

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 325 231
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89100800.5

(51)

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

(22)

Anmeldetag: 18.01.89

(30)

Priorität: 20.01.88 JP 10451/88
16.02.88 JP 33583/88

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.07.89 Patentblatt 89/30

(54)

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: **Kaneko, Toshio**
Central Research Laboratory Jujo Paper Co.
Ltd
21-1, Oji 5-chome Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Minami, Toshiaki**
Central Research Laboratory Jujo Paper Co.
Ltd.
21-1, Oji 5-chome Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Fukuchi, Tadakazu**
Central Research Laboratory Jujo Paper Co.
Ltd.
21-1, Oji 5-chome Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Der weitere Erfinder hat auf seine**
Nennung verzichtet

(74)

Vertreter: **Kinzebach, Werner, Dr. et al**
Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach und
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, in der ein basischer farbloser oder schwach farbiger chromogener Farbstoff und ein organisches Farbentwicklungsmittel verwendet werden, einen Fluoranleukofarbstoff und eine Divinylverbindung und gegebenenfalls einen Fluorenleukofarbstoff enthält. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist eine überlegene optische Lesbarkeit im nahen ultraroten Bereich, eine bessere thermische Ansprechbarkeit und eine bessere Beständigkeit gegenüber Licht, Ölen und Klimaeinflüssen auf.

EP 0 325 231 A2

WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

Diese Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das bessere thermische Ansprechbarkeit, überlegene Beständigkeit gegenüber den Einwirkungen von Licht, Klima und Ölen, aufweist sowie bessere optische Lesbarkeit im nahen infraroten Bereich besitzt.

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird im allgemeinen hergestellt, indem man auf die
 5 Oberfläche eines Trägers wie Papier, synthetisches Papier, Film, Kunststoff usw. eine Beschichtungsmasse aufbringt, die durch Feinvermahlen und Dispergieren eines farblosen chromogenen Stoffes und eines Farbentwicklungsmaterials, Vermischen der erhaltenen Dispersionen und Zugabe eines Bindemittels, Füll-
 10 stoffs, 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 Faksimilemaschinen, Fahrscheinautomaten, Druckern für Strichcode-Zettel und dgl. In letzter Zeit werden
 15 wesentliche 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 der Einwirkung von Licht, Klima und Ölen, d. h. gute Haltbarkeit, haben.

Diese wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter werden für wärmeempfindliche Blätter verwendet, bei
 20 denen die Farbbildung auf den sichtbaren Bereich beschränkt ist. Daher waren sie bei der Verwendung eines Halbleiter-Lasers als Strichcode-Scanners vom POS-System usw. ungeeignet für das Lesen im nahen infrarot-Bereich. Dagegen sind in JO-LS 62-243652, JO-LS 62-243653, JO-LS 62-257970 und JO-LS 62-288078 wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter vorgeschlagen worden, bei denen ein bekanntes Farbentwicklungsmittel und eine Divinylverbindung mit überlegener Farbbildung im nahen IR kombiniert sind.

25 Weil diese wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter jedoch zu Aufzeichnungen schlechter Haltbarkeit (schlechter Beständigkeit gegenüber Licht, Klima und Ölen) führen, verfärbt sich das Bild, die Bildichte 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 aufbewahrt.

Auch wenn Hautabsonderungen am Aufzeichnungsbild haften, oder Weichmacher (DOP; DOA usw.) aus
 30 einer Verpackungsfolie, wie einer Polyvinylchloridfolie, damit in Berührung kommen, wird die Bildichte 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
 35 in der thermischen Ansprechbarkeit, 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 zur Verfügung gestellt, bei dem die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht als basischen
 40 farblosen chromogenen Farbstoff einen Fluoranleukofarbstoff der allgemeinen Formel (I) und eine Divinylverbindung der allgemeinen Formel (II) und gegebenenfalls einen Fluorenleukofarbstoff der allgemeinen Formel (III) enthält:

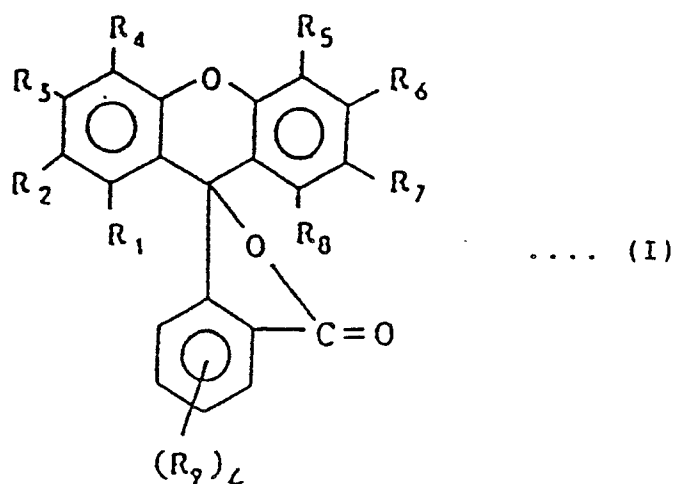
45

50

5

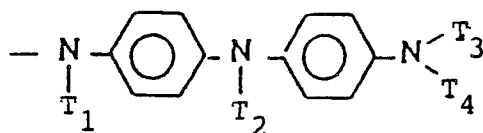
10

15



worin mindestens einer der Reste von R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ oder R₉ eine Verbindung der allgemeinen Formel

20



25

bedeutet;

die anderen Reste R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ und R₉ gleich oder verschieden sind, und jeweils ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkylgruppe, Nitro-, Hydroxy-, Amino-, substituierte Amino-, Aralkyl-, substituierte Aralkyl-, Aryl- oder substituierte Arylgruppe bedeuten (der Aminosubstituent ist vorzugsweise eine (oder zwei) C₁-C₆-Alkylgruppe(n); der Substituent der Aralkyl- oder Arylgruppe ist vorzugsweise eine C₁-C₆-Alkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, Halogen- oder Nitrogruppe);

30

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 ℓ eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet;

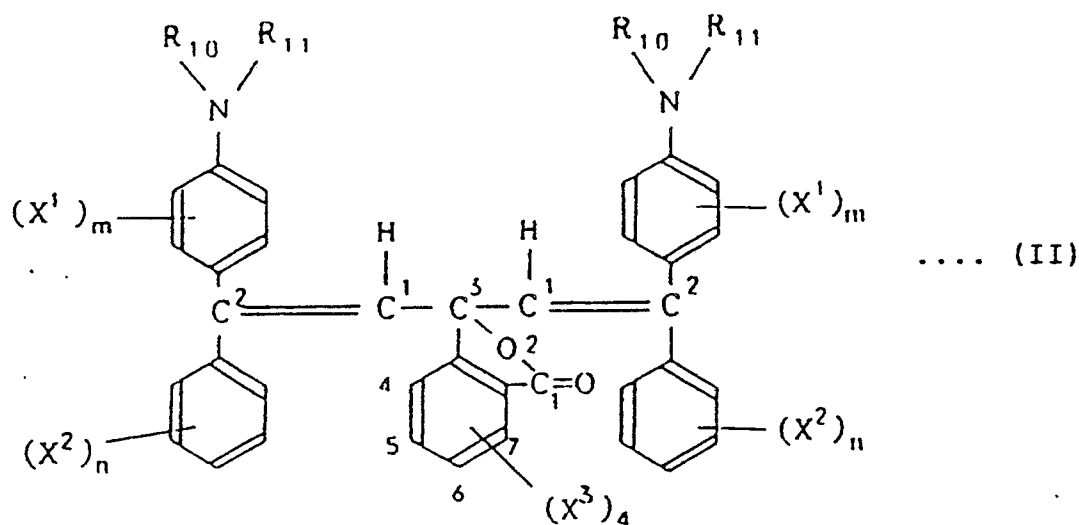
35

40

45

50

55



worin R₁₀ eine Alkylgruppe mit 8 oder weniger C-Atomen bedeutet;

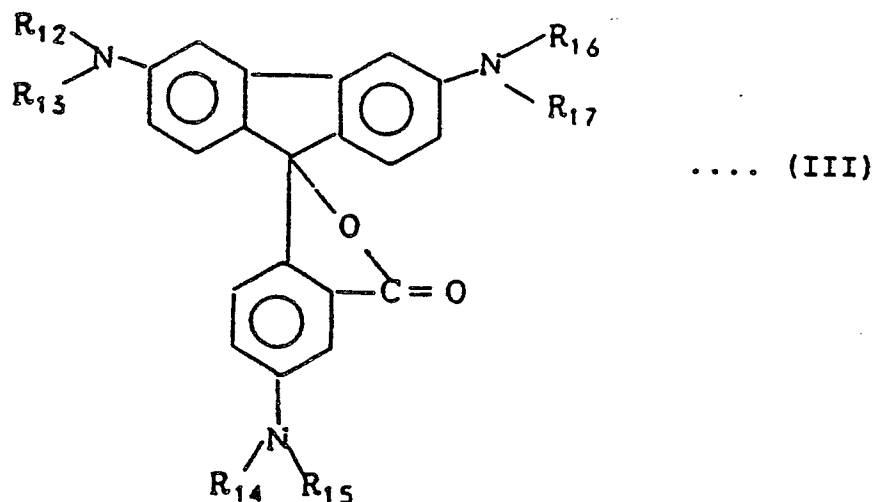
R₁₁ eine Alkylgruppe mit 8 oder weniger C-Atomen, eine C₅-C₇ Cycloalkylgruppe, oder eine Benzyl- oder

Phenylgruppe, die gegebenenfalls durch ein Chlor-oder Bromatom oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe substituiert sein kann, bedeutet;

X¹ und X² 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;

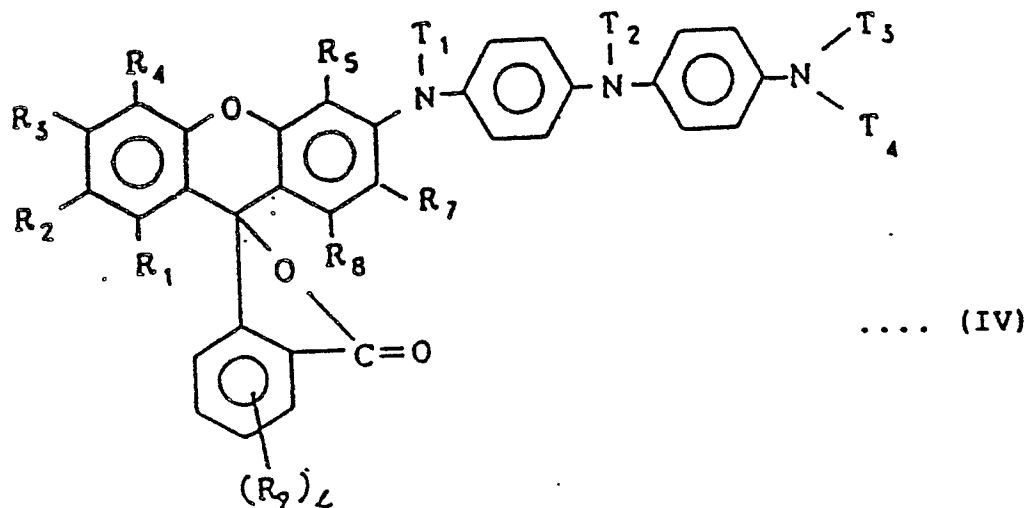
jedes X¹ in (X¹)_m gleich oder verschieden ist jedes X² in (X²)_n gleich oder verschieden ist; und jedes X³ in (X³)₄ gleich oder verschieden ist, und ein Chlor-oder Bromatom bedeutet;



worin R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ und R₁₇ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₈-Alkylgruppe; eine C₅-C₈ Cycloalkylgruppe, eine C₃-C₈-Alkoxyalkylgruppe; eine C₃-C₉-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 sein kann; eine Arylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann; oder eine Phenoxy-C₂-C₈-Alkylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann, bedeuten, und wobei R₁₂ und R₁₃, R₁₄ und R₁₅, oder R₁₆ und R₁₇ gegebenenfalls miteinander oder mit einem benachbarten Benzolring einen heterocyclischen Ring bilden können.

Soweit nicht anders angegeben bedeuten die obigen Alkyleinheiten vorzugsweise gerade oder verzweigte C₁-C₈-Alkylgruppen, wobei C₁-C₆- und insbesondere C₁-C₄-Alkylgruppen besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Arylreste sind Phenyl und Naphthyl; Aralkyl bedeutet insbesondere Benzyl. Die Cycloalkylgruppe ist vorzugsweise eine C₅-C₈-Cycloalkylgruppe.

Von Fluoranleukofarbstoffen der allgemeinen Formel (I) sind die Farbstoffe der folgenden allgemeinen Formel (IV) bevorzugt.



worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, T₁, T₂, T₃, T₄ und l die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen.

Die erfindungsgemäßen Fluoranleukofarbstoffe unterliegen keinen besonderen Einschränkungen; man kann z.B. folgende verwenden:

- 5 2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl) aminoanilino-fluoran, 2-Methoxy-6-p-(p-dimethylaminophenyl)-aminoanilino-fluoran, 2-Chlor-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilino-fluoran, 2-Nitro-6-p-(p-diäthylamino-phenyl)aminoanilino-fluoran, 2-Amino-6-p-(p-diäthylaminophenyl)aminoanilino-fluoran, 2-Diäthylamino-6-p-(p-diäthylaminophenyl)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-di-methylaminophenyl)aminoanilino-fluoran, 3-Diäthylamino-6-p-(p-diäthylaminophenyl) amino-
 10 anilino-fluoran, 3-Diäthylamino-6-p-(p-dibutylaminophenyl)aminoanilino-fluoran, 3-Methyl-7-p-(p-dimethylami-nophenyl)aminoanilino-fluoran, 3-Methoxy-7-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilino-fluoran, 3-Chlor-7-p-(p-di-methylaminophenyl)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,
 15 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-dimethylami-nophenyl)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)-
 20 aminoanilino-6-chlorfluoran, 2-p-(p-diäthylaminophenyl)aminoanilino-6-nitrofluoran, 2-p-(p-diäthylaminophe-nyl)aminoanilino-6-aminofluoran, 2-p-(p-diäthylaminophenyl)aminoanilino-6-diäthylaminofluoran, 2-p-(p-Phe-nylaminophenyl)aminoanilino-6-phenylfluoran, 2-p-(p- Phenylaminophenyl)aminoanilino-6-benzylfluoran, 2-p-(p-Phenylaminophenyl)aminoanilino-6-hydroxyfluoran, 2-p-(p-Dimethylaminophenyl)aminoanilino-6-methyl-
 25 fluoran, 2-p-(p-Diäthylaminophenyl)aminoanilino-6-diäthylaminofluoran, 2-p-(p-Phenylaminophenyl)-aminoanilino-6-diäthylaminofluoran, 3-p-(p-Dimethylaminophenyl)aminoanilino-7-methylfluoran, 3-p-(p-Dime-thylaminophenyl)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-
 30 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-Diäthylami-nophenyl)aminoanilino-7-diäthylaminofluoran, und 3-p-(p-Phenylaminophenyl)aminoanilino-7-diäthylamino-fluoran.

Die erfindungsgemäßen Fluoranleukofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) werden allein oder im Gemisch verwendet.

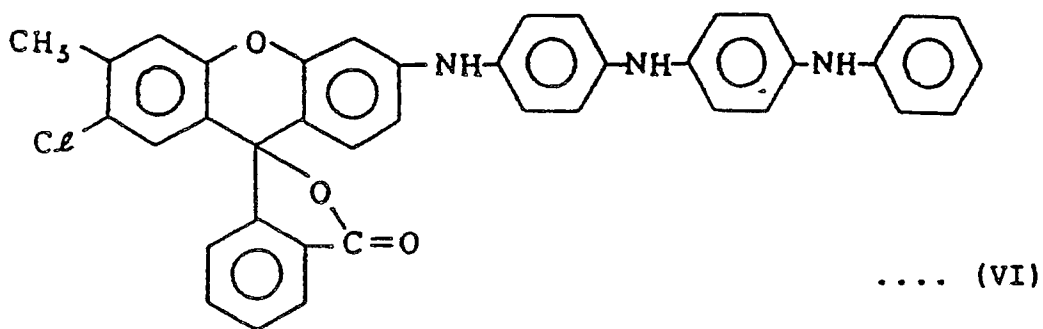
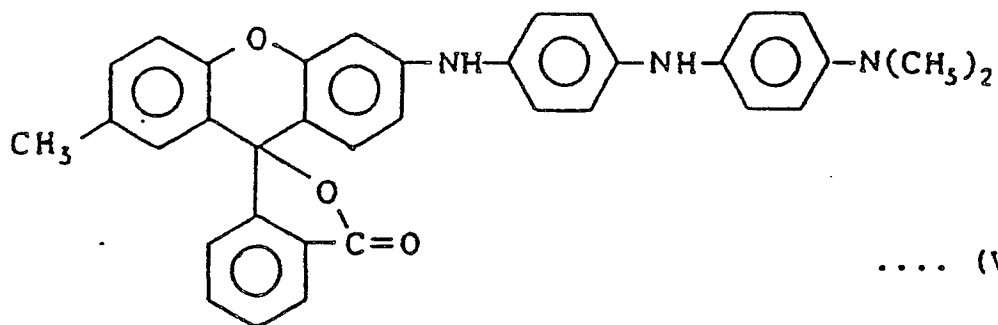
- 35 Unter Berücksichtigung der Produktivität, Kosten und Leistungsfähigkeit sind 2-Methyl-6-p-(p-dimethylami-nophenyl)aminoanilino-fluoran (Schmelzpunkt: 197-203 °C) der folgenden Formel (V) und 2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilino-fluoran (Schmelzpunkt: 191.5-196 °C) der folgenden Formel (VI) am stärksten bevorzugt.

40

45

50

55



Die Wahl der erfindungsgemäßen Divinylverbindungen unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, man kann z.B. folgende verwenden:

	Nr.	R ₁	R ₂	(X ¹) _m	(X ²) _n	(X ³) ₄
5	1	CH ₃	CH ₃	H	p-OCH ₃	(Br) ₄
10	2	'	'	'	'	5-Cl (Br) ₃
	3	'	'	'	p-OC ₄ H ₉	5,6-(Cl) ₂ (Br) ₂
15	4	'	'	'	p-OC ₆ H ₁₃	(Br) ₄
	5	'	'	'	H	'
20	6	'	'	'	p-CH ₃	'
	7	'	'	'	'	5-Cl (Br) ₃
25	8	'	'	'	p-tert-C ₄ H ₉	(Br) ₄
30	9	'	'	'	m, p- (OCH ₃) ₂	'
	10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	'	p-OCH ₃	'
35	11	'	'	'	p-CH ₃	'
	12	'	'	m-CH ₃	p-OCH ₃	'
40	13	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	p-OC ₂ H ₅	'
45	14	C ₂ H ₅	iso-C ₅ H ₁₁	'	p-tert-C ₄ H ₉	'
	15	C ₂ H ₅		'	p-OCH ₃	'
50	16	CH ₃		'	'	'
55	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)äthenyl]-4,5,6,7-tetrabromphthalid (Schmelzpunkt: 133-135 °C) und 3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)-

5 äthenyl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid (Schmelzpunkt: 133-135 °C) am stärksten bevorzugt.

Von den Fluorenleukofarbstoffen der allgemeinen Formel (III) ist unter Berücksichtigung der Produktivität, Kosten und Leistungsfähigkeit 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid am stärksten bevorzugt. In Bezug auf das Mischungsverhältnis von Divinylverbindung, Fluorenleukofarbstoff und Fluoranleukofarbstoff, die erfindungsgemäß verwendet werden, ist es vorteilhaft, 0,1-25 Gew.-Teile des

10 Fluorenleukofarbstoffs und 0,05-3 Gew.-Teile Fluoranleukofarbstoffs, bezogen auf 1 Teil der Divinylverbindung, zu verwenden.

Bevorzugte Beispiele für das erfindungsgemäße 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]-benzole, 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäureester, Bisphenolsulfone usw. Beispiele für geeignete Verbindungen dieser Art sind folgende:

Bisphenol A-Typ

20 4,4'-Isopropylidendiphenol
4,4'-Cyclohexylidendiphenol
p,p'-(1-Methyl-normalhexyliden)diphenol
1,7-Di(4-hydroxyphenylthio)-3,5-Dioxaheptan

25

4-Hydroxybenzoesäureester

4-Hydroxybenzoesäurebenzylester
30 4-Hydroxybenzoesäureäthylester
4-Hydroxybenzoesäurepropylester
4-Hydroxybenzoesäureisopropylester
4-Hydroxybenzoesäurebutylester
4-Hydroxybenzoesäureisobutylester
35 4-Hydroxybenzoesäuremethylbenzylester

4-Hydroxyphthalsäurediester

40 4-Hydroxyphthalsäuredimethylester
4-Hydroxyphthalsäurediisopropylester
4-Hydroxyphthalsäuredibenzylester
4-Hydroxyphthalsäuredihexylester

45

Phthalsäuremonoester

Phthalsäuremonobenzylester
Phthalsäuremonocyclohexylester
50 Phthalsäuremonophenylester
Phthalsäuremonomethylphenylester
Phthalsäuremonoäthylphenylester
Phthalsäuremonoalkylbenzylester
Phthalsäuremonohalogenbenzylester
55 Phthalsäuremonoalkoxybenzylester

Bis-(hydroxyphenyl)sulfide

- Bis-(4-hydroxy-3-tert.-butyl-6-methylphenyl)sulfid
 Bis-(4-hydroxy-2,5-dimethylphenyl)sulfid
 Bis-(4-hydroxy-2-methyl-5-äthylphenyl)sulfid
 Bis-(4-hydroxy-2-methyl-5-isopropylphenyl)sulfid
 5 Bis-(4-hydroxy-2,3-dimethylphenyl)sulfid
 Bis-(4-hydroxy-2,5-diäthylphenyl)sulfid
 Bis-(4-hydroxy-2,5-diisopropylphenyl)sulfid
 Bis-(4-hydroxy-2,3,6-trimethylphenyl)sulfid
 Bis-(2,4,5-trihydroxyphenyl)sulfid
 10 Bis-(4-hydroxy-2-cyclohexyl-5-methylphenyl)sulfid
 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

15

4-Hydroxyphenylarylsulfone

- 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon
 20 4-Hydroxy-4'-methyldiphenylsulfon
 4-Hydroxy-4'-n-butyloxydiphenylsulfon

4-Hydroxyphenylarylsulfonat

25

- 4-Hydroxyphenylbenzolsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-p-tolylsulfonat
 4-Hydroxyphenylmethylsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-p-chlorbenzolsulfonat
 30 4-Hydroxyphenyl-p-tert-butylbenzolsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-p-isopropoxybenzolsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-1'-naphthalinsulfonat
 4-Hydroxyphenyl-2'-naphthalinsulfonat

35

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
 40 1,3-Di(2-(2,4-dihydroxyphenyl)-2-propyl)-benzol
 1,3-Di(2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2-propyl)-benzol

Resorcinole

45

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

4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäureester

50

- 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Benzylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Methylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Äthylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Propylester
 55 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Butylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Isopropylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-tert-Butylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Hexylester

- 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Octylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Nonylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Cyclohexylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure- β -Phenäthylester
 5 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-Phenylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure- α -Naphthylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure- β -Naphthylester
 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäure-sec-Butylester

10

Bisphenolsulfone (I)

- Bis-(3-1-butyl-4-hydroxy-6-mehtylphenyl)sulfon
 Bis-(3-äthyl-4-hydroxyphenyl)sulfon
 15 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
 20 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
 25 4-Hydroxyphenyl-3'-isopropyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 4-Hydroxyphenyl-3'-sec-butyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 3-Chlor-4-hydroxyphenyl-3'-isopropyl-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-butylphenyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 2-Hydroxy-5-t-aminophenyl-4'-hydroxyphenylsulfon
 30 2-Hydroxy-5-t-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
 35 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

40

Bisphenolsulfone (II)

- 4,4'-Sulfonyldiphenol
 2,4'-Sulfonyldiphenol
 45 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

50

Andere

- p-tert-Butylphenol
 2,4-Dihydroxybenzophenon
 55 Novolak-Phenolharz
 4-Hydroxyphenylacetat
 p-Phenylphenol
 Benzyl-4-hydroxyphenylacetat

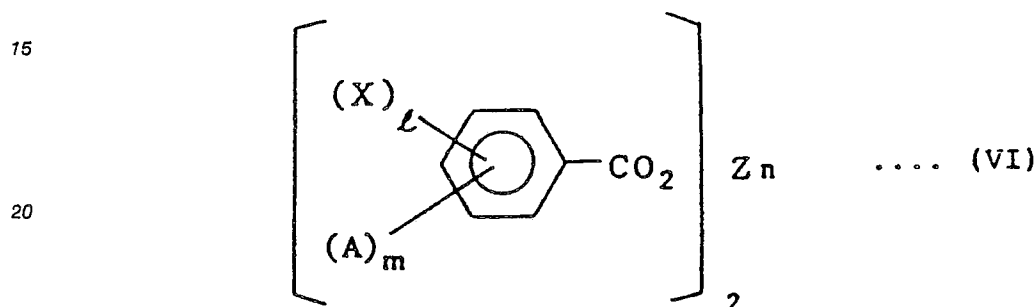
p-Benzylphenol

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

5 Eine weitere Verbesserung der optischen Lesbarkeit in nahen infraroten Bereich kann erfindungsgemäß in Kombination mit mindestens einer Substanz aus der Gruppe Fluoranleukofarbstoffe, Divinyl-Phthalidderivate, Sulfonylmethanderivate usw. erreicht werden.

Zur weiteren Verbesserung der Stabilität, wie der Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Licht, Klima, Ölen usw. können zu der Farbentwicklungsschicht verschiedene mehrwertige Metallsalze von
10 organischen Säuren als Stabilisator zugegeben werden.

Unter diesen Stabilisatoren sind die halogensubstituierten Zinkbenzoatderivate der allgemeinen Formel (VI) am stärksten bevorzugt.



25

worin X ein Halogenatom bedeutet;

A ein Wasserstoffatom, eine Nitro-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy-, C₃-C₁₀ Cycloalkyl-, Cyano- oder Hydroxygruppe bedeutet;

l eine ganze Zahl 1 oder 2 bedeutet; und m eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeutet.

30

In der allgemeinen Formel (VI) können eine C₁-C₁₂ Alkyl- und eine C₁-C₁₂ Alkoxygruppe ein gerader oder verzweigter Rest sein. Typische Beispiele für eine C₁-C₁₂ Alkyl- und C₁-C₁₂ Alkoxygruppe sind eine Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Methoxy-, Äthoxy-, tert.-Butoxygruppe und dergleichen. Typische Beispiele für eine C₃-C₁₀ Cycloalkylgruppe sind eine Cyclohexyl-, 2-Äthylcyclohexyl-, p-tert.-Butylcyclohexylgruppe und dergleichen.

35

Der erfindungsgemäß anwendbare Stabilisator ist eine Verbindung mit einer besonderen Struktur, die aus vielen organischen Carbonsäuremetallsalzen gewählt wird. Die Verwendung von Benzoesäurezinksalzen, die als Substituent 1-2 Halogenatome am Benzolring haben, führt verglichen mit den entsprechenden organischen Carbonsäuren und anderen mehrwertigen Metallsalzen zu Aufzeichnungsmaterialien mit überlegener Beständigkeit gegenüber Licht, Ölen und Klimaeinflüssen.

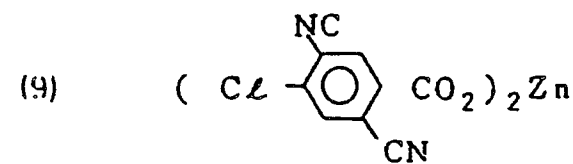
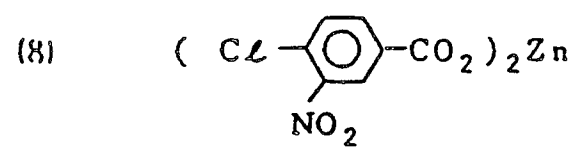
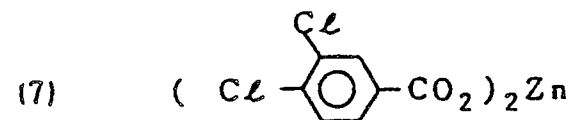
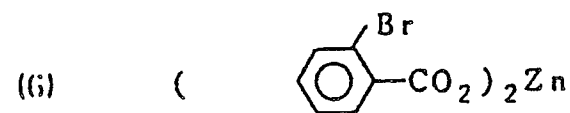
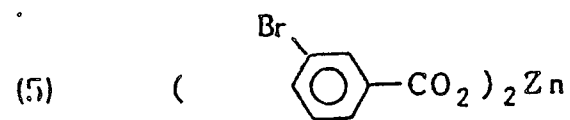
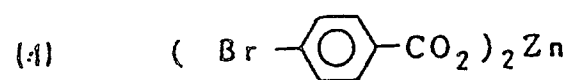
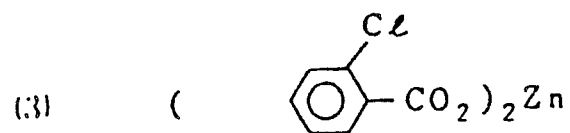
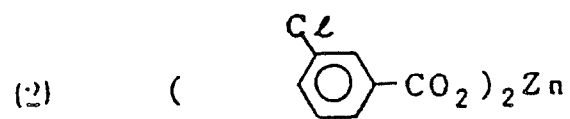
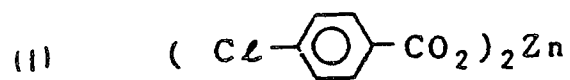
40

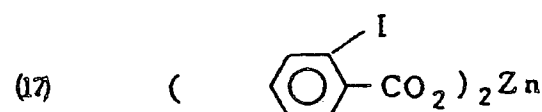
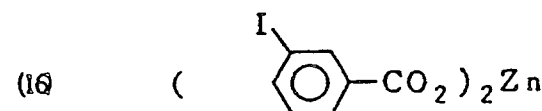
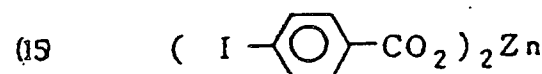
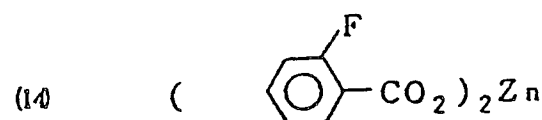
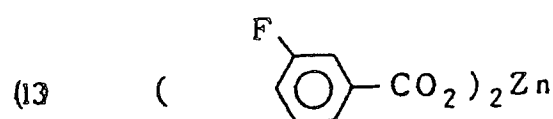
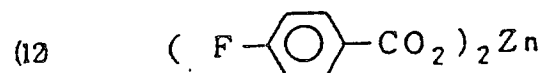
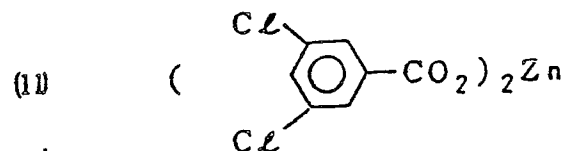
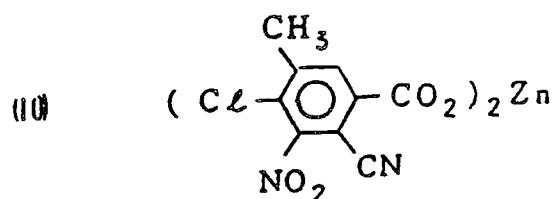
Erfindungsgemäß anwendbare halogensubstituierte Zinkbenzoatderivate unterliegen keinen Beschränkungen, geeignete Beispiele sind:

45

50

55





Weiter kann ein Sensibilisator zur erfindungsgemäßen Farbentwicklungsschicht zugegeben werden. Typische Beispiele für solche sensibilisatoren sind Fettsäureamide wie Stearinsäureamid, Palmitinsäureamid, usw.; Äthylenbisamid; Montanwachs; Polyäthylenwachs; Terephthalsäuredibenzylester; p-Benzoyloxybenzoesäurebenzylester; Di-p-tolylcarbonat; p-Benzylbiphenyl; Phenyl- α -naphthylcarbonat; 1,4-Diäthoxynaphthalin; 1-Hydroxy-2-naphthoesäure-phenylester; 1,2-Di(3-methylphenoxy)äthylen; usw.

Erfindungsgemäß anwendbare Bindemittel sind z. B. vollständig verseifter Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad: 200-1900), teilweise verseifter Polyvinylalkohol, carboxylierter Polyvinylalkohol, amidmodifizierter Polyvinylalkohol, sulfonsäuremodifizierter Polyvinylalkohol, butyralmodifizierter Polyvinylalkohol, andere modifizierte Polyvinylalkohole, Hydroxyäthylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Cellulosederivate wie Äthylzellulose und Acetylcellulose, Polyvinylchlorid, Polyvinylazetat, Polyacrylamid, Polyacrylsäureester, Polyvinylbutyral, Polystyrol, Copolymere von obigen Verbindungen, Polyamidharz, Siliconharz, Petroleumkunsthharz, 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 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, 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, Kunststoff usw. aufträgt.

Das obige erfindungsgemäße organische Farbentwicklungsmittel, der basische farblose chromogene Farbstoff und gegebenenfalls die anderen Additive werden mittels 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:

Füllstoff; Trennmittel für die Verhütung des Anhaftens eines Blattes wie Metallsalze von Fettsäuren; Gleitmittel zur Mottling-Verhinderung, wie Fettsäureamid, Äthylenbisamid, Montanwachs, Polyäthylenwachs usw.; Dispergiermittel, wie Dioctylsulfobornsteinsäurenatriumsalz, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumlaurylalkoholsulfat, Natrumalginat usw.; UV-Absorptionsmittel der Benzophenon- und Triazolreihe; Antischaummittel; Fluoreszenzfarbstoffe; wasserabweisende Mittel usw.

Als erfindungsgemäße Füllstoffe können sowohl anorganische wie organische Füllstoffe, die in der Papierverarbeitungsindustrie angewendet werden, verwendet werden. Beispiele für die erfindungsgemäßen Füller sind Tonerde, Talkum, Siliciumdioxid, 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.

(Funktion)

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

Das gefärbte Bild des Aufzeichnungsblattes nimmt bei Verwendung der bisherigen elektronenabgebenden Farbentwicklungsmittel, z. B. Fluoranfarbstoffe kein Licht im nahen Infrarot-Bereich auf. Die erfindungsgemäßen besonderen Divinylverbindungen, die erfindungsgemäßen besonderen Fluoranleukofarbstoffe, die erfindungsgemäßen besonderen Fluorenleukofarbstoffe nehmen jedoch bei der Farbentwicklung in der Hitzeschmelzreaktion mit einem Elektronenakzeptor (Farbentwicklungsmittel) das Licht im nahen Infrarot-Bereich (besonders Bereich von 700 - 1500 nm) effektiv auf.

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 Verbindung, aromatischen Carbonsäure, organischen Sulfonsäure, usw. als Elektronenakzeptor. Die Hitzeschmelzreaktion ist eine Art von Säure-Base-Reaktion, die unter Elektronenabgabe und -aufnahme verläuft, 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 einem Farbstoff aus der erfindungsgemäßen Divinylverbindung, dem erfindungsgemäßen Fluoranleukofarbstoff und/oder dem erfindungsgemäßen Fluorenleukofarbstoff sehr schwach. Die kombinierte Verwendung der Divinylverbindung und des Fluoranleukofarbstoffs und gegebenenfalls des Fluorenleukofarbstoffs ergibt einen synergistischen Effekt bei der Hitzereaktion. Daher wird die chemische Bindung zwischen dem organischen Farbentwicklungsmittel und der Divinylverbindung, diejenige zwischen dem organischen Farbentwicklungsmittel und dem Fluoranleukofarbstoff, und diejenige zwischen dem organischen Farbentwicklungsmittel und dem Fluorenleukofarbstoff erheblich verstärkt. Daher vermutet man, daß die chemischen Bindungen sogar unter Einwirkung von Licht, Hitze, Feuchtigkeit usw. lange Zeit nicht gelöst werden, so daß das Aufzeichnungsbild sehr stabil ist, und die optische Lesbarkeit im nahen Infrarot-Bereich nicht erniedrigt wird. Die Ursache für bessere thermische Ansprechbarkeit gründet

sich darauf, daß durch die Schmelzpunktserniedrigung bei der Hitzeschmelzreaktion zwischen der Divinylverbindung und dem Fluoranleukofarbstoff die Bilddichte erhöht wird.

5 (Beispiele)

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

10

[Beispiel1(Test Nrn. 1-6)]

15

Lösung A (Farbentwicklungsmitteldispersion)

Farbentwicklungsmittel (Siehe Tabelle 1)

6,0 Teile

20

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

18,8 Teile

25

Wasser

11,2 Teile

30

35

Lösung B (Farbstoffdispersion 1)	
Divinylverbindung (Siehe Tabelle 1)	1,0 Teil
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	2,3 Teile
Wasser	1,3 Teile

40

Lösung C (Farbstoffdispersion 2)	
Fluoranleukofarbstoff	1,0 Teil
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	2,3 Teile
Wasser	1,3 Teile

45

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

50 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.

55

5		Lösung A (Farbentwicklungs-
		mitteldispersion) 36 Teile
		Lösung B (Farbstoffdispersion
		1) 4,6 Teile
10	Beschichtungsmasse	Lösung C (Farbstoffdispersion
		2) 4,6 Teile
15		Kaolinton 12 Teile
		(50%-ige wässrige Dispersion)

20

[Vergleichsbeispiel1(Test Nrn. 7-8)]

25 Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei man jedoch Lösung C (Farbstoffdispersion 2) nicht verwendet.

[Vergleichsbeispiel2(Test Nr. 9)]

30 Man erhielt in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, wobei man jedoch Lösung B (Farbstoffdispersion 1) nicht verwendet.

Die in dem Beispiel und Vergleichsbeispiel erhaltenen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich der Qualität geprüft, die Ergebnisse sind in Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

35

40

45

50

55

Tabelle 1 Prüfungsergebnisse

	Test Nr.	Farbentwicklungsmittel	Divinylverbindung	Fluorenleukofarbstoff	Bildlichte	
					Statisch (1)	Dynamisch (2)
Beispiel 1	1	4,4'-Isopropylidendiphenol	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthylen]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	1.50	1.18
	2	4,4'-Isopropylidendiphenol	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthylen]-4,5,6,7-tetrabromophthalid	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	1.48	1.19
	3	1,7-Di(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptan	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthylen]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran	1.50	1.18
	4	1,8-Di(4-hydroxyphenylthio)-3,6-dioxaocetan	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthylen]-4,5,6,7-tetrabromophthalid	2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran	1.49	1.19
	5	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthylen]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	1.48	1.18
Vergleichsbeispiel 1	6	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthylen]-4,5,6,7-tetrabromophthalid	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	1.50	1.19
	7	4,4'-Isopropylidendiphenol	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthylen]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	-	1.11	1.03
	8	1,7-Di(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptan	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthylen]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	-	1.10	1.01
Vergleichsbeispiel 2	9	4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon	-	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	1.11	1.00

Tabelle 2

Prüfungsergebnisse														
Versuch Nr.	Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%) (3)	Beständigkeit gegenüber Licht (4)				Beständigkeit gegenüber Ölen (5)				Beständigkeit gegenüber Klimaeinflüssen (6)				
		Vor Behandlung	Nach Behandlung	Rest- prozent (%)	Reflexion- sgrad des infraroten Lichtes (%)	Vor Behandlung	Nach Behandlung	Rest- prozent (%)	Reflexion- sgrad des infraroten Lichtes (%)	Vor Behandlung	Nach Behandlung	Rest- prozent (%)	Reflexion- sgrad des infraroten Lichtes(- %)	
Beispiel 1	1	11	1.18	1.07	91	24	1.18	1.16	98	14	1.18	1.00	85	27
	2	12	1.19	1.09	92	27	1.19	1.16	97	15	1.19	1.02	86	29
	3	11	1.18	1.08	92	24	1.18	1.14	97	15	1.18	1.02	86	27
	4	12	1.19	1.08	91	26	1.19	1.17	98	15	1.19	1.02	86	28
	5	11	1.18	1.06	90	25	1.18	1.16	98	15	1.18	1.00	85	27
	6	11	1.19	1.09	92	25	1.19	1.15	97	13	1.19	1.03	87	28
Vergleichs- beispiel 1	17	1.03	0.62	60	71	1.03	0.50	49	80	1.03	0.41	40	91	
Vergleichs- beispiel 2	18	1.01	0.61	60	72	1.01	0.49	49	81	1.01	0.39	39	90	
	20	1.00	0.60	60	71	1.00	0.48	48	86	1.00	0.38	38	92	

Anmerkungen

5 (1) Statische Bilddichte: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 5 Sekunden 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.

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.

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

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

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

25 Der Reflexionsgrad des infraroten Lichtes wird in bezug auf das aufgezeichnete Bild nach der Belichtung 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 stengelassen. Danach wird die Bilddichte (nach der Ölbehandlung) gemessen. Der Restprozentsatz wird nach folgender Formel berechnet.

$$35 \quad \text{Restprozent} = \frac{\text{Bilddichte nach der Ölbehandlung}}{\text{Bilddichte vor der Ölbehandlung}} \times 100(\%)$$

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

40 (6) Beständigkeit gegenüber Klimaeinflüssen: Das gemäß obiger Anmerkung (2) behandelte wärmeempfindliche Blatt wird 24 Stunden bei 40° C and 90% relativer Luftfeuchtigkeit stengelassen und dann mit einem Macbeth-Dichtemesser gemessen. Der Restprozentsatz wird nach folgender Formel berechnet.

$$45 \quad \text{Restprozent} = \frac{\text{Bilddichte nach Behandlung}}{\text{Bilddichte vor Behandlung}} \times 100(\%)$$

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

[Beispiel 3 (Test Nrn.:11-13)]

55

Lösung A (Farbentwicklungsmitteldispersion)	
Farbentwicklungsmittel (Siehe Tabelle 3)	6,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	18,8 Teile
Wasser	11,2 Teile

Lösung B (Farbstoffdispersion Nr. 1)

Fluoranleukofarbstoff (Siehe Tabelle 3)

0,3 Teile

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

0,7 Teile

Wasser

0,4 Teile

Lösung C (Farbstoffdispersion Nr. 2)	
Divinylverbindung (Siehe Tabelle 3)	1,0 Teil
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	2,3 Teile
Wasser	1,3 Teile

Lösung D (Farbstoffdispersion Nr. 3)	
Fluorenleukofarbstoff (Siehe Tabelle 3)	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 Mikron vermahlen. Die Lösungen wurden im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, man erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

5 10 15 20	Beschichtungsmasse	Lösung A (Farbentwicklungsmitteldispersion)	36 Teile
		Lösung B (Farbstoffdispersion Nr. 1)	1,4 Teile
		Lösung C (Farbstoffdispersion Nr. 2)	4,6 Teile
		Lösung D (Farbstoffdispersion Nr. 3)	4,6 Teile
		Kaolinton	12 Teile
		(50%-ige wässrige Dispersion)	

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 Sekunden einzustellen. Man erhielt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

30 [Vergleichsbeispiel3(Test Nrn.14-16)

35 40 45	Lösung A (Farbentwicklungsmitteldispersion)	
	Farbentwicklungsmittel (Siehe Tabelle 3)	6,0 Teile
	10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	18,8 Teile
	Wasser	11,2 Teile

50 55	Lösung D (Farbstoffdispersion)	
	Basischer farbloser chromogener Farbstoff (Siehe Tabelle 3)	2,0 Teile
	10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	4,6 Teile
	Wasser	2,6 Teile

Die Lösungen der obigen Zusammensetzungen wurden in einer Reibmühle einzeln bis zur Teilchengröße von 1 Mikron vermahlen. Die Lösungen wurden im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, man

erhält dabei eine wärmeempfindliche Beschichtungsmasse.

Beschichtungsmasse	Lösung A	
	(Farbentwicklungsmitteldispersion)	
		36 Teile
	Lösung D (Farbstoffdispersion)	
		9,2 Teile
	Kaolinton	12 Teile
	(50%-ige wässrige Dispersion)	

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.

[Vergleichsbeispiel 4 (Test Nrn. 17-19)]

Lösung A (Farbentwicklungsmitteldispersion)	
Farbentwicklungsmittel (Siehe Tabelle 3)	6,0 Teile
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	18,8 Teile
Wasser	11,2 Teile

Lösung E (Farbstoffdispersion 1)	
Basischer farbloser chromogener Farbstoff (Siehe Tabelle 3)	1,0 Teil
10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	2,3 Teile
Wasser	1,3 Teile

Lösung F (Farbstoffdispersion 2)

Basischer farbloser chromogener Farbstoff

(Siehe Tabelle 3)

1,0 Teil

10%-ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol

2,3 Teile

Wasser

1,3 Teile

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

5	Beschichtungsmasse	Lösung A (Farbentwicklungsmitteldispersion) 36 Teile
10		Lösung E (Farbstoffdispersion 1) 4,6 Teile
15		Lösung F (Farbstoffdispersion 2) 4,6 Teile
		Kaolinton 12 Teile
		(50%-ige wässrige Dispersion)

20 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.

25 Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Aufzeichnungsblätter wurden hinsichtlich der Qualität geprüft, die Ergebnisse sind in Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3 Prüfungsergebnisse

	Test Nr.	Farbentwicklungsmittel	Fluoranleukofarbstoff	Divinylverbindung	Fluorenleukofarbstoff
Beispiel 2	11	4,4'-Isopropylidendiphenol	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrabromphthalid	3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid
	12	4,4'-Isopropylidendiphenol	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid
	13	1,7-Di(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptan	2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid
Vergleichsbeispiel 3	14	4,4'-Isopropylidendiphenol	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	-	-
	15	4,4'-Isopropylidendiphenol	-	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	-
	16	4,4'-Isopropylidendiphenol	-	-	3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid
Vergleichsbeispiel 4	17	4,4'-Isopropylidendiphenol	-	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid
	18	4,4'-Isopropylidendiphenol	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	-	3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid
	19	4,4'-Isopropylidendiphenol	2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid	-

Tabelle 4 Prüfungsergebnisse

Versuch Nr.	Bildlichte		Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%)	Beständigkeit gegenüber Licht (4)				Beständigkeit gegenüber Ölen (5)				Beständigkeit gegenüber Klimaeinflüssen (6)				
	Stati- sch (1)	Dyna- misch (2)		Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung	Rest- prozent (%)	Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%)	Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung	Rest- prozent (%)	Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%)	Vor- Behand- lung	Nach- Behand- lung	Rest- prozent (%)	Reflexions- grad des infraroten Lichtes (%)	
Beispiel 2	11	1.48	1.19	11	1.19	1.09	92	27	1.19	1.16	97	15	1.19	1.02	86	29
	12	1.50	1.18	12	1.18	1.07	91	24	1.18	1.16	98	14	1.18	1.00	85	27
	13	1.50	1.18	11	1.18	1.08	92	24	1.18	1.16	98	15	1.18	1.02	86	27
Vergleichs- beispiel 3	14	1.11	1.10	18	1.00	0.60	60	71	1.00	0.48	48	86	1.00	0.38	38	92
	15	1.11	1.03	18	1.03	0.62	60	71	1.03	0.50	49	79	1.03	0.41	40	92
	16	1.08	1.00	20	1.00	0.60	60	70	1.00	0.47	47	85	1.00	0.37	37	91
Vergleichs- beispiel 4	17	1.35	1.12	16	1.12	0.84	75	50	1.12	0.79	71	20	1.12	0.78	70	35
	18	1.34	1.11	17	1.11	0.85	77	52	1.11	0.79	71	22	1.11	0.80	72	37
	19	1.35	1.13	16	1.13	0.90	80	55	1.13	0.84	74	25	1.13	0.80	71	36

Anmerkungen

5

(1) Statische Bilddichte: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird 5 Sekunden 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.

10

(2) Dynamische Bilddichte: Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird bei einer angelegten Spannung von 16,00 V und einer Pulsbreite von 3,0 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 1000 nm gemessen.

(4) Beständigkeit gegenüber Licht: Das gemäß obiger Anmerkung (2) aufgezeichnete Bild wird als Bilddichte vor der Behandlung bezeichnet. Die Aufzeichnung wird 6 Stunden mit dem Licht eines Fade-O-Meters bestrahlt.

20

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

25

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

30

(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 72 Stunden stengelassen. Danach wird die Bilddichte (nach der Ölbehandlung) gemessen. Der Restprozentsatz wird nach folgender Formel berechnet.

35

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

40

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

45

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

50

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

55

Vorteile der Erfindung:

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist folgende Vorteile auf:

- (1) bessere thermische Ansprechbarkeit
- (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 Effektes (3).

5

Ansprüche

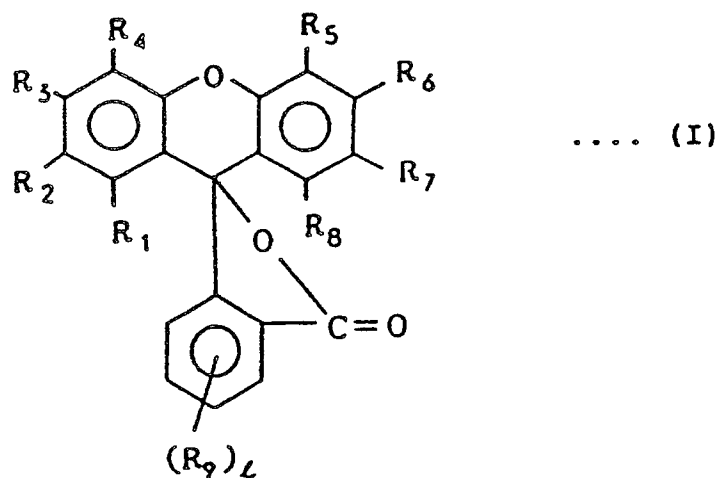
- 10 (1) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht auf einem Träger, wobei die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht einen basischen farblosen oder schwach farbigen chromogenen Farbstoff und ein organisches Farbentwicklungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht als basischen farblosen chromogenen Farbstoff einen Fluoranleukofarbstoff der allgemeinen Formel (I) :

15

20

25

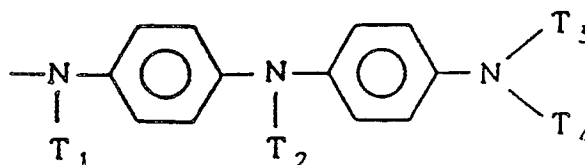
30



worin mindestens einer der Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 oder R_9 eine Verbindung der allgemeinen Formel

35

40

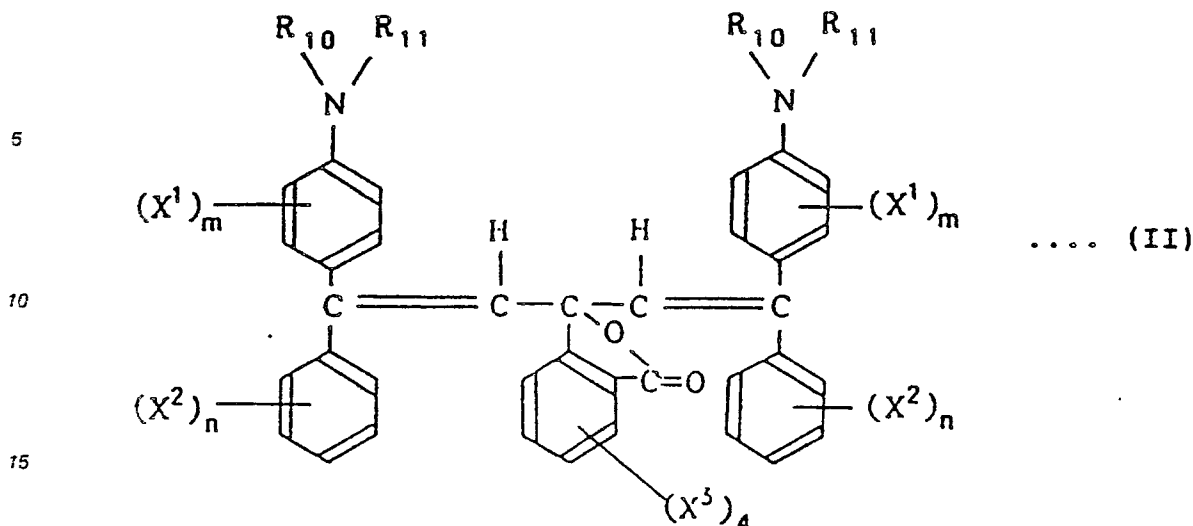


bedeutet;

- 45 die anderen Reste 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 Wasserstoffatom oder Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkylgruppe, Nitro-, Hydroxy-, Amino-, substituierte Amino-, Aralkyl-, substituierte Aralkyl-, Aryl- oder substituierte Arylgruppe bedeuten;

- 50 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 -Alkylgruppe, C_3 - C_9 -Alkenylgruppe, C_3 - C_9 -Alkynylgruppe oder Phenylgruppe bedeutet; oder T_3 und T_4 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Morpholino-, Pyrrolidino-, Piperidino- oder Hexamethylenimino-Gruppe bilden; und 1 eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet, und eine Divinylverbindung der allgemeinen Formel (II) enthält:

55



20 worin R₁₀ eine Alkylgruppe mit 8 oder weniger C-Atomen bedeutet;

R₁₁ eine Alkylgruppe mit 8 oder weniger C-Atomen, eine C₅-C₇ Cycloalkylgruppe, oder eine Benzyl- oder Phenylgruppe, die gegebenenfalls durch ein Chlor- oder Bromatom oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe substituiert sein kann, bedeutet;

X¹ und X² 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;

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

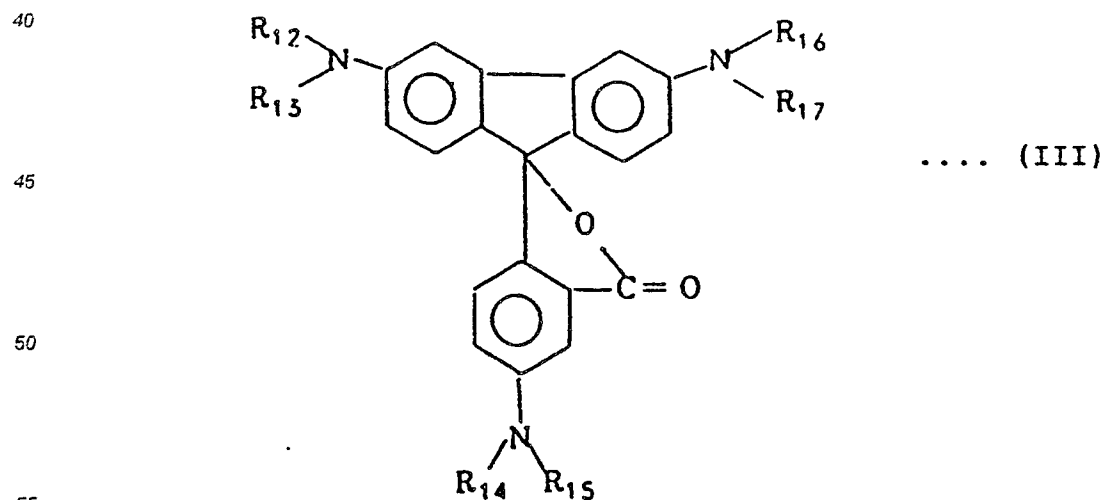
jedes X¹ in (X¹)_m gleich oder verschieden ist, jedes X² in (X²)_n gleich oder verschieden ist; und jedes X³ in (X³)₄ gleich oder verschieden ist, und ein Chlor- oder Bromatom bedeutet.

(2) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluoranleukofarbstoff der allgemeinen Formel (I) 2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl) aminoanilino-fluoran oder 2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilino-fluoran ist, und die Divinylverbindung der allgemeinen Formel (II) 3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrabromphthalid oder 3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid ist.

35 (3) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Farbentwicklungsschicht weiter als basischen farblosen chromogenen Farbstoff einen Fluoranleukofarbstoff der allgemeinen Formel (III) enthält:



worin R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ und R₁₇ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom; eine C₁-C₈ Alkylgruppe; eine C₅-C₈-Cycloalkylgruppe; eine C₃-C₈ Alkoxyalkylgruppe; eine C₃-C₉-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 sein kann; eine Arylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄ Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄ Alkoxygruppe substituiert sein kann; oder eine Phenoxy-C₂-C₈-Alkylgruppe, die durch ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe und/oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann, bedeuten, und wobei R₁₂ und R₁₃, R₁₄ und R₁₅, oder R₁₆ und R₁₇ gegebenenfalls miteinander oder mit einem benachbarten Benzolring einen heterocyclischen Ring bilden können.

(4) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluoranleukofarbstoff der allgemeinen Formel (I) 2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)-aminoanilinofluoran oder 2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran ist, die Divinylverbindung der allgemeinen Formel (II) 3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrabromphthalid oder 3,3-Bis[2-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-methoxyphenyl)äthenyl]-4,5,6,7-tetrachlorphthalid ist, und der Fluoranleukofarbstoff der allgemeinen Formel (III) 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylamino)phthalid ist.

(5) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht weiter mindestens ein mehrwertiges Metallsalz einer organischen Säure als Stabilisator enthält.

(6) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Farbentwicklungsmittel mindestens eine Substanz ist aus der Gruppe Bisphenol-A-Verbindungen, 4-Hydroxybenzoesäureester, 4-Hydroxyphthalsäurediester, Phthalsäuremonoester, Bis-(hydroxyphenyl)sulfide, 4-Hydroxyphenylarylsulfone, 4-Hydroxyphenylarylsulfonate, 1,3-Di-[2-(hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzole, 4-Hydroxybenzoyloxybenzoesäureester und Bisphenolsulfone.

(7) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht 1 bis 8 Gew.-Teile des organischen Farbentwicklungsmittels 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 Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein Papier, synthetisches Papier, Film oder Plastik ist.