

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 251 209
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87109140.1

(51)

Int. Cl. 4: **B41M 5/26**

(22)

Anmeldetag: 25.06.87

(30)

Priorität: 25.06.86 JP 149196/86

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/01

(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.
Nr. 21-1, Oji 5-Chome, Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Minami, Toshiaki**
Central Research Laboratory JUJO PAPER
CO., LTD.
Nr. 21-1, Oji 5-Chome, Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Nagai, Tomoaki**
Central Research Laboratory
Nr. 21-1, Oji 5-Chome, Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Fujimura, Fumio**
Central Research Laboratory
Nr. 21-1, Oji 5-Chome, Kita-ku Tokyo(JP)

(74)

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

(54)

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

(57) Es wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial beschrieben, das in der Farbentwicklungsschicht mindestens eine Substanz aus der Gruppe 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Bis-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon und einen besonderen Fluorenleukofarbstoff enthält. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial hat überlegene Beständigkeit gegenüber den Einwirkungen von Licht, Klima und Ölen, und bessere optische Lesbarkeit im nahen infraroten Bereich.

EP 0 251 209 A2

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das überlegene Beständigkeit gegenüber den Einwirkungen von Licht, Klima und Ölen und bessere optische Lesbarkeit im nahen infraroten Bereich hat.

5

(Stand der Technik)

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird im allgemeinen hergestellt, indem man auf die Oberfläche eines Trägers wie Papier, synthetisches Papier, Film, Kunststoff usw. eine Beschichtungsmasse aufbringt, die durch Feinvermahlen und Dispergieren eines farblosen chromogenen Stoffes und eines Farmentwicklungsmaterials, Vermischen der erhaltenen Dispersionen miteinander und Zugabe eines Bindemittels, Füllstoffs, Sensibilisators, Gleitmittels und anderer Hilfsmittel erhalten worden ist. Unter der Wärmeeinwirkung von Thermofeder, Thermokopf, Thermostempel, Laserstrahl usw. erfolgt eine augenblickliche chemische Umsetzung, die zur Aufzeichnung führt.

Die vielfältigen praktischen Verwendungen dieser wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter umfassen die Anwendung bei technischen Aufzeichnungsgeräten, Terminaldruckern von Computern, Druckern von Faksimiliemaschinen, Fahrscheinautomaten, Druckern für Strichcode-Zettel und dgl. In letzter Zeit werden wesentlich höhere und vielfältigere Anforderungen an Aufzeichnungsvorrichtungen gestellt, deshalb ist eine hohe Qualität des Aufzeichnungsblattes erforderlich. Beispielsweise soll bei der raschen Aufzeichnung das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt ein deutliches Aufzeichnungsbild mit hoher Dichte sogar bei geringer Wärmezufuhr haben, und es soll weiter überlegene Beständigkeit gegenüber Einwirkungen von Licht, Klima und Ölen, d. h. gute Haltbarkeit, haben.

Diese wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter werden für wärmeempfindliche Zettel verwendet, bei denen die Farbbildung im sichtbaren Bereich beschränkt ist. Daher waren sie ungeeignet für das Lesen im nahen infraroten Bereich, bei der Verwendung eines halbleitenden Lasers, Strichcode-Scanners, POS-Systems usw.

Dagegen sind in JO-LS 59-199757 und JO-LS 60-226871 wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter mit kombinierter Verwendung von einem bekannten Farmentwicklungsmittel (saurer Ton, Phenolharz, Hydroxybenzoesäureester, Bisphenol-A) und einem Fluoren-Fluorenleukofarbstoff mit überlegener Farbbildung im nahen infraroten Bereich vorgeschlagen worden.

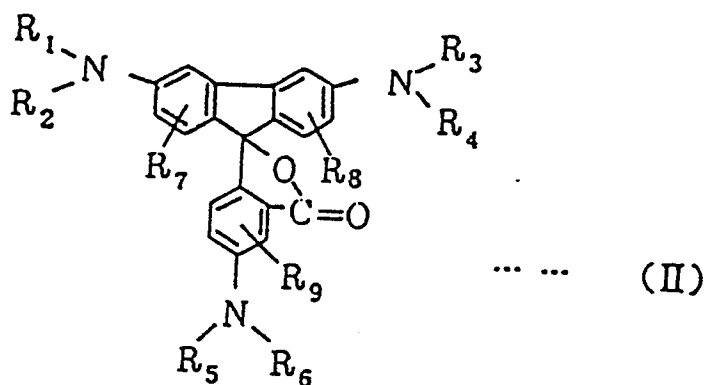
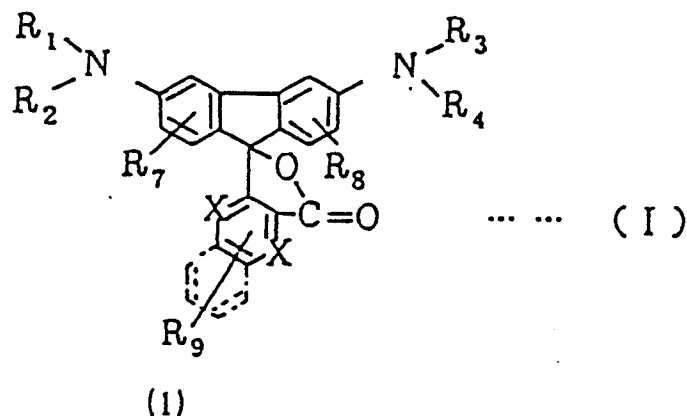
Aber bei diesen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblättern verfärbt sich oft das Bild, oder die Bilddichte nimmt ab oder das Bild verlöscht, und deshalb wird wegen schlechter Haltbarkeit der Aufzeichnung (schlechter Beständigkeit gegenüber Licht, Klima und Ölen) die optische Lesbarkeit im infraroten Bereich erheblich beeinträchtigt, wenn man die Blätter lange Zeit unter Umweltbedingungen bei Licht, Wärme, Feuchtigkeit usw. stehen läßt.

Auch wenn Hautabsonderungen am Aufzeichnungsbild haften, oder Weichmacher (DOP, DOA usw.) aus einem Verpackungsfilm, wie Polyvinylchloridfilm, damit in Berührung kommen, wird die Bilddichte erheblich verringert, oder das Bild verlöscht. Daher wird die optische Lesbarkeit im nahen infraroten Bereich beträchtlich erniedrigt. Die obigen Nachteile machen die praktische Verwendung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter schwierig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das in der Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Licht, Klima und Ölen, und in der optischen Lesbarkeit im nahen infraroten Bereich, insbesondere bei Strichcode-Aufzeichnungen, überlegen ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß wie folgt gelöst. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird hergestellt, indem man in der wärmeempfindlichen Farmentwicklungsschicht als Farmentwicklungsmittel mindestens eine Substanz aus der Gruppe 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2-4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Bis-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon, und als basischen farblosen chromogenen Farbstoff einen Fluoren-Leukofarbstoff der allgemeinen Formel (I) oder (II) verwendet:

50



30 wobei in den Formeln (I) und (II), R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1-18 C-Atomen, Chloralkylrest mit 3-7 C-Atomen, eine niedere Alkoxygruppe, halogenierte Alkylgruppe, Phenylgruppe, substituierte Phenylgruppe oder Benzylgruppe; R₇, R₈ und R₉ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoff-, Halogenatom oder eine niedere Alkylgruppe bedeuten; und wobei R₁ und R₂, oder R₃ und R₄ gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom (der Aminogruppe) einen heterocyclischen Ring mit 4-6 Kohlenstoffatomen (der ein Sauerstoff-, Schwefel- oder ein zweites Stickstoffatom enthalten kann) bilden können.

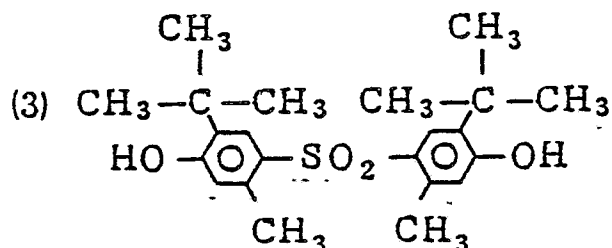
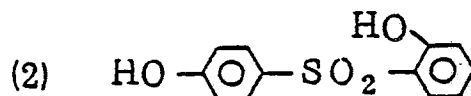
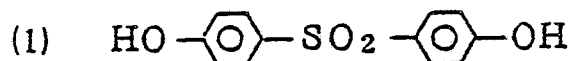
35 Bei den erfindungsgemäß verwendeten Farbentwicklungsmitteln hat 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (Bisphenol S) einen Schmelzpunkt von 247-250°C, und 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon hat einen Schmelzpunkt von 181-183°C. Die beiden Farbentwicklungsmittel sind bekannt. Dagegen ist Bis-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon, das in JP-OL 61-230983 beschrieben wurde, ein neues Farbentwicklungsmittel mit einem Schmelzpunkt von 255-256°C. Die drei obigen Farbentwicklungsmittel haben folgende Strukturen:

40

45

50

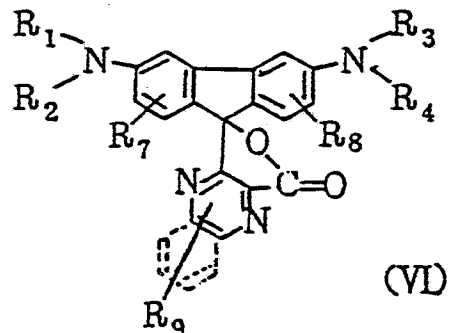
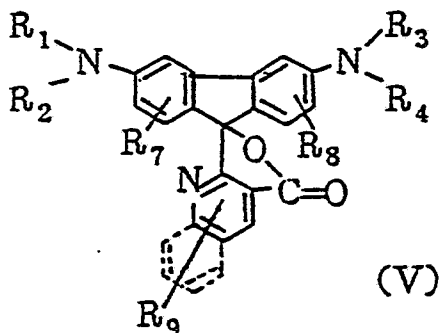
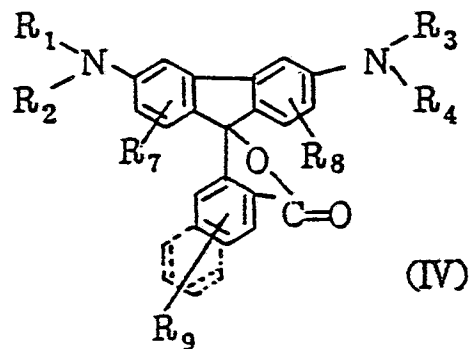
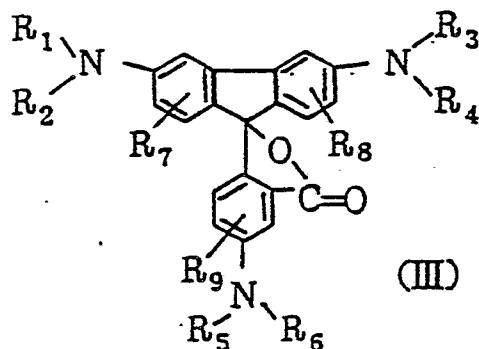
55

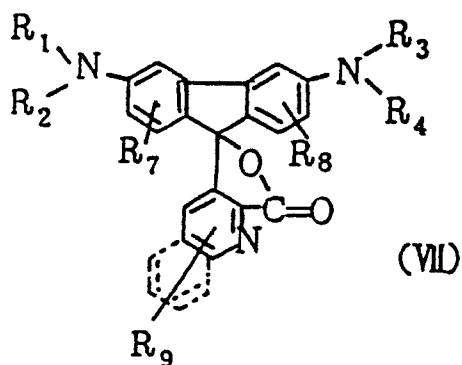


Die drei obigen Farbentwicklungsmittel haben die Strukturgleichsamkeit, daß zwei Phenolringe durch eine Sulfongruppe verbunden sind, dies scheint ein Grund für die erfindungsgemäßen Effekte zu sein.

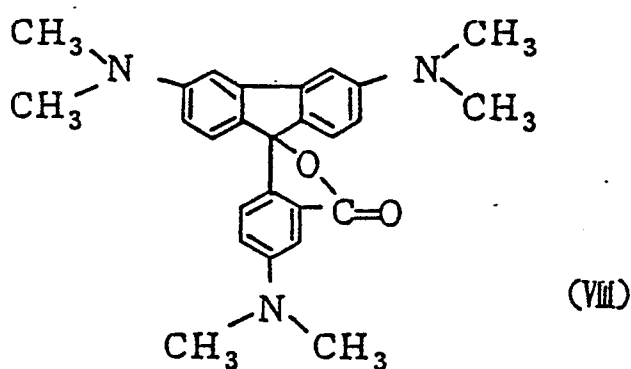
In den obigen allgemeinen Formeln (I) und (II) sind mit "niedrig"-Alkyl- und -Alkoxygruppen solche mit 1-5 Kohlenstoffatomen gemeint und diese Alkyl- und Alkoxygruppen können "linear oder verzweigt" sein.

Von den Fluoren-Leukofarbstoffen der Formeln (I) und (II) sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, worin $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ und R_9 die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen.

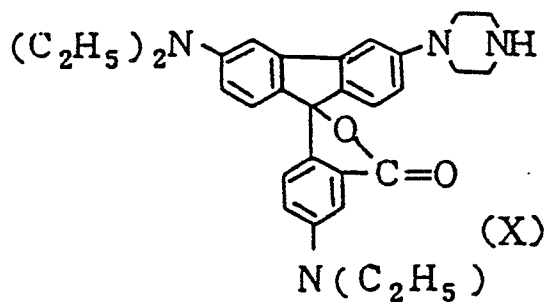
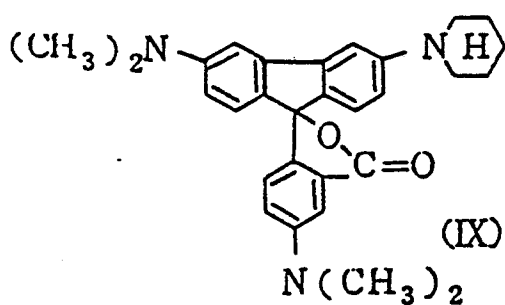


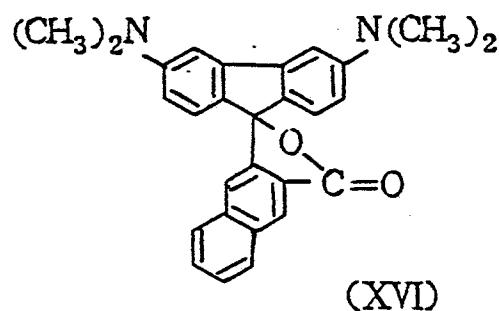
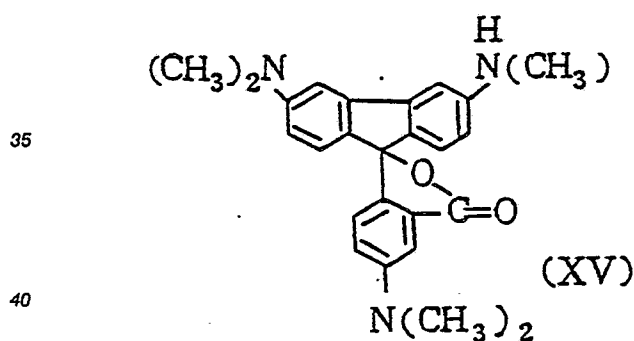
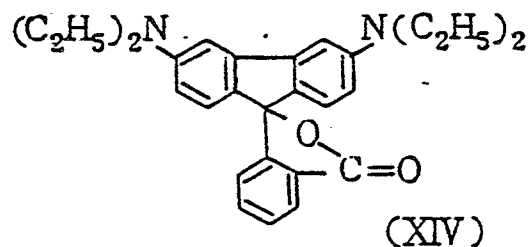
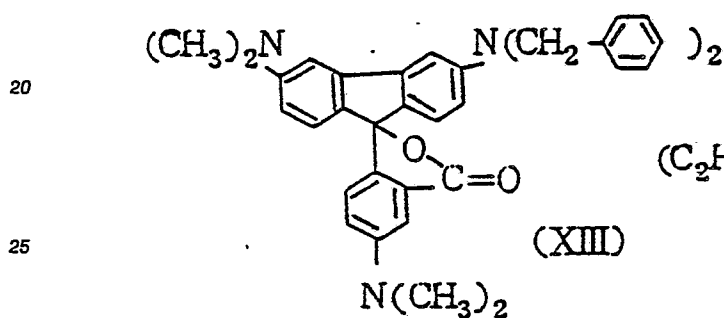
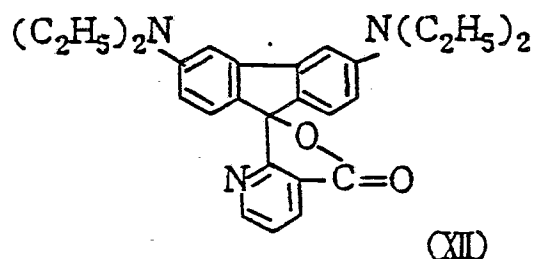
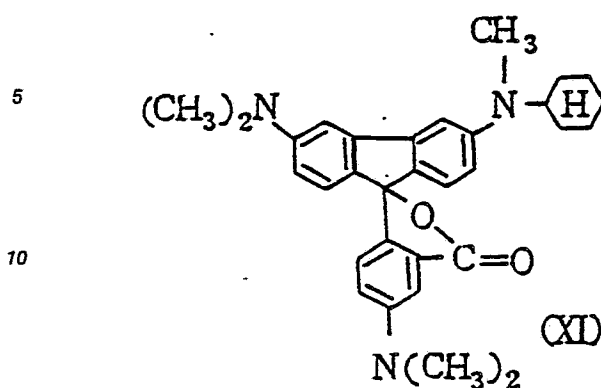


Unter Berücksichtigung der Produktionseffekte, Kosten und Leistungen ist 3,6,6'-tris(dimethylamino)-
 15 spiro(fluoren-9,3'-phthalid) mit folgender Struktur (Schmelzpunkt von 244-246°C) am stärksten bevorzugt.



Die Wahl der erfindungsgemäßen Fluoren-Leukofarbstoffe unterliegt keinen besonderen Ein-
 30 schränkungen, man kann z. B. folgende verwenden.





Erfindungsgemäß können auch schwarze Farbe entwickelnde Fluoran-Leukofarbstoffe zur Ergänzung der Farbbildung im sichtbaren Bereich zusammen mit dem erfindungsgemäßen Farbstoff verwendet werden. Beispiele für solche Fluoran-Farbstoffe sind folgende:

- 50 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-(p,p-dimethylanilino)fluoran,
 3-Pyrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran,
 55 3-Piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran,
 3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran,

3-Diäthylamino-7-(m-trifluoromethylanilino)fluoran,
 3-Diäthylamino-6-chlor-7-anilinofluoran,
 3-Dibutylamino-7-(o-chloranilino)fluoran,
 3-Diäthylamino-7-(o-chloranilino)fluoran.

5 Als Sensibilisator können folgende Substanzen verwendet werden:

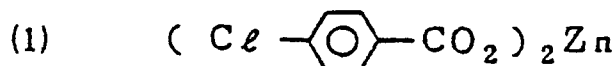
Fettsäureamid wie Stearinsäureamid, Palmitinsäureamid; Äthylenbisamid; Montanwachs; Polyäthylenwachs; Terephthalsäuredibenzylester; p-Benzoyloxybenzoesäurebenzylester; Di-p-Tolylcarbonat; p-Benzylbiphenyl; Phenyl- α -naphthylcarbonat; 1,4-Diäthoxynaphthalin; 1-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäurephenylester; und dergleichen.

10 Als Stabilisator können z.B. halogensubstituierte Zinkbenzoatderivate verwendet werden und so die Erfindung verbessern. Beispiele für erfindungsgemäße Zinkbenzoatderivate sind folgende:

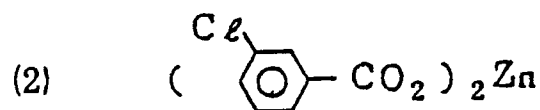
15

20

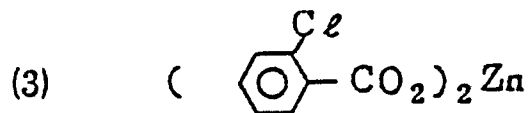
25



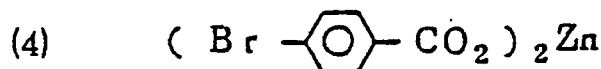
30



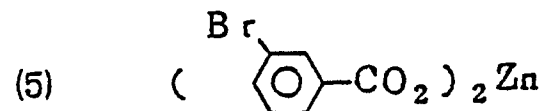
35



40



45

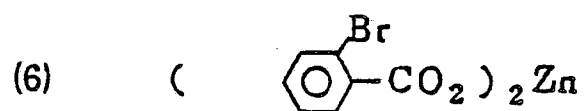


50

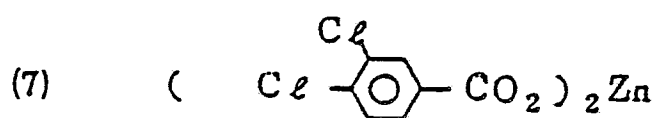
55

5

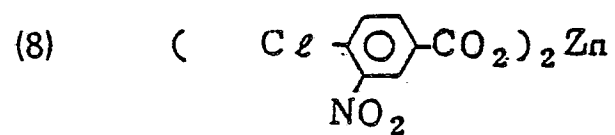
10



15

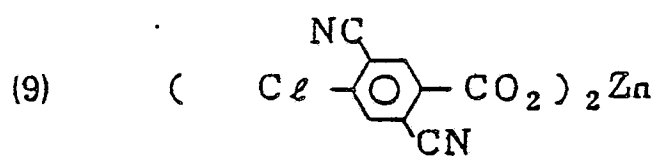


20

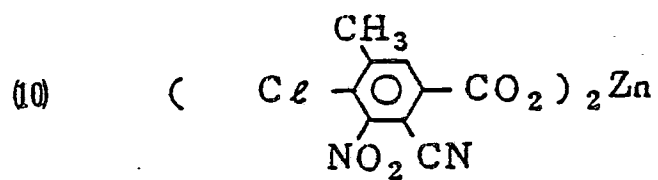


25

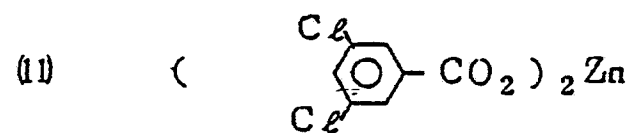
30



35

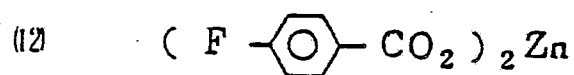


40

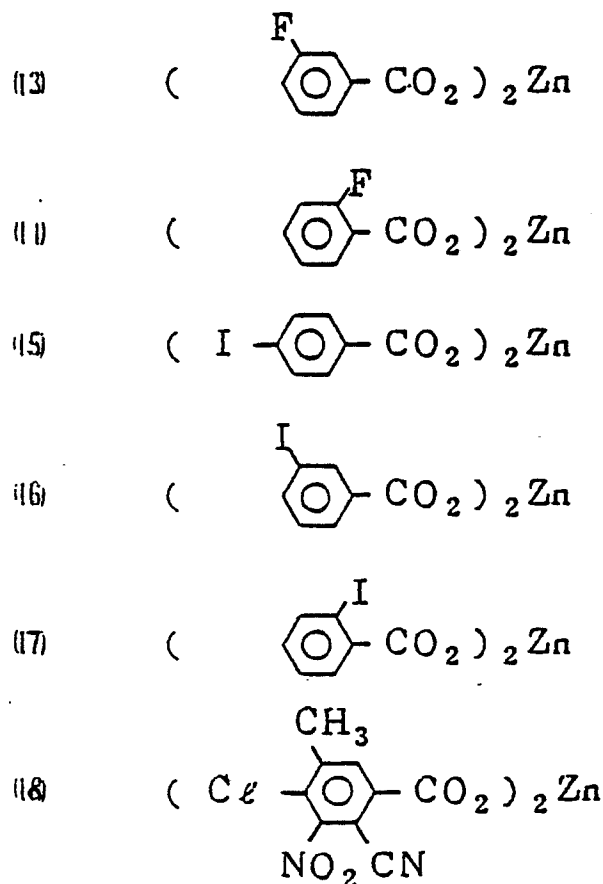


45

50



55



Um eine Abtrennung der wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht durch Feuchtigkeit oder Beschädigung dieser Schicht durch einen physikalischen Stoß zu vermeiden, können die Oberseite der Farbentwicklungsschicht und die Rückseite des Trägers mit einem dünnen durchsichtigen Film, wie Polyesterfilm, Polypropylenfilm usw., beschichtet werden.

Erfindungsgemäße Bindemittel sind z. B. völlig verseifter Polyvinylalkohol, Polymerisationsgrad: 200-1900, teilweise verseifter Polyvinylalkohol, karboxylierter Polyvinylalkohol, amidmodifizierter Polyvinylalkohol, sulfonsäuremodifizierter Polyvinylalkohol, butyralmodifizierter Polyvinylalkohol, andere modifizierte Polyvinylalkohole, Hydroxyäthylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Zellosederivate wie Äthylzellulose und Acetylzellulose, Polyvinylchlorid, Polyvinylazetat, Polyacrylamid, Polyacrylsäureester, Polyvinylbutyral, Polystyrol, Copolymere von obigen Verbindungen, Polyamidharz, Siliconharz, Petroleumkunstharz, Terpenharz, Ketonharz und Cumaronharz. Diese hochmolekularen Bindemittel können verwendet werden, nachdem sie in einem Lösungsmittel wie Wasser, Alkohol, Keton, Ester, Kohlenwasserstoff usw. gelöst oder in Wasser oder Lösungsmittel emulgiert oder dispergiert wurden.

Die Art und Menge des erfindungsgemäßen organischen Farbentwicklungsmittels, des basischen farblosen chromogenen Farbstoffs, der anderen Additive, die je nach dem gewünschten Effekt und der Eignung für Aufzeichnungszwecke bestimmt werden, sind nicht besonders beschränkt. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, 1 bis 8 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen organischen Farbentwicklungsmittels und 1 bis 20 Gew.-Teile Füllstoff, bezogen auf 1 Teil des basischen farblosen chromogenen Farbstoffs, zu verwenden und 10 bis 25 Gew.-Teile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, zu verwenden.

Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Material wird hergestellt, indem man die Beschichtungsmasse auf ein Basismaterial wie Papier, synthetisches Papier, Film, Plastik usw. aufträgt.

Das obige erfindungsgemäße organische Farbentwicklungsmittel, Eisensalz einer gesättigten höheren Fettsäure, der obige basische farblose chromogene Farbstoff, gegebenenfalls die anderen Additive werden mittels einer Mahlvorrichtung, wie Kugelmühle, Reibungsmühle, Sandschleifmaschine usw., oder mittels einer geeigneten Emulgiermaschine bis zu einer Teilchengröße von mehreren Mikron oder kleiner zermahlen. Hierzu gibt man verschiedene Additive. Die Additive, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind z. B. folgende:

Anorganische der organische Füllstoffe, wie Siliziumdioxid, Calciumcarbonat, Kaolin, gebrannter Kaolin, Diatomeenerde, Talk, Titandioxid, Aluminiumhydroxid usw.; Trennmittel wie Metallsalze von Fettsäuren; Gleitmittel wie Wachse; UV-Absorptionsmittel der Benzophenon- und Triazolreihe; wasserfest machende Mittel wie Glyoxal usw.; Dispergiermittel; Antischaummittel und so weiter.

- 5 Die Ursache für die überlegene optische Lesbarkeit des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes im nahen infraroten Bereich ist vielleicht folgende: Das gefärbte Bild des Aufzeichnungsblattes nimmt - bei Verwendung der bisherigen elektronenabgebenden Farbentwicklungsmittel, z.B. Fluoranfarbstoffe - kein Licht im nahen infraroten Bereich auf. Die erfindungsgemäßen besonderen Fluorenleukofarbstoffe nehmen jedoch bei der Farbentwicklung in der Hitzeschmelzreaktion mit einem Elektrone-
- 10 nakzeptor (Farbentwicklungsmittel) das Licht im nahen infraroten Bereich (besonders Bereich von 700-1000 nm) effektiv auf.

Die Ursache für die überlegene Beständigkeit gegenüber Licht, Klima und Öl ist vielleicht folgende:

- Im allgemeinen besteht ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt aus einem basischen farblosen Farbstoff als Elektronendonator und einer organischen sauren Substanz, z.B. einer phenolischen Verbindung, aromatischen Carbonsäure, organischen Sulfonsäure usw. Die Hitzeschmelzreaktion ist eine Art von Säure-
- 15 Base-Reaktion, die sich auf eine Elektronenabgabe und -aufnahme gründet, wodurch ein metastabiler Elektronenbewegungskomplex gebildet wird, was zum gefärbten Bild führt. Aber 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Bis-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon haben eine Struktur mit zwei Phenolringen, die durch eine Sulfongruppe verbunden sind. Im Farbentwicklungsprozeß mit diesen
- 20 Sulfonverbindungen als organisches Farbentwicklungsmittel, ist die chemische Bindungskraft zwischen einem der obigen besonderen farblosen Fluorenleukofarbstoffe und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und/oder Bis(3-tert.-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon viel stärker als diejenige zwischen einem der basischen farblosen Fluorenleukofarbstoffe und einem bisherigen Farbentwicklungsmittel, beispielsweise saurer Ton, Phenolharze, Hydroxybenzoesäureester, Bisphenol A und p-
- 25 Hydroxybenzoesäurebenzylester. Daher vermutet man, daß die chemische Bindung sogar unter Einwirkung von Lichte, Hitze, Feuchtigkeit usw. lange Zeit nicht gelöst wird, so daß das Aufzeichnungsbild sehr stabil ist, und die optische Lesbarkeit im nahen infraroten Bereich nicht erniedrigt wird.

30 (Beispiele)

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erklärt. Als Abkürzung für Gewichtsteile wird "Teile" verwendet.

35

Beispiel 1

Lösung A (Farbstoffdispersion):

3,6,6'-Tris(dimethylamino)spiro(fluoren-9,3'-phthalid) 2,0 Teile

40 10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 4,6 Teile

Wasser 2,6 Teile

Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion):

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon 6,0 Teile

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 18,8 Teile

45 Wasser 11,2 Teile

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

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

50

55

5	Beschichtungs- masse	Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,2 Teile
		Lösung B (Farbentwicklungs- mitteldispersion)	36,0 Teile
		Kaolinton	12,0 Teile
		(50%-ige wässrige Dispersion)	

15 Diese Beschichtungsmasse wurde 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 200-600 Sekunden einzustellen. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

Beispiel 2

20 Lösung C (Sensibilisatordispersion):
p-Benzylbiphenyl 4,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 12,5 Teile
Wasser 7,5 Teile

25 Die Lösung C wurde 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.

30	Beschichtungs- masse	Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,2 Teile
		Lösung B (Farbentwicklungs- mitteldispersion)	36,0 Teile
		Lösung C (Sensibilisator- dispersion)	24,0 Teile
		Kaolinton	12,0 Teile
40		(50%-ige wässrige Dispersion)	

45 Diese Beschichtungsmasse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 behandelt. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

Beispiel 3

50 Lösung D (Stabilisatordispersion):
Zinksalz der p-Chlorbenzoesäure 4,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 12,5 Teile
Wasser 7,5 Teile

55 Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 2 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei aber die Lösung D anstatt der Lösung C verwendet wurde.

Beispiel 4

Lösung E (Farbentwicklungsmitteldispersion):

2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon 6,0 Teile

5 10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 18,8 Teile

Wasser 11,2 Teile

Lösung E wurde wie im Beispiel 1 vermahlen und dispergiert. Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei aber die Lösung E anstatt der Lösung B verwendet wurde.

10

Beispiel 5

Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 2 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei
15 aber die Lösung E anstatt der Lösung B verwendet wurde.

Beispiel 6

20 Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 3 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei aber die Lösung E anstatt der Lösung B verwendet wurde.

Beispiel 7

25

Lösung F (Farbentwicklungsmitteldispersion):

Bis-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon 6,0 Teile

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 18,8 Teile

Wasser 11,2 Teile

30 Lösung G (Farbstoffdispersion):

3,6-Bis(diäthylamino)fluorenspiro(9,3')phthalid (eine oben angegebene Verbindung XIV) 2,0 Teile

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

Wasser 2,6 Teile

Die Lösungen der obigen Zusammensetzungen wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 1
35 dispergiert und dann im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

Beschichtungsmasse

40

Lösung G (Farbstoffdispersion) 9,2 Teile

Lösung F (Farbentwicklungsmitteldispersion) 36,0 Teile

Kaolinton (50%-ige wässrige Dispersion) 12,0 Teile

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

Beispiel 8

50

Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 2 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei aber die Lösung F anstatt der Lösung B und die Lösung G anstatt der Lösung A verwendet wurde.

55

Beispiel 9

Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 3 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei aber die Lösung F anstatt der Lösung B und die Lösung G anstatt der Lösung A verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 1

Lösung A (Farbstoffdispersion):

- 10 3,6,6'-Tris(dimethylamino)spiro(fluoren-9,3'-phthalid) 2,0 Teile
 10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 4,6 Teile
 Wasser 2,6 Teile

Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion):

- Farbentwicklungsmittel (siehe Tabelle 1) 6,0 Teile
 15 10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 18,8 Teile
 Wasser 11,2 Teile

Die Lösungen der obigen Zusammensetzungen 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
 20 wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

25	Beschichtungs-	{	Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,2 Teile
			Lösung B (Farbentwicklungs-	
			mitteldispersion)	36,0 Teile
			Kaolinton	12,0 Teile
30	masse		(50%-ige wässrige Dispersion)	

- 35 Diese Beschichtungsmasse wurde 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 200-600 Sekunden einzustellen. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich der Qualität geprüft, die Ergebnisse sind in Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Prüfungsergebnisse

	Ver- such Nr.	Farbentwicklungsmittel	Basischer farbloser chromogener Farbstoff	Sensibilisator oder Stabilisator	Bildlichte		Reflexionsgrad des infraroten Lichtes (%) (3)
					Statisch (1)	Dynamisch (2)	
Beispiel 1	1	4,4'-Diphenylhydroxy- sulfon	3,6,6'-Tris(dimethyl- amino)-spiro[fluoren- 9,3'-phthalid]	—	1.33	0.95	3
Beispiel 2	2	4,4'-Diphenylhydroxy- sulfon	3,6,6'-Tris(dimethyl- amino)-spiro[fluoren- 9,3'-phthalid]	p-Benzyl- biphenyl	1.35	1.07	3
Beispiel 3	3	4,4'-Diphenylhydroxy- sulfon	3,6,6'-Tris(dimethyl- amino)-spiro[fluoren- 9,3'-phthalid]	Zinksalz der p-Chlorbenzoe- säure	1.35	1.02	3
Beispiel 4	4	2,4'-Dihydroxy- diphenylsulfon	3,6,6'-Tris(dimethyl- amino)-spiro[fluoren- 9,3'-phthalid]	—	1.43	1.04	2
Beispiel 5	5	2,4'-Dihydroxy- diphenylsulfon	3,6,6'-Tris(dimethyl- amino)-spiro[fluoren- 9,3'-phthalid]	p-Benzyl- biphenyl	1.49	1.18	2
Beispiel 6	6	2,4'-Dihydroxy- diphenylsulfon	3,6,6'-Tris(dimethyl- amino)-spiro[fluoren- 9,3'-phthalid]	Zinksalz der p-Chlorbenzoe- säure	1.49	1.12	2

Tabelle 1. Prüfungsergebnisse (Fortsetzung)

	Ver- such Nr.	Farbentwicklungsmittel	Basischer farbloser chromogener Farbstoff	Sensibilisator oder Stabilisator	Bildichte		Reflexionsgrad des infraroten Lichtes (%) (3)
					Statisch (1)	Dynamisch (2)	
Beispiel 7	7	Bis-(3-tert.-butyl- 4-hydroxy-6-methyl- phenyl)sulfon	3,6'-Bis(diäthyl- amino)-fluorenspiro- (9,3')phthalid	—	1.33	0.94	3
Beispiel 8	8	Bis-(3-tert.-butyl- 4-hydroxy-6-methyl- phenyl)sulfon	3,6'-Bis(diäthyl- amino)-fluorenspiro- (9,3')phthalid	p-Benzyl- biphenyl	1.35	1.06	3
Beispiel 9	9	Bis-(3-tert.-butyl- 4-hydroxy-6-methyl- phenyl)sulfon	3,6'-Bis(diäthyl- amino)-fluorenspiro- (9,3')phthalid	Zinksalz der p-Chlorbenzoe- säure	1.35	1.01	3
Vergleichs- beispiel 1	10	4,4'-Isopropyliden- diphenol	3,6,6'-Tris(dimethyl- amino)-spiro[fluoren- 9,3'-phthalid]	—	1.01	1.00	11
	11	4,4'-Hydroxybenzoe- säurebenzylester	3,6,6'-Tris(dimethyl- amino)-spiro[fluoren- 9,3'-phthalid]	—	1.0	0.72	28

Tabelle 2. Prüfungsergebnisse

	Ver- such Nr.	Beständigkeit gegenüber Licht (4)				Beständigkeit gegenüber Ölen (5)				Beständigkeit gegenüber Klima (6)			
		Vor Behand- lung	Nach Behand- lung	Restpro- zent (%)	Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%)	Vor Behand- lung	Nach Behand- lung	Restpro- zent (%)	Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%)	Vor Behand- lung	Nach Behand- lung	Restpro- zent (%)	Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%)
Beispiel 1	1	0.95	0.94	99	9	0.95	0.71	74	19	0.95	0.95	100	9
Beispiel 2	2	1.07	1.07	100	7	1.07	0.80	75	13	1.07	1.07	100	7
Beispiel 3	3	1.02	1.00	98	5	1.02	0.99	97	8	1.02	1.02	100	7
Beispiel 4	4	1.04	1.00	96	8	1.04	0.75	72	16	1.04	1.03	99	7
Beispiel 5	5	1.18	1.14	97	6	1.18	0.83	70	12	1.18	1.18	100	6
Beispiel 6	6	1.12	1.11	99	5	1.12	1.07	96	7	1.12	1.11	99	5
Beispiel 7	7	0.94	0.93	99	9	0.94	0.71	76	18	0.94	0.94	100	8
Beispiel 8	8	1.06	1.05	99	7	1.06	0.78	74	14	1.06	1.06	100	6
Beispiel 9	9	1.01	0.99	98	5	1.01	0.97	96	8	1.01	1.01	100	6
Vergleichs- beispiel 1	10	1.00	0.65	65	35	1.00	0.07	7	95	1.00	0.69	69	25
	11	0.72	0.48	67	76	0.72	0.06	8	96	0.72	0.15	21	89

Anmerkungen

5

(1) Statische Bilddichte: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 5 Stunden unter einem Druck von 10 g/cm² gegen eine auf 150°C erhitzte Platte gepreßt. Die statische Bilddichte wird mit einem Macbeth-Dichtemesser (RD-514, Verwendung des Amber-Filters, unten unter gleichen Bedingungen gemessen) bestimmt.

10

(2) Dynamische Bilddichte: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird bei einer angelegten Spannung von 18,03 V und einer Pulsbreite von 3,2 Millisekunden unter Verwendung einer Faksimiliermaschine KB-4800 (von TOSHIBA CORPORATION) aufgezeichnet und mit einem Macbeth-Dichtemesser bestimmt.

15

(3) Reflexionsgrad des infraroten Lichtes: Der Reflexionsgrad des durch die obige Anmerkung (2) aufgezeichneten Teils wird mit einem Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 800 nm gemessen.

(4) Beständigkeit gegenüber Licht: Das gemäß obiger Anmerkung (2) aufgezeichnete Bild wird als Bilddichte vor der Behandlung bezeichnet. Die Aufzeichnung wird 2 Stunden mit dem Licht eines Fade-O-Meters bestrahlt.

20

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

25

Und der Reflexionsgrad des infraroten Lichtes wird in bezug auf das aufgezeichnete Bild nach der Lichtstrahlung gemessen.

(5) Beständigkeit gegenüber Ölen: Die gemäß obiger Anmerkung (2) aufgezeichnete Bilddichte wird als Bilddichte vor der Behandlung definiert. Ein Tropfen Rizinusöl wird auf die Aufzeichnung getropft, nach 10 Sekunden mit einem Filtrierpapier abgewischt und 24 Stunden stehengelassen. Danach wird die Bilddichte (nach der Ölbehandlung) gemessen. Der Restprozentsatz wird nach folgender Formel berechnet.

30

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

35

Und der Reflexionsgrad des infraroten Lichtes wird in bezug auf den aufgezeichneten Teil nach der Ölbehandlung gemessen.

(6) Beständigkeit gegenüber Klimaeinflüssen: Das gemäß obiger Anmerkung (2) behandelte wärmeempfindliche Blatt wird eine Woche lang bei 25 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit stehengelassen und dann mit einem Macbeth-Dichtemesser gemessen. Der Restprozentsatz wird nach folgender Formel berechnet.

40

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

45

Und der Reflexionsgrad des aufgezeichneten Teils nach Behandlung wird mit dem Spektrophotometer gemessen.

50

Vorteile der Erfindung:

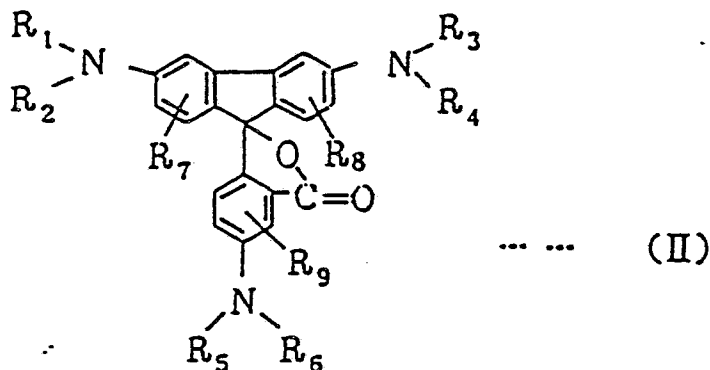
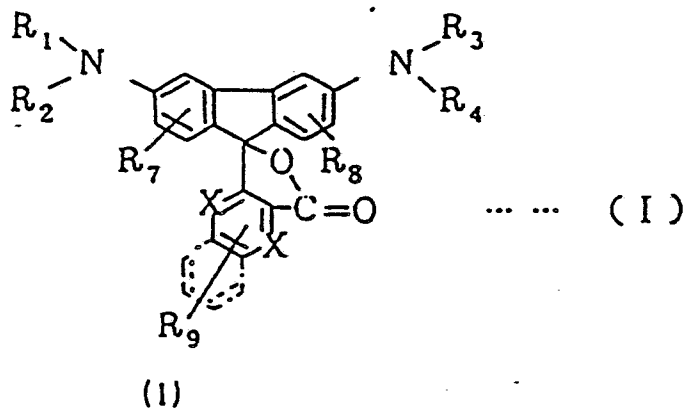
Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist folgende Vorteile auf:

55

- (1) überlegene optische Lesbarkeit im nahen infraroten Bereich,
- (2) überlegene Beständigkeit gegenüber Licht, Ölen und Klimaeinflüssen, und dadurch gute Haltbarkeit, und
- (3) Verwendbarkeit unter schwierigen Bedingungen bei Strichcode-Zettel usw.

Ansprüche

- (1) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht auf einem Träger, wobei die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht einen basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoff und ein organisches Farbentwicklungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht als Farbentwicklungsmittel mindestens eine Substanz aus der Gruppe 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Bis-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon, und als basischen farblosen chromogenen Farbstoff einen Fluorenleukofarbstoff der allgemeinen Formel (I) oder (II) enthält:



40 worin die Reste

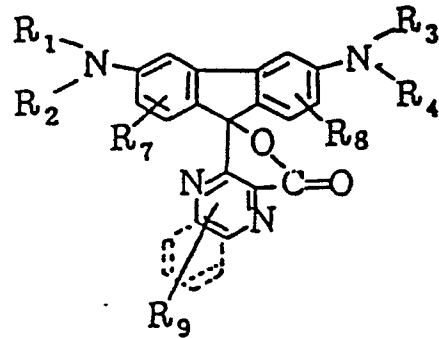
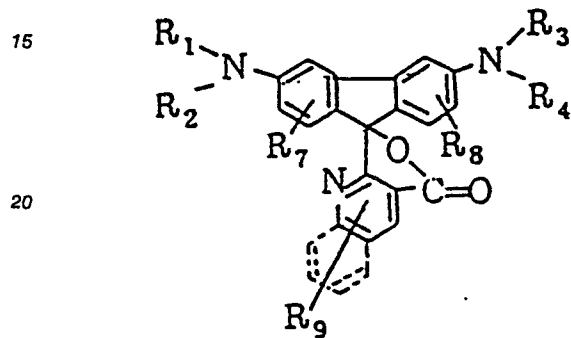
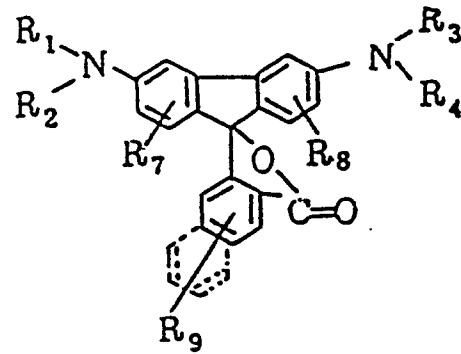
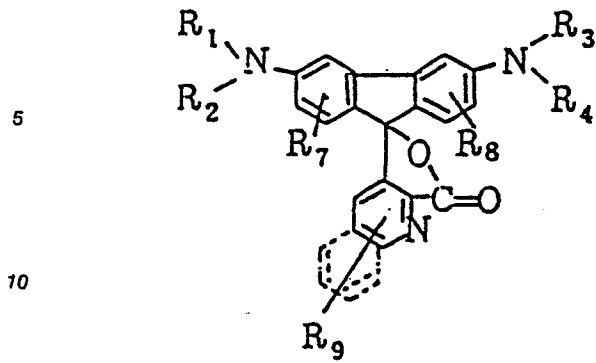
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1-18 C-Atomen, einen Chloralkylrest mit 3-7 C-Atomen, eine niedere Alkoxygruppe, halogenierte Alkylgruppe, Phenylgruppe, substituierte Phenylgruppe oder Benzylgruppe bedeuten;

45 R₇, R₈ und R₉ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder niedere Alkylgruppe bedeuten, und wobei

R₁ und R₂, oder R₃ und R₄ gegebenenfalls mit dem Stickstoffatom (der Aminogruppe) einen heterocyclischen Ring mit 4-6 Kohlenstoffatomen (der ein Sauerstoff-, Schwefel- oder ein zweites Stickstoffatom enthalten kann) bilden können.

(2) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluorenleukofarbstoff 3,6,6'-tris-(dimethylamino)spiro(fluoren-9,3'-phthalid) ist.

(3) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluorenleukofarbstoff mindestens eine Substanz aus der folgenden Gruppe ist:



25 worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ und R₉ die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen.

(4) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht auch einen eine schwarze Farbe entwickelnden Fluoranleukofarbstoff enthält.

30 (5) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht auch ein halogensubstituiertes Zinkbenzoatderivat enthält.

(6) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht 1 bis 8 Gewichtsteile eines organischen Farbentwicklungsmittels und 1 bis 20 Gewichtsteile Füllstoff, bezogen auf 1 Gewichtsteil des basischen farblosen chromogenen Farbstoffs, und 10 bis 25 Gewichtsteile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtstoffgehalt, enthält.

35 (7) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das Basismaterial ein Papier, synthetisches Papier, ein Film oder ein Kunststoff ist.

(8) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß ein dünner durchsichtiger Film auf die Oberfläche der wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht oder die Rückseite des Basismaterials aufgetragen ist.

40

45

50

55