



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 058 345 B2**

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
14.08.91 Patentblatt 91/33

(51) Int. Cl.⁵ : **B41M 5/26**

(21) Anmeldenummer : **82100773.9**

(22) Anmeldetag : **03.02.82**

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.**

(30) Priorität : **06.02.81 JP 15659/81**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
25.08.82 Patentblatt 82/34

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
05.09.84 Patentblatt 84/36

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch :
14.08.91 Patentblatt 91/33

(84) Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 048 026
DE-A- 2 237 288
DE-A- 3 021 782
GB-A- 1 479 572

(56) Entgegenhaltungen :
JP-A-51 232 04
JP-A-76 023 204
US-A- 3 746 562
US-A- 3 920 510
US-A- 3 936 309
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 5, Nr.
139, 3. September 1981, Seite (M-86) (811)

(73) Patentinhaber : **JUJO PAPER CO., LTD.**
No. 4-1, Oji 1-chome
Kita-ku Tokyo (JP)

(72) Erfinder : **Sato, Masuhiko**
JUJO PAPER CO. LTD. No. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo (JP)
Erfinder : **Satake, Toshimi**
JUJO PAPER CO. LTD. No. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo (JP)

(74) Vertreter : **Kinzebach, Werner, Dr. et al**
Patentanwälte Reitsstötter, Kinzebach und
Partner Sternwartstrasse 4 Postfach 86 06 49
W-8000 München 86 (DE)

EP 0 058 345 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, das einen überlegenen Farbbildungseffekt und eine hohe Stabilität gegenüber Haaröl, Schweiß und Hautabsonderungen etc., hat.

5 Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, bei dem eine in der Wärme stattfindende Farbreaktion zwischen einem farblosen oder schwach gefärbten chromogenen Farbstoff und einer phenolischen Substanz oder einer organischen Säure verwendet wird, ist unter anderem in der JP-B-4160/1968 und der JP-B-14039/1970, und in der JP-A-27736/1973 beschrieben. Es findet derzeit vielfältige praktische Anwendung.

10 In der EP-A-0 048 026 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial beschrieben, das in der Farbbildungsschicht 2-(2-Chloranilino)-6-di-propylaminofluoran oder -butyl-aminofluoran, 2-(2-chlorphenyl)amino-6-diethylaminofluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-diethyl-aminofluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-N-methyl-N-cyclohexyl-aminofluoran, ein organisches FarRentwicklungsmittel und Dimethylterephthalat enthält. Bei diesem Stand der Technik handelt es sich jedoch um eine ältere europäische Anmeldung nach Art. 54(3) und (4) EPÜ, so daß dieser Stand der Technik nur für die Beurteilung der Neuheit des beanspruchten Gegenstandes heranzuziehen ist.

15 Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird im allgemeinen hergestellt, indem man auf die Oberfläche des Trägers, wie Papier, Film usw. eine Beschichtungsfarbe aufbringt, die durch Einzelvermahlung und Dispergierung eines farblosen chromogenen Farbstoffs und eines FarRentwicklungsmaterials, wie phenolischer Substanzen, zu feinen Teilchen, durch Vermischung der erhaltenen Dispersionen und durch Zugabe eines Bindemittels, Füllers, Sensibilisierungsmittels, Gleitmittels und anderer Hilfsmittel erhalten wurde.

20 Bei Wärmeeinwirkung erfolgt in der Beschichtung eine augenblickliche chemische Umsetzung, welche zu einer Farbbildung führt. Verschiedene klare Farben können je nach Auswahl der spezifischen farblosen chromogenen Farbstoffe erzeugt werden.

25 Diese wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter werden vielfältig in der Praxis angewendet, einschließlich bei medizinischen und technischen Aufzeichnungsgeräten, terminalen Druckern von Computern und Informationssystemen, Druckern von Faksimilemaschinen und elektronischen Rechenmaschinen, Fahrscheinautomaten und dergleichen.

Aufgrund seiner Funktion als Informationsaufzeichnungspapier zu dienen, ist es unvermeidlich, daß ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit den Händen von Menschen in Berührung kommt. Da ölige Materialien, wie Haaröl, Schweiß usw., öfters an den Händen und den Fingern von Arbeitern kleben, wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt häufig durch solche öligen Materialien verschmutzt. Im allgemeinen ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nicht genügend stabil gegenüber solchen öligen Materialien. Man beobachtet daher das Phänomen, daß die Bilddichte des verschmutzten Teils verringert wird oder das Bild ver-
löscht, und daß die Verschmutzung des Untergrundes eine Verfärbung hervorruft.

35 Eine derart geringe Stabilität gegenüber öligen Materialien ist, im Hinblick auf die Funktion eines Informationsaufzeichnungspapieres ungünstig. Es ist daher erforderlich, daß ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt ein überlegenes Aufzeichnungsvermögen hat, daß der Weißgrad im Laufe der Zeit nicht oder nur wenig abnimmt und keine Schwierigkeiten wie z.B. das Anhaften von Rückständen an dem Thermokopf oder das Kleben des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes an dem Thermokopf, usw. auftreten. Weiter ist es wünschenswert, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt zu finden, bei dem das Aufzeichnungsbild und der Untergrund gegenüber der Einwirkung von an den Händen klebendem Haaröl, Schweiß usw. beständig sind.

40 Die Ursache für die Erniedrigung der Bilddichte und die Verschlechterung des Hintergrundes ist unklar, man vermutet aber, daß die öligen Materialien, die in den Haarölen, dem Schweiß usw. enthalten sind, zur Destabilisierung eines Farbbildungsreaktionsproduktes führt, das aus einem basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoff und einem organischen FarRentwicklungsmittel gebildet wird, und daß diese öligen Materialien auf dem Hintergrund den instabilen Zustand einer Farbbildungsschicht, die aus einem basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoff von feinen Teilchen und einem organischen FarRentwicklungsmittel besteht, verursachen.

50 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt zu schaffen, bei dem das Aufzeichnungsbild gegenüber der Einwirkung ölgiger Materialien, wie Haaröl, Schweiß usw. sehr stabil ist und die Qualität des Aufzeichnungsmaterials nicht beeinträchtigt ist.

55 Diese Aufgabe wird bei einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt dadurch gelöst, daß es Dimethylterephthalat in der Farbbildungsschicht enthält, die einen basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoff ausgenommen die im Anspruch 1 angegebenen Farbstoffe und ein organisches FarRentwicklungsmittel enthält.

Der Mechanismus der durch Dimethylterephthalat erzielten Bildstabilisierung gegenüber Haaröl, Schweiß usw. ist unklar. Man vermutet aber, daß das Dimethylterephthalat in das Farbbildungsmaterial hineinschmilzt, was die Stabilisierung des Aufzeichnungsbildes verursacht.

Dimethylterephthalat bildet Nadelkristalle mit einem Schmelzpunkt von 140°C und einem Siedepunkt von 288°C ; es findet als Rohmaterial zur Herstellung synthetischer Polyesterfasern Verwendung.

Als Substanz mit einer ähnlichen Struktur wie Dimethylterephthalat ist in der JP-A-5636/1978 Dimethylisophthalat als Sensibilisator beschrieben. Aber Dimethylisophthalat hat einen Schmelzpunkt von 67-68°C und einen Siedepunkt von 124°C, die niedriger als der Schmelzpunkt und der Siedepunkt des Dimethylterephthalats sind.

Die Verwendung von Dimethylisophthalat mit solchen physikalischen Eigenschaften führt zu einer Destabilisierung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes, somit zu einem Qualitätsverlust und zu einer stark erniedrigten Produktivität, weil die Trocknungstemperatur bei der nach dem Streichen immer auf weniger als 67-68°C beschränkt ist.

Die Wahl der erfindungsgemäßen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoffe unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, man kann z. B. folgende verwenden :

Kristallviolett-Lacton (blau), 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-6-methyl-7-(o,p-dimethylanilino)fluoran (schwarz), 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-7-(p-chloranilino)fluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-6-methyl-7-(o,p-dimethylanilino)fluoran (schwarz), 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-Piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-7-(p-chloranilino)fluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-7-(m-trifluoromethylanilino)fluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-6-methylchlorfluoran (rot), 3-Diäthylamino-6-methylfluoran (rot), 3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran (orange).

Als erfindungsgemäße organische Farbentwicklungsmittel werden organische Säuren oder phenolische Substanzen wie Bisphenol A (4,4'-Isopropylidendiphenol), p-p'(1-Methyl-n-hexyliden)diphenol, p-Tertiärbutylphenol, p-Phenylphenol, Novolak-Phenolharze und p-Hydroxybenzoesäurebenzylester verwendet. Solche organische Farbentwicklungsmittel werden je nach Verwendung und benötigten Fähigkeiten allein oder im Gemisch verwendet.

Die oben erwähnten organischen Farbentwicklungsmittel, die farblosen chromogenen Farbstoffe und Dimethylterephthalat werden mittels einer Mahlvorrichtung, wie Kugelmühle, Reibungsmühle, Sandschleifmaschine, usw. oder mittels einer geeigneten Emulgiermaschine bis zu einer Teilchengröße von mehreren Mikron oder kleiner zermahlen. Hierzu gibt man verschiedene Additive, je nach Zweckbestimmung, um die Beschichtungsfarbe zu erzeugen. Die Additive, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind z. B. folgende :

Bindemittel, wie Polyvinylalkohol, modifizierter Polyvinylalkohol, Hydroxyäthylzellulose, Methylzellulose, Stärke, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Vinylazetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymere. Styrol-Butadien-Copolymere, usw. ; anorganische oder organische Füllstoffe, wie Kaolin, gebrannter Kaolin, Diatomeenerde, Talk, Titaniumdioxid, Kalziumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Aluminiumhydroxyd, usw. ; Trennmittel wie Metallsalze von Fettsäuren : Gleitmittel wie Wachse, UV-Absorptionsmittel der Benzophenon- und Triazolreihe, wasserfest machende Mittel, wie Glyoxal, usw. Dispergiermittel. Antischaumittel usw.

Die Menge des erfindungsgemäßen Dimethylterephthalats, und die Art sowie die Menge der anderen Bestandteile, die je nach dem gewünschten Effekt und der Eignung für Aufzeichnungszwecke bestimmt werden, sind nicht besonders beschränkt.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, 3 bis 10 Gew.-Teile des organischen Farbentwicklungsmittels, 1 bis 5 Gew.-Teile Dimethylterephthalat und 1 bis 20 Gew.-Teile Füllstoff pro 1 Gew.-Teil des basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoffs zu verwenden, und 10 bis 25 Gew.-Teile Bindemittel bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu verwenden. Als Grundmaterial werden Papier, Filme, Folien usw. verwendet.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele, die Ausführungsbeispiele und Vergleichsversuche darstellen, näher erläutert.

Beispiel 1

5

Lösung A (Farbstoffdispersion) :

3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran	1,5 Teile
10 %-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	3,4 Teile
Wasser	1,9 Teile

10

Lösung B (Dispersion von Farbentwicklungsmitteln) :

Bisphenol A (4,4'-Isopropylidendiphenol)	6,0 Teile
Zinkstearat	1,5 Teile
10 %-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	18,8 Teile
Wasser	11,2 Teile

15

Lösung C :

Dimethylterephthalat	1,0 Teil
10 %-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	2,5 Teile
Wasser	1,5 Teile

20

Die Lösungen der obigen Zusammensetzungen wurden in einer Kugelmühle einzeln bis zur Teilchengröße von 3 Mikron vermahlen.

Die Lösungen wurden dann im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, man erhält dabei die wärmeempfindlichen Beschichtungsfarben.

25

(Siehe Tabelle Seite 4 f.)

30

35

40

	Erfindungsgemäßes		Vergleichs-
	Beispiel		versuch
Beschichtungs- farbe	Lösung A	9,1 Teile	9,1 Teile
	Lösung B	37,5 Teile	37,5 Teile
	Lösung C	5,0 Teile	0
	Kaolinton	10 Teile	10 Teile
	(50%-ige wässrige Dispersion)		

45

Diese Beschichtungsfarben wurden in einer Beschichtungsmenge von 6,0 g/m² auf ein Basispapier mit einem Gewicht von 50 g/m² aufgetragen, getrocknet und superkalandriert, um eine Glätte von 200-300 Sekunden einzustellen. Die erhaltenen, eine schwarze Farbe bildenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich ihrer Qualität und ihres Verhaltens geprüft, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

50

55

	Bilddichte bei 120°C (1)	Bilddichte nach der Verschmutz- ung mit Rizinus- öl	Rest-Bilddichte nach der Ver- schmutzung (3)
Erfindungs- gemäßes Beispiel	1.32	1.16	88 %
Vergleichs- versuch	1.18	0.43	36 %

Anmerkungen :

- 5 1. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird unter einem Druck von 10 g/cm² gegen eine heiße Platte gepreßt, die auf 120 °C erhitzt wird, und die optische Dichte des Bildes wird mit einem Macbeth-Dichtmesser RD-104 gemessen.
- 10 2. Man nimmt Rizinusöl (dient als Basismaterial von Haaröl) mit einer Spritze auf. Ein Tropfen Rizinusöl wird aus der Spritzennadel auf einen Zeigefinger gedrückt, auf dem Zeigefinger ausgebreitet und mit dem Zeigefinger auf die Oberfläche eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes übertragen, des bei 120 °C gefärbt wurde. Die optische Dichte des Bildes wird mit einem Macbeth-Dichtmesser 48 Stunden nach der Verschmutzung mit dem Rizinusöl gemessen.
3. Rest-Bilddichte nach der Verschmutzung mit dem Rizinusöl

$$15 \quad = \frac{\text{Bilddichte nach der Verschmutzung mit Rizinusöl}}{\text{Bilddichte bei 120 °C}} \times 100 \%$$

20 Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, hat das Präparat des erfindungsgemäßen Beispiels, das Dimethylterephthalat enthält, eine Rest-Bilddichte von 88 %. Das Bild ist somit ziemlich stabil gegenüber der Verschmutzung mit dem Rizinusöl.

Der Vergleichsversuch, bei dem kein Dimethylterephthalat verwendet wurde, ergibt eine erheblich geringere Bilddichte. Das erfindungsgemäße Produkt ist somit gegenüber der Verschmutzung mit öligen Materialien

25 wesentlich beständiger.

Beispiel 2

30	Lösung A (Farbstoff-Dispersion) :		
	3-Pyrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran		1,5 Teile
	10 %-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol		3,4 Teile
	Wasser		1,9 Teile
35	Lösung B (Dispersion von Farbentwicklungsmitteln) :		
	p-Hydroxybenzoesäurebenzylester		6,0 Teile
	Zinkstearat		1,5 Teile
	10 %-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol		18,8 Teile
40	Lösung C		
	Dimethylterephthalat		1,0 Teil
	10 %-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol		2,5 Teile
	Wasser		1,5 Teile

45 Die Lösungen der obigen Zusammensetzungen wurden in einer Reibmühle einzeln bis zu einer Teilchengröße von 3 Mikron vermahlen.

Die Lösungen wurden dann im folgenden Verhältnis miteinander vermischt. Man erhält dabei die wärmeempfindlichen Beschichtungsfarben.

50

55

5

10

15

	Erfindungsgemäßes		Vergleichs-
	Beispiel		versuch
Beschichtungs- farbe	Lösung A	9,1 Teile	9,1 Teile
	Lösung B	37,5 Teile	37,5 Teile
	Lösung C	5,0 Teile	0
	Kaolinton	10 Teile	10 Teile
	(50%-ige wässrige Dispersion)		

Diese Beschichtungsfarben wurden in einer Beschichtungsmenge von 6.0 g/m² auf ein Basispapier mit einem Gewicht von 50 g/m² aufgetragen, getrocknet und superkalandriert, um eine Glätte von 200-300 Sekunden einzustellen.

Die erhaltenen, eine schwarze Farbe bildenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich ihrer Qualität und ihres Verhaltens geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst :

Tabelle 2

	Bilddichte bei 120°C (1)	Bilddichte nach der Verschmutz- ung mit Rizinus- öl	Rest-Bilddichte nach der Ver- schmutzung (3)
Erfindungs- gemäßes Beispiel	1.28	0.96	75 %
Vergleichs- versuch	1.20	0.58	48.3%

35

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, hat das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt, bei dem p-Hydroxybenzoesäurebenzylester als Farbentwicklungsmittel verwendet wurde, eine wesentlich größere Rest-Bilddichte, nach der Verschmutzung mit einem Rizinusöl, als das Vergleichsprodukt. Dimethylterephthalat verleiht dem Produkt eine große Stabilität gegenüber der Einwirkung von verschmutzten Substanzen.

40

Patentansprüche

45

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit einer Farbbildungsschicht die Dimethylterephthalat, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran als basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoff und mindestens eine Substanz aus der Gruppe Bisphenol A (4,4'-Isopropylidendiphenol), p,p'-(1-Methyl-n-hexylden)diphenol, p-Tertiärbutylphenol, p-Phenylphenol, Novolak-Phenolharz und p-Hydroxy-benzoesäurebenzylester als organisches Farbentwicklungsmittel enthält.

50

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbbildungsschicht 3 bis 10 Gew.-Teile organisches Farbentwicklungsmittel, 1 bis 5 Gew.-Teile Dimethylterephthalat, 1 bis 20 Gew.-Teile Füllstoff pro Gew.-Teil des chromogenen Farbstoffs, und 10 bis 25 Gew.-Teile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, enthält.

55

Claims

1. Heat-sensitive recording sheet with a color-forming layer, which comprises d-methylterephthalate, 3-pyrrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran as a basic colorless or pale-colored chromogenic dyestuff and at least one substance selected from the group consisting of bisphenol A (4,4'-isopropylidene diphenol), p,p'-(1-methyl-n-

hexylidene)diphenol, p-tertiary butyl-phenol, p-phenylphenol, Novolak phenolic resin and p-hydroxybenzoic acid benzylesters as an organic color developing agent.

- 5 2. Heat-sensitive recording sheet according to claim 1, characterized in that said color-forming layer contains 3 - 10 parts by weight of said organic color-developing agent, 1 - 5 parts by weight of dimethylterephthalate and 1 - 20 parts by weight of filler, based on one part by weight of chromogenic dyestuff, and 10 - 25 parts by weight of a binder, based on the total solid content thereof.

10

Revendications

1. Feuille d'enregistrement thermosensible munie d'une couche formatrice de couleur, contenant comme colorant chromogène basique incolore ou faiblement coloré, diméthyltéréphtalate, 3-pyrrolidino-6-méthyl-7-anilino-fluoranne, et, comme un agent organique développateur de couleur, au moins une substance appartenant au groupe suivant : bisphénol A (4,4'-isopropylidènediphénol), p,p'-(1-méthyl-n-hexylidène)-diphénol, p-tert-butylphénol, p-phénylphénols, résines phénoliques Novolaques et p-hydroxybenzoate de benzyle.

2. Feuille d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la couche formatrice de couleur contient 3 à 10 parties en poids d'agent organique développateur de couleur, 1 à 5 parties en poids de diméthyl-téréphtalate, 1 à 20 parties en poids d'une charge, par rapport une part en poids de colorant chromogène précité, et 10 à 25 parties en poids d'un liant, par rapport à la teneur globale des substances solides.

25

30

35

40

45

50

55