

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 904656 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **904656**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C07D493/10**  
**B41M 5/124**  
**B41M 5/26**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.09.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.09.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.03.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

29.09.1989 JP 1-252054

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated, No. 2-5, Kasmugaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo, JAPAN, (JP)**

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Otsuji, Atsuo, Japan, JAPAN, (JP)**

**2 •Nakatsuka, Masakatsu, Japan, JAPAN, (JP)**

**3 •Hasegawa, Kiyoharu, Japan, JAPAN, (JP)**

**4 •Takagi, Masatoshi, Japan, JAPAN, (JP)**

**5 •Yamaguchi, Akihiro, Japan, JAPAN, (JP)**

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Fluoraaniyhdisteet, menetelmä niiden valmistamiseksi ja mainittua yhdistettä sisältävä tallennusaine**

**Fluoranföreningar, förfarande för deras framställning och nämnda förening innehållande upptagningsmaterial**

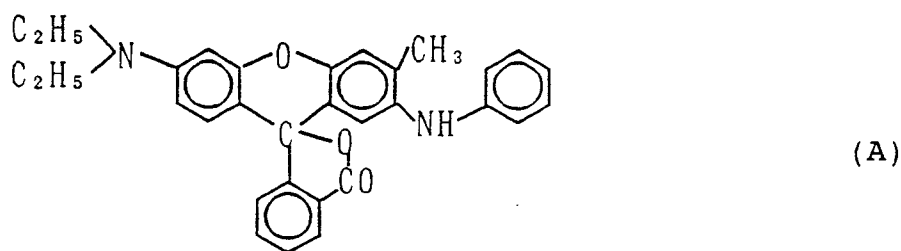
Fluoraaniyhdisteitä, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niitä sisältäviä tallennusmateriaaleja. - Fluoranföreningar, förfarande för deras framställning och registreringsmaterialer innehållande dem.

Tämä keksintö koskee uusia fluoraaniyhdisteitä, jotka ovat käyttökelpoisia kromogeenisinä yhdisteinä tallennusaineissa, kuten paineherkissä ja lämpöherkissä tallennusaineissa.

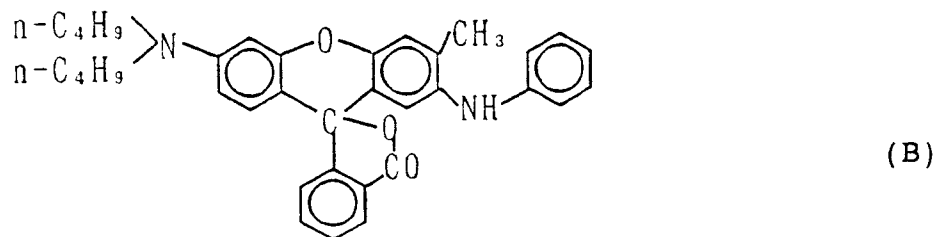
Värittömän tai vaaleanvärisen elektroneja luovuttavan yhdisteen (kromogeenisen yhdisteen) ja orgaanisen tai epäorgaanisen elektroniakseptorin (kehitteen) välistä värireaktiota on käytetty tavanomaisesti paineherkkään tallennukseen ja sähkö/lämpöherkkään tallennukseen järjestelminä tallentamaan siirrettyä informaatiota ulkoisen energian, kuten paineen, lämmön tai sähkön välityksellä.

Fluoraaniyhdisteitä on käytetty näissä järjestelmissä laajalti kromogeenisenä yhdisteenä.

Tekniikan tasolla tunnetaan monia fluoraaniyhdisteitä, esimerkiksi kaavojen (A), (B), (C) ja (D) mukaiset.

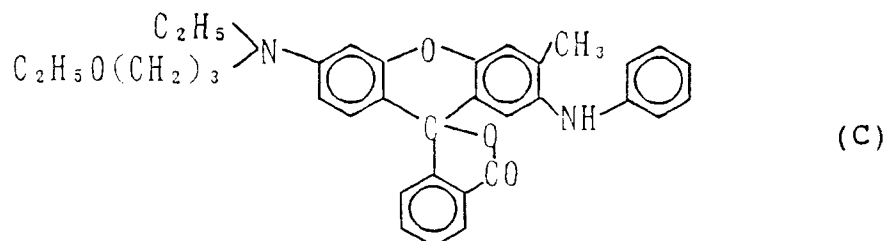


[JP-patenttijulkaisu SHO 48-43296(1973)]

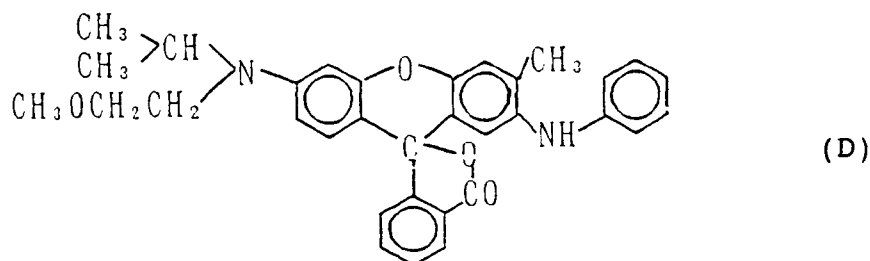


[JP-patenttijulkaisu SHO 48-43296(1973)]

[Nähtäväksi pantu JP-patenttihakemus SHO 60-202155(1985)]



[Nähtäväksi pantu JP-patenttihakemus SHO 58-209589(1985)]



[Nähtäväksi pantu JP-patenttihakemus SHO 60-47068(1985)]

Kaavan (A) mukaisella yhdisteellä on kuitenkin haittana hyvin alhainen liukoisuus kapseliöljyyn kun yhdistettä käytetään paineherkkään tallennusmateriaaliin. Lisäksi, yhdisteellä on lämpöherkkään tallennusmateriaaliin käytettäessä vikana, että yhdiste itse värjää kehitteen, bisfenoli A:n kanssa sekoitettaessa harmaaksi/tummanharmaaksi, ja tuottaa seosta paperiin lisättäessä vain harmaan/tummanharmaan värisen (tahraisen) paperin.

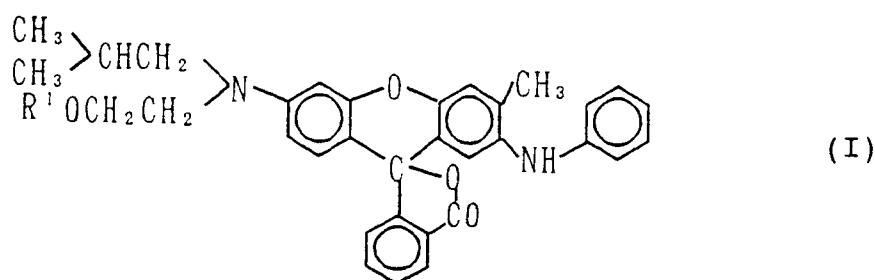
Kaavan (B) mukaisen yhdisteen värjäyslämpötila on liian korkea, jotta sitä voitaisiin käyttää lämpöherkässä tallennusmateriaalissa. Tästä johtuen näiden tekniikan tason yhdisteiden ominaisuudet eivät voi täysin täyttää markkinoiden esittämistä tarpeista nopeampaan ja intensiivisempään tallennukseen. Sen vuoksi kromogeeninen yhdiste, joka voi nopeasti kehittää värin alhaisessa lämpötilassa, on ollut erittäin haluttu.

Edelleen kaavojen (C) ja (D) mukaiset yhdisteet ovat aiheut-

taneet vakavia haittoja lämpöherkkinä tallennusmateriaaleina käytännöllisessä käytössä. Esimerkiksi, näitä yhdisteitä käyttämällä valmistetulla lämpöherkällä tallennuspaperilla on huono stabiilisuus, kuten valonkesto ja kosteudensieto varastoitaessa.

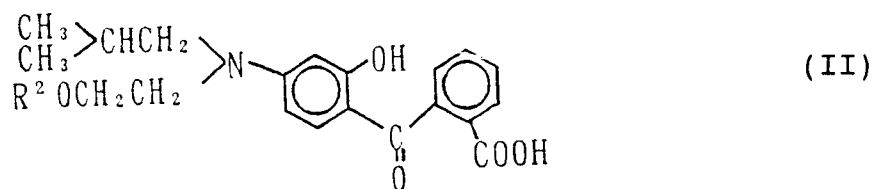
Keksinnön kohteina ovat uudet fluoraaniyhdisteet, jotka voivat täyttää nykyiset suorituskykyvaatimukset kromogeenisenä yhdisteenä tallennusaineissa käytettäväksi, menetelmä mainittujen yhdisteiden valmistamiseksi, ja keksinnön mukaisia uusia yhdisteitä sisältävät tallennusmateriaalit.

Keksinnön yksi näkökanta koskee uusia kaavan (I) mukaisia fluoraaniyhdisteitä

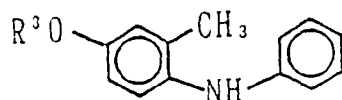


jossa  $R_1$  on alkyyli, jossa on 1 - 4 hiiltä.

Toinen keksinnön näkökanta koskee menetelmää keksinnön mukaisen fluoraaniyhdisteiden valmistamiseksi saattamalla kaavan (II) mukainen bentsoehappojohdannainen



jossa  $R_2$  on alkyyli, jossa on 1 - 4 hiiltä, reagoimaan kaavan (III) mukaisen difenyyliamiinijohdannaisen kanssa



(III)

jossa  $R_3$  on alempi alkyyli.

Keksinnön edelleen yksi näkökanta koskee keksinnön mukaisia fluoraaniyhdisteitä sisältäviä tallennusmateriaaleja.

Piirroksissa kuva 1 kuvaa väritiheyden ominaispiirteitä suhteessa lämpötilanmuutokseen lämpöherkän tallennuspaperin pinnalla, joka paperi on valmistettu käyttämällä keksinnön mukaista fluoraaniyhdistettä ja tunnettuja fuoraaniyhdisteitä, vastaavasti.

Kuvassa 1, käyrä (1) kuvaa väri-intensiteettiominaispiirteitä kaavan (I) mukaisella fluoraaniyhdisteellä, jossa  $R^1$  on metyyli, käyrä (2) kuvaa kaavan (A) mukaisella tunnetulla, käyrä (3) kaavan (B) mukaisella tunnetulla yhdisteellä.

Kuva 2 on röntgendifraktiogrammi kaavan (I) mukaisesta fluoraaniyhdisteestä, jossa  $R^1$  on metyyli.

Kuvassa 2 x-akseli ilmaisee diffraktiokulman ( $2\theta$ ) ja y-akseli ilmaisee diffraktion voimakkuuden.

Tämän keksinnön mukaiset fluoraaniyhdisteet voidaan esittää edellä olevalla kaavalla (I).  $R^1$  kaavassa (I) on alkyyli, jossa on 1 - 4 hiiltä. Esimerkinomaisia alkyylejä ovat mm. metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyli, isobutyli ja sek-butyli. Erityisen edullisia alkyylejä ovat metyyli, etyyli ja n-butyli.

Tämän keksinnön mukaiset fluoraaniyhdisteet voidaan valmistaa edullisesti saattamalla edellä olevan kaavan (II) mukainen bentsoehappojohdannainen reagoimaan kaavan (III) mukaisen difenyyliamiinijohdannaisen kanssa dehydratoivan kondensointirea-

genssin läsnäollessa, esimerkiksi konsentroidun rikkihapon, savuavan rikkihapon ja konsentroidun rikkihapon seoksen, polyfosforihapon, fosforipentoksidin ja vedettömän alumiinikloridin, edullisesti konsentroidun rikkihapon läsnäollessa, ja säätämällä sen jälkeen reaktioseoksen pH-arvon alkaliseen arvoon.

Dehydratoivan kondensointireaktion aika ja lämpötila ei ole kriittinen, ja reaktio suoritetaan tavallisesti 0 - 100 °C:ssa ajan useita tunteja - 100 tuntia. Kun reaktio suoritetaan konsentroidussa rikkihapossa, edullinen reaktiolämpötila on alueella 0 - 50 °C.

Reaktioaika riippuu valitusta reaktiolämpötilasta, ja siten reaktiota jatketaan riittävä aika reaktion loppuun etenemisen sallimiseksi.

Kun dehydratoiva kondensointireaktio on edennyt loppuun, alkalikäsittely suoritetaan tavallisesti lisäämällä emästä, esimerkiksi kaliumhydroksidin tai natriumhydroksidin vesiliuosta pH-arvon säätämiseksi alkaliseen arvoon, esimerkiksi pH 9 - 12. Käsittely voidaan suorittaa lämpötilassa alueella 0 - 100 °C. Alkalikäsittely voidaan suorittaa orgaanisen liuottimen läsnäollessa, joka liuotin on muu, kuin vesi, esimerkiksi bentseeni tai tolueeni.

Keksinnön mukaisesti lähtöaineena käytettävä kaavan (II) mukainen bentsoehappojohdannainen sisältää ryhmänä  $R^2$  kaavassa (II) alkyylejä, joissa on 1 - 4 hiiltä, esimerkiksi metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyli, isobutyli ja sek-butyli. Erityisen edullisia alkyylejä ovat metyyli, etyyli ja n-butyli.

Sellaiset bentsoehappojohdannaiset voidaan tyypillisesit valmistaa saattamalla 3-N-isobutyli-N-2'-alkyylioksietyyliamino-fenoli reagoimaan ftaalihappoanhydridin kanssa liuottimen, kuten bentseenin, tolueenin, ksyleenin tai tetrakloorietyleenin

läsnäollessa tai puuttuessa. Reaktioon voidaan lisätä myös Lewis-happoa, kuten sinkkikloridi.

Erityisen edullisia esimerkkejä kaavan (III) mukaisesta difenyylimiini johdannaisesta, joita käytetään toisena raaka-aineena, ovat mm. kaavan (III) mukaiset yhdisteet, joissa  $R^3$  on alempi alkyyli, kuten metyyli tai etyyli.

Tämän keksinnön mukainen tallennusmateriaali on paineherkkää tallennusmateriaalia tai lämpöherkkää tallennusmateriaalia, joka sisältää keksinnön mukaista fluoraaniyhdistettä. Tallennusmateriaalissa keksinnön mukaista fluoraaniyhdistettä käytetään yksinään tai yhdistelmänä kromogeenisenä yhdisteenä. Edelleen kehittyneen värisävyä säätämiseksi voidaan tarpeen mukaan lisätä myös muita kromogeenisiä yhdisteitä, kuten trimetyylimeetaanilaktoneita, fluoraaneja ja spiropyraaneja.

Paineherkkiä tallennusmateriaaleja valmistettaessa kaavan (I) mukainen fluoraaniyhdiste liuotetaan liuottimeen (kapseliöljyyn), jota yleensä käytetään paineherkissä tallennusmateriaaleissa. Liuotin sisältää yhtä ainoaa liuotinta tai seosta, joka on valittu esimerkiksi alkyylibentseenistä, kuten n-dodekylibentseeni, alkyylibifenyyleistä, kuten trietylibifenyyli ja di-isopropyylidifenyyli, halogenoiduista terfenyyleistä, alkyyli-naftaleeneista, kuten di-isopropyyli-naftaleeni, diaryyli-etaaneista, kuten fenyyliksylyylietaani ja styrenoitu etyylibentseeni, ja klooratuista parafiineista. Tulokseksi saatu liuos suljetaan koaservaatiomenetelmällä tai rajapintapolymerointimenetelmällä mikrokapseliin, jonka ulkopinta on gelatiinia, melamiini/aldehydi-hartsia, urea/aldehydi-hartsia, polyetaania, polyureaa, polyamidia tai vastaavaa. Mikrokapseleiden vesipohjainen dispersio sekoitetaan sopivan sideaineen, kuten tärkkelystahnan ja lateksin kanssa, ja lisätään sopivalle alustalle, kuten paperi, muoviarkki tai hartsilla päällystetty paperi. Näin saadaan päällystetyn taustan omaava arkki paineherkkää tallennusta varten.

Näin saatua mikrodispersiota voidaan tietysti käyttää tuottamaan niin kutsuttuja välilamellemalleja, joihin mikrokapselidispersiota lisätään alustan toiselle puolelle, ja alustan toiselle puolelle lisätään päällystysnestettä, joka sisältää pääasiassa kehitintä, ja tuottamaan niin kutsuttuja umpirakenteisia arkkeja, joissa sekä mikrokapselit että kehitin ovat alustan samalla puolella.

Umpirakenteinen arkki valmistetaan lisäämällä alustan yhdelle puolelle päällystysnestettä, joka sisältää mikrokapselit ja kehitin, tai lisäämällä alustan toiselle puolelle mikrokapselidispersiota, ja lisäämällä sitten mikrokapseleilla päällystetylle kerrokselle kehitintä sisältävää päällystysnestettä.

Esimerkinomaisia kehitimiä, jotka soveltuvat paineherkässä tallennusaineessa käytettäväksi, ovat mm. fenolien ja aldehydien, kuten formaldehydin sekapolymeerit; alkyyli-, aryyli- tai aralkyyli-substituoitu salisyylisäilyhappo, kuten 3,5-di- $\alpha$ -metyylisäilyylisäilyhappo; substituoitujen salisyylisäilyhapon ja styreenin polykondensaatiotuote; alkyylifenolit, kuten oktyylifenoli; fenoli/aldehydi-hartsit, kuten p-fenyyli-fenoli/novolakkahartsit; näiden yhdisteiden metallisuolat, kuten sinkki-, magnesium-, alumiini-, kalsium-, tina- ja nikkelisuolat; ja aktivoitavat savet.

Keksinnön mukaista lämpöherkkää tallennusainetta valmistettaessa kaavan (I) mukainen fluoraaniyhdiste ja kehitin jauhetaan vedessä hienojakoisen vesidispersioon muodostamiseksi. Sitten näin saatuun dispersioon lisätään sideainetta.

Edistavia esimerkkejä kehitimistä, jotka soveltuvat lämpöherkässä tallennusaineessa käytettäväksi, ovat mm. bisfenoli A, halogenoitu bisfenoli A, alkyloitu bisfenoli A, dihydroksidifenyyli-sulfoni, halogenoitu dihydroksidifenyyli-sulfoni, alkyloitu dihydroksidifenyyli-sulfoni, hydroksibentsoehappo-esterit, hydrokinonimonoeetterit ja muut fenolijohdannaiset; orgaaniset kehitimet, kuten salisyylisäilyhappojohdannaiset, salisyylimidijoh-

dannaiset, ureajohdannaiset ja tioureaajohdannaiset; ja epäorganiset kehittimet, kuten hapan savi, attapulgiitti, aktiivisavi, alumiinikloridi ja sinkkibromidi.

Lämpöherkässä tallennusaineessa käytettyjä esimerkinomaisia sideaineita ovat mm. polyvinyylialkoholi, modifioitu polyvinyylialkoholi, metyyliiselluloosa, hydroksietyyliiselluloosa, karboksietyyliiselluloosa, arabikumi, styreeni/maleiinihappoanhydridi-sekapolymeerin suola, ja isobutyleeni/akryylihappo/maleiinihappoanhydridi-sekapolymeeri.

Voidaan käyttää myös muita lisäaineita. Esimerkinomaisia lisäaineita ovat mm. täyteaineet, kuten talkki, kaoliini ja kaliumkarbonaatti, ja tarvittaessa voidaan lisätä myös herkistysaineita, kuten korkeampia rasvahappoamideja, aromaattisia karboksyylihappoestereitä, aromaattisia sulfonihappoestereitä, aromaattisia eettereitä, aromaattisia substituoituja alifaattisia eettereitä, aromaattisia hiilivetyjä, aromaattisia substituoituja alifaattisia hiilivetyjä ja muita yleisesti tunnettuja lämpöherkän tallennusaineen herkistysaineita; UV-absorboimisaineita; ja vaahdonestoaineita.

Edellä mainittuja lisäaineita lisäämällä saatu päällystysneste voidaan lisätä sopivaan alustaan, kuten paperiin, muoviarkkiin ja hartsilla päällystettyyn paperiin, ja käyttää lämpöherkkänä tallennusaineena. Keksinnön mukaista lämpöherkkää tallennusjärjestelmä voidaan tietysti käyttää liuotinjärjestelmässä ilman mitään ongelmia edellä mainitun vesidispersiojärjestelmän sijasta. Keksinnön mukaista järjestelmää voidaan käyttää myös muihin loppukäyttösovellutuksiin, joissa käytetään kromogeenisiä materiaaleja, esimerkiksi lämpötilanilmaisumateriaalissa.

Kun keksinnön kaavan (I) mukaisia fluoraaniyhdisteitä käytetään paineherkkiin tallennusmateriaaleihin, fluoraaniyhdisteet voivat tuottaa hyvän liukoisuuden kapseliöljyyn, joka on erittäin haluttu, tärkeä ominaisuus paineherkkien tallennusaineiden kromogeenisellä yhdisteellä. Edelleen keksinnön mukaiset fluo-

raaniyhdisteet voivat tuottaa kuvan, jolla on erinomainen valonkesto.

Verrattiin esimerkiksi kaavan (I) mukaisen fluoraaniyhdisteen, jossa  $R^1$  on n-butyylili, liukoisuutta kaupallisiin kapseliöljyihin verrattuna tunnettujen, kaavojen (A) ja (B) mukaisten liukoisuuksiin, vastaavasti. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Liukoisuuden määrittämiseen käytetty menetelmä on seuraavanlainen. Kutakin yhdistettä liuotettiin kuumentamalla konsentraatiossa 5 paino-% kuhunkin öljyyn. Kun kapseliöljy on seissyt viikon 5 °C:ssa, siitä tutkitaan saostuneet kiteet.

Taulukko 1

| yhdiste                          | SAS-296 | KMC-113 | SAS-296 80 %<br>IP 20 % |
|----------------------------------|---------|---------|-------------------------|
| kaava (I)<br>$R^1$ = etyyli      | ○       | ○       | ○                       |
| kaava (I)<br>$R^1$ = n-butyylili | ○       | ○       | ○                       |
| kaava (A)                        | ×       | ×       | ×                       |
| kaava (B)                        | ×       | ×       | ×                       |

Huomautukset: taulukossa;

(1) ○ tarkoittaa, ettei kiteitä ole saostunut  
ja × tarkoittaa, että havaitaan kiteiden saostumista.

(2) SAS-296 on kapseliöljyä, jota tuottaa yhtiö Nippon Petrochemical Co., Ltd., ja KMC-113 on kapseliöljyä, jota tuottaa yhtiö Kureha Chemical Industry Co., Ltd. IP on isoparafii-nia.

Kuten taulukosta 1 selvästi nähdään, on millä hyvänsä tämän keksinnön kaavan (I) mukaisella fluoraaniyhdisteellä suurempi liukoisuus jokaiseen kapseliöljyyn kaavojen (A) ja (B)

mukaisten tunnettujen fluoraaniyhdisteiden liukoisuuksiin verrattuna.

Nämä tulokset tarkoittavat, että kapseliöljyssä ei tapahdu paineherkän tallennusmateriaalivalmisteen varastoinnin aikana kiteen saostumista, ja että kiteillä ei ole taipumista saostua mikrokapseleissa mikrokapseleiden valmistuksen jälkeen. Tämä ominaisuus on keksinnön mukaisten fluoraaniyhdisteiden tärkeä ominaispiirre.

Erityisesti, hyvä liukoisuus SAS-296:n ja IP-öljyn seokseen tarkoittaa, että voidaan käyttää myös halvempia kapseliöljyjä, mitkä seikat ovat edullisia taloudessa ja teollisuudessa.

Kun keksinnön mukaisia fluoraaniyhdisteitä käytetään lämpöherkkiin tallennusmateriaaleihin, voidaan saada lämpöherkkää tallennuspaperia, jolla on suuri valkoisuusaste ilman täpliä. Lämpöherkkä tallennuspapери on erittäin erinomaista stabiiliisuuden säilytyksessä, kuten kosteuden- ja liuotintenkestossa, ja se voi kehittää värin alhaisemmassa lämpötilassa verrattuna kaavojen (A) ja (B) mukaisia yhdisteitä käyttämällä valmistettuihin tallennuspapereihin. Siten keksinnön mukaisilla fluoraaniyhdisteillä on äärimmäisen erinomaiset ominaisuudet nykyisissä olosuhteissa, kun halutaan suurinopeuksisia ja suurierkkyyksisiä tallennusaineita.

Esimerkin vuoksi verrataan lämpöherkkiä tallennuspapereita, jotka on valmistettu käyttämällä kehittimenä bisfenoli A:ta, ja kromogeenisenä yhdisteenä kaavan (I) mukaista yhdistettä, jossa  $R^1$  on metyyli, ja kaavojen (A), (B) ja (D) mukaisia yhdisteitä, vastaavasti. Näiden lämpöherkkien tallennuspapereiden kosteuden- ja lämmönsieto on esitetty taulukossa 2.

Kosteuden- ja lämmönsietotesti suoritettiin pitämällä lämpöherkkiä papereita 12 tuntia 60 °C:ssa 90-% suhteellisessa kosteudessa, ja tarkastamalla papereiden täplittyminen tämän jälkeen näköhavainnolla.

Valostabiilisuustesti suoritettiin säteilyttämällä edellä olevia lämpöherkkiä tallennuspapereita UV-valolla 4 tunnin ajan haalistusmittaria käyttäen, ja tarkastamalla tallennuspapereiden kellastumisaste tämän jälkeen näköhavainnolla.

Taulukko 2

| yhdiste                     | suoraan lisäyksen jälkeen | kosteuden- ja lämmönsieto | valostabiilisuus |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|
| kaava (I)<br>$R^1$ = etyyli | ○                         | ○                         | ○                |
| kaava (A)                   | △                         | ×                         | △                |
| kaava (C)                   | △                         | ×                         | △                |
| kaava (D)                   | ○                         | ×                         | ×                |

Huomautukset: Arviointi suoraan lisäyksen jälkeen ja kosteuden- ja lämmensietotestin jälkeen

- ... suuri valkoisuus ilman täpliä  
 △ ... hieman täpläinen/harmaa  
 × ... täpläinen/harmaa

Valostabiilisuuden arviointi

- ... lähes ilman kellastumista  
 △ ... hieman kellastumista  
 × ... huomattavasti kellastunut

Kuvassa 1 kuvaa väri-intensiteettiominaispiirteitä lämpötilanmuutokseen lämpöherkällä tallennuspaperilla, joka on valmistettu käyttämällä kaavan (I) mukaista fluoraaniyhdistettä, jossa  $R^1$  on metyyli, ja kaavojen (A) ja (B) mukaisia yhdisteitä.

Väri-intensiteetti mitattiin Macbeth-reflektiodensitometrillä (tavaramerkki: TR-524). Suuremmat arvot ilmaisevat kehittyneen värin suurempaa intensiteettiä.

Kuten kuvassa 1 nähdään, kaavan (I) mukainen yhdiste, jossa  $R^1$  on metyyli, kehittää värin hyvin nopeasti noin 100 °C:ssa. Tästä johtuen keksinnön mukaisen yhdisteen hyvin erinomainen

ominaisuus on, että värinkehitys etenee nopeasti alemmissa lämpötiloissa kaavojen (A) ja (B) mukaisten yhdisteiden värinkehitykseen verrattuna.

Kromogeenisen yhdisteen ja kehittimen lisäksi käytetään yleensä tapaa lämmössä sulavan materiaalin, ts. herkistimen lisäämiseen, jolla on suhteellisen alhainen sulamispiste noin 100 °C värin kehittämiseksi alemmissa lämpötiloissa. Toisaalta lämpöherkällä tallennusmateriaalilla, joka on valmistettu käyttämällä kaavan (I) mukaista yhdistettä, jossa  $R^1$  on metyyli, on se huomattava etu, että väri voi kehittyä nopeasti alhaisessa lämpötilassa jopa ilman herkistintä tai myös pienemmän herkistinmäärän läsnäollessa verrattuna tapaukseen, jossa käytetään kaavan (A) tai (B) mukaista yhdistettä.

Keksintöä kuvataan tämän jälkeen edelleen yksityiskohtaisesti esimerkkien avulla. On kuitenkin ymmärrettävä, ettei keksintöä ole tarkoitettu erityisiin suoritusmuotoihin rajoittuvaksi.

Esimerkki 1 [Kaavan (I) mukaisen yhdisteen valmistus, jossa  $R^1$  on metyyli]

Sen jälkeen kun 15,0 g 2-(2'-hydroksi-4'-N-isobutyryyli-N-2"-metoksietyyliaminobentsooyyli)bentsoehappoa, ts. kaavan (II) mukaista yhdistettä, jossa  $R^1$  on metyyli, on liuotettu 100 ml:aan konsentroitua rikkihappoa 10 °C:ssa, lisätään samassa lämpötilassa 8,6 g 4-metoksi-2-metyylidifenyyliamiinia, ts. kaavan (III) mukaista yhdistettä, jossa  $R^3$  on metyyli, ja sekoitettiin 24 tuntia 5 - 25 °C:ssa.

Reaktioseos kaadettiin 500 ml:aan jäävettä. Erottunut kiinteä aine kerättiin ja pestiin vedellä. Kiinteä aine lisättiin liuotinseokseen, jossa oli 300 ml tolueenia ja 500 ml 10-% natriumhydroksidin vesiliuosta, ja sekoitettiin 2 tuntia 70 - 80 °C:ssa. Tämän jälkeen tolueenikerros erotettiin, pestiin toistuvia kertoja vedellä, kunnes vesi oli pesun jälkeen neutraalia, ja konsentroitiin noin 10 ml:ksi. Jäännökseen lisättiin

100 ml metanolia. Saostuneet kiteet suodatettiin ja liuotettiin jälleen tolueeniin. Tolueeniliuos käsiteltiin aktiivihiehillä, konsentroitiin noin 10 ml:ksi, ja kaadettiin 100 ml:aan metanolia.

Saostuneet kiteet suodatettiin ja kuivattiin, jolloin saatiin 12,5 g 3-(N-isobutyyli-N-2'-metoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraania lähes värittöminä kiteinä. Saanto oli 58 %. Sulamispiste oli 175 - 177 °C.

Kuvassa 2 esitetään kidejauheen röntgendiffraktiodiagrammi.

Esimerkki 2 [Kaavan (I) mukaisen yhdistyksen valmistus, jossa  $R^1$  on etyyli]

Suoritettiin sama menetelmä, kuin esimerkissä 1 paitsi, että 2-(2'-hydroksi-4'-N-isobutyyli-N-2"-metoksietyyliaminobentsoyyli)bentsoehapon sijasta käytettiin 2-(2'-hydroksi-4'-N-isobutyyli-N-2"-etoksietyyliaminobentsoyyli)bentsoehappoa, kaavan (II) mukaista yhdistettä, jossa  $R^2$  on etyyli. Siten valmistettiin 3-(N-isobutyyli-N-2'-etoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraani. Sulamispiste oli 98 - 100 °C.

Yhdisteen tolueeniliuos oli lähes väritön ja läpinäkyvä, ja kehitti nopeasti mustan värin silikageelillä.

Esimerkki 3 [Kaavan (I) mukaisen yhdisteen valmistus, jossa  $R^1$  on n-butyyli]

Suoritettiin sama menetelmä, kuin esimerkissä 1 paitsi, että 2-(2'-hydroksi-4'-N-isobutyyli-N-2"-metoksietyyliaminobentsoyyli)bentsoehapon sijasta käytettiin 2-(2'-hydroksi-4'-N-isobutyyli-N-2"-n-butoksietyyliaminobentsoyyli)bentsoehappoa, kaavan (II) mukaista yhdistettä, jossa  $R^2$  on n-butyyli. Siten valmistettiin 3-(N-isobutyyli-N-2'-n-butoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraani.

Sulamispiste oli 112 - 115 °C.

Yhdisteen tolueeniliuos oli lähes väritön ja läpinäkyvä, ja kehitti nopeasti mustan värin silikageelillä.

Esimerkki 4 [Lämpöherkän tallennuspaperin valmistus käyttämällä kaavan (I) mukaista yhdistettä, jossa R<sup>1</sup> on metyyli]

Seos, jossa oli 10 g 3-(N-isobutyryyli-N-2'-metoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraania, 5 g 10-% polyvinyylialkoholin vesiliuosta ja 37,5 g vettä, jauhettiin pientä hiekkamyllyä käyttäen hiukkaskokoon 3 µm.

Bisfenoli A:ta dispergoitiin samalla tavalla erikseen, jolloin saatiin 38-% kehittimen dispersio.

Sekoitettiin 65,8 g näin saatua kehitindispersiota, 50 g edellä olevaa 3-(N-isobutyryyli-N-2'-metoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraanin vesidispersiota, 18,3 g 60-% saostetun kalsiumkarbonaatin vesidispersiota, 88 g 10-% polyvinyylialkoholin vesiliuosta ja 51,9 g vettä.

Saatu seos lisättiin valkoiselle pohjapaperille käyttämällä valssia no. 10, ja kuivattiin ilmassa huoneenlämpötilassa, jolloin saatiin äärimmäisen valkoinen lämpöherkkä tallennuspaperi, joka oli täplätöntä.

Lämpöherkkä tallennuspaperi kehitti kuumennettaessa hyvin nopeasti mustan värin.

Kun lämpöherkkä tallennuspaperi sai seistä 12 tuntia 60 °C:ssa 60-% suhteellisessa kosteudessa, ei paperilla havaittu lainkaan täpliä, kuten taulukossa 2 esitetään.

Lämpöherkkää tallennuspaperia säteilytettiin 4 tuntia UV-valolla haalistusmittarilla, ja paperilla tuskin havaittiin kellastumista, kuten taulukossa 2 esitetään.

Paperin väri-intensiteettiominaispiirteet lämpötilanmuutoksen suhteen mitattiin värinkehitystestilaitetta (RHODIACETA) käyttämällä. Tulokset esitetään taulukossa 1.

#### Vertaava esimerkki 1

Suoritettiin samat esimerkissä 4 kuvatut menetelmät paitsi, että 3-(N-isobutyryyli-N-2'-metoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraani korvattiin 3-N,N-dietyyliamino-6-metyyli-7-anilinofluoraanilla, kaavan (A) mukaisella yhdisteellä; 3-N,N-di-n-butyyliamino-6-metyyli-7-anilinofluoraanilla, kaavan (B) mukaisella yhdisteellä; 3-(N-etyyli-N-3'-etoksipropyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraanilla, kaavan (C) mukaisella yhdisteellä; tai 3-(N-isopropyyli-N-2'-metoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraanilla, kaavan (D) mukaisella yhdisteellä.

Siten valmistettiin kukin lämpöherkkä tallennuspaperi.

Kaavan (A) tai (C) mukaista yhdistettä käyttämällä valmistetun lämpöherkän paperin päällystetty pinta oli jonkin verran harmaa, ja havaittiin täpliä.

Kaavan (A), (C) ja (D) mukaista yhdistettä käyttämällä valmistettuja lämpöherkkiä tallennuspapereita vastaavasti säteilytettiin UV-valolla 4 tuntia haalistusmittarilla. Kaikilla papereilla nähtiin kellastumista, kuten taulukossa 2 kuvataan.

Myös nämä lämpöherkät tallennuspaperit saivat seistä 12 tuntia 60 °C:ssa 90-% suhteellisessa kosteudessa. Kaikkien papereiden päällystetty pinta oli täplittynyt harmaaksi, kuten taulukossa 2 kuvataan.

Vastaavasti kaavan (A) ja (B) mukaista yhdistettä käyttämällä valmistettujen tallennuspapereiden väri-intensiteettiominaispiirteet lämpötilanmuutoksen suhteen mitattiin värinkehitystestilaitetta (RHODIACETA) käyttämällä.

Tulokset esitetään taulukossa 1.

Esimerkki 5 [Paineherkän tallennuspaperin valmistaminen käyttämällä kaavan (I) mukaista yhdistettä, jossa  $R^1$  on etyyli]

Valmistettiin päällystetty tausta-arkki (CB) ja päällystetty etupuoliarkki (CF) seuraavia menetelmiä käyttämällä.

100 g 10-% etyleeni/maleiinihappoanhydridi-sekapolymeerin 10-% vesiliuosta ja 240 g vettä sisältävän seoksen pH säädettiin 10-% natriumhydroksidivesiliuoksella pH-arvoon 4,0 ja sekoitettiin 200 g:n kanssa liuosta, joka sisälsi 5 paino-% 3-(N-isobutyryli-N-2'-etoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraania fenyyliksylyylietäänissa (SAS-296; yhtiön Nippon Petrochemical Co., Ltd. tuotteen tavaramerkki). Kun tulokseksi saatu seos oli emulgoitu homogenisaattori/sekoittimessa, lisättiin 60 g metyylimelamiiniliuosta, jonka kiintoainepitoisuus oli 50 % (Uramine T-30; yhtiön Mitsui Toatsu Chemicals Inc. tuotteen tavaramerkki), ja sekoitettiin 3 tuntia 55 °C:ssa, jolloin saatiin mikrokapselidispersio, jonka keskimääräinen hiukkaskoko oli 5,0  $\mu\text{m}$ .

100 g:aan mikrokapselidispersiota lisättiin 4,0 g vehnätärkkelystä, 20 g 20-% hapetetun tärkkelyksen tahnaa ja 116 g vettä, ja dispergoitiin. Näin saatua dispersiota lisättiin paperille, jonka peruspaino oli 40 g/m<sup>2</sup>, jotta saataisiin päällysteen paino 5 g/m<sup>2</sup> kiinteänä. Näin saatiin CB-arkki.

Toisaalta CF-arkin valmistamiseksi substituoidun salisyylihappo/styreeni-sekapolymeerin sinkkisuolaa jauhettiin veteen hiekkahierrinmyllyssä suurimolekyyllipainoisen anionisen pinta-aktiivisen aineen pienen määrän läsnäollessa, jolloin saatiin vesidispersio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 40 paino-%. Vesidispersiota käyttäen valmistettiin päällystysformulaatio (30-% kiintoainepitoisuus), jolla oli alla kuvattu koostumus, ja lisättiin puuhiokkeettomalle paperille, jonka peruspaino oli 40 g/m<sup>2</sup>, jotta saataisiin päällysteen paino 5,5 g/m<sup>2</sup>. Näin saatiin

CF-arkki.

| vesipohjainen päällystyskoostumus | kuivan aineen paino (g) |
|-----------------------------------|-------------------------|
| saostettu kalsiumkarbonaatti      | 100                     |
| kehitin                           | 20                      |
| sideaine (tärkkelys)              | 8                       |
| sideaine (synteettinen lateksi)   | 8                       |

Mikrokapselilla päällystetty CB-arkki ja kehittimellä päällystetty CF-arkki asetettiin päällekkäin molempien päällystettyjen pintojen saattamiseksi toistensa kanssa kontaktiin. Kun päällekkäin oleville arkeille lisättiin painetta kynällä, kehittimellä päällystetylle paperille muodostui musta kuva. Kehittyneellä värikuvalla ei ollut käytännöllisessä käytössä ongelmia valonkeston, kosteuden ja  $\text{NO}_x$ :n suhteen.

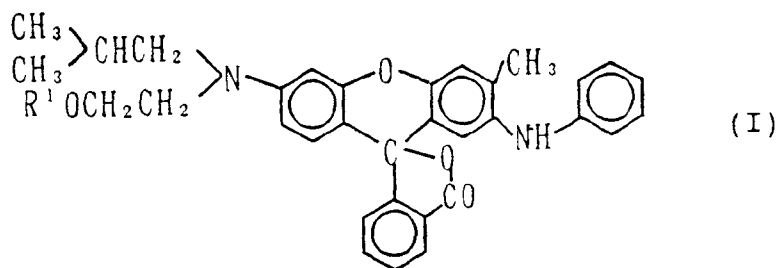
Esimerkki 6. [Paineherkän tallennuspaperin valmistus kaavan (I) mukaista yhdistettä, jossa  $\text{R}^1$  on n-butylyli]

Valmistettiin CB-arkki ja CF-arkki suorittamalla samat esimerkissä 5 kuvatut menetelmät paitsi, että 3-(N-isobutylyli-N-2'-etoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraani korvattiin 3-(N-isobutylyli-N-2'-n-butoksietyyliamino)-6-metyyli-7-anilinofluoraanilla. Kehitettiin värikuva samoilla menetelmillä, kuin esimerkissä 5.

Kehittyneellä värikuvalla ei ollut käytännöllisessä käytössä ongelmia valonkeston, kosteuden ja  $\text{NO}_x$ :n suhteen.

Patenttivaatimukset

## 1. Kaavan (I) mukainen fluoraaniyhdiste



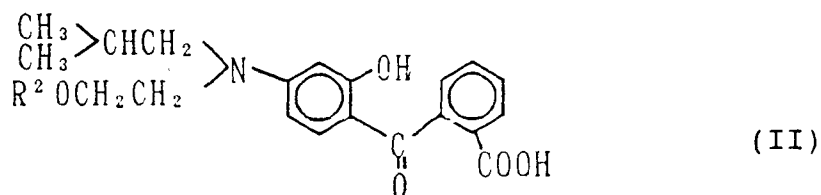
jossa  $R^1$  on alkyyli, jossa on 1 - 4 hiiltä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen fluoraaniyhdiste, t u n -  
n e t t u siitä, että  $R^1$  on metyyli kaavan (I) mukaisessa  
yhdisteessä.

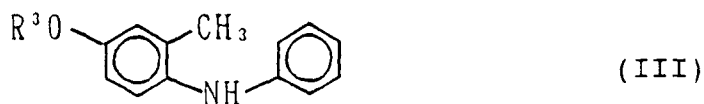
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen fluoraaniyhdiste, t u n -  
n e t t u siitä, että  $R^1$  on etyyli kaavan (I) mukaisessa yh-  
disteessä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen fluoraaniyhdiste, t u n -  
n e t t u siitä, että  $R^1$  on n-butyli kaavan (I) mukaisessa  
yhdisteessä.

5. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen fluoraaniyhdisteen  
valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kaavan (II)  
mukainen bentsoehappojohdannainen



jossa  $R^2$  on alkyyli, jossa on 1 - 4 hiiltä, saatetaan reagoi-  
maan kaavan (III) mukaisen difenyyliamiinin kanssa



jossa  $R^3$  on alempi alkyyli.

6. Tallennusmateriaali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 1 kaavan (I) mukaista yhdistettä.

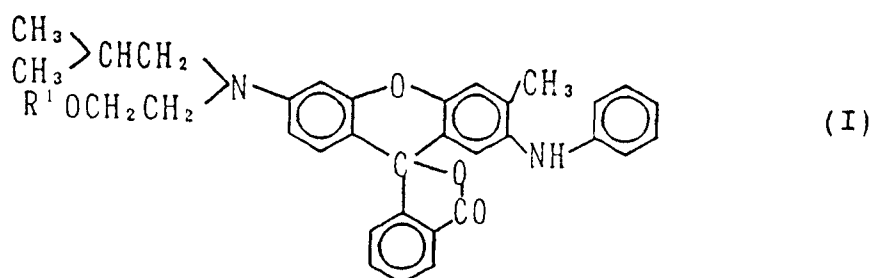
7. Lämpöherkkä tallennusmateriaali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 2 mukaista fluoraaniyhdistettä.

8. Paineherkkä tallennusmateriaali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 3 mukaista fluoraaniyhdistettä.

9. Paineherkkä tallennusmateriaali, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 4 mukaista fluoraaniyhdistettä.

Patentkraven

## 1. Fluoranförening med formeln (I)



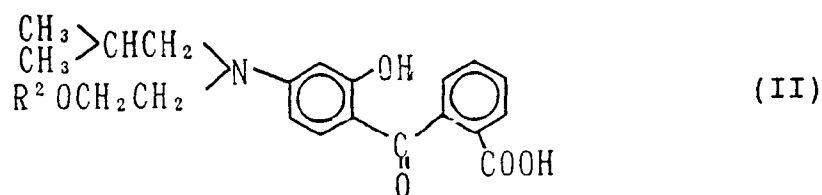
där  $R^1$  är alkyl med 1 - 4 kolatomer.

2. Fluoranförening enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -  
n a d därav, att  $R^1$  är metyl i en förening med formeln (I).

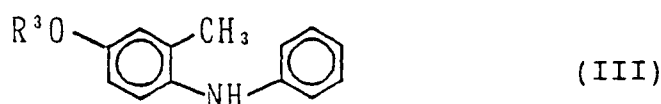
3. Fluoranförening enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -  
n a d därav, att  $R^1$  är etyl i en förening med formeln (I).

4. Fluoranförening enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k -  
n a d därav, att  $R^1$  är n-butyl i en förening med formeln (I).

5. Förfarande för framställning av en fluoranförening enligt  
patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett bensoe-  
syraderivat med formeln II



där  $R^2$  är alkyl med 1 - 4 kolatomer, omsättes med en difenyla-  
min med formeln (III)



där  $R^3$  är lägre alkyl.

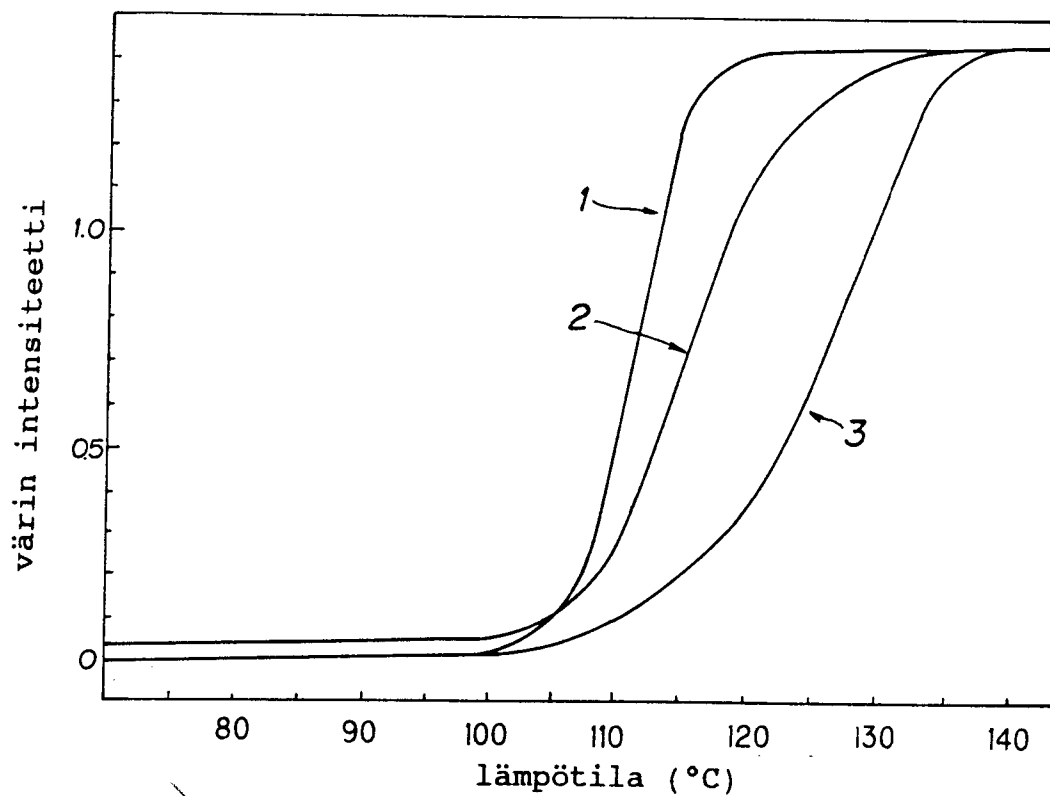
6. Registreringsmaterial, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller en fluoranförening enligt patentkrav 1 med formeln (I).

7. Värmekänsligt registreringsmaterial, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller en fluoranförening enligt patentkrav 2.

8. Tryckkänsligt registreringsmaterial, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller en fluoranförening enligt patentkrav 3.

9. Tryckkänsligt registreringsmaterial, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller en fluoranförening enligt patentkrav 4.

**FIG. 1**



**FIG. 2**

