

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 672 540 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95103166.5**

51 Int. Cl.⁶: **B41M 5/136, B41M 5/165,
B41M 5/145**

22 Anmeldetag: **06.03.95**

30 Priorität: **18.03.94 DE 4409265**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.09.95 Patentblatt 95/38

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

72 Erfinder: **Berneth, Horst, Dr.**
Erfurter Strasse 1

D-51373 Leverkusen (DE)

Erfinder: **Klug, Günther, Dr.**
Wiener-Neustadter-Strasse 140

D-40789 Monheim (DE)

Erfinder: **Weisser, Jürgen, Dr.**
Knorweg 22

D-41542 Dormagen (DE)

54 **Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das natürliche Öle und/oder Derivate davon enthält.**

57 Besonders vorteilhaftes und umweltverträgliches Aufzeichnungsmaterial enthält in mikroverkapselter Form in einem Lösungsmittel gelöst mindestens einen 3,1-Benzoxazin-Farbgeber und ist dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel aus einem oder mehreren natürlichen Ölen und/oder einem oder mehreren Estern der natürlichen Ölen zugrundeliegenden Fettsäuren besteht oder es solche Öle und/oder Ester enthält.

EP 0 672 540 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in mikroverkapselter Form Farbgeber enthält, wobei das Lösungsmittel für die Farbgeber natürliche Öle und/oder Derivate davon enthält.

Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial besteht beispielsweise aus mindestens einem Paar von (Papier-)Blättern, die einen Farbbildner oder eine Farbbildnermischung, gelöst oder dispergiert in einem nicht-flüchtigen organischen Lösungsmittel, und einen Entwickler enthalten. Um eine frühzeitige Aktivierung der in dem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial vorhandenen Farbbildner zu verhindern, ist es bevorzugt, diese in Mikrokapseln einzuschließen, die dann erst bei der Anwendung von Druck durch ein Schreib- oder Zeichengerät aufbrechen.

Beispielsweise kann solches druckempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus zwei Papierblättern bestehen, wobei das obere Blatt beispielsweise als CB-Papier (Coated Back) ausgebildet ist, das auf seiner Unterseite mit Mikrokapseln beschichtet ist, die den Farbbildner und ein organisches Lösungsmittel enthalten. Das untere Blatt ist dann als CF-Papier (Coated Front) ausgebildet, dessen Oberseite mit dem Entwickler beschichtet ist.

In einer anderen Ausführung von druckempfindlichem Aufzeichnungsmaterial, dem sogenannten SC-Papier (Self Contained), werden Mikrokapseln, die Farbgeber und Lösungsmittel enthalten und Entwickler auf der Oberseite eines Blattes gemeinsam aufgetragen und mit einem unbeschichteten Papierblatt abgedeckt.

In beiden Fällen tritt durch mechanischen Druck auf die Oberfläche aus den dabei zerstörten Kapseln Farbbildnerlösung aus und ergibt im Kontakt mit dem Entwickler eine bildmäßige farbige Markierung.

Als Kapselmateriale eignet sich z.B. Gelatine/Gummi arabicum, Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polysulfonamide, Polyester, Polycarbonate, Polysulfonate, Polyacrylate und Phenol-, Melamin- und Harnstoff-Formaldehydcondensate wie sie beispielsweise in M. Gutcho, Capsule Technology and Microencapsulation, Noyes Data Co. 1972; G. Baster, Microencapsulation, Processes and Applications, Herausgeber J.E. Vandegaar, und in den DE-A 2 237 545 und 2 119 933 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft sind Mikrokapseln, deren Hüllen aus Polyadditionsprodukten aus Polyisocyanaten und Polyaminen bestehen. Polyisocyanate, Polyamine, Lösungsmittel und geeignete Herstellungsverfahren für die zuletzt genannten Mikrokapseln sind beispielsweise in DE-A 3 203 059 beschrieben.

Als Entwickler kommen beispielsweise Tone, sauer modifizierte Tone, Oxide und saure Salze in Frage, sowie monomere, harzartige und polymere Phenole, Carbonsäuren oder Metallsalze von Carbonsäuren.

3,1-Benzoxazine sind als Farbbildner z.B. aus DE-A 3 500 361, DE-A 3 622 262 und EP-A 316 277 bekannt. Mischungen von 3,1-Benzoxazinen mit Farbbildnern aus den Reihen der Fluorane und Diindolyl-lactone sind z.B. bekannt aus DE-A 3 841 668 und DE-A 4 010 641.

Als Lösungsmittel für die Farbbildner in Mikrokapseln werden üblicherweise aromatische Kohlenwasserstoffe, alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester und aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe eingesetzt, z.B. partiell hydriertes Terphenyl, alkylierte Naphthaline und Biphenyle, Dibutylphthalat und teilchlorierte Paraffine. Diese Lösungsmittel können untereinander und gegebenenfalls auch mit anderen Lösungsmitteln gemischt werden.

Da beim Arbeiten mit druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien ein Hautkontakt mit den Inhaltsstoffen der Mikrokapsel nicht vollständig vermieden werden kann, besteht ein Bedarf, das Lösungsmittel ganz oder teilweise durch natürliche Produkte zu ersetzen. Natürliche Öle sind hierfür eine denkbare Problemlösung.

Solche Öle sind in der EP-A 262 569 als Lösungsmittel für mikroverkapselte Farbbildner beschrieben worden. Als Farbbildner werden dort jedoch ausschließlich Carbinolbasen und Carbinolether von Triphenylmethanfarbstoffen eingesetzt. Derartige Farbbildner zeigen aber anwendungstechnische Eigenschaften, die nicht voll befriedigen.

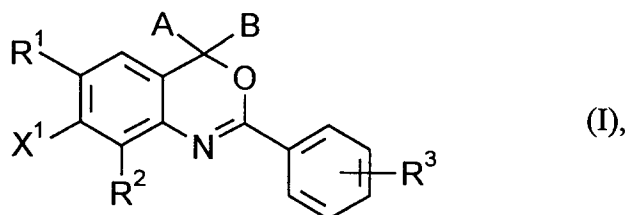
Spezielle natürliche Öle mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 25 °C als Lösungsmittel für Farbbildner sind in der EP-A-573 210 genannt. Als Farbbildner werden dort Phthalide, Fluorane, Spiropyran und ein spezielles 3,1-Benzoxazin in Betracht gezogen. Wie den Beispielen dieser EP-A zu entnehmen ist, werden gute Ergebnisse nur erhalten, wenn der Farbbildner aus einer Mischung aus 4 bis 5 einzelnen Komponenten aus den Reihen blauer Phthalide (CVL, grüner und schwarzer Fluorane, roter Bis-indolylphthalide und gegebenenfalls einem schwarzen 3,1-Benzoxazin) besteht.

Farbbildner mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften sind 3,1-Benzoxazine, Fluorane und Diindolyl-lactone. Hierbei handelt es sich aber um Verbindungen mit ausgeprägt polaren Strukturelementen. Es war deshalb zu erwarten, daß sich diese Farbbildner im Gegensatz zu den fast unpolaren Triphenylmethan-Carbinolbasen und -ethern nur unzureichend in natürlichen Ölen lösen.

Da Viel-Komponenten-Mischungen von polaren Farbbildnern bessere Löslichkeit und eine geringere Kristallisationsneigung als einzelne polare Farbbildner aufweisen, werden gemäß der EP-A-573 210 solche

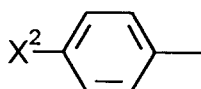
4-Komponenten-Mischungen von polaren Farbbildnern eingesetzt, um hinsichtlich Löslichkeit und Kristallisationsneigung günstige Verhältnisse zu schaffen. Sonstige anwendungstechnische Eigenschaften, z.B. die erzielbaren Farbtiefen, Lichtechtheiten und neutralen Nuancen, erfordern keine solche 4-Komponenten-Mischungen, denn z.B. ist aus DE-A-3 500 361, DE-A-3 622 262, EP-A-316 277, DE-A-3 841 668 und DE-A-4 010 641 bekannt, daß einzelne 3,1-Benzoxazin-Farbbildner oder Mischungen davon mit Fluoranen und/oder Phthaliden mit Gehalten an einem einzelnen 3,1-Benzoxazin über 50 Gew.-% in Kombination mit üblichen Lösungsmitteln gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

Es wurde nun druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gefunden, das in mikroverkapselter Form und in einem Lösungsmittel gelöst als Farbgeber mindestens ein 3,1-Benzoxazin der Formel (I) enthält

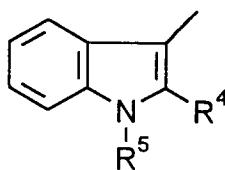


in der

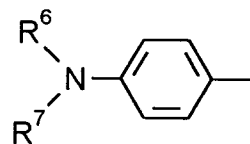
A einen Rest der Formeln (II) oder (III) und
B einen Rest der Formeln (III) oder (IV) bedeutet



(II)



(III)



(IV)

X¹ Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, OR⁸ oder NR⁹R¹⁰ bedeutet,

X² Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder OR⁸ bedeutet,

R¹ bis R³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder OR⁸ bedeuten und

R⁴ bis R¹⁰ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Gruppen

NR⁶R⁷ und NR⁹R¹⁰ unabhängig voneinander jeweils auch Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeuten können,

mit der Maßgabe, daß nicht gleichzeitig

A für einen Rest der Formel (II),

B für einen Rest der Formel (IV),

X¹ für Dimethylamino,

X² für Methoxy,

R³ für Wasserstoff,

R⁶ und R⁷ für Ethyl und

einer der Reste R¹ und R² für Methyl und der andere für Wasserstoff stehen,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Lösungsmittel aus einem oder mehreren natürlichen Ölen und/oder einem oder mehreren Estern der natürlichen Ölen zugrunde liegenden Fettsäuren besteht oder es solche Öle und/oder Ester enthält.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß 3,1-Benzoxazine alleine und auch deren Mischungen mit Fluoranen und/oder Diindolylactonen gut in natürlichen Ölen löslich sind und beständige Lösungen bilden, die mikroverkapselt werden können. Die damit hergestellten druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien

lassen sich in üblicher Weise verwenden und ergeben farbstärke lichtechte Kopien.

Im Vergleich zur Verwendung herkömmlicher Lösungsmittel erhält man mit erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien überraschenderweise eine Abbildung, die nach Belichtung der CF- oder CB-Seite eine deutlich neutralere Nuance aufweist. Zusätzlich zeigt die Abbildung nach Belichtung der CB-Seite eine höhere Intensität als bei der Verwendung herkömmlicher Lösungsmittel. Diese Lichtechnheiten sind besonders bei schwarz entwickelnden Farbbildnern wichtig.

Weiterhin sind erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien überraschenderweise stabiler gegenüber Alterungsprozessen, insbesondere bei der Feucht-Wärme-Alterung. Sie ergeben nach mehrtägiger Lagerung unter 70 °C/75 % relative Luftfeuchte intensivere Abbildungen als bei Verwendung herkömmlicher Lösungsmittel.

Schließlich sind die Mikrokapseln in erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien dichter und lassen sich mit weniger Emulgierenergie herstellen als herkömmliche Mikrokapseln.

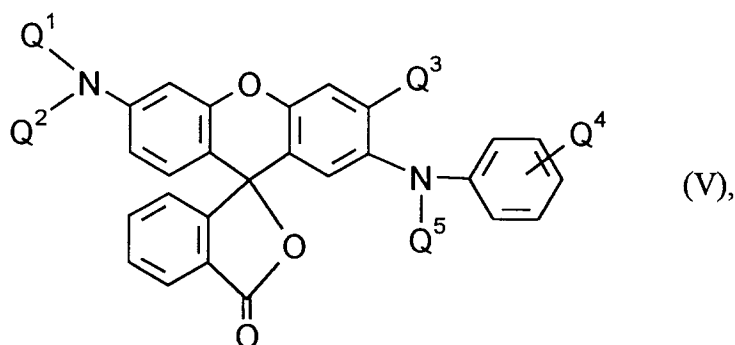
Alle vorgenannten Vorteile sind in sofern besonders überraschend, als aus der EP-A-573 210 bekannt ist, daß die dort genannten Farbbildnermischungen in den dort genannten natürlichen Ölen weniger effektiv sind und nur zufriedenstellend, aber mit gewissen Problemen eingesetzt werden können. Insbesondere werden dort schlechte Resultate bei der Alterungsstabilität in Gegenwart von Feuchte berichtet.

Als natürliche Öle kommen solche pflanzlichen und tierischen Ursprungs in Frage wie Kokosfett(-öl), Palmöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Sesamöl, Sojaöl, Leinöl, Rizinusöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl oder Fischöl. Ebenfalls geeignet sind Ester von solchen Ölen zugrundeliegenden Fettsäuren wie Rapsölfettsäuremethylester, Methyloleat, 2-Ethylhexylkokoat, Isopropylmyristat, Propylenglykoldicaprylat/-caprat oder Methylisostearat. Diese Öle und/oder Ester können einzeln, in Mischungen untereinander und/oder in Mischungen mit paraffinischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Vorzugsweise enthalten Mischungen mit Kohlenwasserstoffen mindestens 50 Gew.-% natürliche Öle oder Ester der solchen Ölen zugrunde liegenden Fettsäuren.

Bevorzugte natürliche Öle sind Kokosfett(-öl), Palmöl, Rapsöl, Sesamöl und Sojaöl. Bevorzugte Kohlenwasserstoffe sind paraffinische, insbesondere verzweigte paraffinische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise sogenanntes Weißöl.

Besonders bevorzugt sind Kokosfett(-öl) und Kokosfett/Weißöl-Mischungen. Der Anteil Weißöl in solchen Mischungen kann z.B. zwischen 1 und 50 Gew.-% betragen, vorzugsweise liegt er zwischen 10 und 40 Gew.-%.

Erfindungsgemäße druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die mehrere Farbgeber-Typen enthalten, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Farbgeber zusätzlich wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Fluorane der Formeln (V) und (VI) und der Diindolylactone der Formel (VII) enthalten



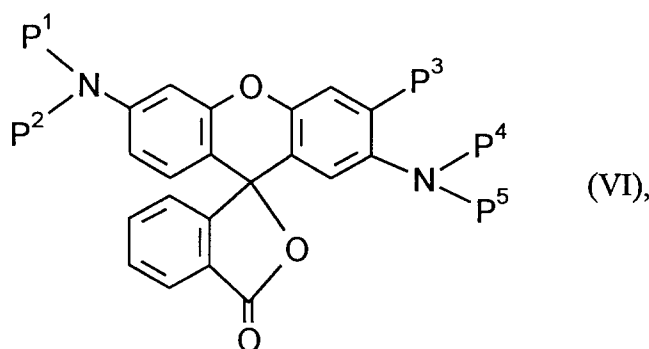
Q¹ und Q² bedeuten unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, Allyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, wobei Alkylgruppen gegebenenfalls mit bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₃-Alkoxy, Cyclohexyl, Phenyl, Furanyl, Pyrrolyl und Pyridinyl substituiert sein können und wobei Furanyl, Pyrrolyl und Pyridinyl auch in ganz oder teilweise hydrierter Form vorliegen können oder

NQ¹Q² bedeutet gemeinsam Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino,

Q³ bedeutet Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor,

Q⁴ bedeutet Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl, Fluor, Chlor, Acetyl, Cyano oder Anilino und

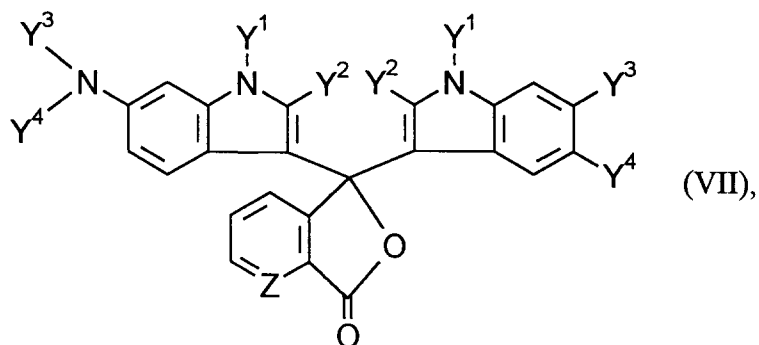
Q⁵ bedeutet Wasserstoff Methyl, Ethyl oder Benzyl,



P¹, P², P⁴ und P⁵ bedeuten unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl, wobei Alkylgruppen gegebenenfalls mit bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₃-Alkoxy, Cyclohexyl, Phenyl, Furanyl, Pyrrolyl und Pyridinyl und Phenylgruppen gegebenenfalls mit bis zu 2 gleichen oder verschiedenen Substituenten aus der Gruppe Methyl, Methoxy und Chlor substituiert sein können und wobei Furanyl, Pyrrolyl und Pyridinyl auch in ganz oder teilweise hydrierter Form vorliegen können oder

NP¹P² bedeutet gemeinsam Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino und

P³ bedeutet Wasserstoff Methyl, Methoxy oder Chlor,



Y¹ bedeutet geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, Benzyl oder Phenethyl,

Y² bedeutet Wasserstoff geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

Y³ und Y⁴ bedeuten unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy und

Z bedeutet CH oder N.

Vorzugsweise enthalten solche Mischungen mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 65 Gew.-%, 3,1-Benzoxazine der Formel (I) und maximal 2 Verbindungen aus der Gruppe der Fluorane der Formeln (V) und (VI) und der Diindolylactone der Formel (VII).

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien, bei denen in den Formeln (I) bis (IV)

X¹ Wasserstoff, Chlor, Nitro, Cyano, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Dimethylamino, Diethylamino, N-Methyl-N-cyclohexylamino, Dibenzylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,

X² Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Benzyloxy oder Phenoxy bedeutet,

R¹ bis R³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten,

R⁴ Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Benzyl bedeutet,

R⁵ Methyl, Ethyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet und die Gruppe

NR⁶R⁷ Dimethylamino, Diethylamino, Dibenzylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,

mit der Maßgabe, daß nicht gleichzeitig

A für einen Rest der Formel (II),

B für einen Rest der Formel (IV),

X¹ für Dimethylamino,
 X² für Methoxy,
 R³ für Wasserstoff,
 R⁶ und R⁷ für Ethyl und

5 einer der Reste R¹ und R² für Methyl und der andere für Wasserstoff stehen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien sind dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

A einen Rest der Formel (II) und

B einen Rest der Formel (IV) bedeutet,

10 X¹ Methoxy, Ethoxy, Benzyloxy, Dimethylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,

X² Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Benzyloxy bedeutet,

R² und R³ Wasserstoff bedeuten,

R¹ Chlor, Methyl oder Methoxy bedeutet und die Gruppe

15 NR⁶R⁷ Dimethylamino, Diethylamino, Dibenzylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,

mit der Maßgabe, daß nicht gleichzeitig X¹ für Dimethylamino, X² für Methoxy, R¹ für Methyl und NR⁶R⁷ für Diethylamino stehen.

Es sind auch solche erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien bevorzugt, die als Farbgeber Mischungen aus schwarz-entwickelnden Benzoxazinen und schwarzentwickelnden Fluoranen oder Mischungen aus schwarz-entwickelnden Benzoxazinen, grün-entwickelnden Fluoranen und rot-entwickelnden Benzoxazinen oder Diindolylactonen oder Mischungen aus grün-entwickelnden Benzoxazinen, schwarz-entwickelnden Fluoranen und rot-entwickelnden Benzoxazinen oder Diindolylactonen enthalten. Solche Mischungen zeichnen sich durch ein intensiveres Abbildungsvermögen im Vergleich zu den Einzelkomponenten aus. Weiterhin besitzen solche Mischungen sowohl im entwickelten Zustand (CF-Seite) als auch im unentwickelten Zustand (CB-Seite) eine verbesserte Lichtechtheit, wobei insbesondere eine Veränderung der Farbnuance weitgehend vermieden wird. Zudem läßt sich mit solchen Mischungen bequem jede gewünschte Nuance eines Schwarztönen einstellen.

Die Vorteile solcher Farbgebermischungen werden durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungsmittel verstärkt.

Besonders bevorzugte Farbgebermischungen enthaltende erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien enthalten

a¹) ein 3.1-Benzoxazin der Formel (I), worin

X¹ Dimethylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino und

35 X² Methoxy, Ethoxy oder Benzyloxy bedeuten und

die anderen Reste die oben als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung haben oder

a²) eine Isomerenmischung von 3.1-Benzoxazinen der Formel (I), worin in einem Isomeren

R¹ Chlor, Methyl oder Methoxy und

R² Wasserstoff bedeuten

40 und im anderen Isomeren

R¹ Wasserstoff und

R² Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten

und bei beiden Isomeren

X¹ und X² die oben bei a¹) angegebene und die anderen Reste die ganz oben als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung haben und

45 b) ein Fluoran der Formel (V), worin

Q¹ und Q² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1- oder 2-Propyl, 1- oder 2-Butyl, 2-Methyl-1-butyl, 1-, 2- oder 3-Pentyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-propyl, 1-, 2- oder 3-Hexyl, 3-Methyl-1-pentyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 4-Ethoxybutyl, Cyclohexylmethyl, Benzyl, Furfuryl, Pyrrolidin-2-yl-methyl, 2-(2- oder 4-Pyridyl)-ethyl, Allyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeuten oder

NQ¹Q² gemeinsam Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,

Q³ Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeutet,

55 Q⁴ Wasserstoff, Methyl, Fluor, Chlor oder Anilino bedeutet und

Q⁵ Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Isomerenmischungen gemäß a²) fallen als solche bei der Synthese an. Sie sind deshalb als ein Stoff zu betrachten.

Besonders bevorzugte Farbgebermischungen enthaltende erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien können auch enthalten

- a) ein 3.1-Benzoxazin wie oben unter a¹) angegeben oder eine Isomerenmischung von 3.1-Benzoxazinen oben unter a²) angegeben und
- 5 b) ein Fluoran der Formel (VI), worin
- | | |
|---|---|
| P ¹ , P ² , P ⁴ und P ⁵ | unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1- oder 2-Propyl, 1- oder 2-Butyl, 2-Methyl-1-butyl, 1-, 2- oder 3-Pentyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-propyl, 1-, 2- oder 3-Hexyl, 4-Methyl-1-pentyl, 4-Methoxy-ethyl, 3-Ethoxy-ethyl, 3-Methoxy-propyl, 4-Methoxy-butyl, 4-Ethoxy-butyl, Cyclohexylmethyl, Benzyl, |
| | 10 Furfuryl, Pyrrolidin-2-yl-methyl, 2-(2- oder 4-Pyridyl)-ethyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, 2- oder 4-Chlorphenyl, 2- oder 4-Tolyl oder 2- oder 4-Anisyl bedeuten oder |
| NP ¹ P ² | gemeinsam Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet und |
| P ³ | Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeutet, und |
- 15 c¹) ein weiteres Benzoxazin der Formel (I), worin
- | | |
|-----------------------------------|---|
| X ¹ und X ² | unabhängig voneinander Methoxy, Ethoxy oder Benzyloxy bedeuten und die anderen Reste die oben als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung besitzen, oder |
|-----------------------------------|---|
- c²) eine Isomerenmischung von 3.1-Benzoxazinen der Formel (I), worin in einem Isomeren
- | | |
|-------------------|-------------------------------|
| 20 R ¹ | Chlor, Methyl und Methoxy und |
| R ² | Wasserstoff bedeuten und |
- im anderen Isomeren
- | | |
|----------------|---|
| R ¹ | Wasserstoff und |
| R ² | Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten und |
- 25 X¹ und X² die oben bei c¹) angegebene und die anderen Reste die ganz oben als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung haben, oder
- c³) ein Diindolylacton der Formel (VII), worin
- | | |
|-----------------------------------|--|
| Y ¹ | Methyl, Ethyl, 1- oder 2-Propyl, 1- oder 2-Butyl, 1- oder 2-Pentyl, 1- oder 2-Hexyl, 1- oder 2-Heptyl, 1- oder 2-Octyl oder Benzyl bedeutet, |
| 30 Y ² | Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Butyl oder Phenyl bedeutet |
| Y ³ und Y ⁴ | unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten und |
| Z | CH oder N bedeutet. |

Besonders bevorzugte Farbgebermischungen enthaltende erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien können auch enthalten

- 35 ein 3.1-Benzoxazin der Formel (I), worin
- | | |
|----------------|---|
| X ¹ | Dimethylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino und |
| X ² | Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten und die anderen Reste die oben als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung haben, oder |
- eine Isomerenmischung von 3.1-Benzoxazinen der Formel (I), worin in einem Isomeren
- | | |
|-------------------|--------------------------------|
| 40 R ¹ | Chlor, Methyl oder Methoxy und |
| R ² | Wasserstoff bedeuten |
- und im anderen Isomeren
- | | |
|----------------|-------------------------------------|
| R ¹ | Wasserstoff und |
| R ² | Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten |
- 45 und bei beiden Isomeren
- | | |
|-----------------------------------|---|
| X ¹ und X ² | die unmittelbar oben angegebene und die anderen Reste die ganz oben als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung haben. |
|-----------------------------------|---|

Um gebrauchsfertige Aufzeichnungsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung zu erhalten, kann man beispielsweise ein Papier mit Mikrokapseln beschichten, die erfindungsgemäß zu verwendende 50 Farbbildner oder Farbbildnermischungen in erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungsmitteln oder Lösungsmittel-Mischungen enthalten, so ein CB-Papier herstellen und dieses mit handelsüblichem CF-Papier, das mit einem Entwickler beschichtet ist, in Kontakt bringen. Man kann auch solche Mikrokapseln zusammen mit einem der oben genannten Entwickler auf die Oberseite eines Papiers in üblicher Weise aufbringen und so ein SC-Papier enthalten, das in einem Durchschreibesatz in üblicher Weise verwendet werden kann. Die Kopie entsteht bei bildmäßigem, mechanischem Druck auf die Oberfläche durch 55 Entwicklung der aus den zerstörten Kapseln austretenden Farbbildnerlösung auf der Oberfläche des CF- oder SC-Papiers.

Die Qualität solcher Kopien kann z.B. durch die Messung der Remission bestimmt werden. Dabei kann beispielsweise ein großflächiger Abdruck durch Zerstörung der Kapseln eines CB-Papiers auf die den Farbentwickler enthaltende Vorderseite eines CF-Papiers gemacht werden. Die Intensität dieses Abdrucks kann mit üblichen optischen Spektral-Photometern, beispielsweise einem El Repho 44381 der Fa. Carl Zeiss, bestimmt werden. Die Intensität ergibt sich dann aus der Höhe des Absorptionswertes. Dieser wird berechnet nach der Formel

$$\% \text{ Absorption} = \frac{\% \text{ Remission}_{\text{CF}} - \% \text{ Remission}_{\text{Kopie}}}{\% \text{ Remission}_{\text{CF}}} \times 100$$

Hierbei gilt: % Absorption = Absorptionswert (entspricht der Intensität), % Remission_{CF} = Remission des CF-Papiers und % Remission_{Kopie} = Remission der Kopie (entspricht dem Abdruck).

Zur Bestimmung der Lichtechtheiten kann der Abdruck (CF-Fading) oder die mit Mikrokapseln beschichtete CB-Seite (CB-Decline) z.B. 48 Stunden mit Tageslichtlampen bestrahlt werden.

Die Intensität des belichteten Abdrucks (CF-Fading) kann wie oben angegeben bestimmt und der Farbton mit dem ursprünglichen durch Augenschein verglichen werden.

Bei der Belichtung der kapselbeschichteten Seite eines CB-Papiers kann anschließend durch Druckausübung eine Kopie erzeugt werden. Ihre Intensität (CB-Decline) kann wie oben angegeben bestimmt und zusammen mit dem Farbton mit der Kopie eines nichtbelichteten CB-Papiers analog verglichen werden.

Zur Bestimmung der Alterungsstabilität der Kapseln eines CB-Papiers kann dieses z.B. bei 70 °C und 75 % relativer Luftfeuchtigkeit 12 Tage gelagert werden. Anschließend kann durch Ausübung von Druck eine Kopie erzeugt werden, deren Intensität (Alterung) wie oben bestimmt und zusammen mit dem Farbton mit der Kopie eines bei Raumtemperatur im Trockenen gelagerten CB-Papiers verglichen werden.

Kopien, die aus den erfindungsgemäß zu verwendenden Farbbildnern oder Farbbildnermischungen in den erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungsmitteln hervorgegangen sind, zeigen nach Alterung und bei CF-Fading und CB-Decline eine neutralere Nuance, d.h. eine geringere Farbtonverschiebung, und nach Alterung und beim CB-Decline eine höhere Farbintensität als bei Verwendung herkömmlicher Lösungsmittel und/oder anderen Farbbildnern.

Zudem erfordert die Emulgierung bei der Herstellung erfindungsgemäß zu verwendenden Mikrokapseln erheblich weniger Energie als die Emulgierung bei der Herstellung übliche Farbbildner und Lösungsmittel enthaltender Mikrokapseln. Z.B. wurde bei Verwendung eines handelsüblichen Labor-Emulgiergeräts vom Typ MT 48/260 (Hersteller Fa. Kinematika) beobachtet, daß zur Erzeugung einer Tröpfchengröße von 7 µm anstelle der sonst üblichen 9000 Umdrehungen pro Minute nur ca. 6000 Umdrehungen pro Minute bei der Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Mikrokapseln erforderlich waren.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mikrokapseln besitzen auch eine höhere Dichtigkeit.

Beispiele

Beispiel A Herstellung der verwendeten Mikrokapseldispersionen

In 174 g einer Farbgeberlösung, die 5 Gew.-% Farbgeber in einem Lösungsmittel enthielt, wurden 26 g 3,5-Bis-(6-isocyanato-hexyl)-2H-1,3,5-oxadiazin-2,4,6-(3H,5H)-trion eingebracht. Diese Mischung wurde mit 251 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Polyvinylalkohols (Mowiol® 26/88) in einem Rotor-Stator-Dispergiergerät emulgiert, so daß eine Emulsion mit einer mittleren Tropfengröße von 7 µm erhalten wurde. Dann wurden unter Rühren 49 g in 9 gew.-%igen wäßrigen Diethylentriamin-Lösung zugegeben und 2 Stunden bei 60 °C getempert. So wurden Mikrokapseldispersionen mit einem Trockengehalt von 39,8 Gew.-% erhalten.

Beispiel B Herstellung der verwendeten CB-Papiere

Zu 12,9 g einer gemäß Beispiel A erhaltenen Mikrokapseldispersion wurden 2,1 g eines üblichen Abstandshalters auf Cellulosebasis, z.B. Albocell® BE 600/30, 2,0 g eines üblichen Binders, z.B. eines Styrol-Butadien-Latex, und 16,3 g Wasser eingebracht. Diese Mischung wurde auf ein Basispapier (40 g/m²) mittels eines 40 µm Rakels aufgetragen und getrocknet. Man erhielt so ein CB-Papier mit einem Beschichtungsgewicht von ca. 5,5 g/m².

Beispiel C Herstellung von Kopien

In üblicher Weise wurden die gemäß Beispiel B hergestellten CB-Papiere mit einem handelsüblichen CF-Papier, dessen Nehmerschicht aus aktiviertem Ton bestand (Reacto®, Fa. Köhler) in Verbindung
 5 gebracht. Kopien entstanden dabei durch 304-fachen Abdruck des Buchstaben "w" auf einem Feld von 4 x 4 cm² in engstmöglicher Schreibweise mit einer elektrischen Schreibmaschine der Fa. Olympia Werke AG, Wilhelmshaven, Modell Olympia SGED 52, bei niedrigster Anschlagstärke.

Die Intensität wurde aus der Remission der 4. Kopie eines Satzes, bei dem Blatt 1 bis 3 aus einem Rohpapier (46 g/m²), Blatt 4 aus dem gemäß Beispiel B hergestellten CB-Papier und Blatt 5 aus einem
 10 handelsüblichen CF-Papier bestand, nach der oben angegebenen Formel berechnet.

Beispiel D Belichtungstest

Eine gemäß Beispiel C hergestellte Kopie oder ein gemäß Beispiel B hergestelltes CB-Papier wurde 48
 15 Stunden in einem Kasten mit vier 18 W-Leuchtstoffröhren (Sylvania-Luxline® ES, daylight de luxe) bestrahlt.

Beispiel E Alterungstest

Ein gemäß Beispiel B hergestelltes CB-Papier wurde in einem handelsüblichen Klimaschrank bei einer
 20 Temperatur von 70 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75 % gelagert. Nach einer Lagerzeit von 12 Tagen wurde eine Probe des gealterten Papiers auf ein handelsübliches, frisches CF-Papier durchgeschrie- ben und vermessen wie in Beispiel C beschrieben.

Beispiel F Kapseldichtigkeitstest

25 5,7 Gewichtsteile einer gemäß Beispiel A hergestellten Mikrokapseldispersion wurden vermischt mit 8,5 Gewichtsteilen Wasser und 13,3 Gewichtsteilen Kieselsol (Kieselsol F 300 der Fa. Bayer AG oder Ludox® HS 40 der Fa. Dupont). Ca. 5 ml der homogenen Mischung wurden auf ein Standardrohpapier (ca. 40 g/m²) mittels einer Drahttrake aufgebracht, wie in Beispiel B beschrieben, und anschließend mittels Warmluft getrocknet. Die Verfärbung des Papiers wurde optisch, wie oben beschrieben, vermessen. Bei der
 30 Auswertung gilt: Je niedriger der gemessene Absorptionswert, desto höher ist die Dichtigkeit der Mikrokapselwand.

Beispiel G Eingesetzte Farbbildner

- 35 Farbbildner 1: Gemisch aus 90 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I) mit A = p-Ethoxyphenyl, B = p-Diethylanilino, X¹ = Dimethylamino, R¹ = Methyl und R² = R³ = Wasserstoff mit 10 Gew.-Teilen der isomeren Verbindung mit R¹ = Wasserstoff und R² = Methyl.
- 40 Farbbildner 2: Verbindung der Formel (V) mit Q¹ = Q² = Ethyl, Q³ = Methyl und Q⁴ = Q⁵ = Wasserstoff.
- Farbbildner 3: Verbindung der Formel (VI) mit P¹ = P² = Ethyl, P³ = Wasserstoff und P⁴ = P⁵ = Benzyl.
- Farbbildner 4: Verbindung der Formel (VII) mit Y¹ = C₈H₁₇, Y² = Methyl, Y³ = Y⁴ = Wasserstoff und Z = CH.
- 45 Farbbildner 5: Verbindung der Formel (I) mit A = p-Methoxyphenyl, B = p-Diethylanilino, X¹ = Methoxy, R¹ = Methyl, R² = Wasserstoff und R³ = p-Chlor.

Beispiele 1 bis 6 (zum Vergleich)

50 Entsprechend den Angaben in der Beschreibung und den Beispielen A bis G wurden mit nicht erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungsmitteln druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien hergestellt und getestet. Einzelheiten sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Farbildner (Gew.-%)	Lösungsmittel (Gew.-%)	Kopie		CF-Fading		CB-Decline		Alterung		Kapseldichte (Intens. %) sofort nach 2 Tagen		Vergleich zu Beispiel Nr.
			Farbton	Intens. (%)	Farbton	Intens. (%)	Farbton	Intens. (%)	Farbton	Intens. (%)	sofort	nach 2 Tagen	
1	1 (100)	1 (80) 2 (20)	bläulich-schwarz	44,7	grün	37,0	violettstichig schwarz	36,6	grünlich-grau	33,8	2,5	6,7	7 bis 12
2	1 (67) 2 (33)	1 (100)	schwarz	45,5	grünstichig-dunkelgrau	37,3	rötlich-grau	31,4	schwarz	35,4	2,0	6,3	13
3	1 (67) 2 (33)	1 (60) 3 (40)	schwarz	49,2	grünstichig-schwarz	39,1	grau	34,2	grünlich-schwarz	31,9	5,3	13,2	14
4	1 (70) 3 (18) 4 (12)	1 (100)	schwarz	44,7	grünstichig-grau	33,1	rot	24,3	leicht grünstichig-schwarz	24,5	2,7	6,6	15
5	1 (70) 3 (18) 4 (12)	1 (60) 3 (40)	schwarz	41,8	rötlich-grau	33,1	grün	35,0	schwarz	25,3	1,8	5,5	16
6	1 (70) 3 (18) 5 (12)	2 (20) 4 (80)	schwarz	50,3	schwarz	41,8	schwarz	42,0	schwarz	30,5	2,5	6,9	17

Erläuterungen zur Tabelle 1: Intens. = Intensität; Lösungsmittel 1 = Diisopropylnaphthalin (Isomerengemisch),
2 = hydrierte Naphthene, 3 = Weißöl, 4 = Chlorparaffin.

Beispiele 7 bis 17:

Es wurde analog den Beispielen 1 bis 6 verfahren, jedoch erfindungsgemäß einzusetzende Lösungsmittel verwendet. Einzelheiten sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	Farbbildner (Gew.-%)	Lösungsmittel (Gew.-%)	Kopie		CF-Fading		CB-Decline		Alterung		Kapseldichte (Intens. %)	
			Farbton	Intens. (%)	Farbton	Intens. (%)	Farbton	Intens. (%)	Farbton	Intens. (%)	sofort	nach 2 Tagen
7	1 (100)	5 (100)	bläulich- schwarz	49,0	grünlich- schwarz	40,6	schwarz	40,0	bläulich- schwarz	44,2	1,4	3,6
8	1 (100)	6 (100)	bläulich- schwarz	53,5	grünlich- schwarz	43,5	schwarz	44,3	bläulich- schwarz	44,3	2,6	5,6
9	1 (100)	7 (100)	bläulich- schwarz	50,8	grünlich- dunkel- grau	38,2	dunkel- grau	39,1	grünlich- grau	16,0	2,5	4,7
10	1 (100)	8 (100)	bläulich- schwarz	45,6	grünlich- schwarz	39,2	schwarz	40,1	bläulich- schwarz	36,7	1,1	1,8
11	1 (100)	9 (100)	bläulich- schwarz	48,8	grünlich- schwarz	40,0	dunkel- grau	38,3	grünlich- dunkel- grau	29,7	1,3	2,5
12	1 (100)	10 (100)	bläulich- schwarz	47,0	grünlich- schwarz	38,9	schwarz	39,5	bläulich- schwarz	38,3	2,1	4,2
13	1 (67) 2 (33)	5 (100)	schwarz	42,7	grau	29,1	dunkel- grau	36,4	schwarz	43,8	1,8	4,6
14	1 (67) 2 (33)	3 (30) 5 (70)	schwarz	41,0	grau	24,8	dunkel- grau	38,4	schwarz	44,2	2,3	7,8
15	1 (70) 3 (18) 4 (12)	5 (100)	schwarz	39,7	grau	26,1	rötlich- grau	34,5	schwarz	44,8	1,4	4,6
16	1 (70) 3 (18) 4 (12)	3 (30) 5 (70)	schwarz	41,2	grau	24,3	dunkel- grau	37,7	schwarz	41,3	0,7	3,7
17	1 (70) 3 (18) 5 (12)	3 (25) 6 (75)	schwarz	47,3	dunkel- grau	40,5	dunkel- grau	41,1	schwarz	45,2	1,8	4,3

Erläuterungen zur Tabelle 2:

Intens. = Intensität; Lösungsmittel 3 = Weißöl, 5 = Kokosfett(-öl), 6 = Rapsöl,
 7 = Sonnenblumenöl, 8 = Palmöl, 9 = Sojaöl, 10 = Sesamöl

Beispiele 18 bis 34:

Es wurde verfahren wie bei den Beispielen 1 bis 17, jedoch wurden in den Beispielen 18 bis 29 Farbbildner der Formel (I) mit A = (II) und B = (IV) und in den Beispielen 30 bis 34 Farbbildner der Formel (I) mit A = (III) und B = (IV), jeweils in Kombination mit den angegebenen Lösungsmitteln eingesetzt. Die Ergebnisse waren analog den Beispielen 7 bis 17. Einzelheiten sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Beispiel Nr.	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	R ⁶ ab Beispiel 30 R ⁴	R ⁷ R ⁵	Lösungsmittel (Gew.-%)
18	N(CH ₃) ₂	OC ₄ H ₉	OCH ₃	H	p-Cl	CH ₃	CH ₃	5 (100)
19	"	OCH ₃	H	CH ₃	p-CH ₃	"	CH(CH ₃) ₂	3 (30), 9 (70)
20	"	"	Cl	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3 (40), 6 (60)
21	Pyrrolidino	H	CH ₃ (H [*])	H(CH ₃ [*])	H	"	"	3 (40), 8 (30), 5 (30)
22	N(CH ₃) ₂	Cl	CH ₃ (H [*])	H(CH ₃ [*])	H	"	"	10 (100)
23	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	H	H	p-Cl	CH ₃	Phenyl	6 (70), 9 (30)
24	OC ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	H	"	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	2 (35), 5 (65)
25	Piperidino	OCH ₃	CH ₃ (H [*])	H(CH ₃ [*])	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	5 (100)

Tabelle 3 - Fortsetzung

Beispiel Nr.	X ¹	X ²	R ¹	R ²	R ³	R ⁶ ab Beispiel 30 R ⁴	R ⁷ R ⁵	Lösungsmittel (Gew.-%)
26	OCH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1 (40), 11 (10), 8 (50)
27	Dibenzyl- amino	H	H	H	p-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	3 (40), 7 (60)
28	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	p-Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3 (30), 5 (70)
29	N(CH ₃) ₂	OCH(CH ₃) ₂	H	H	H	-(CH ₂) ₅ -		3 (30), 6 (70)
30	H	-	H	H	p-Cl	CH ₃	Phenyl	5 (100)
31	Cl	-	H	H	H	C ₂ H ₅	Phenyl	3 (30), 6 (70)
32	CN	-	H	H	OCH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	3 (20), 10 (60), 5 (20)
33	NO ₂	-	H	H	H	"	Cyclo- hexyl	3 (15), 5 (85)
34	N(CH ₃) ₂	-	H	H	H	C ₄ H ₉	Phenyl	9 (100)

*) jeweils Isomerenmischung

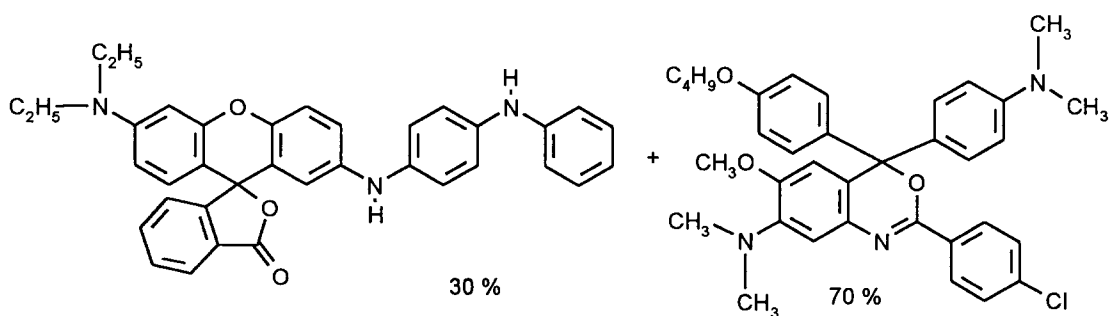
Erläuterung der Lösungsmittel siehe Tabellen 1 und 2, 11 = Fischöl.

Beispiele 35 bis 58:

Es wurde verfahren wie in den Beispielen 1 bis 17, jedoch wurden die jeweils angegebenen Farbgebermischungen eingesetzt. Die Ergebnisse waren analog den Beispielen 7 bis 17. Die verwendeten Lösungs-

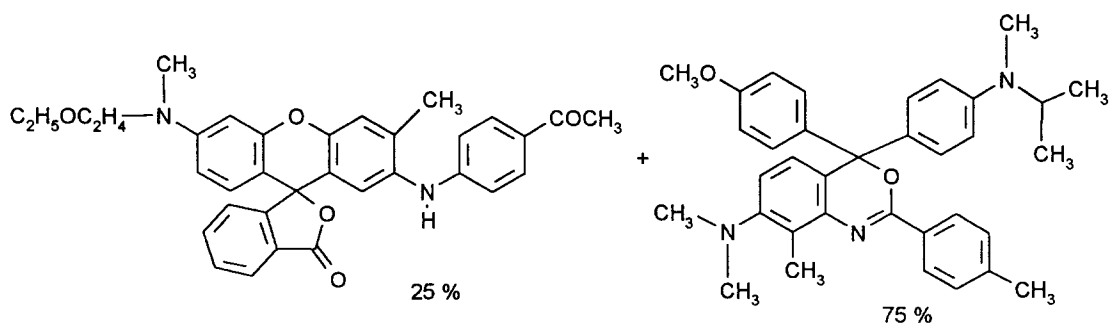
mittel sind bei den Tabellen 1 und 2 erläutert.

Beispiel 35



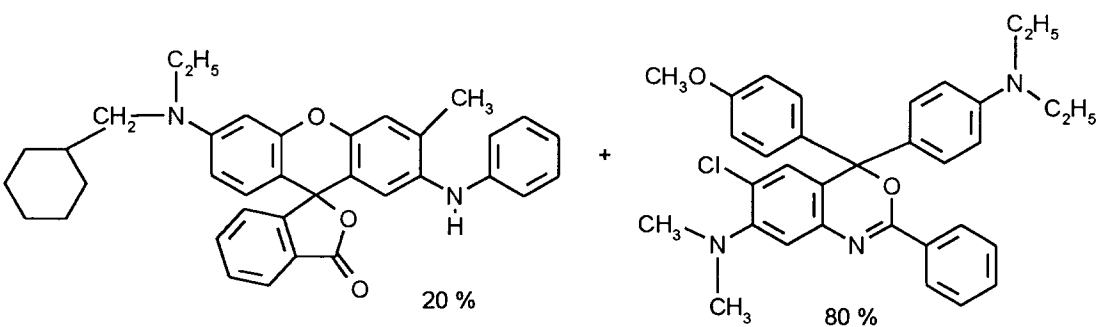
Lösungsmittel: 3 (20 %), 5 (80 %)

Beispiel 36



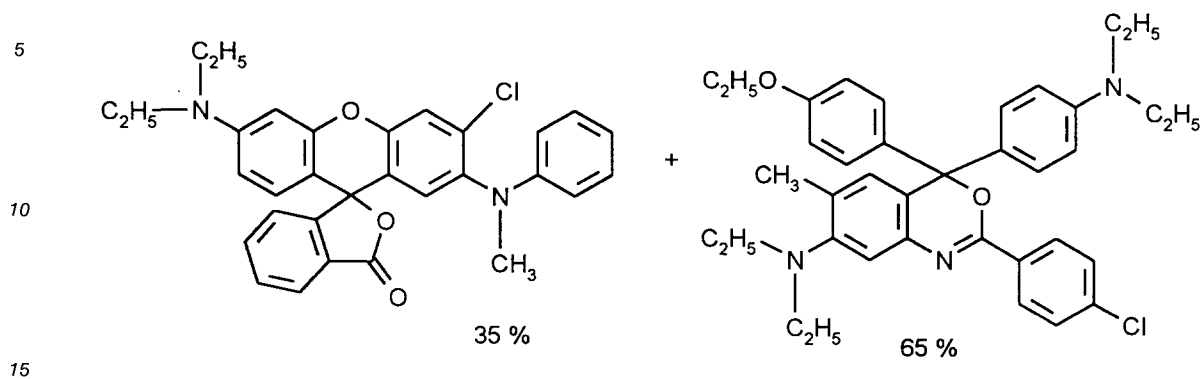
Lösungsmittel: 3 (10 %), 5 (70 %), 10 (20 %)

Beispiel 37



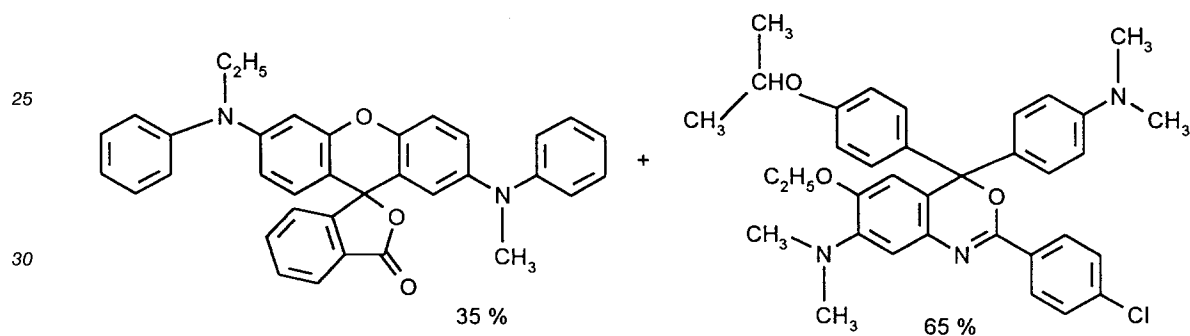
Lösungsmittel: 1 (40 %), 5 (60 %)

Beispiel 38



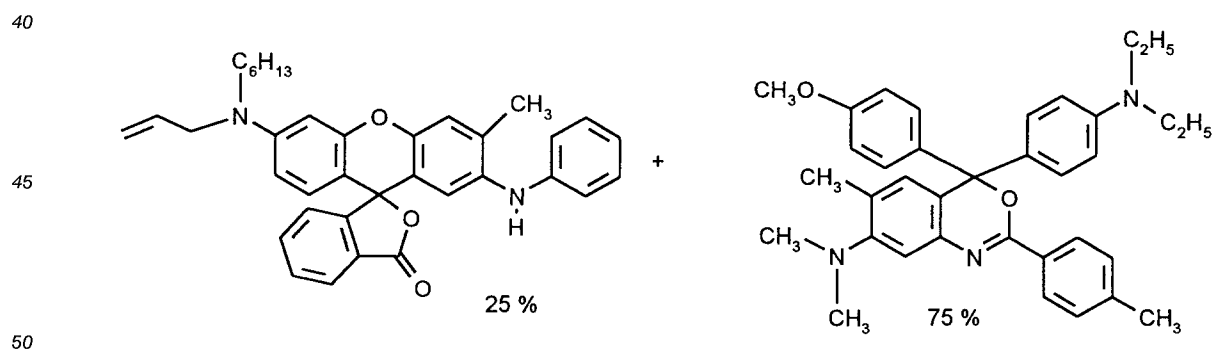
Lösungsmittel: 3 (30 %), 9 (40 %), 11 (30 %)

Beispiel 39



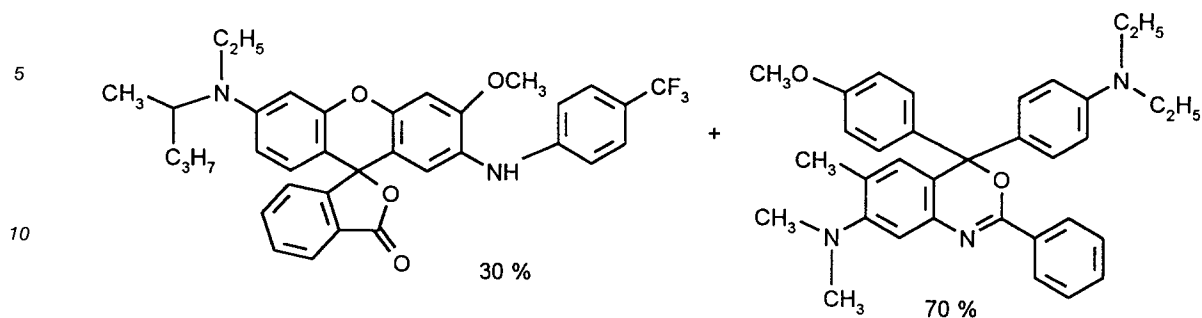
Lösungsmittel: 5 (100 %)

Beispiel 40



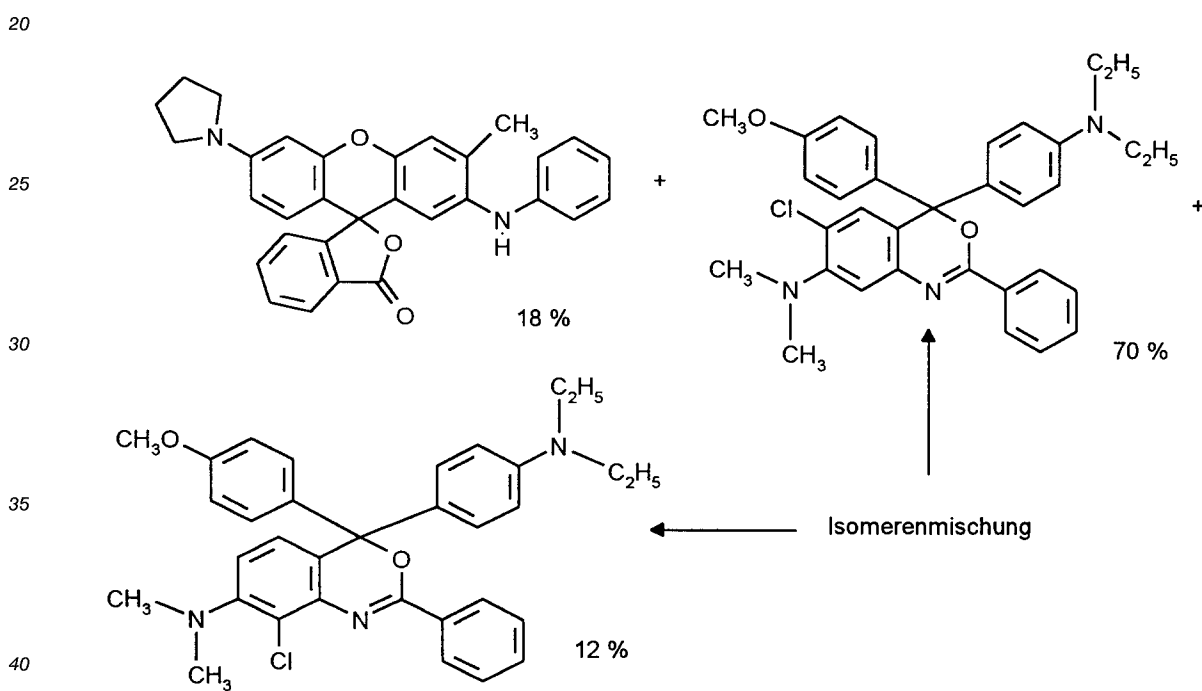
Lösungsmittel: 2 (40 %), 7 (30 %), 10 (30 %)

Beispiel 41



15
Lösungsmittel: 3 (10 %), 8 (80 %), 9 (10 %)

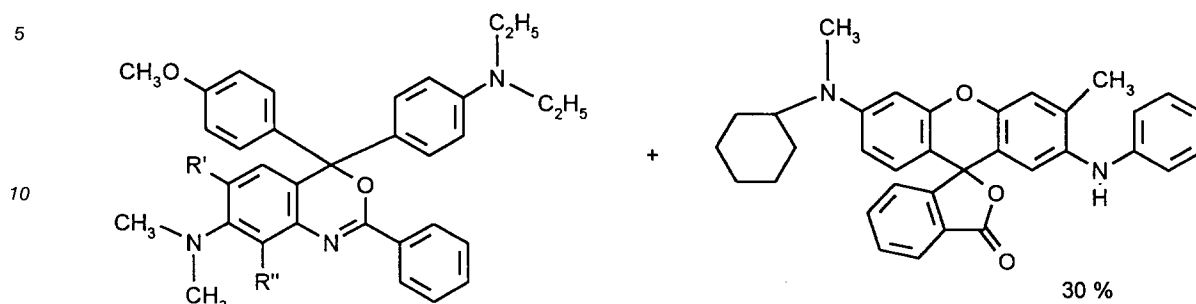
Beispiel 42



45
Lösungsmittel: 1 (30 %), 2 (15 %), 6 (55 %)

50

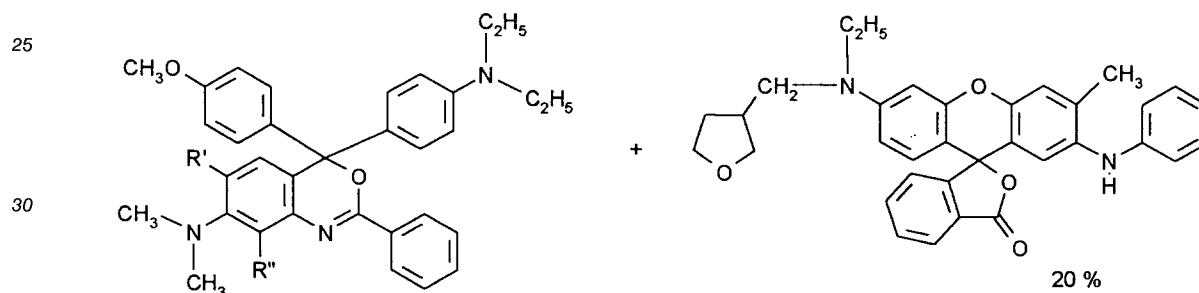
55

Beispiel 43

$R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{H}$ 63 %

$R' = \text{H}$, $R'' = \text{CH}_3$ 7 %

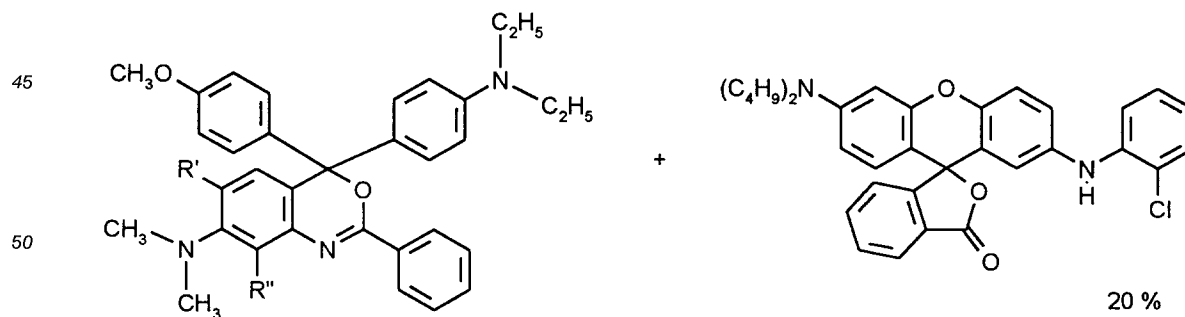
Lösungsmittel: 2 (30 %), 5 (70 %)

Beispiel 44

$R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{H}$ 72 %

$R' = \text{H}$, $R'' = \text{CH}_3$ 8 %

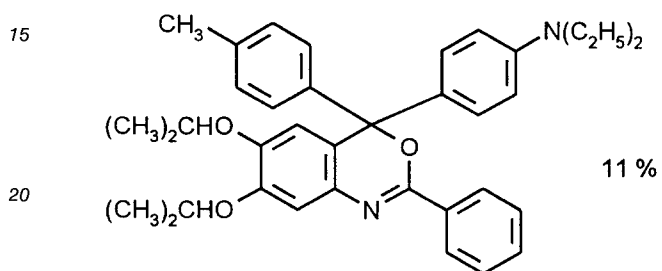
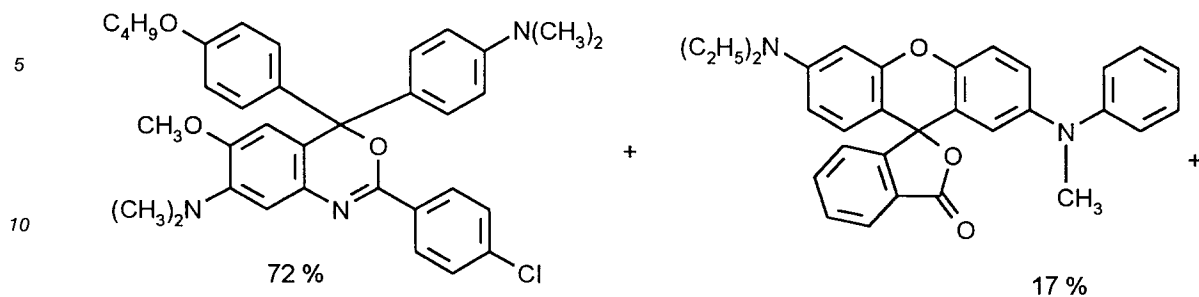
Lösungsmittel: 9 (100 %)

Beispiel 45

$R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{H}$ 72 %

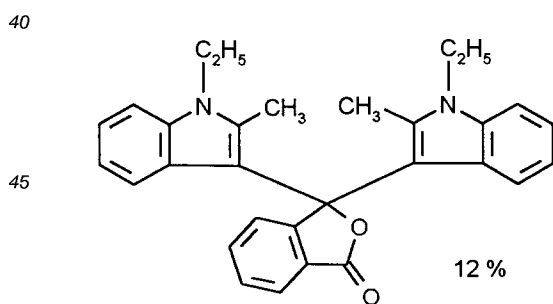
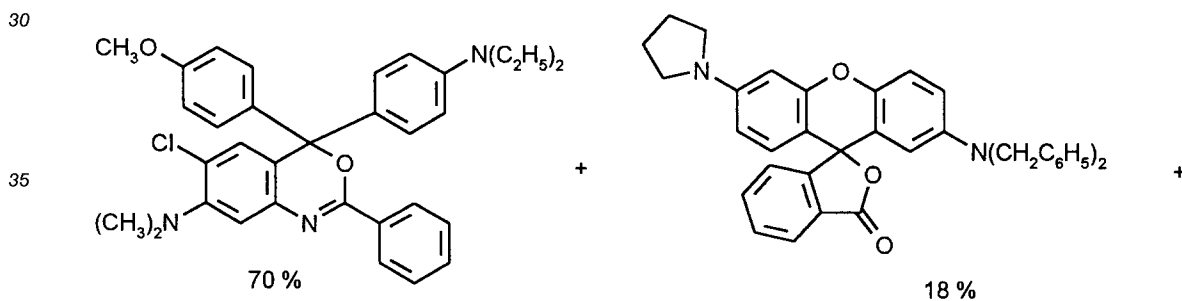
$R' = \text{H}$, $R'' = \text{CH}_3$ 8 %

Lösungsmittel: 3 (40 %), 5 (60 %)

Beispiel 46

25

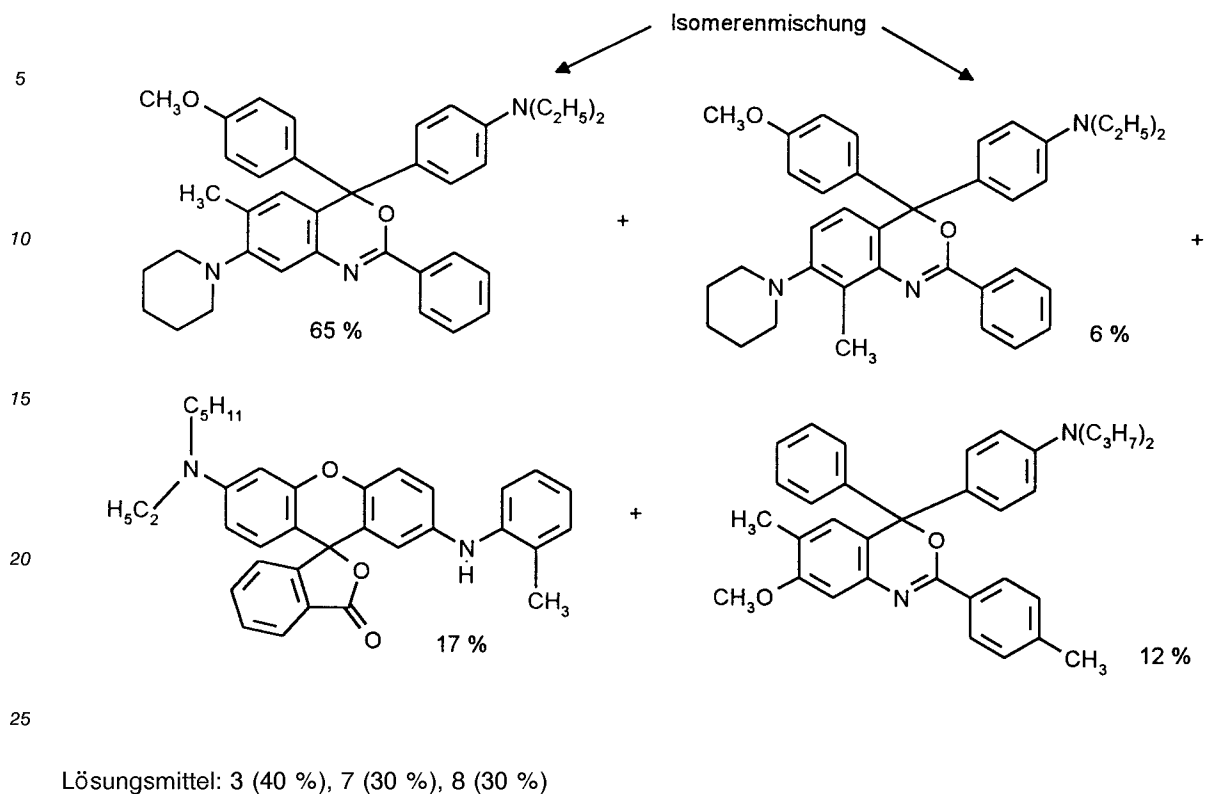
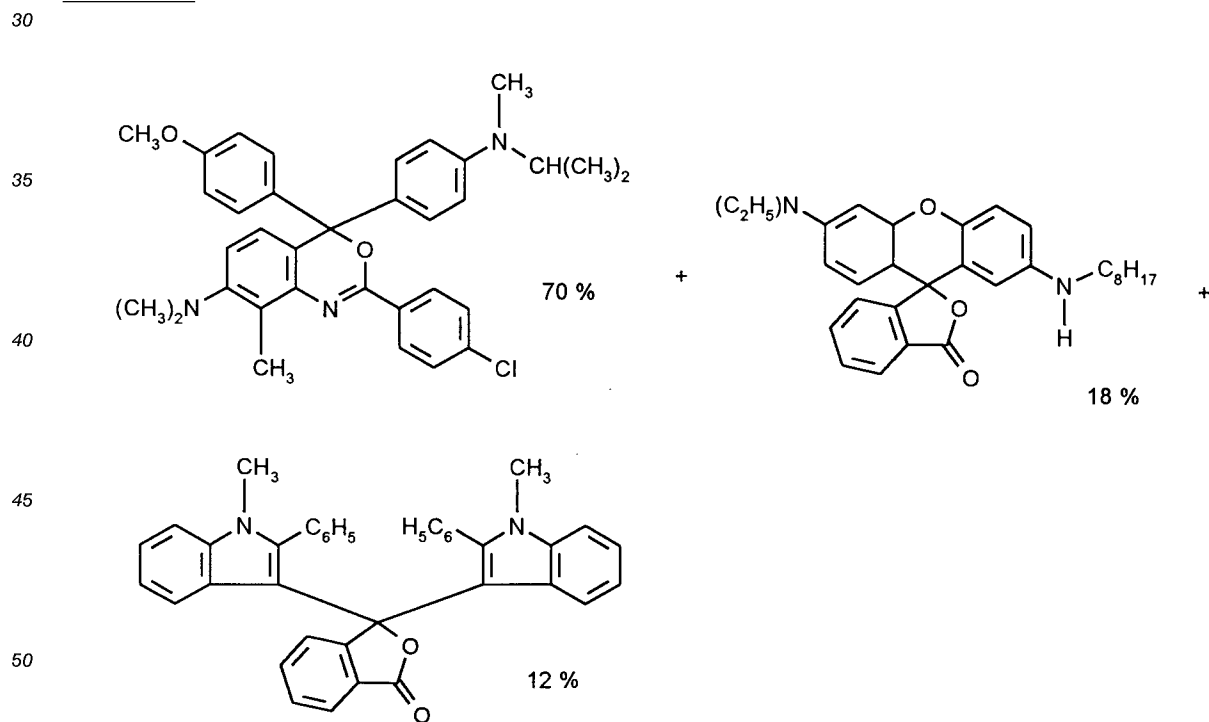
Lösungsmittel: 3 (30 %), 5 (70 %)

Beispiel 47

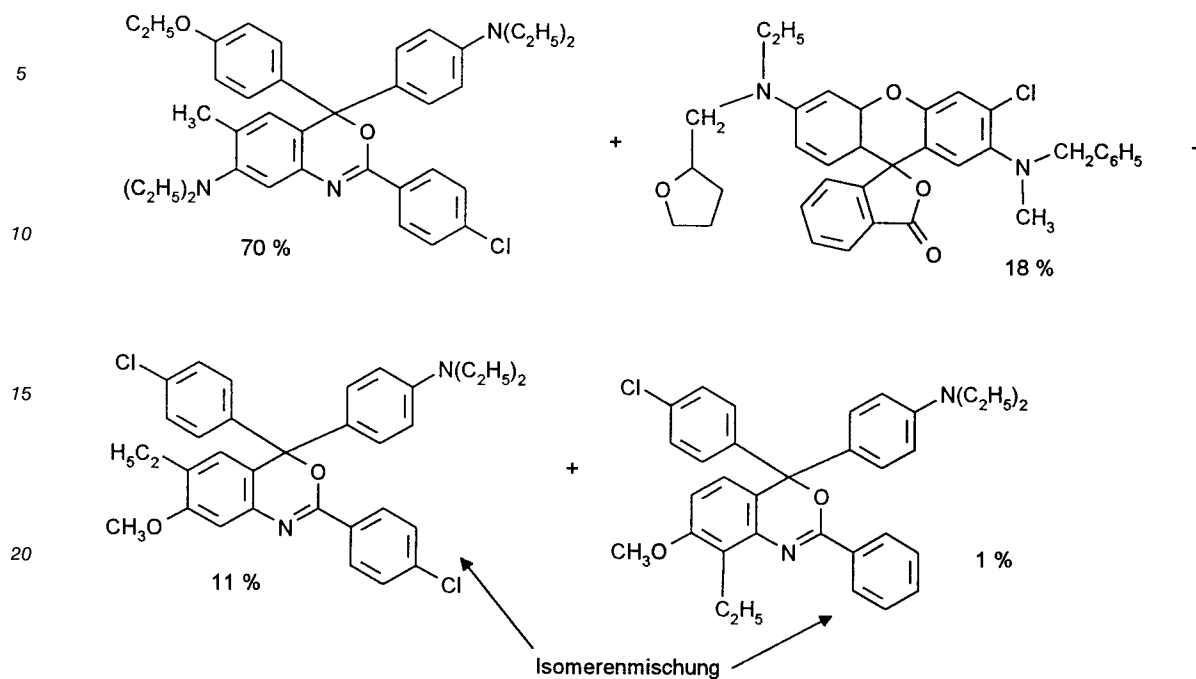
50

Lösungsmittel: 6 (100 %)

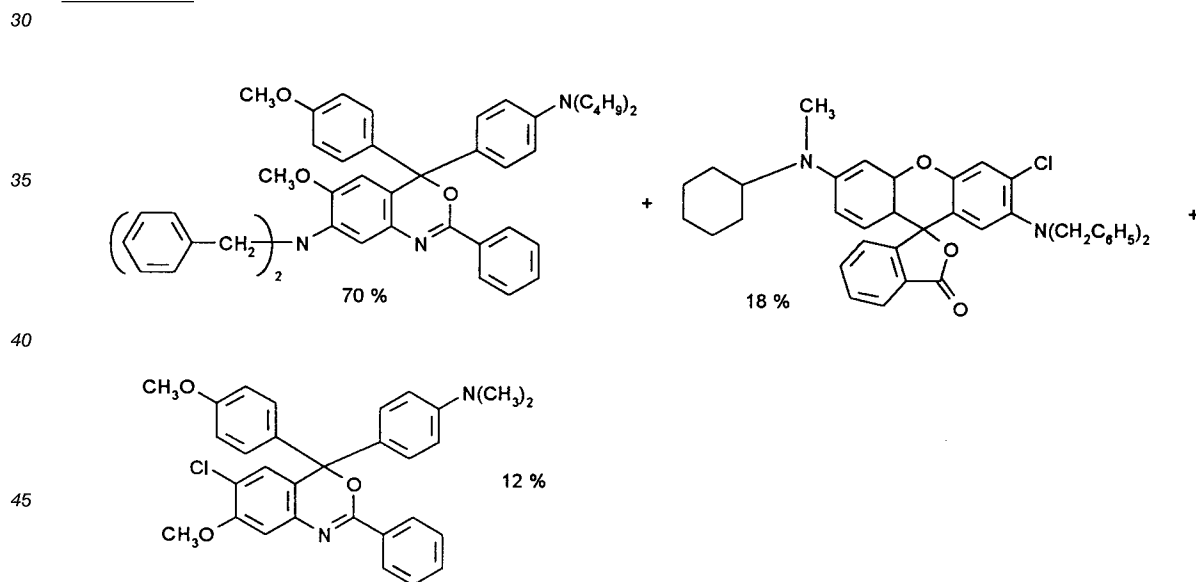
55

Beispiel 48**Beispiel 49**

55 Lösungsmittel: 2 (20%), 5 (80 %)

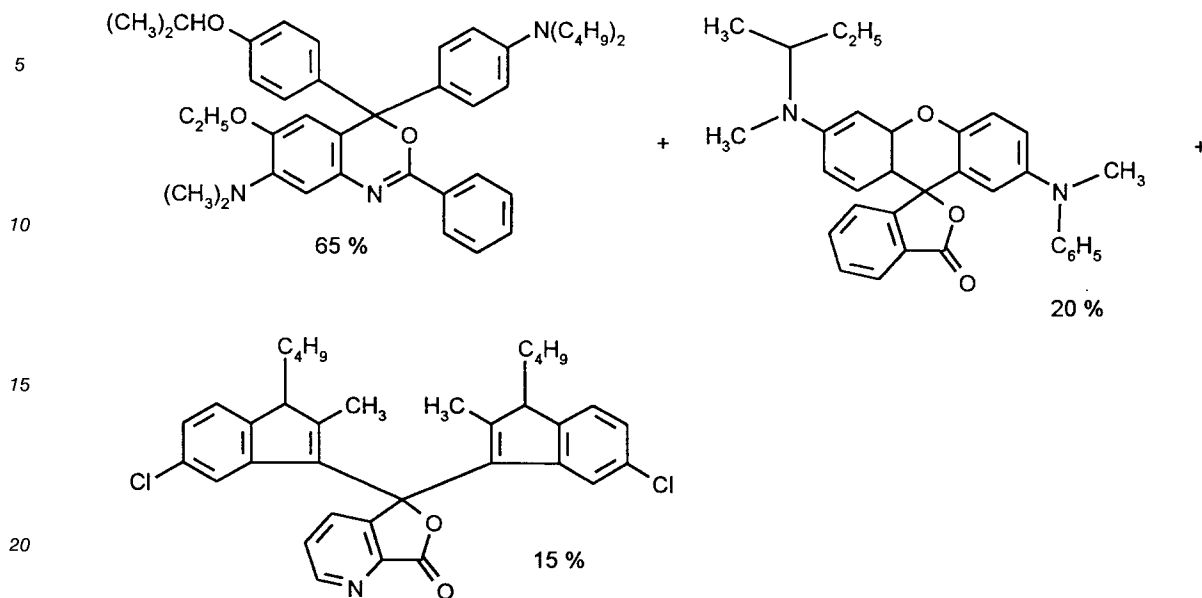
Beispiel 50

Lösungsmittel: 3 (20 %), 5 (80 %)

Beispiel 51

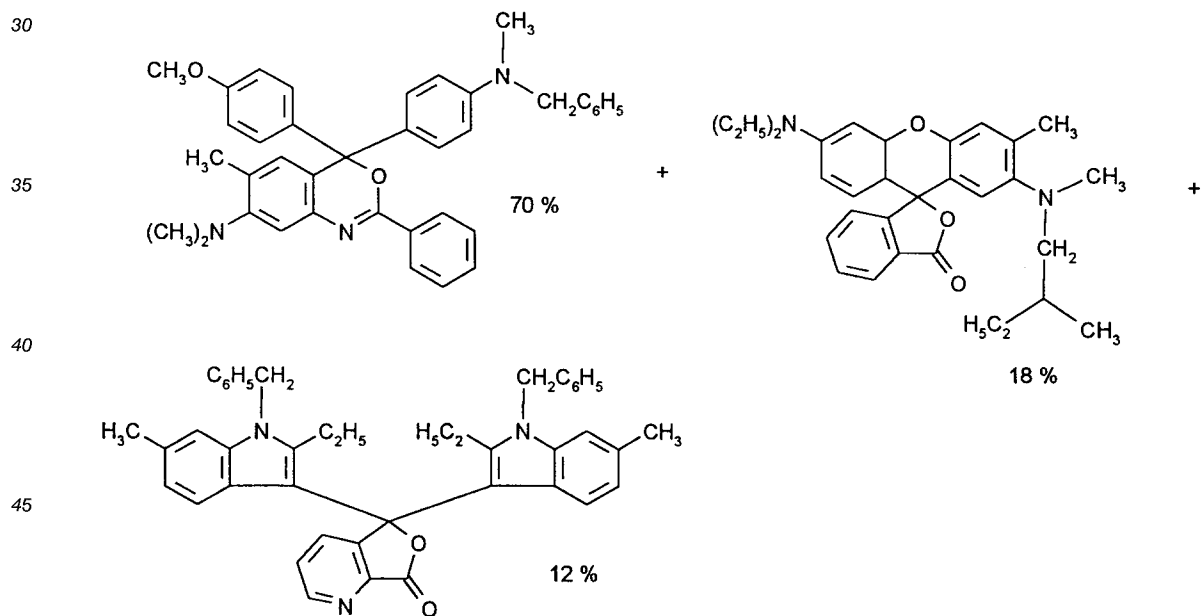
Lösungsmittel: 3 (30 %), 10 (70 %)

Beispiel 52



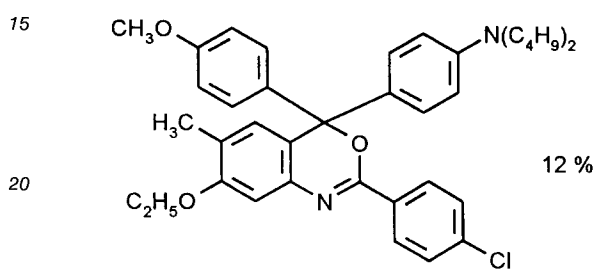
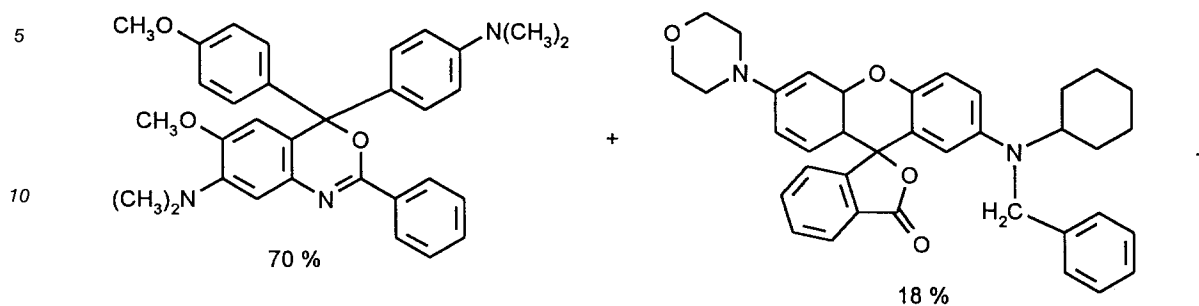
25 Lösungsmittel: 1 (40 %), 6 (40 %), 5 (20 %)

Beispiel 53



Lösungsmittel: 8 (100 %)

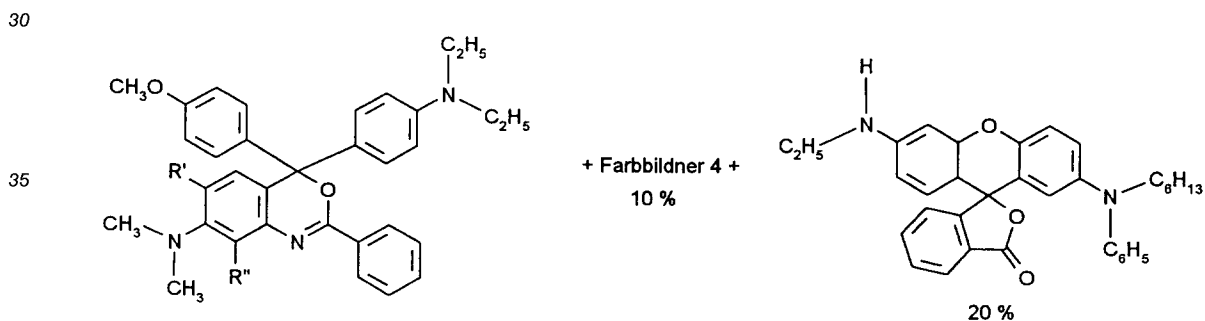
Beispiel 54



25

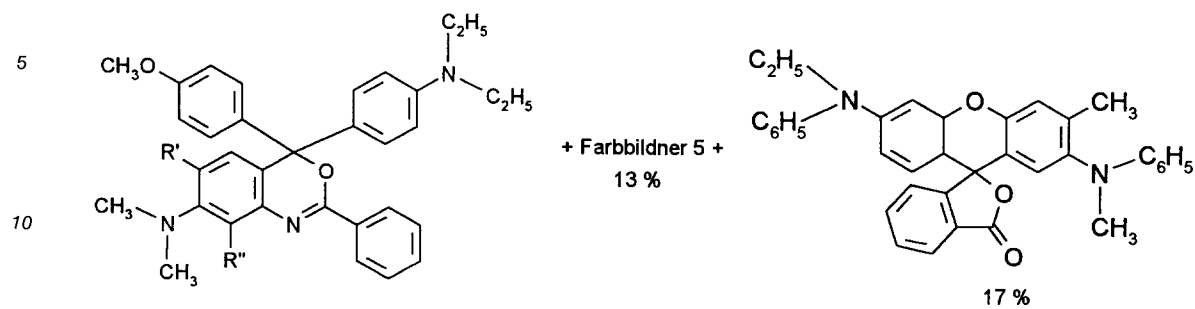
Lösungsmittel: 1 (20 %), 3 (20 %), 5 (60 %)

Beispiel 55



R' = CH₃ und R'' = H 70 %

Lösungsmittel: 5 (100 %)

Beispiel 56

15

R' = CH₃ und R'' = H 70 %

Lösungsmittel: 2 (30 %), 5 (70 %)

20

25

30

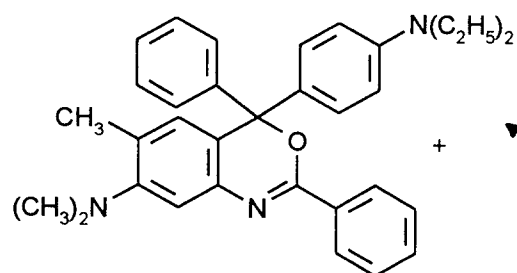
35

40

45

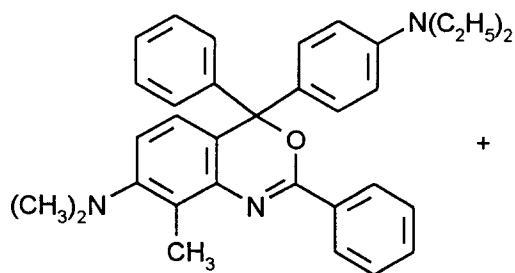
50

55

Beispiel 57

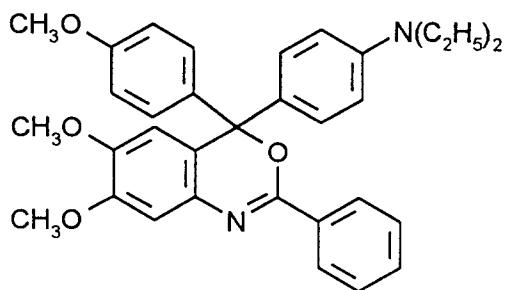
45 %

Isomerenmischung



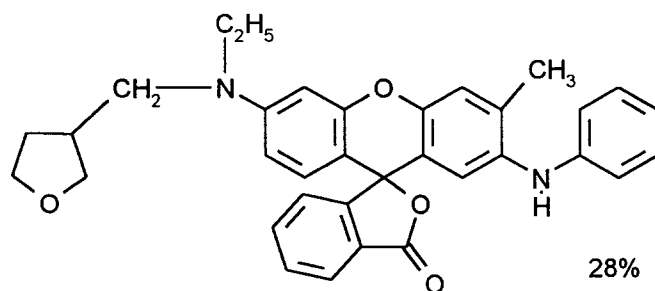
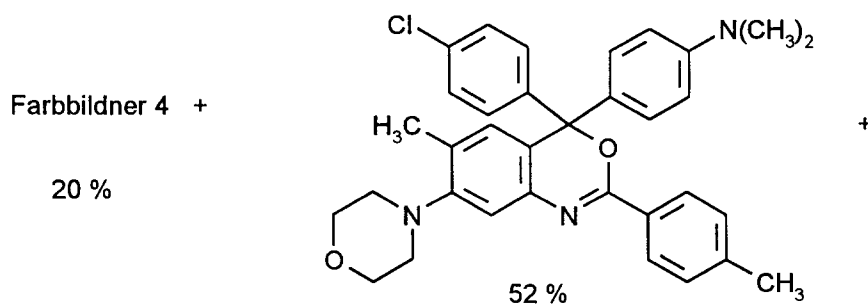
5 %

Farbbildner 2 25% +



25 %

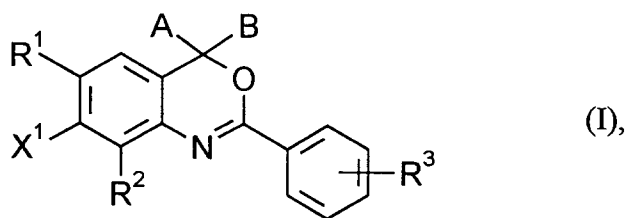
Lösungsmittel: 3 (20 %), 9 (60 %), 5 (20 %)

Beispiel 58

Lösungsmittel: 3 (20 %), 5 (80 %)

Patentansprüche

1. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in mikroverkapselter Form und in einem Lösungsmittel gelöst als Farbgeber mindestens ein 3,1-Benzoxazin der Formel (I) enthält



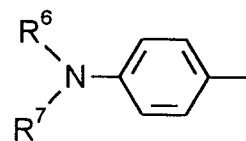
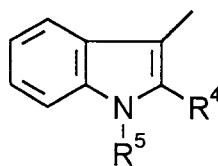
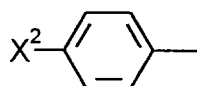
in der

A

einen Rest der Formeln (II) oder (III) und

B

einen Rest der Formeln (III) oder (IV) bedeutet



X¹

Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, OR⁸ oder NR⁹R¹⁰ bedeutet,

X² Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder OR⁸ bedeutet,
 R¹ bis R³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder OR⁸ bedeuten und

R⁴ bis R¹⁰ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten, wobei die Gruppen

NR⁶R⁷ und NR⁹R¹⁰ unabhängig voneinander jeweils auch Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeuten können,

mit der Maßgabe, daß nicht gleichzeitig

A für einen Rest der Formel (II),

B für einen Rest der Formel (IV),

X¹ für Dimethylamino,

X² für Methoxy,

R³ für Wasserstoff,

R⁶ und R⁷ für Ethyl und

einer der Reste R¹ und R² für Methyl und der andere für Wasserstoff stehen,

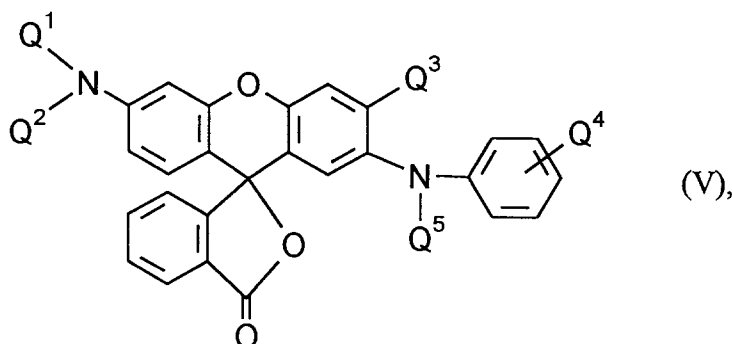
dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel aus einem oder mehreren natürlichen Ölen und/oder einem oder mehreren Estern der natürlichen Ölen zugrundeliegenden Fettsäuren besteht oder es solche Öle und/oder Ester enthält.

2. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lösungsmittel Kokosfett(-öl), Palmöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Sesamöl, Sojaöl, Leinöl, Rizinusöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl und/oder Fischöl und/oder einen oder mehreren Estern der diesen Ölen zugrundeliegenden Fettsäuren besteht oder es solche Öle und/oder Ester im Gemisch mit paraffinischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen enthält.

3. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lösungsmittel Kokosfett(-öl), Palmöl, Rapsöl, Sesamöl und/oder Sojaöl oder Mischungen solcher Öle mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen enthält.

4. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lösungsmittel Kokosfett(-öl) oder Mischungen davon mit verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffen enthält.

5. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbgeber mindestens 50 Gew.-% 3,1-Benzoxazine der Formel (I) und zusätzlich maximal 2 Verbindungen aus der Gruppe der Fluorane der Formeln (V) und (VI) und der Diindolylactone der Formel (VII) enthält



Q¹ und Q² bedeuten unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, Allyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, wobei Alkylgruppen gegebenenfalls mit bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₃-Alkoxy, Cyclohexyl, Phenyl, Furanyl, Pyrrolyl und Pyridinyl substituiert sein können und wobei Furanyl, Pyrrolyl und Pyridinyl auch in ganz oder teilweise hydrierter Form vorliegen können oder

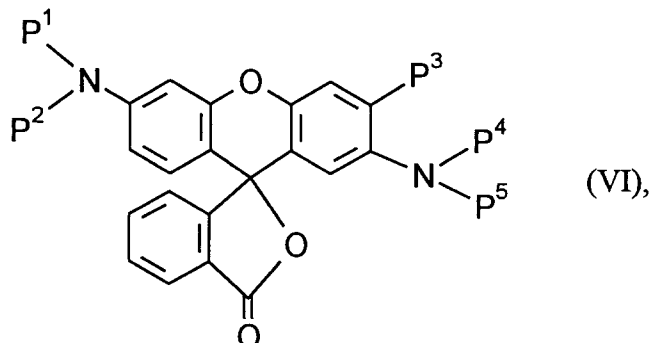
NQ¹Q² bedeutet gemeinsam Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino,

- Q³ bedeutet Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor,
 Q⁴ bedeutet Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl, Fluor, Chlor, Acetyl, Cyano oder Anilino und
 Q⁵ bedeutet Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Benzyl

5

10

15



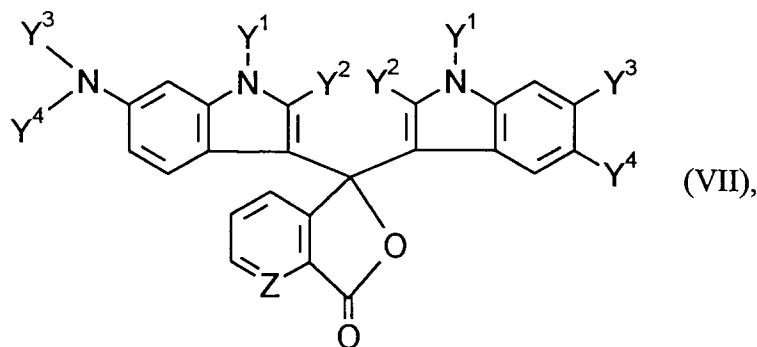
20

25

- P¹, P², P⁴ und P⁵ bedeuten unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl, wobei Alkylgruppen gegebenenfalls mit bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₃-Alkoxy, Cyclohexyl, Phenyl, Furanyl, Pyrrolyl und Pyridinyl und Phenylgruppen gegebenenfalls mit bis zu 2 gleichen oder verschiedenen Substituenten aus der Gruppe Methyl, Methoxy und Chlor substituiert sein können und wobei Furanyl, Pyrrolyl und Pyridinyl auch in ganz oder teilweise hydrierter Form vorliegen können oder
 NP¹P² bedeutet gemeinsam Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino und
 P³ bedeutet Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor

30

35



40

45

- Y¹ bedeutet geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, Benzyl oder Phenethyl,
 Y² bedeutet Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,
 Y³ und Y⁴ bedeuten unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy und
 Z bedeutet CH oder N.

50

6. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln (I) bis (IV)

55

- X¹ Wasserstoff, Chlor, Nitro, Cyano, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Dimethylamino, Diethylamino, N-Methyl-N-cyclohexylamino, Dibenzylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,
 X² Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Benzyloxy oder Phenoxy bedeutet,
 R¹ bis R³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten,
 R⁴ Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Benzyl bedeutet,
 R⁵ Methyl, Ethyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet und die Gruppe
 NR⁶R⁷ Dimethylamino, Diethylamino, Dibenzylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Pyrrolidino, Pi-

peridino oder Morpholino bedeutet,
mit der Maßgabe, daß nicht gleichzeitig

- A für einen Rest der Formel (II),
B für einen Rest der Formel (IV),
X¹ für Dimethylamino,
X² für Methoxy,
R³ für Wasserstoff,
R⁶ und R⁷ für Ethyl und

einer der Reste R¹ und R² für Methyl und der andere für Wasserstoff stehen.

7. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

- A einen Rest der Formel (II) und
B einen Rest der Formel (IV) bedeutet,
X¹ Methoxy, Ethoxy, Benzyloxy, Dimethylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,
X² Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder Benzyloxy bedeutet,
R² und R³ Wasserstoff bedeuten,
R¹ Chlor, Methyl oder Methoxy bedeutet und die Gruppe
NR⁶R⁷ Dimethylamino, Diethylamino, Dibenzylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,

mit der Maßgabe, daß nicht gleichzeitig X¹ für Dimethylamino, X² für Methoxy, R¹ für Methyl und NR⁶R⁷ für Diethylamino stehen.

8. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er als Farbgeber enthält

a¹) ein 3.1-Benzoxazin der Formel (I), worin

- X¹ Dimethylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino und
X² Methoxy, Ethoxy oder Benzyloxy bedeuten und

die anderen Reste die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben oder

a²) eine Isomerenmischung von 3.1-Benzoxazinen der Formel (I), worin in einem Isomeren

- R¹ Chlor, Methyl oder Methoxy und
R² Wasserstoff bedeuten

und im anderen Isomeren

- R¹ Wasserstoff und
R² Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten

und bei beiden Isomeren

- X¹ und X² die oben bei a¹) angegebene und die anderen Reste die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben und

b) ein Fluoran der Formel (V), worin

- Q¹ und Q² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1- oder 2-Propyl, 1- oder 2-Butyl, 2-Methyl-1-butyl, 1-, 2- oder 3-Pentyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-propyl, 1-, 2- oder 3-Hexyl, 3-Methyl-1-pentyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 4-Ethoxybutyl, Cyclohexylmethyl, Benzyl, Furfuryl, Pyrrolidin-2-yl-methyl, 2-(2- oder 4-Pyridyl)-ethyl, Allyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeuten oder

NQ¹Q² gemeinsam Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet,

Q³ Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeutet,

Q⁴ Wasserstoff, Methyl, Fluor, Chlor oder Anilino bedeutet und

Q⁵ Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

9. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbgeber enthält

a) ein 3.1-Benzoxazin wie in Anspruch 8 unter a¹) angegeben oder eine Isomerenmischung von 3.1-Benzoxazinen wie im Anspruch 8 unter a²) angegeben und

b) ein Fluoran der Formel (VI), worin

- P¹, P², P⁴ und P⁵ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1- oder 2-Propyl, 1- oder 2-Butyl, 2-Methyl-1-butyl, 1-, 2- oder 3-Pentyl, 3-Methyl-1-

- 5 butyl, 2-Ethyl-1-propyl, 1-, 2- oder 3-Hexyl, 4-Methyl-1-pentyl, 4-Methoxy-ethyl, 3-Ethoxy-ethyl, 3-Methoxy-propyl, 4-Methoxy-butyl, 4-Ethoxy-butyl, Cyclohexylmethyl, Benzyl, Furfuryl, Pyrrolidin-2-yl-methyl, 2-(2- oder 4-Pyridyl)-ethyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, 2- oder 4-Chlorphenyl, 2- oder 4-Tolyl oder 2-oder 4-Anisyl bedeuten oder
- NP¹P² gemeinsam Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino bedeutet und
P³ Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeutet, und
- c¹) ein weiteres Benzoxazin der Formel (I), worin
X¹ und X² unabhängig voneinander Methoxy, Ethoxy oder Benzyloxy bedeuten und die ande-
10 ren Reste die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung besitzen, oder
- c²) eine Isomerenmischung von 3.1-Benzoxazinen der Formel (I), worin
in einem Isomeren
R¹ Chlor, Methyl und Methoxy und
R² Wasserstoff bedeuten und
15 im anderen Isomeren
R¹ Wasserstoff und
R² Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten und
X¹ und X² die oben bei c¹) angegebene und die anderen Reste die in Anspruch 7 angegebene
Bedeutung haben, oder
- 20 c³) ein Diindolylacton der Formel (VII), worin
Y¹ Methyl, Ethyl, 1- oder 2-Propyl, 1- oder 2-Butyl, 1- oder 2-Pentyl, 1- oder 2-Hexyl,
1- oder 2-Heptyl, 1- oder 2-Octyl oder Benzyl bedeutet,
Y² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 1-Butyl oder Phenyl bedeutet
Y³ und Y⁴ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten
25 und
Z CH oder N bedeutet.

10. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es
als Farbgeber enthält

- 30 ein 3.1-Benzoxazin der Formel (I), worin
X¹ Dimethylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino und
X² Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten und die anderen Reste die in Anspruch 7 angege-
bene Bedeutung haben, oder
eine Isomerenmischung von 3.1-Benzoxazinen der Formel (I), worin in einem Isomeren
35 R¹ Chlor, Methyl oder Methoxy und
R² Wasserstoff bedeuten
und im anderen Isomeren
R¹ Wasserstoff und
R² Chlor, Methyl oder Methoxy bedeuten
40 und bei beiden Isomeren
X¹ und X² die unmittelbar oben angegebene und die anderen Reste die in Anspruch 7 angegebene
Bedeutung haben.

11. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß
45 die Mikrokapseln Hüllen aufweisen, die aus Polyadditionsprodukten von Polyisocyanaten und Polyami-
nen bestehen.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 3166

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	EP-A-0 573 210 (THE WIGGINS TEAPE GROUP LIMITED) * Ansprüche 1-12; Beispiel 5 * ---	1-11	B41M5/136 B41M5/165 B41M5/145
A,D	DE-A-40 10 641 (BAYER AG) * Seite 2, Zeile 10 - Seite 3, Zeile 50 * * Seite 8, Zeile 5 - Seite 9, Zeile 45 * * Ansprüche 1-9; Beispiele 11-19 * ---	1-11	
A,D	EP-A-0 316 277 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 2, Zeile 3 - Zeile 26 * * Seite 5, Zeile 3 - Zeile 8 * * Seite 6, Zeile 63 - Seite 7, Zeile 10; Anspruch 1 * -----	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31. Mai 1995	Prüfer Bacon, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, 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			