

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84102807.9

51 Int. Cl.³: **B 41 M 5/26**

22 Anmeldetag: 14.03.84

30 Priorität: 15.03.83 JP 41436/83

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.10.84 Patentblatt 84/43

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

71 Anmelder: JUJO PAPER CO., LTD.
No. 4-1, Oji 1-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

72 Erfinder: Yamato, Noboru Central Research Laboratory
Jujo Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

72 Erfinder: Satake, Toshimi Central Research Laboratory
Jujo Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

72 Erfinder: Minami, Toshiaki Central Research Laboratory
Jujo Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

72 Erfinder: Fujimura, Fumio Central Research Laboratory
Jujo Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

74 Vertreter: Kinzebach, Werner, Dr.
Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach und Partner
Postfach 780
D-8000 München 43(DE)

54 Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

57 Es wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt beschrieben, das in der Farbbildungsschicht mindestens einen farblosen oder schwachfarbigen chromogenen Farbstoff und einen Phthalsäuremonoester einer bestimmten Formel enthält.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsblatt hat einen hohen Weißgrad, der im Laufe der Zeit weniger stark abnimmt, als üblicherweise beobachtet.

1

Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Auf-
zeichnungsblatt, das einen hohen Weißgrad hat, der auch über
5 längere Zeit besser als bisher erhalten bleibt.

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt erhält man im
allgemeinen dadurch, daß man auf die Oberfläche eines
Trägers, z.B. ein Papier oder einen Film usw. eine Be-
10 schichtungs- masse aufbringt, die durch Feinvermahlen und
Dispergieren eines farblosen chromogenen Stoffs und eines
Farbentwicklungsmaterials, z.B. eine phenolische Substanz,
Vermischen der erhaltenen Dispersionen miteinander und
Zugeben eines Bindemittels, Füllstoffs, Sensibilisierungsmittels,
15 Gleitmittels und anderer Hilfsmittel erhalten worden ist.

Bei Wärme- oder Hitzeeinwirkung erfolgt in der Beschichtung
augenblicklich eine chemische Umsetzung bei der eine
Farbe gebildet wird, Je nach Wahl der speziellen, farb-
20 losen chromogenen Stoffe lassen sich verschiedene klare
Farben erzeugen.

Mit zunehmender Verbreitung der wärmeempfindlichen Auf-
zeichnungstechnik wurden die schnelle Aufzeichnung und
die Verbesserung der Bildqualität, d.h. die Erhöhung der
25 Bildauflösung erforderlich.

Wenn zum Beispiel die von einem Thermokopf in einer
Aufzeichnungsvorrichtung abgegebene Wärmeenergie geringer
ist, soll das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt trotz-
dem eine ausreichende farbbildende Empfindlichkeit für
30 helle Aufzeichnungen bei geringer Wärmezufuhr vom Thermo-
kopf haben.

In der japanischen Patentpublikation Nr. 14039/1970 und
in anderen Veröffentlichungen sind viele Farbentwicklungsmittel
beschrieben. Ein besonders wirksames und bevorzugtes
Phenol ist 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A), das
unter anderem wegen seiner Stabilität, niedrigen Kosten,
Haltbarkeit im Handel, usw. jetzt üblicherweise

1 M/25 030

5 verwendet wird. 4,4'-Isopropylidendiphenol hat jedoch den Nachteil, daß es eine höhere Farbbildungstemperatur benötigt. Es eignet sich daher nicht gut für Aufzeichnungen, bei denen die gelieferte Wärmemenge gering ist und es können dabei leicht Schwierigkeiten wie Anhaften am Thermokopf, usw. entstehen.

10 Die Farbbildungstemperatur eines wärmeempfindlichen Blattes muß so beschaffen sein, daß der farblose chromogene Farbstoff oder eine organische Säure, wie ein Phenol, aufgrund der Wärmezufuhr geschmolzen oder flüssig wird. Falls beide
15 Farbbildungsmaterialien höhere Schmelzpunkte haben, wird eine Substanz mit einem niedrigeren Schmelzpunkt zugegeben. Dabei kann die Farbbildungsreaktion bei einer tieferen Temperatur auftreten, wenn eines der Farbbildungsmaterialien
20 infolge des Schmelzens dieser Substanz gelöst wird.

Deshalb ist in den japanischen Offenlegungsschriften Nr. 39139/1978, 26139/1978, 5636/1978, 11036/1978 usw.
25 vorgesehen, daß hitzeschmelzbare Substanzen mit einem niedrigen Schmelzpunkt, z.B. verschiedene Wachse, Fettsäureamide, alkylierte Bisphenole, substituierte Biphenylalkane, Cumarinverbindungen oder Diphenylamine, als
30 Sensibilisatoren oder Schmelzpunkterniedrigungsmittel zugegeben werden.

35 Wenn ein Sensibilisator vorhanden ist, kann die Farbbildungsreaktion erst stattfinden, wenn der Sensibilisator geschmolzen ist, so daß eine zur raschen dynamischen Aufzeichnung ausreichende thermische Ansprechbarkeit auf die geringe, in kurzen Zeitimpulsen gelieferte Wärmemenge,

M/25 030

1

nicht erzielbar ist.

5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt zu schaffen, das aufgrund einer vorteilhaften thermischen Ansprechbarkeit eine intensive, klare Aufzeichnung mit hoher Dichte bei rascher Aufzeichnung ermöglicht.

10

Außerdem soll das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt einen hohen Weißgrad haben, der auch über längere Zeit besser als bisher erhalten bleibt.

15

Darüberhinaus soll das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt bei Beschichtung eines dünnen Rohpapiers oder eines Films ein ausgezeichnetes Kopierpapier für eine thermische Kopiermaschine vom Infrarot- oder Strobeflasch-Typ ergeben.

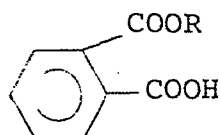
20

Schließlich soll bei dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt der Erfindung die Beschichtungsmenge erniedrigt und bei dessen Herstellung die Produktivität erhöht werden können.

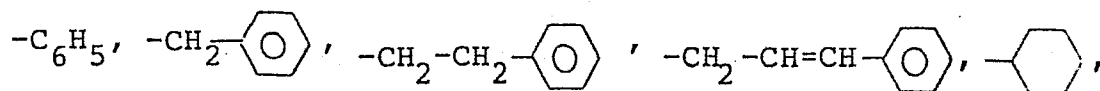
25

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, das als Farbentwicklungsmittel in der Farbbildungsschicht einen Phthalsäuremonoester der allgemeinen Formel

30



in der R für gesättigtes Alkyl mit 4 - 20 Kohlenstoffatomen,



35

$-C_6H_4-CH_3$, $-C_6H_4-C_2H_5$ oder $-CH_2-$  steht, wobei X Alkyl-, Halogen oder Alkoxy bedeutet, enthält.

1 M/25 030

Bisher verwendete Farbentwicklungsmittel sind phenolische Substanzen, wie Bisphenol A, p-Hydroxybenzoesäureester, usw. Als Farbentwicklungsmittel sind auch organische Carbonsäuren in der japanischen Patentpublikation 4160/1968, der japanischen Offenlegungsschrift 39139/1978, usw. beschrieben, sie werden aber wegen der ungenügenden Farbentwicklungsfähigkeit und des unstabilen Weißgrades des Hintergrundes nicht in der Praxis verwendet.

Die erfindungsgemäßen Phthalsäuremonoester haben ein viel besseres Farbentwicklungsvermögen und einen erheblich stabileren Weißgrad des Hintergrundes als die bekannten organischen Carbonsäuren.

Die Ursache für die besseren Effekte ist vielleicht darin zu sehen, daß eine von zwei Carboxylgruppen der Phthalsäure mit bestimmten Gruppen verestert ist, so daß eine wasser-unlösliche, sublimierbare Verbindung mit einem geeigneten Schmelzpunkt ($90 - 130^{\circ} \text{C}$) gebildet wird, und daß diese Ester-Gruppe die Acidität der benachbarten Carbonsäure so beeinflusst, daß geeignete Bedingungen für eine stabile und dichte Farbentwicklung des farblosen chromogenen Farbstoffs gegeben sind.

Typische Beispiele für die erfindungsgemäßen Phthalsäuremonoester sind Phthalsäuremonophenylester, Phthalsäuremonobenzylester, Phthalsäuremonocyclohexylester, Phthalsäuremonomethylphenylester, Phthalsäuremonoethylphenylester, Phthalsäuremonoalkylbenzylester, Phthalsäuremonohalogenbenzylester, Phthalsäuremonoalkoxybenzylester usw.

Die bei der Erfindung verwendeten Phthalsäuremonester können je nach Anwendungszweck und benötigten Eigenschaften allein oder in einer Mischung mit

M/25 030

organischen Säuren oder Phenolen, wie Bisphenol A (4,4'-Isopropylidendiphenol), p,p'- (1-Methyl- n-hexyliden) diphenol, p-Tertiärbutylphenol, p-Phenylphenol, p-Hydroxybenzoesäureester, Novolakttypphenolharz, 4-Hydroxy-1-methylsulfonylbenzol, 4-Hydroxy-1 -butyloxysulfonylbenzol usw. verwendet werden.

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

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-(N-Äthyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-(N-Äthyl-N-isoamyl) amino-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-6-methyl-7(ortho, para-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-anilinfluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-7-(meta-tri-fluor-methylanilino)fluoran (schwarz), 3-Dibutylamino-7-(ortho-chloranilino)-fluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-6-methylchlorfluoran (rot), 3-Diäthylamino-6-methylfluoran (rot), 3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran (orange), Kristallviolett-lacton (blau), 3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)4-azaphthalid (blau), 3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-7-azaphthalid (blau).

oo

Das oben erwähnte Farbentwicklungsmittel und der basische farblose chromogene Farbstoff 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, Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere usw., anorganische oder organische Füllstoffe, wie Kaolin, gebranntes Kaolin, Diatomeenerde, Talk, Titandioxyd, 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, Antischaummittel usw. Das gewünschte wärmeempfindliche Blatt wird erhalten, indem man diese Beschichtungsfarbe auf ein Papier oder auf verschiedene Filme aufträgt.

M/25 030

1

Die Menge des erfindungsgemäßen Phthalsäuremonobenzyl-
ester sowie Art und Menge der anderen Bestandteile, die je
nach dem gewünschten Effekt und der Eignung für Aufzeich-
5 nungszwecke gewählt werden, sind nicht besonders beschränkt.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, 3-10 Gewichtsteile
Phthalsäuremonoester, 1-20 Gewichtsteile eines Füllstoffs
pro 1 Gewichtsteil des chromogenen Farbstoffs und 10-20 Gew.
10 %, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, eines Bindemittels
zu verwenden.

15

20

25

30

35

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

Beispiel 1

Farbstoffdispersion A

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	2,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	4,6 Teile
Wasser	2,5 Teile

Farbentwicklungsmitteldispersion B

Farbentwicklungsmittel (siehe Tabelle 1)	6,0 Teile
Zinkstearat	0,5 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	30 Teile

Die Dispersionen A und B wurden getrennt zu einer Teilchengröße der festen Bestandteile von 3 μ m mittels einer Kugelmühle zermahlen und dann im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, um die wärmeempfindlichen Beschichtungsfarben zu erzeugen.

Farbstoffdispersion A	9,1 Teile
Farbentwicklungsmitteldispersion B	36,5 Teile
Kaolinton (50%ige wässrige Dispersion)	12 Teile

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 angegeben.

M/25 030

10

Tabelle 1

Farbentwicklungs- mittel	Hintergrund (1)		Bildddichte	
	sofort	nach einer Woche	statisch (2)	dynamisch (3)
Ausführungs- beispiele				
Phthalsäuremonobenzylester				
1-a	0,05	0,06	1,20	1,10
Phthalsäuremonophenylester				
1-b	0,06	0,07	1,14	1,01
Phthalsäuremethyphenylester				
1-c	0,06	0,07	1,10	1,00
Phthalsäuremethybenzylester				
1-d	0,06	0,08	1,13	1,02
Vergleichs- versuch				
Bisphenol A				
1-a	0,08	0,11	0,29	0,60

Anmerkungen zu Tabelle 1:

- (1) Die optische Dichte des Hintergrundes wurde mit einem Macbeth-Dichtemesser vom Typ RD-104 gemessen, wobei kleine Werte einem hohen Weißgrad entsprechen.
 - (2) Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden 5 Sekunden unter einem Druck von 10 g/cm^2 gegen eine auf 105°C erhitzte Platte gepreßt. Die optische Dichte des statischen Bildes wurde mit einem Macbeth-Dichtemesser vom Typ RD-104 gemessen, wobei größere Werte einer dunkleren Farbe entsprechen.
 - (3) Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden bei einer Pulsbreite von 0,7 Millisekunden unter Bedingung der Mode G III mit Hilfe einer Thermofaksimiliermaschine vom Typ CP-4800A, hergestellt von der Firma Toshiba Corporation, mit Aufzeichnungsbildern versehen, deren optische Dichten mit einem Macbeth-Dichtemesser vom Typ RD-104 bestimmt wurden.
- Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ergeben die erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiele 1-a bis 1-d ein Aufzeichnungsblatt mit einem guten Weißgrad und einer geringeren Verminderung des Weißgrads in Abhängigkeit von der Zeit, im Vergleich zum Blatt gemäß dem Vergleichsversuch 1-e, bei dem Bisphenol A verwendet wurde.

Die erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiele ergeben eine hohe dynamische Bilddichte bei der schnellen Aufzeichnung mit einer Faksimiliermaschine,

Von den erfindungsgemäßen Phthalsäuremonoestern hat Phthalsäuremonobenzylester außergewöhnliche Effekte.

Beispiel 2

Farbstoffdispersion A

3-(N-cyclohexyl-n-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran	2,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Hydroxyäthylcellulose	4,6 Teile
Wasser	2,5 Teile

Farbentwicklungsmitteldispersion B(1)

Phthalsäuremonobenzylester	6,0 Teile
Zinkstearat	0,5 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	30 Teile

Farbentwicklungsmitteldispersion B(2)

Bisphenol A	6,0 Teile
Stearinsäureamid	3,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	40 Teile

Die Dispersionen wurden getrennt mittels einer Reibungsmühle zu einer Dispersion vermahlen, bis die Teilchengröße 3 μm betrug. Dann wurden die Dispersionen im unten beschriebenen Verhältnis miteinander vermischt, um wärmeempfindliche Beschichtungsfarben zu erzeugen.

Wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter wurden wie im Beispiel 1 hergestellt.

Beschichtungs- farbe	Ausführungs- beispiel 2	Vergleichs- versuch
Dispersion A	9,1 Teile	9,1 Teile
Dispersion B	(1) 36,5 Teile	(2) 10 Teile
Aluminium- hydroxid 50%-ige wässrige Dispersion	10 Teile	10 Teile
Beschichtungs- menge	5,0 g/m ²	5,8 g/m ²

Die erhaltenen, eine schwarze Farbe bildenden, wärmempfindlichen Blätter wurden hinsichtlich ihrer Qualität und ihres Verhaltens wie im Beispiel 1 geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	Hintergrund		sta- tische Bild- dichte	dyna- mische Bild- dichte
	sofort	Lagerung bei hoher Luftfeuchtigkeit (1)		(2)
Ausführungs- beispiel 2	0,05	0,07	1,21	0,97
Vergleichs- beispiel 2	0,08	0,14	1,14	0,39

Anmerkungen:

- (1) Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden 24 Stunden bei 40°C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert und die optische Dichte des Hintergrundes wurde unter Verwendung eines Macbeth-Dichtemessers vom Typ RD-104 gemessen.
- (2) Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden bei einer Pulsbreite von 1,0 Millisekunden und einer Spannung von 17,66 V unter Verwendung einer Thermofaksimiliermaschine vom Typ FR-H, hergestellt von der Firma Matsushita Graphic Communication Systems, Inc., mit Aufzeichnungen versehen. Die aufgezeichnete Bilddichte wurde unter Verwendung eines Macbeth-Dichtemessers vom Typ RD-104 gemessen.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ergibt das erfindungsgemäße, wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt einen hohen Weißgrad des Hintergrundes und gute Haltbarkeit bei hoher Luftfeuchtigkeit im Vergleich mit dem Blatt des Vergleichsversuchs 2, bei dem Bisphenol A zusammen mit einem Sensibilisator eingesetzt wurde.

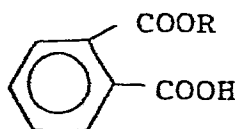
Das erfindungsgemäße, wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt weist eine erstaunlich hohe Bilddichte bei rascher Aufzeichnung mit einer Faksimiliermaschine im Vergleich zu dem Blatt des Vergleichsversuchs 2 auf.

M/25 030

Patentansprüche

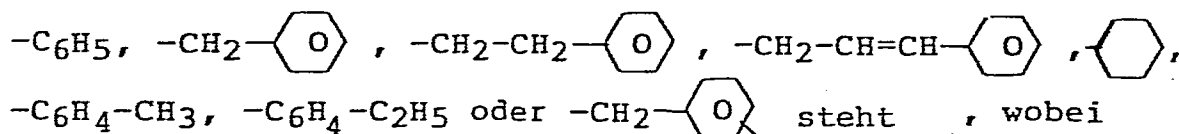
5

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt,
dadurch gekennzeichnet, daß es in der Farbbildungs-
schicht neben üblichen Additiven einen farblosen oder
schwachfarbigen chromogenen Farbstoff und einen Phthal-
säuremonoester der allgemeinen Formel



enthält, in der R gesättigtes Alkyl

mit 4-20 Kohlenstoffatomen,



X Alkyl, Halogen oder Alkoxy bedeutet:

2. Aufzeichnungsblatt, dadurch gekennzeichnet, daß als
Phthalsäuremonoester der Phthalsäuremonobenzylester
verwendet wird.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Phthalsäuremonoester
mindestens eine Verbindung aus der Gruppe: Phthalsäure-
monophenylester, Phthalsäuremonocyclohexylester,
Phthalsäuremonomethylphenylester, Phthalsäuremonoäthyl-
phenylester, Phthalsäuremonoalkylbenzylester, Phthal-
säuremonohalogenbenzylester und Phthalsäuremonoalkoxy-
benzylester, ist.

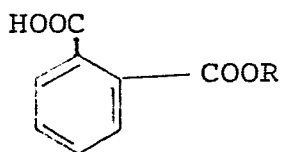
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach einem der
Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die
Farbentwicklungsschicht als Farbentwicklungsmittel zu-

M/25 030

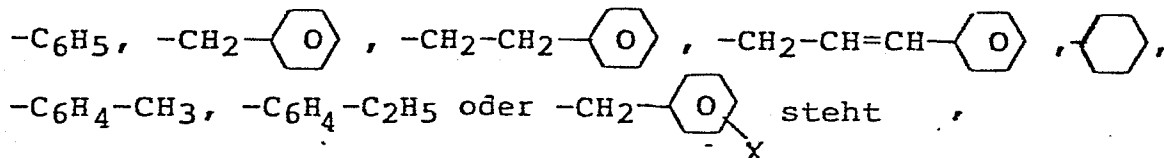
sätzlich mindestens eine Verbindung aus der Gruppe:
Phenol und andere organische Carbonsäuren, enthält.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht 3 - 10 Gewichtsteile Phthalsäuremonoester, 1-20 Gewichtsteile eines Füllstoffs pro 1 Gewichtsteil des chromogenen Farbstoffs und 10 - 20 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, eines Bindemittels enthält.

6. Verwendung von Phthalsäuremonoestern der allgemeinen Formel:



worin R für gesättigtes Alkyl mit 4 - 20 Kohlenstoffatomen,



und X Alkyl, Halogen oder Alkoxy bedeutet als Farbentwicklungsmittel für wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.