

①⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①①

Veröffentlichungsnummer:

0 110 252
B1

①②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.11.85

⑤①

Int. Cl. 4: **B 41 M 5/26**

②①

Anmeldenummer: **83111500.1**

②②

Anmeldetag: **17.11.83**

⑤④

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

③⑩

Priorität: **27.11.82 DE 3243945**

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.84 Patentblatt 84/24

④⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.11.85 Patentblatt 85/46

⑧④

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL

⑤⑥

Entgegenhaltungen:
Keine Entgegenhaltungen.

⑦③

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦②

Erfinder: **Barzynski, Helmut, Dr., An der**
Ameisenhalde 49, D-6702 Bad Duerkheim (DE)

EP O 110 252 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer auf einem Träger aufgetragenen wärmeempfindlichen Schicht, die eine farbbildende Substanz, die normalerweise farblos oder nur leicht gefärbt ist, und eine organische Verbindung enthält, die beim Erhitzen die farbbildende Substanz zur Farbbildung veranlaßt.

5 Die bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bestehen im allgemeinen aus einem Träger, z. B. aus Papier oder einem Kunststoff-Film oder -Folie, auf die die wärmeempfindliche Schicht aufgebracht ist. Die farblose oder nur leicht gefärbte wärmeempfindliche Schicht enthält dabei üblicherweise eine farbbildende Substanz und eine Substanz (Aktivator), die in der Lage ist, beim Erhitzen der wärmeempfindlichen Schicht die Farbbildung der farbbildenden Substanz zu bewirken.
10 Als farbbildende Substanzen kommen insbesondere Leukobasen von Di- oder Triphenylmethan-, Fluoran-, Phenothiazin-, Xanthen-, Thioxanthen-, Acridin-Farbstoffen oder andere Farbstoffderivate, die bei Erhöhung der Säurekonzentration den eigentlichen Farbstoff freisetzen, in Betracht, während als Aktivatoren für die Farbbildung insbesondere saure organische Substanzen, wie z. B. Phenole, verwendet werden.

15 Die bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sind jedoch nicht völlig zufriedenstellend. So ist beispielsweise häufig ihr Ansprechen auf Wärme für eine schnelle Aufzeichnung und hohe Aufzeichnungsdichte unzureichend. Darüber hinaus sind die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien inhomogen zusammengesetzt, d. h., Farbbildner und Aktivator liegen als diskrete Partikel bzw. Kristalle nebeneinander vor, und erst beim wärmeinduzierten Schmelzen tritt Vermischung unter Farbbildung ein. Hiermit ist ein geringes Auflösungsvermögen der Aufzeichnungsmaterialien verbunden. Es besteht somit ein Bedarf an weiteren, neuen, wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserten Eigenschaften.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit vielseitiger Verwendbarkeit zur Verfügung zu stellen. Die neuen Aufzeichnungsmaterialien sollen 25 die Nachteile der bisher bekannten Produkte dieser Art weitgehend überwinden, insbesondere eine hohe Wärmeempfindlichkeit und hohe Aufzeichnungsdichte sowie ein hohes Auflösungsvermögen besitzen, um auch als transparente thermographische Filme eingesetzt werden zu können.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn in den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien als Aktivator, der beim Erhitzen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien 30 die Farbbildung der farbbildenden Substanz veranlaßt, ein Sulfonsäureester, insbesondere von einem sekundären Alkohol, enthalten ist.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer auf einem Träger aufgetragenen wärmeempfindlichen Schicht, die eine farbbildende, normalerweise farblose oder nur gering gefärbte Substanz und einen Aktivator enthält, der unter Einwirkung 35 von Wärme die Farbbildung der farbbildenden Substanz bewirkt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß in der wärmeempfindlichen Schicht als Aktivator ein Sulfonsäureester, insbesondere von einem sekundären Alkohol, enthalten ist.

Die wärmeempfindliche Schicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien enthält als farbbildende Komponente die für Aufzeichnungsmaterialien dieser Art üblichen Substanzen, wie sie in der einschlägigen Literatur beschrieben sind. Beispielhaft hierfür seien die Leukobasen oder Leuko-Lacton-Formen von Di- oder Triarylmethan-, Fluoran-, Phenothiazin-, Xanthen-, Thioxanthen-, Spiropyran- oder Acridin-Farbstoffen genannt. Allgemein sind alle farblosen oder nur schwach gefärbten Farbstoffderivate geeignet, die bei Erhöhung der Säurekonzentration den eigentlichen Farbstoff freisetzen.
40

Als Beispiele für solche Farbbildner seien genannt: Leukokristallviolett, Leukomalachitgrün, Benzoyl-leukomethylenblau, Michlers Hydrol [4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydro], Michlers Hydrol-benzylether, 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino-phthalid, 7-Diethylamino-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran) und 3-Diethylamino-7-o-chloranilino-fluorane.
45

Erfindungsgemäß enthalten die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien als Aktivator, der bei Erwärmen der Aufzeichnungsmaterialien die Farbbildung veranlaßt, Sulfonsäureester. Insbesondere kommen als Aktivatoren Sulfonsäureester von sekundären Alkoholen in Betracht. Bevorzugte Sulfonsäureester sind solche, die sich von sekundären, gesättigten aliphatischen Alkoholen mit 3 bis 12 C-Atomen oder von cycloaliphatischen Alkoholen ableiten. Bei den sekundären Alkoholen kann es sich dabei sowohl um Monoalkohole als auch um Di- oder Polyole handeln. Beispiele für besonders 50 vorteilhafte aliphatische sekundäre Alkohole sind Isopropanol, 2-Butanol, 2,3-Butandiol und 2,5-n-Hexandiol. Als Beispiel für cycloaliphatische Alkohole sei das Cyclohexanol genannt. Die erfindungsgemäßen Sulfonsäureester leiten sich insbesondere von aromatischen Sulfonsäuren, vorzugsweise von Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure ab. Beispiele von Sulfonsäureestern, die sich beim Einsatz in den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien als besonders vorteilhaft erwiesen haben, sind 60 Cyclohexyltosylat, 2,3-Butandiol-di-tosylat, sec-Butyltosylat und 2,5-Hexandiol-di-tosylat.

Neben den bevorzugten Sulfonsäureestern aus sekundären Alkoholen und aromatischen Sulfonsäureestern können erfindungsgemäß — wenn auch mit etwas geringerem Vorteil — als Aktivatoren auch Sulfonsäureester von aliphatischen Sulfonsäuren, beispielsweise Methylsulfonsäure, und/oder

von primären, gesättigten aliphatischen Alkoholen, beispielsweise n-Butanol, n-Octanol, Neopentylglykol oder Glycerin, bzw. von ungesättigten oder aromatischen Alkoholen, beispielsweise Allylalkohol, Benzylalkohol oder Phenylpropandiol-(1), eingesetzt werden.

Das Verhältnis von Farbbildner zu Aktivator kann in den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien in weiten Grenzen schwanken. Der Aktivator ist dabei stets in solchen Mengen enthalten, daß die gewünschte Farbänderung und Farbintensität nach der Erwärmung des Aufzeichnungsmaterials erhalten wird. Üblicherweise werden Farbbildner und Aktivator hierzu in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 2 eingesetzt.

Es ist, wenn auch nicht unbedingt notwendig, so doch vorteilhaft und im allgemeinen üblich, zur Herstellung der wärmeempfindlichen Schicht den Farbbildner und den Aktivator zusammen mit einem Bindemittel einzusetzen. Die verwendeten Bindemittel bestehen aus Verbindungen, welche sich selber nicht in der Wärme verfärben und ein festes Anhaften der Farbbildner und Aktivatoren sowie auch der sonstigen, gegebenenfalls mitverwendeten Zusatzstoffe auf der Oberfläche des Trägers des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bewirken. Als derartige Bindemittel können beispielsweise Wachse, wie Pflanzen-, Mineral- und/oder Erdölwachse als auch Fettsäureamid-Wachse, sowie insbesondere filmbildende Polymere verwendet werden. Beispiele für filmbildende Polymere, die als Bindemittel besonders geeignet sind, sind Ethylen-Polymerisate, Propylen-Polymerisate, Styrol-Polymerisate, Acrylat- und Methacrylat-Polymerisate, Vinylacetat-Polymerisate, Vinylalkohol-Polymerisate, Vinylchlorid-Polymerisate, Acrylnitril-Polymerisate, Butadien- und Isopren-Polymerisate, Epoxiharze, Cellulosederivate, natürliche und synthetische Kautschukarten, Polyamide, Polyurethane und Polycarbonate, wobei Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyvinylalkohol und Polymethylmethacrylat besonders bevorzugt sind.

Ferner kann es wünschenswert und vorteilhaft sein, wenn die wärmeempfindliche Schicht der Aufzeichnungsmaterialien weitere, an sich bekannte Zusatzstoffe enthält, wie beispielsweise Weichmacher für das Bindemittel, Polymer-Stabilisatoren, optische Aufheller, weiße oder farbige Pigmente, etc. Derartige Zusatzstoffe sind in der wärmeempfindlichen Schicht im allgemeinen in Mengen bis maximal 30 Gew.-%, bezogen auf die wärmeempfindliche Schicht, enthalten.

Als Träger für die wärmeempfindliche Schicht kommen die für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien der in Rede stehenden Art an sich bekannten und üblichen Träger in Betracht. Hierzu gehören insbesondere beliebige, gegebenenfalls oberflächenbeschichtete, natürliche oder synthetische Papiere, einschließlich photographischer Papiere, Kunststofffilme oder -folien, Metalle oder Glas. Kunststofffilme oder -folien, z. B. aus Polyester oder Polyamiden, kommen als Träger insbesondere dann in Betracht, wenn mit dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial ein transparentes Bild erzeugt werden soll. Der Träger ist im allgemeinen dimensionsstabil, er kann flexibel oder auch starr sein. Zur besseren Haftung der wärmeempfindlichen Schicht kann der Träger mechanisch und/oder chemisch vorbehandelt oder mit einer Haftschicht versehen sein.

Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial kann beispielsweise hergestellt werden, indem man die Komponenten der wärmeempfindlichen Schicht in einem geeigneten Lösungsmittel löst, die Lösung nach den bekannten Techniken in der gewünschten Schichtstärke auf den Träger aufbringt, das Lösungsmittel abdampft und die wärmeempfindliche Schicht bei Temperaturen unterhalb der Farbbildungstemperatur trocknet. Die Menge der auf den Träger aufgetragenen wärmeempfindlichen Schicht beträgt im trockenen Zustand vorzugsweise 2 bis 25 g/m². Sofern gewünscht, kann die wärmeempfindliche Schicht nach dem Auftrag auf den Träger noch einer Oberflächenbehandlung unterworfen werden, beispielsweise zur Erzeugung einer besonders glatten Oberfläche. Zur Herstellung von beschichteten Papieren bringt man im allgemeinen eine wäßrige Dispersion mit feinteilig dispergiertem Farbbildner und Aktivator sowie etwas gelöstem Bindemittel, z. B. Polyvinylalkohol, in gewünschter Schichtstärke auf das Papier auf und trocknet unterhalb der Farbbildungstemperatur.

Die erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien zeichnen sich durch ihr hohes Wärmeansprechvermögen und damit verbunden ihre Aufzeichnungsschnelligkeit, ihr Auflösungsvermögen und ihre Aufzeichnungstreue aus. Die Temperaturen für die Farbbildung entsprechen denen der bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien. Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eignen sich somit für den Einsatz in allen bekannten Anwendungsgebieten für diese Produkte, insbesondere für die Thermographie und zur Herstellung von lagerstabilen, wärmeempfindlichen, transparenten Filmen, wie heterogen beschichteten Thermographiepapieren.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Herstellung der Sulfonsäureester

a) Entsprechend den von F. Drahowzal und D. Klamann in »Monatshefte«, 82 (1951), 452 ff., angegebenen Vorschriften wurden chlorfreie Sulfonate hergestellt. Am besten bewährte sich die Reaktion aus Sulfochlorid und Alkali bei -5°C in Ether. Die charakteristischen Eigenschaften der erstmalig hergestellten Tosylate sind im folgenden aufgelistet:

	Toluolsulfonsäureester	Schmelzpunkt °C	Zersetzungspunkt °C	Ausbeute %
5	Phenylpropyl-1-	49— 51	188	76,1
	2,3-Butandiol-di-	78— 81	214—217	78,7
10	2,5-Hexandiol-di-	81— 83	139	37,8
	Neopentylglykol-di-	118—120	233—237	25,5
15	Hydroxypivalinsäure-neopentylglykol-di-	101—103	210—215	nicht best.

b) Ein Gemisch von 179 g Toluolsulfonylchlorid, 113 g Cyclohexanol und 500 ml n-Hexan wurden zum Sieden erhitzt. Nachdem alles gelöst war, wurde innerhalb 15 min ein Gemisch aus 109 g Triethylamin und 1,1 g Diazabicyclooctan zugetropft. Während der Zugabe begann langsam die Salzfallung. Nach 8stündigem Rühren bei Rückflußtemperatur wurde abgekühlt, das Hydrochlorid abgesaugt und im Scheidetrichter 2mal mit n/10 HCl und 2mal mit Wasser neutral gewaschen. Dabei bildeten sich 2 organische Phasen, die durch Zugabe von 87 ml Cyclohexan vereinigt wurden. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde 1 Woche bei Raumtemperatur stehengelassen. Die gebildeten, sehr großen schönen Kristalle des Cyclohexyltosylats wurden abgesaugt und mit wenig kaltem Petrolether gewaschen. Ausbeute: 58% Fp.: 42 bis 44°C, Zersetzungspunkt: 140°C, Chlor-Gehalt: 0,01%

Beispiele 1 bis 15

30

Es wurden folgende Mischungen hergestellt:

30 Teile	Sulfonsäureester (s. Tabelle)
10 Teile	Polymethylmethacrylat
5 Teile	3'-Phenyl-7-diethylamino-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran)
0,01 Teil	N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin
300 Teile	Methylenchlorid

Handelsübliches, ungestrichenes Vliespapier vom Flächengewicht 32 g/m² wurde mit den Gemischen getränkt und getrocknet. Mit der Strahlung eines CO₂-CW-Lasers (4 Watt) wurden blaue Strichmuster darauf erzeugt. Die Thermoempfindlichkeit konnte anhand der maximalen Geschwindigkeit des bewegten Laserstrahls bestimmt werden, bei der gerade noch Blaufärbung beobachtet wurde; die in der Tabelle angegebenen Werte sind dabei auf den Geschwindigkeitswert für sec-Butyltosylat normiert. Die Lagerstabilität der Thermopapiere wurde durch Lagerung im Wärmeschränk bestimmt; die Blaufärbung durch Hydrolyse bei Lagerung in normal feuchter Luft bei Raumtemperatur nach 2 Monaten wurde ebenfalls gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

Tabelle

50

Bei- spiel Nr.	Sulfonsäureester	Relative Thermo- empfindlichkeit (sec-Butyltosy- lat = 1,000)	Lagerstabilität (Tagen) Lagerung bei			Färbung durch Hydrolyse nach 2 Monaten
			50°C	70°C	100°C	
55	1 Ethyltosylat	0,59	3	1	0,02	—
	2 n-Butylbenzolsulfonat	0,85	3	1	0,007	—
60	3 n-Butyltosylat	0,89	3	1	0,007	(+)
	4 n-Octylmethylsulfonat	0,42	5	1	0,007	—
65	5 Neopentylglykolditosylat	0,75	20	5	3	—

Tabelle (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	Sulfonsäureester	Relative Thermo- empfindlichkeit (sec-Butyltosy- lat=1,000)	Lagerstabilität (Tagen) Lagerung bei			Färbung durch Hydrolyse nach 2 Monaten	
			50° C	70° C	100° C		
6	Glycerinditosylat	0,63	20	3	3	—	5
7	Hydroxipivalinsäureneo- pentylglykolesterditosylat	0,89	30	5	3	—	10
8	Allyltosylat	1,30	0,01	<0,007	<0,007	++	15
9	Benzylbenzolsulfonat	1,15	0,1	0,01	<0,007	++	
10	Benzyltosylat	1,20	1	0,01	<0,007	++	
11	Phenylpropyl-1-tosylat	0,85	3	1	<0,02	—	20
12	sec-Butyltosylat	1,000	3	1	0,007	—	
13	Cyclohexyltosylat	1,25	3	1	0,007	—	25
14	2,3-Butandiolditosylat	0,93	20	5	1	—	
15	2,5-Hexandiolditosylat	1,05	3	0,5	0,007	(+)	30

Die Tabelle zeigt deutlich, daß prinzipiell alle Sulfonsäureester als Aktivatoren in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien geeignet sind. Dabei zeigen die Sulfonsäureester von ungesättigten, aromatischen oder sekundären, gesättigten Alkoholen eine deutlich höhere Empfindlichkeit als die von primären, gesättigten Alkoholen. Wegen ihrer besonderen Hydrolysebeständigkeit sind die Sulfonate von sekundären, gesättigten Alkoholen besonders bevorzugt.

Beispiel 16

Es wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

60 Teile	Polystyrol
30 Teile	2,3-Butandiolditosylat
6 Teile	Trikresylphosphat
3,5 Teile	Kristallviolett-Leukobase
0,1 Teil	N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin
300 Teile	Methylenchlorid

Die Lösung wurde mit Hilfe einer Rakel auf eine 30 µm starke Polyesterfolie in solcher Menge aufgestrichen, daß nach dem Trocknen eine Schicht von 20 µm verblieb. Nach Aufliegen einer Metallmaske wurde mit einem Warmluftstrom in der wärmeempfindlichen Schicht ein Bild erzeugt.

Beispiele 17 bis 20

Die nach den Beispielen 12 bis 15 hergestellten wärmeempfindlichen Papiere wurden in einem kleinen Thermodrucker beschrieben. Es wurden in allen Fällen einwandfreie Thermodrucke erhalten.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer auf einem Träger aufgetragenen wärmeempfindlichen Schicht, die eine farbbildende, normalerweise farblose oder nur gering gefärbte Substanz und einen Aktivator enthält, der unter Einwirkung von Wärme die Farbbildung der farbbildenden Substanz bewirkt, dadurch gekennzeichnet, daß in der wärmeempfindlichen Schicht als Aktivator ein Sulfonsäureester, insbesondere von einem sekundären Alkohol, enthalten ist.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivator ein Sulfonsäureester einer aromatischen Sulfonsäure enthalten ist.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivator ein Ester der Benzolsulfonsäure und/oder Toluolsulfonsäure enthalten ist.

5 4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivator ein Sulfonsäureester eines cycloaliphatischen Alkohols, insbesondere von Cyclohexanol, enthalten ist.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivator ein Sulfonsäureester eines sekundären gesättigten aliphatischen Alkohols mit 3 bis 12 C-Atomen enthalten ist.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivator der Toluolsulfonsäureester von Isopropanol, 2-Butanol, 2,3-Butandiol oder 2,5-Hexandiol enthalten ist.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wärmeempfindliche Schicht zusätzlich als Bindemittel ein filmbildendes Polymeres enthält.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat oder Polyvinylalkohol ist.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wärmeempfindliche Schicht weitere übliche Zusatzstoffe enthält.

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus gegebenenfalls mechanisch und/oder chemisch vorbehandelten oder mit einer Haftschrift versehenen Papieren, Kunststoff-Filmen oder -Folien, Metallen oder Glas besteht.

Claims

1. A heat-sensitive recording material comprising a heat-sensitive layer which is applied to a base and contains a color-producing substance, which is usually colorless or only slightly colored, and an activator which, under the action of heat, causes the color-producing substance to produce a coloration, wherein the heat-sensitive layer contains a sulfonic acid ester, in particular of a secondary alcohol, as the activator.

2. A heat-sensitive recording material as claimed in claim 1, which contains, as the activator, an ester of an aromatic sulfonic acid.

3. A heat-sensitive recording material as claimed in claim 2, which contains, as the activator, an ester of benzenesulfonic acid and/or an ester of toluenesulfonic acid.

4. A heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 3, which contains, as the activator, a sulfonate of a cycloaliphatic alcohol, particularly cyclohexanol.

5. A heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 3, which contains, as the activator, a sulfonate of a saturated secondary aliphatic alcohol of 3 to 12 carbon atoms.

6. A heat-sensitive recording material as claimed in claim 5, which contains, as the activator, isopropyl toluenesulfonate, but-2-yl toluenesulfonate, butane-2,3-diol toluenesulfonate or hexane-2,5-diol toluenesulfonate.

7. A heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the heat-sensitive layer additionally contains a film-forming polymer as the binder.

8. A heat-sensitive recording material as claimed in claim 7, wherein the binder is polystyrene, polyvinyl chloride, polymethyl methacrylate or polyvinyl alcohol.

9. A heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the heat-sensitive layer contains other conventional additives.

10. A heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 9, wherein the base consists of paper, plastic film or sheeting, metal or glass, which may or may not have been pretreated mechanically and/or chemically or provided with an adhesive layer.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement thermosensible, comprenant une couche thermosensible, appliquée sur un support, qui contient une substance chromogène normalement incolore ou très peu colorée et un activateur qui, sous l'effet de la chaleur, provoque la formation de couleur par la substance chromogène, caractérisé en ce que l'activateur contenu dans la couche thermosensible est un ester d'un acide sulfonique, en particulier d'un alcool secondaire.

2. Matériau d'enregistrement thermosensible suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'activateur est un ester d'un acide sulfonique aromatique.

3. Matériau d'enregistrement thermosensible suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'activateur est un ester de l'acide benzène-sulfonique ou/et de l'acide toluène-sulfonique.

4. Matériau d'enregistrement thermosensible suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'activateur est un ester d'un acide sulfonique et d'un alcool cycloaliphatique, notamment du cyclohexanol.

5

5. Matériau d'enregistrement thermosensible suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'activateur est un ester d'un acide sulfonique et d'un alcool aliphatique secondaire saturé en C₃ à C₁₂.

6. Matériau d'enregistrement thermosensible suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'activateur est l'ester de l'acide toluène-sulfonique de l'isopropanol, du butanol-2, du butane-diol-2,3, ou de l'hexane-diol-2,5.

10

7. Matériau d'enregistrement thermosensible suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche thermosensible contient en outre un polymère filmogène comme liant.

8. Matériau d'enregistrement thermosensible suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le liant est choisi parmi le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle), le poly(méthacrylate de méthyle) et le poly(alcool vinylique).

15

9. Matériau d'enregistrement thermosensible suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la couche thermosensible contient d'autres additifs usuels.

10. Matériau d'enregistrement thermosensible suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le support est constitué d'un papier, d'un film ou d'une pellicule en matière plastique, d'un métal ou de verre, ayant éventuellement été soumis à un pré-traitement mécanique ou/et chimique ou pourvu d'une couche d'adhérence.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65