

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81101430.7

51 Int. Cl.³: **B 41 M 5/12**
B 41 M 5/16

22 Anmeldetag: 27.02.81

30 Priorität: 14.03.80 DE 3009754
14.03.80 DE 3009806

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.81 Patentblatt 81/38

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Spezial-Papiermaschinenfabrik August Alfred Krupp GmbH & Co**
Düsseldorfer Strasse/Forststrasse 1
D-4010 Hilden(DE)

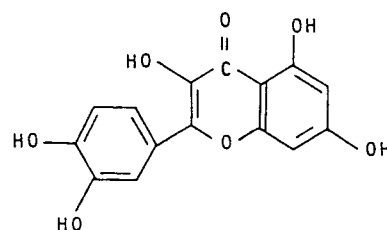
72 Erfinder: **Qualitz, Marion**
Hoffeldstrasse 70
D-4010 Hilden(DE)

72 Erfinder: **Krupp, Viktor A.**
Chopinstrasse 12
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

74 Vertreter: **Redies, Bernd, Dr. rer. nat. et al,**
Redies, Redies, Türk & Gille Brucknerstrasse 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

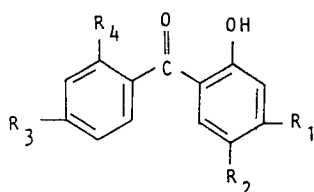
54 **Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Lagerfähigkeit, Lichtehttheit und Wärmebeständigkeit, das aus einer einen Farbstoffvorläufer oder dessen Lösung enthaltenden Einheit und einer ein Farbstoffakzeptormaterial enthaltenden Einheit, das zur Farbbildung durch Reaktion mit dem Farbstoffvorläufer befähigt ist, besteht. Das erfindungsgemäße druckempfindliche Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial aus einem innigen Gemisch besteht, das

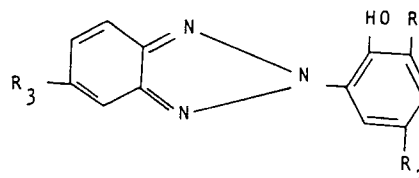


b) ein substituiertes Benzotriazol der Formel III

a) ein 2-Hydroxy-benzophenon der Formel I



oder 3,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavon der Formel II



und gegebenenfalls ein inertes wachsartiges Bindemittel enthält. Die Erfindung betrifft außerdem weitere Ausführungsformen dieses Aufzeichnungsmaterials sowie Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.



Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein blatt- oder bahn-
förmiges Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Lager-
fähigkeit, Lichtechtheit und Wärmebeständigkeit. Sie be-
5 trifft insbesondere ein neuartiges Farbstoffakzeptor-
bzw. Farentwicklermaterial, das zusammen mit dem Träger-
material, mit dem es beschichtet bzw. in das es einge-
arbeitet ist, eine Einheit des druckempfindlichen Auf-
zeichnungspapiers darstellt und das mit einer Vielzahl
10 bekannter Farbstoffvorläufer bzw. Farbbildner in druck-
empfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eingesetzt werden
kann.

Erfindungsgemäße druckempfindliche Aufzeichnungspapiere
werden als chemische Aufzeichnungspapiere oder
15 kohlefreie Papiere bezeichnet. Sie be-
stehen im allgemeinen aus einer einen Farbstoffvorläufer
bzw. Farbbildner oder dessen Lösung tragenden Einheit
(in Blatt- oder Bahnform, den Farbstoffvorläufer in das
Trägermaterial eingearbeitet oder auf das Trägermaterial
20 aufgeschichtet) und einer den Farbstoffakzeptor bzw.
Farentwickler in gleicher Weise tragenden Einheit, der
zur Farbbildung durch Reaktion mit dem Farbstoffvor-
läufer befähigt ist, wenn durch Einwirkung einer äußeren
physikalischen Kraft, wie insbesondere von Druck, der

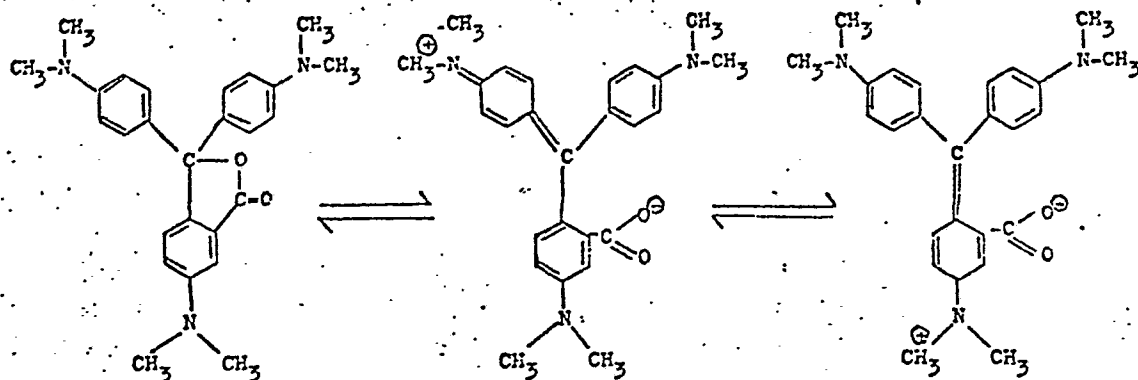
Farbstoffvorläufer oder dessen Lösung mit dem Farbstoffakzeptor in Berührung kommt. Auf diese Weise wird eine Markierung oder Zeichnung in Übereinstimmung mit der einwirkenden äußeren Kraft erzeugt. Die den Farbstoffvorläufer bzw. Farbbildner aufweisende bahn- oder blattförmige Einheit trägt diesen im allgemeinen auf ihrer Rückseite und wird dann als CB-Blatt
5 Blatt") bzw. CB-Bahn, die den Farbstoffakzeptor aufweisende Einheit trägt ihn im allgemeinen auf ihrer Vorderseite und heißt dann CF-Blatt
10 bzw. CF-Bahn. Das die Farbstoffakzeptorschicht tragende blatt- oder bahnförmige Trägermaterial kann dabei auf seiner anderen Oberfläche wiederum eine Farbstoffvorläufer oder eine dessen Lösung enthaltende Schicht tragen, die mit einer Farbstoffakzeptor enthaltenden weiteren blatt- oder bahnförmigen CF-Einheit kombiniert ist,
15 so daß ein dreiblättriges Aufzeichnungsmaterial gegeben ist, mit dem gleichzeitig zwei Kopien hergestellt werden können. Auch mehrblättrige Sätze zur gleichzeitigen
20 Herstellung einer noch größeren Anzahl Kopien können zusammengestellt werden.

Grundsätzlich erfolgt die Ausbildung von Markierungen oder Zeichnungen auf druckempfindlichen Aufzeichnungspapieren durch Umsetzung eines farblosen oder schwach gefärbten Farbstoffvorläufers bzw. chromogenen Farbbildners mit einem Material, das zur Bildung des Farbstoffes durch Reaktion mit dem Farbstoffvorläufer befähigt ist, d.h. einem Farbstoffakzeptor, wobei die Farbe bei der Reaktion ausgebildet wird. Die in solchen
25 Papieren verwendeten Farbstoffvorläufer sind nicht allgemein Farbstoffe im breiten Sinn der Bedeutung, sondern Materialien, die durch Reaktion mit dem Farbstoffakzeptor Farbe bilden können, sei es durch physiko-chemische Absorption oder durch chemische Reaktion.
30

Als Farbstoffvorläufer, die für druckempfindliche Auf-
zeichnungspapiere verwendet werden, sind zahlreiche
Verbindungen bekannt. Es handelt sich um farblose oder
schwach gefärbte aromatische organische Verbindungen mit
5 Doppelbindungen, die in eine höher polarisierte konju-
gierte und damit gefärbte Form umgewandelt werden, wenn
sie mit einem sauren Sensibilisierungsmittel umgesetzt
werden. Zu einer bevorzugten Klasse derartiger Farb-
stoffvorläufer oder chromogener Materialien gehören
10 Verbindungen des Phthalid-Typs wie Kristallviolett-lak-
ton (3,3-Bis-(p-dimethylaminphenyl)-6-dimethylamino-
phthalid) und Malachitgrünlaktone (3,3-Bis-(p-dimethyl-
aminophenyl)-phthalid), Indol-substituierte Pyromelliti-
de, Leucoauramine und Benzospiropyrane wie ausführlich
15 in der DE-OS 23 06 454 aufgezählt, ferner Triphenylme-
thanfarbstoffvorläufer vom Phthalantyp, wie in der DE-PS
14 21 393 beschrieben, Benzodifuranderivate wie in der
DE-PS 14 21 394 beschrieben oder Pyridincarbonsäure-
laktone wie sie z.B. in der DE-PS 24 12 640 offenbart
20 sind.

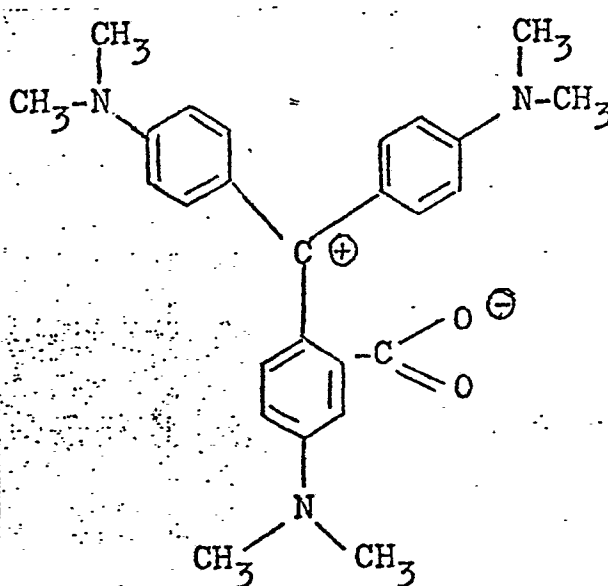
Um die Vorteile des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmate-
rials gegenüber den bisher bekannten Aufzeichnungsmateri-
alien zu verdeutlichen, muß auf den Farbbildungsmechanis-
mus eingegangen werden. Er sei am bekanntesten Vertreter
25 der Farbstoffvorläufer der Triphenylmethanreihe, dem
Kristallviolett-laktone (kurz CVL bezeichnet) erläutert.

Kristallviolett-laktone gehört zu den Triphenylmethan-
farbstoffen, die aufgrund ihrer Konstitution verschiedene
für die Farbbildung verantwortliche Grenzstrukturen
30 annehmen können.



Daneben dürfte geringfügig die bei Triphenylmethanverbindungen übliche, ein Carbeniumion aufweisende Tritylgrenzstruktur vorliegen:

5



Durch sterische Effekte wird dabei verhindert, daß diese Radikale sich zu Hexaaryläthanderivaten dimerisieren. Da freie Radikale der zuletzt genannten Konstitution beständiger und intensiver gefärbt sind als die anderen Grenzstrukturen, sollte diese Grenzstruktur angestrebt werden.

In Beschichtungen von Carbonlesspapieren wird nun angestrebt, den Laktonring des Kristallviolett-laktons durch Reaktion mit anderen Stoffen (Farbstoffakzeptoren) zu sprengen und so die anderen Grenzstrukturen zu bilden und

15

damit den Farbeffekt zu erhalten. Die bekanntesten Reaktionspartner für das Kristallviolett-lakton sind die sogenannten Clays. Es handelt sich dabei um anorganische Produkte wie Tone, Silicate, Attapulgit, Argosit, kalzi-
5 nierte Diatomeenerde, aktivierte Kieselsäure, Natrium-aluminiumzeolith, Pyrophyllit, Bentonit, Magnesiummont-morrillonit und dergl. Alle diese Produkte sind Elektronenakzeptoren.

Da diese Stoffe jedoch den Farbeffekt nur sehr langsam
10 entstehen lassen, wurde vorgeschlagen, ihnen Metallsalze zuzusetzen. Gemäß DE-AS 1 771 641 wurde der Zusatz von Aluminium- und Zinksalzen oder die Aktivierung von Tonen durch Säurebehandlung und anschließende Kalzinierung bei 200 bis 1000°C vorgeschlagen. Gemäß DE-AS 1 809 778 wird
15 die Verwendung von säurebehandeltem Montmorrillonit vorgeschlagen, wobei das Farbentwicklungsvermögen durch Erhöhung der Oberfläche des Farbstoffakzeptors erreicht wird. Eine weitere Verbesserung wird in der DE-PS 2 023 152 beschrieben, gemäß der man den Tonmaterialien
20 Alkalisalze von organischen Säuren zusetzt.

Der nächste große Fortschritt auf dem Gebiet der Farbentwicklungsblätter (Blätter mit Farbstoffakzeptoren) war der Einsatz von Phenolkörpern zur Farbentwicklung (so z.B. GB-PS 1 090 866, GB-PS 1 416 755, GB-PS
25 1 421 395, DE-PS 1 421 397, DE-OS 1 511 277, DE-AS 1 671 561, DE-AS 1 805 844, DE-AS 1 926 370). Vom reinen Mechanismus der Farbbildung ausgehend brachten die in der DE-PS 1 934 457 zur Polykondensation eingesetzten Alkyl- und Halogen-substituierten Phenole einen weiteren
30 Fortschritt, da Halogenatome eine große Elektronenaffinität haben und sie die Acidität des phenolischen Protons erhöhen. Hierdurch wird die Spaltung des Laktonringes des Kristallviolett-laktone und ähnlicher Verbindungen und damit die Farbbildung beschleunigt. Ferner

wurden in das Polykondensat Phenolgruppen, die mit elektronendrückenden Gruppen substituiert sind, d.h. solche mit positivem Mesomerieeffekt eingebaut, wodurch der Farbstoff nach dessen Entstehen beständiger ist. Nachteilig
5 ist allerdings die relative Giftigkeit vieler Stoffe dieser Gruppe.

Desweiteren wurde vorgeschlagen, in Verbindung mit der Farbstoffakzeptorenschicht Phenolaldehyd- und Phenolacetylenharze mit verschiedenen Zusätzen einzusetzen
10 (so z.B. DE-AS 2 120 920, DE-AS 2 127 852, DE-AS 2 128 518, DE-PS 2 129 467, DE-AS 2 132 849, DE-PS 2 164 512). Zur Verbesserung der Stabilität der entstehenden Färbung wurde gemäß DE-AS 2 219 556 vorgeschlagen, ein Phenolformaldehydpolymerisat auf basische
15 Pigmente zu schichten. Als geeignet werden Pigmente beschrieben, die Licht im Bereich von 230 - 370 nm absorbieren. Beispiele hierfür sind Calciumcarbonat, Magnesiumoxid sowie Calcium- und Magnesiumphosphat (vgl. auch DE-OS 2 342 596, 2 426 678 und 2 407 622).
20 In der DE-AS 2 242 250 wird dann vorgeschlagen, die für die schnelle Entwicklung der Farbe in der Farbstoffakzeptorschicht wichtigen Metallionen in Form von Salicylsäuresalzen, d.h. in Form eines phenolartigen Körpers mit den Clays zu kombinieren (so US-PS 4 063 754,
25 4 112 138 und 4 090 619).

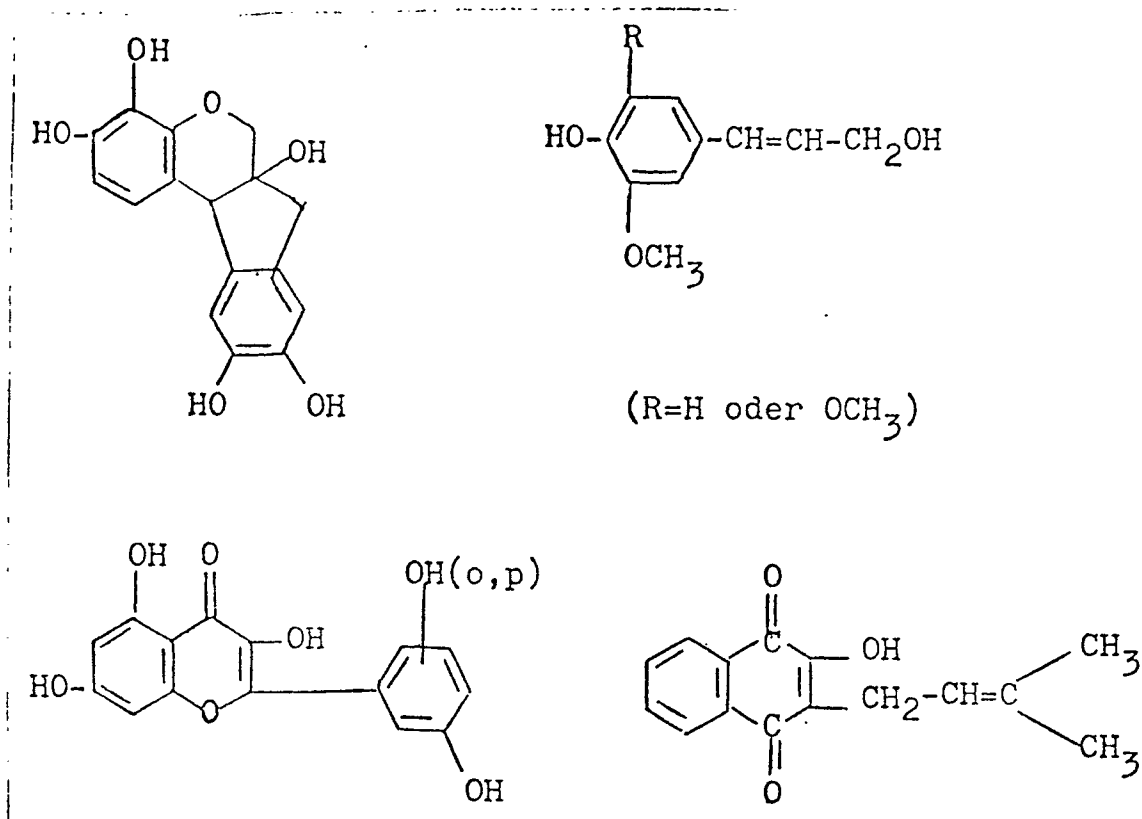
Zur Erhöhung des Farbeffektes werden bei Carbonless-Papieren zusätzlich sogenannte sekundäre Farhentwickler eingesetzt. Ein allgemein üblicher sekundärer Farhentwickler ist das Benzoylleucomethylenblau, das 3,7-Bis-
30 (dimethylamino)-10-benzoyl-phenothiazin. Seine Farhentwicklung erfolgt langsam durch Oxydation an der Luft. Dabei entsteht unter Abspaltung des Benzoyl-Restes 2,7-Bis-(dimethylamino)-phenothiazonium-benzoat). Dieser Farbstoff ist weitgehend lichtbeständig. Mit den zu den

Phenolkörpern oder den Clay-Mischungen zugesetzten Metallsalzen tritt unter Austausch des Benzoessäure-Anions gegen das Anion des Salzes häufig Reaktion ein. Werden z.B. Metallchloride eingesetzt, bildet sich das entsprechende 2,7-Bis-(dimethylamino)-phenothiazoniumchlorid, das blau gefärbte Methylenblau. Dieses Salz neigt dazu, Wasser zu absorbieren. Liegt es jedoch als Zinkchlorid-Doppelsalz vor, was bei größeren Überschüssen von Zinkchlorid vorkommt, entsteht das braunkupferfarbige Zinkchlorid-Doppelsalz, was zu erheblichen unerwünschten Verfärbungen führt, je mehr der Primärfarbstoff wegen seiner mangelnden Lichtechtheit verblaßt. Bei Systemen, bei denen das Zinkchlorid auf der CB-Seite und die Farbstoffvorläufer auf der CF-Seite angeordnet sind, kann dazu bei falscher Lagerung, bei der Druck auf das Papier ausgeübt wird, oder bei zu fester Rollenwicklung von bahnförmigen Aufzeichnungsmaterialien eine starke braunfleckige Verfärbung der Blattrückseite entstehen, indem das wasserlösliche Phenothiazonium-Doppelsalz von der Vorderseite auf die darüber liegende nächste Rückseite übertragen wird, da sich dort durch das stark hygroskopische Zinkchlorid immer etwas Feuchtigkeit ansammelt. Es handelt sich bei diesem unerwünschten Effekt somit nicht um das sonst in der Praxis bei Anwendung minderwertiger Papiere zu beobachtende "Durchschlagen" der Farbstoffe durch die doppelt beschichteten Mittelblätter, sondern der erwähnte Effekt kann auch auf einem CB-beschichteten Deckblatt entstehen, nachdem der Schreibsatz zusammengestellt wurde.

Man hat auch schon versucht, die Lichtbeständigkeit des primären Farbentwicklers, d.h. den Triphenolmethanfarbstoff durch Zusatz anderer Stoffe vor dem Ausbleichen, d.h. vor der Einwirkung des Lichtes zu schützen. Zum einen dienen hierzu die schon erwähnten, UV-Licht absorbierenden Erdalkalicarbonate. In der DE-OS 2 129 467

ist der Zusatz von bestimmten farblosen Phenothiazinen beschrieben, die mit elektronenspendenden Gruppen substituiert sind. Gemäß der DE-AS 1 267 961 wird direkt bei der Papierherstellung Hydrochinon und Phenyl-β-naphthylamin zugesetzt. Weitere derartige Zusätze wie Diaminostilben und Benzimidazol sind in der DE-AS 1 809 778 beschrieben.

Neben dem unerwünschten Ausbleichen der Schrift nach ihrer gewollten Entstehung gibt es bei den Carbonless-Papieren noch ein zweites wesentliches Problem, nämlich das vorzeitige Entstehen von Verfärbungen, die das Carbonless-Papier als verschmutzt erscheinen lassen. Vor allen Dingen tritt dieses Problem bei Clays enthaltenden Papieren auf. Die einzelnen Clay-Partikel stehen bis zu einem gewissen Grade aus der Oberfläche der sie enthaltenden Schicht heraus und geben ihnen eine gewisse Rauigkeit. Bei der Lagerung von hohen Papierstapeln üben sie einen Druck auf das benachbarte Blatt aus und bringen dort die Mikrokapseln mit den Farbbildnern zum Platzen. Die Farbbildner ergeben einerseits schon mit den Clays in gewissem Umfang Farbeffekte. Dies kann auch durch Vorkehrung von "Abstandhaltern" wie runden Celluloseteilchen in der die Clay-Partikel tragenden Schicht nicht vermieden werden. Auch derartige runde Abstandhalter üben den geschilderten Druck auf das benachbarte Blatt aus und verhindern nicht das Platzen von Mikrokapseln mit Farbbildnern. Wesentlich ist aber, daß als zusätzlicher Grund für die unerwünschten Farbeffekte eine Reaktion des Farbbildners oder Farbakzeptors mit Papierbestandteilen und Zusätzen eintritt, deren Natur der Hersteller von Carbonless-Papieren häufig nicht kennt und komplette Vollanalysen letztlich zu kostspielig und zu umständlich sind. Daher müssen dem System Reaktionsstabilisatoren zugefügt werden. Besonders bei holzhaltigen Papieren können nach gewisser Lagerzeit äußerst unangenehme Überraschungen auftreten. In Papieren, die aus billigen schnellwachsenden tropischen Hölzern gefertigt wurden, können folgende Verbindungen enthalten sein:



Es ist leicht ersichtlich, daß solche Produkte enthaltende Papiere geradezu dafür prädestiniert sind, mit Triphenylmethanfarbstoffen Verfärbungen zu ergeben. Selbst in Abwesenheit von Triphenylmethanfarbstoffen sind solche Verbindungen dafür verantwortlich, daß holzartige Papiere meist gelblich gefärbt sind. Aber auch bei weiß erscheinenden Papieren ist Vorsicht geboten, denn viele Papiere sind mit Kaolin, einer Clay-art gestrichen oder sie enthalten Tannin, das dann mit den oft in Farbstoffakzeptorenschichten enthaltenen Metallionen reagieren und Verfärbungen bilden kann, so daß hier die Verfärbung nicht durch den Farbstoff verursacht wird. Häufig wird gelben Papieren auch Ultramarin zugesetzt, das angenähert der Summenformel $Si_3Al_3Na_4S_2O_{12}$ entspricht. Ultramarin läßt durch Komplementärfarbreaktion das Papier weiß erscheinen. Auch dieser Clay-artige Stoff ist dazu prädestiniert, mit Triphenylmethanfarbstoffen zu reagieren. Im Hinblick

auf den großen Umfang, in dem Ultramarin in der Papierindustrie abgesetzt wird, ist die Gefahr, ein "weißes Papier" zu kaufen, das gar nicht weiß (d.h. farbstofffrei) ist, sehr groß.

- 5 Um die beiden beschriebenen Arten der vorzeitigen Verfärbung zu vermeiden, wurden bisher Harnstoff- oder Harnstoffderivate wie Thioharnstoff, Triäthanolamin, Monoäthanolamin, Cyclohexylamin, Diäthylentriamin, Säureamide, Morpholin oder ungesättigte, Stickstoff- und
- 10 Sauerstoff enthaltende Heterocyclen eingesetzt (so z.B. GB-PS 789 396, DE-PS 2 153 043, DE-PS 2 164 512, DE-OS 2 426 678 und DE-OS 2 443 576). Derartige Zusatzstoffe haben allerdings den Nachteil, daß bei zu hoher Dosierung der durch Druckeinwirkung gewollte Farbeffekt sich
- 15 nur zu schwach oder überhaupt nicht entwickelt. Eine nicht zu hohe Dosierung ist jedoch häufig nicht vorzusehen, da die Natur und die Menge der solche vorzeitigen Verfärbungen verursachenden Produkte im eingesetzten Papier dem Hersteller von Carbonless-Papieren unbekannt ist. Außerdem verursachen Amine Gesundheitsschädigungen.
- 20

- Nicht nur Bestandteile des Papiers, sondern auch die bei der Herstellung bedruckter Carbonless-Papiere verwendeten Lösungsmittel können auf den angestrebten Farbeffekt durch solvatochromatische Erscheinungen einen beträchtlichen unerwünschten Einfluß haben. Kristallviolett und Phenolkörper ergeben eine blaue Farbe, die bei Zugabe von Ketonen, Äthern, Estern, Sulfoxiden, Sulfonen, Sulfiden, Nitrilen und Aminen als Lösungsmittel
- 25 entfärbt wird, jedoch durch Benzol, Toluol oder Xylol nicht beeinflusst wird. Kristallviolett ergibt mit niederen Fettsäuren wie Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure eine blaue Färbung, die demgegenüber durch Benzol,
- 30

Toluol oder Xylol entfärbt wird. Mit höheren Fettsäuren, wie Capronsäure ergibt Kristallviolett dagegen keine Färbung; durch Zugabe von Methanol, Äthanol oder Propanol tritt dagegen mit solchen Fettsäuren eine Färbung auf, die bei Zugabe von Benzol, Toluol oder Xylol wieder verschwindet. Die durch Kristallviolett und Benzoesäure erzeugte blaue Färbung wird ebenfalls durch Methanol verstärkt, verblaßt dagegen bei Zugabe der genannten aromatischen Lösungsmittel. Die durch Kombination von Kristallviolett und Salicylsäure bewirkte Färbung wird durch Lösungsmittel polarer Natur nicht entfärbt, jedoch tritt bei Zugabe von Alkoholen eine Farbminderung auf, nicht aber eine Entfärbung. Die erwähnte Entfärbung der bei der Kombination von Kristallviolett mit Phenolen auftretenden Färbung mit Estern wie Äthylacetat wird dagegen durch den Äthylester der Chloressigsäure nicht entfärbt. Die Reihe entsprechender Erscheinungen kann noch beträchtlich verlängert werden und erläutert, daß ohne genaue Kenntnis der bei der Herstellung der als Träger in Carbonless-Papieren und ähnlichen druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendeten Papiere und der bei der Herstellung bedruckter Carbonless-Papiere eingesetzten Drucktinten und Lösungsmittel hierfür die Herstellung derartigen druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien und ihre Lagerung und Verwendung äußerst erschwert ist und sich das Auftreten des einen oder anderen oder mehrerer der geschilderten Nachteile überhaupt nicht voraussehen läßt.

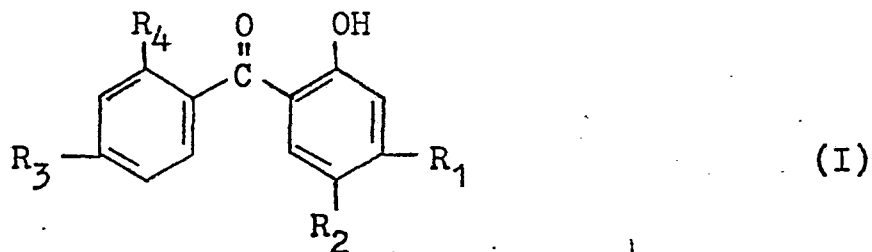
Es ist nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Farbstoffakzeptormaterial zu schaffen, das mit möglichst allen Triphenylmethanfarbstoffvorläufern oder analog reagierenden Farbstoffbildnern unter Erzeugung eines dauerhaften, genügend starken Farbeffektes reagiert und dabei die vorstehend geschilderten unerwünschten

Nebeneffekte möglichst umfassend vermeidet und somit, unabhängig ob in CB- oder CF-Anordnung oder auf einem beidseitig beschichteten Trägermaterial angeordnet oder in das Trägermaterial eingearbeitet, die Herstellung
5 von druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserter Lagerfähigkeit, Lichtechtheit und Wärmebeständigkeit ermöglicht.

Das erfindungsgemäße druckempfindliche Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Lagerfähigkeit, Lichtechtheit
10 und Wärmebeständigkeit besteht aus einer einen Farbstoffvorläufer oder dessen Lösung enthaltenden Einheit und einer ein Farbstoffakzeptormaterial enthaltenden Einheit, das zur Farbbildung durch Reaktion mit dem Farbstoffvorläufer befähigt ist, oder einer Mehrzahl solcher
15 Einheitspaare, z.B. in Form eines Schreibsatzes zur gleichzeitigen Erstellung einer Mehrzahl von Durchdrucken. Das erfindungsgemäße druckempfindliche Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial aus einem innigen Gemisch besteht,
20 das

a) entweder

aa) ein 2-Hydroxy-benzophenon der Formel I

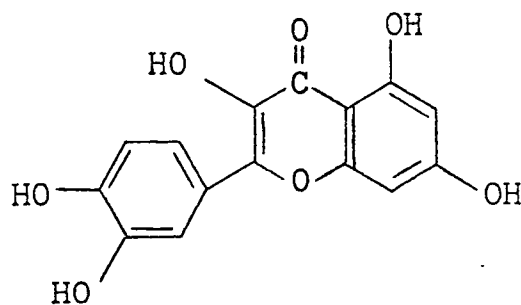


25 worin R₁ eine Hydroxygruppe, ein unsubstituierter Alkoxyrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, der 1 oder 2, gegebenenfalls mit einer gesättigten oder olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen veresterte Hydroxy-

gruppen trägt, R_2 Wasserstoff, ein Phenylrest, die Sulfonsäuregruppe $-SO_3H$ oder die Gruppe $-SO_3Me$ ist, wobei Me ein Alkalimetall ist, R_3 Wasserstoff, die Hydroxygruppe, ein Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest ist, und R_4 Wasserstoff, die Hydroxygruppe, ein Phenylrest, die Carboxygruppe $-COOH$, die Gruppe $-COOMe$ ist, wobei Me ein Alkalimetall ist,

10 oder

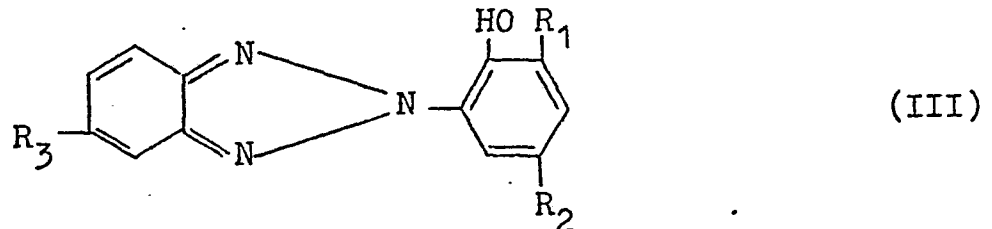
bb) das Hydroxyflavon Quercetin, d.h. das 3,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavon der Formel II



(II)

und

b) ein substituiertes Benzotriazol der Formel III

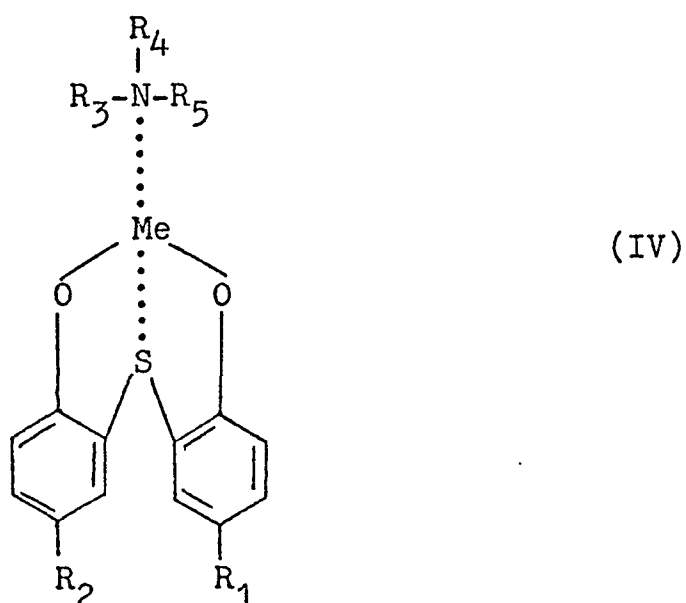


5 worin R_1 Wasserstoff oder die tert. Butylgruppe, R_2 ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der Cyclohexylrest, die Sulfosäuregruppe $-SO_3H$ oder die Gruppe $-SO_3Me$ ist, wobei Me ein Alkalimetall ist, und R_3 Wasserstoff oder Chlor ist,

10 und gegebenenfalls ein inertes wachsartiges Bindemittel enthält.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Farbakzeptormaterial aus einem innigen Gemisch, das zusätzlich ein Phenol mit spezieller sterischer Konfiguration enthält, nämlich ein oder mehrere Phenole aus der Gruppe 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-mesitylen, 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butyl-phenyl)-butan, den β -(3,5,-Di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure-n-octadecylester, den β -(3,5,-Di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure-
 15 ester des Pentaerythrits und ein 2-n-Alkylthio-4,6-di-(3',5'-di-tert.butyl-4'-hydroxy-phenoxy)-1,3,5-triazin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylthiorester. Aufgrund der komplexen Strukturen dieser speziellen Phenole werden die Triphenylmethanfarbstoffe nach ihrer Bildung
 20 "abgeschirmt", so daß durch sie ein weiterer Lichtschutz bewirkt wird.

- Ein wirklich optimaler Farbbeständigkeitsschutz wird aber immer erst durch Mischung eines oder mehrerer der speziellen Phenolderivate sowohl mit den α -Ketophenolen der Formeln I oder II als auch dem Benztriazol-
- 5 Derivat der Formel III erreicht, wobei zur Erzielung vorteilhafter Effekte eher die speziellen zusätzlichen Phenole im erfindungsgemäßen Farbstoffakzeptormaterial ausgelassen werden können als die Benztriazol-Derivate der Formel III.
- 10 Eine weitere Verbesserung in der Farbechtheit und Lagerbeständigkeit der mit Triphenylmethanfarbstoffen erzeugten Farbeffekte ergibt sich, wenn man zusätzlich zu den α -Keto-phenolen der Formel I oder II und den substituierten Benztriazol-Derivaten der Formel III und
- 15 gegebenenfalls den speziellen Phenolen dem Farbstoffakzeptormaterial ein Metallkomplexsalz der Formel IV



- zumischt, worin R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, verzweigt-kettige, vorzugsweise tertiäre
- 20 Alkylreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, R_3 ein gerad- oder verzweigt-kettiger Alkylrest mit 3 bis 12

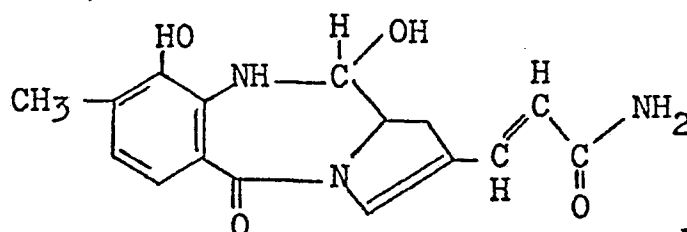
Kohlenstoffatomen ist, wobei dann R_4 und R_5 Wasserstoff sind, oder einer, zwei oder drei der Reste R_3 , R_4 und R_5 Hydroxy-niederalkylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen sind, wobei der oder die anderen Reste Wasserstoffatome sind, und Me Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Cu, Cr oder Va ist. Vorzugsweise ist R_3 eine n-Alkylgruppe mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder der 3,3-Dimethylbutylrest und ist Me Co, Ni, Mn, Zn oder Fe.

Durch den Zusatz dieser Verbindungen wird insbesondere eine Stabilisierung der Farbstoffakzeptorschicht gegen vorzeitige Farbreaktion bei Lagerung von hohen Papierstößen des druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterials oder bei zu fester Rollenwicklung von bahnförmigem druckempfindlichem Aufzeichnungsmaterial erreicht.

Weiterhin wird eine zusätzliche Stabilisierung des erzeugten Farbeffektes bewirkt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält das Farbstoffakzeptormaterial zusätzlich zu den Komponenten der Formeln I oder II und III und bevorzugt auch zusätzlich zu den anderen vorstehend aufgeführten Komponenten 0,1 bis 1 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.% 5,10,11,11c-Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-5-oxo-1H-pyrrolo[2.1-c] [1.4]-benzodiazepin-2-(trans)-acrylamid Formel V

25



(V)

Dieser aus dem Bereich der Medizin wohlbekannte Wirkstoff ist nicht nur befähigt, mit der in 9-Stellung vorhandenen phenolischen Hydroxygruppe mit den Triphenylmethanfarbstoffvorläuferprodukten zu reagieren, sondern
5 er kann aufgrund seiner durch die benachbarte Doppelbindung aktivierten Säureamidgruppe und durch die in 10-Stellung vorhandene Aminogruppe, die ihrerseits durch die in 9-Stellung vorhandene phenolische Hydroxygruppe aktiviert wird, anstelle der vorbekannten, vorerwähnten
10 Harnstoffderivate mit verbessertem Ergebnis eingesetzt werden und dabei ein vorzeitiges Reagieren der Farbstoffvorläuferprodukte mit den Komponenten des Farbstoffakzeptormaterials bei Druck durch hohe Papierstapel bzw. zu eng gewickelten Rollen von bahnförmigem druckempfindlichem Aufzeichnungsmaterial vermeiden.
15

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Farbstoffakzeptormaterial zusätzlich zu den Komponenten der Formeln I oder II und III sowohl mindestens eines der speziellen Phenole, eines
20 der komplexen Metallsalze der Formel V und das genannte Benzodiazepin-2-acrylamid-Derivat in der angegebenen Menge.

Alle der vorstehend genannten Komponenten des erfindungsgemäßen Farbstoffakzeptormaterials stellen weiße bis
25 cremefarbene Produkte dar. Wird nun eine zartgefärbte Farbstoffakzeptorschicht gewünscht, kann vorteilhafterweise zusammen mit den aufgeführten speziellen Phenolen ein $[1\text{-Phenyl-3-methyl-4-alkyläther-pyrazolat-(5)}]^- \text{Me}^+$ (II)-Komplexsalz eingesetzt werden, wobei die Alkylgruppe im Alkylätherrest 1 bis 12 Kohlenstoffatome in
30 gerader oder verzweigter Anordnung enthält und Me Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Cu, Cr oder Va ist. So sind die Nickelkomplexe zartgrün gefärbt. Die erwähnten bevor-

zugt eingesetzten Metallkomplexe ergeben eine zusätzliche Vertiefung des Farbeffektes, wobei außerdem die Lichtechtheit der bewirkten Farbeffekte noch erhöht wird.

5 Gemische der einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Farbstoffakzeptormaterials können aus der Schmelze wachsartiger Bindemittel auf das als Träger dienende Papier aufgetragen werden, was nicht nur umweltfreundlich ist, sondern auch den sonst üblichen Arbeitsaufwand auf ein Minimum verringert und Lösungsmittel und Trocknungs-
10 energie einspart. Dazu ist ein schnellerer maschineller Auftrag möglich, was das Herstellungsverfahren noch wirtschaftlicher macht. Die Bestandteile werden nach Einwaage, Dosierung und Mischung unter stetigem Rühren gegebenenfalls in eine vorgeschmolzene Wachs-Kunststoff-
15 Mischung bzw. Naturwachs-Kunstwachs-Mischung gegeben und anschließend in einer Perlmühle solange vermahlen, bis ein Feinheitsgrad erreicht ist, der der Vermahlung von Kohlepapierfarben entspricht. Die fertige Masse sollte während des Auftrags gerührt, umgepumpt oder gegebenenfalls mit Ultraschall behandelt werden, um eine stets
20 einwandfreie homogene Schicht zu erhalten.

Soll das Farbstoffakzeptormaterial auf der CF-Seite der Papierblätter bzw. -bahnen aufgetragen werden, wird es in einer Menge von 0,5 bis 4 g/m² aufgetragen. Soll das
25 Farbstoffakzeptormaterial auf der CB-Seite aufgetragen werden, so sind etwas größere Schichtdicken erforderlich. Zweckmäßig wird in einer Menge zwischen 2 bis 6 g/m² aufgetragen. Gegebenenfalls können Füllstoffe wie Talg oder Cellulosefasern mit der Masse vermahlen und in sie eingearbeitet werden.
30

Zum Auftragen aus der Schmelze eignen sich handelsübliche Maschinen, z.B. Maschinen des Typs CCB-Spezial, Kst 250/900 oder DS 400/600 der Firma Spezial-Papiermaschinenfabrik August Alfred Krupp GmbH & Co, D-4010 Hilden, wobei bei einzelnen Maschinentypen gleichzeitig in einem Arbeitsgang die Schicht bedruckt werden kann, sofern es erwünscht ist.

Es ist jedoch auch möglich, sofern vom Verarbeiter aus irgendwelchen Gründen gewünscht, das erfindungsgemäße Farbstoffakzeptormaterial aus einem Lösungsmittel z.B. einem Niederalkanol, insbesondere Isopropanol aufzutragen. Dieser Alkohol hat einen angenehmen Geruch, darf in einer hohen Arbeitsplatzkonzentration verarbeitet werden und benötigt keine großen Energiemengen bei der Trocknung. Praktisch wird so verfahren, daß in die fertige, mit den Komponenten angereicherte Wachsschmelze nach der Vermahlung der Alkohol unter ständigem Rühren mit einem schnellaufenden Rührwerk zugegeben wird. Wird die Dispersion bis zum Abkühlen weitergerührt, so ergibt sich eine pastenartige Masse, die sich gut auftragen läßt.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Farbstoffakzeptormaterials besteht darin, daß sich selbst so dünne Papiere mit Gewichten zwischen 15 und 30 g/m² mit hohen Maschinengeschwindigkeiten verarbeiten lassen. So werden bei der Herstellung von Einmalkohlepapier Papiere von 17,5 g/m² verarbeitet. Mit solchen Papieren können Sätze von 20 bis 40 Durchschlägen bei guter Leserlichkeit aller Blätter hergestellt werden. Weiter lassen

sich mit derart dünnen Papieren auch sogenannte Snap-out-Sätze herstellen, wenn Papiere üblicher Stärke von ca. 30 bis 70 g/m² mit dem dünnen Papier kombiniert werden.

- 5 Es ist auch möglich, die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Farbstoffakzeptormaterials direkt bei der Papierherstellung in das Papier einzuarbeiten. Hierzu werden die Komponenten zusammen mit Cellulosefasern gut vermahlen und das Gemisch anschließend dem Papier-
- 10 brei vor Zugabe des Leimungsmittels zugesetzt.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne sie hierauf zu beschränken. Mengenangaben in Teilen sind Gewichtsteile, sofern nicht anders angegeben.

Beispiele 1 - 18: Auftrag aus der Schmelze

Allgemeiner Verarbeitungshinweis zu den Produkten der
Beispiele 1 - 18:

Die Wirkstoffe und gegebenenfalls vorhandene Füllstoffe
5 wie Bariumsulfat und Cellulosederivate werden je nach
Rezept in den Ölprodukten verrührt und gegebenenfalls
mit den Fettprodukten angeteigt bzw. in die geschmolze-
nen Wachse bzw. deren Gemische mit wachsartigen Kunst-
stoffen gegeben und in einer Kugelmühle unter weiterer
10 Wärmezufuhr (je nach Mühlenart) 3 bis 4 Stunden ver-
mahlen, bis ein Vermahlungsgrad erreicht ist, der sonst
für Kohlepapierfarben üblich ist (Feinheitsgrad ca.
6 - 10 μm).

Zur Weiterverarbeitung und Papierbeschichtung können
15 handelsübliche Beschichtungsvorrichtungen eingesetzt
werden.

Die Dicke der Papierbeschichtung liegt im allgemeinen
bei 0,5 - 4 g/m^2 , wenn die Paste auf die CF-Seite aufge-
tragen wird und als Nehmer für Kapselpapiere dient. In
20 diesem Auftragsbereich ist sie noch einwandfrei mit
Kugelschreiber beschriftbar.

Soll bei bestimmten Systemen, z.B. wenn die CF-Seite mit
einer Farbstoffvorläufer enthaltenden Druckfarbe bedruckt
ist, das nach den Beispielen erhaltene Produkt auf der
25 CB-Seite aufgetragen werden, so ist es durch Druck über-
tragbar, wenn es in einer Schichtdicke zwischen 2 und 6
 g/m^2 aufgetragen wird. Als Papiermaterials wird das bei
der Herstellung von kohlefreien Papieren übliche Material

eingesetzt in Abhängigkeit von der Anzahl der im Satz befindlichen Kopien.

Die Produkte der Beispiele 5 bis 11 werden bevorzugt für CF-Aufträge verwendet, während die der Beispiele 1 bis 4
5 und 12 bis 16 sich sowohl für CF- wie CB-Aufträge eignen.

Die besten Kontraste werden naturgemäß erzielt, wenn als Farbstoffvorprodukte solche gewählt werden, die mit der erfindungsgemäßen Farbstoffakzeptorschicht blaue und schwarze Farbbildungen ergeben. Gefärbte Untergründe
10 haben in Vielfachsätzen den Vorteil, daß sie die Ordnung der einzelnen Kopien bei der Anlage erleichtern.

Beispiel 1

- 3 Teile Kompressorenöl nach DIN 51506, kinematische Viskosität bei 40°C: $1,06 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
- 5 3 Teile Kompressorenöl nach DIN 51506, kinematische Viskosität bei 40°C: $9,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+- 10%)
- 50 Teile paraffinhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
- 20 Teile Mikrowachs,
- 10 Teile Weichparaffin,
- 5 Teile 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon-5-sulfonsaures Natrium,
- 10 3 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-septyloxy-phenyl)-benzotriazol,
- 2 Teile β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäureester des Pentaerithrits,
- 15 2 Teile $[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.hexyl-phenolato)}]$ -cyclohexylamin-Co(II),
- 2 Teile $[1\text{-Phenyl-3-methyl-4-propoxy-pyrazolat}(5)]_2 \text{ Cu(II)}$.

Beispiel 2

- 20 12 Teile Spezialöl nach DIN 51525, kinematische Viskosität bei 40°C: $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
- 40 Teile Hartparaffin aus Fischer-Tropsch-Synthese,
- 10 Teile Mikrowachs,
- 10 Teile paraffinhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
- 25 8 Teile Weichparaffin,
- 8 Teile 2,2',4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon,
- 6 Teile 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.butyl-phenyl)-benzotriazol,
- 3 Teile 2,4,6-Tris-(3',5'-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-mesitylen,
- 30

- 0,4 Teile 5,10,11,11 κ -Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-5-oxo-1H-pyrrolo[2.1-c] [1.4]-benzodiazepin-2-(trans)-acrylamid,
2,6 Teile [1-Phenyl-3-methyl-4-tert.octyloxy-pyrazolat
5 (5)]₂ Mn(II).

Beispiel 3

- 5 Teile Mehrbereichsöl HD 20/50,
2 Teile Spezialöl nach DIN 51525
kinematische Viskosität bei 40°C: $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$
10 s⁻¹ (+- 10%)
2 Teile Kompressorenöl nach DIN 51506
kinematische Viskosität bei 40°C: $9,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$
s⁻¹ (+-10%)
2 Teile Vaseline,
15 30 Teile teilverseiftes Esterwachs auf Rohmontanbasis
hell,
25 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
20 Teile Mikrowachs,
10 Teile 2-Hydroxy-4-n-oxy-benzophenon,
20 2 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-tert.octyl-
phenyl)-5-chlor-benzotriazol,
1,5 Teile 2-n-Octylthio-4,6-di-(4'-hydroxy-3',5'-ditert.
butyl-phenoxy)-1,3,5-triazin,
0,5 Teile 5,10,11,11 κ -Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-
25 5-oxo-1H-pyrrolo[2.1-c] [1.4]-benzodiazepin-2-
(trans)-acrylamid.

Beispiel 4

- 7 Teile Klauenöl,
30 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
20 Teile teilverseiftes Esterwachs auf Rohmontanbasis,
5 10 Teile Säurewachs auf Rohmontanbasis (hell),
5 Teile Carboxymethylcellulose,
5 Teile CaSO_4
10 Teile 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon-5-sulfonsaures Natrium,
10 8 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-dodecyl-phenyl)-5-chlor-benzotriazol,
5 Teile $[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.octyl-4'-tert.dodecyl-phenolato)}]\text{-n-decylamin-Zn(II)}$.

Beispiel 5

- 15 5 Teile Industrieöl nach DIN 51501 : H Öl
kinematische Viskosität bei 40°C $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
2 Teile Klauenöl,
3 Teile Vaseline,
20 10 Teile katalytisch oxydiertes Wachs aus Fischer-Tropsch- und Ziegler-Paraffinen,
10 Teile Niederdruckpolyäthylen mit 30 % Paraffingehalt,
10 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
30 Teile Mikrowachs,
25 5 Teile Celluloseacetat (38,3 %-Acetatgehalt),
5 Teile Bariumsulfat,

- 14 Teile 2,2'-Dihydroxy-4-octoxy-benzophenon,
6 Teile 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.butyl-phenyl)-5-chlor-benzotriazol.

Beispiel 6

- 5 3 Teile Industrieöl nach DIN 51517 CLP Öl
 kinematische Viskosität bei 40°C: $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+- 10%)
 1 Teil Industrieöl nach DIN 51501 : N Öl
 kinematische Viskosität bei 40°C: $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
10

 2 Teile Klauenöl,
 2 Teile Vaseline,
30 Teile Hartparaffin,
10 Teile Mikrowachs,
20 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
10 Teile Niederdruckpolyäthylen mit 30 % Paraffingehalt,
5 Teile Celluloseacetopropionat (3 % Acetylgehalt und
 39,2 % Propionylgehalt),
5 Teile Bariumsulfat,
5 Teile 2-Hydroxy-4-dodecyloxy-benzophenon,
3 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-5-chlor-benzotriazol,
4 Teile β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-propion-säureester des Pentaerithrits.

Beispiel 7

- 4 Teile Industrieöl nach DIN 51502 H Öl
kinematische Viskosität bei 40°C: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-19%)
- 5 2 Teile Industrieöl nach DIN 51524 HL Öl
kinematische Viskosität bei 40°C: $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
- 5 Teile Vaseline,
- 20 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
- 10 20 Teile Mikrowachs,
- 10 Teile teilverseiftes Esterwachs auf Rohmontanbasis (hell),
- 10 Teile Säurewachs,
- 10 Teile Celluloseacetobutyrat (13,5 % Acetylgehalt, 37 % Butyrylgehalt),
- 15 8 Teile Bariumsulfat,
- 6 Teile 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure,
- 2 Teile 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol,
- 1 Teil 2,4,6-Tris-(3',5'-di-tert.butyl-4'-hydroxy-benzyl)-mesitylen,
- 20 2 Teile $[\text{2,2'-Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato)}]_n\text{-n-butylamin-Ni(II)}$.

Beispiel 8

- 5 Teile Spezial-Hydrauliköl nach DIN 51525
kinematische Viskosität bei 40°C: $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
- 25 3 Teile Vaseline,
- 30 Teile Hartparaffin,
- 15 Teile teilverseiftes Esterwachs,
- 30 15 Teile Säurewachs,
- 10 Teile Methylcellulose,
- 8 Teile Bariumsulfat,
- 4 Teile 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methyl-benzophenon,
- 3 Teile 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.butyl-phenyl)-benzotriazol,
- 35

- 3 Teile $\left[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.dodecyl-phenolato)}\right]\text{-n-hexylamin-Co(II)}$,
- 4 Teile $\beta\text{-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-propion-säureester des Pentaerithrits}$.

5 Beispiel 9

- 5 Teile Hydrauliköl nach DIN 51525
kinematische Viskosität bei 40°C : $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
- 7 Teile Vaseline,
- 10 35 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
20 Teile Mikrowachs,
3 Teile Methylhydroxypropylcellulose,
8 Teile Bariumsulfat,
8 Teile 2,2',4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon,
- 15 8 Teile 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol,
2 Teile $\left[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.hexyl-phenolato)}\right]\text{-cyclohexylamin-Mn(II)}$,
- 3,5 Teile 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butyl-phenyl)-butan,
- 20 0,5 Teile 5,10,11,11 α -Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-5-oxo-1H-pyrrolo $\left[2.1\text{-c}\right]$ $\left[1.4\right]$ -benzodiazepin-2-(trans)-acrylamid.

Beispiel 10

- 8 Teile Spezialöl nach DIN 51525
25 kinematische Viskosität bei 40°C : $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
- 20 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
20 Teile Mikrowachs,
20 Teile Weichparaffin,
- 30 15 Teile Hydroxypropylmethylcellulose,
9 Teile 2-Hydroxy-4-(2'-hydroxy-3'-methacryloxy)-propoxy-benzophenon,
3 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-sulfonyloxy-phenyl)-5-chlor-benzotriazol,

5 Teile $\sqrt{2,2'}$ -Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato)]-n-butylamin-Zn(II).

Beispiel 11

8 Teile Spezialöl nach DIN 51525
 5 kinematische Viskosität bei 40°C:
 $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
 20 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
 20 Teile Mikrowachs,
 20 Teile Weichparaffin,
 10 15 Teile Hydroxypropylmethylcellulose,
 9 Teile Quercetin (1,3,7,3',4'-Pentahydroxy-flavon),
 3 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-sulfonyloxy-phenyl)-5-chlor-benzotriazol,
 5 Teile $\sqrt{2,2'}$ -Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato)]-n-butylamin-Zn(II).
 15

Beispiel 12

10 Teile Vaseline,
 2 Teile Klauenöl,
 50 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
 20 10 Teile paraffinhaltiges Niederdruckpolyäthylen
 (30% Paraffingehalt),
 10 Teile Mikrowachs,
 5 Teile Weichparaffin,
 6,5 Teile 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon,
 25 6 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-sulfonyloxy-phenyl)-benzotriazol, Natriumsalz,
 0,5 Teile 5,10,11,11d-Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-5-oxo-1H-pyrrolo $\sqrt{2.1-c}$] $\sqrt{1.4}$]-benzodiazepin-2-(trans)-acrylamid.

Beispiel 13

- 4 Teile Industrieöl nach DIN 51524 HL Öl
kinematische Viskosität bei 40°C:
 $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
- 5 4 Teile Industrieöl nach DIN 51525 HLP Öl
kinematische Viskosität bei 40°C:
 $1,05 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
- 2 Teile Vaseline,
- 20 Teile teilverseiftes Wachs,
- 10 30 Teile paraffinmodifiziertes Niederdruckpolyäthylen
(30% Paraffingehalt),
- 10 Teile katalytisch oxydiertes Wachs aus Fischer-Tropsch-
und Ziegler-Paraffinen,
- 5 Teile Mikrowachs,
- 15 10 Teile weiches Esterwachs,
- 5 Teile 2,4-Dihydroxy-benzophenon,
- 5 Teile 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol,
- 5 Teile $\sqrt{1}$ -Phenyl-3-methyl-4-methoxy-pyrazolot(5)]₂-
Ni(II).

20 Beispiel 14

- 5 Teile Kompressorenöl nach DIN 51506
kinematische Viskosität bei 40°C:
 $1,03 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
- 1 Teil Klauenöl,
- 25 1 Teil Sojaöl,
- 3 Teile Vaseline,
- 20 Teile paraffinhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
- 10 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
- 20 Teile Esterwachs auf Rohmontanbasis (hell),
- 30 5 Teile weiches Esterwachs auf Rohmontanbasis,

- 15 Teile Mikrowachs,
 11 Teile 2-Hydroxy-4-(2'-hydroxy-3'-methacryloxy)-propoxy-benzophenon,
 3 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-undecyloxy-phenyl)-benzotriazol,
 5 1 Teil $\left[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.butyl-phenolato)}\right]_7\text{-nonylamin-Mn(II)},$
 3,8 Teile 2-n-Octyl-thio-4,6-di-(4'-hydroxy-3',5'-di-tert.butyl-phenoxy)-1,3,5-triazin,
 10 0,2 Teile 5,10,11,11d-Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-5-oxo-1H-pyrrolo $\left[2.1\text{-c}\right]\left[1.4\right]$ -benzodiazepin-2-(trans)-acrylamid,
 1 Teil $\left[1\text{-Phenyl-3-methyl-4-undecanoyl-pyrozolat(5)}\right]_2\text{-Zn(II)}.$

15 Beispiel 15

- 1 Teil Industrieöl nach DIN 51525
 kinematische Viskosität bei 40°C:
 $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
 5 Teile Industrieöln nach DIN 51524 HL Öl
 20 kinematische Viskosität bei 40°C:
 $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)
 4 Teile Vaseline,
 30 Teile Niederdruckpolyäthylen, modifiziert mit 30 % Paraffin,
 25 10 Teile Hartparaffin aus der Fischer-Tropsch-Synthese,
 5 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
 20 Teile Mikrowachs,
 10 Teile Esterwachs auf Rohmontanbasis,
 5 Teile 2-Hydroxy-2'-phenyl-4-methoxy-4'-methyl-benzophenon,
 30 3 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-5-chlor-benzotriazol,

3 Teile 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butyl-phenyl)-butan,

4 Teile $\left[1\text{-Phenyl-3-methyl-4-äthoxy-pyrazolat(5)}\right]_2\text{-Zn(II)}$.

5 Beispiel 16

2 Teile Industrieöl nach DIN 51524 HLP Öl
kinematische Viskosität bei 40°C:
 $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)

8 Teile Industrieöl nach DIN 515 KA Öl
kinematische Viskosität bei 40°C:
 $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (+-10%)

2 Teile Vaseline,

20 Teile Säurewachs auf Rohmontanbasis,

30 Teile mikrokristallines Wachs,

15 5 Teile raffiniertes Paraffin,

8 Teile emulgatorhaltiges Wachs auf Polyäthylenbasis,

14 Teile 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon,

5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-nonyl-phenyl)-benzotriazol,

20 1,8 Teile 2-n-Octylthio-4,6-di-(4'-hydroxy-3',5'-ditert.butyl-phenoxy)-1,3,5-triazin,

4 Teile $\left[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.hexyl-4'-tert.octyl-phenolato)}\right]\text{-n-octylamin-Zink(II)}$,

0,2 Teile 5,10,11,11d-Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-5-oxo-1H-pyrrolo $\left[2.1\text{-c}\right]\left[1.4\right]\text{-benzodiazepin-2-(trans)-acrylamid}$.

Beispiele 17 bis 22 erläutern den Auftrag der Produktengemische aus Lösungsmitteln.

Beispiel 17

- 10 Teile teilverseiftes Esterwachs,
 - 5 10 Teile weiches Esterwachs,
 - 20 Teile nicht emulgierbares Polyäthylenspezialwachs,
 - 40 Teile Isopropanol,
 - 8 Teile 2,4-Dihydroxybenzophenon,
 - 6 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-
 - 10 5-chlor-benzotriazol,
 - 1 Teil 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butyl-phenyl)-butan,
 - 5 Teile $\sqrt{2,2'$ -Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato $\sqrt{7}$ -3,3-dimethylbutyl-amin-Zn(II)).
- 15 Die Wachse werden auf einem Wasserbad geschmolzen und in eine beheizbare Perlmühle gegeben. Dann wird in die laufende Mühle langsam das Wirkstoffgemisch geschüttet und so lange gemahlen, bis eine Teilchengröße von 6 μm nicht mehr überschritten wird.
- 20 Die Wachsschmelze wird so lange gekühlt, bis sie gerade auszukristallisieren beginnt. Dann gibt man unter schnellem Rühren mit einer Dispergierscheibe das Isopropanol hinzu und gibt schnell Eis ins Wasserbad und rührt so lange weiter, bis eine cremige Masse entstanden
- 25 ist.

Diese Masse wird dann auf einer handelsüblichen Maschine in einer Menge von 1,5 bis 6 g/m² auf die CF-Papierseite eines Papiers mit einem Gewicht von 40 g/m² aufgetragen und in üblicher Weise vom Lösungsmittel befreit.

5 Beispiel 18

- 60 Teile teilneutralisierter Polymethylvinyläther-
-maleinsäuremonoäthylester (50 %-ig in Iso-
propanol),
10 Teile Hydroxypropylcellulose,
10 10 Teile Bariumsulfat,
11 11 Teile 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon-5-
sulfonsäure, Natriumsalz,
5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.butyl-phenyl)-
benzotriazol,
15 2 Teile β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-propion-
säureester des Pentaerithrits,
2 Teile $[\overline{2,2'}\text{-Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato)}]\text{-n-}$
butyl-amin-Ni(II).

- Die Polyvinylmethyläther-maleinsäuremonoäthylester-
20 Lösung wird in eine Perlmühle gegeben. In die laufende
Mühle gibt man dann das Bariumsulfat und die Wirksub-
stanzen und mahlt so lange, bis eine Teilchengröße von
ca. 6 μm erreicht ist. Erst dann wird die Hydroxy-
propylcellulose zugesetzt und nochmals so lange vermahlen
25 bis 6 μm erreicht sind. Dabei geht die Cellulose
teilweise in Lösung. Die nicht gelöste Restmenge Cellu-
lose liegt dispers vor.

Es entsteht eine pastenartige Masse, die bevorzugt für den CF-Auftrag eingesetzt wird, wobei der Auftrag im Druckspotverfahren mit einer handelsüblichen Vorrichtung in einer Menge von 1,5 bis 6 g/m² auf ein Papier von
 5 40 g/m² erfolgt.

Beispiel 19

- 30 Teile Acrylpolymerisat, 40 %-ige Dispersion,
- 1,5 Teile Dimethylaminoäthanol,
- 35 Teile Isopropanol,
- 10 20 Teile Niederdruckpolyäthylen modifiziert,
- 5 Teile 2-Hydroxy-2'-phenyl-4-methoxy-4'-methyl-benzophenon,
- 4 Teile 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol,
- 2 Teile 2,4,6-Tris-(3',5'-ditert.butyl-4'-hydroxy-
 15 -benzyl)-mesitylen,
- 0,5 Teile 5,10,11,11 α -Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-5-oxo-1H-pyrrolo [2.1-c] [1.4]-benzodiazepin-2-(trans)-acrylamid,
- 1 Teil [1-Phenyl-3-methyl-4-tert.butyl-oxy-pyrazolat
 20 (5)]₂Zn(II),
- 1 Teil [2,2'-Thio-bis-(4-tert.hexyl-phenolato)]-cyclohexyl-amin-Zn(II).

Das Niederdruckpolyäthylen wird geschmolzen. Danach gibt man unter Rühren die Acrylatdispersion und das Di-
 25 methylaminoäthanol zu. Die Mischung wird unter Rühren so lange erhitzt, bis das Wasser verdampft ist. Sie wird nun in eine beheizbare Perlmühle gegeben, mit den Wirkstoffen versetzt und so lange gemahlen, bis eine Feinheit von mindestens 6 μ m erreicht ist.

Die Masse wird nun in ca. 30°C warmes Isopropanol unter Rühren mit einer Dispergierscheibe langsam zugegeben und so lange weitergerührt, bis eine gleichmäßige Paste erhalten ist. Die Paste wird bevorzugt auf einer Vorrichtung des Beispiels 19 weiterverarbeitet und auf die CF-Papierseite in einer Menge von 1,5 - 6 g/m² aufgetragen.

Beispiel 20

- 60 Teile physikalisch trocknendes, ölfreies Alkydharz,
- 10 50 %-ig in Isopropanol,
- 20 Teile Bariumsulfat,
- 6 Teile 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure,
- 6 Teile 2-(2'-Hydroxy-3',5'-ditert.butyl-phenyl)-5-chlor-benzotriazol,
- 15 2 Teile 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-(tert.butyl-phenyl)-butan,
- 6 Teile [2,2'-Thio-bis-(4-tert.dodecyl-phenolato)]-diäthanolamin-Cu(II).

Die Wirkstoffe werden zusammen mit dem Bariumsulfat in eine Perlmühle gegeben, die vorher mit der Alkydharzlösung gefüllt worden war. Es wird vermahlen, bis kein Teilchen mit einer Teilchengröße von mehr als 6 µm mehr vorhanden ist. Die entstehende viskose Paste wird wie in Beispiel 17 oder 18 beschrieben weiterverarbeitet.

Beispiel 21

- 50 Teile physikalisch trocknendes, abietinsäure-
haltiges Alkydharz, 40 %-ig in Isopropanol,
15 Teile Bariumsulfat,
5 15 Teile Hydroxypropylcellulose,
12 Teile 2-Hydroxy-4-n-octoxy-benzophenon,
5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5-nonyloxy-phenyl)-
benzotriazol,
3 Teile $\left[1\text{-Phenyl-3-methyl-4-isobutyloxy-pyrazolat}\right. \\ \left.(5)\right]_2\text{Zn(II)}$.
10

Das Gemisch der Wirkstoffe wird bis zu einer Teilchen-
größe von höchstens 6 μm und gemäß Beispiel 17 oder
18 weiterverarbeitet.

Beispiel 22

15 Lösungsmittelauftrag

- 60 Teile Diglykolester der Petrexsäure, 50 %-ig in
Isopropanol,
20 Teile Talkumpuder,
11 Teile 2,4-Dihydroxybenzophenon,
20 4 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-undecyloxy-
phenyl)-benzotriazol,
4 Teile $\left[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.octyl-4'-tert.hexyl-}\right. \\ \left.\text{-phenolato)}\right]\text{-n-hexyl-amin-Co(II)}$,
1 Teil 2-n-Octylthio-4,6-di-(4'-hydroxy-3',5'-ditert.
25 butyl-phenoxy)-1,3,5-triazin.

Die Wirkstoffe und der Talkumpuder werden in einer Kugelmühle mit Kugeln vom Mindestdurchmesser von 1,5 cm ca. 4 Stunden lang vermischt und innig vermahlen. Der Feinheitsgrad sollte zwischen 6 und 10 μm liegen.

- 5 Dieses Gemisch wird mittels Schüttelsieb zu der 50 %-igen Isopropanol-Lösung des Diglykolesters der Petrexsäure unter schnellem Rühren zugegeben, bis eine gleichmäßig cremige Masse entstanden ist, die wie in Beispiel 17 oder 18 beschrieben weiterverarbeitet wird.
- 10 Die Beispiele 23 bis 29 erläutern den Auftrag des Produktengemisches aus wässriger Dispersion.

Beispiel 23

- 30 Teile teilverseiftes Wachs,
 10 Teile emulgatorhaltiges Polyäthylenwachs,
 15 40 Teile Polyvinylacetatdispersion 57 %-ig mit Cellulose-
 derivat als Schutzkolloid,
 4 Teile Wasser
 1 Teil Bariumsulfat,
 7 Teile 2,2',4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon,
 20 4 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-
 5-chlor-benzotriazol,
 1 Teil 2,4,6-Tris-(3',5'-di-tert.butyl-4'-hydroxy-benzyl)-
 mesitylen,
 2 Teile $\left[1\text{-Phenyl-3-methyl-4-methoxy-pyrazolat(5)}\right]_2$
 25 Zn(II),
 1 Teil $\left[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.octyl-4'-tert.butyl-phenolato)}\right]\text{-n-dodecylamin-Zn(II)}$.

Das Wachsgemisch wird geschmolzen und in eine beheizte Perlmühle überführt. Mittels Schüttelsieb wird in die laufende Mühle das Bariumsulfat zugegeben. Nach gründlichem Vermischen werden die Wirkstoffe ebenfalls mittels
5 Schüttelsieb zugegeben und die Masse 2 - 4 Stunden bis zur Erreichung eines Feinheitsgrades von maximal 10 μm vermahlen.

Das Gemisch aus Wachsen und Feststoffen wird unter schnellem Rühren in die PVA-Dispersion gegeben und das
10 zusätzliche Wasser ebenfalls unter schnellem Rühren zugefügt.

Die verarbeitungsfähige Paste wird mittels einer handelsüblichen Kanalstreichmaschine als CF-Auftrag auf Papier von 55 g/m^2 in einer Menge von 6 g/m^2 auf-
15 schichtet.

Beispiel 24

30 Teile emulgatorhaltiges modifiziertes Polyäthylenwachs,
10 Teile Carnaubawachs,
20 20 Teile Wasser,
25 Teile Hydroxyäthylcellulose,
7 Teile 2-Hydroxy-4-dodecyloxy-benzophenon,
5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-sulfonsäure-phenyl)-5-chlor-benzotriazol,
25 3 Teile $[\text{2,2'-Thio-bis-(4-tert.dodecyl-phenolato)}]_n\text{-n-propylamin-Ni(II)}$.

Die Wachse werden geschmolzen und in einer Perlmühle während des Mahlens langsam mit den Wirksubstanzen und der Hydroxyäthylcellulose versetzt und anschließend 2 - 4 Stunden gut vermahlen. Wenn ein Feinheitsgrad
5 von 6 um erreicht ist, wird das Wachs-Feststoff-Gemisch nach und nach in ein Gefäß mit heißem Wasser unter ständigem Rühren dispergiert. Dabei wird ein Teil des Wachses emulgiert, ein weiterer Teil zusammen mit den Feststoffen sehr fein dispergiert.

10 Nachdem die Mischung langsam unter Rühren erkaltet ist, kann sie weiter verarbeitet werden. Sie wird als CF-Auftrag auf Papier von 50 g/m^2 mittels einer handelsüblichen Maschine in einer Menge von 4 g/m^2 aufgeschichtet.

15 Beispiel 25

- 15 Teile Chinaclay,
- 15 Teile chemisch passives aluminiumhaltiges Magnesiumsilikat mit hohem Adsorptionsvermögen,
- 15 Teile Attasorb,
- 20 5 Teile Wasserglas,
- 10 Teile Acrylatdispersion (50 %-ig),
- 40 Teile Wasser,
- 8 Teile 2,2'-Dihydroxy-4-methoxy-benzophenon,
- 3 Teile 2-(2'-Hydroxy-3-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-
25 5-chlor-benzotriazol,
- 4 Teile $\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix}$ -Phenyl-3-methyl-4-tert.pentoxo-pyrazolat
(5) $\begin{bmatrix} 2 \end{bmatrix}$ Zn(II).

Die Wirkstoffe werden mit Clay, Attasorb und Wasserglas gründlich vermahlen. Anschließend wird unter ständigem
30 Rühren das Gemisch in die Acrylatdispersion gegeben und danach mit Wasser auf die Endkonzentration verdünnt.

Das erhaltene Produkt ist für den CF-Auftrag wie in Beispiel 23 oder 24 beschrieben geeignet.

Beispiel 26

- 30 Teile Bariumsulfat,
 - 5 5 Teile Wasserglas,
 - 15 Teile Acrylatdispersion (50 %-ig),
 - 25 Teile Wasser,
 - 12 Teile 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure,
 - 6 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-
 - 10 5-chlor-benzotriazol,
 - 5 Teile 2-n-Octylthio-4,6-di-(4'-hydroxy-3',5'-di-tert. butyl-phenoxy)-1,3,5-triazin,
 - 2 Teile $\left[1\text{-Phenyl-3-methyl-4-äthoxy-pyrazolat(5)}\right]_2$ Zn(II).
- 15 Die wässrige Dispersion wird entsprechend Beispiel 24 hergestellt und auf Papier als CF-Auftrag aufgetragen.

Beispiel 27

- 10 Teile teilverseiftes Wachs mit herstellerseitig zuge-
setztem nicht-ionogenem Emulgator,
- 20 10 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
- 5 Teile Polyvinylpyrrolidon,
- 25 Teile Wasser,
- 10 Teile Hydroxyäthylcellulose,
- 20 Teile BaSO₄,
- 25 8 Teile 2-Hydroxy-4-(2'-hydroxy-3'-methacryloxy)-
propoxy-benzophenon,
- 8 Teile 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol,

4 Teile $\sqrt{2,2'}$ -Thio-bis-(4-tert.hexyl-phenolato)]-n-octylamin-Ni(II).

Das Wachs und das Polyäthylen werden geschmolzen und in eine beheizte Perlmühle überführt. Mittels Schüttelsieb
5 werden nun in die laufende Mühle Polyvinylpyrrolidon, Bariumsulfat und Hydroxyäthylcellulose gegeben. Danach fügt man die Wirksubstanzen auf gleiche Weise zu und vermahlt die Masse 2 - 4 Stunden, bis ein Feinheitsgrad von höchstens 10 μm erreicht ist. Das erhaltene
10 Gemisch wird wie in Beispiel 23 unter schnellem Rühren in heißes Wasser gegeben, wobei die Wachse emulgiert, die Feststoffe dispergiert werden. Bis zum Abkühlen wird die Mischung langsam gerührt.

Die erhaltene Dispersionsion wird wie in den Beispielen 23
15 und 24 beschrieben als CF-Auftrag auf Papier aufgeschichtet.

Beispiel 28

25 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
30 Teile Polyacrylatdispersion (46 %-ig),
20 1 Teil Olein,
10 Teile Äthylhydroxyäthylcellulose,
10 Teile Bariumsulfat,
5 Teile kreuzvernetztes Polyvinylpyrrolidon,
11 Teile 2,2'-Dihydroxy-4-methoxy-benzophenon,
25 3 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-tert.octyl-phenyl)-5-chlorbenzotriazol,
2 Teile 2-n-Octylthio-4,6-di-(4'-hydroxy-3',5'-di-tert.butyl-phenoxy)-1,3,5-triazin,

- 0,5 Teile 5,10,11,11 α -Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-
5-oxo-1H-pyrrolo [2.1-c] [1.4]-benzodiazepin-
2-(trans)-acrylamid,
1,5 Teile [2,2'-Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato)]-n-
5 butylamin-Ni(II),
1 Teil [1-Phenyl-3-methyl-4-propoxy-pyrazolat(5)]
Fe(II).

Die Herstellung der wässrigen Dispersion geschieht ent-
sprechend Beispiel 24, wobei das Wachs-Feststoff-Gemisch
10 in die Polyacrylat-Dispersion unter schnellem Rühren
gegeben wird.

Die Papierbeschichtung als CF-Auftrag erfolgt wie in
Beispiel 23 oder 24 beschrieben.

Beispiel 29

- 15 5 Teile kreuzvernetztes Polyvinylpyrrolidon,
25 Teile Natriumpolyacrylat-Dispersion (14 %-ig),
20 Teile emulgatorhaltiges Niederdruckpolyäthylen,
20 Teile Bariumsulfat,
10 Teile Äthylhydroxyäthylcellulose,
20 15 Teile 2-Hydroxy-4-n-octoxy-benzophenon,
2 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-sulphonsäure-
-phenyl)-5-chlor-benzotriazol,
2 Teile [2,2'-Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato)]-n-
butylamin-Zn(II),
25 1 Teil [1-Phenyl-3-methyl-4-hexyloxy-pyrazolat(5)]₂-
Zn(II).

Die Herstellung und der CF-Auftrag der wässrigen Disper-
sion erfolgen wie in den Beispielen 27 und 23 beschrieben.

Die Beispiele 30 bis 35 erläutern die Verarbeitung der Produktengemische in die Papiermasse in der Papiermaschine.

Beispiel 30

- 5 15 Teile teilverseiftes Wachs AV 1551,
17 Teile 2-Hydroxy-4-dodecyloxy-benzophenon,
14 Teile 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol,
11 Teile 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butyl-
-phenyl)-butan,
10 3 Teile [2,2'-Thio-bis-(4-tert.octyl-4'-tert.butyl-
-phenolato)]-n-dodecylamin-Zn(II),
40 Teile Wasser.

Das Wachs wird geschmolzen und mit den Wirkstoffen in einer Perlmühle bis auf einen Feinheitsgrad von maximal
15 6 μm vermahlen. Anschließend wird nach dem Wachs-in-Wasser-Verfahren mittels Dispergierscheibe und schnell laufendem Rührer die Dispersion hergestellt, wobei das Wachs emulgiert wird.

15 Teile der so erhaltenen Dispersion werden unter Rühren zu 85 Teilen Sulfit-Holzpulpe mit einem Aufschlagsverhältnis von 45⁰ SR (Schopper-Riegler-Freiheit) gegeben, die nach der Behandlung im Holländer mit Wasser auf 0,8 % verdünnt worden war.

Die so entstandene Gesamtaufschlämmung wird dann dahingehend weiterverarbeitet, daß sie mittels Auslaufkasten dosiert auf eine Foudrinier-Papiermaschine gegeben wird. Auf dem Foudriniersieb entsteht dann der wirkstoffgefüllte Papierfilz, der wie üblich weiterverarbeitet wird.

Das so erhaltene Papier kann entweder selbst mit Kapseln beschichtet werden (Einschichtpapier) oder als CF-Blatt für bereits vorhandenes Kapselpapier dienen.

Beispiele 31 bis 35

- 5 Die Bestandteile der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung werden in einer großen Kugelmühle gemischt und gleichzeitig vermahlen. Das gut vermengte Gemisch wird nun mittels Schüttelsieb so zum Füllkaolin zudosiert, daß, bezogen auf die Kaolinzugabe, ca. 3 - 6 % Wirk-
- 10 stoffgemisch kommen. Der Vorratsbehälter für die Wirkstoffe sollte zweckmäßigerweise so angebracht sein, daß direkt auf den Elevator, der wie bei Papiermaschinen üblich das Kaolin aus dem Abwurftrichter in den Auflösepulper befördert, dosiert werden kann, wobei
- 15 die Wirkstoffe dort mit dem Sulfit-Sulfatzellstoff in Wasser mit üblichen Papierherstellungskemikalien vermengt werden. Der Gesamtbrei wird von dort aus in üblicher Weise weiterverarbeitet.

Es wurden die folgenden Wirkstoffgemische eingesetzt:

20 Beispiel 31

- 8 Teile 2,4-Dihydroxy-benzophenon,
6 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-
5-chlor-benzotriazol,
1 Teil 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butyl-
- 25 -phenyl)-butan,
5 Teile [2,2'-Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato)]-3,3-dimethylbutyl-amin-Zn(II).

Beispiel 32

- 12 Teile 2-Hydroxy-4-n-octoxy-benzophenon,
 5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-nonyl-phenyl)-
 benzotriazol,
 3 Teile $\left[1\text{-Phenyl-3-methyl-4-isobutyloxy-pyrazolat(5)}\right]_2$
 Zn(II).

Beispiel 33

- 11 Teile 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon-5-
 sulfonsäure, Natriumsalz,
 5 Teile 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.butyl-phenyl)-
 benzotriazol,
 2 Teile β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-propion-
 säureester des Pentaerithrits,
 2 Teile $\left[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato)}\right]$ -n-
 butylamin-Ni(II).

Beispiel 34

- 5 Teile 2-Hydroxy-2'-phenyl-4-methoxy-4'-methyl-benzo-
 phenon,
 4 Teile 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol,
 2 Teile 2,4,6-Tris-(3',5'-di-tert.butyl-4'-hydroxy-
 -benzyl)-mesitylen,
 0,5 Teile 5,10,11,11 α -Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-
 5-oxo-1H-pyrrolo $\left[2.1-c\right]$ $\left[1.4\right]$ -benzodiazepin-2-
 (trans)-acrylamid,
 1 Teil $\left[1\text{-Phenyl-3-methyl-4-tert.butyloxy-pyrazolat}$
 $(5)\right]_2$ Zn(II),
 1 Teil $\left[2,2'\text{-Thio-bis-(4-tert.hexyl-phenolato)}\right]$ -cyclo-
 hexyl-amin-Zn(II).

Beispiel 35

- 6 Teile 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure,
 6 Teile 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.butyl-phenyl)-
 5-chlor-benzotriazol,
 5 2 Teile 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butyl-
 -phenyl)-butan,
 6 Teile [2,2'-Thio-bis-(4-tert.dodecyl-phenolato)]-
 diäthanolamin-Cu(II).

Die Beispiele 36 und 37 erläutern die Einarbeitung der
 10 Wirkstoffmischungen in einen Druckfarbengrundstoff.

Beispiel 36

- 50 Teile Fertigdruckfirnis (Viskosität 65 Pas)
 10 Teile geblasenes Leinöl (Viskosität 6 Pas)
 10 Teile Bariumsulfat,
 15 12 Teile 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon,
 12 Teile 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-
 5-chlor-benzotriazol
 3 Teile 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butyl-
 -phenyl)-butan,
 3 Teile [2,2'-Thio-bis-(4-tert.octyl-phenolato)]-cyclo-
 20 hexyl-diethanolamin-Ni(II).

Die Wirkstoffe werden mit dem Leinölangepastet und dann
 zusammen mit dem Bariumsulfat und dem Fertigdruckfirnis
 in einer Perlmühle vermahlen, bis eine Korngröße von
 weniger als 4 μm erreicht ist. Die fertige Druck-
 25 paste, die sich insbesondere für die Herstellung von
 Rollenware wie Endlosformularen eignet, wird auf einer
 Vorrichtung handelsüblicher Bauart auf Endlospapier von
 60 g/m^2 in einer Menge von 0,5 g/m^2 aufgeschichtet.

Beispiel 37Verarbeitung als Druckfarbe

- 70 Teile Fertigdruckfirnis (Viskosität 45 Pas),
5 Teile geblasenes Leinöl,
5 10 Teile 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon,
9 Teile 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol,
6 Teile 2,4,6-Tris-(3',5'-di-tert.butyl-4'-hydroxy-benzyl)-
mesitylen.

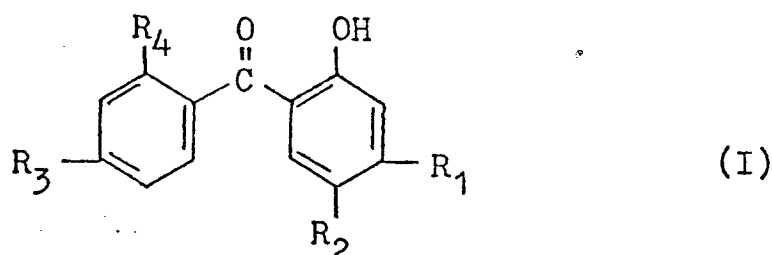
- Die Bestandteile werden wie in Beispiel 36 beschrieben
10 vermischt, vermahlen und verarbeitet.

Patentansprüche:

1. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Lagerfähigkeit, Lichtehtheit und Wärmebeständigkeit, das aus einer einen Farbstoffvorläufer
5 oder dessen Lösung enthaltenden Einheit und einer ein Farbstoffakzeptormaterial enthaltenden Einheit, das zur Farbbildung durch Reaktion mit dem Farbstoffvorläufer befähigt ist, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial aus einem innigen Gemisch
10 besteht, das

a) entweder

aa) ein 2-Hydroxy-benzophenon der Formel I

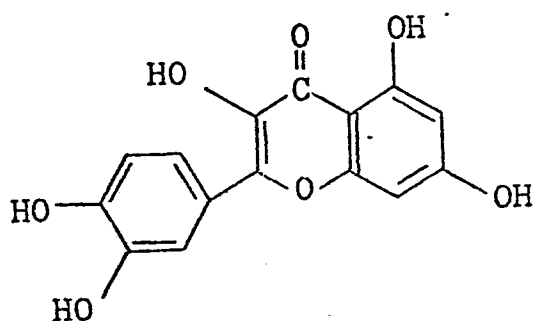


15 worin R₁ eine Hydroxygruppe, ein unsubstituierter Alkoxyrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, der 1 oder 2, gegebenenfalls mit einer gesättigten oder olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen veresterte Hydroxy-
20 gruppen trägt, R₂ Wasserstoff, ein Phenylrest, die Sulfonsäuregruppe -SO₃H oder die Gruppe -SO₃Me ist, wobei Me ein Alkalimetall ist, R₃ Wasserstoff, die Hydroxygruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxy-
25 gruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein

Phenylrest ist, und R_4 Wasserstoff, die Hydroxygruppe, ein Phenylrest, die Carboxygruppe $-COOH$, die Gruppe $-COOMe$ ist, wobei Me ein Alkalimetall ist,

oder

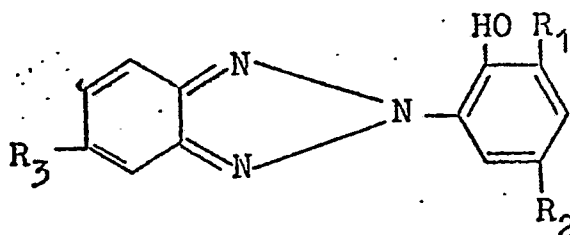
- 5 bb) 3,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavon der Formel II



(II)

und

- b) ein substituiertes Benztriazol der Formel III



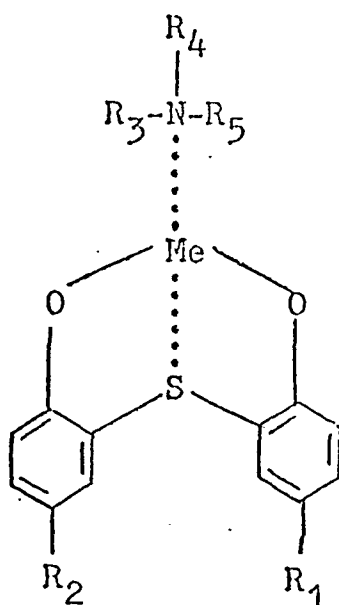
(III)

- 10 worin R_1 Wasserstoff oder die tert. Butylgruppe, R_2
ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein
Alkoxyrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der Cyclo-
hexylrest, die Sulfosäuregruppe $-SO_3H$ oder die Gruppe
15 $-SO_3Me$ ist, wobei Me ein Alkalimetall ist, und R_3
Wasserstoff oder Chlor ist,

und gegebenenfalls ein inertes wachsartiges Binde-
mittel enthält.

2. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial zusätzlich 2,4,6-Tris-(3',5'-di-tert. butyl-4'-hydroxy-benzyl)-mesitylen, 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert.butyl-phenyl)-butan, β -(3,5-Di-tert. butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure-n-octadecylester, β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure-ester des Pentaerythrits und/oder ein 2-n-Alkylthio-4,6-di-(3',5'-di-tert.butyl-4'-hydroxy-phenoxy)-1,3,5-triazin, wobei der Alkylthioest 4 bis 12 Kohlenstoffatome hat, enthält.

3. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial zusätzlich eine Verbindung der Formel IV



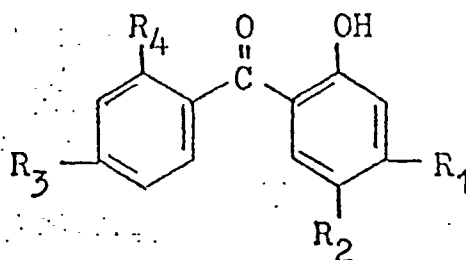
(IV)

- worin R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, verzweigt-kettige Alkylgruppen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, R_3 eine Alkylgruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest ist, wobei dann R_4 und R_5 Wasserstoffatome sind, oder einer, zwei oder drei der Reste R_3 , R_4 und R_5 Hydroxyalkylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und dabei die anderen Reste Wasserstoffatome sind, und Me Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Cu, Cr oder Va ist.
4. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial 0,1 bis 0,5 Gew.-% 5,10,11,11 α -Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-5-oxo-1H-pyrrolo[2.1-c] [1.4]-benzodiazepin-2-(trans)-acrylamid enthält.
5. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es das Farbstoffakzeptormaterial auf einer Seite des blatt- oder bahnförmigen Trägermaterials in einer Menge von 0,5 bis 6 g/m² Trägermaterial aufgeschichtet ist.
6. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial [1-Phenyl-3-methyl-4-alkyläther-pyrazolat(5)]-Me-Komplexsalz enthält, wobei der Alkylätherrest eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und Me Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Cu, Cr oder Va ist.
7. Verfahren zur Herstellung druckempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder

- a) eine Schmelze der Komponenten des Farbstoffakzeptormaterials oder eine Lösung derselben in einem geeigneten Lösungsmittel auf die eine Seite des Trägermaterials in einer Menge von $0,5 - 6 \text{ g/m}^2$ aufträgt und das so beschichtete Trägermaterial wie üblich weiterverarbeitet oder
- b) Cellulosefasern mit den Komponenten des Farbstoffakzeptormaterials bis zur gewünschten Teilchengröße vermahlt und das Produkt dem zur Herstellung des blatt- oder bahnförmigen Trägermaterials bestimmten Papierbrei vor Zugabe des Leimungsmittels zumischt und den so erhaltenen Papierbrei in üblicher Weise zum blatt- oder bahnförmigen Trägermaterial weiterverarbeitet.
8. Blatt- oder bahnförmige, Farbstoffakzeptormaterial enthaltende Einheit für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien aus einer einen Farbstoffvorläufer oder dessen Lösung enthaltenden Einheit und einer ein Farbstoffakzeptormaterial enthaltenden Einheit, das zur Farbbildung durch Reaktion mit dem Farbstoffvorläufer befähigt ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial aus einem innigen Gemisch besteht, das

a) entweder

aa) ein 2-Hydroxy-benzophenon der Formel I

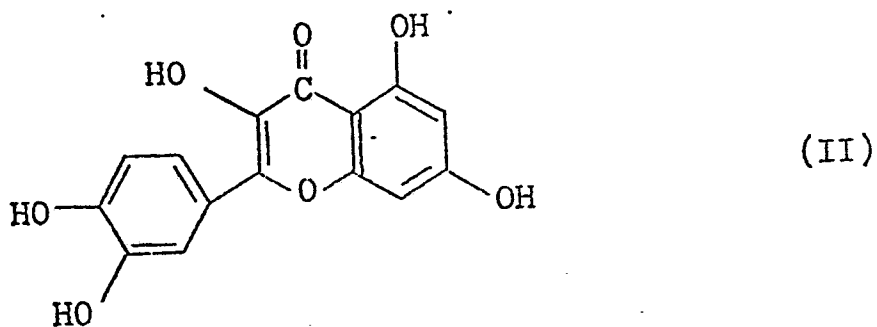


(I)

5 worin R_1 eine Hydroxygruppe, ein unsubstituierter
 Alkoxyrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder
 ein Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,
 der 1 oder 2, gegebenenfalls mit einer gesättig-
 ten oder olefinisch ungesättigten Carbonsäure
 mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen veresterte Hydroxy-
 gruppen trägt, R_2 Wasserstoff, ein Phenylrest,
 die Sulfonsäuregruppe $-SO_3H$ oder die Gruppe
 $-SO_3Me$ ist, wobei Me ein Alkalimetall ist, R_3
 10 Wasserstoff, die Hydroxygruppe, eine Alkylgruppe
 mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxy-
 gruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein
 Phenylrest ist, und R_4 Wasserstoff, die Hydroxy-
 gruppe, ein Phenylrest, die Carboxygruppe $-COOH$, die
 15 Gruppe $-COOMe$ ist, wobei Me ein Alkalimetall ist,

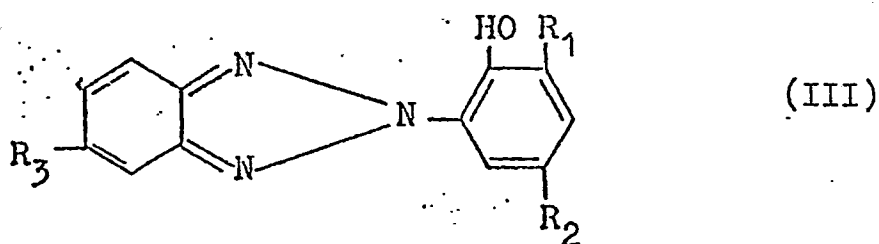
oder

bb) 3,5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavon der Formel II



und

20 b) ein substituiertes Benztriazol der Formel III

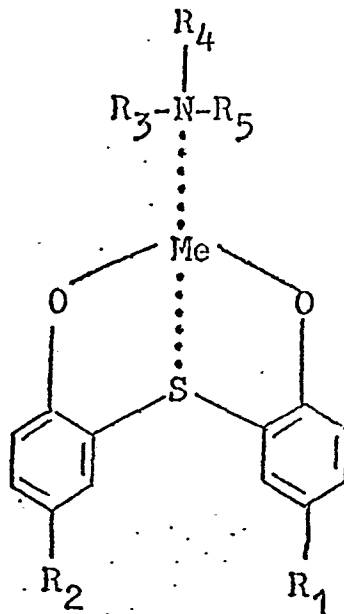


und gegebenenfalls ein inertes wachsartiges Bindemittel enthält.

10. Blatt- oder bahnförmige, Farbstoffakzeptor-
material enthaltende Einheit gemäß Patentansprüchen 8 oder
9 für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, da-
durch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial
zusätzlich 2,4,6-Tris-(3',5'-di-tert.butyl-4'-hydroxy-
benzyl)-mesitylen, 1,1,3-Tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-
tert.butyl-phenyl)-butan, β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxy-
phenyl)-propionsäure-n-octadecylester, β -(3,5-Di-tert.
butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäureester des Pentaery-
thrits und/oder ein 2-n-Alkylthio-4,6-di-(3',5'-di-tert.
butyl-4'-hydroxy-phenoxy)-1,3,5-triazin, wobei der Alkyl-
thiorester 4 bis 12 Kohlenstoffatome hat, enthält.

11. Blatt- oder bahnförmige, Farbstoffakzeptor-
material enthaltende Einheit gemäß gemäß einer oder mehre-
rer der Patentansprüche 8 bis 10 für druckempfindliche
Aufzeichnungsmaterialien, dadurch

gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial zusätzlich eine Verbindung der Formel IV



(IV)

worin R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein
 5 können, verzweigt-kettige Alkylgruppen mit 6 bis 12
 Kohlenstoffatomen, R_3 eine Alkylgruppe mit 3 bis 12
 Kohlenstoffatomen oder ein cycloaliphatischer Rest ist,
 wobei dann R_4 und R_5 Wasserstoffatome sind, oder einer,
 zwei oder drei der Reste R_3 , R_4 und R_5 Hydroxyalkyl-
 10 reste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und dabei die ande-
 ren Reste Wasserstoffatome sind, und Me Co, Ni, Mn, Zn,
 Fe, Cu, Cr oder Va ist.

12. Blatt- oder bahnförmige, Farbstoffakzeptor-
 material enthaltende Einheit gemäß einen oder mehrerer der
 15 Patentansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das
 Farbstoffakzeptormaterial 0,1 bis 0,5 Gew.-% 5,10,11,11 α -
 Tetrahydro-9,11-dihydroxy-8-methyl-5-oxo-1H-pyrrolo[2.1-c]
 [1.4]-benzodiazepin-2-(trans)-acrylamid enthält.

13. Blatt- oder bahnförmige, Farbstoffakzeptor-
 20 material enthaltende Einheit gemäß einen oder mehrerer der
 Patentansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das
 Farbstoffakzeptormaterial [1-Phenyl-3-methyl-4-alkyläther-

pyrazolat(5)]-Me-Komplexsalz enthält, wobei der Alkyl-ätherrest eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 kohlenstoffatomen ist und Me Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Cur, Cr oder Va ist.

5 14. Blatt- oder bahnförmige, Farbstoffakzeptormaterial enthaltende Einheit gemäß einen oder mehreren der Patentansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbstoffakzeptormaterial auf der einen Seite des bahn- oder blattförmigen Trägermaterials in einer
10 Menge von 0,5 bis 6 g/m² Trägermaterial aufgeschichtet ist.

15 15. Verfahren zur Herstellung der bahn- oder blattförmigen, Farbstoffakzeptormaterial enthaltenden Einheit gemäß einen oder mehreren der Patentansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder

a) eine Schmelze der Komponenten des Farbstoffakzeptormaterials oder eine Lösung derselben in einem geeigneten Lösungsmittel auf die eine Seite des Trägermaterials in einer Menge von 0,5 - 6 g/m² aufträgt und das so beschichtete Trägermaterial wie üblich
20 weiterverarbeitet oder

b) Cellulosefasern mit den Komponenten des Farbstoffakzeptormaterials bis zur gewünschten Teilchengröße vermahlt und das Produkt dem zur Herstellung des
25 blatt- oder bahnförmigen Trägermaterials bestimmten Papierbrei vor Zugabe des Leimungsmittels zumischt und den so erhaltenen Papierbrei in üblicher Weise zum blatt- oder bahnförmigen Trägermaterial weiterverarbeitet.