

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
08.11.89

⑤① Int. Cl.⁴: **B 41 M 5/26**

②① Anmeldenummer: **85110455.4**

②② Anmeldetag: **20.08.85**

⑤④ Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

③① Priorität: **23.08.84 JP 175374/84**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.03.86 Patentblatt 86/10

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.11.89 Patentblatt 89/45

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 236 465
DE-A- 3 415 331
GB-A- 2 112 156

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑦③ Patentinhaber: **JUJO PAPER CO., LTD., No. 4-1, Oji 1-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)**
Erfinder: **Minami, Toshiaki Central Research Laboratory, JUJO PAPER Co. Ltd. 21-1, Oji 5-chome, Kita-ku Tokyo (JP)**
Erfinder: **Maruyama, Kazuo 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)**

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

EP 0 173 232 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 Aufzeichnungsblatt, das für klare intensive Aufzeichnungen bei hoher Geschwindigkeit geeignet ist und eine überlegene Lagerbeständigkeit hat.

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird im allgemeinen hergestellt, indem man auf die Oberfläche eines Trägers, wie Papier, Film usw., eine Beschichtungsmasse aufbringt, die durch Feinvermahlen und Dispergieren eines farblosen chromogenen Stoffes und eines Farbentwicklungsmaterials, z.B. wie einer phenolischen Substanz, Vermischen der erhaltenen Dispersionen miteinander und Zugeben eines Bindemittels, Füllstoffs, Sensibilisierungsmittels, Gleitmittels und anderer Hilfsmittel erhalten worden ist.

Durch Wärme- oder Hitzeeinwirkung erfolgt in der Beschichtung augenblicklich eine chemische Umsetzung unter Farbbildung. Je nach Wahl der spezifischen, farblosen, chromogenen Stoffe lassen sich verschiedene klare Farben erhalten.

Viele Farbbildungsmittel für wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter sind in der japanischen Patentpublikation Nr. 14039/1970 und in anderen Veröffentlichungen beschrieben.

4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A) wird wegen seiner Stabilität, niedrigen Kosten, Erhältlichkeit im Handel, usw. jetzt üblicherweise verwendet. Bisphenol A weist jedoch als Nachteil eine höhere Farbbildungstemperatur auf.

Daher ist eine ausreichende thermische Ansprechbarkeit auf eine geringe Wärmemenge nicht erreichbar. Weiter gibt es Schwierigkeiten wie Ankleben des Papiers am Thermokopf, usw.

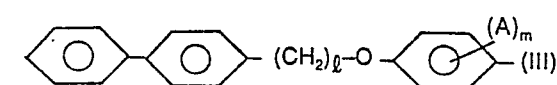
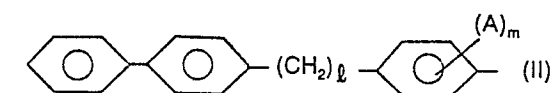
In letzter Zeit werden von einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt hohe Aufzeichnungsgeschwindigkeit und ein überlegenes Bild verlangt. Deshalb hat in der JP-OS 144193/1981 die Anmelderin beschrieben, daß bei der kombinierten Verwendung von einem Fluoranfarbstoff und p-Hydroxybenzoesäurebenzylester als Farbentwicklungsmittel ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit überlegener dynamischer Bilddichte und hoher Empfindlichkeit leicht erhalten werden kann.

Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter unter Verwendung von p-Hydroxybenzoesäurebenzylester als Farbentwicklungsmittel haben jedoch in bezug auf die Stabilität des Bildes die Nachteile, daß die Dichte des bei der Wärmezufuhr entstandenen Bildes im Lauf der Zeit abnimmt, und daß der bei der Wärmezufuhr geschmolzene p-Hydroxybenzoesäurebenzylester mit der Zeit umkristallisiert, wobei sich weiße Kristalle bilden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt zu schaffen, das eine überlegene Stabilität des Bildes aufweist, (d.h. ein stabiles Aufzeichnungsbild bei langer Aufbewahrung) bei dem insbesondere weder Entfärbung des Bildes unter hoher Luftfeuchtigkeit, hoher Temperatur usw. noch Verfärbung des Hintergrundes erfolgen.

Diese Aufgabe wird bei dem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapier dadurch gelöst, daß es in der Farbbildungsschicht sowohl 4-Isopropyl-4'-hydroxydiphenylsulfon der nachfolgenden Formel (I) als organisches Farbentwicklungsmittel wie auch mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Substanzen der nachfolgenden allgemeinen Formeln (II) oder (III) als Sensibilisator enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit einer Farbbildungsschicht, die einen basischen farblosen oder schwachfarbigen chromogenen Farbstoff und ein organisches Farbentwicklungsmittel enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Farbbildungsschicht als organisches Farbentwicklungsmittel 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon der nachstehenden Formel (I) und als Sensibilisator mindestens eine Substanz enthält, die aus der Gruppe der Substanzen der nachstehenden allgemeinen Formeln (II) und (III) ausgewählt wird:



worin A ein H- oder Halogenatom, eine NO₂, niedere Alkyl-, niedere Alkoxy- oder Hydroxylgruppe bedeutet; l eine ganze Zahl 1 bis 5 bedeutet; und m eine ganze Zahl 0 bis 3 bedeutet.

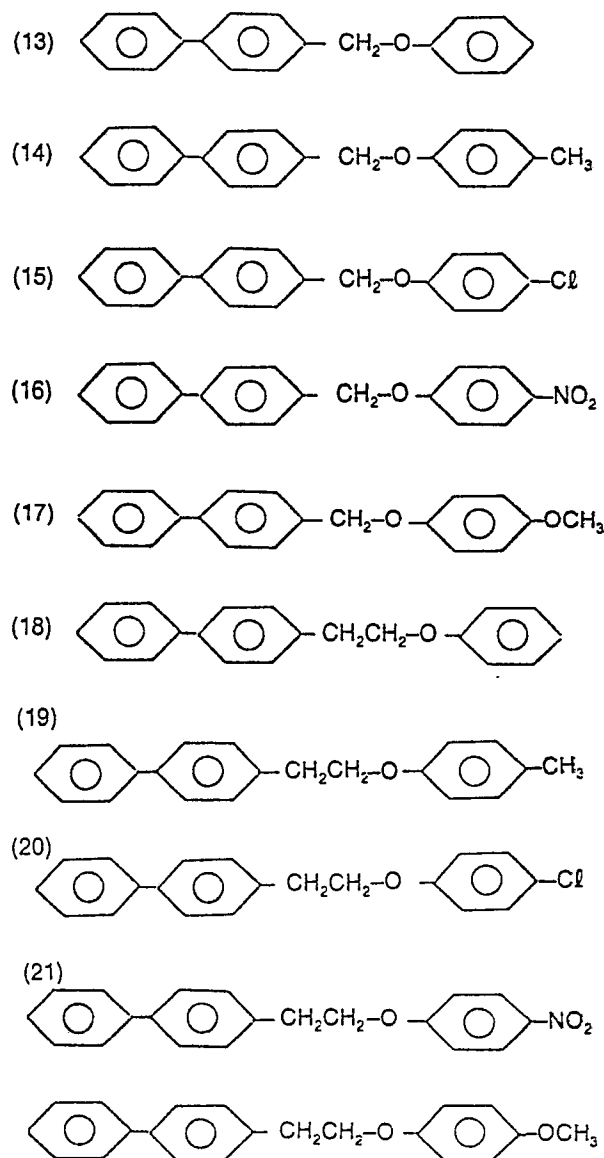
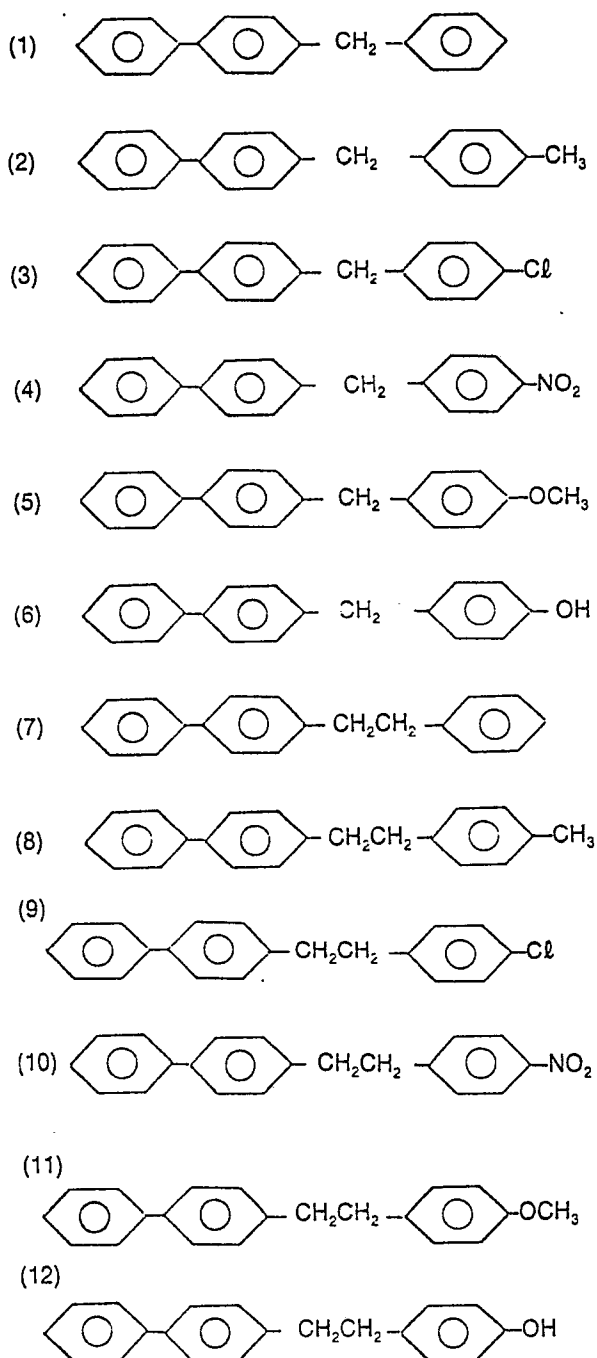
In den allgemeinen Formeln (II) und (III) hat die niedere Alkyl- oder niedere Alkoxygruppe (A) üblicherweise 1 bis 5 Kohlenstoffatome. Beispiele für niedere Alkylgruppen sind die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl- und tert.-Butylgruppe. Beispiele für niedere Alkoxygruppen sind die Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, sek.-Butoxy- und tert.-Butoxygruppe.

Das 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als erfindungsgemäßes organisches Farbentwicklungsmittel hat einen Schmelzpunkt von 129–130 °C. Bei der kombinierten Verwendung des erfindungsgemäßen organischen Farbentwicklungsmittels mit einem bekannten Sensibilisator, beispielsweise Stearinsäureamid, p-Benzoyloxybenzoesäurebenzylester, Dibenzylterephthalat, Di-p-tolylcarbonat, usw., ist es schwierig, eine verbesserte dynamische Bilddichte zu erhalten.

Die Verwendung von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel zusammen mit den Sensibilisatorsubstanzen der Formel (II) oder (III) führt zur Stabilisierung und Verbesserung von wärmeempfindlichem Aufzeichnungsmaterial.

So ist eine verbesserte dynamische Bilddichte zu beobachten. Die Ursache dafür läßt sich darauf zurückführen, daß das 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel eine große Lösungsdiffusionsgeschwindigkeit und sehr große Löslichkeit in dem erfindungsgemäßen Sensibilisator hat, nämlich daß der Sensibilisator der allgemeinen Formeln (II) oder (III) ein großes Lösungsvermögen für 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon aufweist. Der erfindungsgemäße Sensibilisator weist auch ein großes Lösungsvermögen für einen basischen farblosen Farbstoff auf.

Beispiele für erfindungsgemäße Sensibilisatoren der allgemeinen Formeln (II) und (III) sind:



Die Zugabemenge für den erfindungsgemäßen Sensibilisator der allgemeinen Formeln (II) oder (III) liegt vorzugsweise bei 10-100 Gewichtsprozent, in bezug auf das 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als organisches Farbentwicklungsmittel. Bei einer Zugabe an Sensibilisator von unter 10 Gewichtsprozent ist der Effekt gering, bei einer Zugabe von über 100 Gewichtsprozent wird dagegen die Bilddichte erniedrigt, weil wegen der großen Menge an Sensibilisator das organische Farbentwicklungsmittel verdünnt wird.

Die erfindungsgemäß geeigneten basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoffe (nachfolgend als basischer farbloser Farbstoff bezeichnet) sind Farbstoffe der Triphenylmethan-, Fluoran- und Azaphthalidreihe, z.B. der folgenden Art:

Leukofarbstoff der Triphenylmethanreihe
3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid
(Kristallviolett-lacton)

Leukofarbstoff der Fluoranreihe

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran,
3-(N-Äthyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilino-fluoran,
3-(N-Äthyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran,
3-Diäthylamino-6-methyl-7-(o,p-dimethylanilino)-fluoran,
3-Pyrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran,
3-Piperidino-6-methyl-7-anilino-fluoran,
3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran,
3-Diäthylamino-7-(m-trifluoromethylanilino)-fluoran,
3-Dibutylamino-7-(o-chloranilino)fluoran,
3-Diäthylamino-6-methyl-chlorfluoran,
3-Diäthylamino-6-methyl-fluoran,
3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran,
3-Diäthylamino-7-(o-chloranilino)fluoran,
3-Diäthylamino-benzo(a)-fluoran.

Leukofarbstoff der Azaphthalidreihe

3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid,
3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-7-azaphthalid,
3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid,
3-(4-N-cyclohexyl-N-methylamino-2-methoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid.

Diese obigen Farbstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden. Die erfindungsgemäße Einzelverwendung von 3-Diäthylamino-6-Methyl-7-anilino-fluoran, 3-(n-Cyclohexyl-n-methylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(n-Äthyl-n-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran oder 3-(4-Diäthylamino-2-Äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid als basischer farbloser Farbstoff führt zu einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt mit beachtlich hoher dynamischer Bilddichte.

Die kombinierte Verwendung von 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-(n-Cyclohexyl-n-methylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran führt zu einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt mit beachtlich hoher dynamischer Bilddichte, überlegener Ölbeständigkeit und verbesserter Lagerstabilität.

Das oben erwähnte organische Farbentwicklungsmittel, der oben erwähnte basische farblose Farbstoff und der Sensibilisator werden mittels einer Mahlvorrichtung, z.B. einer Kugelmühle, Reibmühle, 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 Beschichtungsmasse zu erzeugen. Die Additive, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind z.B. folgende: Bindemittel, wie Polyvinylalkohol, modifizierter Polyvinylalkohol, Hydroxyäthylzellulose, Methyl-

zellulose, Stärke, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Vinylazetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere usw.; anorganische oder organische Füllstoffe wie Kaolin, gebrannter Kaolin, Diatomeenerde, Talk, Titandioxyd, Aluminiumhydroxyd usw.; Trennmittel wie Metallsalze von Fettsäuren; Gleitmittel wie Wachse; UV-Absorptionsmittel der Benzophenon- und Triazolreihe; wasserfest machende Mittel wie Glyoxal usw.; Dispergiermittel, Antischaummittel, mottoling-Verhinderungsmittel (z.B. Fettsäureamid, Äthylbisamid, Montanwachs und Polyäthylwachs), Stabilisator (z.B. Metallsalze von Phthalsäuremonoester, Metallsalze von Benzoesäure-p-tert.-Butylester und Metallsalze von Nitrobenzoesäure) usw. Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Blatt wird hergestellt, indem man diese Beschichtungsmasse auf ein Papier oder auf verschiedene Filme usw. aufträgt.

Erfindungsgemäß werden folgende überraschende Effekte erzielt:

1. Man erhält ein intensives, klares Bild großer Dichte bei hoher Aufzeichnungsgeschwindigkeit aufgrund der vorteilhaften thermischen Ansprechbarkeit.

2. Die Stabilität des Aufzeichnungsbildes bei der Aufbewahrung ist überlegen, insbesondere tritt keine Entfärbung bei hoher Luftfeuchtigkeit, hoher Temperatur usw. auf.

3. Es gibt fast keine Verfärbung des Hintergrundes im Lauf der Zeit.

Die Art sowie die Menge des organischen Farbentwicklungsmittels, des basischen farblosen Farbstoffs, des Sensibilisators und der anderen Bestandteile, die je nach dem gewünschten Effekt und der Eignung für Aufzeichnungszwecke bestimmt werden, sind nicht besonders beschränkt. Es ist im allgemeinen vorteilhaft, 3 bis 12 Gewichtsteile 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel, 3 bis 12 Gewichtsteile Sensibilisator und 1 bis 20 Gewichtsteile Füllstoff, bezogen auf 1 Gewichtsteil des basischen farblosen Farbstoffs, zu verwenden, und 10 bis 25 Gewichtsteile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtstoffgehalt, zu verwenden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

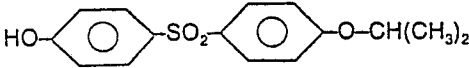
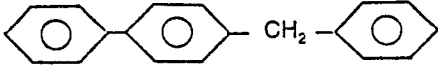
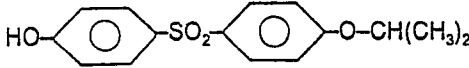
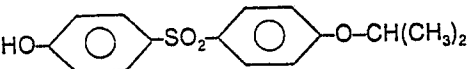
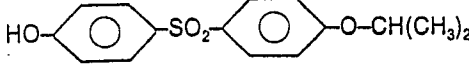
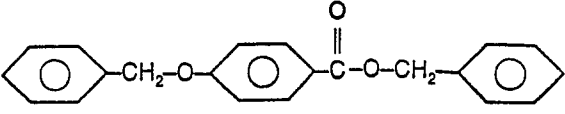
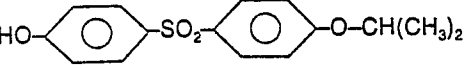
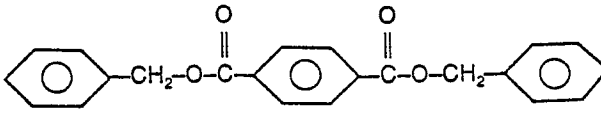
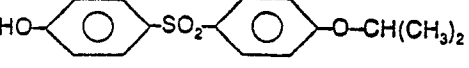
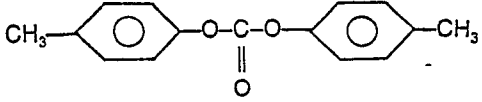
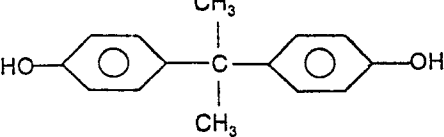
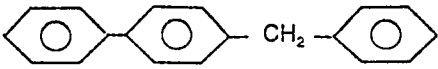
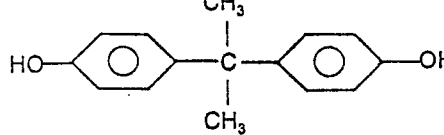
Als Abkürzung für Gewichtsteile wird «Teile» verwendet.

Beispiel I

Lösung A (Farbstoffdispersion):

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran	2,0 Teile
10%-ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol	4,6 Teile
Wasser	2,5 Teile

Tabelle 1 Prüfungsergebnisse

	Versuch No.	Farbentwicklungsmittel	Sensibilisator
Beispiel 1	1		
Vergleichsversuch 1	2		
Vergleichsversuch 2	3		Stearinsäureamid
	4		
	5		
	6		
Vergleichsversuch 3	7		
Vergleichsversuch 4	8		

Anmerkungen:

1. Bilddichte: Die Bilddichte wird mit einem Macbeth-Dichtmesser (Typ RD-514, Verwendung des Amber-Filters, unten unter gleichen Bedingungen gemessen) bestimmt.

2. Statische Bilddichte: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 5 Sek. unter einem Druck von 10 g/cm² gegen eine heiße Platte gepreßt, die auf 105 °C erhitzt wird, und die Bilddichte des Aufzeichnungsbildes wird mit einem Macbeth-Dichtmesser gemessen.

3. Dynamische Bilddichte: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird bei einer Pulsbreite von 1,00 Millisekunden und einer angelegten Spannung von 16,5 V unter Verwendung eines Thermodruckprüfers vom Typ THP 8050 mit Aufzeichnungsbild versehen, dessen Bilddichte mit einem Macbeth-Dichtmesser bestimmt wird.

4. Haltbarkeit des ungefärbten Teils: Der ungefärbte Teil eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes wird mit einem Macbeth-Dichtmesser bestimmt.

5. Feuchtigkeitsbeständigkeit: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 24 Stunden bei 40 °C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit stehengelassen, und die Dichte des Hintergrundes wird gemessen.

6. Hitzebeständigkeit: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 24 Stunden bei 60 °C stehengelassen, und die Dichte des Hintergrundes wird gemessen.

7. Haltbarkeit des Aufzeichnungsbildes: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird bei einer Pulsbreite von 1,24 Millisekunden und einer angelegten Spannung von 16,5 V unter Verwendung eines Thermodruckprüfers vom Typ THP

Bildichte (1)		Haltbarkeit des ungefärbten Teils (4)			Haltbarkeit des Aufzeichnungsbildes (7)		
Statisch (2)	Dynamisch (3)	Ohne Behandlung	Feuchtigkeitsbeständigkeit (5)	Hitzebeständigkeit (6)	Ohne Behandlung	Feuchtigkeitsbeständigkeit (8)	Hitzebeständigkeit (9)
1.27	0.72	0.03	0.06	0.09	1.17	1.17	1.23
1.02	0.31	0.04	0.06	0.09	0.62	0.67	0.83
1.25	0.35	0.08	0.12	0.20	0.65	0.67	0.80
1.26	0.53	0.04	0.06	0.10	0.95	0.94	1.06
1.26	0.57	0.04	0.06	0.10	0.98	0.98	1.12
1.26	0.61	0.04	0.06	0.10	1.10	1.10	1.12
1.26	0.40	0.04	0.08	0.11	0.65	0.67	0.70
0.27	0.27	0.04	0.08	0.08	0.55	0.54	0.54

8050 mit Aufzeichnungsbild versehen, dessen Bildichte mit einem Macbeth-Dichtmesser bestimmt wird.

8. Feuchtigkeitsbeständigkeit: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 24 Stunden bei 40°C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit stehengelassen, und die Dichte des Aufzeichnungsbildes wird gemessen.

9. Hitzebeständigkeit: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 24 Stunden bei 60°C stehengelassen, und die Dichte des Aufzeichnungsbildes wird gemessen.

Lösung B (Dispersion eines Farbentwicklungsmittels):

50 { 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon
6,0 Teile
Zinkstearat
1 Teile
55 { 10%-ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol
29,5 Teile
Wasser
5,5 Teile

Lösung C (Dispersion des Sensibilisators)

60 { P-Benzylbiphenyl
4 Teile
10%-ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol
5 Teile
65 { Wasser
3 Teile

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

Die Lösungen wurden dann im unten angegebenen Verhältnis miteinander vermischt; man erhält dabei wärmeempfindliche Beschichtungsfarben.

Zusammensetzung der Beschichtungsmassen im Beispiel 1.

Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,1 Teile
Lösung B (Dispersion des Farb- entwicklungsmittels)	42 Teile
Lösung C (Dispersion des Sensibilisators)	12 Teile
50%-ige wäßrige Dis- persion von Kaolinton	20 Teile

Diese Beschichtungsmassen 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 bis 600 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.

Vergleichsversuch 1

Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt wurde nach Beispiel 1, jedoch ohne Verwendung der Lösung C hergestellt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 2

Lösung D (Dispersion des Sensibilisators)	
Jeder Sensibilisator der Tabelle 1	4 Teile
10%-ige Lösung von Polyvinylalkohol	5 Teile
Wasser	3 Teile

Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden nach Beispiel 1, jedoch mit der Lösung D anstelle von Lösung C hergestellt.

Vergleichsversuch 3

Lösung E (Dispersion des Farbentwicklungsmittels)

Bisphenol A	6 Teile
Zinkstearat	1 Teil
10%-ige wäßrige Lösung von	
Polyvinylalkohol	29,5 Teile
Wasser	5,5 Teile

Die obige Lösung E, die in einer Reibungsmühle vermahlen worden war, und die Lösungen A und C im Beispiel 1 wurden im Verhältnis der folgenden Tabelle miteinander vermischt; man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsfarbe.

Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,1 Teile
Lösung E (Dispersion des Farbentwicklungsmittels)	42 Teile
Lösung C (Dispersion des Sensibilisators)	12 Teile
50%-ige wässrige Dispersion von Kaolinton	20 Teile

Das Prüfungsergebnis des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes, das in gleicher Weise wie im Beispiel 1 unter Verwendung der obigen Dispersionen hergestellt wurde, ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

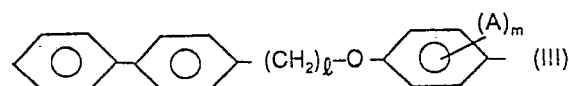
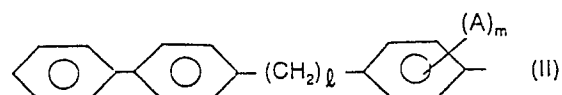
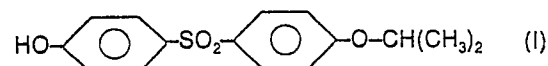
Vergleichsversuch 4

Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt wurde nach Beispiel 3, jedoch ohne Verwendung der Lösung C hergestellt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, ergibt das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt, bei dem sowohl 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel wie auch p-Benzylbiphenyl zu der Farbbildungsschicht zugegeben wird, eine höhere dynamische Bildichte, eine überlegene Haltbarkeit des ungefärbten Teils und eine verbesserte Haltbarkeit des Aufzeichnungsbildes.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit einer Farbbildungsschicht, die einen basischen farblosen oder schwachfarbigen chromogenen Farbstoff und ein organisches Farbentwicklungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbbildungsschicht als organisches Farbentwicklungsmittel 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon der nachstehenden Formel (I) und als Sensibilisator mindestens eine Substanz enthält, die aus der Gruppe der Substanzen der nachstehenden allgemeinen Formeln (II) und (III) ausgewählt wird:



worin A ein H- oder Halogenatom, eine NO₂, niedere Alkyl-, niedere Alkoxy- oder Hydroxylgruppe bedeutet; l eine ganze Zahl 1 bis 5 und m eine ganze Zahl 0 bis 3 bedeutet.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Sensibilisator der Formel (II) oder (III) bei 10–100 Gewichtsprozent, in bezug auf das 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon, liegt.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der basische farblose oder schwachfarbige chromogene Farbstoff mindestens ein Stoff aus der Gruppe der Triphenylmethan-, Fluoran- und Azaphthalidfarbstoffe ist.

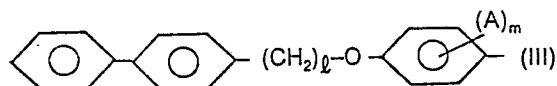
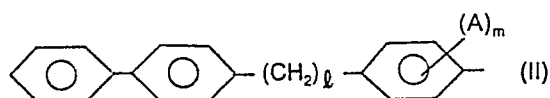
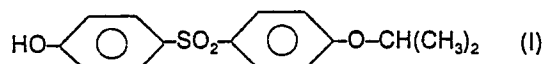
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbbildungsschicht 3 bis 12

Gew.-Teile 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon, 3 bis 12 Gew.-Teile Sensibilisator der Formel (II) oder (III), 1 bis 20 Gew.-Teile Füllstoff, bezogen auf den genannten chromogenen Farbstoff, und 10 bis 25 Gew.-Teile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtfarbstoffgehalt, enthält.

5. Verwendung von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel zusammen mit den Sensibilisatorsubstanzen der Formel (II) oder (III) zur Stabilisierung und Verbesserung von wärmeempfindlichem Aufzeichnungsmaterial.

Claims

1. Heat sensitive registration foil with a colour forming layer which contains a basic colourless or weakly coloured chromogenic dyestuff and an organic colour developing agent, characterised in that the colour forming layer contains as organic colour developing agent 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulphone of the following Formula (I) and as sensitiser at least one substance which is chosen from the group of substances of the following general Formulae (II) and (III):



wherein A represents an H- or halogen atom, an NO_2 , lower alkyl, lower alkoxy or hydroxyl group; l represents a whole number 1 to 5 and m a whole number 0 to 3.

2. Heat sensitive registration foil according to Claim 1, characterised in that the quantity of sensitiser of the Formula (II) or (III) lies at 10–100% by weight with respect to the 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulphone.

3. Heat sensitive registration foil according to one of Claims 1 and 2, characterised in that the basic colourless or weakly coloured chromogenic dyestuff is at least one material from the group of triphenyl methane, fluorane and azaphthalide dyestuffs.

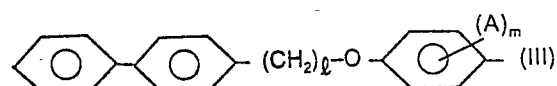
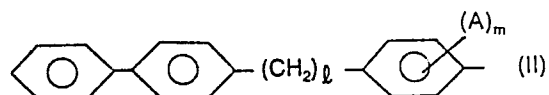
4. Heat sensitive registration foil according to one of Claims 1–3, characterised in that the colour forming layer contains 3 to 12 parts by weight 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulphone, 3 to 12 parts by weight sensitiser of the Formula (II) or (III), 1 to 20 parts by weight filler, taken on the said chromogenic dyestuff, and 10 to 25 parts by weight binding agent taken on the total dyestuff content.

5. Use of 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulphone as colour developing agent, together with the sensitiser substances of the Formula (II) or (III)

for stabilising and improving heat sensitive registration material.

Revendications

1. Feuille thermosensible pour enregistrement à couche de formation de couleur comprenant un colorant chromogène basique incolore ou légèrement coloré et un révélateur de couleur organique, caractérisée en ce que la couche de formation de couleur comprend, comme révélateur de couleur organique, une 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfone de formule (I) ci-après et, comme sensibilisateur, au moins une substance sélectionnée parmi le groupe de substances de formules générales (II) et (III) ci-dessous:



où A représente un atome de H ou d'halogène, un groupement NO_2 , alcoyle inférieur, alcoxy inférieur ou hydroxyle; l représente un nombre entier de 1 à 5 et m représente un nombre entier de 0 à 3.

2. Feuille thermosensible pour enregistrement selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de sensibilisateur de formules (II) ou (III) se situe entre 10 et 100 pour cent en poids par rapport à la 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfone.

3. Feuille thermosensible pour enregistrement selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le colorant chromogène basique incolore ou légèrement coloré est au moins une substance du groupe des colorants à base de triphénylméthane, fluorane et azaphthalure.

4. Feuille thermosensible pour enregistrement selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la couche de formation de couleur comprend de 3 à 12 parties en poids de 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfone, de 3 à 12 parties en poids de sensibilisateur de formule (II) ou (III), de 1 à 20 parties en poids de charge par rapport audit colorant chromogène et comprend de 10 à 25 parties en poids de liant par rapport à la teneur totale en colorants.

5. Utilisation de 4-isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfone comme révélateur de couleur conjointement avec les substances sensibilisatrices de formule (II) ou (III) pour la stabilisation de l'amélioration de matériel thermosensible pour l'enregistrement.