

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **86115166.0**

(51) Int. Cl.⁴: **B 41 M 5/26**

(22) Anmeldetag: **31.10.86**

(30) Priorität: **01.11.85 JP 246063/85**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT SE

(71) Anmelder: **Jujo Paper Co., Ltd.**
21-1 Oji 5-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

(72) Erfinder: **Satake, Toshimi Central Research Laboratory**
JUJO PAPER CO. LTD. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo 114(JP)

(72) Erfinder: **Nagai, Tomoaki Central Research Laboratory**
JUJO PAPER CO. LTD. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo 114(JP)

(72) Erfinder: **Fujimura, Fumio Central Research Laboratory**
JUJO PAPER CO. LTD. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo 114(JP)

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

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

(57) Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in der Farbentwicklungsschicht ein Eisensalz einer gesättigten höheren Fettsäure mit 18 bis 35 Kohlenstoffatomen, ein besonderes mehrwertiges Phenolderivat und einen farblosen Leukofarbstoff enthält. Es weist sowohl einen verbesserten Bildkontrast als auch eine überlegene Beständigkeit des Bildes gegenüber Ölen, Fetten und Lösungsmitteln auf.

1

WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

- 5 Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das sowohl einen verbesserten Bildkontrast als auch eine überlegene Beständigkeit des Bildes gegenüber Ölen, Fetten und Lösungsmitteln, wie Alkoholen, besitzt.
- 10 Wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter, bei denen durch Wärme- oder Hitzeeinwirkung eine Farbreaktion zwischen einem farblosen oder schwach farbigen chromogenen Stoff und einer phenolischen Substanz oder einer organischen Säure entsteht, sind u.a. in den japanischen Patentpublikationen Nrn.
- 15 4160/1968 und 14039/1970 und in JP-OL Nr. 27736/1973 beschrieben und werden derzeit vielfältig in der Praxis verwendet.

20 Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird im allgemeinen hergestellt, in dem man auf die Oberfläche eines Trägers, z.B. ein Papier, Film usw. eine Beschichtungsmasse aufbringt, die durch Vermahlen zu feinen Teilchen und Dispergieren eines farblosen chromogenen Stoffes und eines Farbentwicklungsmaterials, Vermischen der erhaltenen Dispersionen miteinander

25 und Zugabe eines Bindemittels, Füllstoffs, Sensibilisierungsmittels, Gleitmittels und anderer Hilfsmittel erhalten worden ist.

30 Durch Wärme- oder Hitzeeinwirkung erfolgt in der Beschichtung augenblicklich eine chemische Umsetzung mit Farbbildung. Je nach Wahl der spezifischen, farblosen chromogenen Stoffe lassen sich verschiedene klare Farben erhalten. In den letzten Jahren haben wärmeempfindliche Aufzeichnungssysteme breite Anwendung und vielfältige Verwendungen gefunden, wobei

35 eine schnellere Aufzeichnung und verbesserte Bildqualität, d.h. eine Erhöhung der Bildauflösung, erwünscht sind.

Die Wärmeenergie des Thermokopfs ist dabei geringer, so daß das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt eine ausreichende Empfindlichkeit für die Farbbildung und für helle chromogene Aufzeichnungen bei geringerer Wärmezufuhr vom Thermokopf haben soll.

Aufgrund seiner Funktion, als Informationsaufzeichnungspapier zu dienen, ist es unvermeidlich, daß ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit den Händen von Menschen in Berührung kommt. Da ölige Materialien, wie Haaröl, Schweiß und Lösungsmittel, wie Alkohol usw., öfters an den Händen und Fingern von Arbeitern kleben, wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt häufig durch solche Substanzen verschmutzt. Im allgemeinen ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nicht genügend stabil gegenüber solchen öligen Materialien und Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Ketonen usw. 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 oder eine Farbbildung hervorruft.

Die Ursache für die Erniedrigung der Bilddichte und die Verschlechterung des Hintergrundes ist unklar, man vermutet aber, daß diese Substanzen die Farbentwicklungsschicht oder das farbbildende Reaktionsprodukt instabil machen, so daß das entwickelte Bild verlöscht, oder die farbbildende Reaktion unter Einwirkung des Lösungsmittels zwischen dem Farbstoff und dem Farbentwicklungsmittel erfolgt und dadurch sich der Hintergrund färbt.

Zur Verbesserung dieser Stabilität wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem durch die Verwendung einer Überzugsschicht auf einer den Leukofarbstoff und das organische Entwicklungsmittel enthaltenden Farbentwicklungsschicht die

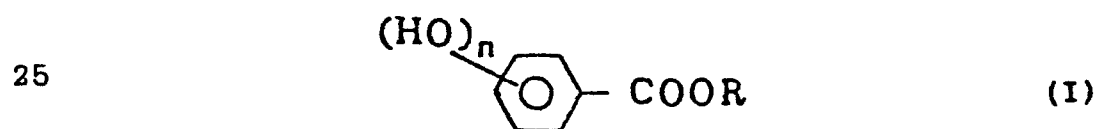
- 1 Berührung mit öligen Materialien oder Lösungsmitteln, wie
Ölen, Fetten usw., physikalisch verhindert wird. Dieses Ver-
fahren hat jedoch die Nachteile, daß die Herstellung der
Überzugsschicht mit überlegener Ölbeständigkeit und guter
5 Lösungsmittelbeständigkeit schwierig ist und die Sensibilität
verringert wird etc.

Neben dem obigen wärmeempfindlichen Farbentwicklungssystem,
bei dem ein farbloser Farbstoff verwendet wird, ist auch ein
10 wärmeempfindliches Farbentwicklungssystem bekannt, bei dem
eine Metallverbindung verwendet wird. Beispielsweise ist in der
japanischen Patentpublikation 8787/1957 die kombinierte
Verwendung von Eisenstearat als Elektronenakzeptor mit
Gerbsäure oder Gallussäure (Elektronendonator) und in der
15 japanischen Patentpublikation 6485/1959 die kombinierte Ver-
wendung eines Elektronenakzeptors, wie Silberstearat,
Goldstearat, Kupferstearat oder Quecksilberbehenat, mit
einem Elektronendonator, wie Methylgallat, Ethylgallat,
Propylgallat, Butylgallat oder Dodecylgallat, beschrieben.

20 Diese wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter haben aber die
Nachteile, daß das Blatt und Rückstände bei Berührung des
Thermokopfs an diesem haften, die Bilddichte unterlegen ist,
die Farbe grünlich ist, der Weißgrad des Hintergrundes ver-
25 schlechtert wird, die Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln,
wie Alkoholen unterlegen ist und die Farbentwicklungsschicht
ausfließt.

Weiter ist in der JL-OL Nr. 89193/1984 eine Kombination aus
30 einem Farbentwicklungssystem unter Verwendung eines Leuko-
farbstoffs und eines Farbentwicklungsmittels mit einem Farb-
entwicklungssystem unter Verwendung einer Metallverbindung,
die aus einem Eisensalz einer gesättigten höheren Fett-
säure und einem mehrwertigen Phenol besteht, beschrieben.

- 1 Diese Kombination ist jedoch nachteilig, weil sie eine
Schutzschicht für das Bedecken der Färbung benötigt. Weiter
hat sie den Nachteil, daß Lösungsmittel wie Alkohol durch
Nadellöcher der Schutzschicht penetrieren, was zum Ver-
färben (Verschmutzung) aufgrund der Reaktion zwischen einem
5 Leukofarbstoff und einem Farbentwicklungsmittel, die in der
Farbentwicklungsschicht enthalten sind, durch die
penetrierten Lösungsmittel führt.
- 10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärme-
empfindliches Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das einen
verbesserten Kontrast ergibt, ohne dabei die Lösungsmittel-
beständigkeit und die Ölbeständigkeit zu verschlechtern.
- 15 Diese Aufgabe wird bei einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-
material dadurch gelöst, daß es eine auf einen Träger auf-
getragene Farbentwicklungsschicht aufweist, die einen
farblosen Leukofarbstoff und als Metallsalz einer
organischen Carbonsäure wenigstens ein Eisensalz einer ge-
sättigten höheren Fettsäure mit 16 bis 35 Kohlenstoffatomen
20 und wenigstens ein mehrwertiges Phenolderivat der folgenden
Formel (I) enthält



- 30 in der R eine Alkylgruppe mit 18 bis 35 Kohlenstoffatomen
bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 3 bedeutet.

Die Wahl des erfindungsgemäßen Eisensalzes der gesättigten
höheren Fettsäure unterliegt keinen besonderen Ein-
schränkungen, man kann beispielsweise folgende verwenden:

1

- 1) Eisenstearat
- 2) Eisenbehenat
- 3) Eisenmontanat
- 4) Eisensalz einer Wachssäure

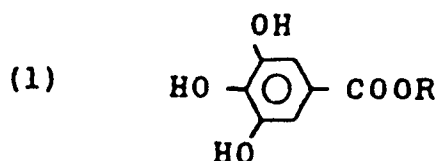
5

Solche Eisensalze gesättigter höherer Fettsäuren können als Elektronenakzeptor allein oder im Gemisch verwendet werden.

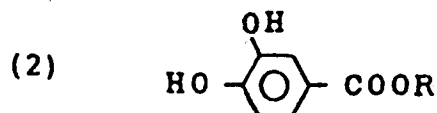
10

Die Wahl des erfindungsgemäßen mehrwertigen Phenolderivats als Elektronendonator unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, man kann beispielsweise folgende verwenden, worin R eine Alkylgruppe mit 18 bis 35 Kohlenstoffatomen bedeutet:

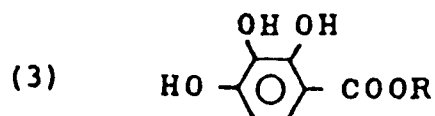
15



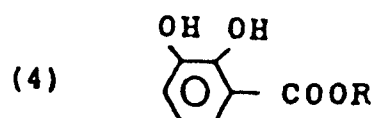
20



25



30



35

Zu diesen mehrwertigen Phenolderivaten kann man verschiedene Additive geben, um bestimmte Effekte zu erzielen. Die Additive, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind z.B. folgende: Mottling-Verhinderungsmittel

1 (Verhinderungsmittel für den Druck, beispielsweise Fett-
säureamide, Ethylenbisamid, Montanwachs); Sensibilisatoren
(beispielsweise Dibenzylterephthalat, p-Benzyl-oxybenzoe-
säurebenzylester, Di-p-Tolylcarbonat, p-Benzylbiphenyl);
5 und Stabilisatoren (beispielsweise Metallsalze des
Phthalsäuremonoesters, Metallsalze der p-tert. Butyl-
benzoesäure, Metallsalze der Nitrobenzoesäure).

10 Erfindungsgemäß wird ein farbloser Leukofarbstoff zum
Farbentwicklungssystem unter Verwendung der bisherigen
Metallverbindung gegeben. Unter farblosen Leukofarb-
stoffen sind Leukofarbstoffe der Triphenylmethanreihe, der
Fluoranreihe, der Azophthalidreihe und der Fluorenreihe
bevorzugt.

15 Typische Beispiele für erfindungsgemäße farblose Leuko-
farbstoffe sind wie folgt:

20 Leukofarbstoffe der Triphenylmethanreihe

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

25 Leukofarbstoffe 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,

30 3-Diäthylamino-6-methyl-7-(p,p-dimethylanilino)fluoran,

3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran,

3-Piperidino-6-methyl-7-anilino-fluoran,

35 3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-
anilino-fluoran,

- 1 3-Diäthylamino-7-(m-trifluor methylanilino)fluoran,
3-Dibutylamino-7-(o-chloranilino)fluoran,
3-Diäthylamino-6-methyl-chlorfluoran,
5 3-Diäthylamino-6-methylfluoran,
3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran,
3-Diäthylamino-7-(o-chloranilino)fluoran,
3-Diäthylamino-benzo-(a)-fluoran.

10

Leukofarbstoffe der Azaphthalidreihe

- 3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-
methyldol-3-yl)-4-azaphthalid,
15 3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-
methyldol-3-yl)-7-azaphthalid,
3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-1-octyl-2-
methyldol-3-yl)-4-azaphthalid,
20 3-(4-N-Cyclohexyl-N-methylanilino-2-methoxyphenyl)-3-
(1-äthyl-2-methyldol-3-yl)-4-azaphthalid.

Leukofarbstoffe der Fluorenreihe

25

- 3,6,6'-Tris(dimethylamino)-spiro (fluoren-9,3'-
phthalid),
3,6,6'-Tris(diäthylamino)-spiro (fluoren-9,3'-phthalid)

30

Diese Farbstoffe können allein oder im Gemisch verwendet
werden. Wenn ein Leukofarbstoff in großer Menge verwendet
wird, besteht die Gefahr, daß sich die Beständigkeit gegen-
über Lösungsmitteln, wie Alkoholen, erniedrigt. Daher
35 wird der Leukofarbstoff in einer Menge von höchstens

- 1 50 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 25 Gew.-%, bezogen auf das
mehrwertige Phenolderivat, verwendet. Unter den Leukofarb-
stoffen sind 3-Diethylamino-7-(o-chloranilino)fluoran und
3-(N-Ethyl-p-toluidino-6-methyl-7-anilinofluoran bevorzugt,
5 weil sie eine größere Beständigkeit gegenüber Lösungs-
mitteln haben.

- Erfindungsgemäß können in der Farbentwicklungsschicht auch
wasserlösliche Bindemittel zur Anwendung kommen, z.B. völlig
0 verseifter Polyvinylalkohol mit einem Polymerisations-
grad von 200 - 1900, teilweise verseifter Polyvinylalkohol,
carboxylierter Polyvinylalkohol, Amid-modifizierter Polyvinyl-
alkohol, Sulfonsäure-modifizierter Polyvinylalkohol,
Butyral-modifizierter Polyvinylalkohol, andere modifizierte
5 Polyvinylalkohole, Cellulosederivate, wie Hydroxyethyl-
cellulose, Methylcellulose und Carboxymethylcellulose,
Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere. Diese wasserlöslichen
Bindemittel können allein oder im Gemisch je nach Verwendungs-
zweck und ihrer Eignung für Aufzeichnungszwecke eingesetzt
0 werden.

- Das Eisensalz der gesättigten höheren Fettsäure, das mehr-
wertige Phenolderivat und der basische, farblose chromogene
Farbstoff werden mittels einer Mahlvorrichtung, wie einer
15 Kugelmühle, Reibungsmühle, Sandschleifmaschine usw., oder
mittels einer geeigneten Emulgiermaschine bis zu einer
Teilchengröße von mehreren Mikron oder kleiner zermahlen.
Hierzu gibt man verschiedene Additive, je nach Aufzeichnungs-
zweck . Die Additive, die erfindungsgemäß verwendet werden
10 können, sind z.B. folgende:

- Anorganische oder organische Füllstoffe, wie Siliciumdioxid,
Calciumcarbonat, Kaolin, gebranntes Kaolin, Diatomeenerde,
Talk, Titandioxid, Aluminiumhydroxid usw.; Trennmittel, wie
35 Metallsalze von Fettsäuren; Gleitmittel, wie Wachse; UV-

1 Absorptionsmittel der Benzophenon- und Triazolreihe;
wasserfest machende Mittel, wie Glyoxal usw.;
Dispergiermittel; Antischaummittel usw.

5 Die Art und die Menge des Eisensalzes der gesättigten
höheren Fettsäure, des mehrwertigen Phenolderivats, des
wasserlöslichen Bindemittels, des Leukofarbstoffs, der
anderen Additive, die je nach dem gewünschten Effekt und
10 der Eignung für Aufzeichnungszwecke gewählt werden, sind
nicht besonders beschränkt. Im allgemeinen ist es vorteil-
haft, 1 bis 6 Gew.-Teile des mehrwertigen Phenolderivats,
2 bis 15 Gew.-Teile Füllstoff und 0,2 bis 1,2 Gew.-Teile
des Eisensalzes der gesättigten höheren Fettsäure, und
0,5 bis 4 Gew.-Teile Bindemittel, bezogen auf den Gesamt-
15 feststoffgehalt, zu verwenden.

Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Material wird her-
gestellt, indem man die die Farbentwicklungsschicht bildende
Beschichtungsmasse auf ein Basismaterial wie Papier,
20 synthetisches Papier, Film usw. aufträgt.

Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial
ist im Hintergrund stabil gegenüber Lösungsmittel, wie
Alkohol usw. Als Ursache kann man folgendes vermuten. Sowohl
25 das Eisensalz der organischen Säure als auch das mehr-
wertige Phenolderivat, die erfindungsgemäß verwendet werden
können, enthalten eine Alkylgruppe mit mindestens
18 Kohlenstoffatomen, so daß deren Diffusionsgeschwindig-
keit und Löslichkeit in den Lösungsmitteln sehr klein sind.

30

Daher läuft bei der Verschmutzung des Aufzeichnungs-
materials durch das Lösungsmittel keine physikalisch-
chemische Reaktion ab, so daß die Stabilität des Hinter-
grundes nicht verschlechtert wird.

35

1 Andererseits vermutet man, daß die Ursache für die über-
 legene Ölbeständigkeit sich auf eine nicht umkehrbare Farb-
 entwicklungsreaktion zwischen dem organischen Eisensalz
 und dem mehrwertigen Phenolderivat gründet. D.h., wenn
 5 diese Farbentwicklungsreaktion einmal abläuft, wird ein sehr
 stabiler Komplex gebildet, dessen Bindung beim Anhaften
 des Haaröls, der Ölmaterialien usw. nicht gelöst wird. Daher
 ist das Farbbild stabil.

0 Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher
 erläutert.

Als Abkürzung für Gewichtsteile wird "Teile" verwendet.

Beispiel 1

5 Lösung A (Eisensalzdispersion):

Elektronenakzeptor (Siehe Tab. 1) 4,0 Teile

10%-ige wässrige Lösung von

Polyvinylalkohol 10,0 Teile

0 Wasser 6,0 Teile

Lösung B (Phenolderivatdispersion)

Elektronendonator 4,0 Teile

5 (Siehe Tabelle 1)

10%-ige wässrige Lösung von

Polyvinylalkohol 10,0 Teile

0 Wasser 6,0 Teile

Lösung C (Leukofarbstoffdispersion)

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran 0,8 Teile

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 2,0 Teile

15 Wasser 1,2 Teile

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

Die Lösungen wurden dann im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

Beschichtungs- masse :	Lösung A (Eisensalzdispersion)	20,0 Teile
	Lösung B (Phenolderivat-	
	dispersion)	36,5 Teile
	Lösung C (Farbstoffdispersion)	4,0 Teile
	Kaolinton (50%-ige wässrige Dispersion)	12,0 Teile

Diese Beschichtungsmasse wurde in einer Menge von 6,0 g/m² auf ein Basispapier mit einem Gewicht von 50 g/m² aufgetragen, getrocknet und kalandriert, um eine Glätte von 200-600 Sekunden einzustellen. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

(Vergleichsbeispiel 1)

Lösung A (Eisensalzdispersion):

Eisenstearat	4,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von	
Polyvinylalkohol	10,0 Teile
Wasser	6,0 Teile

Lösung B (Phenolderivatdispersion):

Gallussäurestearylester	4,0 Teile
-------------------------	-----------

10%-ige wässrige Lösung von

Polyvinylalkohol

10,0 Teile

Wasser

6,0 Teile

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

Die Lösungen wurden dann im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

	Lösung A (Eisensalzdispersion)	20 Teile
Beschichtungs-	Lösung B (Phenolderivatdispersion)	20 Teile
masse	Kaolinton (50%-ige wässrige Dispersion)	12 Teile

Diese Beschichtungsmasse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 aufgetragen, getrocknet und kalandriert. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

Vergleichsbeispiel 2.

Lösung A (Eisensalzdispersion):

Eisenstearat

4,0 Teile

10%-ige wässrige Lösung von

Polyvinylalkohol

10,0 Teile

Wasser	6,0 Teile
--------	-----------

Lösung B (Phenolderivatdispersion):

Gallussäurepropylester	4,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von	
Polyvinylalkohol	10 Teile
Wasser	6 Teile

Lösung C (Farbstoffdispersion):

3-Diäthylamino-6-methyl-	
7-anilinofluoran (ODB)	0,8 Teile
10%-ige wässrige Lösung von	
Polyvinylalkohol	2 Teile
Wasser	1,2 Teile

Die Lösungen der obigen Zusammensetzung wurden in der gleichen Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 vermahlen.

Die Lösungen wurden dann im gleichen Verhältnis wie im Beispiel 1 miteinander vermischt, man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

Diese Beschichtungsmasse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 aufgetragen, getrocknet und kalandriert. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

Vergleichsbeispiel 3**Lösung A (Farbstoffdispersion):**

3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran	3 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	7,5 Teile
Wasser	4,5 Teile

Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion):

Bisphenol A	6,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	15 Teile
Wasser	9 Teile

Lösung C (Eisensalzdispersion):

Ferristearat	2,7 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	6,75 Teile
Wasser	4,05 Teile

Lösung D (Phenolderivatdispersion):

Gallussäure	8,2 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	20,5 Teile
Wasser	12,3 Teile

Die Lösungen der obigen Zusammensetzung wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 vermahlen.

Die Lösungen wurden dann im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

	Lösung A (Farbstoffdispersion)	15,0 Teile
Beschichtungs-	Lösung B (Farbentwicklungs-	
masse:	mitteldispersion)	30,0 Teile
	Lösung C (Eisensalzdispersion)	13,5 Teile
	Lösung D (Phenolderivat-	
	dispersion)	41,0 Teile
	Kaolinton (50%-ige wässrige	
	Dispersion)	12,0 Teile

Diese Beschichtungsmasse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 aufgetragen, getrocknet und kalandriert. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

Vergleichsbeispiel 4

Lösung A (Farbstoffdispersion):

3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-	
7-anilinofluoran	3 Teile
10%-ige wässrige Lösung von	
Polyvinylalkohol	7,5 Teile

Wasser	4,5 Teile
Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion):	
Gallussäure- f phenäthylester	6 Teile
10%-ige wässrige Lösung von	
Polyvinylalkohol	15 Teile
Wasser	9 Teile

Die Lösungen der obigen Zusammensetzung wurden in der gleichen Weise wie im Vergleichsbeispiel 3 vermahlen.

Die Lösungen wurden dann im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

Beschichtungsmasse:

Lösung A (Farbstoffdispersion)	15 Teile
Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion)	30 Teile
Kaolinton (50%-ige wässrige Dispersion)	12 Teile

Diese Beschichtungsmasse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 aufgetragen, getrocknet und kalandriert. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

(Vergleichsbeispiel 5)

Lösung A (Farbstoffdispersion):

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran	3 Teile
---	---------

10%-ige wässrige Lösung von	
Polyvinylalkohol	7,5 Teile
Wasser	4,5 Teile

Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion):

Gallussäurestearylester	6 Teile
10%-ige wässrige Lösung von	
Polyvinylalkohol	15 Teile
Wasser	9 Teile

Die Lösungen der obigen Zusammensetzung wurden in der gleichen Weise wie im Vergleichsbeispiel 4 vermahlen.

Die Lösungen wurden dann im gleichen Verhältnis wie im Vergleichsbeispiel 4 vermischt, man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

Diese Beschichtungsmasse wurde in der gleichen Weise wie im Vergleichsbeispiel 4 aufgetragen, getrocknet und kalandriert.

Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

Die in Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden hinsichtlich der Qualität geprüft, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Prüfungsergebnisse

	Farbbildungsmaterialien der Metallsalzsäure		Farbbildungsmaterialien der Leukofarbstoffreihe		Bildichte	Optische Dichte des Hintergrundes	Lösungsmittel- beständigkeit (Hintergrund)	Ölbeständigkeit (Bild)
	Elektronenakzeptor	Elektronendonator	Farbstoff	Farbentwicklungsmittel				
Beispiele	1 Eisenstearat	Stearyl gallat	OD B * (20%)	—	1. 11	0. 09	0. 09	95%
	2 Eisenbehenat	Stearyl gallat	OD B * (20%)	—	1. 12	0. 09	0. 09	96%
	3 Eisenstearat	Behenyl gallat	OD B * (20%)	—	1. 11	0. 09	0. 09	94%
Vergleichs- beispiele	1 Eisenstearat	Stearyl gallat	—	—	0. 71	0. 14	0. 09	90%
	2 Eisenstearat	Propyl gallat	OD B * (20%)	—	0. 89	0. 25	0. 25	91%
	3 Eisenstearat	Gallussäure	PSD - 150 (36.6%)	Bisphenol A	0. 98	0. 27	1. 10	82%
	4 —	—	S - 205	B-Phenäthyl gallat	0. 87	0. 10	1. 12	10%
	5 —	—	OD B	Stearyl gallat	0. 92	0. 09	1. 08	9%

ODB : 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran
 PSD - 150 : 3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran
 S - 205 : 3-(N-Äthyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran
 * Zugabe %, bezogen auf den Elektronendonator

[Anmerkung]**(1) Dynamische Bilddichte**

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird bei einer Pulsbreite von 3,2 Millisekunden und einer angelegten Spannung von 18,03 V unter Verwendung einer Thermofaksimilemaschine (von TOSHIBA CORPORATION hergestellt) mit Aufzeichnungsbild versehen, deren optische Dichte mit einem Macbeth-Dichtemesser bestimmt wird.

(2) Optische Dichte des Hintergrundes

Die optische Dichte des nicht-aufgezeichneten Teils wird mit einem Macbeth-Dichtemesser bestimmt.

(3) Lösungsmittel beständigkeit

Der Teil, auf dem eine 95%-ige Alkohollösung getropft wird, wird mit einem Macbeth-Dichtemesser bestimmt.

(4) Ölbeständigkeit

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird bei einer Pulsbreite von 3,2 Millisekunden und einer angelegten Spannung von 18,03 V unter Verwendung einer Thermofaksimilemaschine (von TOSHIBA CORPORATION hergestellt) mit Aufzeichnungsbild versehen, deren optische Dichte mit einem Macbeth-Dichtemesser bestimmt wird, und als optische Dichte vor der Ölbehandlung definiert wird. Rhizinusöl wird auf den aufgezeichneten Teil getropft, mit einem Filtrierpapier abgewischt, 3 Tage lang stehengelassen. Die optische Dichte wird dann mit einem Macbeth-

1 Dichtemesser bestimmt, und als optische Dichte nach Ölbe-
handlung definiert.

Die Restbilddichte wird aus folgender Formel berechnet:

5

$$\text{Rest-Bilddichte} = \frac{\text{Optische Dichte nach Ölbehandlung}}{\text{Optische Dichte vor Ölbehandlung}} \times 100 (\%)$$

10

Weil erfindungsgemäß als Farbentwicklungsmittel Ver-
bindungen zur Anwendung kommen, die eine gesättigte Alkyl-
gruppe mit mindestens 16 bzw. 18 Kohlenstoffatomen enthalten,
weist das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungs-
material eine große Lösungsmittelbeständigkeit des Hinter-
grundes und eine große Ölbeständigkeit des Bildes trotz
15 der Zugabe des Leukofarbstoffes, und eine überlegene Bild-
dichte aufgrund der Zugabe des Leukofarbstoffs auf.

20

25

30

35

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer Farbentwicklungsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß es in der Farbentwicklungsschicht einen farblosen Leukofarbstoff und eine Kombination aus wenigstens einem Eisensalz einer gesättigten höheren Fettsäure mit 18 - 35 Kohlenstoffatomen und wenigstens einem mehrwertigen Phenolderivat der allgemeinen Formel (I) enthält:



in der R eine Alkylgruppe mit 18 - 35 Kohlenstoffatomen bedeutet, und n eine ganze Zahl von 2 - 3 bedeutet.

- (2) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der farblose Leukofarbstoff in einer Menge von höchstens 50 Gew.-%, bezogen auf das mehrwertige Phenolderivat, verwendet wird.
- (3) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrwertige Phenolderivat der Formel (I) Gallussäurestearylester ist.

- 1 4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß An-
spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der farblose
Leukofarbstoff ein Leukofarbstoff der Triphenylmethan-
reihe, der Fluoranreihe, der Azophthalidreihe oder
5 der Fluorenreihe ist.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch
1, dadurch gekennzeichnet, daß der Leukofarbstoff der
Fluoranreihe 3-Diethylamino-7-(o-chloranilino)fluoran
oder 3-(N-Ethyl-p-toluidino-6-methylanilinofluoran ist.
10
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem
der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die
Farbbildungsschicht 1 bis 6 Gew.-Teile des mehrwertigen
15 Phenols, 2 bis 15 Gew.-Teile Füllstoff und 0,2 bis 1,2
Gew.-Teile des farblosen Leukofarbstoffs, bezogen auf
1 bis 6 Teile des Eisensalzes der gesättigten höheren
Fettsäure, und 0,5 bis 4 Gew.-Teile Bindemittel, be-
zogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, enthält.
20
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem
der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die
Farbbildungsschicht auf ein Basismaterial aufgetragen
ist.
25
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem
der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das
Basismaterial ein Papier, synthetisches Papier oder
ein Film ist.
30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0224075

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 5166

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
Y	GB-A-1 145 567 (A. THIARD-LAFOREST) * Beispiele 1,2; Ansprüche *	1-8	B 41 M 5/26														
Y	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, Nr. 24 (M-189)[1169], 20. Januar 1983; & JP-A-57 176 196 (KANZAKI SEISHI K.K.) 29-10-1982	1-8															
Y	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 203 (M-326)[1640], 18. September 1984; & JP-A-59 93 387 (RICOH K.K.) 29-05-1984	1-8															
Y	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 203 (M-326)[1640], 18. September 1984; & JP-A-59 93 386 (RICOH K.K.) 29-05-1984	1-8															
Y,D	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 201 (M-325)[1638], 14. September 1984; & JP-A-59 89 193 (RICOH K.K.) 23-05-1984 -----	1-8															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-03-1987	Prüfer BACON, A. J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	