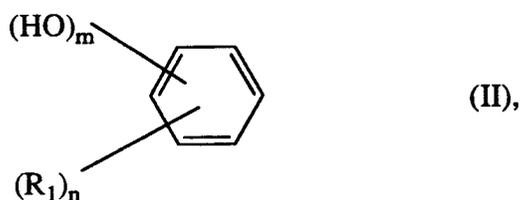
R₃ für C₁- bis C₃-Alkylen oder für eine direkte Bindung steht,

m für eins steht,

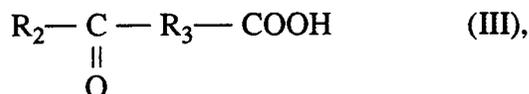
n für null oder eins steht und

M für ein Äquivalent von Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} oder Pb^{2+} , besonders bevorzugt von Mg^{2+} , Zn^{2+} oder Ca^{2+} steht.

Die Salze der Bisphenolcarbonsäuren der Formel (I) können nach an sich bekannten Verfahren aus den entsprechenden freien Bisphenolcarbonsäuren (Formel (I) mit M = Wasserstoff) hergestellt werden, die ihrerseits durch Kondensation des entsprechenden Phenols der Formel (II)



15 in der
 R_1 , m und n die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben,
 mit der entsprechenden Oxocarbonsäure der Formel (III)



25 in der R_2 und R_3 die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben,
 zugänglich sind (vergleiche beispielsweise J. Org. Chem. 23, 1005 (1958); J. Org. Chem. 24, 1949 (1951);
 J. Org. Chem. 27, 455 (1962) und JACS 76, 4465 (1954)). Die freie Bisphenolcarbonsäure (Formel (I), M =
 30 Wasserstoff) kann mit einer wäßrigen Base, z.B. einer wäßrigen Lösung von Alkalihydroxid, -carbonat oder
 -hydrogencarbonat zu dem entsprechenden Alkalisalz (Formel (I), M = Alkali) umgesetzt und aus einer
 wäßrigen Lösung davon durch Zusatz eines löslichen Salzes des gewünschten mehrwertigen Metalls ein
 Salz der modifizierten Bisphenolcarbonsäure der Formel (I) ausgefällt und isoliert werden.

35 Nach einem anderen Verfahren kann man ein Oxid oder, bevorzugt, ein Hydroxid des gewünschten
 mehrwertigen Metalls im stöchiometrischen Verhältnis mit der freien Bisphenolcarbonsäure in wäßriger
 Lösung, gegebenenfalls zusammen mit einem mit Wasser mischbaren Cosolvens, erhitzen und so ein Salz
 einer modifizierten Bisphenolcarbonsäure der Formel (I) erhalten.

Für erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien sind auch solche Salze von modifizierten Bisphenol-
 carbonsäuren der Formel (I) bevorzugt, bei denen sich die OH-Gruppen entweder in para- oder in ortho-
 und para-Stellung zur R_2 -C- R_3 -COOM-Gruppierung und R_1 in meta- und/oder in ortho-Stellung zur
 40 R_2 -C- R_3 -COOM-Gruppierung befinden. Besonders bevorzugt befindet sich OH in para- und R_1 in meta-Stellung zur
 R_2 -C- R_3 -COOM-Gruppierung.

Die Salze modifizierter Bisphenolcarbonsäuren der Formel (I) können in erfindungsgemäße thermoreak-
 tive Aufzeichnungsmaterialien eingesetzt werden, wie sie bei den oben beschriebenen Herstellungsverfah-
 ren anfallen, also beispielsweise mit Reinheiten von 70 bis 100 Gew.-% und gegebenenfalls Kristallwasser
 45 enthaltend.

Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können beliebige, als Farbgeber übliche
 Leukofarbstoffe enthalten. Bevorzugt sind Leukofarbstoffe vom Triphenylmethan-, Fluoran-, Phenothiazin-,
 Auramin-, Spiropyran- und Indolinophthalid-Typ, die jeweils allein oder in Kombination angewendet werden
 können. Beispiele für solche Farbgeber sind:

50 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid (= Kristallviolett-lacton), 3,3-Bis-(p-dimethylamino-
 phenyl)-6-chlorphthalid, 3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran, 3-Dimethylamino-5,7-dimethylfluoran, 3-
 Diethylamino-7-methyl-fluoran, 3-(N-p-Tolyl-N-ethylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 2-[3,6-Bis-
 (diethylamino)-9-(o-chloranilino)-xanthylbenzoesäurelactam], 3-N-Methyl-N-cyclohexyl-amino-6-methyl-7-
 anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N,N-Diethylamino)-5-methyl-7-(N,N-dibenzylami-
 55 no)-fluoran, 6'-Chlor-8'-methoxy-benzoindolino-spiropyran, 3-(2'-Hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-
 methoxy-5'-nitrophenyl)-phthalid, 3-(2'-Methoxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-hydroxy-4'-chlor-5'-methylph-
 enyl)-phthalid, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofurfuryl)-amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Ethyl-N-(2-ethoxyprop-
 yl)-amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl-N-isopropyl)-amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-

Morpholino-7-(N-propyl-trifluormethylanilino)-fluoran, 3-Diethylamino-5-chlor-7-(N-benzyl-trifluormethylanilino)-fluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-7-(α -phenylethylamino)-fluoran, 3-Diethylamino-7-(o-methoxycarbonylp-phenylamino)-fluoran, 3-Diethylamino-5-methyl-7-(α -phenylethylamino)-fluoran, 3-Diethylamino-7-piperidino-
 5 fluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3,6-Bis-(dimethylanino)-fluorenspiro(9,3')-6-dimethylamino-naphthalid, 3-(N-Benzyl-N-cyclohexylamino)-5,6-benzo-7-naphthylamino-4'-bromfluoran, 3-Diethylamino-6-chlor-7-anilino-fluoran, 3-N-Methyl-N-isopropyl-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-N-Ethyl-N-amyl-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-Diethylamino-6-methyl-7-(2',4'-dimethylanilino)-fluoran.

Als Farbenentwickler können erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien beliebige, als Farbenentwickler übliche Elektronenakzeptoren oder Säuren bei Wärmezufuhr die Farbbildung des Leukofarbstoffs induzieren, wie Polyphenole, Hydroxydiphenylsulfone, Hydroxydiphenylsulfoxide, Hydroxybenzoesäureester, Ester der Gallensäuren, Hydroxydiphenylsulfide, Hydroxydiphenyldisulfide, Salicylsäuren, deren Ester oder Amide, Hydroxynaphthalinsäuren, deren Ester oder Amide, Bis-(hydroxyphenylthio)-dioxalkane, Bis-(hydroxyphenylthio)-oxaalkane und Bis-(hydroxyphenyl)-alkane.

Beispiele für solche Farbentwickler sind:

15 4,4'-Isopropylidenbisphenol, 4,4'-Isopropylidenbis(o-methylphenol), 4,4'-sek.-Butylidenbisphenol, 4,4'-Isopropylidenbis(2-tert.-butylphenol), 4,4'-Cyclohexylidendiphenol, 4,4'-Isopropylidenbis(2-chlorphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Butylidenbis(6-tert.-butyl-2-methyl)-phenol, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 4,4'-Thiobis(6-tert.-butyl-2-methyl)-phenol, Bis(p-hydroxyphenyl)-sulfon, 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon, 4-Benzoyloxy-
 20 4'-hydroxydiphenylsulfon, Bis(p-hydroxyphenyl)-sulfoxid, Isopropyl-p-hydroxybenzoat, Benzyl-p-hydroxybenzoat, Stearyl-gallat, Lauryl-gallat, Octyl-gallat, 1,7-Bis(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptan, 1,5-Bis(4-hydroxyphenylthio)-3-oxapentan, 1,3-Bis(4-hydroxyphenylthio)-propan, 1,3-Bis(4-hydroxyphenylthio)-2-hydroxypropan, N,N'-Diphenylthioharnstoff, N,N'-Di(m-chlorphenyl)-thioharnstoff, Salicylanilid, 5-Chlor-salicylanilid, 2-Hydroxy-3-naphthoesäure, 2-Hydroxy-1-naphthoesäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure, Bis(4-hydroxyphenyl)-
 25 benzylacetat, 3,4-Dihydroxyphenyl-4'-methylphenylsulfon, 1,7-Bis-(4-hydroxyphenylthio)-3-dioxaheptan, 1,5-Bis-(4-hydroxyphenylthio)-3-oxapentan und 1,4-Bis-(4-hydroxyphenylthio)-butan.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Salze modifizierter Bisphenolcarbonsäuren der Formel (I) haben auch gewisse Entwicklereigenschaften. In speziellen Fällen kann deshalb gegebenenfalls auf den Zusatz eines besonderen Farbentwicklers verzichtet werden.

30 Vorzugsweise, jedoch nicht zwingend, enthalten erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien neben Farbgebern, Farbentwicklern und Salzen von modifizierten Bisphenolcarbonsäuren zusätzlich sogenannte Sensibilisatoren. Hierbei kann es sich um übliche wärmeschmelzbare Substanzen handeln, die in der Lage sind, die Farbentwicklungsgeschwindigkeit zu beschleunigen und/oder die Farbbildung zu verstärken. Solche Sensibilisatoren können beispielsweise einen Schmelzpunkt im Bereich 70 bis 140 °C, vorzugsweise 70 bis 130 °C und insbesondere 75 bis 120 °C aufweisen und beispielsweise aus folgenden Substanzklassen stammen: aromatische Sulfonamide, Carbonamide, Anilide, p-Hydroxybenzoesäureester, p-Hydroxyterephthalsäureester, Diphenylsulfone, Benzylidiphenyle, Phenylsalicylsäureester, Terephthalsäurediester, Isophthalsäurediester und Wachse (siehe auch JP-OS'en 57-191 089, 58-98 285, 58-205 793, 58-205 795, 58-209 591, 58-209 592, 58-211 493, 58-211 494 und 59-9092).

Beispiele für Sensibilisatoren sind:

40 Stearylamid, Benzolsulfonsäureanilid, p-Benzylbiphenyl, Dibenzyloxalat, Dimethylterephthalat, 1- und 2-Benzoyloxynaphthalin, Ethylenglykol-m-tolyether, Diphenylcarbonat, Terephthalsäuredibenzylester, Isophthalsäuredibenzylester, m-Terphenyl, 1,2-Diphenoxyethan, Benzyl-p-hydroxybenzoat und Bis-(2-(4-methoxyphenyloxyethyl)-ether).

45 Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können gegebenenfalls außerdem Bindemittel und/oder sonstige übliche Zusätze enthalten. Bei den Bindemitteln kann es sich beispielsweise um teilweise oder vollständig verseiftes Polyvinylacetat, Hydroxyethylcellulose, Gummi arabicum, Stärke, Polyvinylpyrrolidon oder Kasein handeln, bei den sonstigen Zusätzen beispielsweise um Füllstoffe, oberflächenaktive Mittel, Antioxidantien und/oder Entschäumer.

50 Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Feinpulver von anorganischen Verbindungen wie Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Siliciumdioxid, Titanoxid, Bariumsulfat, Talkum, und oberflächenbehandeltes Siliciumdioxid, sowie Feinpulver von organischen Verbindungen wie Harnstoff, Formaldehydharze, Styrol-Methacrylsäure-Copolymere, Polystyrolharze und Polyacrylcopolymere (siehe z.B. DE-OS 3 715 724).

55 Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können die verschiedensten Trägermaterialien enthalten. In Frage kommt beispielsweise beliebiges Papier, das unvorbehandelt oder vorbehandelt zum Einsatz gelangen kann. Bevorzugt sind Papiere wie sie üblicherweise zur Herstellung von Kopien auf Fernkopierern, Etiketten und Fahrkarten, zur Kennzeichnung von Fracht- und Gepäckstücken und für ähnliche Zwecke verwendet werden. Bei vorbehandelten Papieren kann es sich beispielsweise um vorbe-

schichtete Papiere handeln, wobei die Beschichtung beispielsweise zum Zwecke des Aufbringens von Füllstoffen und/oder zur Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit dienen kann. Derartige Vorbehandlungen können auf einer oder beiden Seiten des Papiers vorgenommen worden sein. Das Papier kann auch kalandriert oder ein- oder beidseitig in der Papiermaschine geglättet worden sein. Eine Seite des Papiers, vorzugsweise die Rückseite, kann gegebenenfalls auch mit Plastikmaterial, Gelatine, Klebstoff und/oder einer Release-Schicht versehen worden sein. Für erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien sind beispielsweise Papiere mit einem Flächengewicht von 20 bis 200 g/m², vorzugsweise 30 bis 100 g/m² geeignet. Für erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können als Trägermaterialien auch beliebige Folien verwendet werden. Bevorzugt sind solche Folien, die üblicherweise als Trägermaterialien für die Overhead-Projektion oder sonstige Präsentationssysteme zum Einsatz gelangen. Weiterhin kann als Trägermaterial auch Pappe und Karton verwendet werden, die gegebenenfalls wie beim Papier als Trägermaterial beschrieben, beschichtet und/oder vorbehandelt sein können.

Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können in der Beschichtung (d.h. ohne Berücksichtigung des Trägermaterials) beispielsweise 0,1 bis 40 Gew.-% modifizierte Bisphenolcarbonsäuren der Formel (I) enthalten. Bevorzugt beträgt diese Menge 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%. Die Beschichtung kann weiterhin beispielsweise 1 bis 20 Gew.-% Farbgeber enthalten. Bevorzugt beträgt die Farbgeber-Menge 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%. Die Beschichtung kann beispielsweise weiterhin 0 bis 30 Gew.-% Farbwärmerückhalter enthalten. Bevorzugt sind dabei Mengen von 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere solche von 10 bis 20 Gew.-%. Weiterhin kann die Beschichtung Sensibilisatoren beispielsweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% enthalten. Bindemittel und übliche Zusätze können in der Beschichtung beispielsweise in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-% enthalten sein, bevorzugt sind hier 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Die Summe aller Bestandteile der Beschichtung ergibt 100 Gew.-%.

Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können beispielsweise hergestellt werden, indem man zunächst Ausgangsdispersionen herstellt, nämlich eine Farbgeberdispersion, eine Dispersion, die wenigstens ein Salz einer modifizierten Bisphenolcarbonsäure der Formel (I) enthält und eine Entwicklerdispersion. Die Ausgangsdispersionen kann man mischen und dann mit einem geeigneten Gerät, z.B. einer Rakel, auf ein Trägermaterial, z.B. auf eine Kunststoffolie oder Papier, aufbringen.

Bindemittel und sonstige Zusätze kann man gegebenenfalls einer, mehreren oder allen der Ausgangsdispersionen oder dem Gemisch dieser Dispersionen zufügen. Man kann auch so verfahren, daß man einzelne Ausgangsdispersionen oder beliebige unterschiedliche Gemische von Ausgangsdispersionen nacheinander auf ein Trägermaterial aufbringt.

Nach dem Aufbringen einzelner oder aller Dispersionen schließt sich eine Trocknung an.

Bevorzugt stellt man erfindungsgemäße thermoaktive Aufzeichnungsmaterialien wie folgt her (Teile sind Gewichtsteile):

a. Herstellung einer Farbgeberdispersion

5 bis 95 Teile eines oder mehrerer Farbgeber, bevorzugt 20 bis 75 Teile, besonders bevorzugt 40 bis 60 Teile werden in 250 Teilen einer wäßrigen Polyvinylacetatlösung, die aus 0,1 bis 30 Teilen, bevorzugt 1 bis 20 Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Teilen teilverseiftem Polyvinylacetat und 92 Teilen Wasser besteht, eingerührt und so lange gemahlen (z.B. mit einer Sandmühle) bis die mittlere Teilchengröße der Farbgeberpartikel 3 µm oder weniger beträgt.

b. Herstellung einer Entwicklerdispersion

1 bis 50 Teile eines oder mehrerer Farbwärmerückhalter, bevorzugt 5 bis 30 Teile, besonders bevorzugt 10 bis 20 Teile und 10 bis 100 Teile eines Sensibilisators, bevorzugt 20 bis 80 Teile, besonders bevorzugt 35 bis 60 Teile sowie 10 bis 100 Teile eines oder mehrerer Füllstoffe, bevorzugt 15 bis 70 Teile, besonders bevorzugt 20 bis 50 Teile werden in 272 Teilen einer wäßrigen Polyvinylacetatlösung eingerührt, die aus 0,1 bis 20 Teilen, bevorzugt 1,5 bis 10 Teilen teilverseiftem Polyvinylacetat und 98 Teilen Wasser besteht, und so lange gemahlen (z.B. mit einer Sandmühle) bis die mittlere Teilchengröße aller festen Partikel 3 µm oder weniger beträgt.

c. Bisphenolcarbonsäuresalz-Dispersion

5 bis 50 Teile eines oder mehrerer Salze modifizierter Bisphenolcarbonsäuren der Formel (I), bevorzugt

10 bis 45 Teile, besonders bevorzugt 20 bis 35 Teile werden in 70 Teilen einer wäßrigen Polyvinylacetatlösung eingeührt, die aus 0,1 bis 30 Teilen, bevorzugt 1 bis 20 Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Teilen teilverseiftem Polyvinylacetat und 66 Teilen Wasser besteht und so lange gemahlen (z.B. mit einer Sandmühle) bis die mittlere Teilchengröße 3 µm oder weniger beträgt.

5

d. Herstellung einer Streichfarbe

120 bis 40 Teile, bevorzugt 100 bis 50 Teile, besonders bevorzugt 80 bis 60 Teile Entwicklerdispersion werden mit 20 bis 0,5 Teilen, bevorzugt 15 bis 3 Teilen, besonders bevorzugt 10 bis 5 Teilen Farbgeberdispersion und 40 bis 0,5 Teilen, bevorzugt 30 bis 5 Teilen, besonders bevorzugt 20 bis 10 Teilen Bisphenolcarbonsäuresalz-Dispersion zusammengerührt und mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von 6 bis 14, bevorzugt 7 bis 11, besonders bevorzugt 7,5 bis 9,5 eingestellt.

10

e. Herstellung eines erfindungsgemäßen thermoaktiven Aufzeichnungsmaterials

15

Die Streichfarbe wird mittels einer Drahrakel auf eine Papieroberfläche in einer Menge aufgebracht, die einem Beschichtungsgewicht von 2 bis 15 g/m², bevorzugt 5 bis 12 g/m², besonders bevorzugt 7,5 bis 10,5 g/m² entspricht.

Nach dem Trocknen wird das beschichtete Papier vorzugsweise kalandriert.

20

Die Beurteilung erfindungsgemäßer und nicht erfindungsgemäßer thermoaktiver Aufzeichnungsmaterialien in den nachfolgenden Beispielen wurde gemäß folgender Meßmethoden durchgeführt:

a. Optische Dichte

25

In einem Thermoprinter (Sharp CE 700 P) wurde mit maximaler Energie eine Fläche von 4x0,9 cm vollschwarz gedruckt. Die optische Dichte dieser Meßfläche wurde mit einem Macbeth Densitometer RD 917 (Fa. Kollmorgen AG, Schweiz) bestimmt.

b. Fettstabilität

30

Es wurde zunächst die optische Dichte gemäß a. bestimmt. Auf die bedruckte Fläche wurde dann mit einem Tiefdruckgerät (Rastertiefe 150 #, Fa. Gockel, Deutschland) eine 20 gew.-%ige Lösung von Rizinusöl in Cyclohexan gedruckt. Nach 3 Stunden Lagerung des bedruckten Papiers bei 60 °C wurde erneut die optische Dichte (analog a. gemessen und die verbliebene Intensität in Prozent wie folgt errechnet:

35

$$\% \text{ verbliebene Intensität} = \frac{\text{optische Dichte mit Fett} \times 100 \%}{\text{optische Dichte ohne Fett}}$$

40

c. Weichmacherstabilität

45

Die Weichmacherstabilität wurde bestimmt, indem zunächst in einem Thermoprinter (Sharp CE 700 P) mit maximaler Energie eine Fläche von 4x4 cm mit unterschiedlicher Rasterdichte in der Druckfläche schwarz gedruckt wurde.

50

Von dieser Fläche wurde die Absorption mit Hilfe eines Elrepho 44 381 (Fa. Carl Zeiss, Deutschland) bestimmt. Die Rückseite der bedruckten Fläche wurde auf eine Stahlplatte gelegt, die bedruckte Fläche mit einer PVC-Folie, die 30 Gew.-% Weichmacher (Dioctylphthalat) enthält, bedeckt und mit einem Stahlblock der Größe 4x3x2,5 cm belastet. Das entsprach einem Druck von 20 g/cm².

Nach 24 Stunden Lagerung bei 50 °C wurde von der bedruckten Fläche erneut die Absorption bestimmt und die verbliebene Intensität in Prozent wie folgt errechnet:

55

$$\% \text{ Absorption} = 100 \times \frac{\text{gemessene \% Remission des unbedruckten Papiers} - \text{gemessene \% Remission des bedruckten Papiers}}{\text{gemessene \% Remission des unbedruckten Papiers}}$$

5

$$\% \text{ verbliebene Intensität} = \frac{\% \text{ Absorption nach Folienkontakt} \times 100}{\% \text{ Absorption vor Folienkontakt}}$$

10

d. Weißgrad und Lagerstabilität

15 Der Weißgrad wurde als % Remission ermittelt (großer Wert entspricht großem Weißgrad), die unerwünschte Verfärbung des unbedruckten Papiers nach Lagerung bei 60 ° C wurde als % Absorption aus der Remission (wie unter c. ausgeführt) berechnet (großer Wert entspricht dunklem Papier).

e. Sensitivität

20

Die Sensitivität wurde bestimmt, indem mit einem Thermoprintertestgerät TP 104 (Fa. Geminus, Deutschland) jeweils eine Fläche von 5,5x0,8 cm bei einer Kopfspannung von 26 V und variablen Brennzeiten vollschwarz gedruckt wurde. Von diesen Flächen wurde mit einem Macbeth-Densitometer RD 917 die optische Dichte bestimmt. Ein Thermopapier ist umso sensitiver, je größer die Unterschiede in den optischen Dichten bei kurzen und längeren Brennzeiten sind.

25

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Salze von modifizierten Bisphenolcarbonsäuren sind auch als Entwickler und/oder Additive in kohlefreien Durchschreibesystemen geeignet.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien weisen eine Stabilisierung der Farbe auch bei längerer Lagerzeit, gute Lichtstabilitäten und ausgezeichnete Stabilitäten gegenüber Wasser, Weichmachern, Fetten und Inhaltsstoffen von Textmarkierungsstiften auf.

30

Beispiele

Im folgenden beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht und entsprechende Mengen bedeuten gleiche Gewichtsmengen.

35

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäße einzusetzenden Salzes

33,6 g (0,4 Mol) Natriumhydrogencarbonat wurden in 400 ml Wasser vorgelegt und portionsweise unter Rühren 97,7 g (0,4 Mol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-ethansäure zugegeben und noch 15 Minuten nachgerührt. Anschließend tropfte man eine Lösung von 27,2 g (0,2 Mol) Zinkchlorid in 100 ml Wasser hinzu und erhitzte auf 90 ° C. Nach Einengen löste man den Rückstand in 100 ml Wasser, kühlte ab und saugte den gebildeten Niederschlag ab. Es wurden 78,1 g Zinksalz der 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-ethansäure erhalten.

40

Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäß einzusetzenden Salzes

Man erhitzte eine Suspension von 85,9 g (0,3 Mol) 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propansäure und 6,05 g (0,15 Mol) Magnesiumoxid in 400 ml Wasser 1 Stunde lang auf 80 ° C, wobei die Reaktanten in Lösung gingen. Nach dem Einengen und Abkühlen wurden 79,2 g Magnesiumsalz der 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propansäure isoliert.

50

Beispiel 3: (Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials ohne Bisphenolcarbonsäuresalz - nicht erfindungsgemäß)

50 g 2-(2-Chloranilino)-6-dibutylamino-fluoran wurden in 250 g einer 8 gew.-%igen Polyvinylacetat-Lösung (hergestellt mit Mowiol® 8/88) eingerührt. Dann wurde die grobe Dispersion mit 1250 g Glasperlen (Durchmesser 1 mm) in einer Sandmühle gemahlen bis die mittlere Teilchengröße 2,5 µm betrug (→ Dispersion 1). 14 g Bisphenol A, 42 g Benzolsulfanilid und 35 g eines Acrylnitrilcopolymerisates als Füllstoff

55

wurden in 272 g einer 2 gew.-%igen Polyvinylacetat-Lösung (hergestellt aus Mowiol® 8/88) eingerührt und wie oben beschrieben in einer Sandmühle gemahlen bis eine mittlere Teilchengröße von 2,8 µm erreicht war (→ Dispersion 2). 72 Teile der Dispersion 2 und 7 Teile der Dispersion 1 wurden zusammengemischt, der pH-Wert auf 9 eingestellt und dann die Oberfläche eines Rohpapiers mit einem Flächengewicht von 70 g/m² mit Hilfe einer Drahrakel beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 8,8 g/m². Das so erhaltene raue Papier wurde in einem Kalander mit einem Liniendruck von 80 kg/cm geglättet.

Die Meßergebnisse der Beurteilung sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Beispiel 4: (Herstellung eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials)

Die Dispersionen 1 und 2 wurden wie in Beispiel 3 beschrieben hergestellt. 30 g des Mg-Salzes der 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäure wurden in 70 g einer 10 gew.-%igen Polyvinylacetat-Lösung (hergestellt aus Mowiol® 8/88) eingerührt und dann wie in Beispiel 3 beschrieben auf eine mittlere Teilchengröße von 2,6 µm gemahlen (→ Dispersion 3). 72 Teile der Dispersion 2, 7 Teile der Dispersion 1 und 14 Teile der Dispersion 3 wurden gemischt, der pH-Wert der Mischung auf 9 eingestellt und damit die Oberfläche eines Rohpapiers mit einem Flächengewicht von 70 g/m² mit Hilfe einer Drahrakel beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 10,1 g/m². Die Glättung erfolgte analog Beispiel 3.

Die Meßergebnisse der Beurteilung sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Beispiel 5: (Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials ohne Bisphenolcarbonsäuresalz - nicht erfindungsgemäß)

Beispiel 3 wurde wiederholt. Vor dem Glätten des beschichteten Papiers wurde eine zweite Beschichtung vorgenommen mit einer Mischung aus 100 Teilen 10 gew.-%ige Polyvinylacetat-Lösung (hergestellt aus Mowiol® 4/98), 20 Teilen Calciumcarbonat, 10 Teilen einer Polyethylenwachsemulsion (Luba-print® 499, Fa. L.P. Bader und Co. GmbH Chem. Fabrik, Rottweil, Deutschland) und 55 Teilen Wasser.

Das Auftragsgewicht der zweiten Schicht betrug 6 g/m². Abschließend wurde analog Beispiel 3 geglättet.

Die Meßergebnisse der Beurteilung sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 6: (Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit Bisphenolcarbonsäure als Additiv - nicht erfindungsgemäß)

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 4, wobei die Dispersion 3 mit der entsprechenden Menge Bisphenolcarbonsäure (statt dem Magnesiumsalz aus Beispiel 4) hergestellt wurde.

Die Meßergebnisse der Beurteilung sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 7: (Herstellung eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ohne Entwickler)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, jedoch wurde die Dispersion 2 unter Verwendung einer entsprechenden Menge des im Beispiel 4 genannten Salzes anstelle von Bisphenol A hergestellt.

Die Meßergebnisse der Beurteilung sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 8: (Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit dem Salz einer Salicylsäure - nicht erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 4, jedoch wurde die Dispersion 3 unter Verwendung einer entsprechenden Menge des Zinksalzes der 3-Methylsalicylsäure anstelle des in Beispiel 4 verwendeten Mg-Salzes hergestellt.

Die Meßergebnisse der Beurteilung sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiele 9 bis 17: (Herstellung weiterer erfindungsgemäßer Aufzeichnungsmaterialien)

Die Herstellungen erfolgten analog Beispiel 4, wobei jedoch die in Tabelle 3 angeführten Salze von modifizierten Bisphenolcarbonsäuren der Formel (I) in entsprechender Menge anstelle des in Beispiel 4 genannten Salzes eingesetzt wurden.

Die Meßergebnisse der Beurteilung sind ebenfalls in der Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 18: (Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit dem Ester einer Bisphenolcarbonsäure als Additiv - nicht erfindungsgemäß)

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 4, wobei jedoch statt des Mg-Salzes, eine entsprechende Menge 4,4-Bis(4-hydroxy-phenyl)-pentansäuremethylester eingesetzt wurde.

Die Meßergebnisse der Beurteilung sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	optische Dichte	Fettbeständigkeit	Weichmacherbeständigkeit	Weißgrad ohne Öleinwirkung	Weißgrad mit Öleinwirkung	Lagerstabilität nach 1 Std. bei 60°C	Lagerstabilität nach 24 Std. bei 60°C
3	1,33	40,9 %	9,0 %	89,5 %	87,7 %	3,7 %	4,0 %
4	1,31	70,4 %	23,0 %	88,1 %	86,7 %	4,8 %	8,1 %
6 (Vgl.)	1,29	89,2 %	36,0 %	70,6 %	55,3 %	39,4 %	60,2 %
7	1,20	75,4 %	38,0 %	83,2 %	80,1 %	6,1 %	10,2 %
8 (Vgl.)	1,28	85,3 %	66,0 %	56,1 %	33,4 %	39,8 %	64,5 %
18(Vgl.)	1,30	70,9 %	5,1 %	84,4 %	42,1 %	70,7 %	74,4 %

Weißgrad: je höher die angegebene %-Zahl, je weißer das Papier

Lagerstabilität: je höher die angegebene %-Zahl, je stärker die unerwünschte Vergraung

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2

Beispiel Nr.	optische Dichte	Fettbe- ständigkeit	Weichmacher- beständigkeit	Sensitivität bei μ sec Einbrennzeit		
				100	260	480 *)
3 (Vgl.)	1,33	40,9 %	9,0 %	0,06	0,62	1,28
4	1,31	70,4 %	23,0 %	0,05	0,63	1,29
5 (Vgl.)	1,07	55,4 %	15,0 %	0,04	0,24	0,73

*) siehe Meßmethode e.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
Tabelle 3

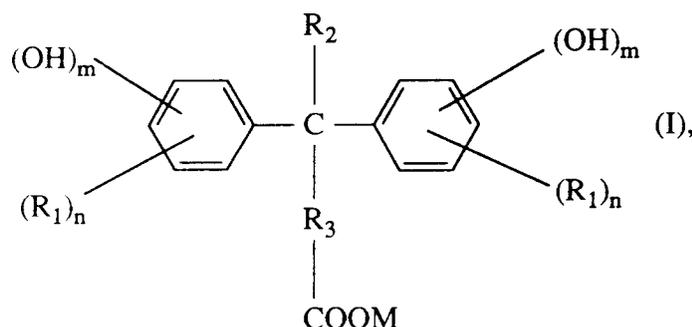
Beispiel Nr.	eingesetztes Salz einer modifizierten Bisphenolcarbonsäure mit OH in 4-Stellung und mit						Fettbeständigkeit	Weichmacherebeständigkeit	Lagerstabilität
	R ¹	R ²	R ³	m	n	M			
9	H	H	B ^{**}	1	0	Mg	53,8 %	15,8 %	6,1 %
10	H	H	B	1	0	Ca	57,1 %	19,3 %	7,3 %
11	H	H	B	1	0	Zn	76,1 %	35,9 %	13,2 %
12	H	CH ₃	B	1	0	Mg	59,1 %	19,9 %	5,9 %
13	H	CH ₃	CH ₂	1	0	Mg	63,6 %	34,9 %	7,5 %
14	H	CH ₃	(CH ₂) ₂	1	0	Ca	58,2 %	27,3 %	7,2 %
15	CH ₃ ortho [*]	CH ₃	B	1	1	Mg	58,6 %	29,2 %	7,6 %
16	CH ₃ ortho [*]	CH ₃	(CH ₂) ₂	1	1	Zn	95,3 %	87,4 %	23,2 %
17	CH ₃ ortho [*]	CH ₃	(CH ₂) ₃	1	1	Mg	60,2 %	35,3 %	7,6 %

^{*}) relativ zu OH

^{**}) B bedeutet eine direkte Bindung

50 Patentansprüche

- 55 1. Thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein Salz einer modifizierten Bisphenolcarbonsäure der Formel (I) enthalten



in der

- 15
- R_1 jeweils unabhängig voneinander für C_1 - bis C_5 -Alkoxy, C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_3 - bis C_6 -Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- R_2 für Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl oder Phenyl steht,
- R_3 für C_1 - bis C_5 -Alkylen oder eine direkte Bindung steht,
- m jeweils unabhängig voneinander für eins oder zwei steht,
- n jeweils unabhängig voneinander für null, eins oder zwei steht und
- 20 M für ein Äquivalent eines mehrwertigen Metallions steht.

2. Thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (1)

- 25 R_1 jeweils unabhängig voneinander für Ethoxy, Methoxy, i-Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, i-Propyl, Pentyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,
- R_2 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2-Propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 1-Hexyl, i-Butyl oder Phenyl steht, und
- 30 R_3 für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 2,2-Propylen, 1,1-Butylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 2,2-Butylen, 2,3-Butylen oder eine direkte Bindung steht und

m , n und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

3. Thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet daß die Salze modifizierter Bisphenolcarbonsäuren der Formel (I) symmetrisch aufgebaut sind.

4. Thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

- 40 R_1 für Wasserstoff, Methyl oder tert.-Butyl steht,
- R_2 für Wasserstoff oder Methyl steht,
- R_3 für C_1 - C_3 -Alkylen oder für eine direkte Bindung steht,
- m für eins steht,
- n für null oder eins steht und
- 45 M für ein Äquivalent von Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} oder Pb^{2+} steht.

5. Thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Farbgeber, gegebenenfalls Farhentwickler, gegebenenfalls Sensibilisatoren, gegebenenfalls Bindemittel und/oder gegebenenfalls sonstige übliche Zusätze auf einem Trägermaterial enthalten.

50 6. Thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die auf ein Trägermaterial aufgebrachte Beschichtung 0,1 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Salzes einer modifizierten Bisphenolcarbonsäure der Formel (I), 1 bis 20 Gew.-% Farbgeber, 0 bis 30 Gew.-% Farhentwickler, 0 bis 30 Gew.-% Sensibilisatoren, 5 bis 80 Gew.-% Bindemittel und sonstige übliche Zusätze enthält und die Summe der Komponenten der Beschichtung 100 Gew.-% ergibt.

55 7. Thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet daß sie als Trägermaterial Papier, Folien, Pappe oder Karton enthalten.

8. Verfahren zur Herstellung von thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterialien des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine Farbgeberdispersion, eine Dispersion, die wenigstens ein Salz einer modifizierten Bisphenolcarbonsäure der Formel (I) und eine Entwicklerdispersion herstellt, wobei Bindemittel und sonstige Zusätze gegebenenfalls einer, mehreren oder allen dieser Dispersionen
- 5 zugefügt werden können, und die Dispersionen einzeln nacheinander oder als Mischung auf ein Trägermaterial aufbringt und trocknet.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 2199

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 218 (M-607)(2665) 15. Juli 1987 & JP-A-62 033 678 (NIPPON SYNTHETIC CHEMISTRY INDUSTRIES K.K.) 13. Februar 1987 * Zusammenfassung *	1-8	B41M5/30
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 593 (M-914)(3941) 27. Dezember 1989 & JP-A-01 249 385 (NIPPON SYNTHETIC CHEMISTRY INDUSTRIES K.K.) 4. Oktober 1989 * Zusammenfassung *	1-8	
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 80 (M-370)(1803) 10. April 1985 & JP-A-59 209 192 (RICOH K.K.) 27. November 1984 * Zusammenfassung *	1-8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 117 (M-139)(995) 30. Juni 1982 & JP-A-57 045 093 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.) 13. März 1982 * Zusammenfassung *	1-8	B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04 NOVEMBER 1992	Prüfer BACON A.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 01.82 (P0403)