

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **85114546.6**

⑤① Int. Cl.⁴: **B 41 M 5/26**

②② Anmeldetag: **15.11.85**

③① Priorität: **16.11.84 JP 242142/84**
20.12.84 JP 269542/84

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.05.86 Patentblatt 86/21

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT SE

⑦① Anmelder: **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. No. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

⑦② Erfinder: **Minami, Toshiaki Central Research Laboratory**
JUJO PAPER CO. LTD. No. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

⑦② Erfinder: **Fujimura, Fumio Central Research Laboratory**
JUJO PAPER CO. LTD. No. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

⑦② Erfinder: **Kimura, Yoshihide Central Research**
Laboratory
JUJO PAPER CO. LTD. No. 21-1, Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

⑦④ Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr.**
Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach und Partner
Bauerstrasse 22
D-8000 München 40(DE)

⑤④ **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.**

⑤⑦ Es wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt beschrieben, das in der Farbbildungsschicht einen basischen farblosen oder schwachfarbigen chromogenen Farbstoff, Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters als Stabilisator, und 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon und/oder 4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel enthält. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsblatt weist eine überlegene Ölbeständigkeit und eine bevorzugte Stabilität bei der Aufbewahrung auf.

Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, das eine überlegene Ölbeständigkeit und eine sehr gute Lagerbeständigkeit hat.

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

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

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.

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

Daher müssen wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter folgende Grundanforderungen erfüllen: Klare

Aufzeichnung mit hoher Bilddichte, kein Anhaften von Rückständen am Thermokopf, gute Eignung zur Aufzeichnung und eine geringe Abnahme des Weißgrades im Laufe der Zeit.

In der JP-Anmeldung 175374/1984 und der JP-OS 9699/1984 ist beschrieben, daß bei der Verwendung von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon oder 4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblättern die oben erwähnten Eigenschaften erzielt werden.

Aufgrund seiner Funktion als Informationsaufzeichnungspa-

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

Die Ursache für die Erniedrigung der Bilddichte und die Verschlechterung des Hintergrundes ist unklar, man vermutet aber, daß die öligen Materialien, die in den Haarölen, dem Schweiß usw. enthalten sind, eine Destabilisierung oder ein gewisses Auflösen eines Farbbildungsreaktionsproduktes bewirken, das aus einem basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoff und einem organischen Farbentwicklungsmittel gebildet wird, und daß diese öligen Materialien auf dem Untergrund den instabilen Zustand oder das Lösen einer Farbbildungsschicht, die aus einem feinteiligen basischen farblosen oder

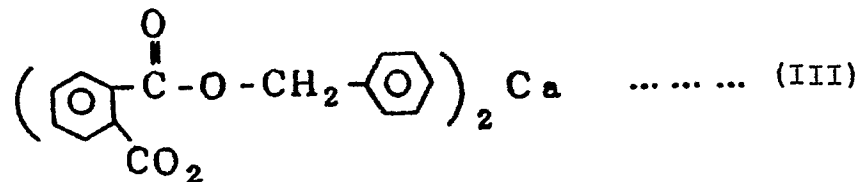
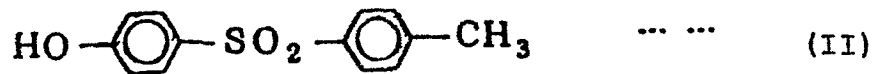
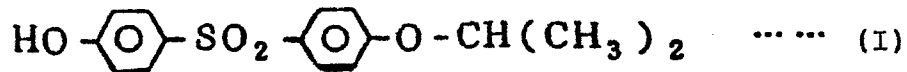
schwach farbigen chromogenen Farbstoff von feinen Teilchen und einem feinteiligen organischen Farbentwicklungsmittel besteht, verursachen.

Wie schon erwähnt wurde, weist ein warmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel vorteilhafte Eigenschaften auf, hat jedoch eine geringfügig schlechtere Stabilität gegenüber öligen Materialien als das bekannte Farbentwicklungsmittel der Biphenolreihe.

In bezug auf ein Farbentwicklungsmittel der Biphenolreihe ist in der JP-OS 6795/1982 beschrieben, daß die Verwendung eines aliphatischen Carbonsäuremetallsalzes oder eines aromatischen Carbonsäuremetallsalzes in Kombination mit Biphenolfarbentwicklungsmittel zu einer verbesserten Stabilität bei der Aufbewahrung, beispielsweise Weichmacherbeständigkeit, führt. Bei einem warmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt mit 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel führt die Verwendung eines solchen Carbonsäuremetallsalzes in Kombination mit 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon zu fast keiner verbesserten Stabilität und zu einer erniedrigten Stabilität des Weißgrades und des Aufzeichnungsbildes bei der Aufbewahrung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt zu schaffen, das 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als organisches Farbentwicklungsmittel enthält und eine überlegene Stabilität des Aufzeichnungsbildes gegenüber der Einwirkung öliger Materialien, wie Haaröl, Fett usw., ergibt und eine verbesserte Stabilität des Weißgrades des Hintergrundes bei hoher Temperatur und Luftfeuchtigkeit aufweist, ohne die Grundanforderungen insbesondere die überlegene Stabilität des Weißgrades, zu beeinträchtigen.

Diese Aufgabe wird bei einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt dadurch gelöst, daß es in der Farbbildungsschicht das Calciumsalz des Pthalsäuremonobenzylesters der nachstehenden Formel (III) als Stabilisator zusammen mit 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon der nachstehenden Formel (I) und/oder 4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon der nachstehenden Formel (II) als Farbentwicklungsmittel enthält.



Bei der Verwendung von 4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon der Formel (II) als Farbentwicklungsmittel kann man auch das Zinksalz des Phthalsäuremonobenzylesters an Stelle des Calcium-Salzes oder zusammen mit dem Calcium-Salz als Stabilisator verwenden, wobei man einen vorteilhaften Effekt erzielt.

Das 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon der Formel (I) als erfindungsgemäßes Farbentwicklungsmittel hat einen Schmelzpunkt von 129 - 130° C. 4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon der Formel (II) als erfindungsgemäßes Farbentwicklungsmittel hat einen Schmelzpunkt von 130 - 145° C. Das Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters der Formel (III) ist eine farblose Substanz mit einem hohen Schmelzpunkt (von über 250° C) und ist durch Umsetzung des Natriumsalzes des Phthalsäuremonobenzylesters mit Calciumchlorid herstellbar. Das Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters als erfindungsgemäßer Stabilisator ist eine Substanz mit besonderer Molekülstruktur, die aus den vielen Metallsalzen der organischen Carbonsäuren

ausgewählt worden ist.

Die Zugabe des Calciumsalzes des Pthalsäuremonobenzylesters als Stabilisator liegt vorzugsweise bei 10 - 60 Gewichtsprozent, bezogen auf das erfindungsgemäße organische Farbewicklungsmittel.

.

Die Wahl der erfindungsgemäßen basischen farblosen oder schwachfarbigen chromogenen Farbstoffe (nachfolgend als basische farblose Farbstoffe bezeichnet) unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, man kann vorzugsweise die Farbstoffe der Triphenylmethan-, Fluoran- und Azaphthalidreihe verwenden, die z.B. folgende sind.

Leukofarbstoff der Triphenylmethanreihe

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

Leukofarbstoff der Fluoranreihe

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-(N-Äthyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilinofluoran,

3-(N-Äthyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-Diäthylamino-6-methyl-7-(o,p-dimethylanilino)fluoran,
3-Pyrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-Piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran,
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-chloramino)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-octyl-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.

3-Diäthylamino-6-Methyl-7-anilinofluoran, 3-(n-Cyclohexyl-n-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(n-Äthyl-n-isobutylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran 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 sehr hoher dynamischer Bilddichte.

Die kombinierte Verwendung von 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-(n-Cyclohexyl-n-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran führt zu einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt mit sehr hoher dynamischer Bilddichte, überlegener Ölbeständigkeit und verbesserter Stabilität bei der Aufbewahrung.

Weiter kann dazu ein Sensibilisator (beispielsweise Dibenzylterephthalat, p-Benzoyloxybenzoesäurebenzylester, Di-p-tolylcarbonat, p-Benzylbiphenyl, Phenyl- α -naphthylcarbonat, usw.) zugegeben werden.

Das oben erwähnte organische Farentwicklungsmittel, der oben erwähnte basische farblose Farbstoff und Stabilisator werden mittels einer Mahlvorrichtung wie Kugelmühle, Reibe-

mühle, 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, Methylzellulose, 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 Benzen- und Triazolreihe; wasserfestmachende Mittel wie Glyoxal usw.; Dispergiermittel, Antischaummittel, Mottling-Verhinderungsmittel (z.B. Fettsäureamid, Äthylbisamid, Montanwachs und Polyäthylenwachs) usw.

Die Art sowie die Menge des organischen FarbentwicklungsmitteIs, des basischen farblosen Farbstoffs, des Stabilisators und der anderen Bestandteile, die je nach dem gewünschten Effekt und der Eignung für Aufzeichnungszwecke bestimmt

1 werden, sind nicht besonders beschränkt. Bei der Verwendung
von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwick-
lungsmittel ist es im allgemeinen vorteilhaft, 3 bis 12
5 Gewichtsteile 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon als
Farbentwicklungsmittel, 1 bis 4 Gewichtsteile Stabilisator
und 1 bis 20 Gewichtsteile Füllstoff, bezogen auf 1 Ge-
wichtsteil des basischen farblosen Farbstoffs zu verwenden,
10 und 10 bis 25 Gewichtsteile Bindemittel, bezogen auf den
Gesamtstoffgehalt, zu verwenden. Bei der Verwendung von
4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel
ist es im allgemeinen vorteilhaft, 3 bis 12 Gewichtsteile
15 4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon als Farbentwicklungsmittel,
3 bis 12 Gewichtsteile Stabilisator und 1 bis 20 Gewichts-
teile Füllstoff, bezogen auf 1 Gewichtsteil des basischen
farblosen Farbstoffs zu verwenden, und 10 bis 25 Gewichts-
20 teile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt
zu verwenden. Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Blatt
wird hergestellt, indem man diese Beschichtungsmasse auf
25 ein Papier oder auf verschiedene Filme usw. aufträgt.

Die Ursache für die überlegenen Effekte bei kombinierter
Verwendung von dem erfindungsgemäßen Farbentwicklungsmittel
30 und dem erfindungsgemäßen Calciumsalz des Phthalsäuremono-
benzylesters ist unklar, man vermutet jedoch folgendes:
Das Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters ist ein
Calciumsalz mit einer ziemlich großen hydrophoben Gruppe
35 (Benzylgruppe) im Molekül; ziemlich ausgewogen sind daher
die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften. Daher
wird die Farbbildungszusammensetzung, die durch eine physi-

kalisch-chemische Reaktion von 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon und/oder 4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon mit dem Leukofarbstoff und dem Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters bei Wärmezufuhr gebildet wird, schwer löslich in Öl, und sie führt zu überlegener Haltbarkeit des Hintergrundes, so daß man die erfindungsgemäßen überraschenden Effekte erhält.

Die erfindungsgemäßen überraschenden Effekte sind z.B. folgende:

- (1) Das Aufzeichnungsbild ist gegenüber der Einwirkung öligem Materialien sehr stabil.
- (2) Der Weißgrad des Hintergrundes ist auch bei hoher Temperatur und Feuchtigkeit sehr stabil

(Beispiele)

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-anilinofluoran

2,0 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

4,6 Teile

Wasser

2,5 Teile

Lösung B (Dispersion eines Farbentwicklungsmittels):

4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon

6,0 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

29,5 Teile

Wasser

5,5 Teile

Lösung C (Dispersion des Stabilisators):

Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters

2 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

2,5 Teile

Wasser

1,5 Teile

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

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

Lösung A
(Farbstoffdispersion) 9,1 Teile

Lösung B
(Dispersion des Farb-
entwicklungsmittels) 41 Teile

Lösung C
(Dispersion des Stabilisators) 6 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 wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich ihrer Qualität und ihres Verhaltens geprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 1

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

Vergleichsversuche 2 - 5**Lösung D (Dispersion des Stabilisators)**

Jeder Stabilisator der Tabelle 1

2 Teile

10%ige Lösung von Polyvinylalkohol

2,5 Teile

Wasser

1,5 Teile

Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden nach Beispiel 1, jedoch mit der Lösung D (in einer Reibungsmühle vermahlen) anstelle von Lösung C hergestellt. Die Prüfungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 6**Lösung A (Farbstoffdispersion)**

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran

2,0 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

4,6 Teile

Wasser

2,5 Teile

Lösung E (Dispersion eines Farbentwicklungsmittels)**Bisphenol A****6 Teile****10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol****29,5 Teile****Wasser****5,5 Teile****Lösung C (Dispersion des Stabilisators)****Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters****2 Teile****10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol****2,5 Teile****Wasser****1,5 Teile**

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

Die Lösungen wurden dann jeweils in dem in der folgenden Tabelle angegebenen Verhältnis miteinander vermischt; man erhält dabei wärmeempfindliche Beschichtungsmassen.

Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,1 Teile
Lösung B (Dispersion des Farbenwicklungsmittels)	41 Teile
Lösung C (Dispersion des Stabilisators)	6 Teile
50%ige wässrige Dispersion von Kaolinton	20 Teile

Diese Beschichtungsmassen wurden in einer Beschichtungsmenge von $6,0 \text{ g/m}^2$ auf ein Basispapier mit einem Gewicht von 50 g/m^2 aufgetragen, getrocknet und superkalandriert, um eine Glätte von 200 bis 600 Sekunden einzustellen. Die erhaltenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich ihrer Qualität und ihres Verhaltens geprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 7

Ein wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt wurde nach Vergleichsversuch 6, jedoch ohne Verwendung der Lösung C hergestellt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 enthalten.

Lösung A (Farbstoffdispersion):

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran

2,0 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

4,6 Teile

Wasser

2,5 Teile

Lösung F (Dispersion eines Farbentwicklungsmittels):

p-Hydroxybenzoesäurebenzylester

6,0 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

29,5 Teile

Wasser

5,5 Teile

Lösung C (Dispersion des Stabilisators):

Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters

2 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

2,5 Teile

Wasser

1,5 Teile

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

Die Lösungen wurden dann jeweils in dem in der folgenden Tabelle angegebenen Verhältnis miteinander vermischt; man erhält dabei wärmeempfindliche Beschichtungsmassen.

Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,1 Teile
Lösung F (Dispersion des Farb- entwicklungsmittels)	41 Teile
Lösung C (Dispersion des Stabilisators)	6 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 wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich ihrer Qualität und ihres Verhaltens geprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 13

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach Vergleichsversuch 12, jedoch ohne Verwendung der Lösung C hergestellt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 enthalten.

Vergleichsversuche 14 - 17

Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden nach Vergleichsversuch 12, jedoch mit der Lösung D anstelle von Lösung C hergestellt. Die Prüfungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1, Prüfungsergebnisse

	Stabilisator	Farbestechungs- mittel	Ölbeständigkeit(4)			Haltbarkeit des ungefärbten Teils(5)		
			Ohne Behandlung	Nach der Ölbehandlung	Restbildichte (%)	Ohne Behandlung	Feuchtigkeits- beständigkeit(6)	Hitze- beständigkeit(7)
Beispiel 1	Calciumsalz des Phthaläure- monobenzylesters	IPHDS (1)	1.19	1.12	94.1	0.06	0.06	0.09
Vergleichsversuch 1	Ohne Stabilisator	"	1.20	0.18	15.0	0.06	0.06	0.08
Vergleichsversuche 2 ~ 5	Zinkstearat	"	1.19	0.17	14.3	0.07	0.07	0.08
	Zinkterephthalat	"	1.19	0.18	15.1	0.07	0.09	0.12
	Zinkbenzoat	"	1.20	0.65	54.2	0.07	0.09	0.12
	Zink-t-butylbenzoat	"	1.18	0.65	55.1	0.07	0.09	0.12
Vergleichsversuch 6	Calciumsalz des Phthaläure- monobenzylesters	BPA(2)	1.09	1.01	92.7	0.08	0.09	0.14
Vergleichsversuch 7	Ohne Stabilisator	"	1.10	0.33	30.0	0.08	0.09	0.10
Vergleichsversuche 8 ~ 11	Zinkstearat	"	1.10	0.22	20.0	0.08	0.08	0.18
	Zinkterephthalat	"	1.08	0.23	21.3	0.09	0.11	0.20
	Zinkbenzoat	"	1.09	0.66	60.6	0.09	0.11	0.19
	Zink-t-butylbenzoat	"	1.10	0.65	59.1	0.09	0.10	0.21
Vergleichsversuch 12	Calciumsalz des Phthaläure- monobenzylesters	PHBB (3)	1.30	1.10	84.6	0.07	0.09	0.16
Vergleichsversuch 13	Ohne Stabilisator	"	1.32	0.29	22.0	0.07	0.08	0.15
Vergleichsversuche 14 ~ 17	Zinkstearat	"	1.30	0.13	10.0	0.07	0.08	0.16
	Zinkterephthalat	"	1.31	0.14	10.7	0.08	0.10	0.18
	Zinkbenzoat	"	1.29	0.52	40.3	0.08	0.09	0.17
	Zink-t-butylbenzoat	"	1.30	0.55	42.3	0.08	0.10	0.18

Anmerkungen:

- (1) IPHDS: IPHDS bedeutet 4-Isopropoxy-4'-hydroxy-diphenylsulfon.
- (2) BPA: BPA bedeutet Bisphenol A.
- (3) PHBB: PHBB bedeutet p-Hydroxybenzoesäure-benzylester.
- (4) Ölbeständigkeit: Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter werden bei einer Pulsbreite von 3,2 Millisekunden und einer angelegten Spannung von 18,03 Volt unter Verwendung einer Thermofaksimilemaschine (hergestellt von TOSHIBA CORPORATION) mit Aufzeichnungsbildern versehen, deren optische Dichten bestimmt werden (nachfolgend als Dichte ohne Ölbehandlung bezeichnet). Ein Rizinusöl wird auf den gefärbten Teil getropft, wird nach 10 Sekunden mit dem Filtrierpapier abgewischt, und wird 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Danach wird die Bilddichte mit Macbeth-Dichtemesser gemessen. Die Restbilddichte wird aus folgender Formel berechnet.

$$\text{Restbilddichte} = \frac{\text{Bilddichte nach der Ölbehandlung}}{\text{Bilddichte vor der Ölbehandlung}} \times 100 (\%)$$

- (5) Haltbarkeit des ungefärbten Teils: Der ungefärbte Teil eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes wird mit einem Macbeth-Dichtemesser bestimmt.
- (6) Feuchtigkeitbeständigkeit: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 24 Stunden bei 40 °C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit stehengelassen, und die Bilddichte wird gemessen.
- (7) Hitzebeständigkeit: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 24 Stunden bei 60 °C stehengelassen, und die Bilddichte wird gemessen.

Beispiel 2

Lösung A (Farbstoffdispersion):

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran

2,0 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

4,6 Teile

Wasser

2,5 Teile

Lösung B (Dispersion eines Farbentwicklungsmittels):

4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon

6,0 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

29,5 Teile

Wasser

5,5 Teile

Lösung C (Dispersion des Stabilisators)

Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters

2 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

2,5 Teile

Wasser

1,5 Teile

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

Die Lösungen wurden dann jeweils in dem in der folgenden Tabelle angegebenen Verhältnis miteinander vermischt; man erhält dabei wärmeempfindliche Beschichtungsmassen.

Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,1 Teile
Lösung B (Dispersion des Farb- entwicklungsmittels)	41 Teile
Lösung C (Dispersion des Sensibilisators)	6 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. Man erhielt

ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

Vergleichsversuch 18

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach Beispiel 2, jedoch ohne Verwendung der Lösung C hergestellt.

Vergleichsversuche 19 - 22

Lösung D (Dispersion des Stabilisators)

Jeder Stabilisator der Tabelle 1

2 Teile

10%ige Lösung von Polyvinylalkohol

2,5 Teile

Wasser

1,5 Teile

Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden nach Beispiel 2, jedoch mit der Lösung D (in einer Reibungsmühle vermahlen) anstelle von Lösung C hergestellt.

Vergleichsversuch 23

Lösung E (Dispersion eines Farbentwicklungsmittels)

Bisphenol A

6 Teile

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

29,5 Teile

Wasser

5,5 Teile

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach Beispiel 2, jedoch mit der Lösung E (in einer Reibungsmühle vermahlt) anstelle von Lösung B hergestellt.

Vergleichsversuch 24

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach Vergleichsversuch 23, jedoch ohne Verwendung der Lösung C hergestellt.

Vergleichsversuche 25 - 28

Wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter wurden nach Vergleichsversuch 23, jedoch mit der Lösung D anstelle von Lösung C hergestellt.

Die in Beispiel 2 und Vergleichsversuchen 18 - 28 erhaltenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich ihrer Qualität und ihres Verhaltens geprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Prüfungsergebnisse

Farbentwick- lungsmittel	Stabilisator	Unbeständigkeit		Haltbarkeit des ungefärbten Teils		
		Ohne Be- handlung	Nach der Öl- behandlung	Restbild- dichte (%)	Ohne Be- handlung	Feuchtigkeits- beständigkeit
Beispiel 2	4-Methyl-4'-hydroxy- diphenylsulfon monobenzylester	1.17	1.10	94.0	0.06	0.07
Vergleichsversuch 18	"	1.19	0.19	16.0	0.06	0.08
Vergleichsversuch 19	"	1.18	0.20	16.9	0.06	0.09
Vergleichsversuch 20	"	1.17	0.21	17.9	0.07	0.13
Vergleichsversuch 21	"	1.19	0.58	48.7	0.07	0.12
Vergleichsversuch 22	"	1.17	0.63	53.8	0.07	0.14
Vergleichsversuch 23	Bisphenol A	1.06	0.98	92.5	0.09	0.15
Vergleichsversuch 24	"	1.08	0.40	37.0	0.08	0.10
Vergleichsversuch 25	"	1.07	0.23	21.5	0.08	0.17
Vergleichsversuch 26	"	1.06	0.25	23.6	0.09	0.20
Vergleichsversuch 27	"	1.06	0.63	59.4	0.09	0.19
Vergleichsversuch 28	"	1.08	0.66	61.1	0.09	0.21

0181646

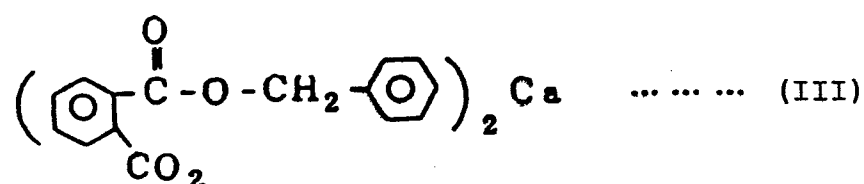
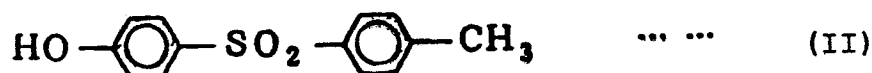
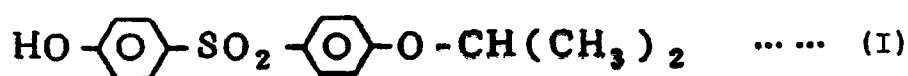
Anmerkungen:

- (1) **Ölbeständigkeit:** Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter werden bei einer Pulsbreite von 3,2 Millisekunden und einer angelegten Spannung von 18,03 Volt unter Verwendung einer Thermofaksimilemaschine (hergestellt von TOSHIBA CORPORATION) mit Aufzeichnungsbildern versehen, deren optische Dichten bestimmt werden (nachfolgend als Dichte ohne Ölbehandlung bezeichnet).
Ein Rizinusöl wird auf den gefärbten Teil getropft, wird nach 10 Sekunden mit dem Filtrierpapier abgewischt, und wird 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wird die Bilddichte mit Macbeth-Dichtemesser gemessen. Die Restbilddichte wird nach der Formel berechnet, die in Ziff. 4 der "Anmerkungen" zu Tab. 1 angegeben ist.
- (2) **Haltbarkeit des ungefärbten Teils:** Der ungefärbte Teil eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes wird mit einem Macbeth-Dichtemesser bestimmt.
- (3) **Feuchtigkeitsbeständigkeit:** Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 24 Stunden bei 40 °C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit stehengelassen, und die Bilddichte wird gemessen.
- (4) **Hitzebeständigkeit:** Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 24 Stunden bei 60 °C stehengelassen, und die Bilddichte wird gemessen.

1

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 (1) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit einer Farbbildungsschicht, die einen basischen farblosen oder schwachfarbigen chromogenen Farbstoff und ein organisches Farbentwicklungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet,
 10 daß die Farbbildungsschicht als Stabilisator das Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters der nachstehenden Formel (III) und als organisches Farbentwicklungsmittel mindestens eine Diphenylsulfonverbindung nämlich
 15 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon der nachstehenden Formel (I) und/oder 4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon der nachstehenden Formel (II)



30 enthält.

35

(2) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Calciumsalzes des Phthal-säuremonobenzylesters bei 10 - 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die Diphenylsulfonverbindungen der Formel (I) oder (II), liegt.

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

(4) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der genannte farblose schwachfarbige chromogene Farbstoff mindestens ein Farbstoff aus der Gruppe 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-anilinofluoran, 3-(4-diäthylamino-2-äthoxyphenyl)3-(1-äthyl-2methyldol-3-yl)-4-azaphthalid ist.

(5) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der farblose oder schwachfarbige chromogene Farbstoff

1 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran und/oder 3-(N-Cyclo-hexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran ist.

5 (6) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbbildungsschicht 3 bis 12 Gew.-Teile 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon der Formel (I), 1 bis 4 Gew.-Teile des
10 Calciumsalzes des Phthalsäuremonobenzylesters und 1-20 Gew.-Teile Füllstoff, bezogen auf 1 Teil des basischen farblosen oder schwachfarbigen chromogenen Farbstoffs und 10 bis 25 Gew.-Teile Bindemittel, bezogen auf den Gesamt-
15 samtfeststoffgehalt, enthält.

(7) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß einem
20 der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbbildungsschicht 3 bis 12 Gew.-Teile 4-Methyl-4'-hydroxydiphenylsulfon der Formel (II), 3 bis 12 Gew.-Teile des Calciumsatzes des Phthalsäuremonobenzylesters und
25 1 - 20 Gew.-Teile Füllstoff, bezogen auf 1 Teil des basischen farblosen oder schwachfarbigen chromogenen Farbstoffs und 10 bis 25 Gew.-Teile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, enthält.

30

(8) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß
Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumsalz
des Phthalsäuremonobenzylesters ganz oder teilweise ersetzt
35 ist durch das entsprechende Zinksalz.