

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑬ Anmeldenummer: **88114852.2**

⑮ Int. Cl.4: **B41M 5/26**

⑭ Anmeldetag: **12.09.88**

⑯ Priorität: **14.09.87 JP 230774/87**
28.12.87 JP 333939/87

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.03.89 Patentblatt 89/12

⑱ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT SE

⑲ Anmelder: **JUJO PAPER CO., LTD.**
No. 4-1, Oji 1-chome
Kita-ku Tokyo(JP)

⑳ Erfinder: **Satake, Toshimi Central Research Laboratory**
Juju Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Fukuchi, Tadakazu Central Research Laboratory**
Juju Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Minami, Toshiaki Central Research Laboratory**
Juju Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Nagai, Tomoaki Central Research Laboratory**
Juju Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Kaneko, Toshio Central Research Laboratory**
Juju Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Fujimura, Fumio Central Research Laboratory**
Juju Paper Co., Ltd. 21-1, Oji 5-Chome
Kita-ku Tokyo(JP)

㉑ Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al**
Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach und
Partner Sternwartstrasse 4 Postfach 86 06 49
D-8000 München 86(DE)

EP 0 307 836 A2

㉒ **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

㉓ Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in der Farbentwicklungsschicht, in der ein basischer farbloser oder schwach farbiger chromogener Farbstoff und ein organisches Farbentwicklungsmittel verwendet werden, einen Fluoranleukofarbstoff und/oder eine Divinylverbindung enthält. Das erfindungsge-
mäßige Aufzeichnungsmaterial weist eine überlegene optische Lesbarkeit im nahen Infrarot-Bereich und eine bessere Beständigkeit gegenüber Licht, Ölen und Klimaeinflüssen auf.

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das überlegene Beständigkeit gegenüber den Einwirkungen von Licht, Klima und Ölen aufweist sowie bessere optische Lesbarkeit im nahen Infrarot-Bereich besitzt.

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 man durch Feinvermahlen und Dispergieren eines farblosen chromogenen Stoffes und eines Farbentwicklungsmaterials, Vermischen der erhaltenen Dispersionen und Zugabe eines Bindemittels, Füllstoffs, Sensibilisators, Gleitmittels und anderer Hilfsmittel erhält. 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 dergleichen. 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 des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes 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 auf dem sichtbaren Bereich beschränkt ist. Daher waren sie bei der Verwendung eines Halbleiter-Lasers als Strichcode-Scanner von POS-Systemen usw. ungeeignet für das Lesen im nahen Infrarot-Bereich.

Dagegen sind in JA-OS 59-199757 und JA-OS 60-22681 wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter vorgeschlagen worden, bei denen ein bekanntes Farbentwicklungsmittel (saurer Ton, Phenolharz, Hydroxybenzoesäureester, Bisphenol-A) und ein Fluoranleukofarbstoff mit überlegener Farbbildung im nahen IR-Bereich kombiniert sind.

Die JA-OS 62-243652, JA-OS 62-243653 und JA-OS 62-257970 beschreiben wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter, bei denen ein bekanntes Farbentwicklungsmittel und eine Divinylverbindung mit überlegener Farbbildung im nahen Infrarot-Bereich kombiniert sind.

Da diese wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter jedoch zu Aufzeichnungen schlechter Haltbarkeit (schlechter Beständigkeit gegenüber Licht, Klima und Ölen) führen, verfärbt sich das Bild, die Bilddichte nimmt ab oder das Bild verlöscht. Die optische Lesbarkeit im Infrarot-Bereich nimmt daher erheblich ab, wenn man die Blätter lange Zeit unter der Einwirkung von Licht, Hitze, Feuchtigkeit usw. aufbewahrt.

Auch wenn Hautabsonderungen am Aufzeichnungsbild haften, oder Weichmacher (DOP, DOA usw.) aus einer Verpackungsfolie, wie Polyvinylchloridfolien, damit in Berührung kommen, wird die Bilddichte erheblich verringert oder das Bild verlöscht. Daher wird die optische Lesbarkeit im nahen Infrarot-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 Infrarot-Bereich, insbesondere bei Strichcode-Aufzeichnungen, verbessert ist.

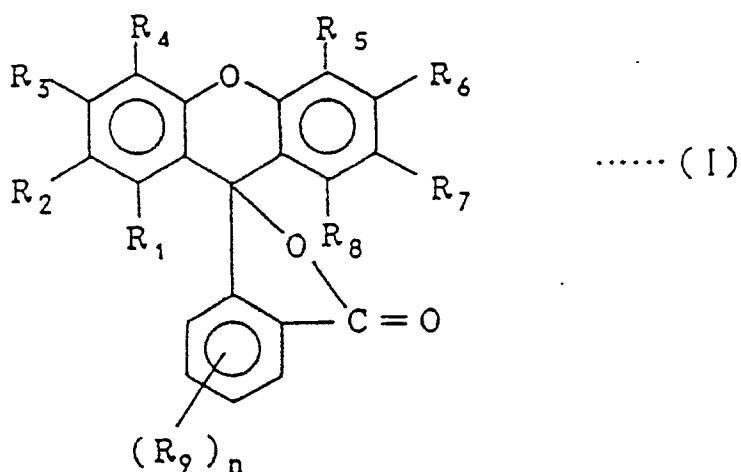
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß wie folgt gelöst. Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird hergestellt, indem man eine wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht auf einen Träger aufbringt, wobei die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht einen basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoff und ein organisches Farbentwicklungsmittel enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht als basischen farblosen chromogenen Farbstoff mindestens einen Farbstoff aus der Gruppe:

a) der Fluoranleukofarbstoffe der folgenden allgemeinen Formel (I):

5

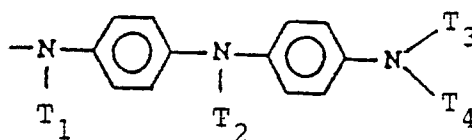
10

15



worin mindestens einer der Reste von R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 oder R_9 einen Rest der allgemeinen Formel:

20



25

bedeutet;

die anderen Reste unter R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 gleich oder verschieden sind, und jeweils ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Nitro-, Hydroxy-, Amino-, substituierte Amino-, Aralkyl-, substituierte Aralkyl-, Aryl- oder substituierte Arylgruppe bedeuten;

30

T_1 , T_2 und T_3 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_8 Alkyl-, C_3 - C_9 -Alkenyl- oder C_3 - C_9 -Alkynylgruppe bedeuten;

T_4 ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_8 -Alkyl-, C_3 - C_9 -Alkenyl-, C_3 - C_9 -Alkynyl oder Phenylgruppe bedeutet; oder

T_3 und T_4 mit einem benachbarten Stickstoffatom verbunden sein können und dabei eine Morpholino-, Pyrrolidino-, Piperidino- oder Hexamethyleniminogruppe bilden; und

35

n eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet;

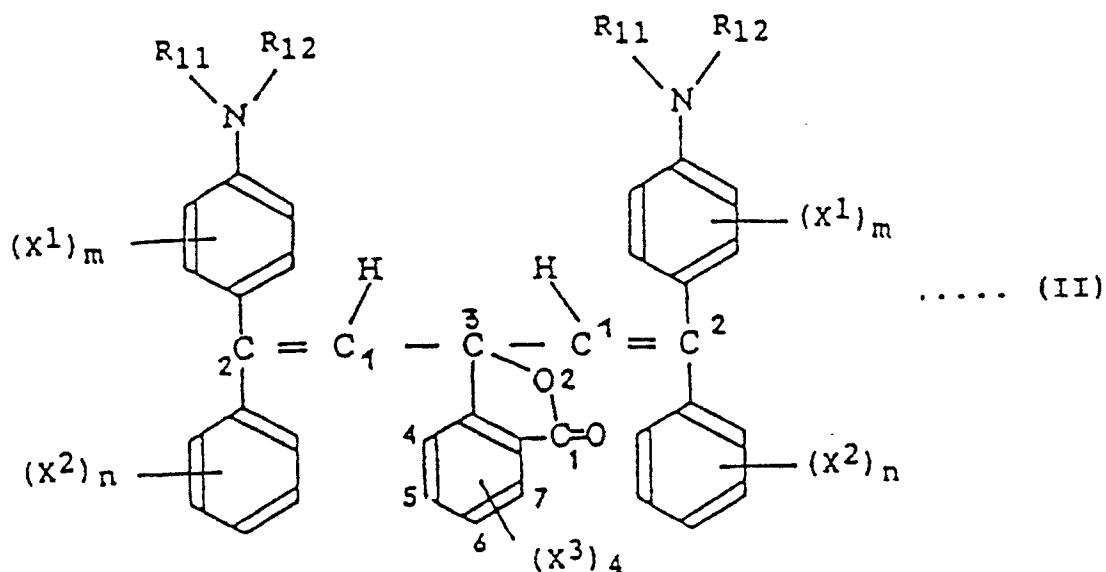
b) und/oder der Divinylverbindungen der folgenden allgemeinen Formel (II):

40

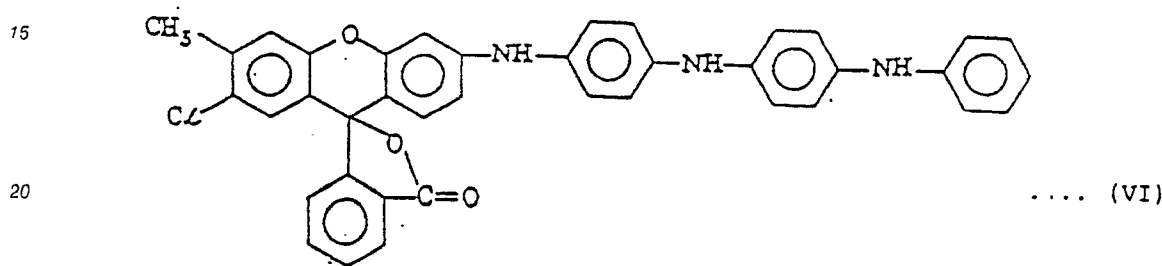
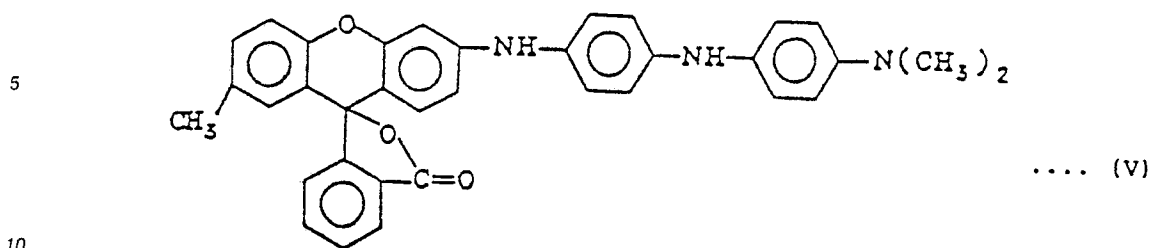
45

50

55



den Formel (VI) am stärksten bevorzugt:



25 Die Wahl der erfindungsgemäßen Fluoranleukofarbstoffe ist nicht besonders beschränkt; man kann z.B. folgende verwenden:

2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Methoxy-6-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Chlor-6-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, p-Nitro-6-p-(p-diäthylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Amino-6-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Diäthylamino-6-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Phenyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Benzyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Hydroxy-6-p-(p-phenylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Diäthylamino-6-p-(p-diäthylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Diäthylamino-6-p-(p-dibutylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Methyl-7-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Methoxy-7-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Chlor-7-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Nitro-7-p-(p-diäthylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Amino-7-p-(p-diäthylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Diäthylamino-7-p-(p-diäthylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Phenyl-7-p-(p-phenylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Benzyl-7-p-(p-phenylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 3-Hydroxy-7-p-(p-phenylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Methyl-7-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Diäthylamino-7-p-(p-diäthylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Diäthylamino-7-p-(p-dibutylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-6-methylfluoran, 2-p-(p-Dimethylaminophenyl)-aminoanilino-6-methoxyfluoran, 2-p-(p-Dimethylaminophenyl)-aminoanilino-6-chlorfluoran, 2-p-(p-diäthylaminophenyl)-aminoanilino-6-nitrofluoran, 2-p-(p-diäthylaminophenyl)-aminoanilino-6-aminofluoran, 2-p-(p-diäthylaminophenyl)-aminoanilino-6-diäthylaminofluoran, 2-p-(p-Phenylaminophenyl)-aminoanilino-6-phenylfluoran, 2-p-(p-Phenylaminophenyl)-aminoanilino-6-benzylfluoran, 2-p-(p-Phenylaminophenyl)-aminoanilino-6-hydroxyfluoran, 2-p-(p-Dimethylaminophenyl)-aminoanilino-6-methylfluoran, 2-p-(p-Diäthylaminophenyl)-aminoanilino-6-diäthylfluoran, 2-p-(p-Phenylaminophenyl)-aminoanilino-6-diäthylaminofluoran, 3-p-(p-Dimethylaminophenyl)-aminoanilino-7-methylfluoran, 3-p-(p-Dimethylaminophenyl)-aminoanilino-7-methoxyfluoran, 3-p-(p-Dimethylaminophenyl)-aminoanilino-7-chlorfluoran, 3-p-(p-Diäthylaminophenyl)-aminoanilino-7-nitrofluoran, 3-p-(p-Diäthylaminophenyl)-aminoanilino-7-aminofluoran, 3-p-(p-Diäthylaminophenyl)-aminoanilino-7-diäthylaminofluoran, 3-p-(p-Phenylaminophenyl)-aminoanilino-7-phenylfluoran, 3-p-(p-Phenylaminophenyl)-aminoanilino-7-benzylfluoran, 3-p-(p-Phenylaminophenyl)-aminoanilino-7-hydroxyfluoran, 3-p-(p-Dimethylaminophenyl)-aminoanilino-7-methylfluoran, 3-p-(p-Diäthylaminophenyl)-aminoanilino-7-diäthylaminofluoran, und 3-p-(p-Phenylaminophenyl)-aminoanilino-7-diäthylaminofluoran.

Die Wahl der erfindungsgemäßen Divinylverbindungen ist nicht besonders beschränkt; man kann z.B. folgende verwenden:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Na	R ₁₁	R ₁₂	(X ¹) _m	(X ²) _n	(X ³) ₄
1	CH ₃	CH ₃	H	p-OCH ₃	(Br) ₄
2	'	'	'	'	5-Cl (Br) ₃
3	'	'	'	p-OC ₄ H ₉	5,6-(Cl) ₂ (Br) ₂
4	'	'	'	p-OC ₆ H ₁₃	(Br) ₄
5	'	'	'	H	'
6	'	'	'	p-CH ₃	'
7	'	'	'	'	5-Cl (Br) ₃
8	'	'	'	p-tert-C ₄ H ₉	(Br) ₄
9	'	'	'	m, p- (OCH ₃) ₂	'
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	'	p-OCH ₃	'
11	'	'	'	p-CH ₃	'
12	'	'	m-CH ₃	p-OCH ₃	'
13	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	p-OC ₂ H ₅	'
14	C ₂ H ₅	iso-C ₅ H ₁₁	'	p-tert-C ₄ H ₉	'
15	C ₂ H ₅		'	p-OCH ₃	'
16	CH ₃		'	'	'
17	C ₂ H ₅	CH ₃ -  -CH ₂ -	m-OCH ₃	m, p- (CH ₃) ₂	5-Cl (Br) ₃

Unter Berücksichtigung der Produktivität, Kosten und Leistungsfähigkeit sind von den Divinylverbindungen der allgemeinen Formel (II) 3,3-Bis-[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrabromphthalid (Schmelzpunkt: 133 - 135 °C) am stärksten bevorzugt.

5 In der allgemeinen Formel (III) können eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe und eine C₁-C₂-Alkoxygruppe ein gerader oder verzweigter Rest sein. Typische Beispiele für eine Alkylgruppe mit 1 - 12 C-Atomen und eine Alkoxygruppe mit 1 - 12 C-Atomen sind eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Methoxy-, Ethoxy-, tert.-Butoxygruppe und dergleichen. Typische Beispiele für eine C₃-C₁₀-Cycloalkylgruppe sind eine Cyclohexyl-, 2-Ethylcyclohexyl-, p-tert.-Butylcyclohexylgruppe und dergleichen.

Erfindungsgemäß anwendbare halogensubstituierte Zinkbenzoatderivate sind farblose Substanzen mit hohen Schmelzpunkten und können durch Umsetzung eines halogensubstituierten Natriumbenzoatderivates mit Zinksulfat hergestellt werden.

Der erfindungsgemäß anwendbare Stabilisator ist aus mehreren organischen Carbonsäuremetallsalzen ausgewählt. Benzoessäurezinksalze, mit 1 - 2 Halogenatomen am Benzolring zeigen größere Beständigkeit gegenüber Licht, Ölen und Klimaeinflüssen als organische Carbonsäuren und ihre mehrwertigen Metallsalze.

Erfindungsgemäß anwendbare halogensubstituierte Zinkbenzoatderivate sind beispielsweise:

20

25

30

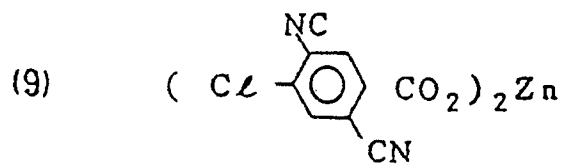
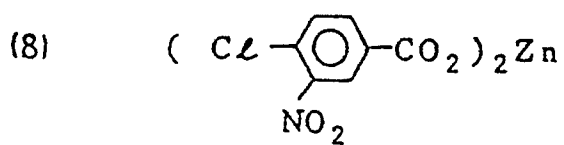
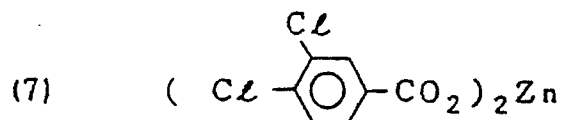
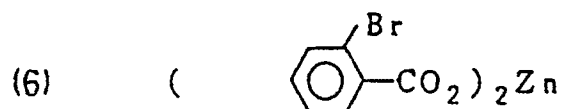
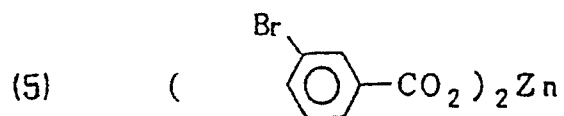
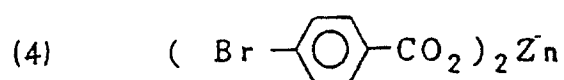
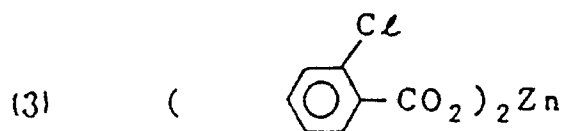
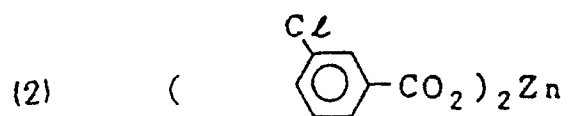
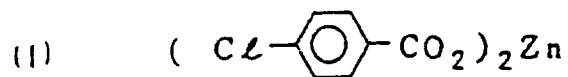
35

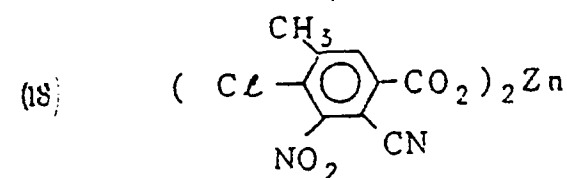
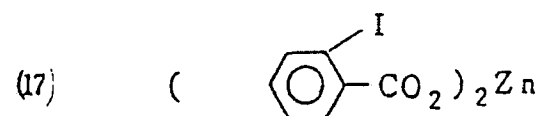
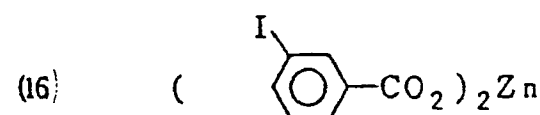
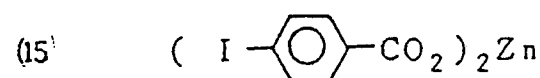
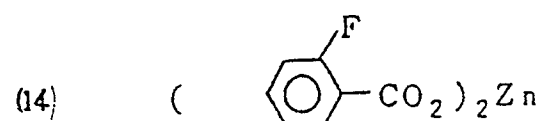
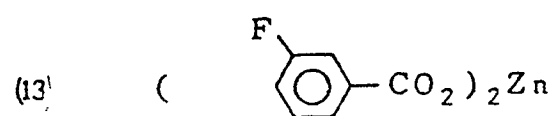
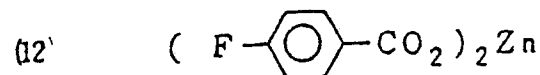
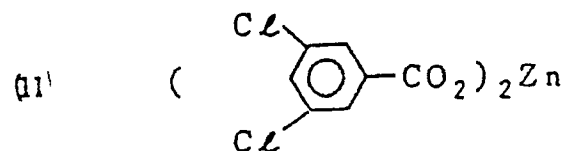
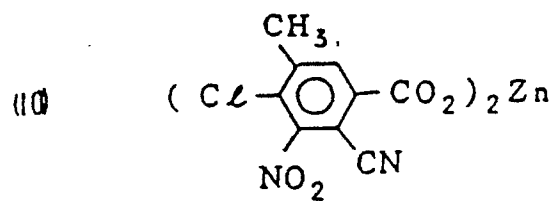
40

45

50

55





Bevorzugte Beispiele für das erfindungsgemäß anwendbare organische Farbentwicklungsmittel sind Bisphenol-A-Typen, 4-Hydroxybenzoesäureester, 4-Hydroxyphthalsäurediester, Phthalsäuremonoester, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, 4-Hydroxyphenylarylsulfone, 4-Hydroxyphenylarylsulfonate, 1,3-Di-[2-(hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol, 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäureester, Bisphenolsulfone usw.. Beispiele

für geeignete Verbindungen dieser Art sind folgende:

Bisphenol A-Typ

- 5 4,4'-Isopropylidendiphenol
4,4'-Cyclohexylidendiphenol
p,p'-(1-Methyl-normalhexyliden)diphenol
1,7-Di(4-hydroxyphenylthio)-3,5-Dioxaheptan

10

4-Hydroxybenzoesäureester

- 4-Hydroxybenzoesäurebenzylester
15 4-Hydroxybenzoesäureäthylester
4-Hydroxybenzoesäurepropylester
4-Hydroxybenzoesäureisopropylester
4-Hydroxybenzoesäurebutylester
4-Hydroxybenzoesäureisobutylester
20 4-Hydroxybenzoesäuremethylbenzylester

4-Hydroxyphthalsäurediester

- 25 4-Hydroxyphthalsäuredimethylester
4-Hydroxyphthalsäurediisopropylester
4-Hydroxyphthalsäuredibenzylester
4-Hydroxyphthalsäuredihexylester

30

Phthalsäuremonoester

- Phthalsäuremonobenzylester
Phthalsäuremonocyclohexylester
35 Phthalsäuremonophenylester
Phthalsäuremonomethylphenylester
Phthalsäuremonoethylphenylester
Phthalsäuremonoalkylbenzylester
Phthalsäuremonohalogenbenzylester
40 Phthalsäuremonoalkoxybenzylester

Bis-(hydroxyphenyl)sulfide

- 45 Bis-(4-hydroxy-3-tert.-butyl-6-methylphenyl)sulfid
Bis-(4-Hydroxy-2,5-dimethylphenyl)sulfid
Bis-(4-hydroxy-2-methyl-5-ethylphenyl)sulfid
Bis-(4-hydroxy-2-methyl-5-isopropylphenyl)sulfid
Bis-(4-hydroxy-2,3-dimethylphenyl)sulfid
50 Bis-(4-hydroxy-2,5-diethylphenyl)sulfid
Bis-(4-hydroxy-2,5-diisopropylphenyl)sulfid
Bis-(4-hydroxy-2,3,6-trimethylphenyl)sulfid
Bis-(2,4,5-trihydroxyphenyl)sulfid
Bis-(4-hydroxy-2-cyclohexyl-5-methylphenyl)sulfid
55 Bis-(2,3,4-trihydroxyphenyl)sulfid

Bis-(4,5-dihydroxy-2-tert-butylphenyl)sulfid
 Bis-(4-hydroxy-2,5-diphenylphenyl)sulfid
 Bis-(4-hydroxy-2-tert.-octyl-5-methylphenyl)sulfid

5

4-Hydroxyphenylarylsulfone

- 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon
 4-Hydroxy-4'-methyldiphenylsulfon
 10 4-Hydroxy-4'-n-butyloxydiphenylsulfon

4-Hydroxyphenylarylsulfonate

- 15 4-Hydroxyphenylbenzolsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-p-tolylsulfonat
 4-Hydroxyphenylmethylsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-p-chlorbenzolsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-p-tert-butylbenzolsulfonat
 20 4-Hydroxyphenyl-p-isopropoxybenzolsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-1'-naphthalinsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-2'-naphthalinsulfonat

25 1,3-Di(2-hydroxyphenyl)-2-propyl)-benzole

- 1,3-Di(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)-benzol
 1,3-Di(2-(4-hydroxy-3-alkylphenyl)-2-propyl)-benzol
 1,3-Di(2-(2,4-dihydroxyphenyl)-2-propyl)-benzol
 30 1,3-Di(2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2-propyl)-benzol

Resorcinole

- 35 1,3-Dihydroxy-6(α,α -dimethylbenzyl)-benzol

4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäureester

- 40 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Benzylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Methylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Äthylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Propylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Butylester
 45 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Isopropylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-tert-Butylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Hexylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Octylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Nonylester
 50 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Cyclohexylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure- β -Phenäthylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Phenylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure- α -Naphtylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure- β -Naphtylester
 55 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-sec-Butylester

Bisphenolsulfone (I)

- Bis-(3-1-butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)sulfon
 Bis-(3-äthyl-4-hydroxyphenyl)sulfon
 5 Bis-(3-propyl-4-hydroxyphenyl)sulfon
 Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)sulfon
 Bis-(2-isopropyl-4-hydroxyphenyl)sulfon
 Bis-(2-äthyl-4-hydroxyphenyl)sulfon
 Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)sulfon
 10 Bis-(2,3-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfon
 Bis-(2,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfon
 Bis-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)sulfon
 4-Hydroxyphenyl-2'-äthyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 4-Hydroxyphenyl-2'-isopropyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 15 4-Hydroxyphenyl-3'-isopropyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 4-Hydroxyphenyl-3'-sec-butyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 3-Chlor-4-hydroxyphenyl-3'-isopropyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-butylphenyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-aminophenyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 20 2-Hydroxy-5-isopropylphenyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-octylphenyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-butylphenyl-3'-chlor-4'-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-butylphenyl-3'-methyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-butylphenyl-3'-isopropyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 25 2-Hydroxy-5-t-butylphenyl-3'-chlor-4'-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-butylphenyl-3'-methyl-4'-hydroxyphenylsulfon 2-Hydroxy-5-t-butylphenyl-3'-isopropyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-butylphenyl-2'-methyl-4'-hydroxyphenylsulfon

30

Bisphenolsulfone (II)

- 4,4'-Sulfonyldiphenol
 2,4'-Sulfonyldiphenol
 35 3,3'-Dichlor-4,4'-sulfonyldiphenol
 3,3'-Dibromo-4,4'-sulfonyldiphenol
 3,3':5,5'-Tetrabromo-4,4'-sulfonyldiphenol
 3,3'-Diamino-4,4'-sulfonyldiphenol

40

Andere

- p-tert.-Butylphenol
 2,4-Dihydroxybenzophenon
 45 Novolak-Phenolharz
 4-Hydroxyphenylacetat
 p-Phenylphenol
 Benzyl-4-hydroxyphenylacetat
 p-Benzylphenol.

50

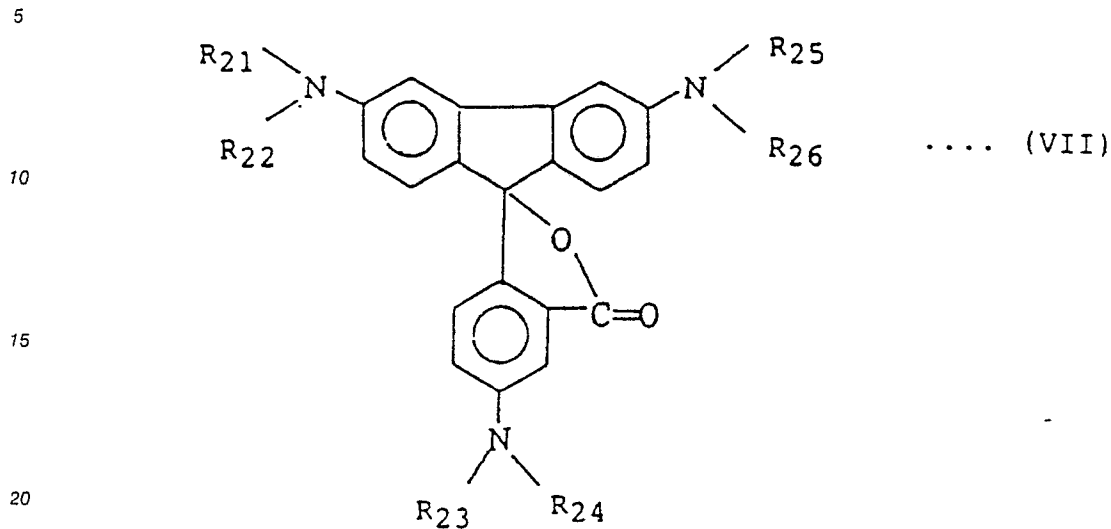
Die vorstehenden Farbentwicklungsmittel können entweder allein oder in Kombination verwendet werden.

- Der erfindungsgemäße Fluoranleukofarbstoff kann zur weiteren Verbesserung der optischen Lesbarkeit im nahen Infrarot-Bereich in Kombination mit mindestens einer Substanz aus der Gruppe der Fluoranleukofarbstoffe, Divinylphthalidderivate [zusätzlich zu denen der allgemeinen Formel (II)], Sulfonylmethanderivate usw. verwendet werden. Natürlich können auch die erfindungsgemäßen Divinylverbindungen in Kombination

55

mit mindestens einer Substanz aus der Gruppe der Fluorenleukofarbstoffe, Fluoranleukofarbstoffe [zusätzlich zu denen der allgemeinen Formel (I)], Sulfonylmethanderivate, usw. verwendet werden.

Bevorzugte Fluorenleukofarbstoffe sind folgende im nahen Infrarot absorbierende Leukofarbstoffe der allgemeinen Formel (VII):



worin

25 R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅ und R₂₆ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₈-Alkylgruppe, eine C₅-C₈-Cycloalkylgruppe, eine C₃-C₈-Alkoxyalkylgruppe, eine C₃-C₈-ungesättigte Alkylgruppe, eine Tetrahydrofurfurylgruppe, eine Tetrahydropyran-2-methylgruppe, eine Alkylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert werden kann, eine Arylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert werden kann, oder eine C₂-C₈-Alkylgruppe mit einer Phenoxygruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert werden kann, bedeuten:

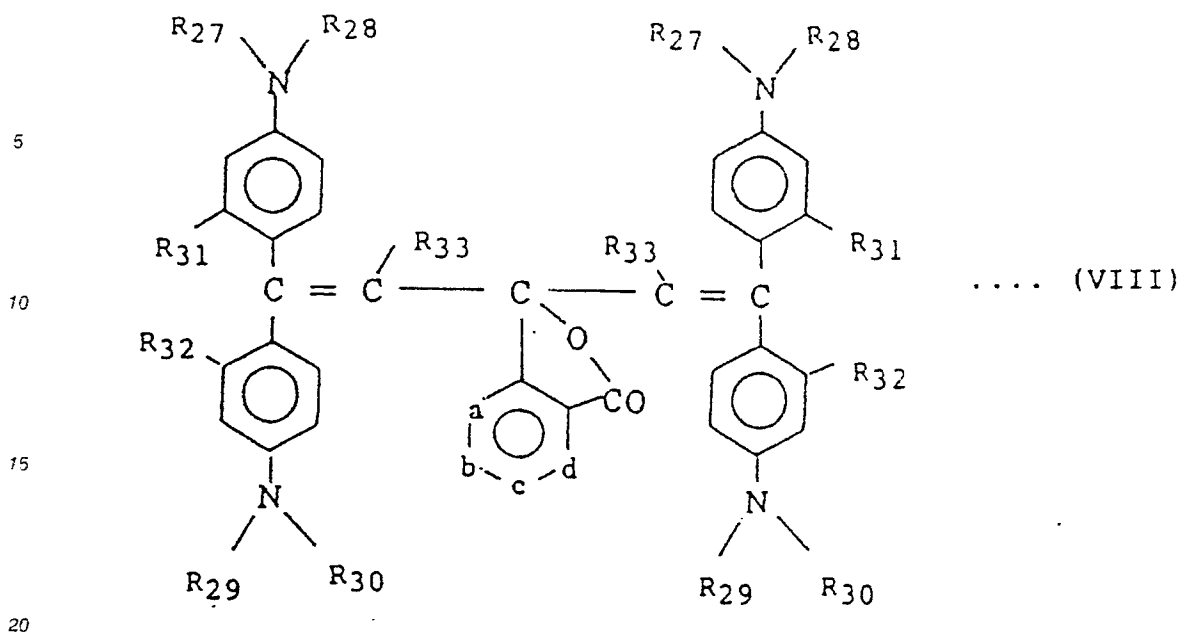
und wobei

R₂₁ und R₂₂, R₂₃ und R₂₄ oder R₂₅ und R₂₆ gegebenenfalls miteinander oder mit einem benachbarten Benzolring einen heterocyclischen Ring bilden können.

35 Die Auswahl des erfindungsgemäß verwendeten Leukofarbstoffs der Formel (VII) unterliegt keinen besonderen Einschränkungen; man kann z.B. folgende verwenden:

3,6-Bis-(dimethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)-phthalid und 3,6-Bis-(diethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylamino)-phthalid.

40 Bevorzugte Divinylphthalidderivate sind folgende im nahen Infrarot-Bereich absorbierende Leukofarbstoffe der allgemeinen Formel (VIII):



worin

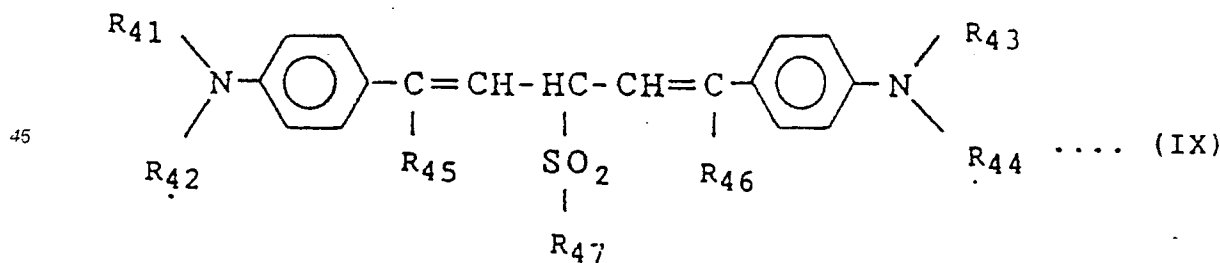
R₂₇, R₂₈, R₂₉ und R₃₀ gleich oder verschieden sind und jeweils eine C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₃-C₃-Cycloalkylgruppe, eine C₃-C₃-Alkoxyalkylgruppe, ein Halogenatom, eine Arylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann, oder eine C₁-C₃-Alkylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann, bedeuten;

R₂₇ und R₂₈ oder R₂₉ und R₃₀ gegebenenfalls miteinander oder mit einem benachbarten Benzolring einen heterocyclischen Ring bilden können; und

R₃₁ und R₃₂ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, oder eine Acyloxygruppe bedeuten; R₃₃ ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet;

a, b, c und/oder d jeweils ein Kohlenstoffatom bedeuten können, wobei ein oder zwei der Kohlenstoffatome durch ein Stickstoffatom ersetzt sein können; jedes dieser Kohlenstoffatome mit einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer C₁-C₃-Alkylgruppe, einer C₁-C₄-Alkoxygruppe, einer C₂-C₅-Dialkylaminogruppe oder einer Nitrogruppe verbunden sein kann; und eine Bindung von a-b, b-c oder c-d Bestandteil eines anderen aromatischen Ringes sein kann.

Bevorzugte Sulfonylmethanderivate sind folgende im nahen Infrarot-Bereich absorbierenden Leukofarbstoffe der allgemeinen Formel (IX):



worin

R₄₁, R₄₂, R₄₃ und R₄₄ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe bedeuten;

R₄₅ und R₄₆ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe bedeuten; und

R₄₇ eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe bedeutet.

Die Auswahl der erfindungsgemäß verwendbaren Sulfonylmethanderivate unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, man kann z.B. folgende verwenden:

Bis-(p-dimethylaminostyryl)-p-methylphenylsulfonylmethan,

Bis-(p-diethylaminostyryl)-p-methylphenylmethan,

5 Bis-(p-dimethylaminostyryl)-benzolsulfonylmethan.

Weiterhin kann ein Sensibilisator zur erfindungsgemäßen Farbentwicklungsschicht zugegeben werden. Typische Beispiele für solche Sensibilisatoren sind Fettsäureamide, wie Stearinsäureamid, Palmitinsäureamid usw., Ethylenbisamid, Montanwachs, Polyethylenwachs, Terephthalsäuredibenzylester, p-Benzoyloxybenzoesäurebenzylester, Di-p-tolylcarbonat, p-Benzylbiphenyl, Phenyl-naphthylcarbonat, 1,4-Diethoxynaphthalin, 1-Hydroxy-2-naphthoesäurephenylester usw.

Erfindungsgemäße Bindemittel sind z.B. vollständig verseifter Polyvinylalkohol, Polymerisationsgrad: 200 - 1900, teilweise verseifter Polyvinylalkohol, carboxylierter Polyvinylalkohol, amidmodifizierter Polyvinylalkohol, sulfonsäuremodifizierter Polyvinylalkohol, butyralmodifizierter Polyvinylalkohol, andere modifizierte Polyvinylalkohole, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Styrol-
15 Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Cellulosederivate, wie Ethylcellulose und Acetylcellulose, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylamid, Polyacrylsäureester, Polyvinylbutyral, Polystyrol, Copolymere von obigen Verbindungen, Polyamidharz, Silikonharz, 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
20 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 beschränkt. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, 1 - 8 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen organischen Farbentwicklungsmittels, 0,1 - 5 Gew.-Teile
25 Stabilisator und 1 - 20 Gew.-Teile Füllstoff, bezogen auf 1 Gew.-Teil des basischen farblosen chromogenen Farbstoffs, und 10 - 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, Kunststoff usw. aufträgt.

Das erfindungsgemäße organische Farbentwicklungsmittel, Eisensalz einer gesättigten höheren Fettsäure, der basische farblose chromogene Farbstoff und gegebenenfalls die anderen Additive werden mittels
30 einer Mahlvorrichtung, wie Kugelmühle, Reibmühle, Sandschleifmaschine usw., oder mittels einer geeigneten Emulgiermaschine bis zu einer Teilchengröße von mehreren Mikron oder kleiner zermahlen. Hierzu gibt man verschiedene Additive, um die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse herzustellen.

Die erfindungsgemäß anwendbaren Additive sind z.B. folgende: Füllstoffe; Trennmittel für die Verhütung
35 des Anhaftens eines Blattes, wie Metallsalze von Fettsäuren; Gleitmittel zur Mottling-Verhinderung, wie Fettsäureamid, Ethylenbisamid, Montanwachs, Polyethylenwachs usw.; Dispergiermittel, wie Dioctylsulfobornsteinsäurenatriumsalz, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumlaurylalkoholsulfat, Natriumalginat usw.; UV-Absorptionsmittel der Benzophenon- und Triazolreihe; Antischaummittel; Fluoreszenzfarbstoffe; wasserabweisende Mittel usw..

Als die erfindungsgemäßen Füllstoffe können sowohl anorganische als auch organische Füllstoffe, die in
40 der Papierverarbeitungsindustrie angewendet werden, verwendet werden. Beispiele für die erfindungsgemäßen Füller sind Tonerde, Talkum, Siliziumdioxid, Magnesiumcarbonat, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Bariumsulfat, Kaolin, Titandioxid, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Harnstoff-Formaldehydharz, Polystyrolharz, Phenolharz usw..

Zur weiteren Verbesserung der Haltbarkeit kann eine Deckschicht z.B. aus einem Polymerisat aufgebracht werden.

Die Ursache für die überlegene optische Lesbarkeit des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes im nahen Infrarot-Bereich ist wahrscheinlich folgende:

Das gefärbte Bild des Aufzeichnungsblattes bei Verwendung herkömmlicher, Elektronen abgebender
50 Farbentwicklungsmittel, z.B. aus der Fluoranreihe, nehmen kein Licht im nahen Infrarot-Bereich auf. Die erfindungsgemäßen Fluoranleukofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) oder die erfindungsgemäßen Divinylverbindungen der allgemeinen Formel (II) absorbieren jedoch bei der Farbentwicklung bei der Hitzeschmelzreaktion in Gegenwart eines Elektronenakzeptors im nahen Infrarot-Bereich (besonders im Bereich von 700 - 1500 nm) besonders stark.

Die Ursache für die überlegene Beständigkeit gegenüber Licht, Öl und Klimaeinflüssen ist wahrscheinlich folgende:

Im allgemeinen besteht ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt aus einem basischen farblosen Farbstoff als Elektronendonator und einer organischen sauren Substanz, z.B. einer phenolischen Verbin-

dung, aromatischen Carbonsäure, organischen Sulfonsäure usw.. Die Hitzeschmelzreaktion ist eine Art von Säure-Base-Reaktion, die sich auf eine Elektronenabgabe und -aufnahme gründet, wodurch ein metastabiler Charge-Transfer-Komplex gebildet wird, was zum gefärbten Bild führt.

Andererseits ist die chemische Bindung bei der obigen chemischen Reaktion zwischen einem organischen Farbentwicklungsmittel und dem erfindungsgemäßen Fluoranleukofarbstoff sehr schwach. Bei dem erfindungsgemäßen halogensubstituierten Zinkbenzoatderivat ist jedes der Halogenatome unmittelbar mit einem Benzolkern gebunden und führt wegen seiner starken Elektronenanziehungskraft zur Abnahme der Elektronendichte am Metall über die Vermittlung der π -Elektronen des Benzolrings. Weiter ist Zink ein Übergangsmetallatom mit einem leeren d-Orbital und nimmt dadurch im Gegensatz zu anderen mehrwertigen Metallen (Magnesium, Aluminium, Calcium, Titan, Mangan, Zinn und Nickel) Elektronen leichter auf. Bei der Hitzereaktion führt das halogensubstituierte Zinkbenzoatderivat deshalb zur Verstärkung der chemischen Bindung zwischen einem organischen Farbentwicklungsmittel und dem erfindungsgemäßen Fluoranleukofarbstoff oder der erfindungsgemäßen Divinylverbindung. Daher wird vermutet, daß die chemische Bindung sogar unter Einwirkung von Licht, Hitze Feuchtigkeit usw. lange Zeit nicht gelöst wird, so daß das Aufzeichnungsbild sehr stabil ist, und die optische Lesbarkeit im nahen Infrarot-Bereich nicht verringert wird.

Die Ursache für die bessere thermische Ansprechbarkeit gründet sich darauf, daß halogensubstituierte Zinkbenzoatderivate eine überlegene Farbentwicklungsfähigkeit besitzt und aufgrund ihres Synergismus mit einem anderen Farbentwicklungsmittel zur Erhöhung der Farbentwicklungssensibilität führt.

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

Beispiel 1 (Testnummern 1-2)

25

Lösung A (Farbstoffdispersion):

Basischer, farbloser chromogener Farbstoff (s. Tabelle I)	2,0 Teile
10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol	4,6 Teile
Wasser	2,6 Teile

30

Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion):

4,4'-Isopropylidendiphenol	6,0 Teile
10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol	18,8 Teile
Wasser	11,2 Teile

35

Lösung C (Stabilisatordispersion):

Stabilisator (s. Tabelle I)	4,0 Teile
10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol	9,2 Teile
Wasser	5,2 Teile

45

Die Lösungen der obigen Zusammensetzungen wurden in einer Reibmühle einzeln bis zur Teilchengröße von 1 μ m vermahlen. Die Lösungen wurden im folgenden Verhältnis miteinander vermischt. Man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse:

50

Beschichtungsmasse

Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,2 Teile
Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion)	36,0 Teile
Lösung C (Stabilisatordispersion)	18,4 Teile
Kaolinton (50%ige wäßrige Dispersion)	12,0 Teile

55

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 s einzustellen. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

5

Beispiel 2 (Testnummern 3-6)

10 Lösung A (Farbstoffdispersion 1)

Basischer, farbloser chromogener Farbstoff 1 (s. Tabelle I) 1,0 Teil
 10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol 2,3 Teile
 Wasser 1,3 Teile

15

Lösung D (Farbstoffdispersion 2)

20 Basischer, farbloser chromogener Farbstoff 1 (s. Tabelle I) 1,0 Teil
 10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol 2,3 Teile
 Wasser 1,3 Teile.

Die Lösungen der obigen Zusammensetzungen wurden in einer Reibmühle einzeln bis zur Teilchengröße von 1 µm vermahlen. Die Lösungen wurden im folgenden Verhältnis miteinander vermischt; man erhält
 25 dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

Beschichtungsmasse

Lösung A (Farbstoffdispersion 1) 4,6 Teile
 30 Lösung D (Farbstoffdispersion 2) 4,6 Teile
 Lösung C (Stabilisatordispersion) 18,4 Teile
 Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion) 36,0 Teile
 Kaolinton (50%ige wäßrige Dispersion) 12,0 Teile

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 s einzustellen. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

40 Vergleichsbeispiel (Testnummern 7-9)

Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei man jedoch Lösung C nicht verwendet.

Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich der
 45 Qualität überprüft. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I und II zusammengefaßt.

50

55

TABELLE I

Prüfungsergebnisse						
	Versuch Nr.	Stabilisator	Basischer farblos chromogener Farbstoff 1	Basischer farblos chromogener Farbstoff 2	Bildichte	
					statisch (1)	dynamisch (2)
Beispiel 1	1	Zinksalz der p-Chlorbenzoesäure	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylami- nophenyl)aminoanilinofluoran	---	1.38	0.74
	2	Zinksalz der p-Chlorbenzoesäure	2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophe- nyl)aminoanilinofluoran	---	1.37	0.75
Beispiel 2	3	Zinksalz der p-Chlorbenzoesäure	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylami- nophenyl)aminoanilinofluoran	3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-- 3'-(6'-dimethylamio)phthalid	1.30	0.72
	4	Zinksalz der m-Chlorbenzoesäure	2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophen- yl)aminoanilinofluoran	3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-- 3'-(6'-dimethylamio)phthalid	1.31	0.73
	5	Zinksalz der 3,4-di-Chlorbenzoesäure	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylami- nophenyl)aminoanilinofluoran	3,3-Bis(1,1-bis(4-pyrrolidinophenyl)äth- ylen-2-yl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	1.29	0.71
	6	Zinksalz der 3,4-di-Chlorbenzoesäure	2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophe- nyl)aminoanilinofluoran	3,3-Bis(1,1-bis(4-pyrrolidinophenyl)äth- ylen-2-yl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	1.29	0.72
Vergleichsbeispiel 1	7	---	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylami- nophenyl)aminoanilinofluoran	---	1.25	0.74
	8	---	2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophe- nyl)aminoanilinofluoran	---	1.24	0.73
	9	---	3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spi- ro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid	---	1.13	0.71

TABELLE II

Prüfungsergebnisse													
Versuch Nr.	Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%) (3)	Beständigkeit gegenüber Licht (4)						Beständigkeit gegenüber Ölen (5)					
		Vor Behandlung	Nach Behandlung	Rest- prozent (%)	Reflexion- sgrad des infraroten Lichtes (%)	Vor Behandlung	Nach Behandlung	Restprozent (%)	Reflexion- sgrad des infraroten Lichtes (%)	Vor Behandlung	Nach Behandlung	Restprozent (%)	Reflexion- sgrad des infraroten Lichtes (%)
Beispiel 1	1	0.74	0.74	100	25	0.74	0.72	97	28	0.74	0.73	99	26
	2	0.75	0.7	100	26	0.75	0.74	99	27	0.75	0.73	97	27
Beispiel 2	3	0.72	0.72	100	22	0.72	0.70	98	24	0.72	0.71	99	23
	4	0.73	0.73	100	22	0.73	0.71	97	24	0.73	0.71	97	24
	5	0.71	0.70	99	21	0.71	0.70	99	23	0.71	0.70	99	23
	6	0.72	0.71	99	21	0.72	0.71	99	23	0.72	0.70	98	23
Vergleichs- beispiel 1	7	0.74	0.65	88	49	0.74	0.36	49	75	0.74	0.58	78	57
	8	0.73	0.64	87	50	0.73	0.36	49	74	0.73	0.57	78	55
	9	0.71	0.30	42	80	0.71	0.10	14	99	0.71	0.40	56	73

ANMERKUNGEN:

5 (1) Statische Bilddichte: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 5 s unter einem Druck von 10 g/cm² gegen eine auf 135 °C erhitzte Platte gepreßt. Die statische Bilddichte wird mit einem Macbeth-Dichtemesser (RD-914, Verwendung des Amber-Filters, unten gelten die gleichen Bedingungen) bestimmt.

(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
10 bestimmt.

(3) Reflexionsgrad des infraroten Lichtes (%): Der Reflexionsgrad des durch die obige Anmerkung (1) aufgezeichneten Teils wird mit einem Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 940 nm gemessen.

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

$$20 \quad \text{Restprozent} = \frac{\text{Bilddichte nach der Lichtstrahlung}}{\text{Bilddichte vor der Lichtstrahlung}} \times 100 (\%)$$

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

25 (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 s mit einem Filterpapier abgewischt und 24 h stengelassen. Danach wird die Bilddichte (nach der Ölbehandlung) gemessen. Der Restprozentsatz wird nach folgender Formel berechnet:

$$30 \quad \text{Restprozent} = \frac{\text{Bilddichte nach der Ölbehandlung}}{\text{Bilddichte vor der Ölbehandlung}} \times 100 (\%)$$

35 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 1 Woche lang bei 40 °C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit stengelassen und dann mit einem Macbeth-Dichtemesser gemessen. Der Restprozentsatz wird nach folgender Formel berechnet:

$$40 \quad \text{Restprozent} = \frac{\text{Bilddichte nach Behandlung}}{\text{Bilddichte vor Behandlung}} \times 100 (\%)$$

45 Der Reflexionsgrad des aufgezeichneten Teils nach Behandlung wird mit dem Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 940 nm gemessen.

50 Beispiel 3 (Testnummern 10 bis 15)

Lösung A (Farbstoffdispersion):

55 Basischer farbloser chromogener Farbstoff (s. Tabelle III) 2,0 Teile
10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol 4,6 Teile
Wasser 2,6 Teile

Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion):

Farbentwicklungsmittel (s. Tabelle III) 6,0 Teile
 10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol 18,8 Teile
 5 Wasser 11,2 Teile

Lösung C (Stabilisatordispersion):

10 Stabilisator (s. Tabelle III) 4,0 Teile
 10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol 9,2 Teile
 Wasser 5,2 Teile

Die Lösungen der obigen Zusammensetzungen wurden in einer Reibmühle einzeln bis zur Teilchengröße von 1 μm vermahlen. Die Lösungen wurden in folgenden Verhältnissen miteinander vermischt; man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

Beschichtungsmasse

20 Lösung A (Farbstoffdispersion) 9,2 Teile
 Lösung B (Farbentwicklungsmitteldispersion) 36,0 Teile
 Lösung C (Stabilisatordispersion) 18,4 Teile
 Kaolinton (50%ige wäßrige Dispersion) 12,0 Teile

25 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 s einzustellen. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

30 Vergleichsbeispiel 2 (Testnummern 16 bis 18)

Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 3 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei man jedoch Lösung C nicht verwendet.

35 Die in dem Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich der Qualität geprüft, die Ergebnisse sind in den Tabellen III und IV zusammengefaßt.

40

45

50

55

TABELLE III - Prüfungsergebnisse

Versuch Nr.	Farbentwicklungs- mittel	Stabilisator	Basischer farblosor Farbstoff	Bildichte	
				Statisch (1)	Dynamisch (2)
Beispiel 3	10	Zinksalz der p- Chlorbenzoesäure	3,3-Bis[2-(p-dimethyl- aminophenyl)-2-(p-metho- xyphenyl)äthenyl]- 4,5,6,7- tetrabromphthalid	1.50	1.19
	11	Zinksalz der m- Chlorbenzoesäure	3,3-Bis[2-(p-dimethyl- aminophenyl)-2-(p-metho- xyphenyl)äthenyl]- 4,5,6,7- tetrabromphthalid	1.49	1.18
	12	Zinksalz der p- Chlorbenzoesäure	3,3-Bis[2-(p-dimethyl- aminophenyl)-2-(p-metho- xyphenyl)äthenyl]- 4,5,6,7- tetrabromphthalid	1.51	1.19
	13	Zinksalz der m- Chlorbenzoesäure	3,3-Bis[2-(p-dimethyl- aminophenyl)-2-(p-metho- xyphenyl)äthenyl]- 4,5,6,7- tetrabromphthalid	1.50	1.18
Ver- gleichs- beispiel 2	14	Zinksalz der 3,4-dichlor- benzoesäure	3,3-Bis[2-(p-dimethyl- aminophenyl)-2-(m,p- dimethoxyphenyl)äthenyl]- 4,5,6,7- tetrabromphthalid	1.48	1.19
	15	Zinksalz der 3,4-dichlor- benzoesäure	3,3-Bis[2-(p-dimethyl- aminophenyl)-2-(m,p- dimethoxyphenyl)äthenyl]- 4,5,6,7- tetrabromphthalid	1.50	1.18
	16	---	3,3-Bis[2-(p-dimethyl- aminophenyl)-2-(p- methoxyphenyl)äthenyl]- 4,5,6,7- tetrabromphthalid	1.11	1.03
	17	---	3,3-Bis[2-(p-dimethyl- aminophenyl)-2-(p- methoxyphenyl)äthenyl]- 4,5,6,7- tetrabromphthalid	1.10	1.01
18	4-Hydroxy-4'- isopropoxydiphenyl- sulfon	---	3,3-Bis[2-(p-dimethyl- aminophenyl)-2-(p- methoxyphenyl)äthenyl]- 4,5,6,7- tetrabromphthalid	1.11	1.00

TABELLE IV

Prüfungsergebnisse													
Versuch Nr.	Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%) (3)	Beständigkeit gegenüber Licht (4)						Beständigkeit gegenüber Ölen (5)					
		Vor Behan- dlun- g	Nach Behan- dlun- g	Rest- proz- ent (%)	Reflexion- sgrad des infraroten Lichtes (%)	Vor Behan- dlun- g	Nach Behan- dlun- g	Restprozent (%)	Reflexion- sgrad des infraroten Lichtes (%)	Vor Behan- dlun- g	Nach Behan- dlun- g	Restprozent (%)	Reflexion- sgrad des infraroten Lichtes (%)
Beispiel 3	10	1.19	1.09	92	25	1.19	1.15	97	13	1.19	1.03	87	28
	11	1.18	1.07	91	24	1.18	1.16	98	14	1.18	1.00	85	27
	12	1.19	1.09	92	27	1.19	1.16	97	15	1.19	1.02	86	29
	13	1.18	1.08	92	25	1.18	1.14	97	14	1.18	1.02	86	27
	14	1.19	1.08	91	26	1.19	1.17	98	15	1.19	1.02	86	28
	15	1.18	1.06	90	25	1.18	1.16	98	15	1.18	1.00	85	27
Vergleichs- beispiel 2	16	1.03	0.62	60	70	1.03	0.50	49	80	1.03	0.41	40	90
	17	1.01	0.61	60	72	1.01	0.49	49	82	1.01	0.39	39	91
	18	1.00	0.60	60	71	1.00	0.48	48	85	1.00	0.38	38	92

ANMERKUNGEN:

5 (1) Statische Bilddichte: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 5 s unter einem Druck von 10 g cm² gegen eine auf 135 °C erhitzte Platte gepreßt. Die statische Bilddichte wird mit einem Macbeth-Dichtemesser (RD-914, Verwendung des Amber-Filters, unten gelten die gleichen Bedingungen) bestimmt.

(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
10 bestimmt.

(3) Reflexionsgrad des infraroten Lichtes (%): Der Reflexionsgrad des durch die obige Anmeldung (2) aufgezeichneten Teils wird mit einem Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 1000 nm gemessen.

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

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

20

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

25 (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 s mit einem Filterpapier abgewischt und 24 h stengelassen. Danach wird die Bilddichte (nach der Ölbehandlung) gemessen. Der Restprozentsatz wird nach folgender Formel berechnet:

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

30

35 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 24 Stunden lang bei 40 °C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit stengelassen und dann mit einem Macbeth-Dichtemesser gemessen. Der Restprozentsatz wird nach folgender Formel
40 berechnet:

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

45

Der Reflexionsgrad des aufgezeichneten Teils nach Behandlung wird mit dem Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 1000 nm gemessen.

50 Vorteile der Erfindung:

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist folgende Vorteile auf:

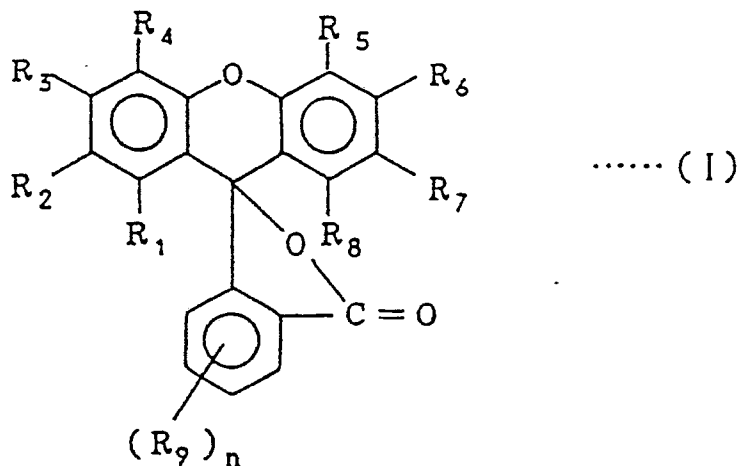
- (1) Höhere thermische Ansprechbarkeit.
- 55 (2) Überlegene optische Lesbarkeit im nahen Infrarot-Bereich.
- (3) Überlegene Beständigkeit gegenüber Licht, Ölen und Klimaeinflüssen und dadurch gute Haltbarkeit und

(4) Verwendbarkeit unter schwierigen Bedingungen bei Strichcode-Zettel usw. wegen des obigen Effekts (3).

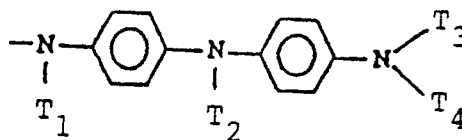
Ansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit 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 basischen farblosen chromogenen Farbstoff mindestens einen Farbstoff aus der Gruppe:

a) der Fluoranleukofarbstoffe der folgenden allgemeinen Formel (I):



worin mindestens einer der Reste von R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ oder R₉ einen Rest der allgemeinen Formel:



bedeutet;

die anderen der Reste R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ und R₉ gleich oder verschieden sind, und jeweils ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Nitro-, Hydroxy-, Amino-, substituierte Amino-, Aralkyl-, substituierte Aralkyl-, Aryl- oder substituierte Arylgruppe bedeuten;

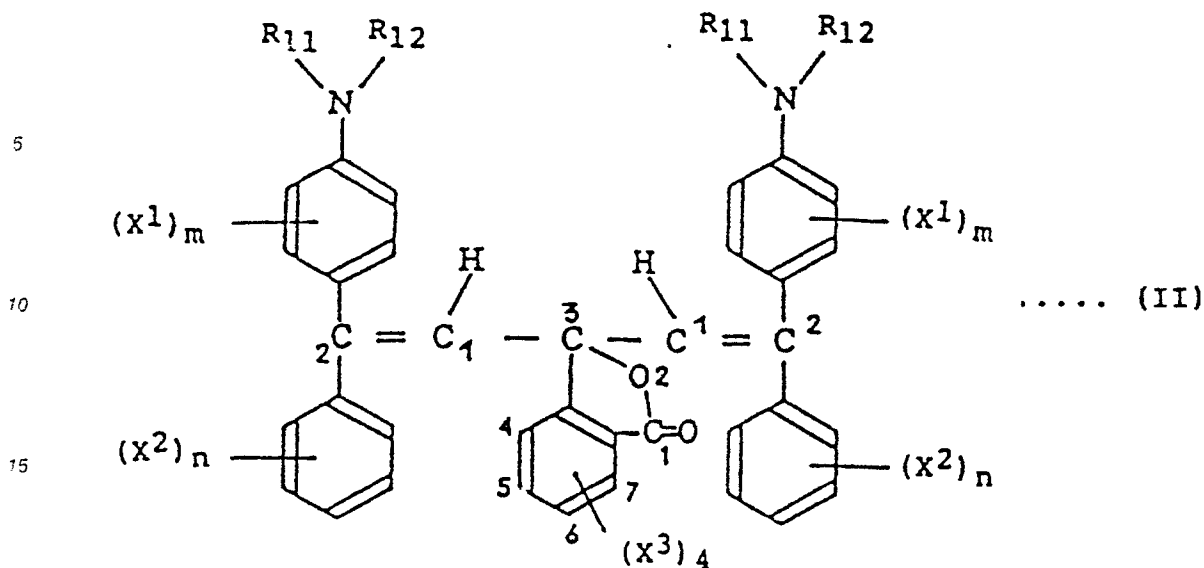
T₁, T₂ und T₃ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₈-Alkyl-, C₃-C₉-Alkenyl- oder C₃-C₉-Alkynylgruppe bedeuten;

T₄ ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₈-Alkyl-, C₃-C₉-Alkenyl-, C₃-C₉-Alkynyl- oder Phenylgruppe bedeutet; oder

T₃ und T₄ mit einem benachbarten Stickstoffatom verbunden sein können und dabei eine Morpholino-, Pyrrolidino-, Piperidino- oder Hexamethyleniminogruppe bilden; und

n eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet;

b) und/oder der Divinylverbindungen der folgenden allgemeinen Formel (II):



20

worin

R_{11} eine Alkylgruppe mit 8 oder weniger C-Atomen bedeutet;

R_{12} eine Alkylgruppe mit 8 oder weniger C-Atomen, eine C_5 - C_7 -Cycloalkylgruppe oder eine Benzyl- oder Phenylgruppe, die gegebenenfalls durch ein Chlor- oder Bromatom oder ein C_1 - C_4 -Alkyl substituiert werden kann,

25

bedeutet;

X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und jeweils eine Alkylgruppe mit 8 oder weniger C-Atomen, eine Alkoxygruppe mit 8 oder weniger C-Atomen, ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeuten;

m und n gleich oder verschieden sind und jeweils eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeuten;

30

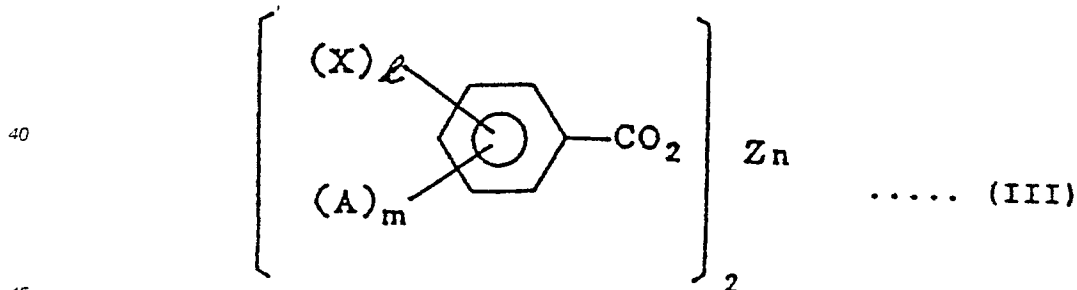
jedes X^1 in $(X^1)_m$ gleich oder verschieden ist;

jedes X^2 in $(X^2)_n$ gleich oder verschieden ist;

und jedes X^3 in $(X^3)_4$ gleich oder verschieden ist, und ein Chlor- oder Bromatom bedeutet, wobei mindestens ein X^3 ein Bromatom bedeutet;

und als Stabilisator ein halogensubstituiertes Zinkbenzoat der folgenden allgemeinen Formel (III):

35



45

worin

X ein Halogenatom bedeutet;

50

A ein Wasserstoffatom, eine Nitro-, C_1 - C_{12} Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkoxy-, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl-, Cyano- oder Hydroxygruppe bedeutet;

l eine ganze Zahl 1 oder 2 bedeutet; und

m eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet, enthält.

55

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluoranieukofarbstoff der allgemeinen Formel (I) 2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran oder 2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran ist.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Divinylverbindung der allgemeinen Formel (II) 3,3-Bis-[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrabromphthalid ist.

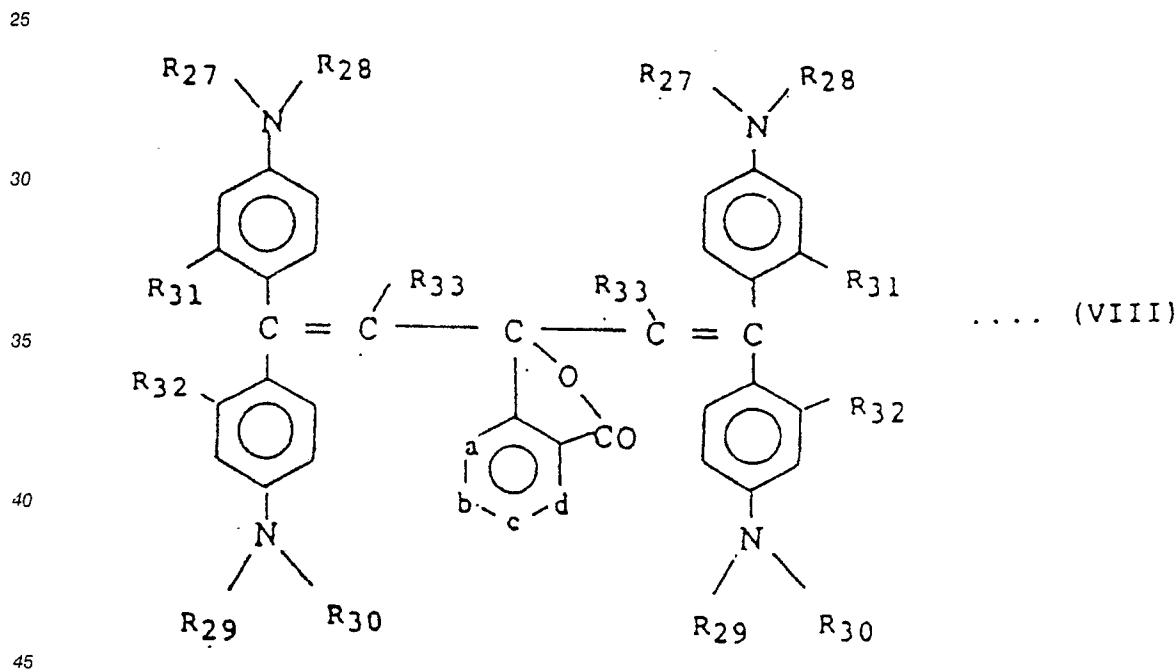
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht außerdem mindestens ein Sulfonmethanderivat, ausgewählt unter Bis-(p-dimethylaminostyryl)-p-methylphenylsulfonylmethan, Bis-(p-diethylaminostyryl)-p-methylphenylmethan und Bis-(p-dimethylaminostyryl)-benzolsulfonylmethan enthält.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht außerdem einen Fluorenleukofarbstoff, ausgewählt unter 3,6-Bis-(dimethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)-phthalid und 3,6-Bis-(diethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylamino)-phthalid enthält.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbentwicklungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Bisphenol-A-Verbindungen, 4-Hydroxybenzoesäureester, 4-Hydroxyphthalsäurediester, Phthalsäuremonoester, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfid, 4-Hydroxyphenylarylsulfon, 4-Hydroxyphenylarylsulfonat, 1,3-Di-[2-(hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol, 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäureester und Bisphenolsulfon enthält.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsmasse 1 bis 8 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen organischen Farbentwicklungsmittels, 0,1 bis 5 Gew.-Teile Stabilisator und 1 bis 20 Gew.-Teile Füllstoff, bezogen auf 1 Gew.-Teil des basischen farblosen chromogenen Farbstoffs, und 10 bis 25 Gew.-Teile Bindemittel, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt, enthält.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht außerdem mindestens ein Divinylphthalidderivat der allgemeinen Formel (VIII):



worin

R₂₇, R₂₈, R₂₉ und R₃₀ gleich oder verschieden sind und jeweils eine C₁-C₈-Alkylgruppe, eine C₅-C₈-Cycloalkylgruppe, eine C₃-C₈-Alkoxyalkylgruppe, ein Halogenatom, eine Arylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann, oder eine C₁-C₈-Alkylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann, bedeuten;

R₂₇ und R₂₈ oder R₂₉ und R₃₀ gegebenenfalls miteinander oder mit einem benachbarten Benzolring einen heterocyclischen Ring bilden können; und

R₃₁ und R₃₂ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, oder eine Acyloxygruppe bedeuten;

R₃₃ ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄ Alkylgruppe bedeutet;

a, b, c und/oder d jeweils ein Kohlenstoffatom bedeuten können, wobei ein oder zwei der Kohlenstoffatome

durch ein Stickstoffatom ersetzt sein können; jedes dieser Kohlenstoffatome mit einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer C₁-C₃-Alkylgruppe, einer C₁-C₂-Alkoxygruppe, einer C₂-C₃-Dialkylaminogruppe oder einer Nitrogruppe verbunden sein kann; und eine Bindung von a-b, b-c oder c-d Bestandteil eines anderen aromatischen Ringes sein kann, enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55