

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 287 121 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **04.08.93**

51 Int. Cl.⁵: **B41M 5/26, G03C 1/73**

21 Anmeldenummer: **88106064.4**

22 Anmeldetag: **15.04.88**

54 **Wärme- und lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial und Aufzeichnungsverfahren.**

30 Priorität: **17.04.87 JP 94595/87**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.88 Patentblatt 88/42

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
04.08.93 Patentblatt 93/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 089 752
EP-A- 0 286 116
FR-A- 2 602 238

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no.
11 (C-145)(1156) 18 Januar 1983, JP-A-57
169484

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no.
272 (M-622)(2719) 04 September 1987, JP-
A-62 74687

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

72 Erfinder: **Satake, Toshimi**
Central Research Laboratory Jujo Paper Co.,
LTD.
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: **Nagai, Tomoaki**
Central Research Laboratory Jujo Paper Co.,
LTD.
21-1, Oji 5-Chome Kita-ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Fujimura, Fumio**
Central Research Laboratory Jujo Paper Co.,
LTD.
21-1, Oji 5-Chome Kita-ku Tokyo(JP)

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

EP 0 287 121 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wärme- und lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das bei Zufuhr von Wärme- und Lichtenergie ein Bild ergibt und ein Aufzeichnungsverfahren.

5 Bisher sind verschiedene Aufzeichnungsverfahren vorgeschlagen worden, bei denen eine Farbbildungsreaktion zwischen einem farblosen oder schwach gefärbten basischen Farbstoff und einer anorganischen elektronenaufnehmenden Verbindung bei Einwirkung von Druck, Wärme, Elektrizität, Lichtenergie usw. stattfindet.

10 Bei diesen Bildaufzeichnungsverfahren wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wie folgt hergestellt:

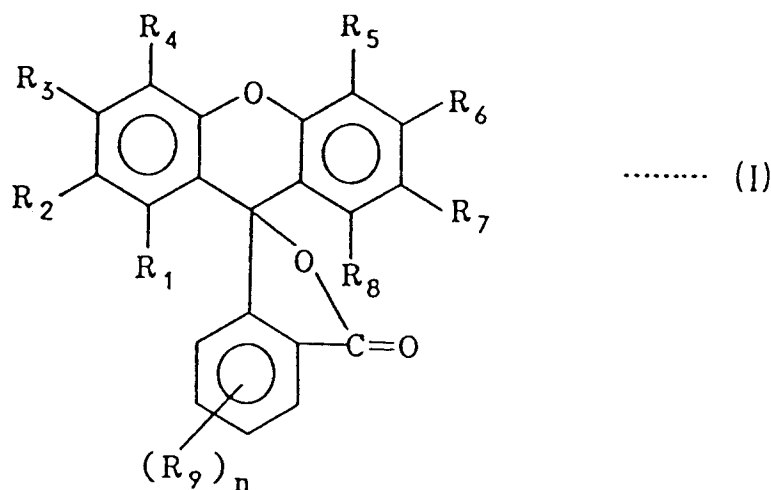
Auf die Oberfläche eines Trägers wie Papier, synthetisches Papier, Film, Kunststoff usw. wird eine Beschichtungsmasse aufgebracht, die durch Feinvermahlen und Dispergieren eines farblosen chromogenen Stoffes und eines Farbwirkungsmaterials, Vermischen der erhaltenen Dispersionen miteinander und Zugabe eines Bindemittels, Füllstoffs, Sensibilisators, Gleitmittels und anderer Hilfsmittel erhalten worden ist. Unter der Wärmeeinwirkung von Thermofeder, Thermokopf, Thermostempel, Laserstrahl usw. erfolgt eine augenblickliche chemische Umsetzung, die zur Aufzeichnung führt.

Die vielfältigen praktischen Verwendungen dieses wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahrens umfassen die Anwendung bei technischen Aufzeichnungsgeräten, Terminaldruckern von Computern, Druckern von Faksimiliermaschinen, Fahrscheinautomaten, Druckern für Strichcode-Zettel und dgl.

20 Zur Bildung eines gefärbten Bildes muß das wärmeempfindliche Blatt einen basischen farblosen Farbstoff als elektronenabgebendes Material enthalten. Sowohl dieser Farbstoff als auch eine Lewisäure sind im allgemeinen in derselben Schicht enthalten, so daß eine Verschmutzung aufgrund einer unvermeidlichen Farbwirkung beim Herstellungsprozeß des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes, der Lagerung oder Handhabung des unverwendeten Aufzeichnungsblattes auftreten kann.

25 Erfindungsgemäß wurden jetzt ein Aufzeichnungsmaterial, das keine elektronenaufnehmende Verbindung verwendet, und ein entsprechendes Aufzeichnungsverfahren gefunden.

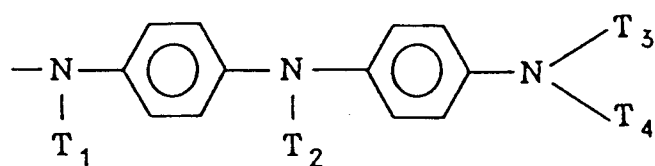
Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist ein wärme- und lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem Träger eine Farbbildungsschicht hat, die eine elektronenabgebende Verbindung aber keine elektronenaufnehmende Verbindung enthält, wobei die elektronenabgebende Verbindung mindestens einen Fluoranfarbstoff der folgenden allgemeinen Formel (I)



enthält;

50 worin mindestens einer der Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und R_9 eine Gruppe der allgemeinen Formel

55



bedeutet;

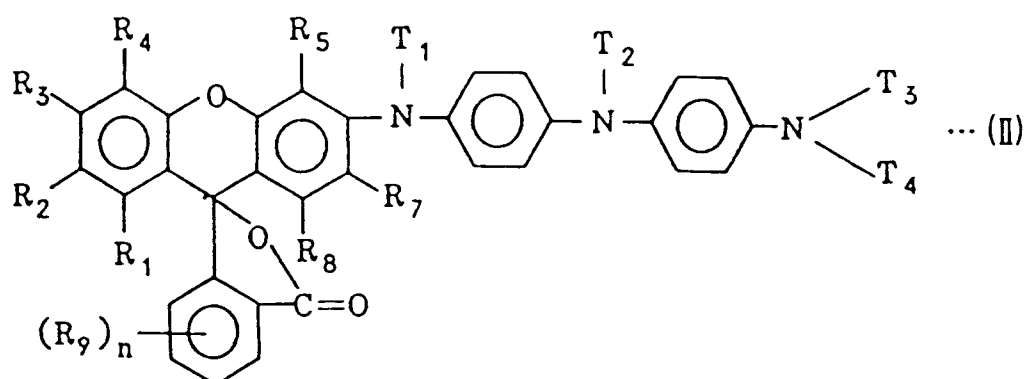
10 worin T_1 , T_2 und T_3 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_8 Alkyl-, C_3 - C_9 Alkenyl- oder C_3 - C_9 Alkynylgruppe bedeuten;

T_4 ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_8 Alkyl-, C_3 - C_9 Alkenyl-, C_3 - C_9 Alkynylgruppe oder Phenylgruppe bedeutet; außerdem T_3 und T_4 mit einem benachbarten Stickstoffatom verbunden sein können unter Bildung einer Pyrrolidino-, Morpholino-, Piperidino- oder Hexamethyleniminogruppe;

15 und die 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 Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl-, Nitro-, Hydroxy-, Amino-, substituierte Amino-, Aralkyl-, substituierte Aralkyl-, Aryl- oder substituierte Arylgruppe bedeuten; und n eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet.

In den obigen Resten weisen die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome auf, die Cycloalkylgruppen haben vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome, die Substitution der Aminogruppen besteht vorzugsweise in einer mono- oder di- C_1 - C_6 -Alkyl-Substitution und die Arylgruppen sind vorzugsweise Phenylreste.

Von den Fluoranleukofarbstoffen der allgemeinen Formel (I) sind die Farbstoffe der folgenden allgemeinen Formel (II)



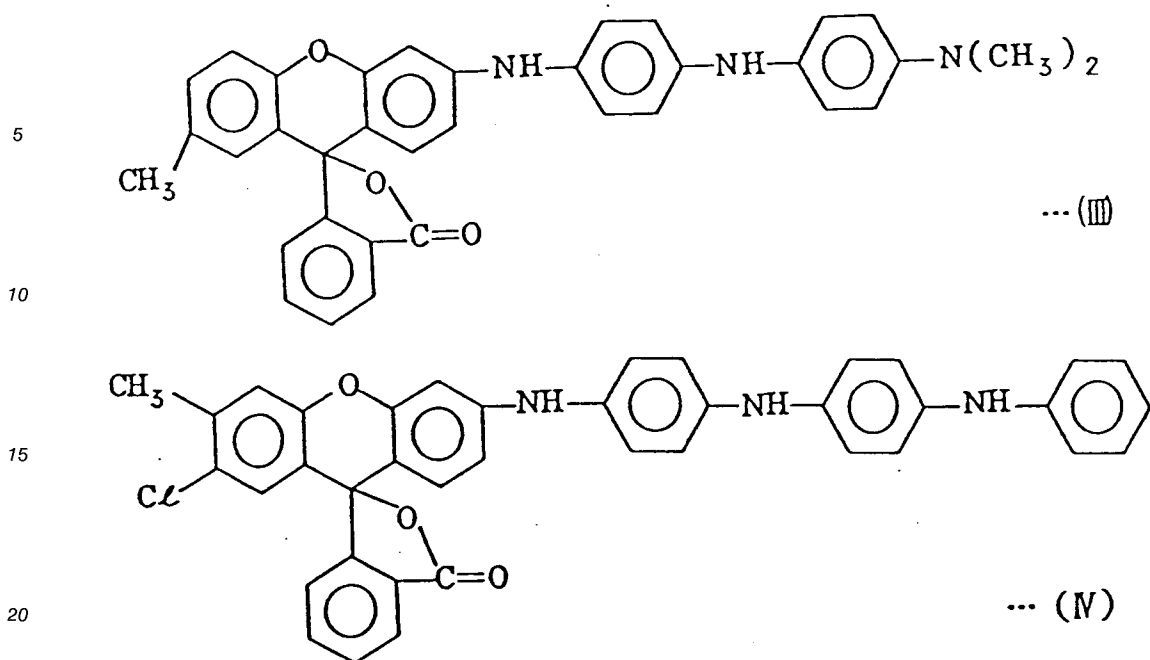
bevorzugt.

40 Unter Berücksichtigung der Herstellbarkeit Kosten und Leistungsfähigkeit sind 2-methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilino-fluoran (Schmelzpunkt: 197-203 °C) der folgenden Formel (III) und 2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl) aminoanilino-fluoran (Schmelzpunkt: 191,5- 196 °C) der folgenden Formel (IV) am stärksten bevorzugt.

45

50

55



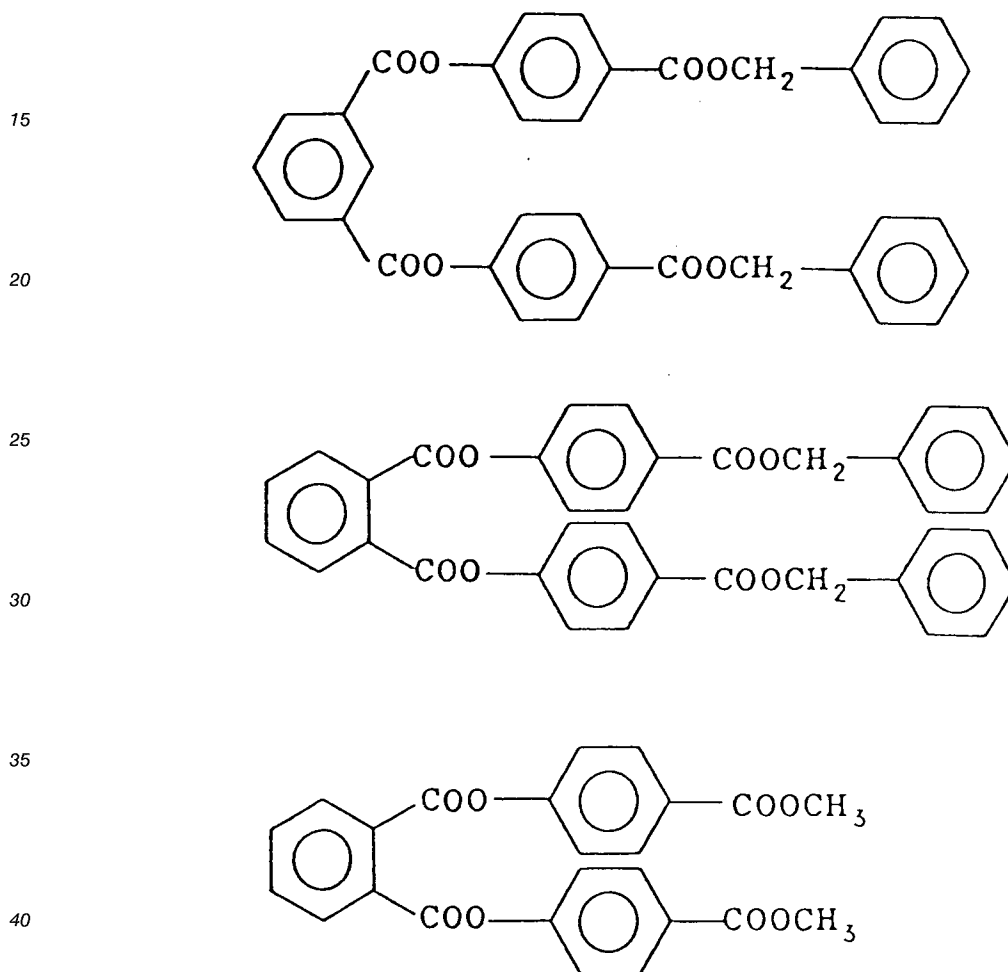
Die Wahl der erfindungsgemäßen Fluoranleukofarbstoffe unterliegt keinen besonderen Einschränkungen; man kann z.B. folgende verwenden: 2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilino-fluoran, 2-Methoxy-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilino-fluoran, 2-Chlor-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilino-fluoran, 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 erfindungsgemäßen Fluoranleukofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) werden allein oder im Gemisch verwendet.

Die erfindungsgemäße Farbbildungsschicht enthält den obigen basischen farblosen chromogenen Farbstoff, gegebenenfalls ein wärmeschmelzbares Material, Bindemittel und andere Additive.

Das erfindungsgemäße wärmeschmelzbare Material enthält keine elektronenaufnehmende Verbindung, verbessert jedoch die Farbentwicklungssensibilität.

Typische Beispiele für die erfindungsgemäßen wärmeschmelzbaren Materialien sind: Fettsäureamide wie Stearinamid, Palmitinamid usw.; Äthylenbisamid; Montanwachs; Polyäthylenwachs; Dimethylterephthalat; p-Benzyloxybenzoesäurebenzylester; Dibenzylterephthalat; β -Naphthylbenzoat; N-Acetyldiphenylamin; p-Nitrobenzoesäuremethylester; Diphenylcarbonat; p-Benzyloxybenzoesäuremethylester; p-Nitrobenzaldehyd; Fluoren; Phenanthren; α -Naphtochinon; 4'-t-Butylbenzyl-4-(4''-t-butyl-benzyloxy)benzoat; 4,4'-n-Butoxydiphenylsulfon; p-Tolylcarbonat; m-Tolylcarbonat; o-Tolylcarbonat; 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracen; p-Benzylbiphenyl; Phenyl-4-biphenylcarbonat; Phenyl- β -naphthylcarbonat; Phenyl- α -naphthylcarbonat; β -Naphthyl-p-tolylsulfonat; β -Naphthylbenzolsulfonat; 4-Biphenylbenzolsulfonat; Phenyl- β -naphthalinsulfonat;



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

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

Farbstoffs, zu verwenden.

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

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

Füllstoffe; Trennmittel für die Verhütung des Anhaftens eines Blattes wie Metallsalze von Fettsäuren; Gleitmittel zur Mottling-Verhinderung, wie Fettsäureamide, Äthylenbisamid, Montanwachs, Polyäthylenwachs usw.; Dispergiermittel, wie Dioctylsulfobornsteinsäurenatriumsalz, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumaurylalkoholsulfat, Natriumalginat usw.; UV-Absorptionsmittel der Benzophenon- und Triazolreihe; Antischaummittel; wasserfest machende Mittel usw.

Als erfindungsgemäße Füllstoffe können sowohl anorganische als auch organische Füllstoffe, die auf dem Papierbearbeitungsgebiet angewendet werden, verwendet werden. Beispiele für die erfindungsgemäßen Füller sind Tonerde, Talk, Siliciumdioxid, Magnesiumcarbonat, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Bariumsulfat, Kaolin, Titandioxid, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Harnstoff-Formaldehydharz, Polystyrolharz, Phenolharz usw.

Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsverfahren wird ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Farbbildungsschicht verwendet.

Das Aufzeichnungsverfahren besteht aus den zwei folgenden Stufen: (1) Zuerst wird thermisch ein latentes Bild in der Farbbildungsschicht erzeugt.

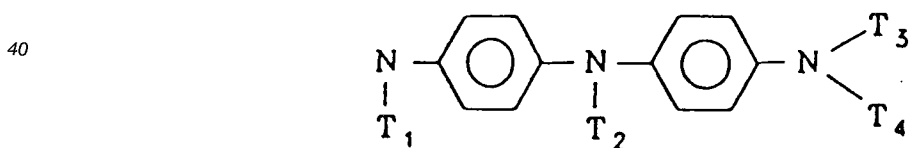
(2) Dann wird aus dem latenten Bild durch Lichtbestrahlung ein sichtbares Bild gemacht.

Das thermische Muster wird mit Hilfe einer Thermofeder, einem Thermokopf, Laserstrahlen usw. erzeugt.

Die Lichtbestrahlung wird mit einer Schwarzlichtlampe, Xenonlampe, Kohlenbogenlampe usw. durchgeführt, wobei UV-Licht am besten geeignet ist. Die Belichtungszeit ist sehr kurz bis kurz. Sie beträgt höchstens einige Minuten. Der Zeitabstand zwischen dem Ende der thermischen Aufzeichnung und der Belichtung richtet sich nach den Bedingungen des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsverfahrens. D.h. die Belichtung kann sofort, einige Monate (Lagerung) oder einige Jahre (Lagerung) nach der thermischen Aufzeichnung erfolgen. Das erhaltene Aufzeichnungsbild absorbiert Licht vom sichtbaren Bereich bis zum nahen Infrarotbereich, d.h. Licht von 370-2000 nm.

Obwohl erfindungsgemäß gar keine elektronenakzeptierende Verbindung verwendet wird, kann ein gefärbtes Bild erzeugt werden, das Licht im sichtbaren Bereich und im nahen Infrarotbereich (Licht von 370-2000 nm) absorbiert. Die Ursache dafür kann wie folgt erklärt werden.

Der erfindungsgemäße Fluoranleukofarbstoff hat folgenden Strukturanteil, bei dem zwei Benzolkerne am Fluoranskelett im Molekül durch drei Stickstoffatome gebunden sind:



45 Bei der Belichtung ist dieser Strukturanteil photochemisch aktiv und bildet eine Absorptionsstelle, die Licht im nahen Infrarotbereich absorbiert. Angesichts der Tatsache, daß die thermische Aufzeichnung und die Belichtung jeweils für sich alleine kein gefärbtes Bild ergeben, kann man folgendes vermuten:

Bei Zufuhr von Wärmeenergie wird der basische farblose chromogene Farbstoff unter Schmelzen aktiviert, und bei Zufuhr von Lichtenergie tritt die obige photochemische Reaktion ein, so daß es zur Farbbildung kommt.

(Beispiele)

55 Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Als Abkürzung für "Gewichtsteile" wird "Teile" verwendet.

EP 0 287 121 B1

[Beispiel 1 (Test Nr. 1-2)]

5

Dispersion A (Farbstoffdispersion)	
Basischer farbloser Farbstoff (Siehe Tabelle 1.)	2,0 Teile
10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol	4,6 Teile
Wasser	2,6 Teile

10

Die obige Dispersion wurde in einer Reibmühle bis zu einer Teilchengröße von 3 μm vermahlen. Dann wurden die folgenden Dispersionen miteinander vermischt; man erhält dabei die Beschichtungsmasse.

15

Dispersion A (Farbstoffdispersion)	9,2 Teile
Kaolintondispersion (50%ige Dispersion)	12 Teile

20

Die 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 wärme- und lichtempfindliches Aufzeichnungsblatt.

[Beispiel 2 (Test Nr. 3-6)]

25

Dispersion B (Dispersion von wärmeschmelzbarem Material)	
Wärmeschmelzbares Material (Siehe Tabelle 1.)	6,0 Teile
10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol	18,7 Teile
Wasser	11,3 Teile

30

Die obige Dispersion wurde in einer Reibmühle bis zu einer Teilchengröße von 3 μm vermahlen. Dann wurden die folgenden Dispersionen miteinander vermischt; man erhält dabei die Beschichtungsmasse.

35

Dispersion A (Farbstoffdispersion)	9,2 Teile
Dispersion B (Dispersion von wärmeschmelzbarem Material)	36 Teile
Kaolinton (50%ige Dispersion)	12 Teile

40

Man erhielt ein wärme- und lichtempfindliches Aufzeichnungsblatt, auf gleiche Weise wie im Beispiel 1 unter Verwendung dieser Beschichtungsmasse.

[Vergleichsversuch 1 (Test Nr. 7-8)]

45

Man erhielt ein wärme- und lichtempfindliches Aufzeichnungsblatt, auf gleiche Weise wie im Beispiel 1, jedoch unter Verwendung der folgenden Dispersion C anstelle von Dispersion A.

50


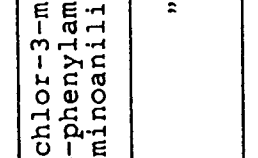
Dispersion C	
Basischer farbloser Farbstoff (Siehe Tabelle 1.)	2,0 Teile
10%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol	4,6 Teile
Wasser	2,6 Teile

55

In diesem Fall ist 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran ein schwarze Farbe bildender Farbstoff, der üblicherweise verwendet wird, und 3,6,6'-Tris-(dimethylamino)spiro[fluoren-9,3'-phthalid] ist ein Farbstoff, bei dem die überlegene optische Lesbarkeit des gefärbten Bildes im nahen Infrarotbereich gefunden wurde.

Die Aufzeichnungsblätter der Beispiele und Vergleichsversuche wurden hinsichtlich der in Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften geprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Prüfungsergebnisse

Test Nr.	Basischer farbloser Farbstoff	Wärmschmelzbares Material	Bilddichte (1)	Reflexionsgrad des infraroten Lichts (%) (2)
1	2-Methyl-6-p-(p-diphenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	-	0.81	67
2	2-chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylaminophenyl)aminoanilinofluoran	-	0.82	66
3	"	Stearin amid	0.85	63
4	"		0.84	62
5	2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran	Stearin amid	0.85	64
6	"		0.86	64
7	3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	-	0.05	100
8	3,6,6'-Tris (dimethylamino)spiro [fluoren-9,3' phthalid]	-	0.05	100

[Anmerkungen]

(1) **Bilddichte:** Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungs-
5 blatt erhält in einem Drucker für wärmeempfindliche
Zettel (TLP-150, von F&O Co. hergestellt) eine Auf-
zeichnung.

10 Die Aufzeichnung wird 5 Minuten mit dem Licht eines
Fade-O-Meters (Verwendung einer Kohlebogenlampe)
15 bestrahlt. Die Bilddichte wird mit einem Macbeth-
Dichtemesser (RD-914, Verwendung des Amber-Filters)
20 bestimmt.

(2) **Reflexionsgrad des infraroten Lichts:** Der Reflexi-
25 onsgrad des nach obiger Anmerkung (1) aufge-
zeichneten Teils wird mit einem Spektrophotometer
bei einer Wellenlänge von 940 nm gemessen.

30 Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, bewirken die im
Vergleichsversuch verwendeten Farbstoffe wegen der
35 Abwesenheit des elektronenakzeptierenden Materials
keine Farbentwicklung, und Farbstoff Nr. 8, der für
das Lesen im nahen infraroten Bereich geeignet ist,
40 bewirkt in Abwesenheit der Farbentwicklung keine
Absorption von infrarotem Licht. Dagegen findet bei
45 den Beispielen dieser Erfindung, trotz Abwesenheit eines

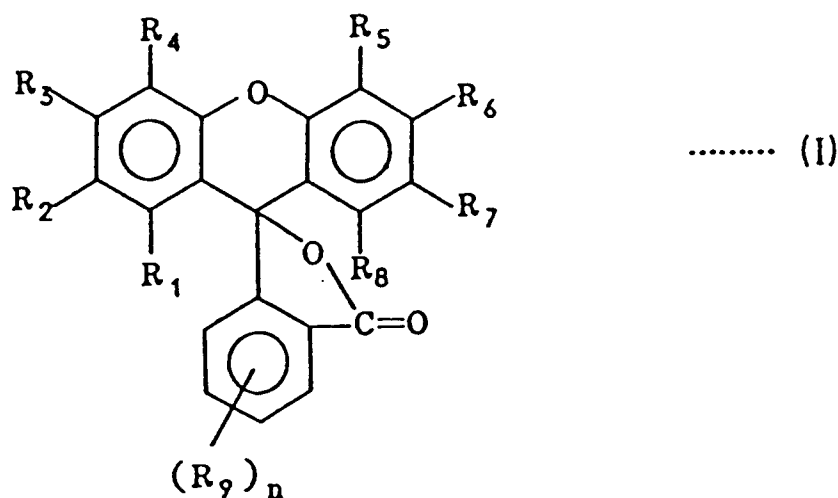
50 elektronenakzeptierenden Materials, sowohl eine gute
Farbentwicklung als auch eine überlegene Absorption
von infrarotem Licht statt.

55 Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist folgende Vorteile auf.

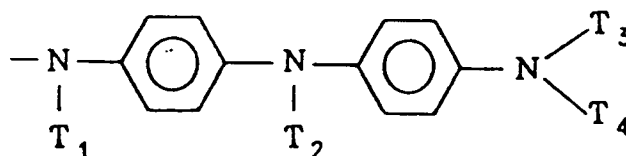
- (1) Ein klares Bild entsteht trotz Abwesenheit eines elektronenakzeptierenden Materials (im Farbentwicklungsmittel).
 (2) Eine Verschmutzung durch Farbbildung beim Herstellungsprozeß, der Lagerung und Handhabung des unbenutzten Aufzeichnungsblattes findet kaum statt.
 (3) Die Lesbarkeit im sichtbaren und nahen infraroten Bereich ist überlegen, so daß man sogar Strichcode-Zettel auf diese Weise herstellen kann.

Patentansprüche

1. Wärme- und lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial, gekennzeichnet durch eine Farbbildungsschicht auf einem Träger, die eine elektronenabgebende aber keine elektronenaufnehmende Verbindung enthält, wobei die elektronenabgebende Verbindung mindestens ein Fluoranfarbstoff der folgenden allgemeinen Formel (I):



ist,
 worin mindestens einer der Reste R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, und R₉ eine Gruppe der allgemeinen Formel



bedeutet;
 worin 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 Alkynylgruppe oder Phenylgruppe bedeutet; außerdem T₃ und T₄ mit einem benachbarten Stickstoffatom verbunden sein können unter Bildung einer Pyrrolidino-, Morpholino-, Piperidino- oder Hexamethyleniminogruppe;
 und die 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; und n eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeutet.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluoranleukofarbstoff der allgemeinen Formel (I) 2-Chlor-3-methyl-6-p-(p-phenylamino-phenyl)aminoanilinofluoran oder 2-Methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilinofluoran ist.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklungsschicht 1 bis 8 Gewichtsteile eines wärmeschmelzbaren Materials, 1 bis 20 Gewichtsteile Füllstoff, und 10 bis 25 Gewichtsteile Bindemittel, bezogen auf 1 Gewichtsteil des Fluoranfarbstoffs (= basischer, farbloser, chromogener Farbstoff) enthält.
- 5
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein Papier, synthetisches Papier, ein Film oder Kunststoff ist.
- 10
5. Wärme- und lichtempfindliches Aufzeichnungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einem wärme- und lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 durch thermische Aufzeichnung ein latentes Bild erzeugt und dieses anschließend durch Belichten in ein sichtbares Bild umwandelt.
- 15
6. Aufzeichnungsverf. gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Aufzeichnung mit einer Thermofeder, einem Thermokopf oder Laserstrahlen erzeugt wird.
7. Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer Schwarzlichtlampe, Xenonlampe oder Kohlebogenlampe belichtet wird.
- 20
8. Aufzeichnungsverfahren gemäß einem der Ansprüche 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Belichtung mit UV-Strahlung erfolgt.

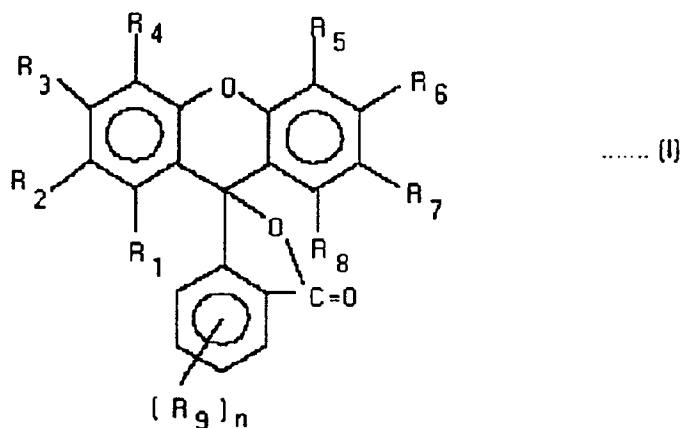
Claims

- 25
1. Heat and light sensitive recording material characterised by a colour formation layer on a carrier which contains an electron donating but no electron receiving compound, wherein the electron donating compound is at least one fluorane dyestuff of the following general formula (I):

30

35

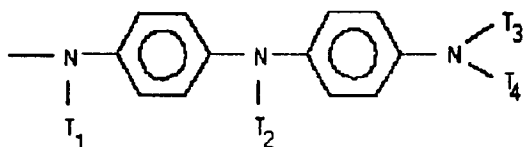
40



45

wherein at least one of the groups R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ and R₉ represents a group of the general formula

50



55

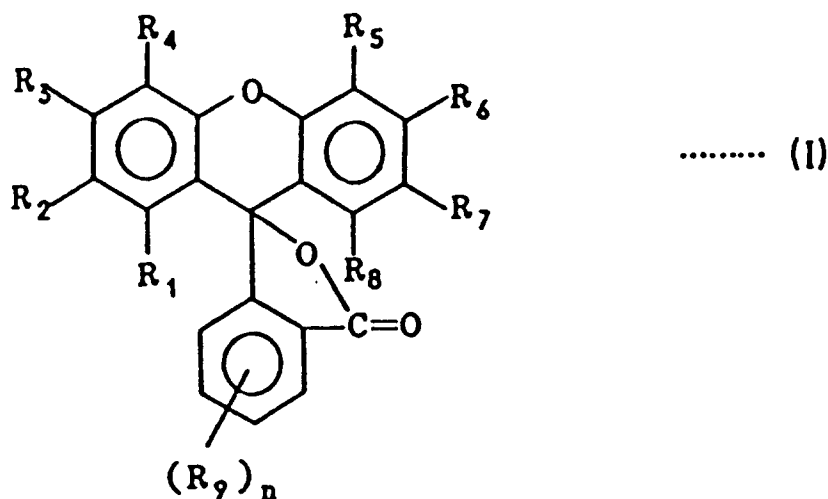
wherein T₁, T₂ and T₃ are the same or different and each represents a hydrogen atom, a C₁-C₃ alkyl, C₃-C₉ alkenyl or C₃-C₉ alkynyl group;

T₄ represents a hydrogen atom, a C₁-C₈ alkyl, C₃-C₉ alkenyl, C₃-C₉ alkynyl group or a phenyl group; additionally T₃-T₄ can be bonded to a neighbouring nitrogen atom under formation of a pyrrolidino, morpholino, piperidino or hexamethyleneimino group; and the groups R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ and R₉ are the same or different and each represents a hydrogen or halogen atom, an alkyl, alkoxy, cycloalkyl, nitro, hydroxy, amino, substituted amino, aralkyl, substituted aralkyl, aryl or substituted aryl group; and n represents a whole number from 0 to 4.

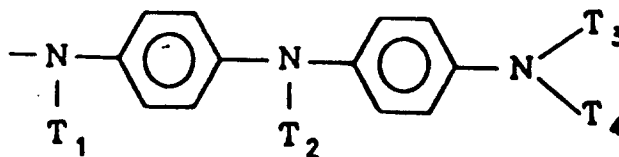
2. Recording material according to Claim 1, characterised in that the fluorane leuco dyestuff of the general formula (I) is 2-chloro-3-methyl-6-p-(p-phenylamino-phenyl)aminoanilino-fluorane or 2-methyl-6-p-(p-dimethylaminophenyl)aminoanilino-fluorane.
3. Heat sensitive recording material according to one of Claims 1 or 2, characterised in that the colour developing layer contains 1 to 8 parts by weight of a heat meltable material, 1 to 20 parts by weight filler and 10 to 25 parts by weight binding agent taken on 1 part by weight of fluorane dyestuff (= basic colourless chromogenic dyestuff).
4. Heat sensitive recording material according to one of Claims 1-3, characterised in that the carrier is a paper, synthetic paper, a film or plastics.
5. Heat and light sensitive recording process, characterised in that one generates on a heat and light sensitive recording material according to one of claims 1 to 4 a latent image by thermal recording and this is then converted by exposure into a visible image.
6. Recording process according to Claim 5, characterised in that the thermal recording is generated by means of a thermal spring, a thermal head or laser beam.
7. Recording process according to Claim 5, characterised in that exposure is with a black light lamp, xenon lamp or carbon arc lamp.
8. Recording process according to one of claims 5 or 7, characterised in that the exposure takes place with UV radiation.

Revendications

1. Matériau pour l'enregistrement thermosensible et photosensible, caractérisé par une couche révélatrice de couleur, sur un support, contenant un composé donneur d'électrons, mais pas de composé accepteur d'électrons, un composé donneur d'électrons étant au moins un colorant à base de fluorane de la formule générale suivante (I):



dans laquelle au moins l'un des restes R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 et R_9 représente un groupe de la formule générale



5

10

dans laquelle T_1 , T_2 et T_3 sont identiques ou différents et représentent, chacun, un atome d'hydrogène, un groupe C_1 - C_8 alcoyle, C_3 - C_9 alcényle ou C_3 - C_9 alcynyle,

T_4 représente un atome d'hydrogène, un groupe C_1 - C_8 alcoyle, C_3 - C_9 alcényle ou C_3 - C_9 alcynyle ou un groupe phényle, de plus T_3 et T_4 peuvent former ensemble un groupe pyrrolidino-, morpholino, piperidino ou hexaméthylène imino par fixation sur un atome d'azote voisin et

15

les restes R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 et R_9 sont identiques ou différents et représentent, chacun, un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alcoyle, alcoxy, cyclo-alcoyle, nitro, hydroxy, amino, amino substitué, aralkyle, aralkyle substitué, aryle ou aryle substitué et n représente un nombre entier de 0 à 4.

20

2. Matériau pour l'enregistrement suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le leucocolorant à base de fluoranne de formule générale (I) est le 2-chloro-3-méthyl-6-p-(p-phénylaminophényl)-aminoanilino-fluoranne ou le 2-méthyl-6-p-(p-diméthylaminophényl)-aminoanilino-fluoranne.

25

3. Matériau pour l'enregistrement thermosensible suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche révélatrice de couleur contient de 1 à 8 parties en poids d'un matériau thermofusible, de 1 à 20 parties en poids de charge et de 10 à 25 parties en poids de liant pour une partie en poids du colorant à base de fluoranne (= colorant chromogène incolore basique).

30

4. Matériau pour l'enregistrement thermosensible suivant l'une des revendications 1 ou 3, caractérisé en ce que le support est un papier, un papier synthétique, un film ou une matière plastique.

35

5. Procédé d'enregistrement thermosensible et photosensible, caractérisé en ce que sur un matériau thermosensible et photosensible suivant l'une des revendications 1 à 4 est produite, par enregistrement thermique, une image latente et que celle-ci est ensuite convertie, par exposition, en une image visible.

6. Procédé d'enregistrement suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'enregistrement thermique est produite par une plume thermique, une tête thermique ou des rayons laser.

40

7. Procédé d'enregistrement suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'exposition se fait à l'aide d'une lampe à lumière noire, d'une lampe au xénon ou d'une lampe à arc.

8. Procédé d'enregistrement suivant l'une des revendications 5 ou 7, caractérisé en ce que l'exposition se fait par rayonnement UV.

45

50

55