

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **84110091.0**

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **B 41 M 5/26**

22 Anmeldetag: **23.08.84**

30 Priorität: **24.08.83 JP 153083/83**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.04.85**  
**Patentblatt 85/17**

72 Erfinder: **Satake, Toshimi CENTRAL RESEARCH LABORATORY, JUJO PAPER CO., LTD 21-1, Oji 5-chome, Kita-ku Tokyo (JP)**  
Erfinder: **Kimura, Yoshihide CENTRAL RESEARCH LABORATORY, JUJO PAPER CO., LTD 21-1, Oji 5-chome, Kita-ku Tokyo (JP)**  
Erfinder: **Fujimura, Fumio CENTRAL RESEARCH LABORATORY, JUJO PAPER CO., LTD 21-1, Oji 5-chome, Kita-ku Tokyo (JP)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB**

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 einen basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoff und ein Farbwicklungsmittel und mindestens ein Metallderivat eines Phthalsäuremonoesters einer bestimmten Formel enthält. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsblatt weist eine überlegene Stabilität gegenüber Ölmaterien auf, wobei die gute Qualität der Aufzeichnung erhalten bleibt.

**EP 0 137 982 A1**

1

5

Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, das eine überlegene Stabilität des Farbbildes und des Weißgrades des Hintergrundes gegenüber Haaröl, Fett, Öl usw. hat.

10

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, bei dem eine in der Wärme stattfindende Farbreaktion zwischen einem basischen farblosen oder schwach gefärbten chromogenen Farbstoff und einem organischen Farbentwicklungsmittel, wie einer phenolischen Substanz oder einer organischen Säure, verwendet wird, ist in den japanischen Patentpublikationen Nr. 4160/1968 und 14039/1970, und in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. 27736/1973 beschrieben. Es findet vielfältige praktische Anwendung.

20

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

30

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.

35

1

Aufgrund seiner Funktion, als Informationsaufzeichnungspapier zu dienen, ist es andererseits 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 das Phänomen, daß die Bilddichte des verschmutzten Teils verringert wird oder das Bild verlöscht, und daß die Verschmutzung des Untergrundes eine Verfärbung hervorruft.

Die Ursache für dieses Phänomen ist nicht vollständig klar, man vermutet aber, daß die öligen Materialien die Farbbildungsschicht, die aus einem basischen farblosen chromogenen Farbstoff von feinen Teilchen und einem organischen Farbwirkungsmittel von feinen Teilchen besteht, oder das Farbbildungsreaktionsprodukt, das aus einem basischen farblosen chromogenen Farbstoff und einem organischen Farbwirkungsmittel gebildet wird, teilweise auflösen oder destabilisieren.

Wie schon erwähnt wurde, sind die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter, in denen 4-Hydroxybenzoesäureester oder 4-Hydroxyphthalsäurediester verwendet werden, im allgemeinen zufriedenstellend, aber in bezug auf die Stabilität gegenüber öligen Materialien den bisherigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblättern, in denen Bisphenolverbindungen als Farbwirkungsmittel verwendet werden, ein wenig unterlegen.

35

1

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt zu schaffen, bei dem das Aufzeichnungsbild gegenüber der Einwirkung ölig

5

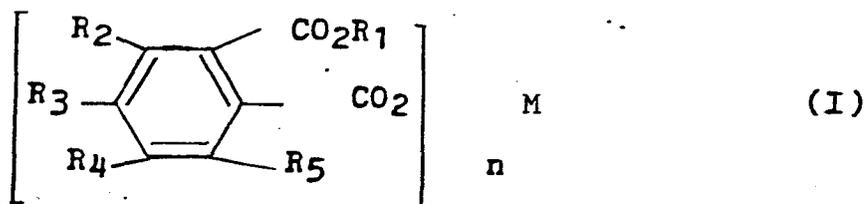
Materialien sehr stabil ist.

Diese Aufgabe wird bei einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt dadurch gelöst, daß es in der Farbbildungsschicht, in der ein basischer farbloser oder schwach farbiger chromogener Farbstoff und ein organisches Far

10

entwicklungsmittel verwendet werden, mindestens ein Metallsalz eines Phthalsäuremonoesters der allgemeinen Formel (I) enthält:

15

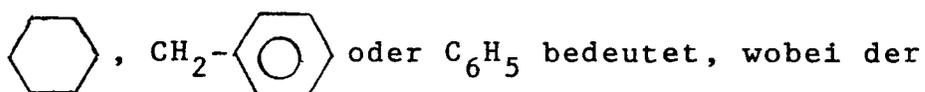


20

in der

$\text{R}_1$  einen geraden oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

25



Benzylrest durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ein Halogenatom oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann;

30

$\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  gleich oder verschieden sind und jeweils ein H-Atom, eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl- oder Sulfon

gruppe bedeuten;

35

M ein polyvalentes Metall bedeutet; und

n eine ganze Zahl von 2 oder 3 bedeutet.

1

Vorzugsweise bedeutet  $R_1$  eine  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  
iso- $C_3H_7$ , tert.- $C_4H_9$ ,  $C_5H_{11}$  oder  $C_6H_{13}$  Gruppe;  
5 wenn  $R_2$ ,  $R_3$  und/oder  $R_4$  eine Alkylgruppe bedeuten, dann  
ist dies vorzugsweise eine Methyl- oder Äthylgruppe. Wenn  
hier von Halogensubstituenten die Rede ist, dann sind  
dies vorzugsweise F, Cl und Br-Atome, insbesondere  
Cl-Atome.

- 10 Die Menge und die Art des Farbwicklungsmittels, das er-  
findungsgemäß verwendet wird, sind nicht besonders be-  
schränkt, aber die Effekte dieser Erfindung sind erheb-  
lich, wenn als Farbwicklungsmittel monophenolische  
4-Hydroxy-phenylverbindungen und/oder Phthalsäuremono-  
15 ester verwendet werden, da sie wesentlich zur Qualitäts-  
verbesserung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter  
beitragen; z.B. klare Aufzeichnung mit hoher Bildichte,  
kein Anhaften von Rückständen am Thermokopf, kein Kleben  
des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes am Thermokopf,  
20 überlegene Aufzeichnungseignung, geringere Farbbildung des  
Hintergrundes im Verlauf der Zeit, usw.

Beispiele für monophenolische 4-Hydroxyphenylverbindungen  
sind 4-Hydroxybenzoesäureester, beispielsweise 4-Hydroxy-  
25 benzoesäurepropylester, 4-Hydroxybenzoesäureisopropyl-  
ester, 4-Hydroxybenzoesäurebutylester, 4-Hydroxybenzoe-  
säureisobutylester, 4-Hydroxybenzoesäurebenzylester,  
4-Hydroxybenzoesäuremethylbenzylester, usw.; 4-Hydroxy-  
phthalsäurediester, beispielsweise 4-Hydroxyphthalsäure-  
30 dimethylester, 4-Hydroxy-phthalsäurediisopropylester,  
4-Hydroxyphthalsäuredibenzylester, 4-Hydroxyphthalsäure-  
dihexylester usw.; 4-Hydroxyacetophenon; p-Phenylphenol;  
Benzyl-4-hydroxyphenylacetat; p-Benzylphenol; 4-Hydroxy-  
phenyl-4'-n-sulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-n-butyloxyphenyl-  
35 sulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-n-hexyloxy-phenylsulfon,

1

4-Hydroxyphenyl-4'-n-octyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-n-decyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-n-dodecyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-benzyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-p-isopropylbenzyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'- $\beta$ -phenäthyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'- $\beta$ -äthoxyäthyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'- $\beta$ -butoxyäthyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'- $\beta$ -phenoxyäthyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-o-chlorbenzoyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'- $\beta$ -t-butylbenzoyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'- $\beta$ -t-octylbenzoyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-lauroyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-decanoyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-myristoyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-steary/oxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'- $\beta$ -phenoxypropionyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-hexadecylsulfonyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-decylsulfonyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-p-toluensulfonyloxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-p-isopropylbenzensulfon/oxyphenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-(4-p-t-butylphenoxybutyloxy)phenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-(4-p-t-Amylphenoxybutyloxy)phenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-(5-p-t-butylphenoxyamyloxy)phenylsulfon, 4-Hydroxyphenyl-4'-(6-p-t-butylphenoxyhexyloxy)phenylsulfon und dergleichen.

Typische Beispiele für Phthalsäuremonoester sind Phthalsäuremonophenylester, Phthalsäuremonobenzylester, Phthalsäuremonocyclohexylester, Phthalsäuremonomethylphenylester, Phthalsäuremonoäthylphenylester, Phthalsäuremonoalkylbenzyl-

1

ester, Phthalsäuremonohalogenbenzylester, Phthalsäuremonoalkoxybenzylester und dergleichen.

5

Solche Farbentwicklungsmittel sind in bezug auf die grundsätzlich erforderliche Qualität zufriedenstellend, sie haben aber den Nachteil, daß sie in bezug auf die Stabilität gegenüber öligen Materialien den Bis-phenolverbindungen, die bisher gewöhnlich verwendet wurden, ein wenig unterlegen sind.

10

Beispiele für Bisphenolverbindungen sind 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A), 4,4' (1-Methyl-n-hexyliden)diphenol, 4,4'-Cyclohexylidendiphenol, 4,4'-Thiobis-4-tert.-Butyl-3-methylphenol und dergleichen. Diese Farbentwicklungsmittel, die in Kombination verwendet werden, sind in bezug auf die Stabilität gegenüber öligen Materialien nicht befriedigend.

20

Die oben erwähnte Stabilität gegenüber öligen Materialien wird bei zusätzlicher Verwendung der erfindungsgemäßen Metallsalze der Phthalsäuremonoester der allgemeinen Formel I in großem Maße verbessert.

25

Für die Erfindung sind viele farblose oder schwach farbige chromogene Farbstoffe brauchbar, sie sind nicht besonders beschränkt.

30

Typische Beispiele für farblose chromogene Fluoranfarbstoffe sind:

35

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-(N-Äthyl-para-toluidino)-6-methyl-7-anilinofluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-6-methyl-7-(ortho, paradimethylanilino)-fluoran (schwarz), 3-Pyrolidino-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-(metha-trifluormethylanilino)-fluoran (schwarz), 3-Diäthylamino-6-methylchlorfluoran (rot), 3-Diäthylamino-6-methylfluoran (rot), 3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran (orange).

Die folgenden, eine schwarze Farbe entwickelnden Fluoranfarbstoffe ergeben ein wärmeempfindliches

Aufzeichnungsblatt mit ein wenig geringer Bilddichte:

3-Diäthylamino-6-methyl-(para-chloranilino)fluoran, 3-Diäthylamino-7-(ortho-chloranilino)fluoran, 3-(N-äthyl-para-toluidino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-(ortho-chloranilino)fluoran, 3-(N-äthyl-isoamyl)-6-methyl-anilinofluoran usw.

Aber dieser Nachteil wird durch Zugabe der erfindungsgemäßen Metallsalze der Phthalsäuremonoester verbessert, wobei die Bilddichte erhöht wird.

Außer den Fluoranfarbstoffen können erfindungsgemäß auch andere basische farblose chromogene Farbstoffe verwendet

werden. Solche basischen farblosen Farbstoffe sind beispielsweise: Kristallviolett-Lacton, Methylviolett-Lacton, 3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)4-azaphtalid, 3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-7-azaphtalid und dergleichen. Bei solchen basischen farblosen Farbstoffen tritt bei Verwendung der monophenolischen 4-Hydroxyphenylverbindungen oder Phthalsäuremonoester als Farbentwicklungsmittel ein Thermochromie-Phänomen auf, bei dem das Farbbild sofort oder langsam verlöscht. Daher kann man bei wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblättern diese Farbstoffe nicht verwenden. Es wurde aber gefunden, daß dieses Thermochromie-Phänomen durch Verwendung der erfindungsgemäßen Metallsalze der Phthalsäuremonoester als Stabilisator beseitigt wird, wodurch man die obigen basischen farblosen Farbstoffe verwenden kann.

Typische Beispiele für erfindungsgemäße Metallsalze der Phthalsäuremonoester der allgemeinen Formel I sind Metallsalze von Phthalsäuremonophenylester, Phthalsäuremonobenzylester, Phthalsäuremonocyclohexylester, Phthalsäuremonomethylphenylester, Phthalsäuremonophenylester, Phthalsäuremonoalkylbenzylester, Phthalsäuremonohalogen-

benzylester, Phthalsäuremonoalkoxybenzylester, 4-Methylphthalsäuremonobenzylester, 3-Methylphthalsäuremonobenzylester, 5-Methylphthalsäuremonobenzylester, 4-Methylphthalsäuremonocyclohexylester, 3-Methylphthalsäuremonocyclohexylester, 5-Methylphthalsäuremonocyclohexylester und dergleichen, vorzugsweise Metallsalze von Phthalsäuremonobenzylester und Phthalsäuremonocyclohexylester.

Als Metalle seien z.B. polyvalente Metalle, wie Zink, Calcium, Magnesium, Barium und Blei, vorzugsweise Zink, Calcium und Magnesium angegeben.

Diese Stabilisatoren können einzeln oder in Mischung verwendet werden.

Das oben erwähnte organische Farbentwicklungsmittel, der oben erwähnte organische farblose chromogene Farbstoff und das Metallsalzderivat des Phthalsäuremonoesters werden mittels einer Mahlvorrichtung wie Kugelmühle, Reibemühle, 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, Aluminiumhydroxid 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.

Die Menge der erfindungsgemäßen Metallsalzderivate des Phthalsäuremonoesters 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 8 Gew.-Teile des Metallsalzderivates des Phthalsäuremonoesters und 1 bis 20 Gew.-Teile Füllstoff, bezogen auf 1 Gew.-Teil des basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoffes zu

verwenden, und 10 bis 25 Gew.-Teile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu verwenden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Als Abkürzung für "Gewichtsteile" wird "Teile" verwendet.

#### Beispiel I

##### Lösung A (Farbstoffdispersion):

3-Diäthylamino-6-methyl-(para-chloranilino)fluoran

1,5 Teile

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

3,4 Teile

Wasser

1,9 Teile

##### Lösung B (Dispersion eines Farbentwicklungsmittels):

p-Hydroxylbenzoesäurebenzylester

6,0 Teile

Zinkstearat

1,5 Teile

10%-ige Lösung von Polyvinylalkohol

18,8 Teile

Wasser

11,2 Teile

Lösung C (Dispersion von Stabilisatoren)

Jeder Stabilisator in der Tabelle 2

1,0 Teil

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

2,5 Teile

Wasser

1,5 Teile

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

Die Lösungen wurden dann im Verhältnis der Tabelle I miteinander vermischt; man erhält dabei wärmeempfindliche Beschichtungsfarben.

Tabelle I. Zusammensetzung der Beschichtungsfarben im Beispiel I.

	Erfindungs- gemäße Bei- spiele (1-6)	Vergleichs- Versuch (1)	V.V (2-12)	V.V (13-14)
Lösung A (Farbstoffdis- persion)	6,8 Teile	6,8 T.	6,8 T.	6,8 T.
Lösung B (Dispersion des Farbentwick- lungsmittels)	37,5 Teile	37,5 T.	37,5 T.	--
Lösung C (Stabilisator-				

dispersion)	5 Teile	--	5 T.	5 T.
50%-ige wässrige Dispersion von Calciumcarbonat	20 Teile	20 T.	20 T.	20 T.

Diese Beschichtungsfarben wurden in einer Beschichtungsmenge von  $6,0 \text{ g/m}^2$  auf ein Basispapier mit einem Gewicht von  $50 \text{ g/m}^2$  aufgetragen, getrocknet und superkalandriert, um eine Glätte von 200 bis 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. Prüfungsergebnisse des Beispiels 1.

Stabilisator :	Bildichte (1)		Weißgrad des Hintergrundes (4)			
	Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung mit Öl (2)	Rest- prozent (%) (3)	Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung mit Öl (5)	Nach- Behand- lung bei 600 C und 45% RH (6)
Erfindungsgemäße Beispiele						
1 Bleiderivat von Phthal- säuremonobenzylester	1,07	0,80	74,8	0,07	0,08	0,11
2 Zinkderivat von Phthal- säuremonobenzylester	1,18	1,10	93,2	0,08	0,09	0,12
3 Magnesiumderivat von Phthalsäuremonobenzylester	1,10	0,81	73,6	0,07	0,08	0,12
4 Calciumderivat von Phthal- säuremonobenzylester	1,12	0,85	75,9	0,08	0,08	0,12
5 Bleiderivat von Phthal- säuremonohexylester	1,10	0,82	74,6	0,08	0,09	0,12
6 Zinkderivat von Phthal- säuremonocyclohexylester	1,17	1,09	93,2	0,08	0,09	0,11

Fortsetzung Tabelle 2

Stabilisator

Vergleichsbeispiele

	Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung mit Öl	Rest- prozent (%)	Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung mit Öl	Nach- Behand- lung bei 600 C und 45% RH
1 kein	1,11	0,17	15,3	0,08	0,09	0,09
2 Stearinsäure	1,12	0,15	13,4	0,08	0,09	0,11
3 Zinkstearat	1,10	0,17	15,5	0,07	0,09	0,10
4 Calciumstearat	1,07	0,16	15,0	0,07	0,09	0,11
5 Terephthalsäure	1,06	0,16	15,1	0,09	0,11	0,20
6 Zinkterephthalat	1,16	0,20	19,1	0,08	0,12	0,11
7 Benzoesäure	1,08	0,18	16,7	0,15	0,14	0,30
8 Zinkbenzoat	1,10	0,60	54,5	0,08	0,15	0,36
9 Calciumbenzoat	1,09	0,54	49,5	0,07	0,14	0,32
10 t-Butylbenzoesäure	1,09	0,19	17,4	0,13	0,10	0,29
11 p-Methylbenzoesäure	1,07	0,19	17,8	0,14	0,10	0,28
12 o-Benzoylbenzoesäure	1,08	0,20	18,5	0,15	0,09	0,33
13 Zinkderivat von Phthal- säuremonobenzylester	0,20	0,18	90,0	0,07	0,08	0,10
14 Zinkderivat von Phthal- säuremonocyclohexylester	0,21	0,19	90,5	0,07	0,08	0,09

Wie in der Tabelle 1 gezeigt wurde, enthalten die Vergleichsversuche Nr. 13 und 14 keine Farbentwicklungsmittel.

Anmerkungen:

(1.) Bilddichte: Der Voll-Maskendruck wird unter Bedingung der GIII-Mode mit einer Faksimiliermaschine CP 6000, hergestellt von TOSHIBA CORPORATION, aufgezeichnet und mit einem Macbeth-Dichtmesser (Typ RD-104, Verwendung des Amber-Filters, unten unter gleichen Bedingungen gemessen) bestimmt.

(2.) Bilddichte nach der Behandlung mit Öl: Man nimmt Rizinusöl mit einer Injektions-Spritze auf. Ein Tropfen Rizinusöl (0,8 mg) wird aus der Nadel gedrückt, auf einer Fläche von 40 cm<sup>2</sup> ausgebreitet und mit einem Gummistempel (1 cm x 1,5 cm) auf die Aufzeichnungs-Oberfläche bei der obigen Messung (1) übertragen. Die Bilddichte des behandelten Teils wird nach 7-tägigem Stehenlassen mit einem Macbeth-Dichtmesser gemessen.

(3.) Restprozent der Bilddichte

Restprozent der Bilddichte

$$= \frac{\text{Bilddichte nach der Behandlung mit Öl}}{\text{Bilddichte vor der Behandlung}} \times 100 (\%)$$

(4.) Weißgrad des Hintergrundes

Bilddichte des nicht-aufgezeichneten Teils wird mit einem

Macbeth-Dichtmesser gemessen.

(5.) Weißgrad des Hintergrundes nach der Behandlung mit Öl  
Das Rizinusöl wird in der gleichen Weise wie bei der obigen  
Messung (2.) auf den nicht gezeichneten Teil übertragen. Die  
Bildichte des behandelten Teils wird nach 3-tägigem Stehen-  
lassen mit einem Macbeth-Dichtmesser gemessen.

(6.) Weißgrad des Hintergrundes nach der Behandlung bei 60°C  
und 45% relativer Luftfeuchtigkeit.

Die Bildichte des nicht aufgezeichneten Teils wird 24 Stun-  
den lang unter starken Bedingungen von 60°C und 45% relati-  
ver Luftfeuchtigkeit stehengelassen und dann mit einem Macbeth-  
Dichtmesser gemessen.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, ergaben die erfin-  
dungsgemäßen Beispiele, bei denen Metallderivate von Phthal-  
säuremonoester als Stabilisator verwendet wurden, sogar bei  
7-tägigem Stehenlassen nach der Verschmutzung mit Rizinusöl  
ein sehr gutes Aufzeichnungsbild, d.h. es wurde eine gute Stabi-  
lisierung erzielt, die in einer Restbildichte von mehr als 70 % zum  
zum Ausdruck kommt. Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Beispiele, bei  
denen das Zinksalz als Metallsalz der erfindungsgemäßen Stabili-  
satoren verwendet wird, eine hohe Restbildichte sogar bei  
der Verschmutzung mit Öl auf.

**Beispiel 2.**

Es wurde eine andere Lösung B, bei der die gleiche Menge 4-Hydroxyphthalsäuremonobenzylester anstatt des 4-Hydroxybenzoesäurebenzylesters in der Lösung B (Farbentwicklungsmitteledispersion) des Beispiels 1. verwendet wurde, vorbereitet und mit Calciumcarbonat-Dispersion und den Lösungen A und C im Gewichtsverhältnis der Tabelle 3 vermischt.

Tabelle 3. Zusammensetzungen der Beschichtungsfarben im  
Beispiel 2

	Erfindungsge- mäße Beispiele (7 bis 12)	Vergleichs- versuch (15)	Vergleichs- versuche (16 bis 26)
Lösung A (Farbstoff- dispersion)	4,5 Teile	4,5 Teile	4,5 Teile
Lösung B (Dispersion des Farbentwicklungs- mittels)	9 Teile	9 Teile	9 Teile
Lösung C (Dispersion des Stabilisators)	5 Teile	--	5 Teile
50%-ige wässrige Dispersion von Calciumcarbonat	20 Teile	20 Teile	20 Teile

Die Prüfungsergebnisse über die Qualität und Eignung der eine schwarze Farbe entwickelnden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter, die in gleicher Weise wie im Beispiel 1 unter Verwendung jeder obigen Dispersion hergestellt wurden, werden in der Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4 Prüfungsergebnisse des Beispiels 2.

## Stabilisator

Erfindungsgemäße Beispiele	Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung mit Öl	Rest- prozent (%)	Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung mit Öl	Nach- Behand- lung bei 60° C und 45% RH
7. Bleiderivat von Phthal- säuremonobenzylester	1,12	0,91	81,3	0,08	0,09	0,09
8. Zinkderivat von Phthal- säuremonobenzylester	1,19	1,09	91,6	0,08	0,09	0,11
9. Magnesiumderivat von Phthalsäuremono- benzylester	1,13	0,86	76,1	0,07	0,09	0,12
10. Calciumderivat von Phthalsäuremono- benzylester	1,14	0,85	74,6	0,07	0,08	0,12
11. Bleiderivat von Phthal- säuremonocyclohexylester	1,11	0,95	85,6	0,08	0,09	0,11
12. Zinkderivat von Phthal- säuremonocyclohexylester	1,12	1,02	91,1	0,09	0,09	0,12
Vergleichsbeispiele						
15 kein	1,09	0,16	14,7	0,07	0,08	0,10
16 Stearinsäure	1,10	0,14	12,7	0,08	0,11	0,11
17 Zinkstearat	1,09	0,17	15,6	0,08	0,08	0,09
18 Calciumstearate	1,05	0,14	13,3	0,08	0,09	0,11

Fortsetzung Tabelle 4

Stabilisator

	Vor Behand- lung	Nach Behand- lung mit Öl	Rest- prozent (%)	Vor Behand- lung	Nach Behand- lung mit Öl	Nach Behand- lung bei 600 C und 45% RH
19 Terephthalsäure	1,04	0,10	9,6	0,10	0,14	0,28
20 Zinkterephthalat	1,10	0,18	16,4	0,10	0,13	0,20
21 Benzoesäure	1,06	0,17	16,0	0,14	0,16	0,28
22 Zinkbenzoat	1,08	0,61	56,5	0,09	0,17	0,38
23 Calciumbenzoat	1,07	0,50	46,7	0,08	0,16	0,37
24 t-Butylbenzoesäure	1,06	0,18	17,0	0,14	0,11	0,30
25 p-Methylbenzoesäure	1,06	0,18	17,0	0,13	0,11	0,31
26 o-Benzoylbenzoesäure	1,05	0,17	16,2	0,16	0,10	0,30

Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen Stabilisatoren sogar bei Verwendung von Phthalsäuremonobenzylester als Farbentwicklungsmittel überlegene Effekte auf.

### Beispiel 3

#### Lösung A (Farbstoffdispersion):

3-(n-Äthyl-n-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran

1,5 Teile

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

3,4 Teile

Wasser

1,9 Teile

#### Lösung B (Dispersion eines Farbentwicklungsmittels):

Jedes Farbentwicklungsmittel in Tabelle 5

6,0 Teile

p-Benzyloxybenzoesäurebenzylester

3,0 Teile

Zinkstearat

1,5 Teile

10%-ige Lösung von Polyvinylalkohol

26,3 Teile

Wasser

15,7 Teile

Lösung C (Dispersion von Stabilisatoren)

Zinkderivat von Phthalsäuremonobenzylester

1,0 Teil

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

2,5 Teile

Wasser

1,5 Teile

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

Die Lösungen wurden dann gemäß den Verhältnisangaben der folgenden Tabelle miteinander vermischt; man erhält dabei wärmeempfindliche Beschichtungsfarben.

Tabelle I. Zusammensetzung der Beschichtungsfarben im  
Beispiel I.

	Erfindungs- gemäße Bei- spiele (13-16)	Vergleichs- Versuch (27-30)
Lösung A (Farbstoffdis- persion)	6,8 Teile	6,8 T.
Lösung B (Dispersion des Farbentwick- lungsmittels)	52,5 Teile	52,5 T.
Lösung C (Stabilisator- dispersion)	6,0 Teile	--
50%-ige wässrige Dispersion von Calciumcarbonat	20 Teile	20 T.

Die Prüfungsergebnisse über die Qualität und Eignung der  
eine schwarze Farbe entwickelnden wärmeempfindlichen Auf-  
zeichnungsblätter, die in gleicher Weise wie im Beispiel 1  
unter Verwendung jeder obigen Dispersion hergestellt wurden,  
sind in der Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 5. Prüfungsergebnisse des Beispiels 3.

Farbentwicklungsmittel	Bilddichte		Rest- prozent (%)	Weißgrad des Hintergrundes	
	Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung mit Öl		Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung mit Öl
<b>Erfindungsgemäße Beispiele</b>					
13 4-Hydroxybenzoesäure- benzylester	1,20	1,10	92	0,08	0,09
14 Phthalsäuremonobenzylester	1,18	1,09	92	0,08	0,09
15 Bisphenol A	1,06	0,80	75	0,09	0,10
16 Bis-(4-hydroxy-3-tert- butyl-6-methylphenyl) sulfid	1,02	0,82	80	0,09	0,10
<b>Vergleichsbeispiele</b>					
27 4-Hydroxybenzoesäure- benzylester	1,18	0,26	22	0,08	0,08
28 Phthalsäuremonobenzylester	1,16	0,25	22	0,08	0,08
29 Bisphenol A	1,00	0,30	30	0,08	0,08
30 Bis-(4-hydroxy-3-tert- butyl-6-methylphenyl) sulfid	1,01	0,60	59	0,08	0,09

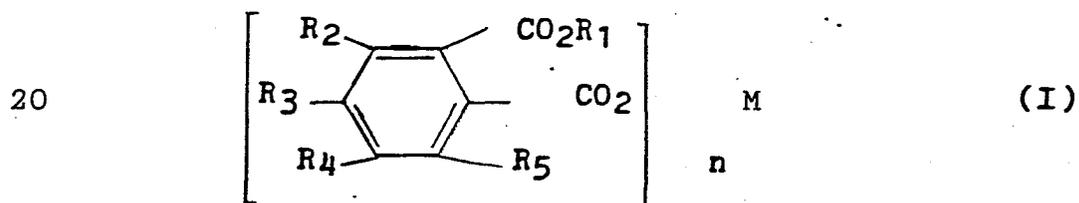
Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, weist das Zinkderivat der Phthalsäuremonoester eine überlegene Stabilität des Aufzeichnungsbildes auf, insbesondere eine erheblich überlegene Stabilität des Aufzeichnungsbildes bei Verwendung von 4-Hydroxybenzoesäureester oder Phthalsäuremonoester als Farbentwicklungsmittel.

1

5

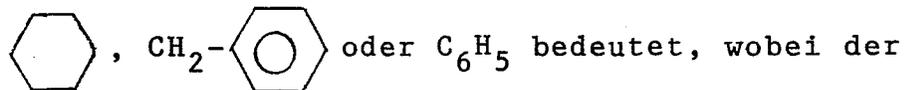
P a t e n t a n s p r ü c h e

- 10 1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit einer Farb-  
 bildungsschicht, die einen basischen farblosen oder  
 schwach farbigen chromogenen Farbstoff und ein organi-  
 sches Farbentwicklungsmittel enthält,  
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
 15 daß das Farbentwicklungsmittel mindestens  
 ein Metallsalz eines Phthalsäuremonoesters der allge-  
 gemeinen Formel (I) enthält:



in der

- 25  $\text{R}_1$  einen geraden oder verzweigten Alkylrest mit  
 1 bis 6 C-Atomen,



- 30 Benzylrest durch einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,  
 ein Halogenatom oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4  
 C-Atomen substituiert sein kann;

- 35  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  gleich oder verschieden sind und je-  
 weils ein H-Atom, eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl- oder Sulfon-  
 gruppe bedeuten;

1

M ein polyvalentes Metall bedeutet; und

5

n eine ganze Zahl von 2 oder 3 bedeutet.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Metallsalz des Phthalsäuremonoesters mindestens ein Metallsalz des Phthalsäuremonobenzylesters und/oder des Phthalsäuremonohexylesters ist.
- 10
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß M in der allgemeinen Formel (I) mindestens ein Metall aus der Gruppe Zink, Calcium und Magnesium ist.
- 15
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Farentwicklungsmittel mindestens eine Substanz aus der Gruppe der monophenolischen 4-Hydroxylphenylverbindungen und der Phthalsäuremonoester ist.
- 20
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbbildungsschicht 3-10 Gewichtsteile des organischen Farentwicklungsmittels, 1-8 Gewichtsteile des Metallsalzderivates des Phthalsäuremonoesters, 1-20 Gewichtsteile Füllstoff, bezogen auf den genannten chromogenen Farbstoff und 10-25 Gewichtsteile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, enthält.
- 30

35

1

6. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen  
Aufzeichnungsblattes gemäß einem der Ansprüche 1 - 5,  
5 wobei man auf die Oberfläche eines Trägers eine Be-  
schichtung aufträgt, die durch Einzel-Feinvermahlung  
und Feindispersierung eines farblosen chromogenen  
Farbstoffs und eines Farbwicklungsmaterials,  
anschließendes Vermischen der erhaltenen Dispersionen  
10 und Zugabe von Bindemitteln, Füllstoffen, Sensibili-  
sierungsmitteln, Gleitmitteln und anderer Hilfsmittel  
erhältlich ist, dadurch gekennzeichnet, daß man in die  
Beschichtungsmasse zusätzlich ein Metallsalzderivat  
des Phthalsäuremonoesters der allgemeinen Formel I  
15 nach einem der Ansprüche 1 bis 3 einbringt.

7. Verwendung mindestens einer Verbindung der allgemeinen  
Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Zusatz  
zu Beschichtungsmassen für wärmeempfindliche Auf-  
20 zeichnungsmaterialien.

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

0137982  
Nummer der Anmeldung

EP 84 11 0091

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 243 830 (AGFA-GEVAERT) * Ansprüche *	1	B 41 M .5/26
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 41 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-11-1984	Prüfer MALHERBE Y.J.M.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPA Form 1503, 03/82