(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 28 085 T2** 2005.01.20

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 816 914 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 28 085.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 304 475.3**
(96) Europäischer Anmeldetag: **25.06.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.01.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **17.03.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.01.2005**

(51) Int Cl.[7]: **G03C 1/54**
C07C 245/20

(30) Unionspriorität:

17503896	**04.07.1996**	**JP**
3083997	**14.02.1997**	**JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Oki Electric Industry Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Betten & Resch, 80333 München

(72) Erfinder:
Kaifu, Katsuaki, 7-12, Tokyo, JP; Nishiki, Akihiko, 7-12, Tokyo, JP; Koyano, Takeshi, 7-12, Tokyo, JP

(54) Bezeichnung: **Diazoniumsalz für wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Diazoniumsalz, das für eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums verwendet wird. Sie bezieht sich insbesondere auf ein Diazoniumsalz, das eine rote oder gelbe Farbe entwickelt, wenn es mit einem Kuppler umgesetzt wird, das sich bis zu einer hohen Konzentration in einem Kapselöl auflöst, wenn es zusammen mit einem Kapselöl in einer Mikrokapsel eingeschlossen wird, und ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium ergibt, das ein kontrastreiches wärmeempfindliches Bild mit hoher Dichte bildet und Fälschungen verhindern kann.

[0002] In jüngster Zeit ersetzt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, in dem ein Diazoniumsalz verwendet wird, das einer Fotozersetzung unterliegt, zunehmend die konventionellen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedien, in denen farbbildende Leukofarbstoffe verwendet werden. Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedium weist eine farbbildende Schicht auf, die auf einem Träger ein Diazoniumsalz, einen Kuppler und eine basische Verbindung enthält. Es ist bekannt, dass zur Verbesserung der Haltbarkeitseigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums das Diazoniumsalz zusammen mit einem Kapselöl in einer Mikrokapsel eingeschlossen wird durch Grenzflächenpolymerisation und durch die Kapselwand von dem Kuppler und der basischen Verbindung getrennt wird, sodass keine Farbentwicklung auftritt, bevor es Wärme ausgesetzt wird. Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedium, in dem ein Diazoniumsalz verwendet wird, ist beispielsweise in "Microcapsules" von Tamotsu Kondo, Seiten 65 – 75, Ed. Japan Standards Association (1991), beschrieben.

[0003] Obgleich viele wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedien, in denen Diazoniumsalze verwendet werden, bekannt sind, die eine blaue Farbe entwickeln, ist kaum ein Medium bekannt, das eine rote oder gelbe Farbe entwickelt. Das heißt mit anderen Worten, obgleich dies auch von dem Kuppler abhängt, gibt es viele Diazoniumsalze, die eine blaue Farbe entwickeln, wenn sie mit einem Kuppler reagieren, und es gibt sehr wenige Salze, die eine rote oder gelbe Farbe entwickeln.

[0004] Wenn das Diazoniumsalz in der Mikrokapsel eingeschlossen wird, muss das Diazoniumsalz in einem Öl (hier als "Kapselöl" bezeichnet) gelöst sein, das den Kern der Kapsel bildet, um eine stabile Emulsion zu bilden, die einen einheitlichen Teilchendurchmesser hat.

[0005] Konventionelle Diazoniumsalze weisen jedoch eine geringe Löslichkeit in Kapselölen, wie z.B. Dibutylphthalat oder Trikresylphosphat, auf. So weist beispielsweise 4-Diazodiphenyletherhexa-fluorphosphat, das allgemein zum Entwickeln einer roten Farbe verwendet wird, eine Löslichkeit von 0,5 [g] oder weniger in 100 [g] Dibutylphthalat oder 100 [g] Trikresylphosphat auf. Außerdem weist sogar 4-Diazo-4'-methyldiphenyletherhexa-fluorphosphat, das allgemein als ein solches mit einer hohen Löslichkeit in Kapselöl bezeichnet wird, nur eine Löslichkeit von 1,0 [g] oder weniger in 100 [g] Dibutylphthalat oder in 100 [g] Trikresylphosphat auf.

[0006] Es wurde daher in JP-A-9 226 253 (japanische Patentanmeldung Nr. 36 215/1996) bereits ein Verfahren zur Zugabe eines polaren Lösungsmittels wie Aceton vorgeschlagen, um die Löslichkeit eines Diazoniumsalzes, wie z.B. von 4-Diazodiphenyletherhexafluorphosphat oder 4-Diazo-4'-methyldiphenyletherhexafluorphosphat, in Kapselöl zu erhöhen.

[0007] Da das polare Lösungsmittel ebenfalls in Wasser gut löslich ist, hat dann, wenn das Kapselöl, in dem das Diazoniumsalz gelöst ist, in Wasser dispergiert wird unter Bildung einer wässrigen Emulsion, das Diazoniumsalz die Neigung, in die wässrige Phase zu gehen und ausgefällt zu werden, sodass die Konzentration des Diazoniumsalzes in der Mikrokapsel abnimmt. Es ist daher erforderlich, das Diazoniumsalz in dem Kapselöl allein ohne Zugabe eines polaren Lösungsmittels bis zu einer hohen Konzentration des Diazoniumsalzes aufzulösen.

[0008] Ein Diazoniumsalz, das zusammen mit einem Kapselöl in einer Mikrokapsel eingeschlossen ist und für eine farbbildende Schicht von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedien verwendet wird, sollte daher die folgenden Eigenschaften haben:

[1] eine rote oder gelbe Farbe entwickeln, wenn es mit einem Kuppler umgesetzt wird,
[2] eine hohe Löslichkeit in einem Kapselöl, insbesondere eine Löslichkeit von 1 [g] oder höher und vorzugsweisse von 3 bis 30 [g] pro 100 [g] Kapselöl aufweisen und in der Lage sein, ein kontrastreiches Bild mit einer hohen Dichte zu bilden, und
[3] ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium ergeben, das Fälschungen verhindern kann.

[0009] Im Allgemeinen sind die konventionellen Diazoniumsalze teuer und da sie eine geringe Wärmebeständigkeit aufweisen, war ihre Verwendung in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedien bisher eingeschränkt. Ein weniger teures Diazoniumsalz, das gute Wärmebeständigkeitseigenschaften aufweist, wäre daher erforderlich.

[0010] In EP-A-0 269 440 ist ein wärmeempfindliches Mehrfarben-Aufzeichnungsmedium beschrieben, das aus einem Kunststofffilm besteht, der mit zwei oder mehr Schichten (C, M und Y) beschichtet ist, die unterschiedliche Farbtöne ergeben, wobei jede Schicht umfasst eine Kombination aus (a) einem Vorläufer eines basischen Farbstoffes; (b) einem Elektronen aufnehmenden Farbentwickler; (c) einer Diazo-Verbindung und (d) einem Kuppler. Darin ist eine Reihe von Diazo-Verbindungen beschrieben, wie z.B. 1-Diazo-4-(4-tert-octyl-phenoxy)benzol und das Hexafluorphosphatsalz davon.

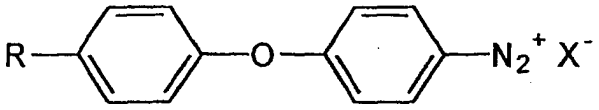
[0011] GB-A-2 164 166 bezieht sich ebenfalls auf ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das einen Träger mit mehreren sich in der Wärme färbenden Elementen umfasst, die sich in zwei oder mehr unterschiedlichen Farbtönen färben, wobei jedes Element eine Diazo-Verbindung und einen Kuppler umfasst. Zu den darin beschriebenen Diazoniumsalzen gehören 1-Diazo-4-(4-tert-octylphenoxy)benzol und das Hexafluorphosphatsalz davon.

[0012] In JP-A-61 197 278 ist ein Wärmeaufzeichnungsmaterial beschrieben, das eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufweist, die eine emulgierte Diazo-Verbindung enthält. Darin sind Diazoniumsalze mit 2 oder 18 Kohlenstoffatomen beschrieben.

[0013] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Diazoniumsalz für eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums bereitzustellen, das eine rote oder gelbe Farbe entwickelt, wenn es mit dem Kuppler reagiert, und das sich bis zu einer hohen Konzentration in einem Kapselöl löst, wenn es zusammen mit dem Kapselöl in einer Mikrokapsel eingeschlossen wird.

[0014] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium anzugeben, das eine farbbildende Schicht aufweist, die ein Diazoniumsalz enthält, das ein kontrastreiches wärmeempfindliches Bild mit einer hohen Dichte bilden kann und Fälschungen verhindern kann.

[0015] Gemäß einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Diazoniumsalz für eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums, das die Formel (1) hat:

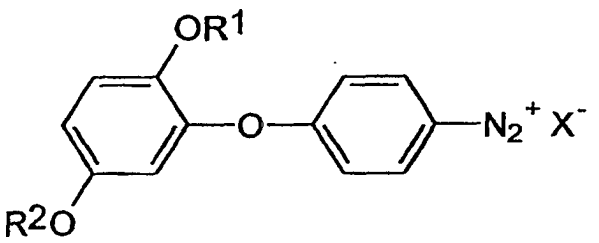


(1)

worin bedeuten:

R eine Alkylgruppe mit 4 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus n-Butyl, t-Butyl, und sec-Butyl und
X^- ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus einem Hexafluorophosphation PF_6^-, einem Tetrafluoroboration BF_4^- und einem Tetraphenylboration $(C_6H_5)_4B^-$

[0016] Gemäß einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Diazoniumsalz für eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums, das die Formel (2) hat:



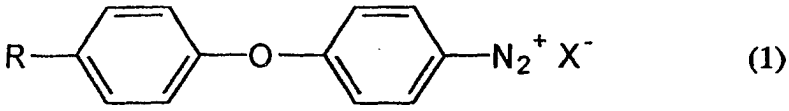
(2)

worin bedeuten:

R^1 und R^2 Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylhalogenid-Gruppen, die jeweils ein oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, und
X^- ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus einem Hexafluorophosphation PF_6^-, einem Tetrafluorobora-

tion BF_4^- und einem Tetraphenylboration $(C_6H_5)_4B^-$

[0017] Gemäß noch einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, das eine farbbildende Schicht umfasst, die ein Diazoniumsalz, eine basische Verbindung und einen Kuppler enthält, wobei das Diazoniumsalz die Formel (1) hat:

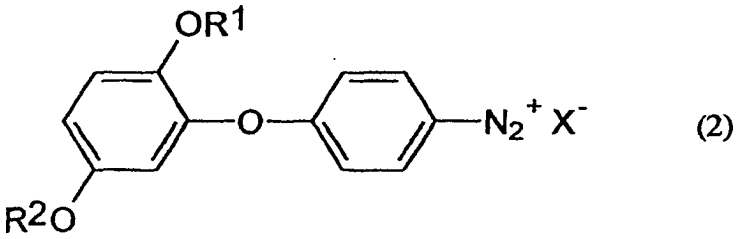


(1)

worin bedeuten:

R eine Alkylgruppe mit 4 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus n-Butyl, t-Butyl und sec-Butyl, und
X^- ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus einem Hexafluorophosphation PF_6^-, einem Tetrafluoroboration BF_4^- und einem Tetraphenylboration $(C_6H_5)_4B^-$

[0018] Gemäß noch einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, das eine farbbildende Schicht umfasst, die ein Diazoniumsalz, eine basische Verbindung und einen Kuppler enthält, wobei das Diazoniumsalz die Formel (2) hat:



(2)

worin bedeuten:

R^1 und R^2 Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylhalogenid-Gruppen, die jeweils ein oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, und
X^- ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus einem Hexafluorophosphation PF_6^-, einem Tetrafluoroboration BF_4^- und einem Tetraphenylboration $(C_6H_5)_4B^-$

[0019] Gemäß noch einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Diazoniumsalzes der Formel (1) oder (2) für eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums.

[0020] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung in Bezug auf jeden ihrer verschiedenen Aspekte sind nachstehend angegeben oder in den Unteransprüchen definiert.

[0021] Die vorliegende Erfindung ist anhand der nachfolgenden detaillierten Beschreibung besser verständlich unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen, die nur der Erläuterung dienen und die vorliegende Erfindung keineswegs einschränken, wobei zeigen:

[0022] **Fig.** 1 eine konzeptionelle Schnittansicht, die ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier mit einer filmbildenden Schicht zeigt;

[0023] **Fig.** 2 ein Absorptionsspektrum, das zum Beschreiben der ersten Ausführungsform verwendet wird;

[0024] **Fig.** 3 ein Absorptionsspektrum, das zum Beschreiben der zweiten Ausführungsform verwendet wird;

[0025] **Fig.** 4 ein Absorptionsspektrum, das zum Beschreiben der dritten Ausführungsform verwendet wird; und

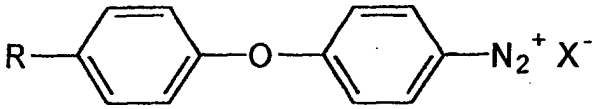
[0026] **Fig.** 5 ein Absorptionsspektrum, das zum Beschreiben der vierten Ausführungsform verwendet wird.

[0027] Ein weiterer Anwendungsbereich der vorliegenden Erfindung ergibt sich aus der nachstehenden detaillierten Beschreibung. Es ist jedoch klar, dass die nachstehende detaillierte Beschreibung und die nachste-

hend angegebenen spezifischen Beispiele, die bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschreiben, nur zur Erläuterung angegeben sind.

[0028] Eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums enthält ein Diazoniumsalz, eine basische Verbindung und einen Kuppler.

[0029] Das Diazoniumsalz (nachstehend als "erstes Diazoniumsalz" bezeichnet) für eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums gemäß der vorliegenden Erfindung wird dargestellt durch die folgende Formel (1):

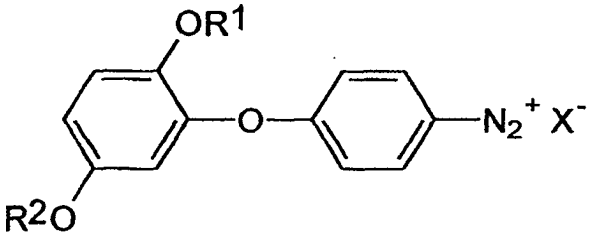


(1)

worin bedeuten:

R eine Alkylgruppe, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus n-Butyl, t-Butyl und sec-Butyl, und
X^- ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus einem Hexafluorophosphation PF_6^-, einem Tetrafluoroboration BF_4^- und einem Tetraphenylboration $(C_6H_5)_4B^-$

[0030] Außerdem wird das Diazoniumsalz (nachstehend als "zweites Diazoniumsalz" bezeichnet) für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium gemäß der vorliegenden Erfindung dargestellt durch die folgende Formel (2):



(2)

worin bedeuten:

R^1 und R^2 Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylhalogenid-Gruppen, die jeweils ein oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können, und
X^- ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus einem Hexafluorophosphation PF_6^- , einem Tetrafluoroboration BF_4^- und einem Tetraphenylboration $(C_6H_5)_4B^-$

[0031] R in dem ersten Diazoniumsalz, dargestellt durch die oben angegebene Formel (1), ist ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus n-Butyl, t-Butyl und sec-Butyl, und R^1 und R^2 in dem zweiten Diazoniumsalz, dargestellt durch die oben angegebene Formel (2), können vorzugsweise sein Alkylgruppen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen. Dies ist deshalb so, weil dann, wenn 3 oder mehr Kohlenstoffatome vorhanden sind, das Diazoniumsalz bis zu einer hohen Konzentration in einem Kapselöl gelöst werden kann. Darüber hinaus ist im Falle einer Alkylgruppe mit 8 oder weniger Kohlenstoffatomen das Diazoniumchlorid, das in einer Diazotierungsstufe gebildet wird, wenn das Diazoniumsalz synthetisiert wird, wie in Bezug auf ein weiter unten folgendes Verfahren näher beschrieben, in Wasser löslich, sodass ein Hexafluorphosphatsalz, ein Tetrafluorboratsalz oder ein Tetraphenylboratsalz leicht hergestellt werden kann.

[0032] Die Alkylgruppe R in dem ersten Diazoniumsalz, dargestellt durch die oben angegebene Formel (1) wird daher ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus n-Butyl, t-Butyl und sec-Butyl, und die Alkylgruppen R^1 und R^2 in dem zweiten Diazoniumsalz, dargestellt durch die oben angegebene Formel (2), können beispielsweise sein Propyl, Butyl, Pentyl (d.h. Amyl), Hexyl, Heptyl oder Octyl, wobei zusätzlich dazu Cycloalkyl, Alkylhalogenid oder dgl. ebenfalls geeignet sind.

[0033] Butyl ist besonders geeignet als Alkylgruppe R des ersten Diazoniumsalzes, dargestellt durch die oben angegebene Formel (1), da es eine hohe Löslichkeit in einem Kapselöl verleiht. Außerdem sind t-Butyl und sec-Butyl besonders geeignet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung, da diese funktionellen Gruppen leicht eingeführt werden können unter Verwendung von billigen Ausgangsmaterialien und die Wärmebeständigkeit der resultierenden Verbindungen 115 °C oder höher beträgt (d.h. die Wärmezersetzungstemperatur 115 °C oder höher ist).

[0034] Das erste oder zweite Diazoniumsalz der vorliegenden Erfindung reagiert mit einem Kuppler, bei dem es sich um ein Hydroxynaphthoesäure-Derivat wie Naphthol AS, Naphthol AS-D, Naphthol AS-OL, Naphthol AS-PH, Naphthol AS-MX, Naphthol AS-BO, Naphthol AS-BS oder Naphthol AS-SW handelt, um so eine rote Farbe oder eine purpurrote Farbe zu entwickeln.

[0035] Außerdem reagiert das erste oder zweite Diazoniumsalz der vorliegenden Erfindung mit einem Kuppler, bei dem es sich um ein Acetessigsäure-Derivat, wie z.B. Naphthol AS-G, Naphthol AS-LG, Naphthol AS-L3G oder Naphthol AS-L4G handelt, um so eine gelbe Farbe zu entwickeln.

[0036] Daher kann durch Mischen von Naphthol AS und Naphthol AS-G in einem geeigneten Mengenverhältnis unter Verwendung von Naphthol AS und Naphthol AS-G als Kuppler und durch Umsetzung der Mischung mit dem ersten oder zweiten Diazoniumsalz gemäß der vorliegenden Erfindung eine orange Farbe, eine rote Farbe, eine rosa Farbe (Pinkfarbe) oder dgl. ebenfalls entwickelt werden.

[0037] Nachstehend wird das Kapselöl, in dem das erste oder zweite Diazoniumsalz der vorliegenden Erfindung gelöst ist, näher beschrieben. Dieses Kapselöl löst eine vorgegebene Menge Diazoniumsalz und bildet eine homogene stabile Emulsion in Wasser. Schließlich hat es die wichtige Rolle, Kapseln mit einem einheitlichen Teilchendurchmesser an der Emulsionsgrenzfläche durch Grenzflächenpolymerisation zu bilden.

[0038] Spezifische Beispiele für Kapselöle sind Phthalsäureester, z.B. Dibutylphthalat und Dioctylphthalat, oder Phosphorsäureester, z.B. Trikresylphosphat, Tributylphosphat und Triphenylphosphat. Diese Öle sind am besten geeignet, da sie vorher festgelegte polare Gruppen aufweisen, eine homogene, stabile Emulsion bilden und einen Siedepunkt von 250 °C oder höher haben, sodass sie eine Beständigkeit gegenüber der Wärme eines Wärmekopfes aufweisen, wenn sie auf einem wärmeempfindlichen Papier verwendet werden.

[0039] Die ersten und zweiten Diazoniumsalze der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, dass sie eine hohe Löslichkeit in Kapselölen, wie Dibutylphthalat und Trikresylphosphat, aufweisen. Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Diazoniumsalze eine Löslichkeit von 1 [g] oder mehr in 100 [g] dieser Kapselöle auf. Wenn die erfindungsgemäßen Diazoniumsalze, die eine Löslichkeit in diesem Bereich aufweisen, in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedien verwendet werden, ist es möglich, einen kontrastreichen Druck mit einer hohen Dichte zu erzeugen.

[0040] Es ist daher besonders bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Diazoniumsalz eine Löslichkeit in dem Bereich von 1 bis 50 [g] und ganz besonders bevorzugt von 3 bis 30 [g] in 100 [g] Kapselöl aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass innerhalb dieser Löslichkeitsgrenzen ein Druck mit einer noch höheren Dichte und einem noch höheren Kontrast erhalten werden kann.

[0041] So hat beispielsweise 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat, das erste Diazoniumsalz, eine Löslichkeit von 8 [g] in 100 [g] Dibutylphthalat und von 12 [g] in 100 [g] Trikresylphosphat. 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat hat ebenfalls eine Löslichkeit von 8 [g] in 100 [g] Dibutylphthalat und von 8 [g] in 100 [g] Trikresylphosphat. Außerdem hat 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat eine Löslichkeit von 8 [g] in 100 [g] Dibutylphthalat, von 8 [g] in 100 [g] Trikresylphosphat und von 10 [g] oder mehr in 100 [g] Trikresylphosphat. Diese Verbindungen sind daher geeignet als erfindungsgemeße Diazoniumsalze.

[0042] 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorphosphat hat ebenfalls eine Löslichkeit von 20 [g] oder mehr in entweder 100 [g] Dibutylphthalat oder in 100 [g] Trikresylphosphat und ist daher für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet.

[0043] Nachstehend wird die in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Diazoniumsalz verwendete basische Verbindung beschrieben. Dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium, in dem das erfindungsgemäße Diazoniumsalz verwendet wird, wird eine vorgegebene Menge der basischen Verbindung zugegeben, um basische Bedingungen zu erzeugen, sodass das Diazoniumsalz und der Kuppler miteinander reagieren unter Entwicklung einer Farbe.

[0044] Spezifische Beispiele für basische Verbindungen, die verwendet werden können, sind ammoniumorganische Salze, Organoamine, Amid-Verbindungen, Harnstoff-Derivate, Thioharnstoff-Derivate, Thiazole, Pyrrole, Pyrimidine, Piperazine, Guanidine, Indole, Imidazole, Imidazoline, Triazole, Morpholine, Piperazine, Amidine, Pyridine oder dgl.

[0045] Als basische Verbindung der vorliegenden Erfindung sind insbesondere geeignet Tricyclohexylamin,

Tribenzylamin, Octadecylbenzylamin, Stearylamin, Allylharnstoff, Thioharnstoff, Methylthioharnstoff, Allylthioharnstoff, Ethylenthioharnstoff, 2-Benzylimidazole, 4-Phenylimidazole, 2-Phenyl-4-methylimidazole, 2-Undecylimidazoline, 2,4,5-Trifuryl-2-imidazolin, 1,2,3-Triphenylguanidine, 1,2-Dicyclohexylguanidine, 1,2,3-Tricyclohexylguanidin, Guanidintrichloracetat, N,N'-Dibenzylpiperazin, 4,4'-Dithiomorpholin, Morpholiniumtrichloracetat, 2-Aminobenzothiazol und 2-Benzoylhydrazinobenzothiazol.

[0046] Es gibt keine spezielle Beschränkung in Bezug auf die Zugabemenge dieser basischen Verbindung, jedoch ist die Zugabe in einer Menge in dem Bereich von 1 bis 5000 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Diazoniumsalz besonders geeignet. Dies ist deshalb so, weil dann, wenn die Zugabemenge der basischen Verbindung innerhalb dieses Bereiches liegt, ein vorgegebener Zugabeeffekt erzielt wird und ein kontastreiches Bild mit einer hohen Dichte gebildet werden kann, ohne dass die relativen Mengen der Diazoniumsalze und des Kupplers abnehmen.

[0047] Zur Verbesserung des Gleichgewichtes ist jedoch eine besser geeignete Zugabemenge der basischen Verbindung 10 bis 1000 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Diazoniumsalz, wobei die optimale Zugabemenge in dem Bereich von 100 bis 400 Gew.-Teilen liegt.

[0048] Nachstehend wird ein Sensibilisator beschrieben, der in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Diazoniumsalz auf die gleiche Weise wie die basische Verbindung verwendet wird. In einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium, in dem das erfindungsgemäße Diazoniumsalz verwendet wird, schmilzt der Sensibilisator bei der Einwirkung von Wärme, die Viskosität der farbbildenden Schicht als Ganzes nimmt ab und die Reaktion zwischen dem Diazoniumsalz und dem Kuppler schreitet wirksamer fort.

[0049] Dieser Sensibilisator kann in Wasser unlöslich sein und wenn er ein vergleichsweise niedriges Molekulargewicht (ein durchschnittliches Molekulargewicht von weniger als 10 000, oder vorzugsweise von 1000) hat, schmilzt er leicht unter der Einwirkung von Wärme und weist eine gute Kompatibilität mit dem Diazoniumsalz und dem Kuppler auf. Spezifische Beispiele für den Sensibilisator sind Hydroxybenzoesäure-Derivate, Fettsäureamide, Zinkstearate, α-Naphthylbenzylether, β-Naphthylbenzylether, β-Naphthoesäure-phenylester, α-Hydroxy-β-naphthoesäure-phenylester, β-Naphthol-(p-chlorobenzyl)ether, 1,4-Butadiol-p-methylphenylether, 1,4-Butadiol-p-ethylphenylether, 1,4-Butadiol-m-methylphenylether, 1,4-Phenoxy-2-(p-chlorphenoxy)ethan und p-Benzylphenyl. Diese Verbindungen weisen eine hohe Sensibilisierungswirkung zusammen mit einer hohen Wärmebeständigkeit auf und sind daher geeignet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung.

[0050] Es besteht keine spezielle Beschränkung in Bezug auf die Zugabemenge dieses Sensibilisators, geeignet ist jedoch eine Zugabe in einer Menge in dem Bereich von 1 bis 1000 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Diazoniumsalz. Dies ist deshalb so, weil dann, wenn die Zugabemenge des Sensibilisators innerhalb dieses Bereiches liegt, ein vorgegebener Sensibilisierungseffekt erzielt wird und ein kontrastreiches Bild mit einer hohen Dichte gebildet werden kann, ohne dass die relativen Mengen an Diazoniumsalzen und Kuppler abnehmen.

[0051] Um jedoch das Gleichgewicht zu verbessern, ist eine besser geeignete Zugabemenge des Sensibilisators 10 bis 1000 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Diazoniumsalz, wobei die optimale Zugabemenge in dem Bereich von 400 bis 800 Gew.-Teilen liegt.

[0052] Nachstehend wird die Wärmebeständigkeit des erfindungsgemäßen Diazoniumsalzes näher beschrieben. Zur Verbesserung der Lager- bzw. Haltbarkeitseigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums über lange Zeiträume hinweg, sodass sich keine Farbe entwickelt, bevor Wärme darauf einwirkt, ist es wünschenswert, dass das erfindungsgemäße Diazoniumsalz eine vorgegebene Wärmebeständigkeit aufweist. Es ist daher wünschenswert, dass das Diazoniumsalz eine vorgegebene thermische Zersetzungstemperatur aufweist, gemessen anhand einer Schmelz-Peaktemperatur durch einen thermischen Differential-Analysator (DTA).

[0053] Insbesondere ist es wünschenswert, dass dann, wenn man die thermische Zersetzungstemperatur als eine Exothermie-Peaktemperatur als Folge der thermischen Zersetzung definiert, diese Temperatur 70 °C oder höher ist, wenn beispielsweise eine 10 [mg]-Probe des Diazoniumsalzes an der Luft mit einer Geschwindigkeit von 10 °C/min erhitzt wird unter Verwendung eines DTA, um die Temperatur zu erhöhen. Dies ist deshalb so, weil dann, wenn das erfindungsgemäße Diazoniumsalz eine thermische Zersetzungstemperatur innerhalb dieses Bereiches hat, das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedium über vergleichsweise lange Zeiträume hinweg gelagert werden kann, bevor es Wärme ausgesetzt wird.

[0054] Eine besser geeignete thermische Zersetzungstemperatur des Diazoniumsalzes liegt innerhalb des Bereiches von 90 bis 180 °C und vorzugsweise von 115 bis 160 °C. Dies ist deshalb so, weil dann, wenn das erfindungsgemäße Diazoniumsalz eine thermische Zersetzungstemperatur innerhalb dieses Bereiches hat, das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedium über noch längere Zeiträume hinweg aufbewahrt (gelagert) werden kann, bevor es Wärme ausgesetzt wird, und dass dann, wenn es Wärme ausgesetzt wird, ein kontrastreiches Bild mit einer hohen Dichte bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur gebildet werden kann.

[0055] Nachstehend wird das Verfahren der Verwendung des erfindungsgemäßen Diazoniumsalzes in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium näher beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums, in dem dieses Diazoniumsalz verwendet wird, wird ebenfalls beschrieben, es ist jedoch klar, dass die Verwendung des erfindungsgemäßen Diazoniumsalzes nicht auf dieses Herstellungsverfahren beschränkt ist.

[1] Zuerst wird eine gemischte Lösung hergestellt aus dem erfindungsgemäßen Diazoniumsalz, einer vorher festgelegten Menge an Kapselöl und einer Isocyanat-Verbindung. Nach dem Mischen mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol, die getrennt hergestellt worden ist, wird Wasser zugegeben, sodass durch wässriges Emulgieren eine Emulsion entsteht.
[2] Dann wird weiteres Wasser zugegeben, um die Isocyanat-Verbindung, bei der es sich um ein Kapselwandmaterial handelt, vollständig reagieren zu lassen, sodass Mikrokapseln mit einem vorgegebenen Teilchendurchmesser entstehen, in denen das erfindungsgemäße Diazoniumsalz und das Kapselöl eingeschlossen sind.
[3] Die so erhaltenen Mikrokapseln werden mit einer vorgegebenen Menge Kuppler, basischer Verbindung und Sensibilisator gemischt, sodass man eine homogene gerührte Lösung erhält.
[4] Diese gerührte Lösung wird in Form eines Überzugs auf ein Papier oder ein anderes Substrat bis zu einer vorgegebenen Dicke aufgebracht und getrocknet, wobei man ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium erhält, in dem das erfindungsgemäße Diazoniumsalz verwendet wird.

[0056] In der **Fig.** 1 bezeichnet die Bezugsziffer **101** das Papier, die Ziffer **102** bezeichnet eine farbbildende Schicht, die Ziffer **103** bezeichnet die Mikrokapsel, die Ziffer **104** bezeichnet das Diazoniumsalz, die Ziffer **105** bezeichnet den Kuppler, die Ziffer **106** bezeichnet die basische Verbindung und die Ziffer **107** bezeichnet den Sensibilisator.

[0057] Wenn dieses wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedium erhitzt wird, um unter Verwendung eines Wärmekopfes ein vorgegebenes Bild zu erzeugen, schmilzt zuerst der Sensibilisator **107**, wodurch die Viskosität des Gesamtmediums herabgesetzt wird, sodass der Kuppler **105**, die basische Verbindung **106** und das Diazoniumsalz **104** der vorliegenden Erfindung leicht miteinander mischbar sind. Die Mischung aus dem Kuppler **105** und dem Diazoniumsalz **104** reagiert dann in der basischen Umgebung und es wird eine rote oder gelbe Farbe entwickelt.

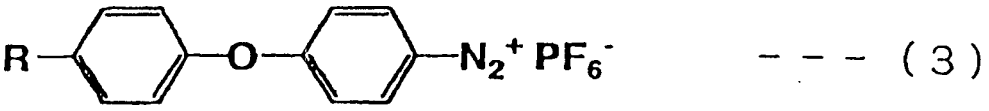
[0058] Wenn es nicht erwünscht ist, durch weiteres Erhitzen ein Bild zu erzeugen, um eine Fälschung zu verhindern, ist es zweckmäßig, das Diazoniumsalz, das ohne Erhitzen nicht gefärbt wird, zu zersetzen, indem man es ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von 250 bis 380 [nm] aussetzt unter Verwendung einer UV-Licht-Bestrahlungsvorrichtung. Wenn dies der Fall ist, kann das Diazoniumsalz nicht mehr mit dem Kuppler reagieren unter Entwicklung einer Farbe, selbst wenn es erneut erhitzt wird.

[0059] Der Grund dafür, warum der UV-Licht-Wellenlängenbereich 250 bis 380 [nm] beträgt, ist der, dass ultraviolettes Licht mit dieser Wellenlänge nicht-umgesetztes Diazoniumsalz allein ausreichend zersetzt und es ist auch vergleichsweise sicher.

[0060] Nachstehend werden einige bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben. Es ist natürlich klar, dass in der nachfolgenden Beschreibung die verwendeten Materialien, die zahlenmäßigen Bedingungen, wie z.B. die Mengen, die Behandlungstemperaturen und die Behandlungszeiten sowie die Behandlungsverfahren nur beispielhaft angegeben sind und nicht so zu verstehen sind, dass der Bereich der vorliegenden Erfindung darauf beschränkt ist.

Erste Ausführungsform

[0061] Das Diazoniumsalz der ersten Ausführungsform, dargestellt durch die nachstehend angegebene allgemeine Formel (3) ist 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat, in dem R für die n-Butylgruppe ($CH_3(CH_2)3^-$) steht:



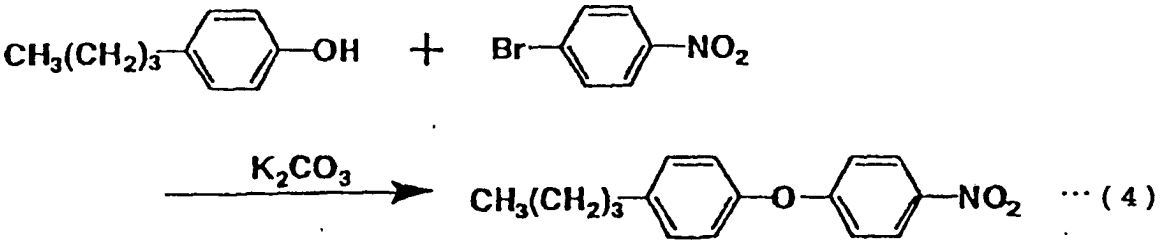
---

(3)

[0062] Nachstehend wird ein Verfahren zum Synthetisieren des Diazoniumsalzes dieser Ausführungsform beschrieben.

[1] Synthese von 4-Nitro-4'-n-butyldiphenylether

[0063] Zuerst wurde der 4-Nitro-4'-n-butyldiphenylether nach der folgenden Reaktion, dargestellt durch die folgende Reaktionsgleichung (4), synthetisiert:



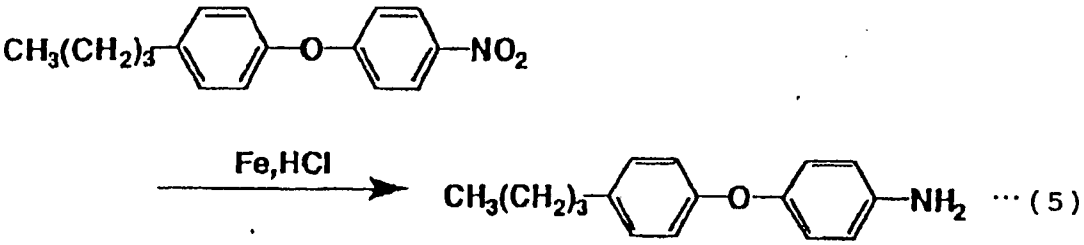
(4)

[0064] 18,6 [g] n-Butylphenol, 25,0 [g] p-Bromnitrobenzol und 17,2 [g] Kaliumcarbonat wurden zu 41 [ml] Dimethylformamid zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren 12 h lang bei 140 °C reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf Raumtemperatur wurde sie in 200 [ml] Wasser von Umgebungstemperatur gegossen und die Mischung wurde zweimal mit 100 [ml] Ethylacetat extrahiert. Die Extraktionslösung (d.h. die Ethylacetat-Lösung) wurden mit Wasser gewaschen und durch Eindampfen des Ethylacetats als Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeengt.

[0065] Das Einengen der Extraktionslösung wurde fortgesetzt, bis fast keine weitere Verdampfung von Ethylacetat mehr auftrat (d.h. nahezu kein Ethylacetat mehr in der Extraktionslösung verblieben war). Die eingeengte Lösung wurde dann einer Chromatographie an einer Silicagel-Kolonne unterworfen unter Verwendung von n-Hexan als Eluierungsmittel und man erhielt dadurch 4-Nitro-4'-n-butyldiphenylether in einer Ausbeute von 30,2 [g].

[2] Synthese von 4-Amino-4'-n-butyldiphenylether

[0066] Der 4-Amino-4'-n-butyldiphenylether wurde unter Anwendung der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (5) synthetisiert:



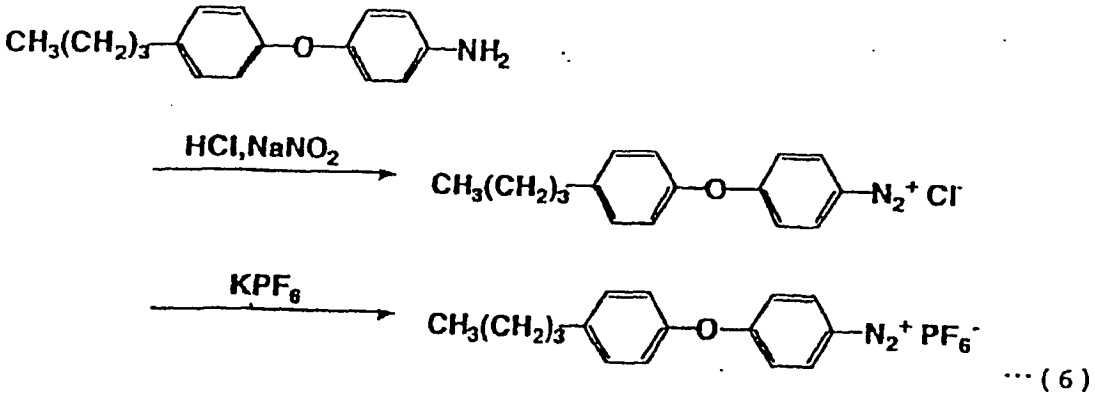
(5)

[0067] 10 [ml] konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (35[Gew.-%], dies gilt auch nachstehend), 20 [g] Eisen-Pulver und 45 [ml] Wasser wurden zu 300 [ml] Dimethylformamid zugegeben, die Mischung wurde 1 h lang bei 95 °C gerührt, dann wurden 30,2 [g] 4-Nitro-4'-n-butyldiphenylether zugegeben und die Mischung wurde bei 95 °C unter Rühren 30 min lang reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf Raumtemperatur wurde diese unter Verwendung von Filterpapier filtriert und das Filtrat wurde durch Verdampfen des Dimethylformamids als Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeengt. Das Einengen des Filtrats wurde fortgesetzt, bis praktisch keine weitere Verdampfung von Dimethylformamid mehr auftrat (d.h. bis praktisch kein weiteres Dimethylformamid mehr in dem Filtrat verblieben war). Das eingeengte Filtrat wurde in 200 [ml] Wasser gegossen und die Mischung wurde mit 200 [ml] Ethylacetat extrahiert. Die Extraktionslösung (d.h. die Ethylacetat-Lösung) wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und die Extraktionslösung wurde durch Verdampfen des Ethylacetats als Lösungsmittel eingeengt. Das Einengen der Extraktionslösung wurde. fortgesetzt, bis praktisch keine weitere Verdampfung von Ethylacetat mehr auftrat (d.h. bis praktisch kein weiteres Ethylacetat mehr in der Extraktionslösung verblieben war). Die ausgeschiedenen Kristalle wurden unter Verwendung von Filterpapier abfiltriert, mit einer geringen Menge Ethylacetat gewaschen und getrocknet, wobei

man 4-Amino-4'-n-butyldiphenylether in einer Ausbeute von 25,4 [g] erhielt.

[3] Synthese von 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat

[0068] Schließlich wurde 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat unter Anwendung der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (6) synthetisiert:

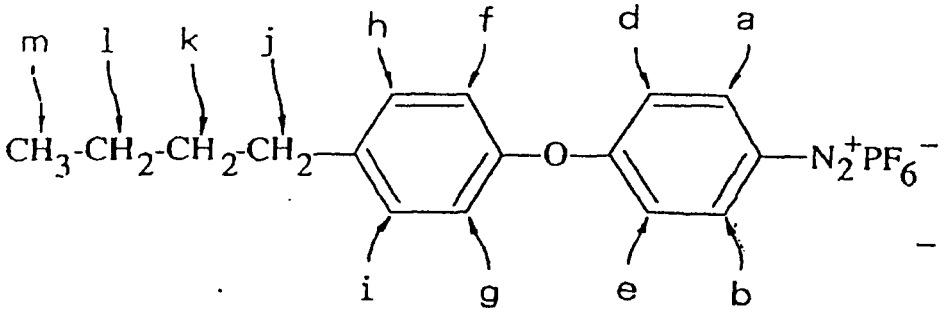


... (6)

[0069] 25,4 [g] 4-Amino-4'-n-butyldiphenylether wurde in 425 [ml] Methanol gelöst und nach dem Zutropfen von 69,1 [g] konzentrierter Chlorwasserstoffsäure wurden 18,8 [g] einer 38 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumsulfit unter Eiskühlung zugetropft und die Diazotierungsreaktion wurde durchgeführt durch Erhöhung der Temperatur auf 5 °C und Rühren für 30 min. Danach wurden 29,3 [g] Kaliumhexafluorphosphat zu der Reaktionsflüssigkeit zugegeben und die Mischung wurde 2 h lang bei 5 °C gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden unter Verwendung von Filterpapier abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat in einer Ausbeute von 28,2 [g] erhielt.

[0070] Auf diese Weise wurde 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat synthetisiert.

[0071] Nachstehend werden die ^{1}H NMR-Messergebnisse dieses Diazoniumsalzes unter Bezugnahme auf die nachstehende Formel (7) beschrieben. Zur Durchführung der ^{1}H NMR-Messungen wurde eine NMR-Apparatur verwendet, bei der es sich um eine solche vom Typ Gemini 300, hergestellt von der Firma Varian, handelte. Zur Herstellung einer Probe für die ^{1}H NMR-Messung wurden 10 [mg] des Diazoniumsalzes in 0,5 [ml] schwerem Chloroform gelöst:



--- (7)

[0072] Das erhaltene NMR-Spektrum zeigt ein Dublett mit einem Peakflächen Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 8,41, ein Dublett mit mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert um eine chemische Verschiebungs-Position von δ = 7,26, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 7,16, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 7,00, ein Triplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 2,64, ein Multiplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 1,61, ein Multiplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 1,37, und ein Triplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 3, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 0,95.

[0073] Diese Peaks werden durch die Protonen hervorgerufen, die in dem in der obigen Formel (7) dargestellten 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat enthalten sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 8,41 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf die beiden Protonen, die als a und b be-

zeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,26 zentrierten Peaks sind auf die zwei Protonen zurückzuführen, die als d und e bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,16 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf die beiden Protonen, die mit f und g bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,00 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf die beiden Protonen, die mit h und i bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 2,64 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit j bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 1,61 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit k bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 1,37 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit l bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 0,95 zentrierten Peaks sind auf die drei Protonen zurückzuführen, die mit m bezeichnet sind. Dies bestätigt, dass das Diazoniumsalz, das synthetisiert wurde, die gewünschte Substanz 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat war.

[0074] Nachstehend werden Farbbildungseigenschaften von 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (in einigen Fällen nachstehend als "Diazoniumsalz I" bezeichnet) unter Bezugnahme auf die **Fig.** 2 beschrieben. Die **Fig.** 2 zeigt ein Absorptionspektrum, bei dem die vertikale Achse die optische Absorption (willkürliche Einheiten) angibt und die horizontale Achse die Wellenlänge [nm] angibt.

[0075] Nach dem Auflösen des Diazoniumsalzes I in Dimethylsulfoxid und nach der Zugabe von Naphthol AS als Kuppler und von Triphenylguanidin als basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung wurde eine purpurrote Färbung (Farbe) gebildet. Die Kurve A zeigt das Absorptionsspektrum der Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion des Diazoniumsalzes I mit Naphthol AS. Wenn man den Bereich der sichtbaren Wellenlängen von 380 [nm] aufwärts betrachtet, zeigt die Kurve A eine Absorption von etwa 0,35 bei den Wellenlängen 380 [nm] und 450 [nm], und eine Absorption von etwa 0 bei einer Wellenlänge von 600 [nm].

[0076] In der Kurve A trat in dem Bereich zwischen den Wellenlängen 380 und 450 [nm] ein kleiner Absorptionspeak mit einem Wert von weniger als 0,4 auf, der in einer Wellenlängen-Position von 410 bis 420 [nm] zentriert war, und in dem Bereich zwischen den Wellenlängen 450 und 600 [nm] zeigte sich ein Absorptionspeak mit einem Wert von etwa 0,85, der um eine Wellenlängen-Position von 520 bis 530 [nm] zentriert war.

[0077] Aus dem Umstand, dass in dem Wellenlängenbereich von 450 bis 600 [nm] Peaks gebildet wurden, ist zu ersehen, warum die Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion eine purpurrote Färbung aufweist.

[0078] Wenn das Diazoniumsalz I in Dimethylsulfoxid gelöst wurde und Naphthol AS-G als Kuppler und Triphenylguanidin als basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben wurden, wurde eine gelbe Färbung (Farbe) gebildet.

[0079] Die Kurve B in der **Fig.** 2 stellt das Absorptionsspektrum der Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion des Diazoniumsalzes I mit Naphthol AS-G dar. Die Kurve B zeigt eine Absorption von etwa 0,60 bei einer Wellenlänge von 350 [nm] und eine Absorption von etwa 0 bei einer Wellenlänge von 490 [nm]. Es trat ein Absorptionspeak von etwa 1,2 in dem Wellenlängenbereich von 350 bis 490 [nm] auf.

[0080] Aus dem Umstand, dass ein Peak in dem Wellenlängenbereich von 350 bis 490 [nm] gebildet wird, kann ersehen werden, warum die Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion eine gelbe Färbung aufweist.

[0081] Nach dem Auflösen des Diazoniumsalzes I in Dimethylsulfoxid wurde die Dimethylsulfoxid-Lösung mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von etwa 350 [nm] bestrahlt. Naphthol AS und eine basische Verbindung wurden zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben, es wurde jedoch keine Färbung gebildet. Nach dem Bestrahlen mit ultraviolettem Licht wurden außerdem Naphthol AS-G und eine basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben, es trat jedoch keine Färbung auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Diazoniumsalz I durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zersetzt wurde und seine Reaktionsfähigkeit mit Naphthol AS oder Naphthol AS-G verloren hatte. Die Kurve C in der **Fig.** 2 stellt das Absorptionsspektrum einer Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes I vor der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht dar und die Kurve D in der **Fig.** 2 zeigt das Absorptionspektrum einer Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes I nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

[0082] Aus einem Vergleich der Kurven C und D ergibt sich, dass das Diazoniumsalz I sich nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zersetzt hatte. Das heißt mit anderen Worten, während ein Absorptionspeak von etwa 0,5, zentriert bei einer Wellenlänge von 300 [nm] in der Kurve C auftritt, findet sich kein derartiger Peak in der Kurve D.

[0083] Das Diazoniumsalz I färbt sich daher purpurrot, wenn es mit Naphthol AS reagiert und nimmt eine gelbe Farbe an, wenn es mit Naphthol AS-G reagiert. Durch Kombinieren von Naphthol AS und Naphthol AS-G in einem geeigneten Mengenverhältnis und durch Verwendung der Kombination als Kuppler kann das Diazoniumsalz I zum Entwickeln einer roten Fabe, einer orangen Farbe, einer rosa Farbe (Pinkfarbe) oder dgl. gebracht werden (nachstehend ist der Ausdruck rote Farben ein allgemeiner Ausdruck für eine rote Farbe, eine orange Farbe, eine rosa Farbe oder dgl.). Das 4-Diazo-4'-n-butyldiphenyletherhexafluorphsphat (Diazoniumsalz I) ist daher geeignet als Diazoniumsalz für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, das rote Farben entwickelt. Darüber hinaus kann, da das Diazoniumsalt I durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht zersetzt wird, sodass es seine Reaktionsfähigkeit mit Naphthol AS oder Naphthol AS-G verliert, ein Bild auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium, in dem 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (Diazoniumsalz I) als Diazoniumsalz verwendet wird, auf diese Weise fixiert werden.

[0084] Nachstehend werden die Ergebnisse der Versuche in Bezug auf die Löslichkeit eines 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphats (Diazoniumsalz I) in einem Kapselöl beschrieben.

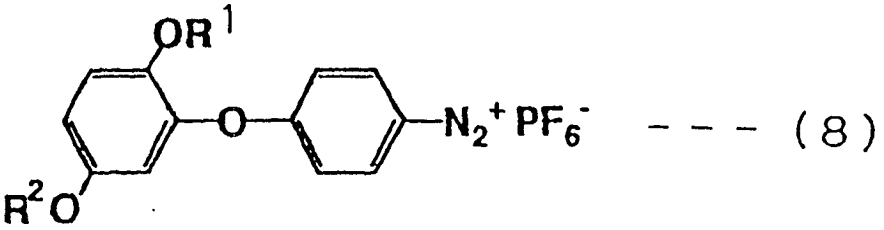
[0085] Die Löslichkeit des Diazoniumsalzes I betrug 8 [g] pro 100 [g] Dibutylphthalat und 12 [g] pro 100 [g] Trikresylphosphat. Wenn man berücksichtigt, dass die Löslichkeit von 4-Diazodiphenyletherhexafluorphosphat oder von 4-Diazo-4'-methyldiphenyletherhexafluorphosphat, die konventionellen Diazoniumsalze für die Entwicklung roter Farben in 100 [g] Dibutylphthalat oder 100 [g] Trikresylphosphat sind, nicht höher als 1,0 [g] ist, so ist klar, dass das Diazoniumsalz I eine hohe Löslichkeit in Dibutylphthalat und Trikresylphosphat aufweist.

[0086] Da das erfindungsgemäße Diazoniumsalz I eine hohe Löslichkeit in Dibutylphthalat und Trikresylphosphat als Kapselöle aufweist, ist daher 4-Diazo-4'-n-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (Diazoniumsalz I) für die Verwendung als Diazoniumsalz in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium geeignet, in dem das Diazoniumsalz in Mikrokapseln eingeschlossen ist.

[0087] Danach wurde die thermische Zersetzungstemperatur des Diazoniumsalzes der ersten Ausführungsform gemessen. Unter Verwendung eines DTA, eines thermischen Analysators DT-30 der Firma Shimadzu Seisakusho, wurden 10 [mg] des Diazoniumsalzes der Ausführungsform erhitzt, sodass der Temperaturanstieg 10 °C/min betrug, und der Exothermie-Peak wurde gemessen als thermische Zersetzungstemperatur. Als Ergebnis wurde ein hoher Wert von 106 °C erhalten.

Zweite Ausführungsform

[0088] Das Diazoniumsalz der zweiten Ausführungsform, dargestellt durch die nachstehend angegebene allgemeine Formel (8) ist 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorphosphat, worin R^1 und R^2 n-Butyl-Gruppen ($CH_3(CH_2)_3^-$) darstellen:

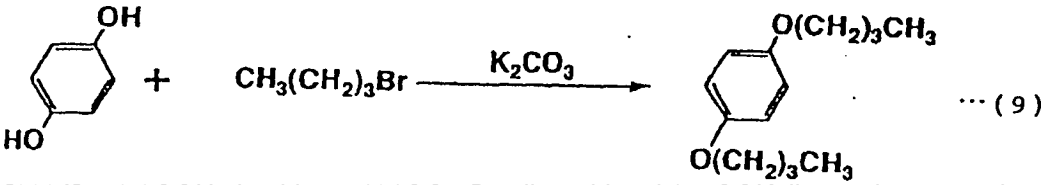


--- (8)

[0089] Nachstehend wird ein Verfahren zum Synthetisieren des Diazoniumsalzes dieser Ausführungsform beschrieben.

[1] Synthese von 1,4-Di-n-butoxybenzol

[0090] Zuerst wurde 1,4-Di-n-butoxybenzol nach der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (9) synthetisiert:



... (9)

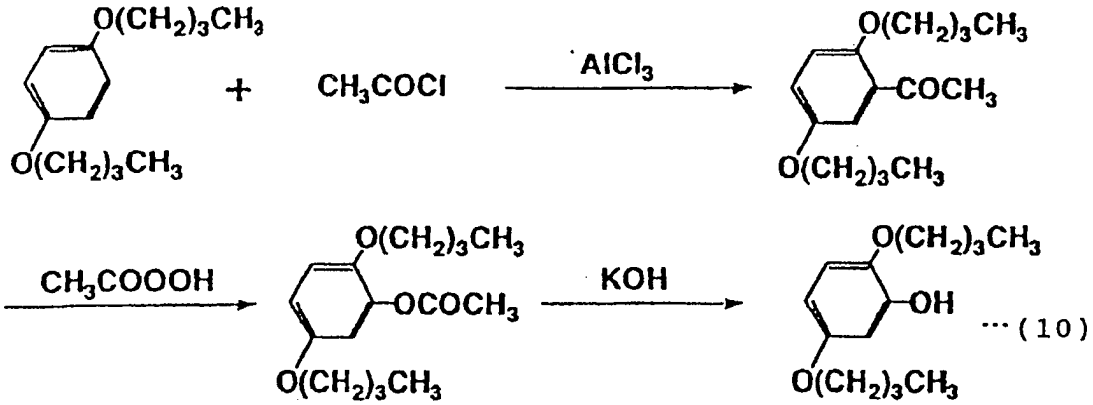
[0091] 50,0 [g] Hydrochinon, 131 [g] n-Butylbromid und 145 [g] Kaliumcarbonat wurden zu 300 [ml] Dimethyl-

formamid zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren bei 130 °C 4 h reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf Raumtemperatur wurde sie in 1500 [ml] Wasser von Umgebungstemperatur gegossen und die Mischung wurde dreimal mit 300 [ml] Ethylacetat extrahiert. Die Extraktionslösung (d.h. die Ethylacetat-Lösung) wurde mit Wasser gewaschen und durch Verdampfen des Ethylacetats als Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeengt.

[0092] Das Einengen des Extraktionslösung wurde fortgesetzt, bis nahezu keine weitere Verdampfung von Ethylacetat mehr auftrat (d.h. nahezu kein weiteres Ethylacetat zurückgeblieben war). Die eingeengte Lösung wurde dann einer Chromatographie an einer Silicagel-Kolonne unterworfen unter Verwendung von n-Hexan als Eluierungsmittel und man erhielt dadurch 1,4-Di-n-butoxybenzol in einer Ausbeute von 70,5 [g].

[2] Synthese von 2,5-Di-n-butoxyphenol

[0093] 2,5-Di-n-butoxyphenol wurde nach der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (10) synthetisiert:



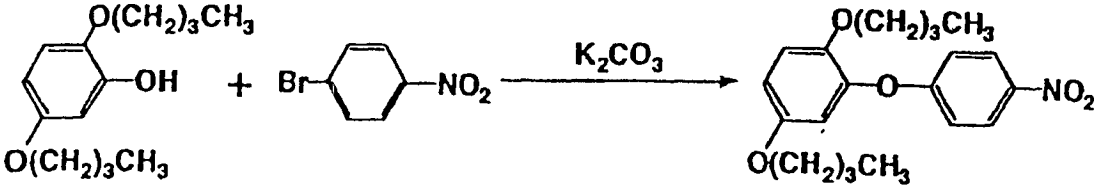
[0094] 77 [ml] Acetylchlorid wurden zu 70,3 [g] 1,4-Di-n-butoxybenzol zugegeben, es wurden 50,7 [g] Aluminumchlorid unter Kühlen mit Eis zugegeben und die Reaktion wurde durchgeführt, während 1 h lang bei –5 °C gerührt wurde. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in 1000 [ml] Wasser gegossen und zweimal mit 500 [ml] Methylenchlorid extrahiert. Die Extraktionslösung (d.h. die Methylenchlorid-Lösung) wurde mit Wasser gewaschen und durch Verdampfen des Methylenchlorids als Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeengt. Das Einengen der Extraktionslösung wurde fortgesetzt, bis nahezu kein weiteres Methylenchlorid verblieben war. Die eingeengte Extraktionslösung wurde dann einer Chromatographie an einer Silicagel-Kolonne unterworfen unter Verwendung einer Mischung von n-Hexan und Ethylacetat (im Volumenverhältnis n-Hexan : Ethylacetat = 30 : 1) als Eluierungsmittel und man erhielt dadurch 2-Acetyl-1,4-di-n-butoxybenzol in einer Ausbeute von 77,2 [g].

[0095] Danach wurden 67,1 [g] 2-Acetyl-1,4-di-n-butoxybenzol zu 54 [ml] Ethylacetat zugegeben, es wurden 83 [ml] 40 gew.-%ige Peressigsäure bei 40 °C zugetropft und die Reaktion wurde unter Rühren bei 40 °C 18 h durchgeführt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in 700 [ml] Wasser von Raumtemperatur gegossen und zweimal mit 300 [ml] Ethylacetat extrahiert. Das Extraktionslösungsmittel (d.h. die Ethylacetat-Lösung) wurde mit Wasser gewaschen und durch Verdampfen des Ethylacetat-Lösungsmittels unter vermindertem Druck eingeengt. Das Einengen der Extraktionslösung wurde fortgesetzt, bis nahezu keine weitere Verdampfung von Ethylacetat mehr auftrat (d.h. nahe kein weiteres Ethylacetat mehr in Extraktionslösung verblieben war). Anschließend wurden die ausgefallenen Kristalle durch Verwendung von Filterpapier abfiltriert, mit einer geringen Menge Ethylacetat gewaschen und getrocknet, wobei man 53,0 [g] 2-Acetoxy-1,4-di-n-butoxybenzol erhielt.

[0096] 23 [ml] Ethanol, 51,1 [g] Kaliumhydroxid und 53,0 [g] 2-Acetoxy-1,4-di-n-butoxybenzol wurden zu 255 [ml] Wasser zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren 1 h bei 80 °C reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit wurde diese neutralisiert und zweimal mit 200 [ml] Ethylacetat extrahiert. Die Extraktionslösung (d.h. die Ethylacetat-Lösung) wurde mit Wasser gewaschen und durch Verdampfen des Ethylacetat-Lösungsmittels unter vermindertem Druck eingeengt. Das Einengen der Extraktionslösung wurde fortgesetzt, bis praktisch keine weitere Verdampfung von Ethylacetat mehr auftrat (d.h. bis praktisch kein weiteres Ethylacetat in der Extraktionslösung verblieben war). Die ausgefallenen Kristalle wurden unter Verwendung von Filterpapier abfiltriert, mit einer geringen Menge Ethylacetat gewaschen und getrocknet, wobei man 35,1 [g] 2,5-Di-n-butoxyphenol erhielt.

[3] Synthese von 4-Nitro-2',5'-di-n-butoxydiphenylether

[0097] Anschließend wurde 4-Nitro-2',5'-di-n-butoxydiphenylether nach der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (11) synthetisiert:

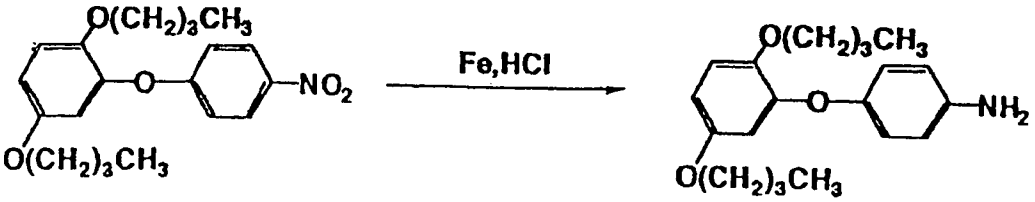


...(11)

[0098] 20,0 [g] 2,5-Di-n-butoxyphenyl, 17,0 [g] p-Bromonitrobenzol und 11,6 [g] Kaliumcarbonat wurden zu 28 [ml] Dimethylformamid zugegeben und die Reaktion wurde unter Rühren 12 h lang bei 140 °C durchgeführt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf Raumtemperatur wurde diese in 1500 [ml] Wasser von Umgebungstemperatur gegossen und die Mischung wurde zweimal mit 100 [ml] Ethylacetat extrahiert. Die Extraktionslösung (d.h. die Ethylacetat-Lösung) wurde mit Wasser gewaschen und eingeengt durch Verdampfen des Ethylacetats als Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Das Einengen der Extraktionslösung wurde fortgesetzt, bis praktisch keine weitere Verdampfung von Ethylacetat mehr auftrat (d.h. bis nahezu kein weiteres Ethylacetat in der Extraktionslösung verblieben war). Die eingeengte Lösung wurde dann einer Chromatographie an einer Silicagel-Kolonne unterworfen unter Verwendung von n-Hexan als Eluierungsmittel und dadurch wurden 24,7 [g] 4-Nitro-2',5'-di-n-butoxyphenylether erhalten.

[4] Synthese von 4-Amino-2',5'-di-n-butoxydiphenylether

[0099] Danach wurde 4-Amino-2',5'-di-n-butoxydiphenylether nach der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (12) synthetisiert:

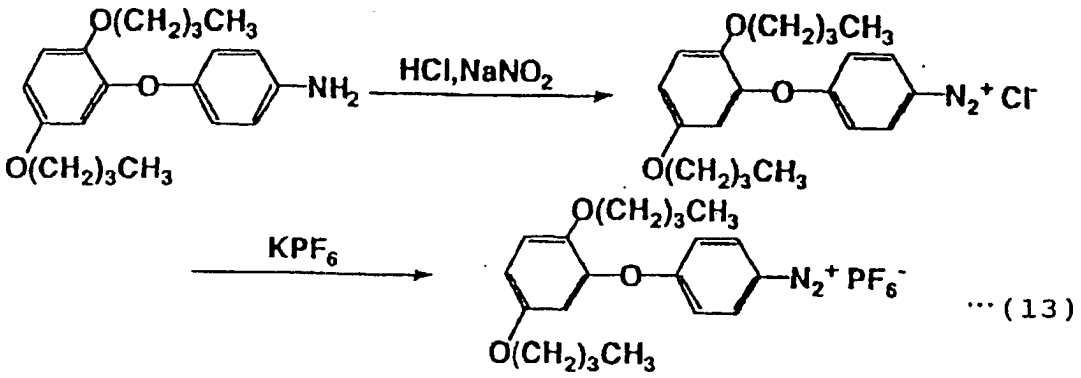


...(12)

[0100] 6,2 [ml] konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, 12,4 [g] Eisenpulver und 28 [ml] Wasser wurden zu 186 [ml] Dimethylformamid zugegeben, die Mischung wurde 1 h lang bei 95 °C gerührt und dann wurden 24,7 (g] 4-Nitro-2',5'-di-n-butoxydiphenylether zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren 30 min lang bei 95 °C reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf Raumtemperatur wurde sie unter Verwendung von Filterpapier filtriert und das Filtrat wurde durch Verdampfen des Dimethylformamids als Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeengt. Das Einengen des Filtrats wurde fortgesetzt, bis praktisch keine weitere Verdampfung von Dimethylformamid mehr auftrat (d.h. bis praktisch kein weiteres Dimethylformamid in der Extraktionslösung verblieben war). Das eingeengte Filtrat wurde in 200 [ml] Wasser gegossen und die Mischung wurde mit 200 [ml] Ethylacetat extrahiert. Die Extraktionslösung (d.h. die Ethylacetat-Lösung) wurde mit Wasser gewaschen und die Extraktionslösung wurde durch Verdampfen des Ethylacetat-Lösungsmittels eingeengt. Das Einengen der Extraktionslösung wurde fortgesetzt, bis praktisch keine weitere Verdampfung von Ethylacetat mehr auftrat (d.h. bis praktisch kein weiteres Ethylacetat in der Extraktionslösung verblieben war). Die eingeengte Lösung wurde dann einer Chromatographie an einer Silicagel-Kolonne unterworfen unter Verwendung einer Mischung von n-Hexan und Ethylacetat (Volumenverhältnis n-Hexan : Ethylacetat = 4 : 1) als Eluierungsmittel und man erhielt dadurch 4-Amino-2',5'-di-n-butoxydiphenylether in einer Ausbeute von 19,5 [g].

[5] Synthese von 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorghosphat

[0101] Schließlich wurde 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorphosphat nach der folgenden Reaktionsgleichung (13) synthetisiert:



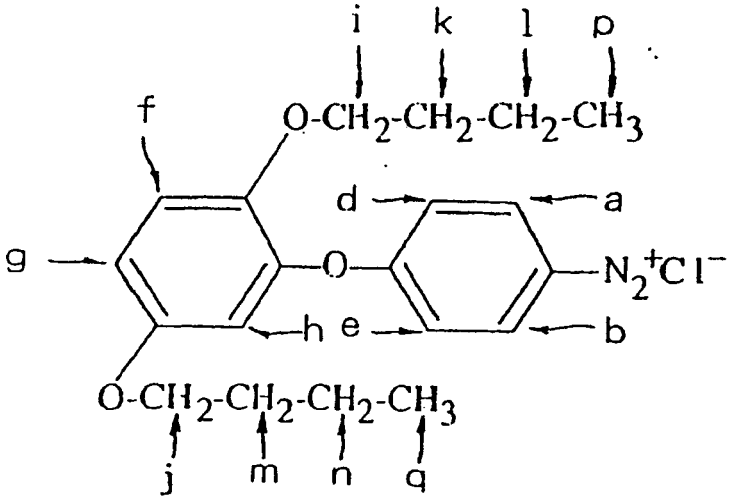
…(13)

[0102] 19,5 [g] 4-Amino-2',5'-di-n-butoxydiphenylether wurden in 240 [ml] Methanol gelöst und nach dem Zutropfen von 39,0 [g] konzentrierter Chlorwasserstoffsäure wurden 10,5 [g] einer 38 gew.-%igen wässrigen Natriumsulfit-Lösung zugetropft, während mit Eis gekühlt wurde, und es wurde eine Diazotierungsreaktion durchgeführt durch Erhöhung der Temperatur unter Rühren für 30 min auf 5 °C. Danach wurden 16,6 [g] Kaliumhexafluorphosphat zu der Reaktionsflüssigkeit zugegeben und die Mischung wurde 2 h lang bei 5 °C gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden unter Verwendung von Filterpapier abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorphosphat in einer Ausbeute von 15,8 [g] erhielt.

[0103] Auf diese Weise wurde 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorphosphat synthetisiert.

[0104] Nachstehend werden die ^{1}H NMR-Messungen dieses Diazoniumsalzes unter Bezugnahme auf die nachstehend angegebe Formel (14) beschrieben.

[0105] Zur Durchführung der ^{1}H NMR-Messungen wurde eine NMR-Apparatur vom Typ Gemini 300, hergestellt von der Firma Varian, verwendet. Zur Herstellung einer Probe für die ^{1}H NMR-Messung wurden 0,5 [g] des Diazoniumsalzes in 0,5 [ml] schwerem Chloroform gelöst.



---(14)

[0106] Das erhaltene NMR-Spektrum zeigte ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 8,28, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 7,14, Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 1, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 6,94, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 1, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 6,80, ein Singulett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 1, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 6,71, ein Multiplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 4, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 3,98, ein Multiplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 1,77, ein Multiplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 4, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 1,51, ein Multiplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 1,17, ein Triplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 3, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 0,97, und ein Triplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 3, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 0,80.

[0107] Diese Peaks werden hervorgerufen durch Protonen, die in 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorphosphat der oben angegebenen Formel (14) enthalten sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 8,28 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf die beiden Protonen, die mit a und b bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,14 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf die beiden Protonen, die mit d und e bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 6,94 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf das mit f bezeichnet Proton. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 6,80 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf das mit g bezeichnet Proton. Der in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 6,71 zentrierte Peak ist auf das mit h bezeichnete Proton zurückzuführen. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 3,98 zentrierten Peaks sind auf die vier Protonen zurückzuführen, die mit i und j bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 1,77 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit k bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 1,51 zentrierten Peaks sind auf vier Protonen zurückzuführen, die mit l und m bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 1,17 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit n bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 0,97 zentrierten Peaks sind auf die drei Protonen zurückzuführen, die mit p bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 0,80 zentrierten Peaks sind auf die drei Protonen zurückzuführen, die mit q bezeichnet sind.

[0108] Dies bestätigt, dass das Diazoniumsalz, das synthetisiert worden war, die gewünschte Substanz 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorphosphat war.

[0109] Nachstehend werden die Farbbildungseigenschaften von 4-Diazo-2',5'-di-nbutoxydiphenyletherhexafluorphosphat (in einigen Fällen nachstehend als "Diazoniumsalz II" bezeichnet) unter Bezugnahme auf die **Fig.** 3 beschrieben.

[0110] Nach dem Auflösen des Diazoniumsalzes II in Dimethylsulfoxid und nach der Zugabe von Naphthol AS als Kuppler und von Triphenylguanidin als basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung wurde eine purpurrote Färbung erhalten. Die Kurve A in der **Fig.** 3 zeigt das Absorptionsspektrum der Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion des Diazoniumsalzes II mit Naphthol AS. Die Kurve A in der **Fig.** 3 zeigt die gleiche Variation wie die Kurve A in der **Fig.** 2, die für den Fall der ersten Ausführungsform beschrieben worden ist. Aus dieser Variation ist zu ersehen, warum die Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion eine purpurrote Färbung aufweist.

[0111] Wenn das Diazoniumsalz II in Dimethylsulfoxid gelöst wurde und Naphthol AS-G als Kuppler und Triphenylguanidin als basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben wurden, entstand eine gelbe Färbung. Die Kurve B in der **Fig.** 3 stellt das Absorptionsspektrum der Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion des Diazoniumsalzes II mit Naphthol AS-G dar. Aus dieser Variation ist zu erkennen, warum die Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion eine gelbe Färbung aufweist.

[0112] Nach dem Auflösen des Diazoniumsalzes II in Dimethylsulfoxid wurde die Dimethylsulfoxid-Lösung mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von etwa 350 [nm] bestrahlt. Naphthol AS und eine basische Verbindung wurden zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben, es entstand jedoch keine Färbung. Nach dem Bestrahlen mit ultraviolettem Licht wurden Naphthol AS-G und eine basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben, es entstand jedoch keine Färbung. Dies ist auf den Umstand zurückzuführen, dass das Diazoniumsalz II durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht zersetzt wurde und seine Reaktionsfähigkeit mit Naphthol AS oder Naphthol AS-G verlor. Die Kurve C in der **Fig.** 3 zeigt das Absorptionsspektrum einer Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes II vor der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und die Kurve D in der **Fig.** 3 zeigt das Absorptionsspektrum einer Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes II nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Aus dem Vergleich der Kurven C und D geht hervor, dass das Diazoniumsalz II sich nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zersetzt hatte wie im Falle der ersten Ausführungsform.

[0113] Das Diazoniumsalz II entwickelt somit eine purpurrote Farbe, wenn es mit Naphthol AS reagiert, und es entwickelt eine gelbe Farbe, wenn es mit Naphthol AS-G reagiert. Durch Kombinieren von Naphthol AS und Naphthol AS-G in einem geeigneten Mengenverhältnis und unter Verwendung der Kombination als Kuppler kann das Diazoniumsalz II dazu veranlasst werden, rote Farben, wie z.B. orange, rote oder rosa Farben zu bilden. Das 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorphosphat (Diazoniumsalz II) ist daher geeignet als Diazoniumsalz für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, das eine rote Farbe entwickelt. Darüber hinaus kann, da das Diazoniumsalz II durch Bestrahlung mit ultravioletem Licht zersetzt wird, sodass es seine Reaktionsfähigkeit mit Naphthol AS oder Naphthol AS-G verliert, ein Bild auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium, in dem 4-Diazo-2',5'-di-nbutoxydiphenyletherhexafluorphosphat (Diazoniumsalz II) als Di-

azoniumsalz verwendet wird, fixiert werden.

[0114] Nachstehend werden die Ergebnisse der Versuche in Bezug auf die Löslichkeit von 4-Diazo-2',5'-di-n-butoxydiphenyletherhexafluorphosphat (Diazoniumsalz II) in einem Kapselöl beschrieben.

[0115] Die Löslichkeit des Diazoniumsales II betrug mindestens 20 [g] pro 100 [g] Dibutylphthalat oder pro 100 [g] Trikresylphosphat. Wenn man berücksichtigt, dass die Löslichkeit von 4-Diazodiphenyletherhexafluorphosphat in 100 [g] Dibutylphthalat oder 100 [g] Trikresylphosphat nicht höher als 0,5 [g] ist und die Löslichkeit von 4-Diazo-4'-methyldiphenyletherhexafluorphosphat in 100 [g] Dibutylphthalat oder 100 [g] Trikresylphosphat nicht höher als 1,0 [g] ist, ist klar, dass das Diazoniumsalt II eine hohe Löslichkeit in Dibutylphthalat und Trikresylphosphat hat.

[0116] Da das Diazoniumsalt II der vorliegenden Erfindung eine hohe Löslichkeit in Dibutylphthalat und Trikresylphosphat als Kapselöle hat, ist daher 4-Diazo-2',5'-di-nbutoxydiphenyletherhexafluorphosphat (das Diazoniumsalz II) geeignet für die Verwendung als Diazoniumsalz in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium, in dem das Diazoniumsalz in Mikrokapseln eingeschlossen ist.

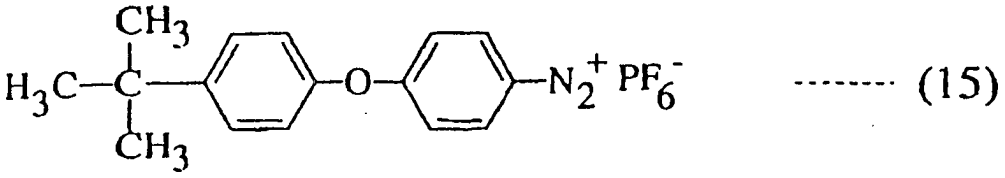
[0117] Es ist klar, dass die vorliegende Erfindung keineswegs auf die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen beschränkt ist. Beispielsweise wurden die oben genannten Ausführungsformen beschrieben für den Fall, dass das Diazoniumsalt ein Hexafluorphosphat ist (d.h. für ein Diazoniumsalz, in dem das komplementäre Anion Hexafluorphosphat ist), das Diazoniumsalz kann aber auch ein Tetrafluorborat sein (d.h. ein Diazoniumsalz, in dem das komplementäre Anion Tetrafluorborat ist) oder es kann ein Tetraphenylborat sein (d.h. ein Diazoniumsalz, in dem das komplementäre Anion Tetraphenylborat ist). Um ein Diazoniumsalz zu synthetisieren, bei dem es sich um ein Tetrafluorborat handelt, kann Kaliumtetrafluorborat oder Natriumtetrafluorborat anstelle von Kaliumhexafluorphosphat in der Endstufe der Synthese verwendet werden, und um ein Diazoniumsalz zu synthetisieren, bei dem es sich um ein Tetraphenylborat handelt, kann Natriumtetraphenylborat anstelle von Kaliumhexafluorophosphat in der Endstufe der Synthese verwendet werden.

[0118] Außerdem ist bei der Reaktion mit dem Diazoniumsalz der Kuppler nicht beschränkt auf Naphthol AS zur Bildung einer purpurroten Farbe und er ist auch nicht beschränkt auf Naphthol AS-G zur Bildung einer gelben Färbung.

[0119] Nachstehend wird die thermische Zersetzungstemperatur des Diazoniumsalzes II gemäß der zweiten Ausführungsform beschrieben. Wenn ein Exothermiepeak als Folge einer thermischen Zersetzung unter Verwendung eines DTA unter den gleichen Bedingungen wie bei der ersten Ausführungsform gemessen wurde, so wurde ein Wert von etwa 76 °C erhalten.

Dritte Ausführungsform

[0120] Das Diazoniumsalz der dritten Ausführungsform, dargestellt durch die nachstehend angegebene Formel (15) ist ein 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat, in dem R eine t-Butylgruppe darstellt:

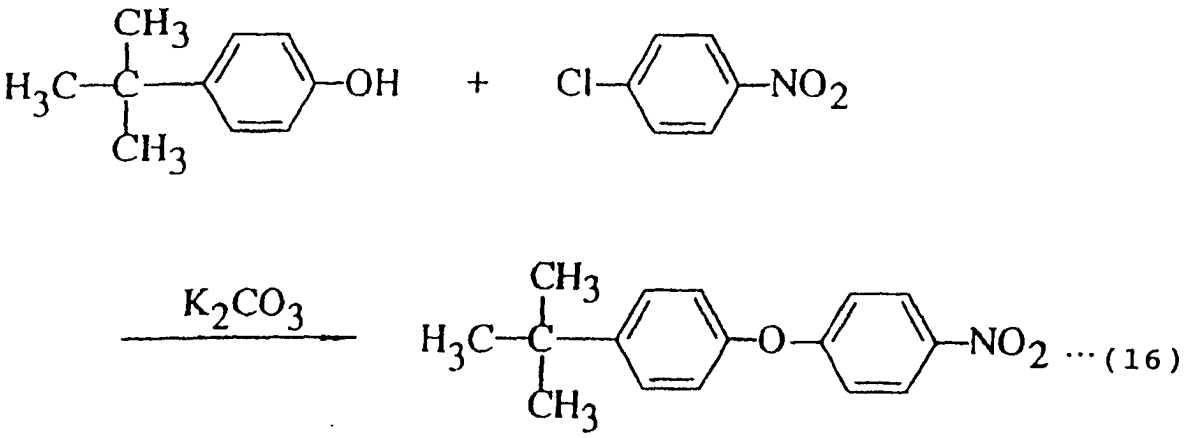


..... (15)

[0121] Nachstehend wird ein Verfahren zum Synthetisieren des Diazoniumsalzes dieser Ausführungsform beschrieben.

[1] Synthese von 4-Nitro-4'-t-butyldiphenylether

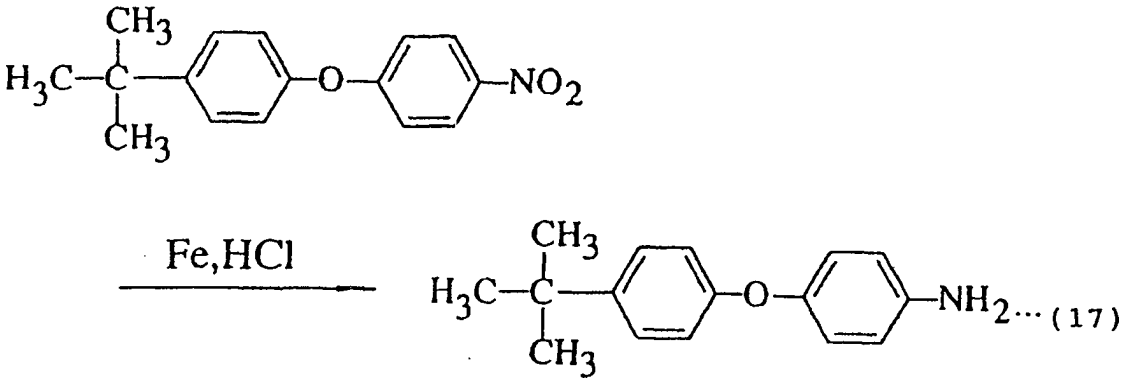
[0122] Zuerst wurde ein 4-Nitro-4'-t-butyldiphenylether nach der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (16) synthetisiert:



[0123] 18,6 [g] p-Butylphenol, 10,0 [g] p-Chloronitrobenzol und 10,5 [g] Kaliumcarbonat wurden zu 20 [ml] Dimethylformamid zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren 8 h bei 140 °C reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf Raumtemperatur wurde sie in 150 [ml] Wasser von Umgebungstemperatur gegossen und die Mischung wurde mit 150 [ml] Ethylacetat extrahiert. Die Extraktionslösung (d.h. die Ethylacetat-Lösung) wurde dreimal mit 100 [ml] einer 5 %igen wässrigen Natriumhydroxid-Lösung, einmal mit einer 10 %igen Kochsalzlösung gewaschen und durch Verdampfen des Ethylacetats als Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeengt. Das Einengen der Extraktionslösung wurde fortgesetzt, bis nahezu keine weitere Verdampfung von Ethylacetat mehr auftrat (d.h. bis nahezu kein weiteres Ethylacetat mehr in der Extraktionslösung verblieben war), wobei man 4-Nitro-4'-t-butyldiphenylether in einer Ausbeute von 17,6 [g] erhielt.

[2] Synthese von 4-Amino-4'-t-butyldiphenylether

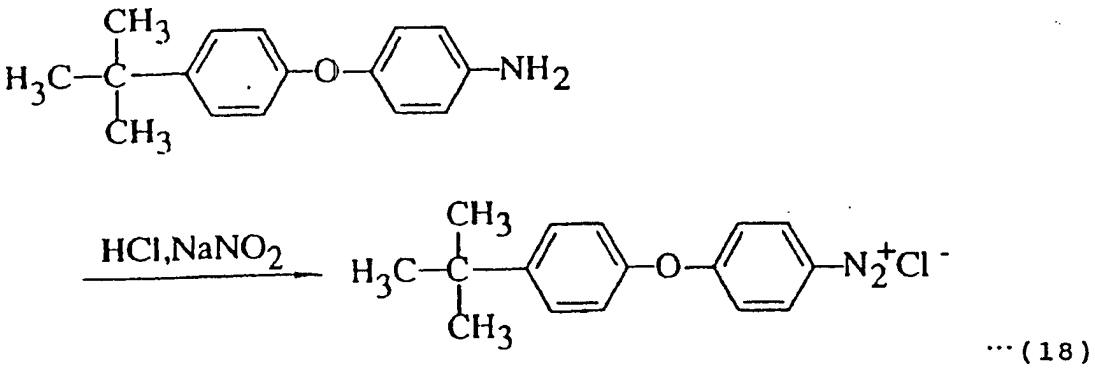
[0124] Danach wurde der 4-Amino-4'-t-butyldiphenylether unter Anwendung der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (17) synthetisiert:



[0125] 6,35 [g] konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (35 gew.-%ig – dies gilt auch nachstehend), 21,7 [g] Eisenpulver und 72 (ml] Wasser wurden zu 90 [ml] Toluol zugegeben, die Mischung wurde 1 h lang bei 85 °C gerührt, dann wurde eine Lösung von 15,0 [g] 4-Amino-4'-t-butyldiphenylether in 27 [ml] Toluol zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren 1 h lang bei 85 °C reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf Raumtemperatur wurde diese mit einer 20 %igen wässrigen Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und filtriert. Die organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen und das Filtrat wurde durch Verdampfen des Toluols als Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeengt. Das Einengen des Filtrats wurde fortgesetzt, bis praktisch keine weitere Verdampfung von Toluol mehr auftrat (d.h. bis praktisch kein weiteres Toluol mehr in dem Filtrat verblieben war). Die ausgefallenen Kristalle wurden unter Verwendung von Filterpapier abfiltriert und getrocknet, wobei man 4-Amino-4'-t-butyldiphenylether in einer Ausbeute von 12,5 [g] erhielt.

[3] Synthese von 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat

[0126] Schließlich wurde 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat unter Anwendung der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (18) synthetisiert:



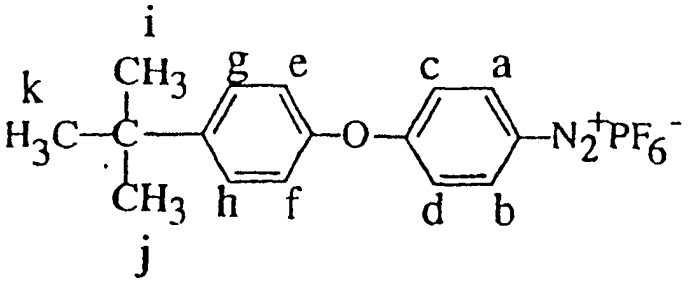
···(18)

[0127] 10,0 [g] 4-Amino-4'-t-butyldiphenylether und 25,9 [g] konzentrierte Chlorwasserstoffsäure wurden in 204 [ml] Wasser gelöst, es wurden 17 [ml] einer 20 gew.-%igen wässrigen Natriumsulfit-Lösung unter Eiskühlen zugetropft und die Diazotisierungsreaktion wurde unter Rühren 1 h lang durchgeführt. Danach wurden 8,43 [g] Kaliumhexafluorphosphat zu der Reaktionsflüssigkeit zugegeben und die Mischung wurde 30 min lang bei 2 °C gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden unter Verwendung von Filterpapier abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat in einer Ausbeute von 8,8 [g] erhielt.

[0128] Auf diese Weise wurde 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat synthetisiert und es wurde in den folgenden Tests verwendet.

^{1}H NMR-Messung

[0129] Zuerst werden die ^{1}H NMR-Messungen dieses Diazoniumsalzes unter Bezugnahme auf die folgende Formel (19) beschrieben. Zur Durchführung der ^{1}H NMR-Messungen wurde eine NMR-Apparatur vom Typ Gemini 300 (Modell Nummer), hergestellt von der Firma Varian, verwendet. Zur Herstellung einer Probe für die ^{1}H NMR-Messung wurden 10 [mg] des Diazoniumsalzes in 0,5 [ml] schwerem Chloroform gelöst:



-------- (19)

[0130] Das erhaltene NMR-Spektrum weist ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 8,44, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 7,50, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 1, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 7,19, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 1, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 7,03, ein Singulett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 9, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 1,36 auf.

[0131] Diese Peaks werden hervorgerufen durch Protonen, die in dem in der obigen Formel (19) angegebenen 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat enthalten sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 8,44 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf die beiden Protonen, die mit a und b bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,50 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit c und d bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,19 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit e und f bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,03 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit g und h bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 1,36 zentrierten Peaks sind auf die drei Protonen zurückzuführen, die mit i, j und k bezeichnet sind.

[0132] Dies bestätigt, dass das Diazoniumsalz, das synthetisiert wurde, die gewünschte Substanz 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat war.

Messung des Absorptionsspektrums

[0133] Nachstehend werden die Farbbildungseigenschaften von 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (in einigen Fällen nachstehend als "Diazoniumsalt Ib" bezeichnet) unter Bezugnahme auf die **Fig.** 4 beschrieben.

[0134] Nach dem Auflösen des Diazoniumsalzes Ib in Dimethylsulfoxid und nach der Zugabe von Naphthol AS als Kuppler und von Triphenylguanidin als basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung wurde eine purpurrote Färbung gebildet. Die Kurve B in der **Fig.** 4 stellt das Absorptionsspektrum der Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion des Diazoniumsalzes Ib mit Naphthol AS dar. Beim Betrachten des sichtbaren Wellenlängenbereiches von 380 [nm] aufwärts in dem Wellenlängenbereich von 380 bis 450 [nm] zeigt die Kurve B einen kleinen Absorptionspeak von weniger als 0,3, zentriert um die Wellenlängen 410 bis 420 [nm] und in dem Wellenlängenbereich von 450 bis 600 [nm] zeigt die Kurve B einen Absorptionspeak von etwa 0,6, zentriert in dem Wellenlängenbereich von 520 bis 530 [nm]. Aufgrund der Tatsache, dass die Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes Ib der vorliegenden Erfindung Peaks in dem Wellenlängenbereich von 450 bis 600 [nm] aufweist, ist verständlich, warum sie eine purpurrote Färbung aufweist.

[0135] Wenn das Diazoniumsalz Ib in Dimethylsulfoxid aufgelöst wurde und Naphthol AS-G als Kuppler und Triphenylguanidin als basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben wurden, wurde eine gelbe Färbung gebildet. Die Kurve C in der **Fig.** 4 stellt das Absorptionsspektrum der Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion des Diazoniumsalzes Ib mit Naphthol AS-G dar. In dem Wellenlängenbereich von 350 bis 490 [nm] zeigt die Kurve C einen Absorptionspeak von etwa 0,8, zentriert um eine Wellenlänge von 400 [nm]. Aufgrund des Umstandes, dass in dem Wellenlängenbereich von 350 bis 490 [nm] ein Peak entstanden ist, ist verständlich, warum die Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion eine gelbe Färbung aufweist.

[0136] Nach dem Auflösen des Diazoniumsalzes Ib in Dimethylsulfoxid wurde die Lösung mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von etwa 350 [nm] bestrahlt. Naphthol AS und eine basische Verbindung wurden zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben, es entstand jedoch keine Färbung. Nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wurden auch Naphthol AS-G und eine basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben, es entstand jedoch keine Färbung. Dies ist auf den Umstand zurückzuführen, dass das Diazoniumsalz Ib durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zersetzt wurde und seine Reaktionsfähigkeit mit Naphthol AS oder Naphthol AS-G verlor. Die Kurve A in der **Fig.** 4 zeigt das Absorptionsspektrum einer Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes Ib vor der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und die Kurve D in der **Fig.** 4 zeigt das Absorptionsspektrum einer Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes Ib nach dem Bestrahlen mit ultraviolettem Licht. Aus einem Vergleich der Kurven A und D ist ersichtlich, dass das Diazoniumsalz Ib sich nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zersetzt hatte. Das heißt mit anderen Worten, während ein Absorptionspeak von etwa 0,5, zentriert bei einer Wellenlänge von 300 [nm], in der Kurve A auftritt, ist kein solcher Peak in der Kurve D zu erkennen.

[0137] Das Diazoniumsalz Ib bildet daher eine purpurrote Farbe, wenn es mit Naphthol AS reagiert und es entsteht eine gelbe Farbe, wenn es mit Naphthol AS-G reagiert. Durch Kombinieren von Naphthol AS und Naphthol AS-G in einem geeigneten Mengenverhältnis und durch Verwendung der Kombination als Kuppler kann das Diazoniumsalz Ib dazu veranlasst werden, rote Farben, wie z.B. Orange, Rot oder Pink (Rosa) zu bilden. Das 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (Diazoniumsalz Ib) ist daher geeignet als Diazoniumsalz für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, das eine rote Farbe bildet. Darüber hinaus kann, da das Diazoniumsalz Ib durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zersetzt wird, sodass es seine Reaktionsfähigkeit mit Naphthol AS oder Naphthol AS-G verliert, auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium, in dem 4-Diazo-4'-t-butyldiphenyletherhexafluorphosphat (das Diazoniumsalz Ib) als Diazoniumsalz verwendet wird, ein Bild auf diese Weise fixiert werden und es können Fälschungen verhindert werden.

Löslichkeit in einem Kapselöl

[0138] Nachstehend werden die Ergebnisse von Versuchen in Bezug auf die Löslichkeit von 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (Diazoniumsalz Ib) in Kapselöl beschrieben.

[0139] Die Löslichkeit des Diazoniumsalzes Ib betrug mindestens 8 [g] pro 100 [g] Dibutylphthalat und mindestens 8 [g] pro 100 [g] Trikresylphosphat. Wenn man berücksichtigt, dass die Löslichkeit von 4-Diazodiphenylether-hexafluorphosphat in 100 [g] Dibutylphthalat oder 100 [g] Trikresylphosphat nicht höher als 0,5 [g] ist, und die Löslichkeit von 4-Diazo-4'-methyldiphenylether-hexaflurophosphat in 100 [g] Dibutylphthalat oder 100 [g] Trikresylphosphat nicht höher als 1,0 [g] ist, ergibt sich daraus, dass das Diazoniumsalz Ib eine hohe Lös-

lichkeit in Dibutylphthalat und Trikresylphosphat aufweist.

Messung der thermischen Zersetzungstemperatur

[0140] Danach wurde die thermischen Zersetzungstemperatur von 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (Diazoniumsalz Ib) gemessen unter Anwendung der DTA unter den gleichen Bedingungen wie für die erste Ausführungsform beschrieben.

[0141] Unter Verwendung des DTA (thermischen Analysators DT-30 der Firma Shimadzu Seisakusho) wurde die thermische Zersetzungstemperatur des Diazoniumsalzes Ib aus dem Exothermie-Peak als Folge der Zersetzung bestimmt. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass nur ein Exothermie-Peak als Folge einer thermischen Zersetzung beobachtet wurde ohne einen Endothermie-Peak als Folge eines Schmelzens und er lag bei einer hohen Temperatur von 164 °C.

Herstellung und Tests eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums Nr. 1

[0142] Schließlich wurden Mikrokapseln hergestellt unter Verwendung des erfindungsgemäßen 4-Diazo-4'-t-butyldiphenylether-hexafluorphosphats, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium (wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier) wurde aus diesem hergestellt und es wurden seine Druckeigenschaften und seine Haltbarkeitseigenschaften bewertet.

[0143] 4 [g] des Diazoniumsalzes Ib, 48[g] Dibutylphthalat und 48 [g] Trimethylolpropan-Additionsprodukt von Xylylendiisocyanat (Warenzeichen Takenate-D110N der Firma Takeda Yakuhin Kogyo K.K.) wurden miteinander gemischt. Es wurden 126 [g] einer 8,2 %igen wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung zugegeben und die Mischung wurde emulgiert durch Bestrahlung mit Ultraschallwellen. Das erfindungsgemäße Diazoniumsalz Ib wies eine gute Löslichkeit in dem Kapselöl Dibutylphthalat auf und es löste sich innerhalb einer sehr kurzen Zeit auf unter Bildung einer homogenen Lösung.

[0144] Es wurden 200 [g] Wasser zugegeben, die Mischung wurde unter Rühren 4 h lang auf 40 °C erhitzt und es wurden Mikrokapseln mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 2 μm erhalten, die Wände aufwiesen, die aus Polyvinylalkohol und Isocyanat gebildet worden waren.

[0145] Gleichzeitig wurden 10 [g] Naphthol AS, 10 [g] Triphenylguanidin und 10 [g] p-Hydroxybenzoesäure jeweils zu 50 [g] einer 5 %igen wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung zugegeben und zerkleinert und durchmischt für 3 Tage unter Verwendung einer Kugelmühle, sodass eine Kuppler-Dispersion, eine organische Basendispersion und eine Sensibilisatordispersion erhalten wurden.

[0146] 30 [g] der Kupplerdispersion, 30 [g] der organischen Basendispersion und 60 [g] der Sensibilisatordispersion wurden zu 100 [g] der oben genannten Mikrokapseln zugegeben. Die vermischte Dispersion wurde dann mittels einer Stab-Beschichtungseinrichtung auf Papier aufgebracht bis zur Erzielung eines Gewichtes von 10 [g/m^2] und getrocknet, wobei man ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium erhielt, in dem das erfindungsgemäße Diazoniumsalz verwendet wurde.

[0147] Wenn das Bedrucken mittels eines Thermodruckers unter Verwendung dieses wärmeempfindliche Aufzeichnungspapiers durchgeführt wurde, wurde eine purpurrote Färbung beobachtet. Die optische Dichte (OD) wurde mittels eines Macbeth-Densitometers unter Verwendung eines Purpurrot-Filters gemessen und die OD hatte, wie gefunden wurde, einen hohen Wert von 1,0 oder mehr.

[0148] Wenn das Papier mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von 350 [nm] unter Verwendung einer UV-Licht-Bestrahlungs-Vorrichtung bestrahlt wurde und das Papier erneut mittels eines Thermodruckers bedruckt wurde, wurde überhaupt keine neue Färbung festgestellt.

[0149] Wenn dieses wärmeempfindliche Aufzeichnungspapier bei Raumtemperatur und einer relativen Feuchtigkeit von 50 [%] aufbewahrt wurde, trat keine merkliche Verschlechterung der Druckqualität auf, auch nachdem ein Jahr oder mehr verstrichen war.

Herstellung und Test eines wärmeempfindliche Aufzeichnungsmediums Nr. 2

[0150] Es wurde ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Diazoniumsalzes hergestellt und getestet auf die gleiche Weise wie bei dem vorstehend beschriebenen Her-

stellungsbeispiel Nr. 1 angegeben, jedoch mit der Ausnahme, dass sowohl Naphthol AS als auch Naphthol AS-G anstelle von Naphthol AS allein verwendet wurden.

[0151] Zuerst wurden 10 [g] Naphthol AS, 10 [g] Naphthol AS-G, 10 [g] Triphenylguanidin und 10 [g] p-Hydroxybenzoesäure zu 50 [g] einer 5 %igen wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung zugegeben und diese wurde 3 Tage lang unter Verwendung einer Kugelmühle zerkleinert und durchmischt, sodass man eine Kupplerdispersion, eine organische Basendispersion und eine Sensibilisatordispersion erhielt.

[0152] 24 [g] der Naphthol AS-Kupplerdispersion, 6 [g] der Naphthol AS-G-Kupplerdispersion, 30 [g] der organischen Basendispersion und 60 [g] der Sensibilisatordispersion wurde vermischt mit und dispergiert in 100 [g] der bei der dritten Ausführungsform hergestellten Mikrokapseln. Die durchmischte Dispersion wurde dann mittels einer Stabbeschichtungseinrichtung auf Papier aufgebracht zur Erzielung eines Flächengewichtes von 10 [g/m^2] und getrocknet, wobei man unter Verwendung des erfindungsgemäßen Diazoniumsalzes ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium erhielt.

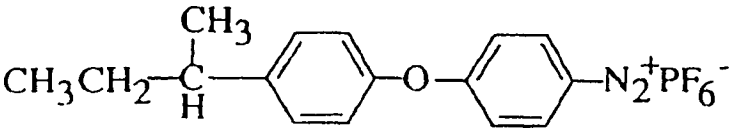
[0153] Wenn das Bedrucken mit einem Thermodrucker unter Verwendung dieses wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapieres durchgeführt wurde, war eine rote Färbung zu beobachten. Die optische Dichte wurde mittels eines Macbeth-Densitometers unter Verwendung eines Purpurrot-Filters bestimmt und es wurde gefunden, dass die OD einen hohen Wert von 1,0 oder mehr hatte.

[0154] Wenn das Papier mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von 350 [nm] unter Verwendung einer UV-Licht-Bestrahlungs-Vorrichtung bestrahlt wurde und das Papier erneut mit einem Thermodrucker bedruckt wurde, wurden überhaupt keine neue Färbung festgestellt.

[0155] Wenn dieses wärmeempfindliche Aufzeichnungspapier bei Raumtemperatur und einer relativen Feuchtigkeit von 50 [%] aufbewahrt wurde, wurden außerdem keine merkliche Verschlechterung der Druckqualität festgestellt, auch nachdem ein Jahr oder mehr verstrichen war.

Vierte Ausführungsform

[0156] Das Diazoniumsalz der vierten Ausführungsform, dargestellt durch die nachstehend angegebene Formel (20), ist ein 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat, in dem R eine sec-Butyl-Gruppe darstellt:

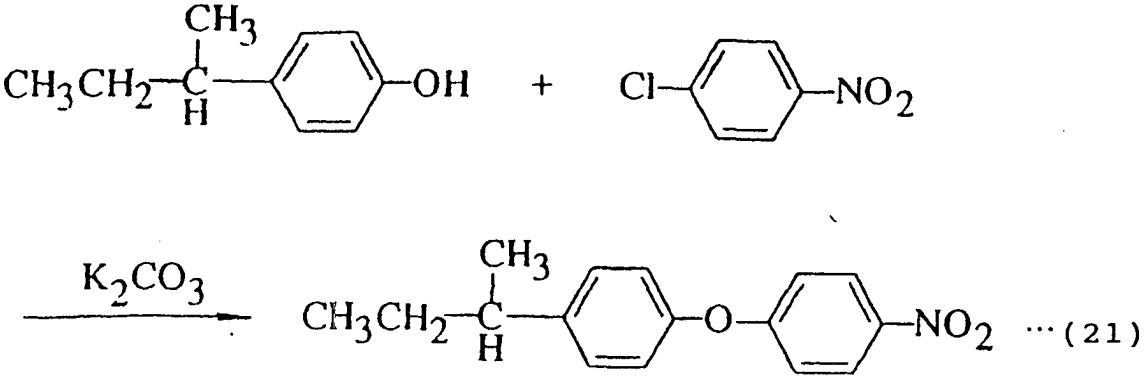


(20)

[0157] Nachstehend wird ein Verfahren zum Synthetisieren des Diazoniumsalzes gemäß dieser Ausführungsform beschrieben.

[1] Synthese von 4-Nitro-4'-sec-butyldiphenylether

[0158] Zuerst wurde nach der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (21) der 4-Nitro-4'-sec-butyldiphenylether synthetisiert:



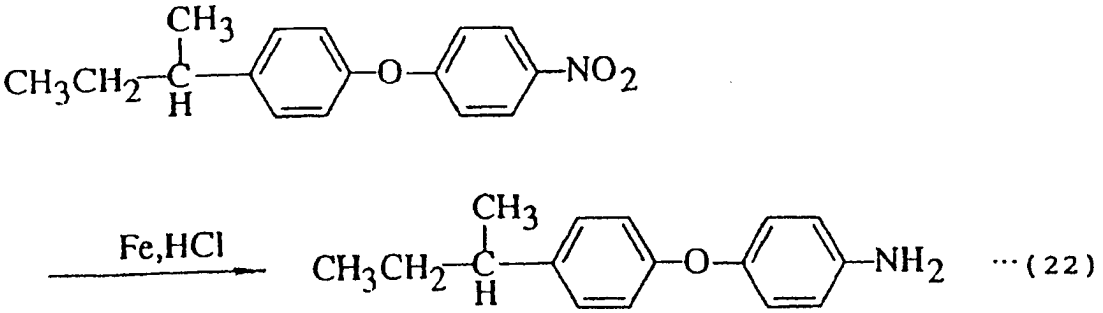
(21)

[0159] 10,1 [g] p-Butylphenol, 10,0 [g] p-Chlornitrobenzol und 10,5 [g] Kaliumcarbonat wurden zu 20 [ml] Di-

methylformamid zugegeben und die Mischung wurde 6 h lang bei 140 °C unter Rühren reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf Raumtemperatur wurde sie in 150 [ml] Wasser von Umgebungstemperatur gegossen und die Mischung wurde mit 150 [ml] Ethylacetat extrahiert. Die Extraktionslösung (d.h. die Ethylacetat-Lösung) wurde dreimal mit 100 [ml] einer 5 %igen wässrigen Natriumhydroxid-Lösung und einmal mit einer 10 %igen Kochsalzlösung gewaschen und durch Verdampfen des Ethylacetat-Lösungsmittels unter vermindertem Druck eingeengt. Das Einengen der Extraktionslösung wurde fortgesetzt, bis nahezu keine weitere Verdampfung von Ethylacetat mehr auftrat (d.h. nahezu kein weiteres Ethylacetat in der Extraktionslösung verblieben war), wobei man den 4-Nitro-4'-sec-butyldiphenylether in einer Ausbeute von 17,6 [g] erhielt.

[2] Synthesis von 4-Amino-4'-sec-butyldiphenylether

[0160] Danach wurde der 4-Amino-4'-sec-butyldiphenylether unter Anwendung der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (22) synthetisiert:

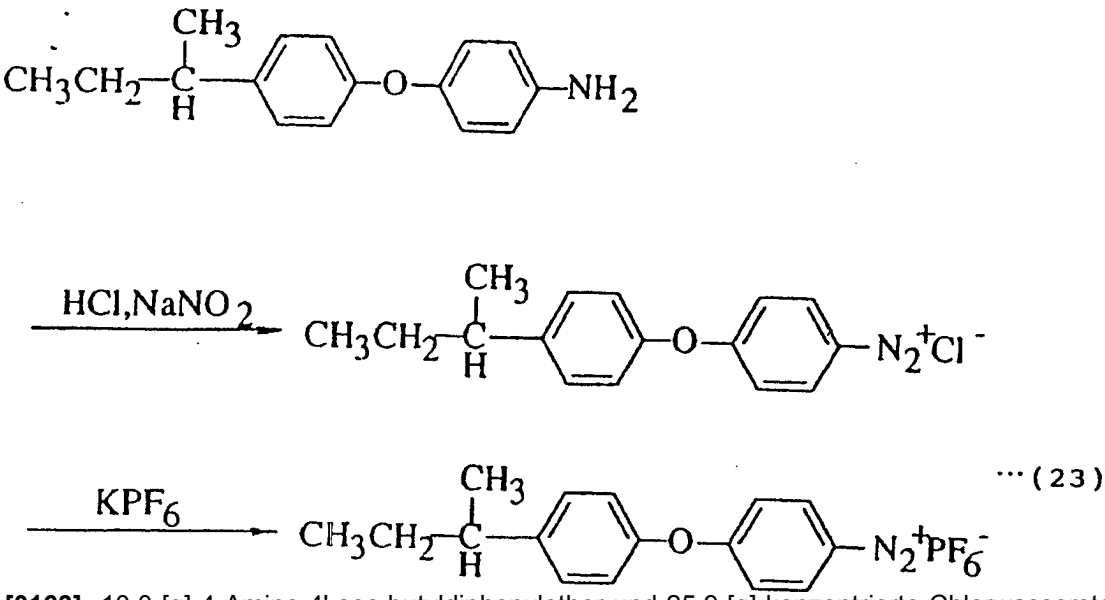


… (22)

[0161] 6,35 [g] konzentrierte Chlorwasserstoffsäure (35 gew.-%ige Lösung, dies gilt auch nachstehend), 21,7 [g] Eisenpulver und 72 [ml] Wasser wurden zu 90 [ml] Toluol zugegeben, die Mischung wurde 1 h bei 85 °C gerührt, dann wurde eine Lösung von 15,0 [g] 4-Amino-4'-sec-butyldiphenylether in 27 [ml] Toluol zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren 1 h lang bei 85 °C reagieren gelassen. Nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit auf Raumtemperatur wurde sie mit einer 20 %igen wässrigen Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und filtriert. Die organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen und das Filtrat wurde durch Verdampfen des Toluols als Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeengt. Das Einengen des Filtrats wurde fortgesetzt, bis praktisch keine weitere Verdampfung von Toluol mehr auftrat (d.h. bis praktisch kein weiteres Toluol in dem Filtrat verblieben war). Die ausgefallenen Kristalle wurden unter Verwendung eines Filterpapiers abfiltriert und getrocknet, wobei man 4-Amino-4'-sec-butyldiphenylether in einer Ausbeute von 13,0 [g] erhielt.

[3] Synthese von 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat

[0162] Schließlich wurde 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat synthetisiert nach der nachstehend angegebenen Reaktionsgleichung (23):



… (23)

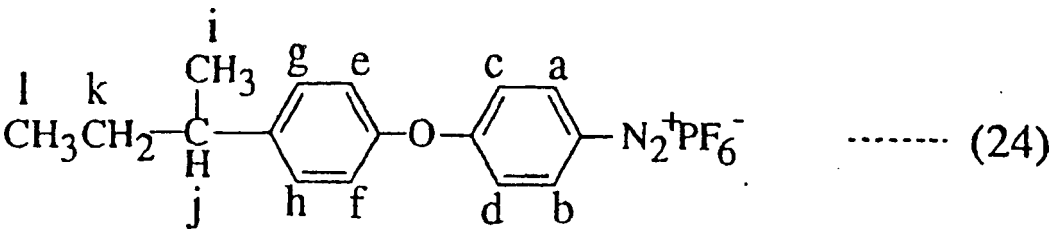
[0163] 10,0 [g] 4-Amino-4'-sec-butyldiphenylether und 25,9 [g] konzentrierte Chlorwasserstoffsäure wurden

in 204 [ml] Wasser gelöst, es wurden 17 [ml] einer 20 gew.-%-igen wässrigen Natriumsulfit-Lösung unter Eiskühlung zugetropft und es wurde eine Diazotierungsreaktion 1,5 h lang unter Rühren durchgeführt. Danach wurden 8,43 [g] Kaliumhexafluorphosphat zu der Reaktionsflüssigkeit zugegeben und die Mischung wurde 30 min lang bei 2 °C gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden unter Verwendung von Filterpapier abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei man 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat in einer Ausbeute von 10,0 [g] erhielt.

[0164] Auf diese Weise wurde 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat synthetisiert und in den folgenden Tests verwendet.

^{1}H NMR-Messung

[0165] Zuerst werden die ^{1}H NMR-Messungen dieses Diazoniumsalzes unter Bezugnahme auf die nachstehende Formel (24) beschrieben. Die ^{1}H NMR-Messungen wurden auf die gleiche Weise wie für die erste Ausführungsform beschrieben durchgeführt:



..... (24)

[0166] Das erhaltene NMR-Spektrum zeigte ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 8,43, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 7,29, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 1, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 7,18, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 1, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 7,03, ein Multiplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 1, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 2,65, ein Multiplett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 2, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 1,61, ein Dublett mit einem Peakflächen-Verhältnis von 3, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 1,27, und ein Triplett einem Peakflächen-Verhältnis von 3, zentriert in einer chemischen Verschiebungs-Position von δ = 0,86.

[0167] Diese Peaks wurden durch Protonen hervorgerufen, die in dem in der obigen Formel (24) angegebenen 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat enthalten sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 8,43 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf die beiden Protonen, die mit a und b bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,29 zentrierten Peaks sind zurückzuführen auf die beiden Protonen, die mit c und d bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,18 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit e und f bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 7,03 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit g und h bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 2,65 zentrierten Peaks sind auf das Proton zurückzuführen, das mit j bezeichnet ist. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 1,61 zentrierten Peaks sind auf die beiden Protonen zurückzuführen, die mit k bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 1,27 zentrierten Peaks sind auf die drei Protonen zurückzuführen, die mit i bezeichnet sind. Die in einer chemischen Verschiebungs-Position δ = 0,86 zentrierten Peaks sind auf die drei Protonen zurückzuführen, die mit l bezeichnet sind. Dies bestätigt, dass das Diazoniumsalz, das synthetisiert worden war, die gewünschte Substanz 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (in einigen Fällen hier als "Diazoniumsalz Ic" bezeichnet war.

Messung des Absorptionsspektrums

[0168] Nachstehend werden die Farbbildungseigenschaften des Diazoniumsalzes Ic unter Bezugnahme auf die **Fig.** 5 beschrieben. Die **Fig.** 5 zeigt ein Absorptionsspektrum, in dem die vertikale Achse die optische Absorption (willkürliche Einheiten) angibt und die horizontale Achse die Wellenlänge [nm] angibt.

[0169] Nach dem Auflösen des Diazoniumsalzes Ic in Dimethylsulfoxid und nach der Zugabe von Naphthol AS als Kuppler und von Triphenylguanidin als basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung entstand eine purpurrote Färbung. Die Kurve B in der **Fig.** 5 zeigt das Absorptionsspektrum der Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion des Diazoniumsalzes Ic mit Naphthol AS. Diese Kurve B zeigt die gleiche Variation

wie die Kurve B in der **Fig.** 4, die im Falle der dritten Ausführungsform beschrieben worden ist. Aufgrund des Umstandes, dass die Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes Ic der vorliegenden Erfindung in dem Wellenlängenbereich von 450 bis 600 [nm] Peaks aufweist, ist verständlich, warum sie eine purpurrote Färbung aufweist.

[0170] Wenn das Diazoniumsalz Ic in Dimethylsulfoxid gelöst und Naphthol AS-G als Kuppler und Triphenylguanidin als basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben wurden, entstand eine gelbe Färbung. Die Kurve C in der **Fig.** 5 zeigt das Absorptionsspektrum der Dimethylsulfoxid-Lösung nach der Reaktion des Diazoniumsalzes Ib mit Naphthol AS-G. Diese Kurve C zeigt die gleiche Variation wie die Kurve C in der **Fig.** 4, die im Falle der dritten Ausführungsform beschrieben worden ist. Aus dem Umstand, dass die Dimethylsulfoxid-Lösung des erfindungsgemäßen Diazoniumsalzes Ic in dem Wellenlängenbereich von 450 bis 600 [nm] Peaks aufweist, ist verständlich, dass sie eine gelbe Färbung aufweist.

[0171] Nach dem Auflösen des Diazoniumsalzes Ic in Dimethylsulfoxid wurde die Lösung mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von etwa 350 [nm] bestrahlt. Naphthol AS und eine basische Verbindung wurden zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben, es trat jedoch keine Färbung auf. Nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wurden außerdem Naphthol AS-G und eine basische Verbindung zu der Dimethylsulfoxid-Lösung zugegeben, es trat jedoch keine Färbung auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Diazoniumsalz Ic durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht zersetzt wurde und seine Reaktionsfähigkeit mit Naphthol AS oder Naphthol AS-G verloren hatte. Die Kurve A in der **Fig.** 5 zeigt das Absorptionsspektrum einer Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes Ic vor der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und die Kurve D in der **Fig.** 5 zeigt das Absorptionsspektrum einer Dimethylsulfoxid-Lösung des Diazoniumsalzes Ic nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Aus einem Vergleich der Kurven A und D ergibt sich, dass das Diazoniumsalz Ic sich nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zersetzt hatte wie im Falle der dritten Ausführungsform.

[0172] Das Diazoniumsalz Ic nimmt daher eine purpurrote Farbe an, wenn es mit Naphthol AS reagiert, und es nimmt eine gelbe Farbe an, wenn es mit Naphthol AS-G reagiert. Durch Kombinieren von Naphthol AS und Naphthol AS-G in einem geeigneten Mengenverhältnis und durch Verwendung der Kombination als Kuppler kann das Diazoniumsalz Ic dazu veranlasst werden, rote Farben, wie z.B. Orange, Rot oder Pink, zu bilden. Das 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (Diazoniumsalz Ic) ist daher geeignet als Diazoniumsalz für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, das eine rote Farbe bildet. Da das Diazoniumsalz Ic durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zersetzt wird, sodass es seine Reaktionsfähigkeit mit Naphthol AS oder Naphthol AS-G verliert, kann darüber hinaus ein Bild auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium unter Verwendung des Diazoniumsalzes Ic auf diese Weise fixiert werden und Fälschungen können verhindert werden.

Löslichkeit in einem Kapselöl

[0173] Nachstehend werden die Ergebnisse von Versuchen in Bezug auf die Löslichkeit von 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (Diazoniumsal Ic) in einem Kapselöl beschrieben.

[0174] Die Löslichkeit des Diazoniumsalzes Ic betrug mindestens 10 [g] pro 100 [g] Dibutylphthalat und mindestens 10 [g] pro 100 [g] Trikresylphosphat. Das Diazoniumsalz Ic löst sich somit leicht in einem Kapselöl innerhalb einer kurzen Zeitspanne unter Bildung einer homogenen Lösung, wodurch bestätigt wird, dass das erfindungsgemäße Diazoniumsalz für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, in dem Mikrokapseln verwendet werden, geeignet ist.

Messung der thermischen Zersetzungstemperatur

[0175] Danach wurde die thermische Zersetzungstemperatur von 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenylether-hexafluorphosphat (Diazoniumsalz Ic) unter den gleichen Bedingungen wie bei der ersten Ausführungsform gemessen. Als Ergebnis wurden ein Endothermie-Peak als Folge des Schmelzens und ein Exothermie-Peak als Folge einer thermischen Zersetzung beobachtet, wobei der Exothermie-Peak bei einer hohen Zersetzungstemperatur von 117 °C angeordnet war.

Herstellung und Test eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums Nr. 1

[0176] Unter Verwendung des erfindungsgemäßen 4-Diazo-4'-sec-butyldiphenyletherhexafluorphosphats (Diazoniumsalz Ic) auf die gleiche Weise wie bei der dritten Ausführungsform wurden Mikrokapseln hergestellt und aus ihnen wurde ein wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedium (ein wärmeempfindliche Aufzeichnungs-

papier) hergestellt und dessen Druck-Eigenschaften und Lagerungs-Eigenschaften wurden bewertet.

[0177] Wenn das Bedrucken mittels eines Thermodruckers unter Verwendung dieses wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers durchgeführt wurde, wurde eine purpurrote Färbung beobachtet. Die optische Dichte wurde gemessen unter Verwendung eines Macbeth-Densitometers unter Verwendung eines Purpurrot-Filters und es wurde gefunden, dass die OD einen hohen Wert von 1,0 oder mehr hatte.

[0178] Wenn das Papier mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von 350 [nm] unter Verwendung eins UV-Lichtbestrahlungsvorrichtung bestrahlt wurde und wenn das Papier erneut bedruckt wurde unter Verwendung eines Thermodruckers, wurde überhaupt keine neue Färbung festgestellt.

[0179] Wenn dieses wärmeempfindliche Aufzeichnungspapier bei Raumtemperatur und einer relativen Feuchtigkeit von 50 [%] aufbewahrt wurde, wurde keine merkliche Verschlechterung der Druckqualität festgestellt auch nachdem ein Jahr oder mehr verstrichen war.

Herstellung und Test eines wärmeempfindliche Aufzeichnungsmediums Nr. 2

[0180] Unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Diazoniumsalzes wurde ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier hergestellt und auf die gleiche Weise wie in dem vorstehenden Herstellungsbeispiel Nr. 1 beschrieben getestet, jedoch mit der Ausnahme, dass Naphthol AS-G als Kuppler anstelle von Naphthol AS verwendet wurde.

[0181] Wenn das Bedrucken unter Verwendung eines Thermodruckers unter Verwendung dieses wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers durchgeführt wurde, wurde eine rote Färbung festgestellt. Die optische Dichte wurde mittels eines Macbeth-Densitometer unter Verwendung eines Purpurrot-Filters gemessen und es wurde gefunden, dass die OD einen hohen Wert von 1,0 oder mehr hatte.

[0182] Wenn das Papier mit ultraviolettem Licht mit einer Wellenlänge von 350 [nm] unter Verwendung einer UV-Licht-Bestrahlungsvorrichtung bestrahlt wurde und wenn das Papier erneut bedruckt wurde unter Verwendung eines Thermodruckers, wurde überhaupt keine neue Färbung festgestellt.

[0183] Wenn dieses wärmeempfindliche Aufzeichnungspapier bei Raumtemperatur und einer relativen Feuchtigkeit von 50 [%] aufbewahrt wurde, wurde außerdem keine merkliche Verschlechterung der Druckqualität festgestellt, auch nach dem Verstreichen von einem Jahr oder mehr.

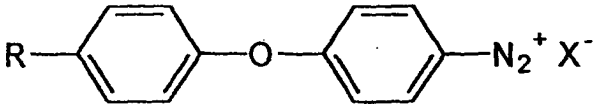
[0184] Das erste und das zweite Diazoniumsalz gemäß der vorliegenden Erfindung weisen daher die folgenden Vorteile auf:

[1] Sie bilden eine purpurrote Färbung mit einem Kuppler, wie z.B. Naphthol AS, sie bilden eine gelbe Färbung mit einem Kuppler, wie z.B. Naphthol AS-G, und sie ergeben eine hohe optische Dichte (OD).
[2] Sie bilden nicht nur einzelne Farben, sondern sie können auch jede beliebige Art von Rotfärbung, wie z.B. Orange, Rot oder Pink, erzeugen, wenn sie in Kombination mit Naphthol AS und Naphthol AS-G, die in einem geeigneten Mengenverhältnis miteinander kombiniert sind, verwendet werden.
[3] Sie werden durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht mit einer vorgegebenen Wellenlänge leicht zersetzt und verlieren daher sofort ihre Reaktionsfähigkeit mit einem Kuppler. Sie erlauben daher eine leichte und schnelle Fixierung eines Bildes auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium. Es wurde darüber hinaus bestätigt, dass diese Eigenschaft dazu ausgenutzt werden kann, Fälschungen auf dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium zu verhindern.
[4] Es wurde eine hohe Löslichkeit in Kapselölen, beispielsweise in Dibutylphthalat oder Trikresylphosphat, erhalten. Während die Löslichkeit von konventionellen Diazoniumsalzen in der Größenordnung von weniger als 1 [g] auf 100 [g] Kapselöl lag, wies das erfindungsgemäße Diazoniumsalz insbesondere eine Löslichkeit von 1 [g] oder höher und vorzugsweise einen höheren Wert in dem Bereich von 3 bis 30 [g] pro 100 [g] Kapselöl auf. Das erste und das zweite Diazoniumsalz gemäß der vorliegenden Erfindung können daher in einem Kapselöl leicht gelöst werden unter Bildung von homogenen Lösungen und sie können somit im Innern von Mikrokapseln eingeschlossen werden. Als Folge davon wurde ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium erhalten, das kontrastreiche Bilder mit einer hohen Dichte ergibt.
[5] Sie weisen eine geeignete thermische Zersetzungstemperatur auf, sie ergeben ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, das bei der Einwirkung von Wärme unter Verwendung eines Wärmekopfes oder dgl., nicht nur die Erzielung kontrastreicher Bilder mit einer hohen Dichte erlaubt, sondern auch gute Lagereigenschaften bei Raumtemperatur vor der Einwirkung von Wärme aufweist.

[6] Bei der Synthese des ersten erfindungsgemäßen Diazoniumsalzes kann billiges p-t-Butylphenol oder p-sec-Butylphenol verwendet werden. Dadurch erhält man wirtschaftlichere und sehr wärmebeständige Diazoniumsalze.

Patentansprüche

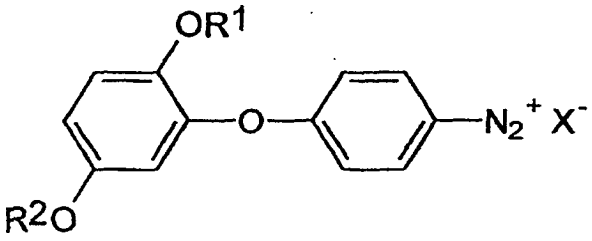
1. Diazoniumsalz für eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums, das die Formel (1) hat:



(1)

worin bedeuten:
R eine Alkylgruppe, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus n-Butyl, t-Butyl und sec-Butyl, und
X^- einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus dem Hexafluorophosphation PF_6^-, dem Tetrafluoroboration BF_4^- und dem Tetraphenylboration $(C_6H_5)_4B^-$.

2. Diazoniumsalz für eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums, das die Formel (2) hat:



(2)

worin bedeuten:
R^1 und R^2 Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylhalogenid-Gruppen die jeweils ein oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, und
X^- einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus dem Hexafluorophosphation PF_6^-, dem Tetrafluoroboration BF_4^- und dem Tetraphenylboration $(C_6H_5)_4B^-$.

3. Diazoniumsalz nach Anspruch 2, worin mindestens einer der Reste R^1 und R^2 in der Formel (2) eine Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

4. Diazoniumsalz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens 1 g des Diazoniumsalzes in 100 g Kapselöl löslich sind.

5. Diazoniumsalz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Diazoniumsalz zersetzt wird durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht einer Wellenlänge von 250 bis 380 nm.

6. Diazoniumsalz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die thermische Zersetzungs-Exothermie-Spitzentemperatur des Diazoniumsalzes, bestimmt unter Verwendung eines thermischen Differential-Analysators, mindestens 70 °C beträgt, wenn das Diazoniumsalz mit einer Geschwindigkeit von 10 °C/min erhitzt wird.

7. Zusammensetzung, die umfasst ein Diazoniumsalz nach einem der vorhergehenden Ansprüche (**104**), eine basische Verbindung (**106**) und einen Kuppler (**105**), wobei das Diazoniumsalz (**104**) zusammen mit einem Kapselöl in einer Mikrokapsel (**103**) eingeschlossen ist und von der basischen Verbindung (**106**) und dem Kuppler (**105**) durch eine Unterteilung der Mikrokapsel (**103**) getrennt ist.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, das eine farbbildende Schicht (**102**) aufweist, die ein Diazoniumsalz nach einem der Ansprüche 1 bis 6 (**104**), eine basische Verbindung (**106**) und einen Kuppler (**105**) enthält.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 8, in dem das Diazoniumsalz (**104**) zusammen mit einem Kapselöl in einer Mikrokapsel (**103**) eingeschlossen ist und von der basischen Verbindung (**106**) und dem Kuppler (**105**) durch eine Unterteilung der Mikrokapsel (**103**) getrennt ist.

10. Verwendung eines Diazoniumsalzes nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für eine farbbildende Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

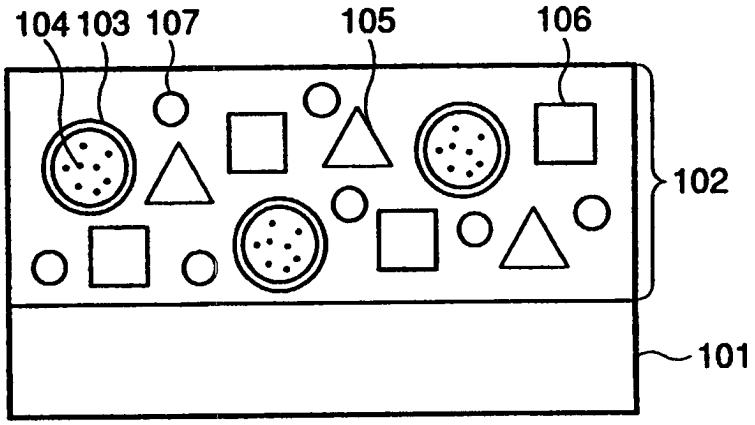


FIG.2

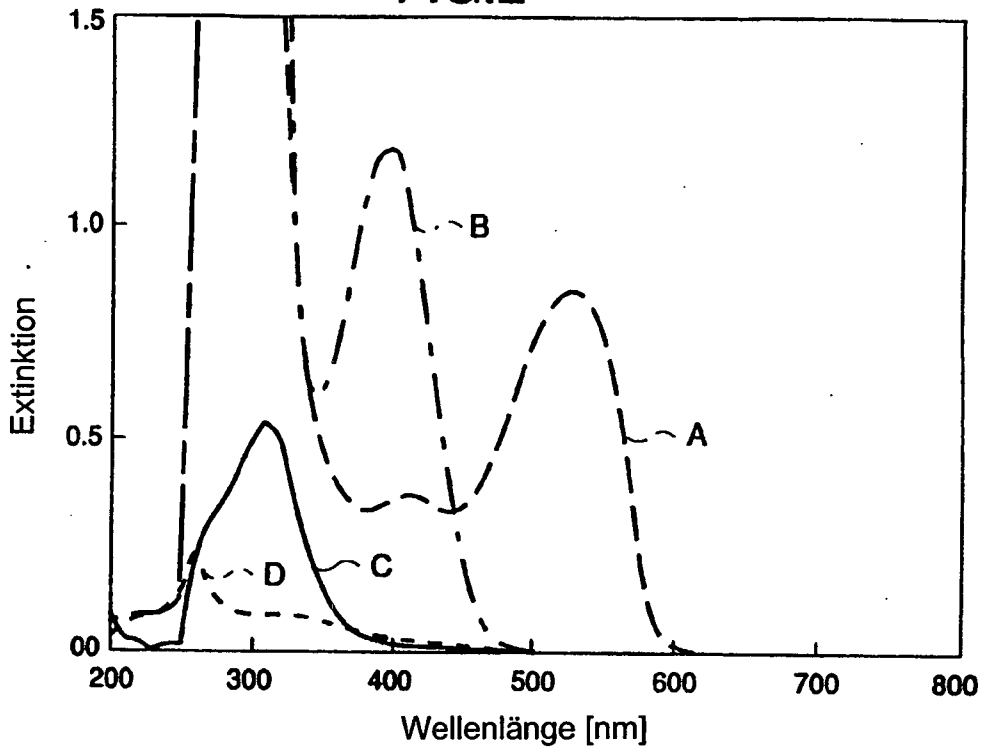

1.5
1.0
0.5
00
Extinktion
200
300
400
500
600
700
800
Wellenlänge [nm]
A
B
C
D

FIG.3

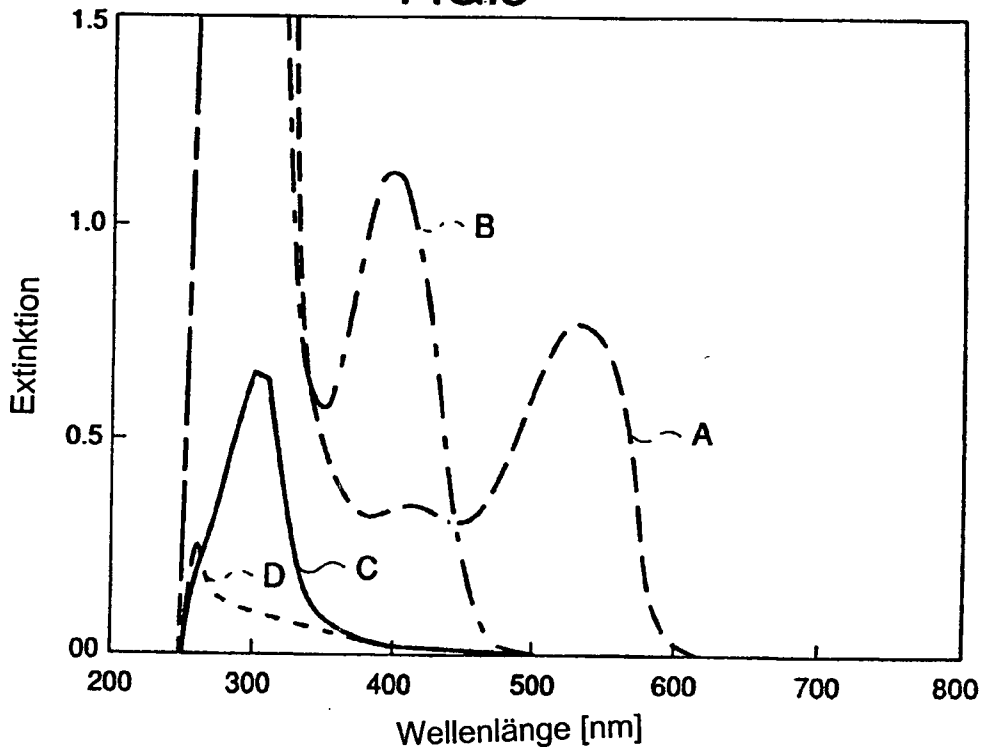

1.5
1.0
0.5
00
Extinktion
200
300
400
500
600
700
800
Wellenlänge [nm]
A
B
C
D

FIG.4

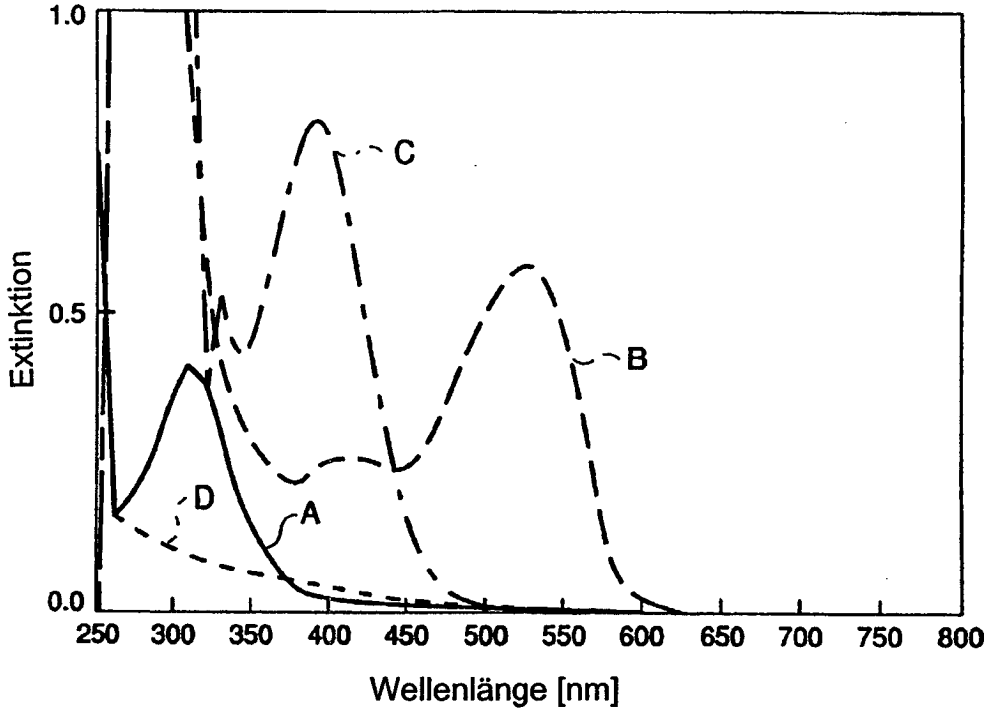
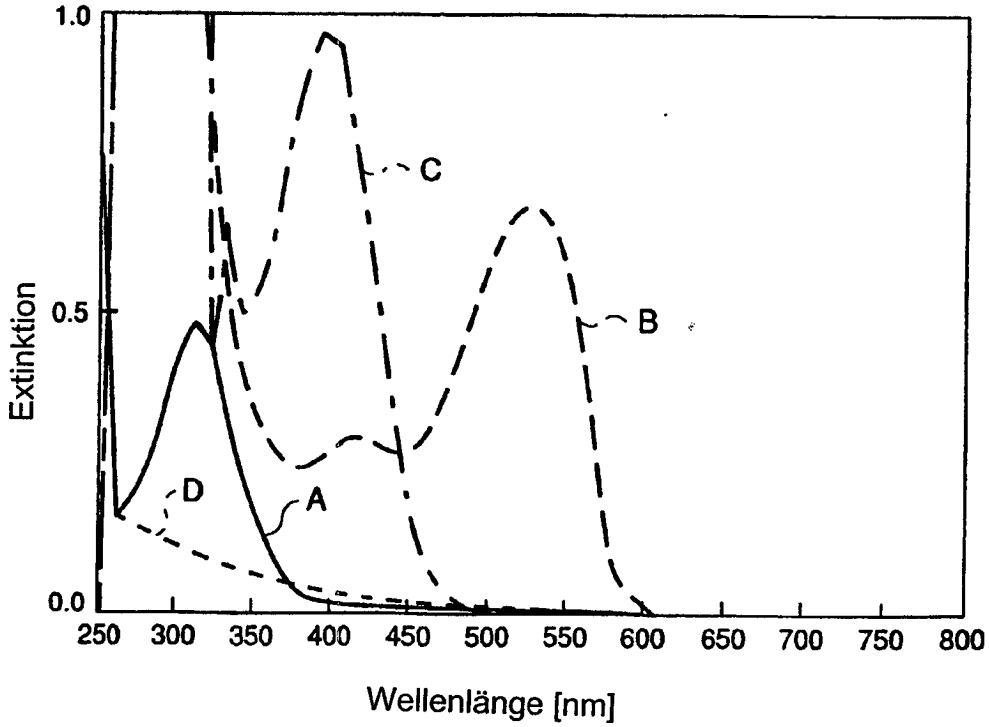

1.0
0.5
0.0
Extinktion
C
B
D
A
250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
Wellenlänge [nm]

FIG.5


1.0
0.5
0.0
Extinktion
C
B
D
A
250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
Wellenlänge [nm]